

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

7.025.4:621.375.826

РИСТИЋ, Славица, 1949-

Savremene metode laserskog чишћења predmeta kulturnog nasleđa /
Slavica Ristić, Bojana Radojković, Suzana Polić. - Beograd : Centralni
institut za konzervaciju : Naučna ustanova Institut za hemiju, tehnologiju
i metalurgiju, 2018 (Beograd : Dedraplast). - 420 str. : ilustr. ; 25 cm

Tiraž 300. - Bibliografija: str. 397-416. - Registar.

ISBN 978-86-81405-25-3 (ИHTМ)

1. Радојковић, Бојана, 1982- [автор] 2. Полић, Сузана, 1964- [автор]
а) Културна добра - Конзервација и рестаурација - Примена ласера
COBISS.SR-ID 270350348

SAVREMENE METODE LASERSKOG ČIŠĆENJA PREDMETA KULTURNOG NASLEĐA

Beograd
2018

Autori: Slavica Ristić, Bojana Radojković, Suzana Polić

Naslov: SAVREMENE METODE LASERSKOG ČIŠĆENJA PREDMETA
KULTURNOG NASLEĐA

Recenzenti: dr Anđelka Milosavljević, redovni profesor Mašinskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu, u penziji
dr Mirjana Puharić, redovni profesor Univerziteta Union, Nikola Tesla u
Beogradu
dr Zoran Stević, redovni profesor Univerziteta u Beogradu

Izdavači: Naučna ustanova, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Institut od nacionalnog značaja, Univerzitet u Beogradu
Njegoševa 12, Beograd
e-mail ihtm@ihtm.bg.ac.rs

Centralni institut za konzervaciju u Beogradu
Terazije 26, Beograd
e-mail: info@cik.org.rs

Urednik: dr Bore Jegdić, viši naučni saradnik, Naučna ustanova, Institut za hemiju,
tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja, Univerzitet u
Beogradu

Štampa: Dedraplast, Beograd

Korice: Omnibus, Beograd

Tiraž: 300 primeraka

*„Postoje određene stvari iz prošlosti
koje moramo da sačuvamo kako bismo
znali odakle smo došli i da na osnovu
njih dobijemo ideje kuda idemo.“*

Marvin Šnajder

Izvod

U monografiji su prikazani rezultati višegodišnjih istraživanja u oblasti primene lasera u čišćenju nepoželjnih slojeva na predmetima kulturne baštine. Imajući u vidu da baštini pripadaju i predmeti neprocenjive vrednosti, istraživanja su sprovedena s ciljem da se pruži naučno zasnovani doprinos bezbednoj i efikasnoj primeni lasera u konzervatorskim ateljeima.

Lasersko čišćenje je kompleksna pojava koju prate topotni, mehanički, optički i hemijski efekti. Ispitivanje interakcije laserske svetlosti sa različitim materijalima je prvi korak u procesu uspešne primene lasera u zaštiti objekata kulturne baštine. Ovi procesi zavise od karakteristike laserskog zračenja i materijala. Istraživanja, čiji su rezultati prikazani u ovoj monografiji, uključila su četiri tipa lasera: Nd:YAG, CO₂, Er:Glass i rubinski laser. Varirani su parametri laserskog zračenja, kao što su gustina energije snopa (fluенca), dužina impulsa, broj impulsa u sekundi, talasna dužina i raspodela energije unutar laserskog snopa. Čišćeni su arheološki predmeti, uzorci iz muzejskih studijskih zbirki i uzorci savremenih materijala (keramika, metali, metalne legure, staklo, tekstil i kombinaciju ovih materijala) kakvi se koriste u savremenoj umetnosti. Svaki uzorak iz zbirke kulturne baštine predstavlja jedinstven konzervacijski problem, jer ima svojstvene vrednosti koeficijenta refleksije i apsorpcije, hemijske i fizičke osobine površine, specifičnu topologiju na mikro i nano nivou, homogenost, koeficijent širenja toplote, temperaturu topljenja i temperaturu ključanja. Čišćenje svakog predmeta zahteva pravilan izbor radnih parametara i kontrolu procesa.

Morfološke i hemijske promene u zonama čišćenja, ispitivane su optičkom i SEM mikroskopijom, EDX, XRF i XRD analizom. Dijagnostika efekata čišćenja uključila je i kolorimetrijska ispitivanja, ispitivanja hraptavosti i mikrotvrdće. Korišćene su i druge savremene metode za praćenje procesa interakcije (termografija), a eksperimentalni rezultati su obrađivani i verifikovani numeričkim metodama.

U proteklih desetak godina realizovan je veliki broj evropskih projekata, koji se odnose na razvoj i primenu novih naučnih metoda i novih tehnologija u zaštiti kulturne baštine. Naša zemlja, bogata kulturnim nasleđem, treba da prati ovaj trend korišćenja savremenih tehnologija i tako na najbolji način sačuva arheološko i kulturno nasleđe za budućnost.

Ključne reči: kulturna baština, interakcija laser-materijal, lasersko čišćenje, Nd:YAG, CO₂, Er:Glass, rubinski laser

Abstract

The monograph presents the results of perennial research of laser application in the cleaning of undesirable layers on cultural heritage objects. Keeping in mind the priceless value of the items that have to be cleaned, research has been carried out with the aim of provide a scientifically based contribution to the safe and efficient application of lasers in conservation laboratories.

Laser cleaning is a complex phenomenon that is followed by thermal, mechanical, optical, and chemical effects. Investigation of the laser light interaction with different materials is the first step in the process of successful laser application in the protection of cultural heritage objects. These processes depend on the characteristics of laser irradiation and materials characteristics. The results presented in this monograph included four types of lasers: Nd:YAG, CO₂, Er:Glass and ruby laser. Laser irradiation parameters such as beam energy density (fluence), pulse length, number of pulses per second, wavelength and energy distribution within the laser beam are changed. Archaeological objects, samples from museums study collections and samples of contemporary materials (modern ceramics, metals, metal alloys, glass, textiles and a combination of these materials) have been cleaned. Each sample from the cultural heritage collection represents a unique conservation challenge because it has the inherent values of the reflection and absorption coefficients, the chemical and physical properties of the surface, the specific topology at the micro and nano levels, the homogeneity, the thermal expansion coefficient, the melting temperature, and the boiling temperature. Cleaning each of the items requires a proper selection of operating parameters and process control.

Morphological and chemical changes in the cleaned zones were examined by optical and SEM microscopy, EDX, XRF, XRD and LIBS analysis. The analysis of cleansing effects includes colorimetric tests, roughness and micro-hardness testing. Other modern methods for monitoring the interaction process (thermography) were also used, and experimental results were processed and verified by numerical methods. Over the past decade, a number of European projects, related to the development and application of new scientific methods and new technologies in the protection of cultural heritage, have been implemented. Our country, rich in cultural heritage, should follow this trend of using modern technology and so in the best way preserve archaeological and cultural heritage for its descendants.

Key words: cultural heritage, laser-material interaction, laser cleaning, Nd:YAG, CO₂, Er:Glass, Ruby laser

Predgovor

Kulturna baština predstavlja skup materijalnih i duhovnih tvorevina od posebnog značaja za kulturu, nauku i istoriju, koji je nastao kao posledica ljudske aktivnosti kroz istoriju. Upoznavanjem kulturne baštine otkriva se identitet naroda i zajednica, a razumevanjem i čuvanjem kulturnog nasleđa, stvaraju se pretpostavke da se taj identitet očuva kroz vreme.

Zaštita kulturne baštine je zadatak kompleksne prirode koji zahteva brigu i angažovanje celog društva, kao i materijalna ulaganja u otkrivanju, konzervaciji i prezentaciji kulturnih dobara. Posebno je važno stvarati svest o značaju nasleđa, mogućnostima održivog korišćenja, očuvanja i prezentacije. Njena zaštita i očuvanje je dug budućim generacijama.

Istraživanja u oblasti očuvanja kulturnog nasleđa su multidisciplinarna i sa aspekta nauke i novih tehnologija, veoma interesantna, a za njihovo uspešno sprovodenje neophodna je integracija znanja iz više naučnih disciplina. U praksi se potvrdilo da bez naučnih istraživanja više nije moguće napraviti objektivnu dijagnozu stanja predmeta, ispitati karakteristike materijala, sanirati oštećenja, kao i pouzdano utvrditi kakvi su efekti izvršene konzervacije.

Lasersko čišćenje, kao metoda odstranjivanja nepoželjnih naslaga na predmetima kulturne baštine, sve više se koristi u svetu, ali ne i kod nas, gde se za sada primenjuje samo u Centralnom institutu za konzervaciju u Beogradu. Selektivna i precizna interakcija laserskog zračenja sa materijalom je osnovna prednost ovog metoda čišćenja. Specifične osobine lasera omogućile su njihovu višestruku primenu u svim fazama konzervacije. Materijal predstavljen u monografiji rezultat je višegodišnjih istraživanja autora u ovoj oblasti. Pisana je s ciljem da doprine upoznavanju šire naučne i stručne javnosti sa prednostima primene lasera u konzervaciji, posebno u čišćenju predmeta i objekata kulturne baštine.

Uvodne napomene su prikazane u prvom poglavlju, o tehnoškom pogledu na zaštitu kulturnog nasleđa govori se u drugom poglavlju. Dva poglavlja, treće i četvrtu, posvećena su zaštiti kulturne baštine u svetu tehnoloških inovacija, sa posebnim osvrtom na lasere i laserske sisteme koji se koriste u čišćenju predmeta kulturne baštine. Metode ispitivanja efekata delovanja laserskog zračenja na površinu predmeta izrađenih od različitih materijala, prikazane su u petom poglavlju. Fenomenološki i teorijski aspekti interakcije laser-materijal su osnova za efikasnu i bezbednu primenu lasera u konzervaciji, te su osnove interakcije predstavljene u šestom poglavlju, a eksperimenti u sedmom poglavlju. Rezultati ispitivanja primene lasera u čišćenju arheoloških, muzejskih i savremenih uzoraka od različitih materijala (keramika, metali, staklo i kombinacije metal - tekstil) analizirani su od osmog do dvanaestog poglavlja. U zaklučku su sumirani rezultati i predložene smernice za nastavak istraživanja. Obimna literatura, korišćena u izradi monografije, data je u poslednjem poglavlju.

Izražavamo zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, koje je finansiralo deo istraživanja u okviru projekta tehnološkog razvoja TR-34028 i inovacionog projekta IP 391-00-16/2017-16/38. Zahvaljujeno

i Ministarstvu kulture i informisanja Republike Srbije, za podršku u realizaciji projekta Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu u oblasti multidisciplinarnih istraživanja. Zahvaljujemo koleginici dr Suzani Linić, zatim konzervatoru-savetniku Danijelki Radovanović, kao i konzervatoru Zvezdani Popović, koje su nam ustupile uzorke iz privatnih kolekcija. Takođe, zahvaljujemo kolegama koji su dali svoj doprinos u realizaciji obimnih istraživanja, posebno kolegi dr Milovanu Janičeviću, za pomoć u realizaciji numeričkih istraživanja.

Posebno se zahvaljujemo na korisnim sugestijama uvaženim recenzentima.

Autori

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEHNOLOŠKI POGLED NA ZAŠТИTU KULTURNOG NASLEĐA	4
2.1. Tehnologija i logos u zaštiti kulturnog nasleđa.....	4
2.2. Tehnološka pitanja i problematizacije - odabrane studije primene laserskog čišćenja u zaštiti kulturnog nasleđa u Srbiji.....	7
3. ZAŠTITA KULTURNE BAŠTINE I TEHNOLOŠKE INOVACIJE	10
3.1. Laseri u zaštiti kulturnog nasleđa.....	10
3.1.1 Laseri u dijagnostici stanja predmeta kulturnog nasleđa.....	11
3.1.1.1 Laserske spektropskopske tehnike.....	11
3.1.1.2 Laserske interferometrijske tehnike.....	14
3.1.2 Laseri u digitalizaciji kulturne baštine.....	17
3.1.3 Laseri i čišćenje predmeta kulturnog nasleđa.....	17
3.2. Prikaz najznačajnijih istraživanja u svetu i kod nas u ovoj oblasti	21
4. LASERI I LASERSKI SISTEMI	30
4.1. Princip rada lasera	30
4.2. Parametri lasera	34
4.3. Vrste lasera u zaštiti kulturne baštine.....	36
4.3.1 Nd:YAG laseri.....	36
4.3.2 CO ₂ laseri.....	39
4.3.3 Er:Glass laseri.....	40
4.3.4. Rubinski laser.....	42
5. METODE ISPITIVANJA EFEKATA DELOVANJA LASERSKOG ZRAČENJA NA POVRŠINI MATERIJALA.....	44
5.1. Optička Mikroskopija	44
5.2. SEM i EDX	44
5.3. LIBS	46
5.4. XRF.....	47
5.5. XRD	48
5.6. Merenje mikrotvrdoće	49
5.7. Mikroprofilometrija	50
5.8. Numerička simulacija	52
5.9. Termografija	53
5.10. Kolorimetrija	54
5.11. Metoda analize digitalne slike	55
6. FENOMENOLOŠKI I TEORIJSKI ASPEKTI INTERAKCIJE LASER-MATERIJAL	56
6.1. Fenomen laserskog zračenja	56
6.2. Optičke pojave i optičke karakteristike materijala	58
6.3. Mehanizam apsorpcije laserske energije	60

6.4. Termičke karakteristike materijala i toplotne jednačine	62
6.5. Laserska plazma	64
6.6. Mehanizmi laserskog čišćenja.....	67
6.6.1 Laserska ablacija	69
6.5.2 Brzina ablacijske	73
6.6.3 Prag oštećenja	75
7. EKSPERIMENTALNI DEO.....	77
7.1. Opis eksperimenta	77
7.2. Uzorci tretirani laserskim zračenjem	78
8. FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA KERAMIČKIM PREDMETIMA TRETIJANIM LASEROM	80
8.1. Arheološka keramika.....	80
8.1.1 Sastav i karakteristike keramike.....	80
8.1.2 Laseri u čišćenju keramike	82
8.1.3 Eksperimentalna istraživanja	84
8.2. Ispitivanje efekata laserskog čišćenja keramike iz okoline Obrenovca-Stubline i Crkvine	85
8.2.1 Lokalitet Crkvine	85
8.2.2 Uzorak IG 203	86
8.2.3 Uzorak IG203 A	90
8.2.4 Uzorak IG 203 B	93
8.2.5 Ispitivanje mikro hemijskih promena EDX i LIBS analizom	95
8.3. Ispitivanje efekata laserskog čišćenja na uzorku keramike iz okoline grada Yazd u Iranu	100
8.3.1 Keramika iz kanata, Yazd	100
8.3.2 Opis uzorka i eksperimenta	102
8.3.3 OM i SEM analiza ozračenih zona	105
8.3.4 Ispitivanje mikrohematskih promena EDX i XRF analizom	120
8.4. Ispitivanje efekata laserskog čišćenja na uzorcima keramike sa arheoloških nalazišta u okolini Tira i Sidona	128
8.4.1 Uzorak IG 02	129
8.4.1.1 OM i SEM analiza	129
8.4.1.2 EDX hemijska analiza	139
8.4.2. Uzork IG02-5	144
8.4.2.1 OM analiza	147
8.4.2.2 XRF analiza	149
8.4.2.3 LIBS analiza	151
8.4.3 Uzorak IG02-8	152
8.4.3.1 OM analiza	154
8.4.3.2 XRF analiza	159
8.4.3.3 LIBS analiza	162
8.5. Keramika sa arheološkog nalazišta na Kalemegdanu	163
8.5.1 Kamen IG 507	163
8.5.2 Keramička posudica	164

9. FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA UZORCIMA OD STAKLA TRETIRANIM LASEROM	166
9.1. Staklo u arheologiji i umetnosti	166
9.1.1 Istorija izrade stakla	166
9.1.2 Tipovi stakla i krakteristike	167
9.1.3 Laseri i staklo	168
9.2. Rimsko staklo sa nalazišta Mala barutana, Kalemeđan, Beograd	169
9.2.1 Arheološko nalazišta Mala Barutana, Kalemeđan, Beograd	169
9.2.2 Opis uzorka IG R 305	171
9.2.3 SEM i EDX analiza	172
9.3. Staklo sa nalazišta Stubline kod Obrenovca	176
9.3.1 SEM i EDX analiza	179
10. ANALIZA FIZIČKO-MEHANIČKIH I MIKROHEMIJSKIH PROMENA NA METALNIM PREDMETIMA TRETIRANIM LASEROM	183
10.1. Metalni artefakti u arheologiji i umetnosti	183
10.2. Mesingana pločica, IG 600	187
10.2.1 OM i SEM analiza	189
10.2.2 EDX analiza	195
10.2.3 LIBS analiza	201
10.2.4 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona profilometrijom	201
10.2.5 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom merenjem tvrdoće	204
10.2.6 Kolorimetrijska ispitivanja	205
10.2.7 Numerička simulacija širenja toplove indukovane laserom u uzorku pločice od mesinga	206
10.2.8 Termografska ispitivanja raspodela temperature	208
10.2.9 Određivanje praga oštećenja	212
10.3. Mesing, uzorak IGM 610	214
10.3.1 OM i SEM analiza	215
10.3.2 EDX analiza	216
10.4. Bakarna pločica I	221
10.4.1 OM, SEM i EDX analiza	222
10.5. Bronzana pločica	226
10.5.1 OM analiza	227
10.5.2 SEM i EDX analiza	230
10.5.3 Kolorimetrikska analiza zona tretiranih laserom	234
10.6. Svećnjak	236
10.6.1 OM analiza	236
10.6.2 Rengenografska ispitivanja	240
10.6.3 XRF analiza	241
10.7. Reljefna pepeljara	241
10.7.1 Rendgenografska ispitivanja	242
10.7.2 XRF analiza	243
10.7.3 OM analiza	243

10.8. Arheološki predmet iz Dunava	245
10.8.1 OM ispitivanja	248
10.8.2 SEM analiza mikromorfoloških promena	250
10.8.3 EDX i XRF analiza	254
11. FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA PREDMETIMA SLOŽENOG SASTAVA (METAL-TEKSTIL) TRETIRANIM LASEROM	259
11.1. Vez metalnim nitima na tekstilu	259
11.2. Čišćenje korizije na metalnim nitima košulje	261
11.2.1 Čišćenje korozije klasičnim metodama	261
11.2.2 Preliminarna ispitivanja čišćenja korozije na metalnim nitima laserom	263
11.2.2.1 OM i SEM analiza	264
11.2.3 Čišćenje korozije na uzorku košulje Nd:YAG laserom	265
11.2.3.1 OM i SEM analiza	266
11.2.3.2 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX i XRD analizom	272
11.2.4 Numerička analiza zona tretiranih laserom	277
11.2.5 Određivanje praga oštećenja	278
11.3. Čišćenje korozije na metalnim nitima libade	278
11.3.1 OM analiza	280
11.3.2 SEM analiza	284
11.3.3 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX analizom	286
11.3.4 Određivanje praga oštećenja	291
11.4. Čišćenje korizije na metalnim nitima suknje bojče	291
11.4.1 Svečana odeća centralno-balkanske zone	291
11.4.2 OM analiza uzorka suknja bojče 19230	293
11.4.3 OM analiza suknje bojče inv. br. 34866	294
11.4.4 SEM i EDX analiza uzorka suknja bojče inv. Br. 34866	298
11.4.5 Izračunavanje praga oštećenja	304
11.5. Čišćenje korizije na metalnim nitima nadstoljnaka	304
11.5.1 Tekstilno pokućstvo	304
11.5.2 OM i SEM i EDX analiza	306
11.5.3 Kolorimetrikska ispitivanja	311
11.5.4 Termografska ispitivanja širenja toplove	314
11.6. Čišćenje uzorka od brokata	316
12. FIZIČKO MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA SAVREMENIM MATERIJALIMA TRETIRANIM LASEROM	319
12.1. Savremeni materijali u umetnosti	319
12.2. Savremena keramika	319
12.2.1 OM I SEM analiza	320
12.2.2 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona, profilometrijom	322
12.2.3 Ispitivanje mikrohemijskih promena XRF analizom	324
12.2.4 Ispitivanje mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom, merenjem tvrdoće	327
12.2.5 Numerička simulacija širenja toplove u uzorcima, indukovane laserom ..	328

12.2.6 Određivanje zone širenja toplove indukovane laserom, primenom IC termografije	330
12.2.7 Određivanje praga oštećenja	334
12.3. Posrebrene pločice	334
12.3.1 Uzorak posrebreni bakarne pločice IGBP 1	334
12.3.1.1 OM i SEM analiza	335
12.3.1.2 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona, profilometrijom	337
12.3.1.3 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom, merenjem tvrdoće	340
12.3.1.4 Ispitivanje mikrohemskihs promena EDX analizom	342
12.3.1.5 Termografsko praćenje širenja toplove	344
12.3.1.6 Određivanje praga oštećenja	345
12.3.2 Uzorak posrebreni bakarne pločice IGBP 4.....	345
12.3.2.1 OM i SEM analiza	346
12.3.2.2 Ispitivanje mikrohemskihs promena EDX analizom	359
12.3.2.3 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona, profilometrijom	353
12.3.2.4 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom, merenjem tvrdoće	353
12.3.2.5 Određivanje praga oštećenja	355
12.3.3 Uzorak posrebreni bakarne pločice IGBP 7	355
12.3.3.1 OM i SEM analiza	357
12.3.3.2 Ispitivanje mikrohemskihs promena EDX analizom	358
12.3.3.3 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona, profilometrijom	361
12.3.3.4 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom, merenjem tvrdoće	363
12.3.3.5 Numerička simulacija širenja toplove indukovane laserom	364
12.3.3.6 Termografsko određivanje zone širenja toplove indukovane laserom	365
12.3.3.7 Određivanje praga oštećenja	367
12.4. Aluminijum	367
12.4.1 SEM analiza	368
12.4.2.EDX analiza	371
12.5. Bakarna pločica II	373
12.5.1 OM i SEM analiza	374
12.5.2 Ispitivanje mikrohemskihs promena EDX analizom	379
12.5.3 LIBS analiza	382
12.6. Gvožđe	383
12.7. Aktivna ugljenična pletenina.....	385
12.7.1 SEM analiza.....	386
12.7.2 Analiza sorpcionih karakteristika	387
12.7.3 Ispitivanje karakteristika difrakcijom svetlosti	388
12.8. Kompozitni materijali	389
12.8.1 Termografska analiza procesa interakcije	392
12.8.2 SEM analiza rezultata	394

13. ZAKLJUČAK	395
14. LITERATURA	397
INDEKS POJMOVA	417

1. UVOD

Zaštita kulturnog nasleđa predstavlja javnu i kolektivnu odgovornost od posebnog značaja za dobrobit društvene zajednice i njen identitet, nezavisno od toga da li je reč o kulturama malih zajednica ili o multikulturalnosti globalnog društva.

Kulturno nasleđe, materijalne i nematerijalne prirode, pripada čovečanstvu i govori o tome ko smo, kako smo postali ono što smo danas i ukazuje na put u budućnost. Kulturno nasleđe predstavlja osnov razvoja kulture i obrazovanja i daje mogućnost da se predstave jedinstvene karakteristike kao i duhovne i istorijske vrednosti i doprinosi određene društvene zajednice u razvoju svetske civilizacije, pa gubitkom kulturnog nasleđa, čovečanstvo ostaje bez značajnih informacija o prošlosti i svom identitetu.

O kulturnom nasleđu i njegovo zaštiti napisano je mnogo tomova knjiga i vođeno nebrojeno mnogo rasprava, međutim do danas nije usvojena jedinstvena terminologija i definicija kulturnog nasleđa.

Brojni međunarodni dokumenti i konvencije koje su donete u cilju uspostavljanja standarda zaštite kulturnog i istorijskog nasleđa govore da je ovaj problem jedan od društvenih prioriteta u savremenom svetu. U dokumentima se posebno ističe da je preventivna zaštita kao strategija izuzetno važna za zaštitu celokupnog nasleđa.

Nakon drugog svetskog rata, sagledana je potreba za institucionalizovanim oblikom međunarodne saradnje u različitim oblastima društvenog života, pa od 1945. godine Unesko brine o zaštiti svetskog kulturnog nasleđa, koje je pod stalnom pretnjom oružanih sukoba, društvenih i ekonomskih potresa, nezakonitog prometa, ekoloških katastrofa, neregularnih iskopavanja i nebrige.

Zaštita kulturnog nasleđa je zadatak kompleksne prirode koji zahteva obimna, naučna istraživanja, jer osim ekoloških, obuhvata i niz drugih faktora koji utiču na devastaciju i razaranje umetnina i dobara. Multidisciplinarni pristup istraživanju problema zaštite nasleđa polazi od dijagnostike stanja okruženja, a uključuje i interdisciplinarno povezuje sve neophodne aktivnosti i mere zaštite objekata i artefakata, koji su valorizovani kao prirodne i kulturne vrednosti. Navedeni pristup istraživanja uključuje različite naučne oblasti kao što su: tehnologija materijala, merne tehnike, termoenergetika, procesna tehnika, laserske tehnike, mehanika fluida, računarske tehnike, inženjerski softver, ekologija, informatika, istorija umetnosti i mnogo drugih disciplina. Veliki broj naučnih institucija i pojedinaca je, preko različitih projekata, uključeno u razvoj i primenu novih tehnika i tehnologija u zaštiti kulturnog nasleđa.

Predmeti i objekti kulturnog nasleđa podležu različitim promenama usled izloženosti starenju i uticaju sredine u kojoj se nalaze, što utiče na njihovu celovitost i postojanje. Njihova preventivna zaštita i konzervacija zahteva pažljivo izvedene intervencije, koje uključuju različite metode dijagnostike stanja, čišćenje, sastavljanje, reparaciju, konsolidaciju i konzervaciju. Zbog prirode materijala i jedinstvenosti uzoraka ove intervencije su izuzetno složene i delikatne, potrebno je veliko znanje, odgovornost i kontrola pri radu.

Osnovni princip konzervatorsko-restauratorske prakse je nastojanje da kulturno i istorijsko nasleđe ostane u što manje izmenjenom obliku u odnosu na original. Iako ovo izgleda kao jednostavan zahtev, u praksi je proces mnogo složeniji. Veoma često,

predmeti koji imaju umetničku, kulturnu i istorijsku vrednost, nalaze se u veoma lošem stanju, naročito arheološki materijal, te je potrebno vršiti značajne intervencije.

Prema brojnim savremenim autorima u konzervatorskoj praksi postoje dva osnovna pristupa: tradicionalna konzervacija, koja se primenjivala do kraja osamdesetih godina i moderna konzervacija 21. veka koja se zasniva na tehnološkim i naučnim inovacijama.

Razvoj novih materijala, optoelektronike i kompjuterske tehnike doveo je do mogućnosti primene različitih metoda u zaštiti predmeta kulturnog nasleđa. Među najznačajnije svakako se svrstavaju laserske tehnike. Laseri se koriste kao izvor snažnog zračenja u sklopu kompleksnih uređaja za dijagnostiku materijala i opšteg stanja predmeta (analitička i strukturalna analiza), u digitalizaciji, identifikaciji, datiranju, dokumentaciji, konzervaciji i prezentaciji kulturnog nasleđa.

U restauraciji i čišćenju laseri su efikasni alati za uklanjanje neželjenih materijala sa površine (na primer oksidovanih i polimerizovanih lakova), neželjenih premaza, prljavština, korozionih slojeva i sl. Laseri se mogu koristiti i za reperaciju artefakata (primer mikrozavarivanje). Pored mnogobrojnih prednosti, kao što su efikasnost, bezkontaktnost, visok stepen bezbednosti, selektivnost i dr., laserske tehnike koje se koriste u skidanju nepoželjnih slojeva imaju i određene nedostatke. Pre svega potrebna su veća novčana ulaganja u odnosu na tradicionalne tehnike, potrebna su obimna preliminarna ispitivanja i optimizacija parametara procesa čišćenja, kako ne bi došlo do oštećenja artefakata neprocenjive vrednosti.

O značaju primene novih metoda i tehnika u zaštiti kulturnog i umetničkog nasleđa govori i podatak da se u svetu sve više sredstava odvaja za obimna istraživanja. U ovoj oblasti naša zemlja je u zaostatku, u odnosu na visoko razvijene zemlje, te je od velikog interesa da se što pre uhvati korak i uvedu savremene tehnologije u laboratorije za konzervaciju. Zadnjih dvadesetak godina vrše se istraživanja manjeg obima na materijalima koji se koriste u izradi artefakata, kao i na čišćenju arheoloških i muzejskih predmeta. Organizovana i sistematična ispitivanja i primena laserskog čišćenja vrše se zadnje decenije u laboratorijama i ateljeima Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu.

U ovoj monografiji su prikazani rezultati višegodišnjih istraživanja autora u oblasti primene lasera u čišćenju nepoželjnih slojeva na predmetima kulturnog nasleđa. Imajući u vidu neprocenjivu vrednost predmeta koji se čiste, istraživanja su sprovedena s ciljem da se da naučno zasnovani doprinos bezbednoj i efikasnoj primeni lasera u konzervatorskim laboratorijama.

Lasersko čišćenje je kompleksna pojava koju prate topotni, mehanički, optički i hemijski efekti. Ispitivanje interakcije laserske svetlosti sa različitim materijalima je prvi korak u procesu uspešne primene lasera u zaštiti objekata kulturnog nasleđa. Ovi procesi zavise od karakteristika laserskog zračenja i materijala. U istraživanjima, čiji su rezultati prikazani u ovoj monografiji, korišćena su četiri tipa lasera: Nd:YAG, CO₂, Er:Glass i rubinski laser. Varirani su parametri laserskog zračenja, kao što su gustina energije snopa (fluenca), dužina impulsa, broj impulsa u sekundi, talasna dužina i raspodela energije unutar laserskog snopa. Čišćeni su arheološki predmeti, uzorci iz muzejskih studijskih zbirki i uzorci savremenih materijala (keramika, metali, metalne legure, staklo, tekstil i kombinacije ovih materijala). Čišćenje svakog predmeta zahteva pravilan izbor radnih parametara i kontrolu procesa, jer svaki uzorak predstavlja jedinstven konzervacijski zadatak.

Vizuelne, morfološke i hemijske promene u zonama čišćenja su ispitivane optičkom i SEM mikroskopijom, EDX, XRF, XRD i LIBS analizom, merenjem hraptavosti, određivanjem mikrotvrdoće i kolorimetrijom. Korišćene su savremene metode za praćenje procesa interakcije lasera sa osnovnim materijalom. Širenje topote u uzorku je praćeno termografskom kamerom.

Numeričke metode simulacije širenja topote su korišćene za predikciju očekivanog zagrevanja u materijalu, generisanog laserskim snopom, kao i za verifikovanje eksperimentalnih rezultata dobijenih termografijom.

Tekst monografije je prikazan u četrnaest poglavlja, bogato ilustrovan fotografijama, dijagramima i tabelama. Rezultati istraživanja su dati u nekoliko poglavlja tako što su grupisani u celine koje obrađuju keramiku, staklo, metal, tekstil i savremene materijale. Na početku svakog poglavlja analiziran je izbor dostupne literature koja se bavi specifičnom problematikom i dostignućima u različitim primenama laserskog čišćenja.

Cilj istraživanja, čiji rezultati su prikazani u ovoj monografiji, bio je da se dâ doprinos naporima koji se čine u svetu za optimizaciju primene savremenih tehnika i tehnologija i da ponudi nove informacije u sagledavanju mogućnosti primene lasera u zaštiti kulturnog nasleđa. Cilj je takođe bio da se odredi opseg parametara lasera za efikasnu i bezbednu primenu u čišćenju artefakata, da se odrede prag ablacije i prag oštećenja, keramičkih, metalnih, staklenih, tekstilnih i površina složenog sastava.

Preliminarna ispitivanja su sprovedena na savremenim materijalima: metalu i keramici radi utvrđivanja šireg opsega parametara lasera za bezbedno čišćenje materijala. U tu svrhu korišćeni su glazirana savremena keramika kao model za keramičke artefakte sa glazurom i bez glazure, metalne pločice od mesinga i bakra kao model za predmete napravljene od ovih materijala i posrebrene bakarne pločice kao model za metalne niti koje se mogu naći kod veza na tekstilnim predmetima. Sa informacijama dobijenim u preliminarnim ispitivanjima olakšan je pristup čišćenju arheoloških i muzejskih uzoraka sačinjenih od sličnih materijala.

Stečeno iskustvo, koje će kroz ovu monografiju biti dostupno široj naučnoj i stručnoj javnosti, u velikoj meri će olakšati praktičnu primenu ove metode, a time doprineti popularizaciji i širenju primene laserskog čišćenja u konzervatorskim laboratorijama, za čišćenje korozionih produkata, oksidacionih slojeva, lakova i nečistoća na predmetima kulturnog nasleđa.

2. TEHNOLOŠKI POGLED NA ZAŠTITU KULTURNOG NASLEĐA

2.1. Tehnologija i logos u zaštiti kulturnog nasleđa

Umetnost i arheologija predstavljaju svojevrsnu riznicu tehnoloških znanja, koja određuju sopstveno vreme i prostor svakog artefakta. Istražujući poreklo i modele nastajanja predmeta, kao i vreme njihovog zenita i neometane postojanosti, a potom uviđajući kako ta postojanost postepeno nestaje zahvaćena procesima razgradnje, *tehnolog – konzervator* ulazi u borbu za osporavanje te prolaznosti i nestajanja, tragajući za mogućnostima da se, uprkos vekovima utemeljenom ljudskom iskustvu o gubitku, pronađe modus za budućnost kulturnog nasleđa.

Materija, oblik i konzistencija predmeta, polazišta su za empirijski rad iz kojeg se rađaju metode i postupci za izgradnju nove perspektive predmeta, kojem su vreme i nepovoljne okolnosti oduzeli integritet. Za tehnologa – konzervatora, umetničko delo je celina nematerijalnog i materijalnog ispoljavanja njegove specifičnosti, pri čemu ulazak u dubinu procesa koji se odvijaju u materiji umetničkog ili arheološkog predmeta, predstavlja osnovu za budući život dela. Tehnološki pogled na zaštitu kulturnog nasleđa, otuda je integralan, multidisciplinaran i nesvodiv na estetičku informaciju, već jednako komplementaran i autonoman, da bi mogao da bude stvaralački, dakle onaj koji gradi plan konzistencije iz nukleusa istorije materije artefakata.

Savremene dijagnostičke tehnike otkrivaju nam na koji način je umetnik ili proizvođač arheološkog/industrijskog predmeta, planirao i realizovao izvođenje procesa. Otuda protokol konzervacije – restauracije, obuhvata naučno-istraživački rad i praksu baziranu na umeću (*techne – vrsta znanja i iz znanja izvedenog umeća*), bez obzira da li je reč o umetničkim delima ili arheološkim predmetima/objektima industrijske baštine. Sve započinje odgonetanjem samog *logosa*, odnosno razloga nastajanja, jer je svaki od predmeta nastao iz tehničkog i iskustvenog znanja (umetnički predmet) ili tehničkog i konceptualnog znanja (arheološki i industrijski predmet). Otuda i konzervacija-restauracija, započinje kao proces *metapristupa* artefaktu, posmatrajući taj artefakt kao otelotvorene estetike ili otelotvorene invencije, u čijoj osnovi leži tehnološko mišljenje.

Potom se dešifruje to tehnološko mišljenje, kao fenomen koji je oduvek prisutan u delanju ljudskog bića, u svakom segmentu njegove egzistencije, kao i u svakom predmetu njegove invencije ili stvaralačkog impulsa. Ono se može rekonstruisati zahvaljujući savremenim tehnologijama, u meri u kojoj postoji stvaralački odnos prema zadatku konzervacije-restauracije predmeta i objekata kulturnog nasleđa.

Reč je o procedurama traženja odgovornog pristupa, kao analitičkog i sintetičkog rada u prožimanju induktivnih i deduktivnih metoda, usmerenih na procesualni, interaktivni participativni rad na različitim nivoima tehnološkog znanja. U tom cilju, na raspolaganju su nam mnoge tehnike, dijagnostičke metode i nove tehnologije, među kojima laser kao nosilac značajnog pomaka na polju konzervacije – restauracije, beskontaktno utiče na materiju predmeta. Na ovom stepenu razvoja, daleko smo od stvaranja idelnih uslova za očuvanje nasleđa, ali smo na putu na kojem postoji konstantan napredak u razumevanju procesa u materijalima, njihovom uticaju na oblik i konzistenciju predmeta i njihovom ponašanju pod uticajem različitih nepovoljnih okolnosti.



Slika 2.1 Skulptura pod tamnim naslagama zagađenja sredine, Altare della Patria, Rim, Italija (<https://www.alamy.com/stock-photo/altar-angel.htm>)



Slika 2.2 Vandalizam albanskih pobinjenika - skidanje krsta na Crkvi Svetog Ilike u Podujevu, Kosovo i Metohija, Srbija, 2004
(<https://www.youtube.com/watch?v=IT-zmlrpA4k>)



Slika 2.3 Arheološki lokalitet Palmira u Siriji, nakon dejstava Islamske države, 2016
(<https://ugrozenabastina.wordpress.com/tag/palmira/>)

Naučni izvori koji čine relevantan krug ideja i eksplikacija koje mogu biti od pomoći u primeni lasera na materijalima umetničkih i arheoloških predmeta, govore o dugom vremenskom periodu u kojem se naučna misao približavala razumevanju konzervacije-restuaracije kao složenog procesa koji je po prirodi tehnološki, a po pristupu visoko etički, u skladu sa jedinstvenim i neponovljivim estetskim kvalitetom (umetničkog dela) odnosno kvalitetom invencije (arheološko i industrijsko nasleđe) [1-3]. Otuda, u našem veku i tehnološko promišljanje na unapređenju jednakog značajnog procesa monitoringa, bez kojeg nema uspešnog održanja predmeta i objekata koji su i nakon konzervacije uvek u potencijalno insuficijentnom stanju [4].

Odnos prema disciplini konzervacije-restauracije u XXI veku, kada je kulturno nasleđe veoma ugroženo uticajima sredine [5], (sl.2.1), ali i vandalskim i terorističkim delovanjima [6], (sl.2.2), kao i ratnim dejstvima (sl.2.3), razvija se i u širem kontekstu kulture sećanja. Spomeničko nasleđe, kao materijalizacija tehnika pamćenja, koje su ustanovljene u vremenu antike, Albvaš naziva *kulturnim tehnikama sećanja* (arhitektura, stari spisi, relikvije), koje čuvaju kolektivno pamćenje i prenose ga narednim generacijama [6,7].

Jedno od najznačajnijih pitanja tehnološkog pogleda na savremenu konzervaciju-restauraciju je i razumevanje *duha vremena*. Čvrsti i pouzdani pokazatelji, kao predlošci za instruktivnu i utemeljenu metodološku poziciju, u primeni novih tehnologija u konzervaciji-restauraciji, ne postoje. Utvrđivanje pozicije tehnološkog mišljenja u velikoj meri zavisi od koncepta dela i izvedenog tehnološkog postupka u izgradnji samog dela, a potom i od prethodno izvedenih konzervatorsko-restauratorskih tretmana.

U nekim slučajevima, osim istraživanja predmetne, tehnološke istorije, zatim zaključaka istoričara umetnosti o kontekstualizaciji i kanonizaciji dela, te interpretaciji u odnosu na istorijsko-umetničke tokove, neophodno je tragati i za svedocima rada umetnika i njegovih stavova prema materijalu i duhu vremena, na čije izazove je odgovarao svojim delom. Tako se integrisanjem informacija stvara autentičan protokol i plan konzistencije [9], a u skladu sa tim da „...ono što je čoveku potrebno, nije samo uporno postavljanje poslednjih pitanja, već i čulo za ono što je izvodljivo, što je moguće, što je ispravno ovde i sada...“[10].

Na istoj liniji je i promišljanje jednog od utemeljivača savremene konzervacije, Čezara Brandija, koji restauraciju definiše kao *metodološki trenutak* [11]. Brandi posebno ukazuje, da je u restauraciji važan aspekt *logičke forme suda*. Logička forma na polju antropoloških i filozofskih razmatranja, kada je reč o zaštiti nasleđa, izražava se najpribližnije kroz pojam *eksponibilnosti*, koji se, prema lingvističkim i filozofskim istraživanjima u komparativnoj analizi Kantove *Logike* i Ajzlerovog *Rečnika filozofskih pojmova*, još od kraja 18. i početka 19. veka, definiše kao sud u kojem se “skriveno sadrži, istovremeno potvrđivanje i negacija, tako da je potvrđivanje doduše jasno, no negacija data prikriveno“, kako je podvukao Sreten Petrović u svom delu *Estetika u doba antiumetnosti*.

2.1. Tehnološka pitanja i problematizacije – odabrane studije primene laserskog čišćenja u zaštiti kulturnog nasleđa u Srbiji

U Srbiji se primena lasera u zaštiti kulturnog nasleđa sistematski naučno i stručno istražuje u tri centra: Univerzitetu u Beogradu, počev od 2004. godine, zatim Međunarodnom centru za zaštitu kulturnog nasleđa Instituta Goša, počev od 2007. godine, uz podršku Ministarstva za nauku, odnosno Ministarstva prosvete i nauke, zatim u Centru za multidisciplinarna istraživanja Centralnog instituta za konzervaciju, uz podršku Ministarstva kulture i informisanja, počev od 2009. godine, gde je uz pomoć instituta ISCR iz Rima, nabavljena oprema i izvršena osnovna edukacija konzervatora. Studije rađene u navedenim centrima omogućile su dalju edukaciju konzervatora i izradu habilitacionih radova, na osnovu kojih su u Narodnom muzeju u Beogradu stečena viša i savetnička konzervatorska zvanja. (sl. 2.5). Međutim, kompleksan, multidisciplinaran način rada, neophodan za nove doprinose nauci i heritološkoj praksi, očito i dalje predstavlja redak izbor: za deceniju i po, za istraživanje laserskog čišćenju u kulturnoj baštini odbranjene su svega dve disertacije (tehnologa-inženjera) i prihvaćena četiri konzervatorska habilitaciona rada. (Tabela 2.1)

Tabela 2.1. Istraživanja primene lasera u zaštiti kulturnog nasleđa

2007.	Doktorska disertacija	S. Polić-Radovanović, Primena lasera u obradi, zaštiti i dijagnosticiranju materijala predmeta kulturne baštine
2010.-	Doktorska disertacija	V. Svoboda, Tehnološki postupci izrade upotreblne keramike kao predmet zaštite nematerijalne baštine: lokalitet Pločnik kod Prokuplja
2017.	Doktorska disertacija	B. Radojković, Fizičko-mehaničke i mikrohemijiske promene na površinama keramičkih i metalnih artefakata tretiranih laserom
2014.	Habilitacioni rad	S. Perović – Ivović, Zaštita arhitektonske arhivske građe putem komparativnih metoda
2015.	Habilitacioni rad	A. Olajoš, Konzervacija nakita iz ženskog groba br. 18
2016.	Habilitacioni rad	V. Jovanović, Lasersko uklanjanje slojeva laka UV zracima na primeru slike Valentina Volkova „Jelena Milojević sa čerkama i potencijal primene Nd:YAG lasera za čišćenje štafelajnih slika

U oblasti štafelajnog slikarstva, predmet istraživanja obuhvatio je širok spektar problema: gubitak kontrole stepena zasićenja i sjajnosti laka, probleme sa indeksom refrakcije, promene koje donose fotohemiju degradaciju slojeva završnih lakova, nečistoće na površinama slika, kao i preslike i potamneli retuši, zatim krakleje kao posledice performansi primenjenih veziva, ljudsanje slojeva, i promene boja u procesu starenja. Reč je o problemima koji su u istoriji moderne konzervacije-restauracije, isključivo rešavani hemijskim sredstvima, što, osim u domenu uklanjanja završnog laka, nije moglo da obezbedi stabilnost pigmenata, narušenu penetracijom rastvarača u strukturne slojeve u postpcima skidanja laka. Sa druge strane, laserska svetlost, kao

nedestruktivno sredstvo, čiju primenu u tom kvalitetu treba tehnološki pažljivo promišljati (od parametara lasera, do ambijentalnih uslova za lasersko čišćenje umetnina i arheoloških predmeta), od vremena korišćenja prvog eksimer laser [12] do danas (kada su u upotrebi različiti tipovi lasera), pokazuje samo uzlaznu liniju u naučno-tehnološkom postepenom osvajanju znanja o primeni laserskog čišćenja na predmetima kulturne baštine.

Laser se koristi i u rešavanju problema konzervacije starih i retkih knjiga, dokumenata i crteža na različitim vrstama papira. Neki od problema odnose se na degradaciju koja nastaje usled neodgovarajućeg skladištenja dokumenata i starih i retkih knjiga, usled gužvanja, nepravilnog presavijanja, čuvanja dokumenata sa korodiranim nanosima, otiscima boja sa drugih dokumenata, uz papir sa pojačanom kiselošću usled tretiranja hemikalijama. Arhitektonski crteži na pausu pokazuju krtost, deformacije, prljavštinu i propadanje zapisa. Laser na papiru može da doprinese tamo gde tradicionalne metode ne pomažu, a za sada najbolje rezultate daje u kombinovanoj primeni sa klasičnim metodama. Na taj način laser se koristi i na arheološkom materijalu u vrlo specifičnim problemima tvrdih korozivnih naslaga, a zahvaljujući ekspanziji ove tehnike u svetu, laser se koristi na praktično svim materijalima: papiru, pergamentu, kamenu, drvetu, fosilima, kao i materijalima o kojima će posebno biti reči u narednim poglavljima ove monografije.



Slika 2.4 Lajdenska kolekcija iz Njujorka, postavka u muzeju „Puškin“ u Moskvi, 2018.
[\(https://www.theleidencollection.com/exhibition/the-pushkin-state-museum-of-fine-arts/\)](https://www.theleidencollection.com/exhibition/the-pushkin-state-museum-of-fine-arts/)

Imajući u vidu, da se tehnološki pogled na zaštitu kulturnog nasleđa danas gradi u vremenu digitalizacije i mogućnosti stvaranja baza podataka, otvaraju se i sekundarne mogućnosti za očuvanje kulturnog nasleđa. Porast broja tehnika koje se uključuju u istraživanje predmeta i objekata kulturnog nasleđa, uticao je, da je osim razvijanja tezaurusa za zbirke, neophodno dokumentovati i sve istraživačke sadržaje, kontinuirano proveravajući integritet informacija, uz poboljšavanje rezolucije digitalne slike, a sa stalnom svešću o privremenosti dostignutog nivoa katalogizacije dela, zbog otkrivanja i usavršavanja novih metodologija. Reč je o složenoj interakciji unapređenog informacionog okruženja i faktora specifičnosti podataka, koji, osim o materijalnim činjenicama, govore i nematerijalnim kvalitetom. Na slici 2.6 prikazana je ARTEMIS, baza CIK podataka (kreator Branislav Tomić) za evidenciju i upravljanje

dokumentacijom konzervatorsko-restauratorskih tretmana i generisanje elektronskih i štampanih konzervatorskih dosjija, kreirana u programskom okruženju FileMaker



Slika 2.5 Odabrane studije primene laserskog čišćenja na predmetima kulturnog nasleđa, realizovane u Centralnom institutu za konzervaciju: a-Čišćenje slike „Jelena Milojević sa čerkama“ iz kolekcije Doma Jevrema Grujića u Beogradu; b - Čišćenje arheološkog nakita sa lokaliteta „Stari vinogradi“, Čurug, iz Muzeja Vojvodine; c- Čišćenje arhitektonskih dokumenata Nikolaja Krasnova iz Arhiva Jugoslavije (<https://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/1450-605X/2015/1450-605X1516101P.pdf>)

Slika 2.6 ARTEMIS, baza CIK podataka (<http://cik.org.rs/artemis/>)

U postmodernom naučnom diskursu, digitalizovane baze muzejske građe i restauratorska dokumentacija, kojoj pripadaju i rezultati studija laserskog čišćenja, više nisu finalni proizvod, već početak u multidisciplinarnom radu [13]. To su i preduslovi, da iz multidisciplinarnog povezivanja kulture, nauke i tehnologije, nastane novi tehnički pogled na zaštitu kulturnog nasleđa, kao vrednosni supstrat za budućnost, zahvaljujući znanju iz kojeg se rađa.

3. ZAŠTITA KULTURNOG NASLEĐA I TEHNOLOŠKE INOVACIJE

Zahvaljujući snažnom i dinamičnom razvoju moderne tehnologije i nauke u drugoj polovini 20. i početkom 21. veka, došlo je do definisanja novih zahteva, novih tehnologija i metoda zaštite kulturnog nasleđa. Razvijaju se nova rešenja za mnogobrojne probleme primenom najsavremenijih metoda i opreme, što može biti postignuto jedino u neposrednoj saradnji naučnika i praktičara iz različitih oblasti.

3.1. Laseri u zaštiti kulturnog nasleđa

Razvoj optoelektronike i kompjuterske tehnike doveo je do mogućnosti primene nedestruktivnih metoda u zaštiti predmeta kulturnog nasleđa, gde se među najznačajnije svrstavaju laserske tehnike.

Laseri su danas, na više koloseka, uključeni u procese zaštite kulturnog nasleđa. Mogu se koristiti za određivanje sastava materijala od kojih su umetnička dela sačinjena, kako bi se olakšalo njihovo razumevanje i određivanje porekla. Pored toga, mogu se koristiti za procenu stanja umetničkog dela u pogledu uticaja prethodnih intervencija, zagađenja životne sredine i unutrašnjih defekata i nedostataka, što je od velikog značaja za konzervatore, istoričare umetnosti i naučnike. Laseri se takođe mogu koristiti za obnavljanje originalnih artefakata uključujući njihovo čišćenje od zagađenja ili drugih materijala koji mogu ugroziti njihov vek trajanja ili estetski izgled. Laserskim tehnikama mogu se dobiti korisne informacije o identitetu, tehnologiji izrade i datiranosti umetničkih dela i objekata, a takođe i doprineti njihovom otkrivanju i zaštiti. Laseri predstavljaju izvor zračenja koji se koristi u mnogobrojnim metodama i to u:

-analitičkim metodama: za određivanje sastava atoma i molekula materijala. Ova mogućnost je primenjena u laserskim spektroskopskim tehnikama kao što su spektroskopija laserski proizvedene plazme LIBS (engl. Laser induced breakdown spectroscopy), laserska fluorescentna spektroskopija LIF (engl. Laser-induced fluorescence), laserska Ramanova spektroskopija (engl. Laser Raman spectroscopy) i laserska masena spektroskopija LMS (engl. Laser mass spectroscopy);

-strukturalnoj dijagnostici: za određivanje i mapiranje defekata (tj. pukotina, razdvajanja, tačaka koncentracije napona) u unutrašnjosti artefakata, koji inače nisu vidljivi, ali mogu izazivati nepoželjne efekte, što se koristi kod laserskih interferometrijskih metoda;

-digitalizaciji kulturnog nasleđa: laseri se koriste kao izvori svetlosti za 3D skeniranje i formiranje 3D modela, odnosno izradu 3D prototipa umetničkih dela i za holografsko snimanje 3D holograma objekata i predmeta kulturnog nasleđa [14,15].

-restauraciji i čišćenju: Laseri su efikasni alati za uklanjanje neželjenih materijala sa površine (na primer, oksidovanih i polimerizovanih lakova), neželjenih premaza, prljavština, korozionih slojeva i slično.

Tehnike koje pripadaju prvim trima kategorijama primene, većinom su nedestruktivne, budući da nije potrebno uzimanje uzoraka ili je ono količinski minimalno. LIF, Ramanska spektroskopija i interferometrijske tehnike, mogu se smatrati nedestruktivnim, dok je LIBS minimalno destruktivna, jer su oštećenja mikrometarska. Kod laserske masene spektroskopije je potrebno uzorkovanje, ali nasuprot tome, ova tehnika ima veliku osetljivost, što može biti važno kod ispitivanja nekih objekata. Pored

ove osnovne primene (analitika, dijagnostika, digitalizacija i čišćenje) laseri se još mogu koristiti i za mikrozavarivanje artefakata [16,17].

Pored navedenih prednosti, laseri imaju i neke nedostatke kod primene u zaštiti kulturnog nasleđa. Laseri su relativno skuplji u odnosu na tradicionalne tehnike, potrebna su preliminarna ispitivanja i optimizacija parametara, mogući su neki prateći efekti, neophodna je zaštita konzervatora i slično. LIBS tehnika, je destruktivna (na mikro nivou), dok je za holografsku interferometriju potrebna izolacija od vibracija, pri čemu njena primena na licu mesta, zavisi od mnogo faktora [18,19].

3.1.1 Laseri u dijagnostici stanja predmeta kulturnog nasleđa

Dijagnostika predmeta kulturnog nasleđa predstavlja ispitivanje stanja celovitosti artefakta. Ova ispitivanja (strukturne celovitosti) odnose se na postojanje deformacija nevidljivih oku, koje su posledica spoljnih uticaja, starenja materijala i njegove izloženosti promenama sredine. Shodno tome, razvijane su laserske metode koje olakšavaju pronalaženje i ispitivanje promena na artefaktu, njihovih uzroka i posledica.

Veoma je važan razvoj laserskih spektroskopskih tehnika koje se mogu koristiti za direktno određivanje hemijskog sastava i praćenje procesa laserskog čišćenja uporedno sa ispitivanjima koja se odnose na optimizaciju parametara.

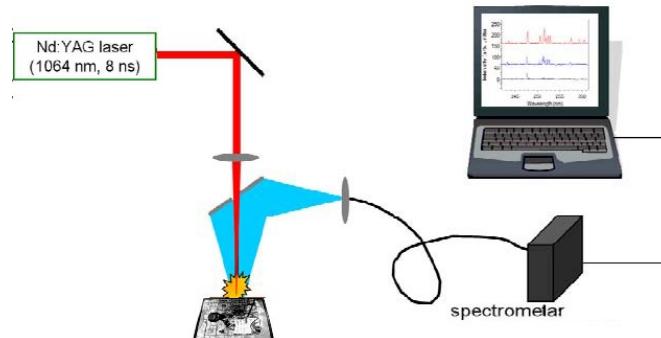
3.1.1.1. Laserske spektroskopske tehnike

Tri osnovne spektroskopske tehnike koje se koriste u dijagnostičkim procedurama su: laserski-indukovana fluorescentna spektrometrija LIF (Laser Induced Fluorescence), spektroskopija laserski proizvedene plazme LIBS (engl. Laser induced breakdown spectroscopy) i laserska Ramanova spektroskopija LRS (engl. Laser Raman spectroscopy). Koriste se za analizu pigmenata, vezivnih sredstava i sastava materijala umetničkih predmeta i objekata, kao i za određivanje stepena starosti i oksidacije ili procesa polimerizacije do kojih dolazi. Danas su dostupne prenosive radne stanice koje su pogodne za analize „na licu mesta“ bez potrebe posebnog uzimanja uzorka. Posebno LIBS tehnika ima nekoliko interesantnih mogućnosti za analizu elemenata. Ona može biti kombinovana sa metodom čišćenja koristeći laser istovremeno za praćenje i kontrolu procesa čišćenja.

Laserski indukovana fluorescentna spektroskopija je vrsta elektromagnetne spektroskopije kojom se analizira fluorescencija uzorka. Lasersku svetlost, najčešće ultraljubičastog spektra, pobuđuju molekuli određenih jedinjenja koji prelaze u pobuđeno stanje sa većim energetskim nivoom. Pri povratku u osnovno elektronsko stanje, oni reemitem elektromagnetsko zračenje (svetlost) veće talasne dužine od onog kome su izloženi. LIF spektar površine objekta daje informaciju koja se direktno odnosi na molekulsku strukturu materijala osvetljene površine [19-24].

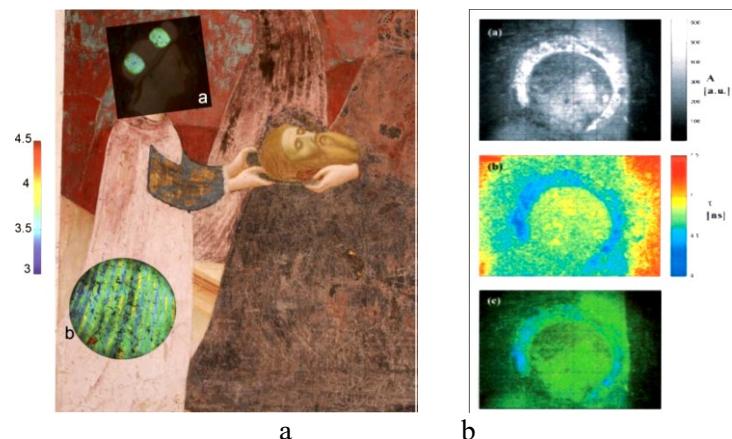
Na slici 3.1 je šematski prikazan sistem za spektroskopska merenja LIF metodom.

U zaštiti kulturnog nasleđa LIF metoda se koristi za određivanje hemijskog sastava materijala umetničkog dela. Može se koristiti za karakterizaciju originalnog uzorka, produkata propadanja ili materijala dodatih tokom restauracije. LIF emisijom sa površine oslikanih površina mogu se dobiti informacije koje se direktno odnose na molekulsku strukturu pigmenata ili drugih komponenata slike, kako organskih tako i neorganskih, kako vezivnih sredstava tako i premaza.



Slika 3.1 Šematski prikaz eksperimentalne postavke kod merenja LIF tehnikom

Biološki slojevi takođe pokazuju sopstvene karakteristike LIF spektara. LIF metoda se može koristiti na licu mesta i kod sistema za daljinsko snimanje (npr. daljinskih spektroskopskih analiza spomenika) [23,24]. Na sl. 3.2 je prikazana fluorescentna mapa delova figure *Salome*. Freske Život Jovana Krstitelja u crkvi *Santa Croce* u Firenci i glava Hrista deteta u Kastiljone Olona, u Italiji.

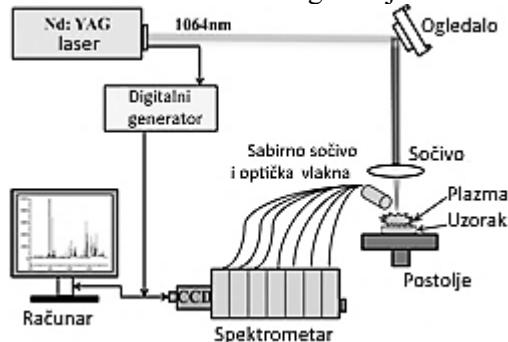


Slika 3.2 Fotoluminiscentna spektroskopska analiza a-freske Život Jovana Krstitelja u crkvi *Santa Croce*, Firenca, i b- LIF analiza freske sa glavom Isusa Hrista deteta u Kastiljone Olona, Italija [25]

Spektroskopija laserski porizvedene plazme (LIBS engl. laser-induced breakdown spectroscopy) je analitička metoda koja daje mogućnost određivanja hemijskog sastava materijala na osnovu karakteristične atomske fluorescencije emitovane od strane mikroplazme, koja se javlja usled delovanja kratkih laserskih impulsa na površinu ispitivanog uzorka. Energija laserskog snopa predaje se zapreminske maloj oblasti materijala (manje od 0.1 mm^3) i u kratkom vremenskom periodu (5 do 20 ns) što dovodi do formiranja mikroplazme [23, 26]. Plazma nastala laserskom ablacijom sastoji se od elektrona, neutrona i ionizovanih atoma, malih molekula i skupina čestica koje su uklonjene sa površine materijala, prosečne početne brzine u opsegu 0,5 do 50 km/sec, koje se sudaraju sa česticama prisutnim u atmosferi okoline. Ubrzo nakon formiranja, plazmu karakteriše visoka temperatura i gustina elektrona i kao rezultat jako pobuđenih čestica ona pokazuje emitovanje intenzivnog spektra širokog opsega (u ultraljubičastom

i vidljivom spektru). Ovaj širokopojasni medijum ne nosi analitičke informacije, ali kako se plazma širi u prostor, zračenje se razvija sa vremenom u spektar sa karakterističnim oštrim pikovima koji odgovaraju posebnim elektronskim prelazima različitih čestica u oblaku plazme. Snimanjem ovog zračenja spektrometrom dobija se LIBS spektar, koji kroz obradu karakterističnih pikova daje informacije o hemijskim elementima koji se nalaze u neznatnoj količini odstranjenog materijala, ukazujući na hemijski sastav uzorka u ispitivanoj oblasti (kvalitativna analiza). Intenziteti pikova u suštini mogu biti povezani sa koncentracijom specifičnih elemenata u odstranjenom materijalu u oblaku plazme (kvantitativna analiza) [18,27-30].

Osnovne komponente LIBS spektrometra su: sistem za lasersko formiranje plazme, sistem za optičko ispitivanje zračenja plazme i sistem za predstavljanje sakupljenih spektralnih podataka. Šematski prikaz LIBS sistema dat je na slici 3.3. Najčešće korišćeni laser, koji se koristi kao izvor zračenja u ovoj tehnici, je nanosekundni Q-switched Nd:YAG laser. Fokusiranje laserskog snopa postiže se odgovarajućim konvergentnim sočivima. Sakupljanje emitovanog zračenja plazme vrši se, bilo korišćenjem odgovarajućeg sočiva, bilo sistemom sočiva, ili direktno, kroz optički kabal postavljen u blizini oblaka plazme. Spektralna analiza zračenja oblaka plazme vrši se najčešće spektrometrom sa CCD detektorima i snima se odgovarajućim softverskim sistemom.

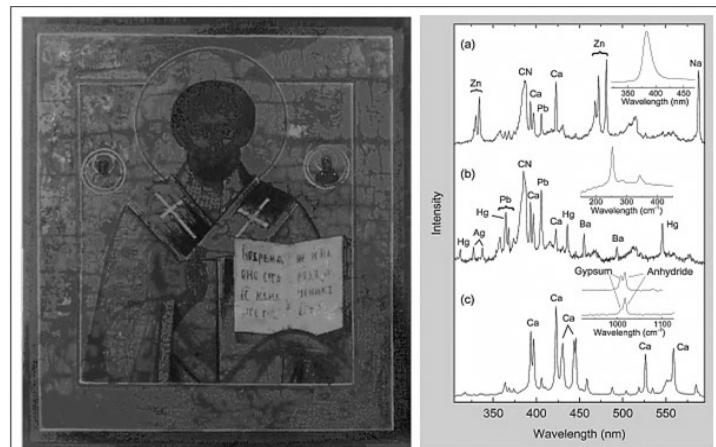


Slika 3.3 Šematski prikaz eksperimentalne postavke sistema za LIBS analizu

Ovde je veoma važno ispravno tumačenje spektara i tačno prepoznavanje prisutnih elemenata, što se može postići korišćenjem odgovarajućih softvera koji poseduju podatke o spektralnim linijama svakog elementa. Sa druge strane, uvidom u baze atomskih spektara i poređenjem dobijenih vrednosti sa njima, korisnik može doći do zaključka o hemijskom sastavu ispitivanog uzorka. Jedna ovakva baza podataka je NIST Atomic Spectra Database [31] koja daje spektroskopske podatke prema talasnoj dužini ili nivou energije.

Ova jednostavna tehnika primenjiva je *in situ* i gotovo da je nedestruktivna, što su važne prednosti koje odgovaraju primeni u ispitivanjima predmeta kulturnog nasleđa. Ovom metodom mogu se sprovesti kvalitativna i delom kvantitativna ispitivanja pigmenata na slikama (sl. 3) ili keramici može se odrediti vrsta keramike [32,33], odrediti hemijski sastav na površinama metala [31], i može se koristiti za kontrolu laserskog čišćenja [18,27,34]. Takođe je pogodna za korišćenje u kombinaciji sa drugim tehnikama kao što su Ramanova mikroskopija, Fluorescentna spektroskopija i Masena spektroskopija. Na slici 3.4 prikazan je primer primene LIF i LIBS tehnika na vizantijskoj

ikoni *Svetog Nikole*, 19. vek: a) LIBS spektar boje koja sadrži Zn a koja je korišćena kod retuširanja na Jevandelju, i ubačeni LIF spektar sa pikom na 383 nm (talasna dužina korišćenog laserskog snopa je 248 nm) karakterističnim za ZnO, b) LIBS spektar i ubačeni spektar Ramanove spektroskopije crvenog pigmenta, v) LIBS spektar i ubačeni spektar Ramanove spektroskopije osnovnog materijala [21].



Slika 3.4 LIBS i Raman spektroskopija na ikoni iz 19. veka [27]

3.1.1.2 Laserske interferometrijske tehnike

Laserske interferometrijske tehnike koriste se u laboratorijama i industriji za ispitivanja bez razaranja [36-40], a mogu se primeniti i u zaštiti predmeta kulturnog nasleđa [18,41-43]. One su veoma osetljive na defekte, kako spoljašnje, tako i unutrašnje i mogu dati informacije o fizičkom i mehaničkom stanju unurašnjosti kompleksnih i nehomogenih struktura. Pri tome, omogućavaju nedestruktivna, beskontaktna ispitivanja sa mikrometarskom rezolucijom.

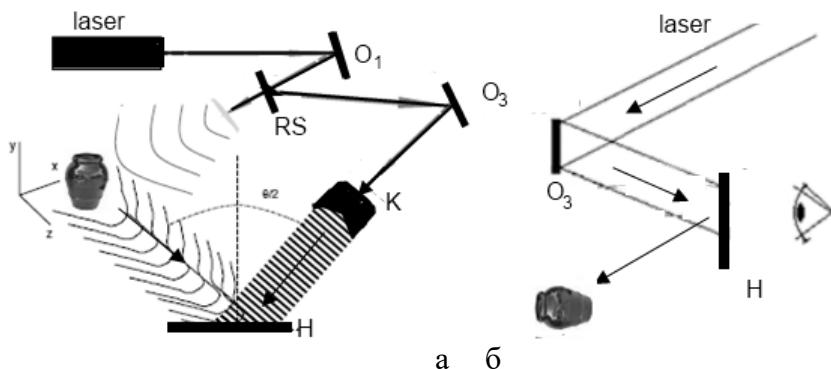
U interferometriji, za dobijanje informacija o objektima, medijima i slično, koristi se fenomen interferencije talasa (svetlosnih, radio, zvučnih). Interferencija je pojava slaganja dva ili više monohromatska koherentna talasa, pri čemu u prostoru dolazi do preraspodele intenziteta talasa, odnosno do maksimalnog pojačanja ili slabljenja intenziteta talasa. U zaštiti kulturnog nasleđa, najčešće se koriste izvori svetlostnih talasa. Svetlosni snop se deli na dva dela, od kojih jedan dolazi direktno u detektor, a drugi osvetljava ispitivani objekat. Svetlost reflektovana od predmeta i direktni snop od izvora interferiraju u ravni detektora, čijim superponiranjem se dobija interferaciona slika, koja zavisi od razlike u fazi, odnosno od razlike u pređenim optičkim putevima svetlosnih snopova. Na interferpcionoj slici se vide interferencione pruge (svetle i tamne) koje nastaju kao posledica konstruktivne i destruktivne interferencije talasa. Kako je talasna dužina vidljive svetlosti veoma mala, mogu se registrovati čak i male promene u razlici pređenih optičkih puteva između dva talasa, jer ove razlike dovode do značajnih promena na interferpcionoj slici. Laseri se u ovim metodama koriste kao izvori koherentnih, svetlosnih talasa, što je osnovni uslov za dobijanje interferencije.

Interferometrijska raspodela svetlosnih snopova (interferogram) snima se u materijalu (foto ploči, termosenzitivnoj ploči ili digitalno), pri čemu se formira difrakciona rešetka. Interferogramom može da se rekonstruiše slika objekta kao rezultat delovanja snopa svetlosti na rešetki. Difrakcioni maksimum prvog reda ima sve karakteristike originalnog snopa svetlosti i iz njega se može u potpunosti rekonstruisati trodimenzionalna slika snimljenog objekta.

Na bazi laserskih tehnika razvile su se interferometrijske dijagnostičke metode kao što su: holografска interferometriјa, spekle interferometriјa, šerografija i moirè interferometriјa.

Holografска interferometriјa - Holografsko snimanje i rekonstrukcija polja talasa su dovoljno precizni da se holografski rekonstruisana polja mogu interferometrijski uporediti, bilo sa poljem talasa rasejanih direktno od objekta koji se snima, bilo sa drugim holografski rekonstruisanim poljem talasa. Prema tome holografска interferometriјa se može definisati kao interferometrijsko poređenje dva ili više polja talasa od kojih je makar jedan holografski rekonstruisan [14,44].

Interferenciona slika se dobija pomoću referentnog zraka i svetlosnog talasa koji dolazi sa objekta [45,46] (sl. 3.5).



Slika 3.5 Šematski prikaz postavke za: a) snimanje (O-ogledala, RS-razdvajač snopa, KS-konkavno sočivo, SU-snop ka objektu, SR- snop referentni, K-kolimacija, H-hologram) [45] i b) rekonstrukciju holograma.

Registrirani snimak (hologram) ne daje konture predmeta, već interferencije koja u svojim svetlim i tamnim linijama sadrži sve informacije o smeru, fazi i amplitudi talasa koji dolaze sa objekta. Ukoliko se hologram ponovo osvetli originalnim referentnim svetlosnim talasom, on rekonstruiše talase objekta koji kao takvi dolaze do čula vida posmatrača. Posmatrač koji gleda hologram vidi verodostojnu trodimenzionalnu sliku objekta [21,47-49] (sl. 3.5b).

Ako je došlo do neke promene na predmetu u intervalu pre eksponiranja, rekonstruisani lik (holografski interferogram) biće prekriven interferencijonim linijama koje opisuju nastale promene. Ova metoda se široko koristi za nedestruktivna ispitivanja, analize deformacija, analizu vibracija i drugo [48-50].

U ispitivanjima u oblasti zaštite kulturnog nasleđa, interferometrijske metode se koriste za otkrivanje površinskih oštećenja, procenu efikasnosti čišćenja umetničkih dela. Na slici 3.6 je prikazan snimak interferometrijske dijagnostike slike Krštenje.



Slika 3.6 Dijagnostika slike Krštenje Isusa, El Greco [24].

Veoma su interesantni rezultati holografskog ispitivanja čišćenja plastificiranih mozaika [51].

Spekle interferometrija je blisko povezana sa principima i primenom holografske interferometrije i može se reći da imaju istu osjetljivost, metodologiju i ograničenja. Razlikuje se od holografske interferometrije u korišćenju drugih sredstava za snimanje i obradu slike. U ovom slučaju se kao medijum za zapis svetlosti rasejane od predmeta i referentnog snopa, koji ide direktno od lasera, koristi CCD kamera. Rezultujući interferogram se memoriše direktno na računaru i ima grubu strukturu mrlja (speckle) koje se mogu razložiti kamerom, ali se pri tome gubi interferentna slika [52-55].

Šerografija je laserska, nedestruktivna, merna metoda, koja je slična holografskoj i spekle interferometriji. Ona omogućava brzo i tačno ukazivanje na unutrašnje nepravilnosti u materijalu i može detektovati veoma male (submikrometarske) promene na površini. Ova metoda, za razliku od holografske i spekle interferometrije, meri gradijent promena koje nastaju na površini, a ne same promene [24]. Sa šerograma direktno mogu da se lociraju defekti koji su doveli do promene gradijenta napona u objektu [45,56].

Moirè interferometrija koristi se za merenje malih deformacija (reda veličine 10-100 μm) čvrstih tela, izazvanih mehaničkim silama, promenama temperature ili drugim promenama u okolini. Mere se deformacije „u ravni“ tj. pomeraji koji su paralelni površini objekta. Ovo su pomeraji iz kojih se određuje napon. Tehnika snima geometrijske promene, ali na osnovu *moire* efekata vrše se merenja elastičnih, viskoznih i plastičnih deformacija kod izotropnih, ortotropnih i anizotropnih materijala i kod mehaničkih, termičkih i dinamičkih opterećenja [40,57,58]. *Moire* tehnika je našla široku primenu i u praćenju promena koje nastaju na objektima i predmetima kulturnog nasleđa [59-61].

3.1.2 Laseri u digitalizaciji kulturnog nasleđa

Pored analitičkih i dijagnostičkih metoda, laseri su našli primenu i u oblasti digitalizacije i trodimenzionalne (3D) vizualizacije predmeta i objekata kulturnog

nasleđa, kao i različitih dokumenata. Digitalno dokumentovanje je danas neizostavno sredstvo u zaštiti predmeta kulturnog nasleđa i ostvaruje se upotrebom savremenih tehnologija koje omogućavaju virtualnu prezentaciju elemenata ili celog objekta i kulturno-istorijskih lokaliteta. Jedna od tih metoda je lasersko skeniranje.

Princip laserskog skeniranja zasniva se na sistemu triangulacije (sistem tri referentne tačke za računanje rastojanja bilo koje tačke na površini), pri čemu se projektuje svetlosna linija ili laserska tačka slabog intenziteta na predmet koji se skenira i nakon toga se pomoću kamere (senzora) snima njegova refleksija nazad u skener. Glava skenera istovremeno meri boju i geometriju, snimajući kamerom refleksiju lasera u svakoj tački koja je ozračena laserom. Stoga svaka tačka ima XYZ kordinate položaja i RGB vrednost boje.

Rezultat 3D skeniranja je 3D arhiva topografije površine objekta koji se snima u kratkom vremenskom periodu. Ova baza podataka ima dobar kvalitet, veliku rezoluciju i tačnost na sub-milimetarskom nivou [17,21,62,63].

3D lasersko skeniranja je jedna od tehnika snimanja koja daje mogućnost, ne samo kvalitetnog dokumentovanja predmeta kulturnog nasleđa, već predstavlja snažnu alatku za posmatranje i predstavljanje predmeta kulturnog nasleđa „sa daljine“, odnosno preko virtuelnih muzeja [64,65]. Na slici 3.7 prikazan je tok i rezultat digitalizacije spomenika Bude iz Kamakure, a- spomenik, b- postavka za 3D skeniranje, c-digitalna mreža tačaka i d- digitalni model.

Virtuelni muzeji se generalno mogu predstaviti na tri načina: u obliku brošura, postavki u muzejima, kao i u muzejima - učionicama. Pomoću određenih tehnika eksponati se mogu povećavati, udaljavati, zaokretati u prostoru, tako da je zainteresovanom korisniku omogućeno da ispituje autentičnost, da proceni bilo kakvu promenu koja postoji na uzorku i drugo [66,67].

Digitalni snimci istorijskih spomenika, objekata i predmeta kulturnog nasleđa, često se koriste za izradu vernih kopija koje se koriste kao muzejski eksponati [68]. Na slici 3.8a - 3.8c je prikazano digitalno snimanje i kopija bronzane skulpture iz 1. veka naše ere, *Krilata Pobeda* iz Breše, Narodni muzej, Santa Čulija u Italiji. Skulptura je izrađena laserskim 3D štampanjem. Na slici 3.8d je pretstavljen 3D laserski skener Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu, tokom 3D skeniranja zgrada stare sodare u Ruskom Krsturu u Srbiji [69].

3.1.3 Laseri i čišćenje predmeta kulturnog nasleđa

Proces konzervacije obuhvata sve mere izvedene na objektu koji pripada kulturnom nasleđu, a koje su preduzete radi saniranja bilo kakvih oštećenja i koje produžavaju vek trajanja dragocenog predmeta, usporavaju njegovo dalje propadanje ili ga štite od različitih vrsta oštećenja. Konzervacija može biti *preventivna* i *kurativna* i podrazumeva više aktivnosti kao što su: specijalno čišćenje, sastavljanje i zaštita od daljeg uništenja. Za svakog konzervatora, osnovno pravilo koje prati njegov rad je čuvanje estetske, istorijske i fizičke celovitosti objekta. Njen cilj je da se na predmetu sprovedu tretmani tako da se njime može pažljivo rukovati i da se može sigurno čuvati ili izložiti bez daljeg rizika od oštećenja [14,26,70-72].

Konzervatori striktno prate etičke standarde koji obuhvataju pravila o minimalnim intervencijama na predmetu i o nedestuktivnom delovanju na predmet. To znači da treba primeniti samo one tretmane koji su apsolutno neophodni i u meri u kojoj je neophodno.

Stoga je najbolji tretman onaj kojim se artefakt ili objekat, što je moguće više, zadržava u originalnom stanju, a koji izaziva najmanje moguće promene na artefaktu.

Konzervatori se takođe pridržavaju pravila korišćenja reverzibilnih metoda, što podrazumeva da se bilo koji materijal koji koriste, može ukloniti bez negativnih efekata na artefakt [73-77]. Bitan deo svakog konzervatorskog tretmana je i dokumentacija. Potrebno je pažljivo zapisivanje i fotografisanje svih tehnoloških informacija koje se javlja tokom konzervacije: opis materijala i metoda koje su korišćene na svakom artefaktu. Ova dokumentacija postaje sastavni deo zbirke i mora biti dostupna konzervatorima koji će dalje raditi na predmetu.

Čišćenje je verovatno najčešće primenjivani konzervacijski tretman na artefakatima. Kod predmeta kulturnog nasleđa ono se najčešće odnosi na uklanjanje nepoželjnih čestica ili slojeva nataloženih na površini koji se sastoje od materijala različitog porekla (organskog ili neorganskog) pomešanog u naslagama (na primer debeli slojevi nečistoća i slojevi zemlje nakupljeni na arheološkim predmetima) ili u slojevima (na primer višestruki zaštitni, metalni, zaprljani i/ili slojevi farbe) na originalnoj podlozi koja je bila izložena vremenskim uslovima i koja je krta. Pored toga, u većini slučajeva granice između slojeva nisu jasno istaknute i zbog toga željeno čišćenje može biti komplikovano i rizično. Stoga čišćenje može da varira od uklanjanja blago nataloženog sloja prašine ili prljavštine, do tvrdo slepljenih slojeva. To nije jednostavan zadatak, jer je u mnogo slučajeva teško odrediti način čišćenja. Bitno je odrediti prioritete kod postavljanja krajnjeg rezultata koji se želi postići. Konzervatori koriste sopstvene procene o stepenu neophodnog čišćenja, što bi trebalo da bude potvrđeno u konsultacijama sa istoričarima i istoričarima umetnosti [78,79].

Tehnike čišćenja se u zavisnosti od zaprljanosti predmeta kreću od običnog čišćenja mekanom četkicom, do pažljivog uklanjanja lakih slojeva pomoću skalpela, korišćenjem sredstava koja potpomažu uklanjanje, kao što su mikroabrazivna sredstva i slično.

Zbog složenosti umetničkih dela, tradicionalne metode čišćenja u velikom broju slučajeva postižu delimičan uspeh u čišćenju. Pored toga, ishod ovih tehniku dosta zavisi od stručnosti konzervatora. Mehaničke metode (npr. abrazivi, skalpel ili mlazno prskanje) ne daju mogućnost potpuno kontrolisanog čišćenja. Sa druge strane, rastvarači mogu da prodrnu u materijal i da izazovu nepovratna oštećenja. Pojedine hemikalije (npr. butanon, dihlorometan, fenol) su veoma agresivne i mogu narušiti zdravlje konzervatora. Pored toga, zbog sve većih efekata zagadenja životne sredine, javlja se potreba za tehnikama koje omogućavaju ekološki prihvatljive procese [18].

Laserske metode čišćenja objekata i predmeta kulturnog nasleđa su postale nezamenjive u rešavanju najrazličitijih konzervatorskih problema. One pokazuju prednosti u odnosu na tradicionalne metode. Osobine laserske svetlosti kao što su monohromatičnost, usmerenost i koherentnost, omogućile su razvoj metoda za čišćenje različitih materijala u kulturnoj baštini, sa visokim stepenom kontrole [15,46, 80-89]. Ovaj metod čišćenja pokazuje veliku selektivnost, preciznost i pouzdanost kod različitih vrsta materijala.

Neke od prednosti laserskog čišćenja su:

- Preciznost - mogu se očistiti veoma male površine i delikatne šare ostaju neoštećene;
- Veličina - veličina snopa se može menjati tako da se on može koristiti za čišćenje kako veoma malih tako i velikih površina;
- Selektivnost - laserski snop jače reaguje sa slojem nečistoće nego sa površinom predmeta;

- Beskontaknosc - veoma oštećene površine mogu se očistiti bez izazivanja daljih oštećenja, jer ne postoji mehanički kontakt sa objektom;
- Kontrola - čišćenje se prekida onog trenutka kada se isključi laser. Nema materijala koji zaostaje, niti produžene reakcije kao što je kod hemijskih metoda;
- Pouzdanost - moderne lasere je lako kontrolisati i upravljati;
- Bezbednost za osoblje - ne koriste se opasne hemikalije. Konzervatorima je jedino potrebno da nose zaštitne naočare i maske za lice;
- Laserima je moguće sprovesti čišćenje različitih vrsta materijala: kamenih površina, keramike, metala, biomaterijala, kao što je na primer slonovača, zatim starih slika, papira i pergamenta [90].

Klasifikacija laserskih metoda može da se napravi prema različitim kriterijumima. Na primer, može se napraviti na osnovu kriterijuma, da li na ozračenom materijalu dolazi do značajnih fizičkih promena ili ne. Obično kod primene lasera u karakterizaciji artefakata ne dolazi do trajnih promena na materijalu, dok se kod procesnih tehnika (čišćenje, sečenje, bušenje, sitnjenje, označavanje i sl.) javlaju nepovratne promene.

Uklanjanje nepoželjnog materijala ozračavanjem površine laserom zasniva se na razlici u absorpciji laserskog zračenja od strane neželenog sloja i osnovnog materijala artefakta. Ova razlika treba da bude tolika da prilikom ozračavanja površine sloj nečistoće apsorbuje lasersku svetlost i usled toga bude odstranjen, dok podloga, nakon uklanjanja sloja nečistoća, što je moguće manje apsorbuje ovu svetlost.

Zavisno od parametara lasera i osobina materijala, debljina uklonjenog sloja materijala može iznositi, od nekoliko desetina nanometara, do nekoliko mikrometara. Povećavanjem fluence lasera i vremena ozračavanja, generalno se povećava i količina uklonjenog materijala [18,19].

Jedan od najvažnijih efekata koji se može javiti na laserski ozračenim površinama, a koji dovodi do izbacivanja materijala, je laserska ablacija (od latinske reči *ablatio* što znači uklanjanje materijala). To je nelinearan proces koji se javlja kada fluanca (energija impulsa po jedinici površine: $F_0 = E/A$) ili u nekim slučajevima, intenzitet (snaga impulsa po jedinici površine: $I_0 = P/A$) laserskog zračenja, pređe prag ablacije koji je karakteristika svakog materijala. Na dijagramu koji predstavlja zavisnost dubine nagrizanja materijala (usled delovanja lasera) od fluence lasera, prag ablacije se određuje fluencem pri kojoj dolazi do naglog porasta dubine nagrizanja.

Osnovni princip laserske ablacije je jednostavan. Kada, pri delovanju lasera velike snage na materijal, fluanca lasera pređe prag ablacije, može da dođe do zagrevanja, topljenja i isparavanja materijala (topla ablacija) ili do raskidanja hemijskih veza i razbijanja materijala na manje delove (hladna ablacija). Izbačeni materijal je mešavina atoma, molekula i jona, koji se kreću velikim brzinama. Budući da materijal napušta zonu reakcije kao mešavina plazme, gase i čvrstih čestica materijala, proces ablacije izgleda kao eksplozivno isparavanje materijala.



Slika 3.7 Digitalizacija spomenika Bude iz Kamakure



Slika 3.8 a,b,c-Skulptura Krilata pobeda iz Breše, Italija, d-zgrada stare sodare, Ruski Krstur, 3D lasersko skeniranje

Jedinstvena karakteristika procesa ablacije je, da je većina apsorbovane energije raspodeljena u materijal koji se izbacuje sa površine, tako da su termička oštećenja u okolini ozračene zone minimalna ili ih nema. Kako većina čvrstih materijala, koji

formiraju nepoželjne slojeve (prljavština, korozioni produkti), dobro apsorbuje svetlost talasne dužine 1054 mm, čišćenje se često može sprovesti pri niskim fluencama ($< 1 \text{ J/cm}^2$) da bi rizik od oštećenja podloge bio najmanji mogući. Dobra apsorpcija energije, dovodi do brzog zagrevanja i potom širenja čestica nečistoća. Lasersko čišćenje je veoma selektivan proces. Ako fluenca zračenja polako raste, onda se deo materijala zagревa, topi i dolazi do isparavanja. Pri višim fluencama, mehanizam uklanjanja postaje složeniji i uključuje formiranje plazme odmah iznad površine, kao i stvaranje udarnih talasa. Ovaj mehanizam je složen i sastoji se iz brojnih termičkih, fotohemiskih i fotomehaničkih procesa. Detaljan opis ovog procesa ablacije biće dat u poglavljju 4.2.

Lasersko čišćenje se koristi u različitim oblastima industrije i medicine. Tako na primer, koristi se u brojnim industrijskim potrebama, kao što su čišćenje poluprovodnika u mikroelektronici, čišćenje boja kod livenja plastike pod pritiskom, čišćenje boja kod održavanja aviona i drugo. Neki laserski tretmani, kao što je, na primer, uklanjanje tetovaža, mogu se uvrstiti u primenu čišćenja [91].

U tabeli 3.1 dat je prikaz lasera i talasnih dužina koje se koriste u konzervaciji.

Tabela 3.1 Pregled lasera najčešće korišćenih u konzervacijskom čišćenju:

Vrsta lasera	Oznaka	Talasna dužina (nm)	Jezgro
Excimer	ArF	193 (UV)	Gas
	KrF	248 (UV)	Gas
	XeCl	308 (UV)	Gas
	XeF	351 (UV)	Gas
Ruby (rubinski)	Cr:Al ₂ O ₃	594 (vidljiva)	Kristal
Neodymium YAG	Nd:YAG	355 (UV) 532 (vidljiva) 1054 (IR)	Kristal
Erbium YAG	Er:YAG	2940 (IR)	Kristal
CO ₂ laser	CO ₂	10500 (IR)	Gas

3.2. Prikaz najznačajnijih istraživanja u svetu i kod nas u ovoj oblasti

Primenu laserskog čišćenja u konzervaciji predmeta i objekata kulturnog nasleđa prvi je predložio J. F. Asmus početkom sedamdesetih godina prošlog veka, kroz niz ispitivanja na kamenim artefaktima prekrivenim nečistoćama [18]. Novi pristup čišćenju nekoliko godina je ostao samo u okvirima eksperimenta, najviše zbog tehnoloških ograničenja laserskih izvora koji su bili dostupni u to vreme: laseri sa malom brzinom ponavljanja impulsa, odsustvom različitih sistema za vođenje snopa svetlosti, veoma malom pouzdanošću za rad na duže vreme i visokom cenom.

Tokom osamdesetih godina, tehnološki nivo laserskih uređaja značajno je usavršen, ali su cene laserskog čišćenja još uvek bile visoke s obzirom na relativno malu produktivnost u poređenju sa tradicionalnim hemijskim i mehaničkim tehnikama čišćenja. Nasuprot nepovoljnim uslovima koje su pratili i opreznost, skepticizam i ravnodušnost većine konzervatorskih udruženja, primena lasera u čišćenju predmeta kulturnog nasleđa se polako razvijala zahvaljujući istražnosti naučnika Asmusa i njegovih kolega [18].

Tokom devedesetih godina prilike su se drastično promenile. Nekoliko istraživačkih centara i institucija za konzervaciju i restauraciju pokrenule su istraživanja usmerena ka razvoju laserskih sistema i metodologija namenjenih čišćenju različitih vrsta materijala. Do 1995. godine naučni rezultati su predstavljeni na pojedinim skupovima i u časopisima vezanim za konzervaciju, bez mogućnosti prave interdisciplinarne diskusije i razmene iskustava u vezi sa ovom temom. Uvođenje međunarodne konferencije LACONA (Laser in the Conservation of Artworks) održane prvi put na Kritu 1995. godine, predstavljalo je veoma važan korak u objedinjavanju do tada postignutih pozitivnih rezultata i proširivanju primene lasera u rešavanju različitih problema u oblasti konzervacije [92]. Ova konferencija je postala osnovna referenca za razvoj i širenje laserskih tehnika na polju konzervacije.

Rezultati ispitivanja laserskog čišćenja kama, metala, slike, papira, pergamenta i drugih materijala, kao i procena efekta zračenja, predstavljeni su kroz zbornike LACONA konferencija koje su do sada održane. Pored ovog skupa, organizovani su i drugi skupovi sa temom primene laserskih tehnika u konzervaciji (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 i druge). Određeni broj radova iz ove oblasti se takođe mogu naći i u zbornicima interdisciplinarnih konferencija kao što su *Science and Technology for the Safeguard of the Cultural Heritage in the Mediterranean Basin* (since 1995), *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, i drugi. Postepeno prihvatanje laserskog čišćenja u naučnim i konzervatorskim krugovima, takođe se manifestuje povećanim brojem istraživanja objavljenih u različitim međunarodnim, naučnim časopisima iz oblasti primenjene fizike, primenjene hemije, kao i u interdisciplinarnim časopisima. Najvažniji rezultat kolektivnih napora naučnih zajednica više zemalja predstavlja prenos laserske tehnologije iz laboratorijskih ispitivanja u svakodnevnu praksu važnih konzervatorskih i restauratorskih institucija.

Ispitivanja su sprovedena na različitim vrstama materijala iz bogate kolekcije muzejskih zbirki, na arhitektonskim spomenicima i slično. Takođe korišćeni su različiti laserski sistemi.

Početna ispitivanja koja je izveo John Asmus sedamdesetih godina prošlog veka u Veneciji, sprovedena su pomoću rubinskog lasera na oštećenim umetničkim delima. Iz ovih ispitivanja došlo se do zaključka da se pomoću impulsnog lasera velike energije, mogu ukloniti tamne naslage sa površine mermerne statue, a da osnovni materijal ostane neoštećen [18,19]. Od tada, prvo su usledila ispitivanja na kamenim površinama impulsnim rubinskim laserom, a za njima i ispitivanja na koži, staklu, freskama i pergamentu. U isto vreme razvijeni su impulsni Nd:YAG laser i ispitivanja su zatim izvođena uglavnom sa njima jer su rezultati ukazivali na efikasnu primenu [93]. Do početka osamdesetih godina, aktivnosti na ovom polju bile su ograničene i sproveđene u laboratorijama u SAD i Italiji.

J. Asmus i G. Calcagno su osamdesetih godina sproveli jedan od prvih projekata laserskog čišćenja. Ovaj projekat se odnosio na vrata katedrale u Kremoni u Italiji, koristeći Nd:YAG laser talasne dužine 1064 nm, normalnog moda (sl. 3.9) [19]. U decenijama koje su sledile, ispitivanja su postala značajnija i sprovedena su i sa drugim vrstama dostupnih lasera, kao što su na primer eksimer laser i laseri na bojama. Druge istraživačke grupe kao što je grupa G. Orial i V. Verges-Belmin iz *Laboratoire de Recherche des monuments Historiques (LRMH)* u Francuskoj, ili grupe Larsona, Kupera

i Emonija iz Centra za konzervaciju, nacionalnog Muzeja u Liverpulu i Lafboro Univerziteta u Engleskoj, umnogome su doprinele razvoju primene Nd:YAG lasera talasne dužine 1064nm u konzervaciji mermernih skulptura, opeke, drveta, metala, krečnjaka i drugih materijala [80, 94]. Kroz projekat LAMA razvijeni su laseri sa optičkim vlaknima za primenu u konzervaciji. Takođe, razvijeni su laseri sa zglobnom rukom (*articulated arm*) koji su pogodni za rukovanje.

U Francuskoj je u periodu 1993-1995. sprovedeno ispitivanje na preko 20 spomenika, među kojima i vrata katedrale *Notr-Dam* u Amienu, katedrale u Kartre, Parizu i drugim gradovima [80,94].

Na osnovu radova ovih i sličnih grupa, razvijeni su komercijalni laseri od strane nekoliko firmi: *Laserblast*, filijala firme *Quantel* u Francuskoj, *Quanta System* i *Lambda Scientifica* u Italiji i *Lynton Lasers* iz Velike Britanije, *Art Innovation* u Holandiji, *MRA* u Španiji, *Military University of Technology* u Poljskoj, *Big Sky Laser Technologies* u SAD i drugi.

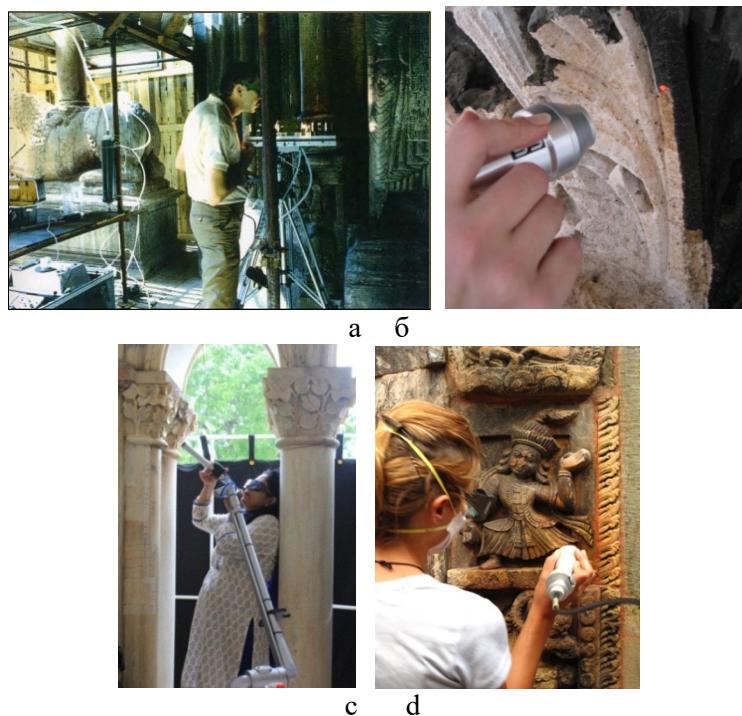
Italijanski naučnici Siano i Salimbeni sproveli su ispitivanja sa Nd:YAG laserom na različitim materijalima. Oni su pokazali važnost optimizacije dužine laserskog impulsa kod čišćenja [96,97]. Na osnovu njihovog rada italijanska kompanija *El.En.* proizvela je komercijalni laserski sistem za čišćenje koji je imao mogućnost emitovanja dužeg laserskog impulsa od onih koji su do tada korišćeni. Ispitivanja sa femtosekundnim laserom sproveli su Barcikowski [98] i Rode [99,100] sa saradnicima, na artefaktima od bronce i bakra i Andreotti [101,102] na slikama. U sva tri slučaja postignuto je veoma efikasno čišćenje sa minimalnim promenama na osnovnom materijalu. Prednost korišćenja lasera sa femtosekundnim trajanjem impulsa je u smanjenom prenosu toplote u osnovni materijal i manjim hemijskim promenama usled kraćeg impulsa lasera.

U Austriji su značajna ispitivanja i primene sprovedeni od strane Nimrihtera i njegove grupe, na katedrali u Beču [103]. Prateći ova ispitivanja, grupa Fotakisa i Zafiropulosa u Fondaciji za ispitivanja i Tehnologiju Grčke (Foundation for Research and Technology – Hellas (FORTH)) na Kritu, počela je da se bavi detaljima mehanizama laserskog čišćenja na različitim materijalima [23,24,26,104-106].

Nikolov je sa saradnicima [84] u svom ispitivanju uklanjanja gljiva sa površine predmeta od keramike, poredio dva režima rada lasera: u Q-switched modu i u slobodnom modu (free running) i zaključio da je za čišćenje efikasniji Q-switched mod lasera. U ispitivanjima su koristili nanosekundni Nd:YAG laser (10 ns), energije do 300 mJ i broja impulsa 5-15. Uspešno čišćenje postignuto je sa fluencom lasera 1,50-1,90 J/cm² pri talasnoj dužini od 1064 nm. Kada je smanjena talasna dužina na 532 nm, fluenca kojom je čišćenje bilo optimalno je 0,40-1,00 J/cm². Opadanje vrednosti fluence autori objašnjavaju većom moći apsorpcijom gljiva svetlosti talasne dužine vidljivog spektra. Za talasnu dužinu 355 nm, našli su, da je optimalna fluenca 0,30-0,50 J/cm².

Ispitivanja na glaziranim keramičkim artefaktima Nd:YAG laserom, sproveo je Gaspar sa svojim saradnicima [86]. U poređenju primenjenih talasnih dužina 1064, 532 i 266 nm, autori su došli do zaključka da se sa svakom od ovih talasnih dužina mogu ukloniti nečistoće bez oštećivanja sloja glazure ili plavog pigmenta koji je bio prisutan, s tim što je pri delovanju jednog impulsa za različite talasne dužine bilo potrebno primeniti različite fluence lasera: za talasnu dužinu 1064 nm prag oštećenja je bio 1,4 J/cm² na čistoj površini, a na zaprljanoj 2,4 J/cm². Kod talasne dužine 532 nm, prag oštećenja bio je 1,5 J/cm² i kod čiste i kod zaprljane površine, a kod talasne dužine 255 nm prag oštećenja bio 0,1 J/cm², takođe i za zaprljanu i za čistu površinu. Ovi autori zaključuju

da, kako je glazura amorfna i silikatnog sastava, ima veliku apsorptivnost prema infracrvenom zračenju, te stoga ona veliki deo primljene energije apsorbuje i dolazi do promena na glazuri usled termičkih efekata. Pokazali su da ovo zračenje pri višim fluencama može proći kroz sloj prljavštine i da interaguje sa glazurom ispod njega. Kao rešenje u vezi sa ovom talasnom dužinom, autori predlažu manje fluence sa većim brojem impulsa. Ove pojave nisu zapažene prilikom čišćenje talasnom dužinom 532 nm, jer glazura ima manju moć apsorpcije vidljive svetlosti (532 nm) od infracrvene svetlosti (1064 nm). Glazura veoma dobro apsorbuje svetlost ultraljubičastog spektra, što je dovelo do pojave oštećenja u obliku kratera i istopina na ozračenim površinama. Autori su takođe ispitivali i uticaj broja primenjenih impulsa na površinu i došli su do zaključka da pri fluencama koje su malo niže od fluenci praga oštećenja, postoji veliki opseg broja impulsa (do 50 impulsa) kojim čišćenje ostaje bezbedno. To je potvrdilo zaključak da se efikasno čišćenje može postići pri manjim fluencama, ali sa većim brojem impulsa.



Slika 3.9 a- Asmus, Italija, Kremona; b, c i d- čišćenje na *Loggia della Mercanzia* u Sieni [95]

Huet [107] je sa saradnicima takođe ispitivao uticaj Nd:YAG lasera na glaziranu keramiku i dobio dobre rezultate primenom zračenja talasne dužine 355 nm. Prilikom delovanja lasera talasne dužine 1064 nm, autori su zapazili žućenje površine i promenu boje, što pripisuju ponovnom taloženju izbačene nečistoće.

Hildenhagen [108] je sa saradnicima pokazao da je za uklanjanje očvrsnutog sloja na srednjovekovnoj grnčariji, pri ozračavanju Q-switched Nd:YAG laserom talasne dužine 1064 nm, potrebna fluence $2,1 \text{ J/cm}^2$. Za glaziranu keramiku iz Rimskog perioda

povrebna je fluenca od $1,5 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu 1064 nm i fluenca $0,7 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu 532 nm. Oni su takođe pokazali da u slučaju srednjovekovne keramike vlaženje površine pospešuje čišćenje i smanjuje fluencu praga čišćenja na $1,5 \text{ J/cm}^2$.

Grupa Hloverakija [109] je najbolje rezultate čišćenja postigla ozračavanjem prethodno vodom nakvašenog keramičkog uzorka, laserskim snopom talasne dužine 1064 nm. Fluence koje su pri tome korištene su između 4 i 8 J/cm^2 .

Barberio i njegovi saradnici [82] su primenjivali Nd:YAG laser talasne dužine 1064 nm, koji je radio na 20 Hz. Postignuti su zadovoljavajući rezultati delovanjem fluence $1,2 \text{ J/cm}^2$ u periodu od sat vremena. Ispitivanjima Rengenskom fotoelektronskom spektroskopijom (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), pokazano je da je sloj nečistoće uklonjen bez oštećenja podloge, i da je fotoluminiscencija kvarca porasla za 95%, što znači da je skoro sva patina uklonjena.

Čišćenje neolitske keramike Nd:YAG laserom talasne dužine 1064 nm i fluencem $2,1 \text{ J/cm}^2$ ozračavanjem u trajanju od 30 minuta, sprovedla je grupa Renzelija i njegovih kolega [110]. Cilj njihovog ispitivanja je bio da se pokaže da laserska ablacija ne otežava datiranje keramičkog uzorka nakon čišćenja. Za datiranje su koristili termoluminiscencijski proces, pre i nakon čišćenja laserom. Ispitivanje je obuhvatilo i praćenje promene temperature na uzorku tokom procesa ozračavanja laserom, pomoću termopara. Pokazano je da temperatura uzorka raste i u prvim minutima ozračavanja dostižući zasićenje na oko 100°C .

Kotam i saradnici [111,112] su ispitivali primenu TEA CO₂ lasera u čišćenju metalnih artefakata. TEA CO₂ laseri se uspešno koriste za uklanjanje organskih materijala i korozije sa površine. Njihova važna osobina prilikom čišćenja metalnih predmeta je to što metali slabo apsorbuju infracrveno zračenje, te ovi laseri pokazuju manji rizik od oštećenja površine. Međutim, sa druge strane su manje efikasni od Nd:YAG lasera prilikom uklanjanja oksidnih slojeva.

Ispitivanja na potamnelim srebrnim nitima sa svilenim jezgrom Q-switched Nd:YAG laserom, sproveo je Li sa saradnicima [113]. Ozračavanje laserom talasne dužine 1064 nm i fluencem $2,7 \text{ J/cm}^2$ nakon pet impulsa, uklonjen je tamni sloj, ali došlo je do topljenja ivica na nitima i spaljivanja svilenog jezgra. Delovanjem snopom talasne dužine 532 nm, pri fluenci $2,5 \text{ J/cm}^2$, nakon 5 impulsa uklonjen je potamneli sloj sa površine niti ali je svileno jezgro bilo sagoreno i delimično prekinuto. Ultraljubičastim snopom svetlosti (266 nm) i fluencem $2,5 \text{ J/cm}^2$ nakon pet impulsa, postignuto je uklanjanje potamnelog sloja bez oštećivanja svilenog jezgra. Infracrveno zračenje ima veći termički efekat od ultraljubičastog zračenja. Pokazali su da efikasnost uklanjanja tamnog sloja raste sa porastom fluence. Takođe je zaključeno da kraće talasne dužine imaju veću efikasnost uklanjanja pri istoj vrednosti fluence. Dakle, interakcija između laserskog snopa i tamnog sloja na površini niti je bolja ukoliko je manja talasna dužina laserske svetlosti, što je verovatno posledica bolje apsorpcije i fotohemiskog razlaganja ultraljubičastih fotona. Utvrđili su da su fluence praga uklanjanja tamnog sloja sa površine srebra oko $0,5 \text{ J/cm}^2$ za talanu dužinu 266 nm lasera, $0,2 \text{ J/cm}^2$ za 532 nm i $0,5 \text{ J/cm}^2$ za 1064 nm.

Slične rezultate dobio je i Sokhan [114] sa saradnicima prilikom ispitivanja laserskog čišćenja artefakata složenog sastava. Kod svilenog uzorka sa metalnim vezom koji je čišćen laserskim snopom talasnih dužina 1064 i 532 nm, primećeno je bolje čišćenje prilikom korišćenja manje talasne dužine pri istoj fluenci ($0,8 \text{ J/cm}^2$).

Ispitivanja pikosekundnim Nd:VAN laserom na metalnim nitima sproveli su Elnagar i njegovi saradnici [115]. Ispitivanja su vršena talasnom dužinom 1064 nm, pri dužini impulsa od 10 ps. Fluence su bile 0,52- 5 J/cm², 5-20 impulsa, na pozlaćenim srebrnim nitima na kožnim rukavicama kralja Čarlsa I. Rezultati su pokazali da se pikosekundni laser može koristiti za potpuno uklanjanje tamnog sloja (patine) sa površine niti, pri korišćenju fluence 1,91 J/cm² i pet impulsa.

Uklanjanje srebro sulfida sa površine posrebrenе mesingane pločice Nd:YAG laserom uspešno su sproveli Degrinji i njegovi saradnici [83]. Pri talasnoj dužini 355 nm, potrebna fluenca bila je 0,08 J/cm² uz 300 impulsa. Ovi parametri nisu bili dovoljni za čišćenje srebrne pločice sa većim slojem nečistoće. U slučaju crvenog satena sa metalnim vezom, za uspešno čišćenje ovim parametrima lasera, bilo je potrebno 3000 impulsa. Kada je korišćena talasna dužina 1064 nm, za uspešno čišćenje je bilo potrebno primeniti veću fluencu 0,35 J/cm² i 900 impulsa. Visoke vrednosti fluence (oko 4,9 J/cm²) kod srebrne pločice mogu dovesti do topljenja metala ili formiranja kratera. Iako je Cooper [80] sa saradnicima preporučio kvašenje površine pre čišćenja, u ovom slučaju kvašenje nije dalo efekata.

Pored ispitivanja na atmosferskim uslovima, ovi istraživači su sproveli i ispitivanja u atmosferi argona i helijuma. Prilikom čišćenja talasnom dužinom 1064 nm, fluencem 1,43 J/cm² i sa 300 impulsa u atmosferi helijuma, u slučaju posrebrenih bakarnih niti kao i u slučaju pozlaćenih srebrnih niti, došlo je do uklanjanja sloja srebra, odnosno zlata sa površine niti.

Korenberg je sa kolegama [116] ispitivao čišćenje bakarnih artefakata Nd:YAG laserom talasne dužine 1064 nm, trajanja impulsa 5–10 ns. Koristili su fluence od 0,24 do 0,9 J/cm². Pri tome, neki uzorci su kvašeni pre čišćenja. Ni u jednom slučaju grupa nije dobila dobre rezultate čišćenja.

Kearns i njegovi saradnici [117] ispitivali su uticaj talasne dužine i mehanizam uklanjanja oksida sa bakarne površine. Ispitivanja su vršena Q-switched Nd:YAG zračenjem pri 1064 nm, 532 nm i 266 nm talasnim dužinama, jednim impulsom i sa povećavanjem fluence. Našli su da se uklanjanje oksida sa cele površine odigrava pri fluencama u opsegu 7,7–9,8 J/cm² za 1064 nm, 5,5–9,8 J/cm² za 532 nm i 2,7–4,2 J/cm² za 266 nm. Primećeno je da se kod ozračavanja talasnim dužinama 1064 nm and 532 nm, pri fluencama višim od fluenci praga čišćenja pojavljuju talasasti prstenovi oko kratera, dok kod talasne dužine 266 nm nema ove pojave, ali se javljaju fragmenti (krhotine) rasute oko kratera. Prema ovim autorima, opisana pojava može ukazivati na to, da se pri talasnim dužinama 1064 i 532 nm proces ablacije odvija delimično usled makroskopskog mehaničkog procesa koji proističe od oblaka plazme pre nego što je posledica interakcije laserskog snopa i površine. Primetili su takođe, da pri fluencama blizu praga čišćenja dolazi do promene boje.

Garbaš i njegovi saradnici ispitivali su čišćenje bronzanih artefakata mikrosekundnim i nanosekundnim Nd:YAG laserom talasne dužine 1064 nm [118]. Potvrđeno je mišljenje da Nd:YAG laser u slobodnom režimu (pri trajanju impulsa 100 μs–1 ms) nisu odgovarajući za čišćenje, dok se u slučaju nanosekundnih impulsa dobijenih u Q-switched režimu dobijaju dobri rezultati.

Ispitivanja na srebrnom i bakarnom novcu Nd:YAG laserom sproveli su Drakaki i njegovi saradnici [119]. Zaključili su da rezultati laserskog čišćenja zavise od vrste korozije i korozionih produkata ili od drugih nasлага na površini novca. Na srebrnom novcu pomoću različitih talasnih dužina mogu se uspešno ukloniti nekoliko različitih

vrsta korozije. Sa druge strane kod bakarnog novca može doći do oštećenja originalnog materijala, praćenog delimičnim uklanjanjem korozionih produkata i naslaga i pojavom oksidacionih produkata.

Q-switched Nd: YAG laser talasne dužine 1064 i 266 nm, trajanja impulsa 5 ns, korišćen je za čišćenje bakarnog novca sa korozijom zelene boje i naslagama zemlje na oksidacionom sloju braon boje. Ozračavanjem talasnog dužinom 1064 nm i fluencama između 0,34–0,58 J/cm² (broj impulsa je povećavan do 23 impulsa), delimično je uklonjen oksidacioni sloj - patina, dok je ozračavanjem talasnog dužinom 266 nm, fluentom 1,5–2,8 J/cm² patina uklonjena samo u tragovima.

Uklanjanje jedinjenja hlora sa površine bakarnog novca Nd:YAG laserom talasne dužine 532 nm, trajanja impulsa 3 ns i fluencama u opsegu 0,5–3,5 J/cm² sproveo je Loruso sa saradnicima [120]. Primećeno je da je pri ovoj talasnoj dužini prisutan termički efekat čak i pri malim fluencama, koji neminovno dovodi do pojave oštećenja. Takođe su pokazali da se delovanjem ultraljubičaste svetlosti mogu uspešno ukloniti jedinjenja hlora nataložena na površini. Ovi rezultati dobijeni su delovanjem KrF lasera (248 nm, dužine impulsa 23 ns) fluentom 0,5 J/cm² i posle 30 impulsa.

Mateo i njegovi saradnici su ispitivali parametre lasera za bezbedno čišćenje mesinga [121]. Koristili su Q-switched Nd:YAG laser talasne dužine 532 nm i trajanja impulsa 5 ns. Ispitivanja su pokazala da su pragovi oštećenja različiti u zavisnosti od vrste sloja koji prekriva površinu mesinga. U slučaju zaštitnog laka na mesinganoj površini prag oštećenja je 2,5 J/cm², u slučaju mastila 2 J/cm², u slučaju dekorativnog laka 1,9 J/cm² i kod oksidnog sloja 1 J/cm².

Drakaki i njegovi saradnici [88] takođe su ispitivali primenu Q-switched Nd:YAG lasera (1064 nm, 5 ns) kod čišćenja posrebrenog rimskog novca. Fluentom 1 J/cm² i jednim impulsom uspešno je uklonjen sloj korozije.

U Srbiji, prva konferencija posvećana ulozi tehnologije i nauke u očuvanju kulturnog nasleđa održana je 2013. godine pod nazivom “Science for Cultural Heritage” u organizaciji Ambasade Italije u Beogradu, Asocijacije italijanskih i srpskih naučnika i istraživača AIS3, Italijanske kooperacije za razvoj, naučnih instituta i instituta iz oblasti nauke i kulture, koji su uključeni u konzervaciju kulturnog nasleđa. Poslednjih godina se više naučnih instituta i fakulteta uključilo u ovu oblast. Zapažen je i veći broj publikovanih radova, od strane autora ove knige, koji se bave primenom lasera u zaštiti kulturnog nasleđa [89,122-128].

Jedna od najpoznatijih laboratorija gde se laser godinama koristi kao instrument za čišćenje skulptura je u Liverpulskom muzeju. Na slici 3.10 prikazan je snimak laboratorije sa opremom za lasersko čišćenje i delimično očišćene skulpture [129].



Slika 3.10 Laboratorija za lasersko čišćenje u Liverpulskom muzeju

Primena lasera u dijagnostici i čišćenju predmeta kulturnog nasleđa ima višegodišnju tradiciju u Centralnom institutu za konzervaciju u Beogradu. Na slici 3.11 su prikazani snimci aktivnosti iz ove oblasti, a- železnički muzej, kapitel, b- čišćenje kamenih blokova u laboratoriji.



Slika 3.11 Snimci u laboratoriji za multidisciplinarna istraživanja u CIKu, Beograd

Evropske ustanove koje poseduju kadrovske potencijale i opremu za projekte iz oblasti primene lasera u čišćenju predmeta kulturnog nasleđa predstavljene su u tabeli 2

Tabela 3.2 Evropske ustanove sa opremom za laserskog čišćenja predmeta kulturnog nasleđa.

Zemlja	Ustanova	Model lasera	Vrsta lasera	Talasna dužina, nm	Dužina pulsa, ns	Snaga, W
Francuska	LPIO, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes	Quantel Brilliant	Nd:YAG	1064, 532, 355	5	5,5
Nemačka	BAM*	BALAClean	Nd:YAG	1064, 532	8	5
Nemačka	BAM*	Lambda-Physik	Excimer	308	10	
Nemačka	BAM*	Spectron SL 852	Nd:YAG	1064, 532, 355, 266	5-10	
Nemačka	BAM*	Spectra Physics	Ti:Sapphire	780	130fs-80ps	
Grčka	FORT Institute	BMI	Nd:YAG	1064, 532, 355, 266	5-7	10
Grčka	FORT Institute	Lambda-Physik	Excimer	248, 193	25, 17	25
Mađarska	Bay Zoltan Institute	Michelangelo 200	Nd:YAG	1064, 532	5	13
Italija	IEQ-CNR	ElEn SmartClean	Nd:YAG	1064	20000	20
Holandija	Art Inovation	LCS	Excimer	248	20	30
Poljska	Acad. of Sciences	Quantel Brilliant	Nd:YAG	1064, 532, 355, 266	5	14

Poljska	Military University of Technology	ReNOVA Laser1	Nd:YAG	1064	5	1,2
Poljska	Military University of Technology	ReNOVA Laser2	Nd:YAG	1064, 532	8	5,5
Poljska	Military University of Technology	ReNOVA Laser5	Nd:YAG	1064, 532, 355, 266, 213	8	8,5
Poljska	Military University of Technology	ReNOVA LasErb 2935	Er:YAG	2940	50000- 200000	4
Portugalija	ISQ	Lambda-Physik	Excimer	248	14	80
Portugalija	Blue Line	Quanta System Palladio	Nd:YAG	1064, 532, 355	12	10
Румунија	INOE 2000	MicroLaser XY	Nd:YAG	1064	10	0,04
Rumunija	INOE 2000	MicroLaser XYZ	Nd:YAG	1064	10	0,04
Španija	Instituto del Patrimonio Historico Espanol	BMI	Nd:YAG	1064	10	
Velika Britanija	NML	LL Phoenix 2+	Nd:YAG	1064, 532, 266	7-10	5
Srbija	Centralni institut za Konzervaciju	Thunder Art Laser, Quanta System	Nd:YAG	1064, 532, 355	<8	

* Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

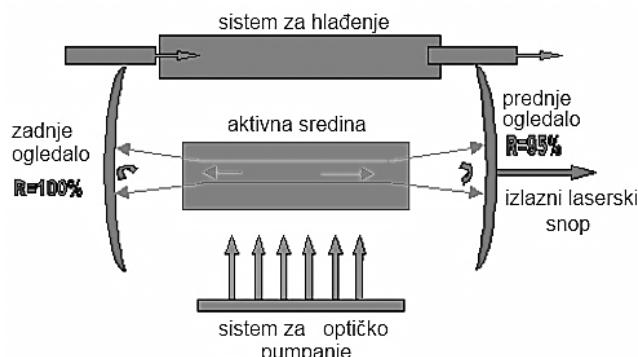
4. LASERI I LASERSKI SISTEMI

4.1. Princip rada lasera

Laseri su u poslednjih pet decenija, postepeno prošli proces razvoja, od teorijskih pretpostavki, do modernih uređaja i postali nezamenljiva oprema naučnih laboratorijskih, industrijskih postrojenja, medicinskih sala, kozmetičkih salona i šou biznisa. Laseri su nezamenljivi deo opreme velikog broja metoda za ispitivanje. Koriste se gasni laseri visoke snage kao što su CO₂ laseri, laseri sa čvrstim telom, poluprovodničke diode, laseri sa diodnim pumpanjem, hemijski laseri, tečni laseri, laseri na bojama, laseri na parama metala, laser na slobodnim elektronima i slično. Razvojem tehnologije, a naročito tehnologije bazirane na poluprovodnicima, laseri su danas postali sastavni deo svakodnevnog života [90,130-136].

Pre sto godina, u svom radu *On the Quantum Theory of Radiation*, Albert Ajnštajn je dao teorijski koncept i predviđao izum masera i lasera. Maser je uređaj koji radi na istom principu kao i laser, ali u drugom frekventnom području. Maser je izvor mikrotalasa, dok je laser izvor elektromagnetskih talasa u ultraljubičastom, infracrvenom i vidljivom delu spektra.

Laserski sistemi su složeni uređaji. Osnovne komponente i princip rada su prikazani na slici 4.1. Laser se sastoji od aktivnog medijuma (radnog tela), uređaja za pumpanje (uređaja za pobuđivanje radnog tela) i optičkog rezonatora (laserska šupljina). Optički rezonator je šupljina ograničena reflektujućim ogledalima koja služi za pojačavanje svetlosti dobijene u procesu stimulisanog zračenja. Pored toga, laseri poseduju i sistem za hlađenje.



Slika 4.1 Šematski prikaz lasera

Stimulisana emisija se može javiti u specijalnim sredinama pri određenim uslovima. Sredine koje mogu da emituju lasersku svetlost se nazivaju aktivne sredine. One imaju atome sa različitim energetskim nivoima na koje mogu da prelaze elektroni. Atom sa dva energetska nivoa E₁ (osnovno stanje) i E₂ (pobuđeno stanje) može, prema Ajnštajnu, da interaguje sa spoljnjim elektromagnetskim zračenjem na tri različita načina (sl. 4.2):

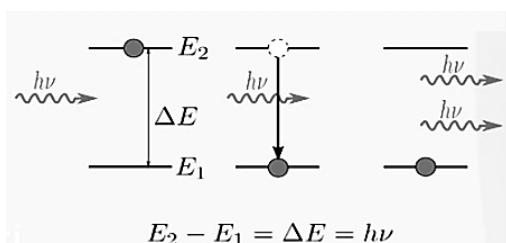
- Apsorpcija kvanta svetlosti uz pobudu atoma sa nižeg energetskog nivoa E_1 na viši E_2 . U ovom procesu, foton energije se apsorbuje iz zračenja;

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

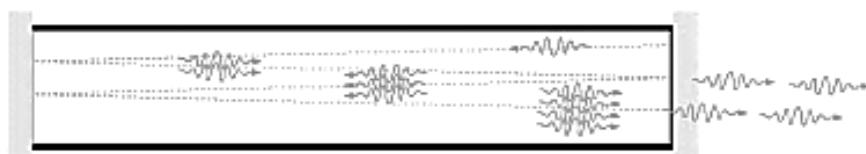
4.1

- Spontana emisija sa nivoa E_2 predstavlja proces depopulacije pobuđenih nivoa, pri čemu se foton energije ΔE emituje posle određenog vremena provedenog na pobuđenom nivou, koje je poznato kao srednje vreme života;

- Stimulisana emisija nastaje kada do depopulacije pobuđenog nivoa E_2 dolazi pod uticajem fotona spoljašnjeg elektromagnetskog polja. Za stimulisaniu, odnosno indukovani emisiji, nužno je postojanje primarnog svetlosnog kvanta čija energija odgovara razlici energija dva nivoa, data u jednačini 4.1



Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation



Slika 4.2 Pojednostavljena šema tri stanja koja se pojavljuju kod laserovanja: spontano zračenje, stimulisano zračenje i pojačavanje svetlosti

Pojava zračenja po principu stimulisane emisije, uslovljena je dovođenjem sistema, aktivne sredine, u stanje *inverzne naseljenosti*, odnosno neophodno je da na gornjem energetskom nivou laserskog prelaza bude više elektrona nego na donjem. Na primer, ukoliko se medijum, čiji je atom sa dva nivoa, nalazi u polju elektromagnetskog zračenja, apsorpcijom i emisijom zračenja moguće je uspostaviti ravnotežu procesa, odnosno moguće je izjednačiti naseljenosti nivoa datog prelaza. Posle toga dati sistem atoma postaje transparentan za posmatrano zračenje. Da bi se postiglo neravnotežno stanje u kome bi bila uspostavljena inverzna naseljenost, neophodno je koristiti spoljašnji izvor energije (fotoni, sudari sa elektronima) koji omogućavaju prebacivanje velikog broja čestica na gornje nivo (pumpanje), pri čemu u procesu učestvuje veći broj aktivnih nivoa (najmanje tri) [130,132,135,137].

Ako se atomi sistema koji je u nepobuđenom stanju izlože svetlosti frekvencije v_{31} , gde je:

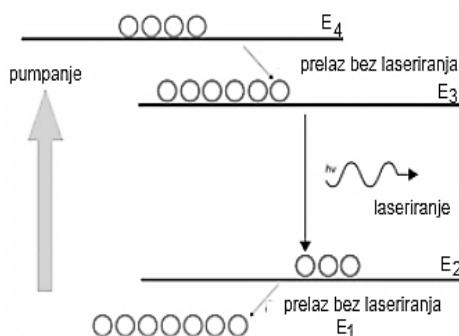
$$E_3 - E_1 = h\nu_{31} \quad 4.2$$

onda se procesom apsorpcije pobuđuju atomi (elektroni) sa osnovnog nivoa (nivo 1) na nivo pobudenog stanja (nivo 3). Ovaj proces se naziva *pumpanje* i ne mora da bude prouzrokovani samo apsorpcijom svetlosti. Postoje i drugi načini pobuđivanja atoma, kao što je električno pražnjenje ili hemijska reakcija. Pumpanjem se na nivou 3 javlja veliki broj elektrona. Elektroni ne mogu dugo ostati u pobuđenom stanju i prelaze sa nivoa 3 na nivo 2, pri čemu emituju energiju. Ovaj proces se naziva *relaksacija* (spontana emisija).

Elektron sa nivoa 2 može preći u osnovno stanje emisijom fotona frekvencije v_{21} (energija $E_2-E_1=h\nu_{21}$). Ako je vreme života nivoa 2 mnogo duže od života nivoa 3, naseljenost nivoa 3 biće približno jednaka 0, dok će se najveći broj elektrona naseliti na nivo 2. Ako je preko polovine elektrona pobuđeno na nivou 2, to će dovesti do pojave inverzne naseljenosti nivoa 2 u odnosu na osnovni nivo. Na taj način stvorena je mogućnost da se uspostavi pojačana emisija fotona frekvencije v_{21} .

Da bi se postigla i održavala inverzna naseljenost nivoa 2, laser mora da se intenzivno pumpa, odnosno da se uloži velika energija, što lasere sa tri nivoa čini nedovoljno efikasnim.

U praksi se najviše koriste laseri sa četiri nivoa (sl. 4.3), kod kojih se elektroni iz osnovnog stanja pobuđuju na nivoe 3 ili 4. Sa nivoa 4 elektroni brzo prelaze na nivo 3 bez zračenja. Na nivou 3 elektroni ostaju duže. Ovaj nivo se još naziva metastabilni nivo.



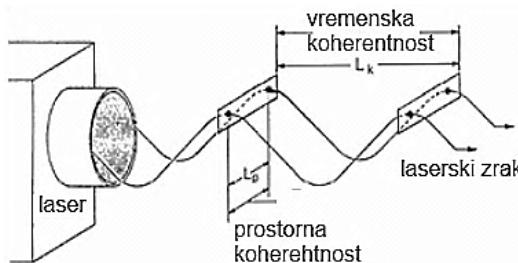
Slika 4.3 Šema stimulisanog zračenja kod laserskog sistema sa četiri energetska nivoa

Sa nivoa 3 dolazi do spontane ili stimulisane emisije pri prelaska na nivo 2, odakle elektroni prelaze u osnovno stanje 1, bez emisije fotona. Inverzna naseljenost ostvaruje se među nivoima 3 i 2. Na ovaj način pojačanje svetlosti kao i sam rad lasera, odvija se na frekvenciji v_{32} ($E_3-E_2=h\nu_{32}$). Za stimulisanu emisiju je bitno naglasiti da ona odvija istovremeno, odnosno u veoma kratkom vremenskom intervalu, da svi emitovani fotoni imaju istu energiju, odnosno talasnu dužinu, da su usmereni i da svi imaju istu fazu oscilovanja.

Dobijeni fotoni podstiču stimulisanu emisiju na onim atomima koji su još uvek u pobuđenom stanju. U takvom procesu javljaju se novi fotoni koji mogu da nastave ovakav proces i kao rezultat se dobija veliki broj fotona koji se emituju u svim smerovima. Samo oni fotoni koji su emitovani u pravcu ogledala rezonatorskog sistema reflektovaće se između ta dva ogledala i biće zarobljeni u rezonatoru. Fotoni, koji više puta prolaze kroz aktivni medijum i izazivaju stimulisano zračenje, u jednom trenutku izlaze kroz

polupropusno ogledalo iz rezonatora i formiraju laserski snop koji se sastoji iz velikog broja koherentnih fotona, što daje veliki intenzitet (sl.4.3) [130,138-141].

Lasersko zračenje je po prirodi elektromagnetsko zračenje, sa specifičnim svojstvima kao što su monohromatičnost, vremenska i prostorna koherencija, usmerenost i polarizacija (sl. 4.4). Sve ove osobine su posledica velike koherencije faza (vremenske i prostorne) fotona koji su međusobno u istoj fazi i šire se u istom pravcu i smeru. Sam naziv laser je akronim od reči *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.



Slika 4.4 Koherencija laserskog zračenja

Laseri mogu da emituju svetlost u impulsnom ili kontinualnom režimu (kontinualni talas-CW, engl. continuous wave). Ako laser emituje svetlost u intervalima dužim od 0,25s, smatra se kontinualnim i obratno. U slučaju pulsirajućih lasera mogu se dobiti dugi i kratki impulsi (u trajanju od mikro (10^{-5}), nano (10^{-9}), pico (10^{-12}) ili femto (10^{-15}) sekundi). Ovo je dodatna karakteristika lasera, budući da se piko i femtosekundni impulsi ne mogu dobiti pomoću klasičnih izvora svetlosti.

Laseri prema načinu rada i vrsti aktivnog medijuma mogu da se svrstaju u četiri kategorije: laseri čvrstog stanja (Ti:safir, Nd:YAG, rubinski, Er:staklo, Er:YAG, Ho:YAG...), tečni (organski i neorganski laseri, tečni laseri sa organskim bojama), gasoviti (He-Ne, Ar, Xe, CO₂, N₂, Kr) i poluprovodni (diodni, elektronski laseri) laseri [130,138-141]. Vrsta aktivnog medijuma određuje osnovna svojstva emitovanog zračenja: frekvenciju, spektralnu poluširinu, snagu, vreme laserovanja i dr.

Interesantni su laseri sa čvrstom aktivnom sredinom, koja može biti kristalna ili amorfna. Takvi su rubinski i Nd:YAG laseri, Er: staklo laseri i drugi. Aktivno sredstvo u rubinskom laseru je Al₂O₃, dopiran jonima hroma (Cr), između čiji energetskih nivoa se dešavaju prelazi. Rubin je obično oblikovan u štapić, čiji su krajevi strogo paralelni. Za pobudu se koristi ksenonska lampa. YAG-laseri kao laserski aktivni materijal koriste litijum-aluminijum-granat, dopiran neodijumom (Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺) sa oznakom YAIG ili najčešće YAG. YAG, ima dobra mehanička svojstva, visoku toplotnu provodljivost i lako se obrađuje. Proizvode se štapići dimenzija 1x15 cm. Za pumpanje se koriste volfram-halogene lampe [139-141].

Tečni laseri kao aktivnu sredinu koriste uglavnom organske boje. One pokazuju veliku prednost, jer dozvoljavaju izmenu koncentracije aktivnih jona, a problemi vezani za defekte uopšte ne postoje. Pored ovoga, one omogućuju jednostavnije hlađenje, nego što je to slučaj sa čvrstim materijalima. Međutim, one imaju malu gustinu i nisku koncentraciju aktivnih jona. Njihova snaga može da se kreće od nekoliko μ W do nekoliko stotina GW [140,141].

Gasni laseri imaju aktivni medijum u gasovitom stanju. Obično se sastoje od cevi ispunjene gasom ili smešom gasova pod određenim pritiskom. Krajevi cevi opremljeni su ogledalima kako bi se formirao rezonator. Pobuđivanje atoma gasa se vrši električnim pražnjenjem kroz gas unutar cevi. Hlađenje se obično obezbeđuje strujanjem vode ili gasa oko cevi sa aktivnom sredinom [130,139]. Najčešće korišteni gasni laseri su: He-Ne laser (Helijum-Neon), argonski laser i CO₂ laser.

Danas se razvijaju i koriste i drugi tipovi lasera, kao što su laseri na slobodnim elektronima. Ovo je nova vrsta lasera kod kojih se elektroni u laseru kreću slobodno (nalaze se u vakuumu) u periodičnom magnetnom polju. Kod tih lasera do procesa stimulisane emisije dolazi usled interakcije elektromagnetskog polja sa elektronima (to je takozvano magnetno kočeće zračenje). Talasna dužina generisanog laserskog zračenja zavisi od karakteristika magnetnog polja i energije elektrona i, u principu, može biti proizvoljna (od IC do UV, pa čak i do rendgenskog područja). Laseri na slobodnim elektronima se mogu podešavati promenom gustine rasporeda magneta, jačine njihovog magnetnog polja i promenom energije elektrona, tako da se mogu napraviti i laseri na slobodnim elektronima koji rade na talasnim dužinama koje su nedostupne klasičnim laserima. Moguće je napraviti i laser sa jako dugačkom laserskom šupljinom, bez ogledala, čiji fotoni onda ne bi trebalo da prolaze mnogo puta duž optičkog puta lasera, već bi prošli samo jedanput. Takav laser se naziva superradijantni laser. Danas je u pokušaju pravljenje superradijantnog lasera na slobodnim elektronima, koji bi radio u spektralnim područjima, u kojima ne postoji ogledala koja bi to zračenje reflektovala; na primer u rendgenskoj oblasti spektra [142].

Laseri se dele u četiri klase u zavisnosti od snage snopa svetlosti. Laseri u klasi 1 i 2, emituju vidljivu svetlost. Oni su bezopasni po okolinu i ljudstvo, ako se direktno ne gleda u snop. U ove klase spadaju različiti diodni laseri ugrađeni u CD plejere, pointere, standardne laboratorijske merne uređaje i slično. U klasu 2a spadaju laseri čija snaga je ispod 1mW. U ovu grupu spadaju uređaji koji se koriste za čitanje bar kodova.

Klasa 3 lasera je podeljena na dve podgrupe. U 3a klasu spadaju laseri čija snaga ne prelazi 5mW. Oni mogu da uzrokuju oštećenja ako se snop fokusira i kao takav dopre do oka, odnosno ako se koriste sabirna sočiva, teleskop, mikroskop i drugo. U klasu 3b spadaju laseri koji imaju od 5-500 mW snage, kada rade u kontinuiranom režimu ili 105 J/m² u impulsnom režimu. Laseri ili laserski sistemi koji imaju snagu veću od 500 mW spadaju u klasu 4 [140,143]. Oni mogu da izazovu trajna oštećenja oka, kože i da izazovu požar. Kod ove klase lasera opasne su i refleksije na ogledalnim i difuznim površinama.

Laseri klase 3b i 4 se koriste uz obavezne mere zaštite opreme i ljudstva.

4.2. Parametri lasera

Delovanja laserske svetlosti na materijale koji su ozračeni i primena lasera u čišćenju predmeta kulturnog nasleđa se opisuju korišćenjem kvantifikacija osobina laserskog snopa, ili kako se često u literaturi nazivaju, parametrima lasera. Najvažniji parametri su:

-Intenzitet snopa, jačina snopa - Jedan od osnovnih parametara u procesu laserskog čišćenja. Predstavlja sumu intenziteta pojedinih fotona koji se emituju, a u talasnoj optici se opisuje kao kvadrat amplitude elektromagnetskog, laserskog zračenja.

-Talasna dužina laserskog zračenja – Laseri, u zavisnosti od aktivnog medijuma, mogu raditi na talasnim dužinama u rasponu od ultraljubičaste, preko vidljive, do infracrvene oblasti spektra (sl.4.5). Snop laserske svetlosti može da sadrži samo jednu (karakterističnu) talasnu dužinu, ili nekoliko talasnih dužina sa linijskim spektrom. Talasna dužina svetlosti lasera određena je količinom energije koju elektron otpušta pri prelazu na niži elektronski nivo. Energija fotona je obrnuto proporcionalna talasnoj dužini zračenja koja nastaje u tom trenutku. Drugim rečima, veća energija fotona daje svetlost kraće talasne dužine.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad 4.3$$

Gde su: E-energija fotona, h-Plankova konstanta, c-brzina širenja svetlosti, λ -talasna dužina.

-Dužina impulsa - vreme trajanja impulsa, odnosno vreme u koje se emituje jedan „paket“ fotona.

Dodavanje različitih elektronskih, optičkih ili elektro-optičkih sistema, između aktivnog medijuma i ogledala rezonatora, a radi promene dužine impulsa, oblika impulsa i energije, kao i uvećanja frekvencije lasera, važno je kod mnogih savremenih primena lasera. U tu svrhu najčešće se u laserskim sistemima koriste različite tehnike. Ovde će biti objašnjena samo tehnika Q-switching, jer je ona primenjena u laserima koji su korišćeni u eksperimentima čiji rezultati su prikazani u ovoj monografiji.

Q-switching je tehnika kojom se u laseru mogu proizvesti impulsi svetlosti ekstremno visoke snage (reda veličine desetine GW, pa i TW), mnogo većeg u odnosu na isti laser koji bi radio u slobodnom režimu.

Q-switching tehnika se ostvaruje postavljanjem Pokelove ćelije unutar rezonatora lasera. Ona predstavlja elektro-optički modulator koji pomoću električnog signala može da se koristiti za kontrolu snage. Pokelova ćelija sadrži kristal koji pokazuje osobine dvojnog prelamanja i može da menja indeks prelamanja proporcionalno snazi električnog polja. Kristal služi kao brzi prekidač.

Najčešće korišćeni nelinearni kristalni materijali su: kalijum di-deuterijum fosfat (DKDP), kalijum titanil-fosfat, beta barijum-borat (BBO), a takođe i litijum – niobat, litijum-tantalat i amonijum dihidrogen –fosfat (ADP). Laserski medijum se pumpa dok je Q-switch podešen da spreči povratak zračenja u aktivni medijum. Ovo dovodi do povećane inverzne naseljenosti, ali još ne dolazi do uspostavljanja rada lasera budući da nema povratnog signala iz rezonatora. Količina energije koja se skuplja u aktivnom medijumu raste kako se medijum pumpa. Kada najveći broj elektrona bude podignut na više nivoe, ova energija dostiže maksimum odnosno postiže se zasićenje. U tom trenutku Q-switch uređaj se brzo otvara, omogućavajući povratak zračenja i početak procesa optičkog pojačavanja kroz stimulisano zračenje, koje se praktično odvija trenutno. Zbog velike količine energije koja je nakupljena u aktivnom medijumu, krajnji rezultat je kratak impuls izlaznog svetlosnog zraka koji može imati veoma veliki intenzitet.

Lasersko zračenje može biti precizno kontrolisano i snop usmerenovan nakon izlaska iz rezonatorske šupljine. Sočiva, prozori i ogledala, imaju značajnu ulogu u obezbeđivanju ove preciznosti. Laseri se mogu smatrati izvorima ravnog talasa, sa konstantnom fazom preko celog preseka snopa. Zbog toga je ugaono širenje laserskog snopa malo i analogno je difrakciji ravnog talasa na kružnom otvoru. Ovo je značajan parametar, jer definiše veličinu preseka laserskog snopa u ravni delovanja na površini objekta.

-Polarizacija: laseri mogu emitovati polarizovanu i nepolarizovanu svetlost. Ova karakteristika bitna je za odredene oblasti primene.

4.3. Vrste lasera u zaštiti kulturnog nasleđa

Razvoj novih lasera je kontinuirani proces, a paleta dostupnih talasnih dužina emitovanog zračenja je sve veća. Na slici 4.5 prikazan je spektar dostupnih laserskih sistema, opseg njihovih talasnih dužina i aktivne sredine, a posebno su označene talasne dužine lasera koji su korišćeni prilikom istraživačkog rada u okviru ove monografije.

Za čišćenje umetničkih i istorijskih predmeta, do sada su korišćeni u najvećoj meri pulsirajući (impulsni) laseri [14,15,18,19,26,80,99,136,144,145].

4.3.1. Nd:YAG laseri

Do pre nekoliko godina, sistemi koji su najviše primenjivani kod čišćenja predmeta od kamena, zasnivali su se na Q-Switching (QS) Nd:YAG laserima, čije je zračenje u osnovnom harmonijskom opsegu (1064 nm) tipičnog trajanja od 8-20 ns i energijom između 0,1-1 J/pulse. Kod ovih lasera postoji i drugi režim laseriranja, tzv. Free Running (FR) impulse od 200-500 μs i daje više energije impulsa do 2 J, ali kako je dokazano, ova oblast impulsne dužine nije efektivna za većinu problema čišćenja. Poslednjih godina predložena je i komercijalizovana novija vrsta Intermediate Pulse Duration (IPD) Nd:YAG lasera. Ovi sistemi su zasnovani na Short Free Running (SFR) i Long Q-Switching (LQS) režimima koji omogućavaju trajanje impulsa između 50 ns-3 μs i 20-120 μs, respektivno, sa istom energijom kao i FR i QS laseri.

Kada se jon neodijuma (Nd^{3+}) dopira u neki kristal, on tada proizvodi najjače zračenje na talasnim dužinama iznad $1\mu\text{m}$. Dva osnovna materijala najčešće korišćena sa ovim laserskim jonom su itrijum-aluminijum-granat (YAG) i staklo. Kada se dopira u YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), Nd:YAG kristal proizvodi svetlost prvenstveno talasne dužine 1064 nm, dok Nd:Glass medijum proizvodi snop talasne dužine u opsegu 1064 nm do 1052 nm, u zavisnosti od vrste korišćenog stakla.

Ovi laseri se mogu pumpati bilo fleš-lampom, bilo drugim laserima (posebno GaAs poluprovodnim diodnim laserima). Nd:YAG kristal ima dobar optički kvalitet i veliku termičku provodljivost, što daje mogućnost obrazovanja pulsirajućeg laserskog izlaza učestanosti do 100 Hz i veliku izlaznu snagu bez lomljenja kristala. Veličina kristala je ograničena na dužinu od oko 0,1 m i prečnik 12 mm, čime je ograničena i snaga i energija izlaznog snopa lasera. Koncentracija dopiranja za Nd:YAG kristal je obično reda 0,725% mase, što odgovara broju od oko $1,4 \cdot 10^{25}$ atoma po kubnom metru. Nd:YAG laseri koji rade u kontinuiranom režimu proizvode snagu do 250 W a u impulsnom režimu energija impulsa je do 1 J/pulse.

Šematski prikaz Nd:YAG lasera dat je na slici 4.6. Sastavljen je od kućišta lasera u kome se nalaze: aktivni medijum, prednje i zadnje ogledalo, polarizator, optička pumpa i dr. Laser može imati dodatne pojačivače, koji su po konstrukciji slični glavi lasera. Osim u osnovnom, može da emituje zračenje sa višim harmonicima. Generator harmonika ima kristale kalijum-di-hidrogen-fosfata (KH_2PO_4) i beta-barijum-borata ($\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$) za dvostruko i trostruko uvećanje frekvencije respektivno. Može da radi u modu dugog

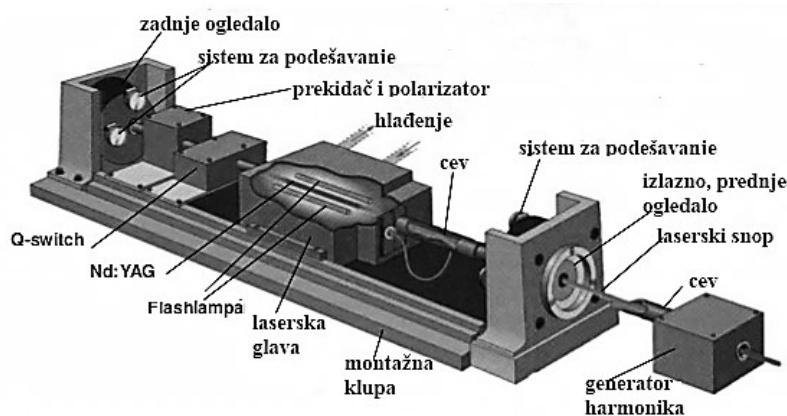
impulsa (long pulse mode) i Q-switch modu. Pulsevi svetlosti kod sistema koji radi u modu dugog impulsa traju skoro 200 μ s sa razmakom između impulsa od 2–4 μ s. Ukupna energija paketa impulsa jednaka je energiji jednog Q-switched impulsa. Tokom rada u Q-switched modu, impulsna širina je manja od 10 ns i optička snaga pika je desetak MW.

Osim glave, laser ima i sistem za napajanje energijom, sistem za hlađenje i kontrolnu jedinicu.

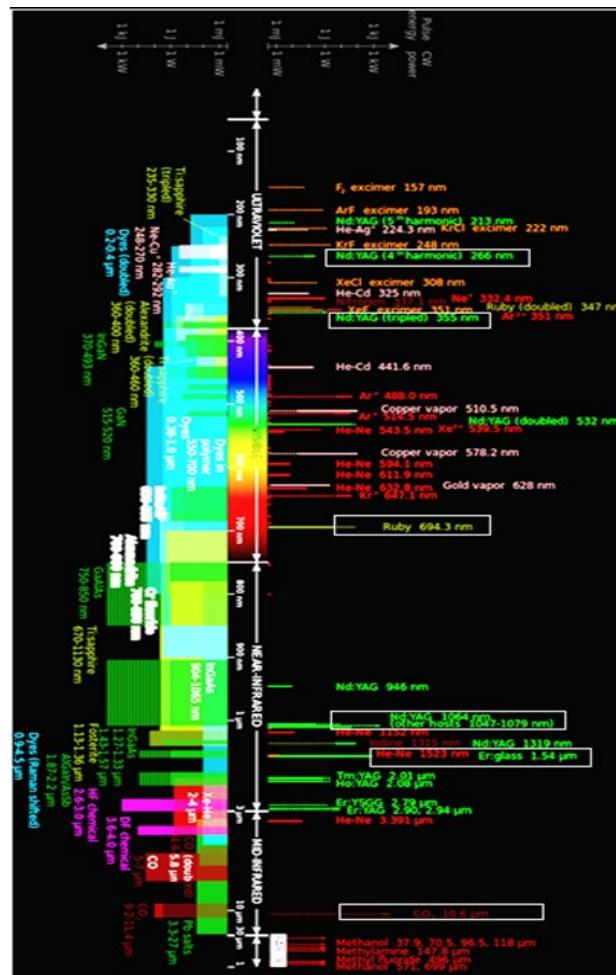
Šematski prikaz energetskih nivoa koji učestvuju u stimulisanoj emisiji je prikazan na slici 4.7. Pobuđeni elektroni, u aktivnom medijumu brzo padaju na $F_{3/2}$ nivo, viši nivo od osnovnog nivoa, gde ostaju relativno duže vreme ($\sim 230 \mu$ s). Najjači prelaz je $F_{3/2} \rightarrow I_{11/2}$ koji otpušta fotone NIR oblasti spektra (1064 nm). Elektroni u $I_{11/2}$ stanju brzo prelaze u osnovno stanje, što čini da njihova naseljenost bude niska. Otuda je lako razviti inverziju naseljenosti za ova uparena stanja. Pored toga postoje i neki drugi prelazi na 1319, 1338, i 945 nm iz istog višeg stanja, ali koji imaju niže pojačanje i viši prag emitovanja. Laseri koji se sastoje samo od aktivnog medijuma i rezonatora emituju impuls laserske svetlosti svaki put kada se fleš-lampom izvrši pobuđivanje [130,139-141].

Atomi neodijuma su slične veličine kao i atomi itrijuma, pa ga oni mogu zameniti u kristalnoj rešetki. Nd:YAG je četvoronivoski laser (laser koji radi na principu četiri nivoa), koji emituje infracrveno zračenje talasne dužine 1064 nm. Ovaj laser se može podesiti za rad na talasnim dužinama od 940, 1120, 1320, i 1440 nm. Snop ovog lasera je moguće usmeriti ka kristalu sa nelinearnim optičkim svojstvima (kao što je litijum triborat LiB_3O_5), čime će se dobiti laserski snop sa fotonima koji imaju dvostruko ili trostruko veću energiju od onih koji su pali na kristal. Tako se dobija talasna dužina od 532 nm, što odgovara zelenoj vidljivoj svetlosti, odnosno talasna dužina od 355 nm, što odgovara ultraljubičastoj svetlosti.

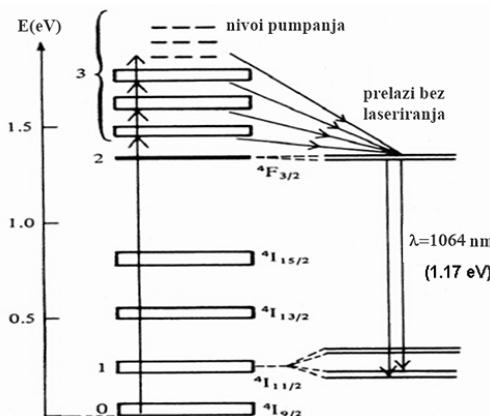
Kristal granata ima veliku toplotnu provodljivost, pa se ovaj laser može upotrebiti za rad u kontinualnom režimu. Mogu se napraviti i slični laseri od drugih materijala, koji sadrže neodijum, na primer itrijum litijum fluorid (YLF), itrijum vanadat (YVO_4) ili staklo. Kod lasera Nd:Glass spektralne linije nisu tako oštре (uske) kao kod Nd:YAG lasera, jer staklo nema pravilnu kristalnu strukturu, pa atomi neodijuma nisu u jednakim okruženjima. Staklo nema tako dobru toplotnu provodnost kao YAG, pa se Nd:Glass laseri moraju koristiti u impulsnom režimu. Sa druge strane, Nd:Glass laseri nemaju ograničenja u dimenzijama, a količina neodijuma u staklu može biti i 30%, pa ovi laseri mogu imati veliku izlaznu snagu. Najveći dosad napravljeni laseri su upravo tipa Nd:Glass. Zbog apsorpcije zračnja Nd:YAG na talasnim dužinama od: 730-750 nm i 790-820 nm, kao pobuda se koristi kriptonska bljeskalica, za razliku od ostalih lasera, gde se radije koristi ksenonska bljeskalica, koja emituje svetlost većeg intenziteta [130,139-141].



Slika 4.6 Šematski prikaz komponenata Nd:YAG lasera [146]



Slika 4.5 Spektri dostupnih laserskih sistema, opseg njihovih talasnih dužina i aktivne sredine [144]



Slika 4.7 Dijagram energetskih nivoa i prelaza Nd:YAG lasera

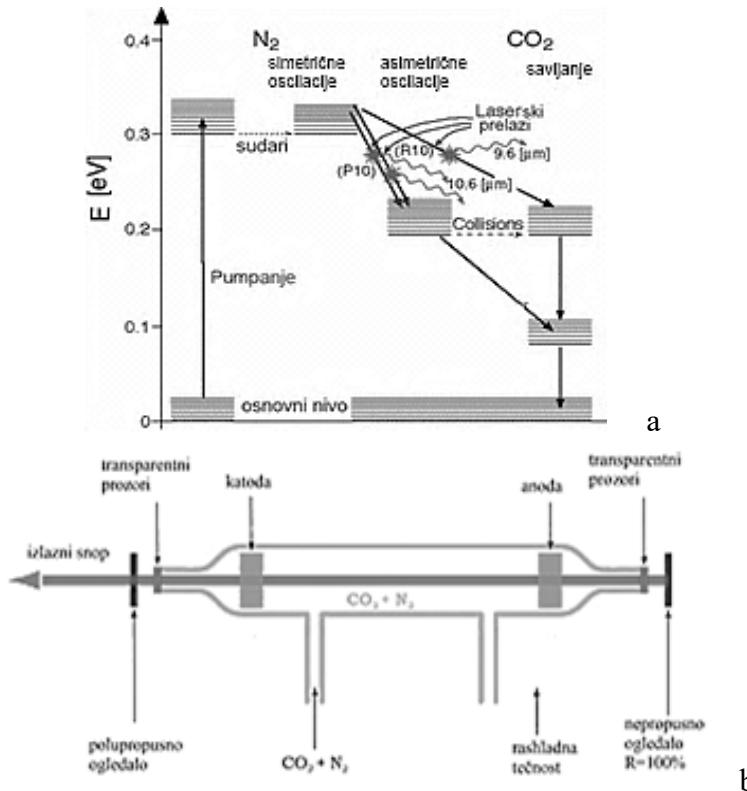
4.3.2 CO₂ laseri

Ugljen-dioksidni laser ili (CO₂ laser) je jedan od najsnažnijih lasera koji ima široku primenu u čišćenju predmeta i objekata kulturnog nasleđa. To je tip gasnog lasera koji kao aktivni medijum koristi molekule ugljen-dioksida. Rad ovog lasera je prvi put demonstriran 1954. godine u Belovim laboratorijama, kada je to učinio Kumar Patela. Jedan je od prvih razvijenih gasnih lasera. Ugljen-dioksidni laser je laser najveće izlazne snage. Vrlo je efikasan: odnos izlazne snage i snage pumpanja može da dostigne vrednosti i do 20%. Tip CO₂ lasera proizvodi svetlosni snop u dalekoj infracrvenoj oblasti sa centralnom talasnom dužinom oko 9,4 i 10,5 mikrometara [130,139-141].

CO₂ laser se sastoji od staklene cevi ispunjene smešom gasova (ugljen-dioksida CO₂, azota N₂ i helijuma He u odnosu 1:4:5). Na krajevima cevi se nalaze dva paralelna ogledala koja reflektuju laserski snop i tako formiraju rezonator. U cevi se nalaze i elektrode na koje je priključen visoki napon (sl. 4.8).

Postoji nekoliko različitih tipova lasera koji koriste CO₂ kao osnovu aktivnog medijuma. Energetski prelazi kod ovih lasera se dobijaju pomoću vibracionih i rotirajućih modova molekula. Vibracioni modovi mogu da budu transverzalni ili longitudinalni. Oscilacije unutar molekula mogu da budu simetrične, asimetrične i savijajuće. Energetski nivoi vibracija, oscilacija i rotacija su kvantizovani i imaju energiju u oblasti infracrvenog zračenja [147].

Visok napon na elektrodama proizvodi plazmeni stub, odnosno mnoštvo brzih elektrona u cevi, koji svojim sudarima predaju energiju molekulima gasa. Molekul azota u pobuđenom vibracijskom stanju ne može predati svoju energiju emisijom fotona jer nema dipolni momenat, a njegove vibracije ne pokazuju vremensku promenu dipolnog momenta. Zbog toga su pobuđena vibracijska stanja azota dugoživeća, odnosno metastabilna. Sudarima, molekul azota predaje energiju molekulima ugljen-dioksida. Energija vibracije molekula azota je gotovo jednaka energiji antisimetričnog istezanja molekula CO₂. Laserski prelaz je između prvog nivoa antisimetričnog istezanja i prvog nivoa simetričnog istezanja ili prvog nivoa savijanja molekula CO₂.



Slika 4.8 Šematski prikaz CO₂ lasera, konstrukcija sa longitudinalnim protokom gasova [147].

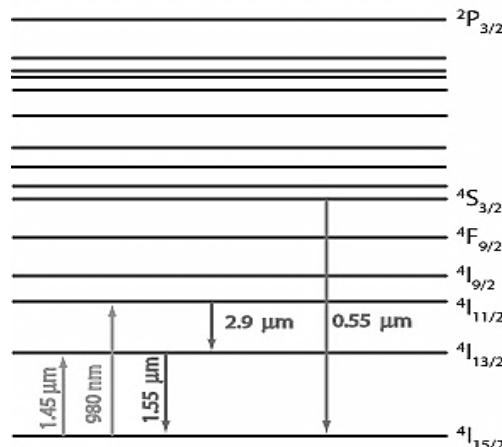
CO₂ laser najčešće emituje zračenje na talasnoj dužini 10,6 μm. Kako vibracijski procesi imaju rotacijske podnivoe, CO₂ laser se zapravo može podesiti za rad i na nižu talasnu dužinu oko 9,4 μm. Može raditi kako u kontinualnom tako i u impulsnom režimu koristeći Q-switching.

Usled dostupne velike izlazne snage (u kombinaciji sa pristupačnom cenom ovog lasera), CO₂ laseri se često koriste u industriji za sečenje, varenje i graviranje. Takođe su veoma primenjivani u hirurgiji zbog toga što molekuli vode (kojih ima najviše u organizmu) apsorbuju svetlost na frekvencijama zračenja ovog lasera. Isto tako, usled postojanja transparentnih prozora za ovu talasnu dužinu u atmosferi, gde je slaba apsorpcija svetlosti ovih frekvencija, CO₂ laseri imaju primenu u vojne svrhe kao tehnike za LIDAR [139-141,148,149].

4.3.3 Er:YAG i Er:staklo laseri

Er:YAG (Er:Y₃Al₅O₁₂) i Erbijumski-staklo laseri spadaju u grupu čvrstotelnih lasera. Er:YAG laser zrači na talasnoj dužini $\lambda=2940$ nm, a Er:staklo na $\lambda = 1540$ nm. Er:staklo laseri su jeftiniji i najčešće se koriste za čišćenje osetljivih umetničkih dela, kao što su štafelajne slike, dok se Er:YAG laseri najčešće koriste u medicini. Er:staklo poznavati su od 1955. godine kada su Snitcer i Wudkok dobili lasersko zračenje dopiranjem Er³⁺ jona u silikatno staklo dopirano jonom iterbijuma Yb³⁺ [150-152]. Ubrzo je pažnja

usmerena na dobijanje svetlosnog snopa odgovarajućeg spektralnog opsega ($\lambda = 1540$ nm) koji je bio bezbedan za oči i mogao se lako detektovati, a takođe ima dobar prenos kroz atmosferu. Opseg njegovog zračenja odgovara opsegu apsorpcije staklastog tela ljudskog oka, pri čemu se dosta umanjuje količina laserskog zračenja koja dospe na osjetljivo tkivo mrežnjače oka. Zbog toga je ovaj laser veoma pogodan kod primena gde je potreban otvoren snop lasera. Ovo obuhvata primenu kod merača razdaljine, pokazivača meta i lidara (optički merni instrument). Međutim, pokazalo se da je razvoj efektivnih erbijumskih lasera mnogo komplikovaniji u odnosu na neodijumske lasere, pa su, neko vreme, ispitivanja u ovoj oblasti sprovedena samo u uskom krugu naučnika. Na slici 4.9 uprošćeno su prikazana energetska stanja i prelazi do kojih dolazi u erbijumskom aktivnom medijumu prilikom pobuđivanja. Er^{3+} ion se posmatra kao trinivoski sistem u smislu dejstva lasera, podrazumevajući da se laserski prelazi odvijaju između pobuđenog stanja i osnovnog stanja jona. Ovi sistemi obično imaju visok prag energije zbog zahteva za pobuđivanjem više od polovine jona iz osnovnog stanja. Ovo je mnogo komplikovaniji proces nego kod četvoro nivoskog neodijumskog lasera [141,150-153].



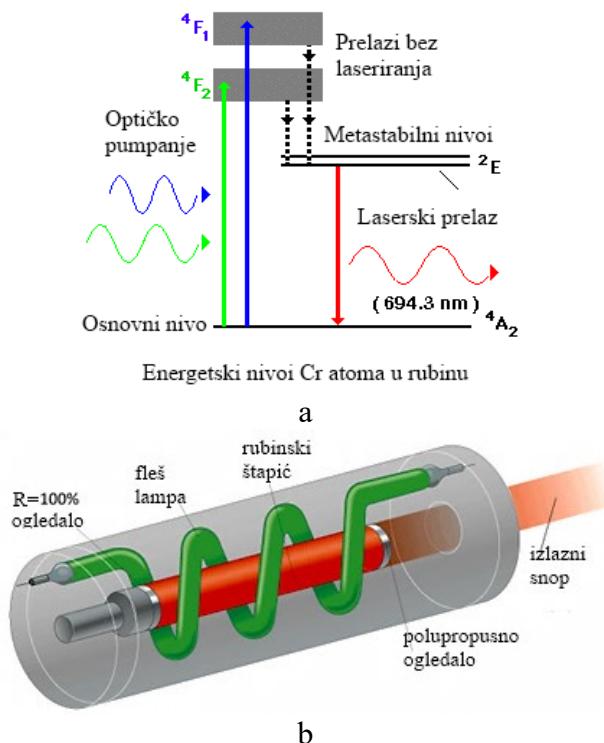
Slika 4.9 Energetska stanja i prelazi u erbijumskom aktivnom medijumu [154].

Efekat laserskog zračenja kod Er^{3+} se postiže rezonantnim prelazom $^4\text{I}_{13/2}-^4\text{I}_{15/2}$. Zračenje sa viših stanja je praktično potpuno zaustavljeno procesom višefotonske relaksacije pri kojoj nema emitovanja zračenja. Zbog toga, za razliku od kristala ovde postoji samo jedan prelaz, koji odgovara laserskom zračenju Er^{3+} jona u kombinaciji sa stakлом.

Ovi laseri su pogodni za upotrebu u medicini, gde je potreba za bezbednost očiju teško izvodljiva ili pri smanjenju ili sprečavanju vidljivih promena na koži. Od nedavno koriste se i u sistemu optičkih telekomunikacija u optičkim vlaknima umesto EDFA pojačavača (eng. Erbium Doped Fibre Amplifier-optički pojačavači bazirani na dopiranim vlaknima koji obezbeđuju pojačanje za talasne dužine).

4.3.4. Rubinski laser

Rubinski laser je prvi laser koji je proizveo Teodor Majman, 1950. godine [130,139,150,155,156]. Radi u impulsnom režimu na talasnoj dužini 594,3 nm. Aktivna sredina rubinskog lasera sastoji se od kristala safira dopiranog jonom hroma ($\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$) uobičajene koncentracije 0,05% mase. Pri ovoj koncentraciji prisutno je oko 1025 jona Cr po metru kubnom. Obično se pumpanje ovog lasera postiže fleš-lampom sa trajanjem impulsa u opsegu od delića milisekundi do nekoliko milisekundi (sl. 4.10a i 4.10b). Laser takođe može imati sistem za Q-switching. Rubinski laser je tronivoski laser, za razliku od Nd:YAG koji je četvoronivoski i zbog toga je njegov prag pumpanja viši nego kod Nd:YAG lasera. Međutim, rubinski laser ima izuzetno dugo vreme života na pobuđenom nivou (oko 3 ms) što mu daje mogućnost skladištenja neuobičajeno velike količine energije. Moguće je dobiti energiju impulsa oko 100 J, iako je učestanost mala (1-2 impulsa po sekundi) što ograničava srednju snagu.



Slika 4.10: Šematski prikaz rubinskog lasera [155,156]

Karakter zračenja u tesnoj je vezi sa snagom pobuđivanja. Kada je snaga pobude mala, impulsi sadrže mnogo kratkih pikova trajanja $1 \mu\text{s}$ koji su međusobno odvojeni intervalima od 5 do 10 μs . Sa povećanjem snage pobude, rastojanje među pikovima se smanjuje. Amplituda pikova pri tome raste. Rubinski kristal je snažan i dugotrajan, ima dobru termičku provodljivost i hemijski je stabilan. Rubinski kristali, od kojih se sekuliraju laserski štapići, mogu prirodno imati veoma visok optički kvalitet [130,139].

Rubinski laserski štapići se proizvode u prečniku do 30 mm i dužini do 0,2 m. Rubinski štapić, koji je aktivna sredina, obično se smešta u duplo eliptično kućište, koje

služi i kao reflektor, sa dve linearne fleš-lampe (lampe bleštalice u fokusu elipse) i to pretežno ksenonske u funkciji izvora za pumpanje. Ogledala su izvan cevi, mogu biti ravna ili blago konkavna. Zbog velike energije pumpanja koja je potrebna kod ovog lasera, u sistemu postoji voda za hlađenje u oblasti kućišta da bi se prekomerna toplota uklonila od jezgra. Kako je voda propusna za talasne dužine svetlosti koja se koristi za pumpanje, ona malo utiče na smanjenje fluksa koji potiče od fleš-lampe.

Jedna od najvažnijih primena rubinskih lasera je holografija. Zbog velike energije njegovog impulsa i odgovarajuće koherentne dužine, rubinski laseri velike snage se mogu koristiti za snimanje holograma na predmetima velikih dimenzija. Takođe se koriste za merenje karakteristika plazme kao što su gustina energije i temperatura, pomoću holografske interferometrije.

Rubinski laser je korišćen u eksperimentima, s ciljem da se odredi prag oštećenja različitih materijala, koji mogu biti izloženi njegovim zracima, jer se veoma često ovaj laser koristi u dijagnostičkim metodama. Ako iz različitih okolnosti tokom dijagnostike, nastane fokusiranje laserskog snopa, može da se izazove oštećenje opreme ili ispitivanog uzorka.

5. METODE ISPITIVANJA EFEKATA DELOVANJA LASERSKOG ZRAČENJA NA POVRŠINU MATERIJALA

5.1 Optička Mikroskopija

Pored vizuelnog ispitivanja, optička mikroskopija je metoda sa najdužom tradicijom u ispitivanju predmeta kulturnog nasleđa. Postoji nekoliko vrsta optičkih (svetlosnih) mikroskopa: mikroskop sa svetlim vidnim poljem, sa tamnim vidnim poljem, fluorescentni, fazno-kontrastni mikroskop, polarizacioni i drugi. Svetlosni mikroskop sastoji se najmanje od dva sistema sočiva: *objektiva* koji povećava sliku uzorka, kao i *okulara* koji povećava sliku dobijenu od objektiva. Kao izvor svetlosti u mikroskopu koristi se vidljivi deo spektra elektromagnetnog zračenja, koji može biti -prirodna ili veštačka svetlost. Mikroskopi koji se danas koriste, mogu biti analogni, klasični ili digitalni, sa ukupnim uvećanjima koja mogu biti i nekoliko hiljada. Savremeni digitalni mikroskopi imaju kamere sa kojima se snima digitalna fotografija i direktno prenosi na računar. Postoje specijalno razvijeni softverski paketi za upravljanje, snimanje i obradu digitalne slike.

Postoje i druge vrste mikroskopa. Danas se pored optičkog koriste i mikroskopi sa ultravioletnom svetlošću, rendgenski, elektronski, protonski i drugi.

Pored laboratorijskog, optičkog mikroskopa, razvijeni su i prenosivi USB mikroskopi. Ovo su digitalni mikroskopi koji se povezuju sa računarom preko USB priključka. U suštini, to su web kamere, opremljene makro sočivima velike snage i LED diodama kao izvorima svetlosti postavljenim uz sočiva. Kako je kamera povezana direktno sa računarom, nije potreban okular, jer se slika posmatra na monitoru. Ovi mikroskopi mogu postići uglavnom uvećanja do oko 400 puta.

Optička mikroskopija u ispitivanju rezultata delovanja lasera na površinu materijala veoma je značajna. Koristi se u cilju ispitivanja mikrostrukturnih i mikromorfoloških karakteristika površine uzorka tretiranih laserskom svetlošću (stanja pre i nakon laserskog delovanja), što je osnova za procene efikasnosti i bezbednosti primene lasera u čišćenju predmeta kulturnog nasleđa.

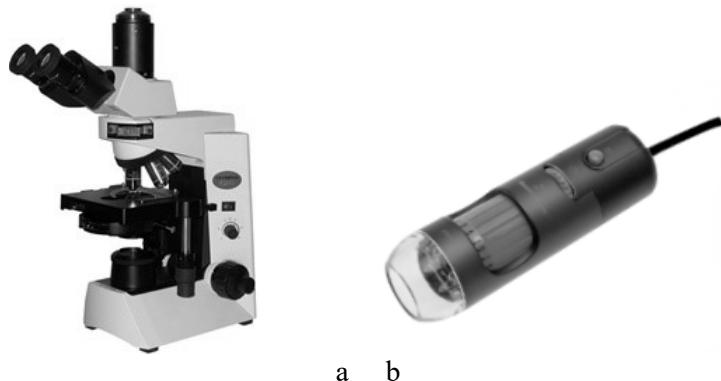
Optički mikroskopi korišćeni u ispitivanju efekata delovanja laserskog zračenja na materijalima u ovoj monografiji su:

1. Optički mikroskop, Olympus CX41 (sl. 5.1a)
2. Optički mikroskop, Confocal microscopy Zeiss AX10.
3. Optički USB Digital Microscope, Edmund Optics, uvećanje 10x – 200x, progressive scan CMOS senzor, 6 LEDs i radno rastojanje 8.5-112.0 mm (sl. 5.1b).

5.2 SEM i EDX

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je vrsta elektronske mikroskopije, koja daje sliku uzorka na mikrometarskom ili nanometarskom nivou, skenirajući uzorak fokusiranim snopom elektrona. Elektronski mikroskopi postoje u dva osnovna oblika: transmisioni elektronski mikroskop (TEM) i skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Transmisioni i skenirajući elektronski mikroskopi su slični po tome što oba imaju snop

elektrona, ali za stvaranje slike koriste različite mehanizme. TEM oblikuje sliku pomoću elektrona koji prolaze kroz preparat. SEM skenira površinu preparata, te sliku oblikuje snimajući elektrone koji se odbijaju od spoljašnje površine preparata. Ispitivanje se može vršiti bilo direktnim posmatranjem uzorka na ekranu, bilo proučavanjem digitalnih zapisa. Skenirajući elektronski mikroskopi koji se danas koriste mogu dostići uvećanja i preko 100.000 puta, sa rezolucijom od 1 nm.



Slika 5.1 a- Optički mikroskop Olympus CX41 i b-optički USB mikroskop

Osnovni elementi elektronskih mikroskopa su: izvor elektrona, odnosno elektronski top, zatim sistem specijalnih elektronskih sočiva za fokusiranje i usmeravanje snopa na uzorak, kao i detektori signala. Kao izvor elektrona (elektronski top) kod skenirajućih elektronskih mikroskopa, najčešće se koriste volframsko vlakno i kristal lantan heksaborida LaB₆.

Usled interakcije snopa primarnih elektrona, usmerenih na površinu uzorka koji se ispituje, dolazi do emitovanja različitih čestica ili talasa sa površine materijala: sekundarni elektroni, povratno-rasuti (back-scattered) elektroni, rendgensko zračenje (X-zraci) i fotoni vidljive svetlosti (katodoluminiscencija-CL). Ožeovi elektroni (Auger electrons) i *back-scattered* elektroni se koriste za dobijanje informacije o dubini ispitivanog materijala. Sekundarni elektroni nose informacije o morfologiji i topografiji materijala, dok se X-zraci koriste prilikom karakterizacije hemijskog sastava površine, jer su karakteristični za svaki element. Emitovani Ožeovi elektroni koriste se za određivanje atomskog sastava površine. Sekundarni elektroni potiču sa dubine od nekoliko nm dok povratno-rasuti elektroni sa dubine od 1-3 µm.

Rasejane čestice se detektuju karakterističnim detektorima: pored detektora za sekundarne elektrone i povratno-rasute elektrone kojima su opremljeni gotovo svi elektronski mikroskopi, u sistem se mogu nadograditi još i energetsko-disperzivni spektrometar (EDX), kao i detektor za katodoluminiscenciju (CL), talasno-disperzivni spektrometar (WDS) i drugi.

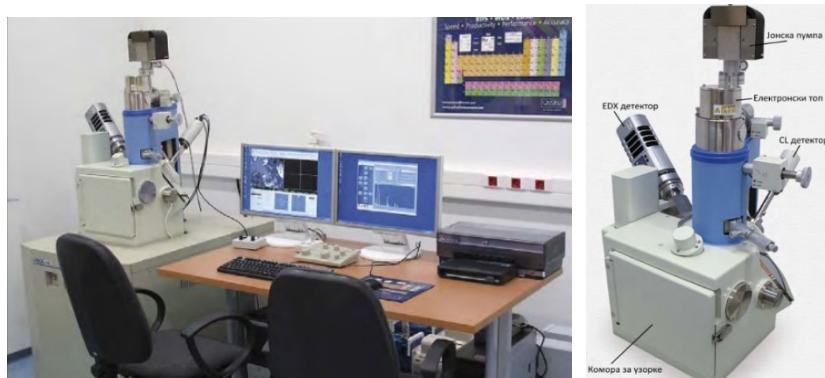
Kako se analiza materijala vrši elektronskim snopom, potrebno je da ispitivani materijal bude provodan, da ne bi došlo do nagomilavanja nanelektrisanja i zagrevanja uzorka. Većina materijala slabo provodi ili ne provodi struju, te je potrebna priprema uzorka koja se sastoji u naparavanju, odnosno prekrivanju uzorka tankim slojem (15-25 nm) elektroprovodnog materijala (najčešće zlata ili ugljenika).

Elektronski mikroskopi su često povezani sa dodacima za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili elektrona izbijenih iz atoma materijala, čime se istovremeno sa posmatranjem uzorka, može analizirati i njegov hemijski sastav. Kod ispitivanja interakcije laserske svetlosti sa uzorkom, SEM analize su od velikog značaja, jer daju informacije o mikromorfološkom stanju površine pre i nakon delovanja lasera.

Energetski disperzivna spektroskopija je metoda elementarne analize sastava uzorka. Označava se kao EDS, EDX ili EDAX. Obično se koristi uz skenirajuću elektronsku mikroskopiju. EDX analizom dolazi se do podataka o hemijskom sastavu i do informacija o promeni sastava ozračenih zona. EDS se zasniva na pobuđivanju X – zračenja u uzorku usled interakcije sa izvorom visoko energetskih nanelektrisanih čestica, elektrona ili protona. Karakterizacija je moguća zahvaljujući činjenici da atomi svakog elementa imaju jedinstvenu strukturu i jedinstveni spektar X – zračenja. Bombardovanjem uzorka visoko energetskim snopom, dolazi do pobuđivanja i izbacivanja elektrona iz nekog od unutrašnjih energetskih nivoa, pri čemu ostaje upražnjeno mesto koje se popunjava elektronom iz nekog od viših energetskih nivoa.

Prilikom prelaska elektrona iz višeg u niži energetski nivo, emitiše se diskretna količina energije koja je jednaka razlici u energijama ta dva nivoa, odnosno X – foton. Broj i energija X – zraka emitovanih iz uzorka se meri energetski disperzivnim spektrometrom. Intenzitet X – zračenja se određuje brojanjem fotona, uz tačnost u nivou statističke greške. Detektor pretvara energiju X – zračenja u naponski (električni) signal, koji se zatim šalje u impulsni processor, gde se meri jačina signala i prenosi do analizatora. Najzastupljeniji detektor je Si(Li), koji se hlađi tečnim azotom [156-158].

SEM uređaji koji su korišćeni za ispitivanja u okviru istraživanja su JEOL JSM-6610LV (sl. 5.2) i JEOL JSM-6390LV skenirajući elektronski mikroskopi.



Slika 5.2 SEM model: JEOL JSM-6610LV

5.3 LIBS

U istraživanjima u okviru ove monografije korišćen je *homemade* nekomercijalni LIBS sistem razvijen u Centru za Fotoniku, Instituta za Fiziku u Beogradu. Ovaj sistem se sastoji od Er:Glass laserskog snopa, koji radi u transverzalnom modu TEM₀₁. Upadni ugao laserskog snopa je 90° na površinu uzorka. Karakteristike laserskog snopa su: talasna dužina 1540 nm, trajanje impulsa 44 ns i repeticija 0,5 Hz. Pored lasera korišćeni LIBS sistem sadrži optički sistem za fokusiranje laserskog snopa i spektrometar. Zračenje

plazme snimano je pomoću spektrometra sa optičkim vlaknom prečnika jezgra 600 mm. Drugi kraj vlakna povezan je sa CCD spektrometrom (HR2000CG, Ocean Optics) koji pokriva spektralni opseg od 200 do 1100 nm sa rezolucijom od 1nm.

Pomoću NIST Atomic Spectra Database [27-32,159], baze podataka spektroskopskih karakteristika elemenata, definisani su karakteristični pikovi dobijenih spektara.

5.4 XRF

Rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF, engl. X-ray fluorescence spectrometry) je nedestruktivna analitička tehnika za određivanje hemijskog sastava materijala. Zasniva se na prethodnom pobudivanju elektrona unutrašnjih ljudskih primarnim X-zračenjem, zatim na detekciji i analizi karakterističnih, sekundarnih X-zraka, emitovanih sa (iz) materijala (fluorescentno zračenje) preraspodelom elektrona spoljnih ljudskih. Kvadratni koren karakterističnih linija sekundarnih X-zraka linearno je zavisao od atomskog broja elementa koji ih emituje. Svaki atom kome se preda određena količina energije, iz unutrašnjih ljudskih atoma emituje zračenje (fotone X-zraka) karakteristične energije ili talasne dužine, što daje mogućnost prepoznavanja elemenata koji su prisutni u materijalu [33,160].

Osnovni elementi XRF sektrometara su: rendgenska cev kao izvor X-zraka, zatim nosač uzorka, kolimator (sistem za dobijanje paralelnog snopa čestica ili svetlosti iz divergentnog snopa), kao i analizatorski kristal (rendgenski spektrometar) i sistem za detekciju (scintilacioni brojač). Po instrumentalnom konceptu, ova metoda predstavlja kombinaciju rendgenske difrakcije i fluorescencije.

Primarni X-zraci se usmeravaju na ispitivani materijal u kome izazivaju emisiju karakterističnih X-zraka (fluorescenciju) i posle prolaska kroz (primarni) kolimator dolaze do difrakcionog kristala koji omogućava refleksiju samo jedne talasne dužine X-zraka na zadatom uglu (u skladu sa Bragovim zakonom) i dospevaju do detektora (gasni i scintilacioni brojač), koji registruje intenzitet zračenja. U toku merenja, difrakcioni kristal rotira u istom smeru kao i detektor, ali sa polovinom njegove ugaone brzine, što omogućava dobijanje emisionog spektra sekundarnih X-zraka ispitivanog materijala.

Po instrumentalnom konceptu, ova metoda predstavlja kombinaciju rendgenske difrakcije i fluorescencije. Kao izvori zračenja koriste se rendgenske cevi ili radioaktivni izvori. Ovom metodom se mogu odrediti elementi u opsegu od natrijuma Na (atomski broj Z=12) do uranijuma U (Z=92), a uzorci koji se ispituju mogu biti u čvrstom i tečnom stanju i u obliku praha. Pored laboratorijskih instrumenata, u upotrebi su i prenosivi XRF uređaji. Ovi uređaji su posebno pogodni za primenu u analizi predmeta i objekata kulturnog nasledja, bez obzira na veličinu i oblik ovih predmeta i mesto na kome se oni nalaze. Pripremanje uzorka kod ove tehnike je minimalno zahtevno.

XRF instrument korišćen u istraživanjima predstavljenim u okviru ove monografije, je ARL TM PERFORM'X Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Switzerland) sa rendgenskom cevi od 4.2 kW Rh, kojim se mogu detektovati elementi od Be do Am. Kristali koji se u njemu koriste su: AX03, AX09, AX16C, PET, Ge111, LiF200 i LiF220. Za kvalitativnu analizu, snimanje spektara i obradu podataka korišćen je softverski program Thermo Scientific TM OXSAS, dok je za kvantitativnu analizu podataka korišćen ARL software program UniQuant.

Portabl uređaj koji je takođe korišćen je model: XL 3t 900He, Thermo Fisher SCIENTIFIC, sa standardnim analitičkim opsegom od (>25 elemenata od S do U). Može detektovati i elemente kao što su Mg, Al, Si, i P pomoću helijuma).



Slika 5.3 XRF uređaj XL 3t 900He, Thermo Fisher SCIENTIFIC [160]

5.5 XRD

Difrakcija X zraka (XRD, eng. X-ray diffraction) je nedestruktivna analitička tehnika za ispitivanje kristalnih struktura, koja koristi difrakcionu sliku dobijenu rasejanjem X-zračenja na ispitivanom uzorku. Difraktogram predstavlja raspodelu intenziteta rasejanog rendgenskog zračenja, u funkciji ugla rasejavanja, 2θ .

Rendgenski zraci interaguju sa elektronskim omotačem atoma. XRD je metoda za analizu usrednjene strukture materijala, sa uređenjem velikog opsega [161]. Difrakcija X-zraka zasniva se na konstruktivnoj interferenciji monohromatskih X-zraka i kristalnog uzorka. X-zraci se dobijaju pomoću katodne cevi, filtriranjem se dobija monohromatsko zračenje, kolimacijom se koncentrišu i usmeravaju ka uzorku. Interakcija upadnog zračenja sa uzorkom dovodi do konstruktivne interferencije, kada se zadovolji Bragov zakon (Bragg's law) koji povezuje talasnu dužinu elektromagnetskog zračenja sa uglom difrakcije i međuravanskim rastojanjem u kristalnom uzorku. Pri konstruktivnoj interferenciji pojavljuje se intenzivan pik, koji se snima detektorom i konvertuje dalje u signal za predstavljanje na monitoru.

Ovom metodom moguće je odrediti fazni sastav uzorka, odnosno udele amorfne i kristalne faze, veličine kristala, faznih transformacija, kristalnu strukturu i drugo. Na Slici 5.4 prikazan je XRD uređaj marke PHILIPS PW 1710 kakav je korišćen u ispitivanjima u okviru ovih istraživanja.

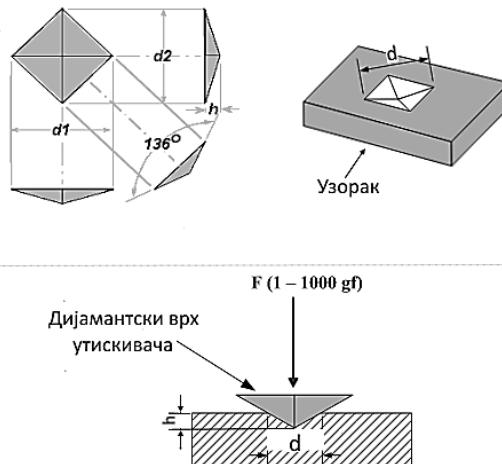


Slika 5.4 XRD uređaj marke PHILIPS PW 1710 [161]

5.6 Merenje mikrotvrdoće

Merenje tvrdoće je metoda određivanja tvrdoće materijala, odnosno otpornosti materijala na prodiranje drugog tvrdog tela u njegovu površinu. Merenja mikrotvrdoće se vrše na malim površinama različitih materijala. Postoji više metoda merenja tvrdoće koje mogu biti statičke i dinamičke metode. Statičke metode su: Metoda po Rokvelu, po Brinelu, Vikersu, Knopu, dok su dinamičke metode: Poldijeva, skleroskopska i duroskopska.

Mikrotvrdoća po Vikersu se meri utiskivanjem utiskivača (identera) u površinu materijala opterećenjima do 1000gf . Dijamantski vrh utiskivača je u obliku pravilne četvorostruge piramide kod koje naspramne bočne strane zaklapaju ugao od 136° (sl. 5.5). Dubina utiskivanja se obeležava oznakom h.



Slika 5.5 Šema otiska pri merenju mikrotvrdoće metodom po Vikersu

Sila kojom aparat preko utiskivača deluje na površinu ispitivanog materijala, ravnomerno raste do određene maksimalne vrednosti, zatim neko vreme zadržava tu vrednost, nakon čega postepeno opada i utiskivač se vraća u početni položaj. Rezultat

ovog utiskivanja je otisak utiskivača na površini ispitivanog materijala Tvrdoća se definiše kao odnos sile utiskivanja i površine koju utiskivač ostavlja na materijalu.

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

Gde je F primjeno opterećenje (kgf), S površina i d glavna dijagonalna identacija (mm).

Uredaj za ispitivanje mikrotvrdoće, koji je korišćen u predstavljenim ispitivanjima, je marke Micro Vickers Hardness Tester: TH710 (sl. 5.6). Ova merenja su važna da bi se utvrdilo da li je došlo do promene mikrotvrdoće uzorka nakon delovanja laserom na površinu. Prilikom konzervacije umetničkih dela potrebno je da ove promene budu minimalne.



Slika 5.6 Micro Vickers Hardness Tester: TH710 [162]

5.7 Mikroprofilometrija

Mikrostruktura materijala je tesno povezana sa topografijom površine, koja uključuje površinske karakteristike kao što su izbočine, udubljenja, mikropukotine i slično. Makroskopski se to naziva hrapavost. Hrapavost površine predstavlja skup mikromorfoloških nepravilnosti na površini predmeta, koje su mnogo puta manje od površine celog predmeta, a prouzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim uticajem. Za karakterizaciju profila definiju se osnovni parametri hrapavosti koji se upotrebljavaju kao merilo površinskog odstupanja.

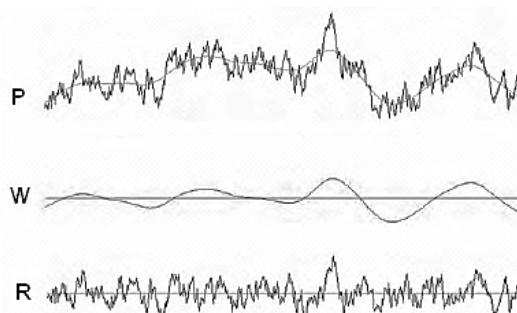
Profilometrija je metoda kojom se mere promene hrapavosti predmeta koji se ispituje. Hrapavost površine može se izmeriti na dva načina:

1) metodama koje daju uvid u profil površine i statistiku površine (hrapavost, nagib površine,...) proračunatu na osnovu dobijenog profila i

2) metodama kojima se dobijaju statistički parametri površine ali ne i profili.

Instrumenti kojima se mere površinski profili uobičajeno se nazivaju profilometri i mogu biti: mehanički profilometri sa dijamantskom iglom (stilusom) kojom se ostvaruje kontakt sa površinom koja se ispituje, i bezkontaktni optički profilometri koji koriste svetlosne snopove i efekte interferencije. Profili koji se koriste u opisivanju hrapavosti proizlaze jedan iz drugog filtriranjem (sl. 5.7).

Primarni profil (P parametri) se izvodi iz realnog profila korišćenjem niskopropusnog profilnog filtra, zanemarivanjem kratkotalasnih komponenti. Za merenje parametara hrapavosti površine koristi se profil hrapavosti (R parametri). On se izvodi iz primarnog profila korišćenjem visokopropusnog filtra, pri čemu se zanemaruju dugotalasne komponente profila. Profil valovitosti (W parametri) je profil koji proizlazi iz primarnog profila hrapavosti primenom i visokopropusnih i niskopropusnih filtera. Parametri profila valovitosti nose oznaku W .



Slika 5.7 Primarni profil P , profil valovitosti W i profil hrapavosti R

Prema SRPS M.A1.010:1983 standardu, osnovni kriterijum hrapavosti je srednje aritmetičko odstupanje profila Ra . To je aritmetička sredina apsolutnih vrednosti razmaka profila od srednje linije unutar dužine merenja lm .

Dopunski kriterijumi hrapavosti su: srednja visina neravnina Rz , najveća visina neravnina R_{max} i procenat nošenja profila pn .

R_t - ukupna visina profila hrapavosti je razmak između najviše i najniže tačke efektivnog profila unutar dužine merenja lm .

R_{max} -maksimalna visina profila je rastojanje između najviše i najniže ordinate na referentnoj dužini.

R_z -srednja visina neravnina je razlika između aritmetičke sredine visina pet najviših i aritmetičke sredine visina pet najnižih tačaka unutar dužine merenja lm .

Hrapavost površine je jedan od osnovnih parametara stanja površine materijala. Ona značajno utiče na hemijske, fizičke, dielektrične i mehaničke osobine materijala. Među ovim osobinama su i abrazija, otpornost na koroziju, tribološke osobine, optičke osobine.

Merenje hrapavosti artefakata važno je da bi se ustanovilo stanje površine, da se odrede promene nastale, bilo usled intervencija tokom restauracije, bilo usled starenja i habanja. Takođe, merenjem hrapavosti mogu se pratiti promene oblika tokom vremena. Dok su merenja hrapavosti osnovna merenja kod kontrole kvaliteta u mnogim industrijskim procesima i određeni su standardima, u slučaju umetničkih i zanatskih dela određivanje hrapavosti je komplikovano zbog nedostatka pravila koja definišu njihovo

izračunavanje, jer u većini slučajeva umetnička dela ne daju mogućnost jednostavnog rukovanja.

Profilometar korišćen u eksperimentima je mehanički profilometar TIME Instruments TR200 (sl. 5.8).



Slika 5.8 Mehanički profilometar TIME Instruments TR200 [163]

5.8 Numerička simulacija

Razvoj računarskih tehniki (mogućnosti izračunavanja i primene softvera) pružio je mogućnost boljeg razumevanja određenih mehanizama nekih procesa u zavisnosti od cilja istraživanja. Kod primene laserskih tehniki, uzimajući u obzir dinamiku i kratkoročnost procesa, numeričkim simulacijama se može stići uvid u odvijanje procesa unutar materijala, što bi bilo komplikovano utvrđiti eksperimentalnim putem.

Paket COMSOL je efikasan program za rešavanje parcijalnih diferencijalnih jednačina metodom konačnih elemenata, koja nalazi primenu u rešavanju različitih fizičkih i inžinjerskih problema. Ovaj program je koristan kod optimizacije parametara, predviđanja ponašanja sistema ili ispitivanja efekata promena [164].

Korišćenjem programa COMSOL Multiphysics (verzija 5.2) može se modelovati interakcija materijala i laserskog impulsa i dobiti temperaturna raspodela koja je posledica apsorbovanja energije laserskog snopa od strane materijala i toplotnih procesa u samom materijalu. U datom slučaju razmatra se uzorak u čvrstom stanju, te je prikladno koristiti aplikacioni mod za kondukciju. Aplikacioni mod za kondukciju je zasnovan na sledećem obliku toplotne jednačine:

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

gde je δ_{ts} koeficijent vremenskog skaliranja, ρ gustina, C_p toplotni kapacitet pri stalnom pritisku, k je tenzor toplotne provodljivosti (u najopštijem slučaju), a Q je toplotni izvor ili ponor. U nekim slučajevima, kada je od interesa, u model se može uključiti i transferzalna konvekcija ili radijacija u planarnom 2D slučaju, tako što se dodaju dva nova člana na desnoj strani jednačine:

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

Dodatni članovi uračunavaju toplotnu energiju koju izloženi materijal predaje okolini. Laserski snop se najbolje modeluje kao Gausov. U COMSOL programu za to postoji poseban prelazni uređaj-međuveza (interfejs). Potrebno je definisati izvorišnu tačku (engl. *beam origin point*) O, pomoću koordinata, na primer: (0,005, 0,005, 0,02) kao i orientaciju snopa preko vektora, na primer: $e=(0, 0, -1)$. Sama distribucija energije definisana je Gausovom raspodelom pomoću funkcije f koja se definiše:

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

Gde je d:

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

Definiše se i snaga snopa koja je u ovoj seriji računata kao srednja energija u vremenskom intervalu, koji je računat kao srednja vrednost trajanja impulsa i pauze (na primer za frekvenciju 20 Hz period je 50 ms, a srednja vrednost je 25 ms). Sve studije su rađene kao vremenski zavisne u intervalu 0-3 s, sa vremenskom rezolucijom od 0,01 s i relativnom tolerancijom od 0,35.

5.9 Termografija

Infracrvena (IC) termografija je tehnika pomoću koje se može snimiti toplotno zračenje objekta i vizuelizirati temperaturna raspodela po površini objekta u vidu termograma. Izvodi se pomoću infracrvene kamere. Toplotno zračenje spada u elektromagnetno zračenje koje se emituje kao posledica oscilovanja čestica koje ulaze u sastav materijala objekta. Ovo zračenje emituje svaki objekat čija je temperatura viša od apsolutne nule (0K ili -273,15°C), a količina zračenja raste sa porastom temperature.

Termogram daje jasnu termičku sliku predmeta. Slika je najčešće u boji (u nijansama boja) ili skali sivih tonova. Različitim temperaturama odgovaraju različite boje i nijanse boja. Sa snimka se mogu kvantitativno odrediti i temperaturre u izabranim tačkama, pomoću alata koji su ugrađeni u softver za obradu termograma.

Termografska ispitivanja primenjuju se svuda gde je određivanje temperaturne raspodele korisno za procenu ili predviđanje određenih fenomena ili za otkrivanje karakteristika ispitivanih objekata. Infracrvena termografija je od velikog značaja u ispitivanjima koja se vrše u okviru kulturnog nasleđa. Ona se može koristiti kod ispitivanja strukture istorijskih objekata, njihove termičke izolacije, za otkrivanje sakrivenih defekata ispod gipsa ili mozaika, za mapiranje prisutnog raslojavanja, u ispitivanju električnih instalacija na objektima, kao i kod praćenja uklanjanja slojeva nečistoća sa površine umetničkih dela laserom, pri čemu se prati temperatura podloge.

Brzina prenosa toplote kroz telo, zavisi od veličine i mase pojedinih molekula, kao i sila koje među njima vladaju, a karakteristična je za svako telo. Termografijom se mogu ispitivati termostatičke i termodinamičke pojave generisane u objektu na različite načine. Cilj termografskih ispitivanja je, da prati dinamiku termičkih efekata na površini različitih materijala koji su izloženi laserskom zračenju, s ciljem da se detaljnije ispita fenomen interakcije laserskog zračenja sa materijalima.

Infracrvena kamera koja je korišćena u ispitivanjima je tipa FLIR E40 (sl. 5.9a). Karakteristike kamere FLIR E40: rezolucija 160 x 120, ukupan broj piksela 19.200, termalna osetljivost $< 0.07^{\circ}\text{C}$, tačnost merenja +/- 2% ili 2°C , temperaturni opseg od -20°C do 650°C, optika standardna $25^{\circ} \times 19^{\circ}$, nehladeni bolometar, frekvencija snimanja 30 Hz, fokus ručni, digitalni zum 1-2x kontinualni, kolor LCD *tač skrin*, težina 0,825 kg, moguće je snimanje radiometrijskih slika u JPG formatu na SD karticu i MPEG4 video snimanje [51,165].

Eksperimentalna postavka snimanja raspodele temperature na površini uzorka tokom čišćenja laserom je prikazana na slici 5.9b. Infracrvena kamera je bila postavljena, ispred uzorka, kada se snima promena temperature na onoj površini uzorka na koju dolazi snop lasera, ili iza uzorka, da bi se detektovala raspodela temperature na suprotnoj strani uzorka.



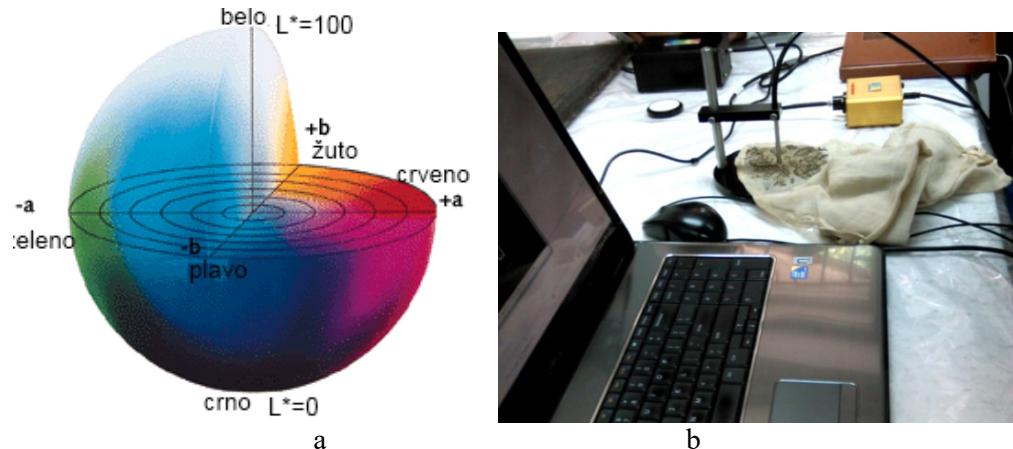
Slika 5.9 Termografska ispitivanja, a-Infracrvena kamera FLIR E40 [165],
b- eksperimentalna postavka termografskog ispitivanja u Centralnom institutu
za konzervaciju

5.10 Kolorimetrija

Kolorimetrija je naučna disciplina, koja analizira boje i daje numeričke vrednosti, odnosno model koji može da predviđa pojavu metamernizma [166]. Kolorimetrija se, s obzirom na metode analize boja i primenu, može podeliti na: vizuelnu (vizuelni tristimulusni kolorimetar i atlasi boja) i instrumentalnu (spektrofotometrijska analiza i instrumentalni kolorimetar). Kolorimetri mere svetlost kroz filtere koji simuliraju i odgovaraju doživljaju boje koji postiže ljudsko oko i imaju mogućnost numeričkog prikaza dobijenih vrednosti u nekom od CIE prostora boja. Većina kolorimetaara poseduje mogućnost prikaza u CIE XYZ, CIE L*a*b*, CIE LUV prostoru boja, kao i izračunavanje ΔE razlike među bojama.

Kolorimetar koji je korišćen, prikazuje rezultate u CIE L* a* b* (ili CIELAB) prostoru. Ovo je aproksimativno uniformna skala boja, organizovana kao piramida. L* je vertikalna, sa maksimalnom vrednošću 100, što odgovara savršenom, idealnom difuznom reflektoru (belo). Minimalna vrednost je 0 i označava idealan apsorber, odnosno crno. Vrednosti za a* i b* nisu ograničene, pozitivni deo a* je crveno, a negativni, zeleno, dok je pozitivno b, žuto, a negativno, plavo.

Slika 5.10a prikazuje CIELAB prostor, a slika 5.10b eksperimentalnu postavku kolorimetrijskih ispitivanja u laboratoriji Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu.



Slika 5.10 Kolorimetrijska ispitivanja u CIELAB skali etnografskog uzorka *nadstolnjak*.

5. 11. Metoda analize digitalne slike

Analizom slike koja se vrši uz pomoć odgovarajućih softvera, moguće je izdvojiti značajne statističke informacije o posmatranom objektu, odrediti oblik i veličinu delova od kojih je sastavljen objekat, a koji su od interesa za istraživanje, kao i klasifikovati ih po različitim kriterijumima. Analiza slike primenjuje se u različitim oblastima nauke.

Za ispitivanja parametara čišćenja, pomoću analize slika mikrosnimaka dobijenih optičkim mikroskopom, određen je stepen čišćenja površina, kao i promena ovog stepena u odnosu na promenu parametara čišćenja. Za to je korišćen Image-ProPlus program [167]. Slike dobijene optičkim mikroskopom obrađene su ovim programom tako što su označene zone delovanja lasera i u okviru njih različitim bojama razdvojene su oblasti prekrivene korozionim produktima od onih gde su ovi produkti uklonjeni. Procenat zastupljenosti ovih površina automatski se izračunava programom. Dobijeni rezultati ukazuju da li postoji i kolika je razlika u procentualnoj zastupljenosti očišćene površine u zavisnosti od primenjenih parametara lasera.

6. FENOMENOLOŠKI I TEORIJSKI ASPEKTI INTERAKCIJE LASER-MATERIJAL

6.1 Fenomen laserskog zračenja

Jedinstvene osobine laserskog zračenja su omogućile široku primenu lasera u mnogim oblastima nauke i tehnike, ali i u oblastima kao što su zaštita kulturnog nasleđa, medicina, umetnost i druge. Eksperimentalna, teorijska i numerička istraživanja interakcije laserskog zračenja sa materijalom, započela su neposredno nakon pojave prvih lasera, a posebno su intenzivirana poslednjih dvadesetak godina.

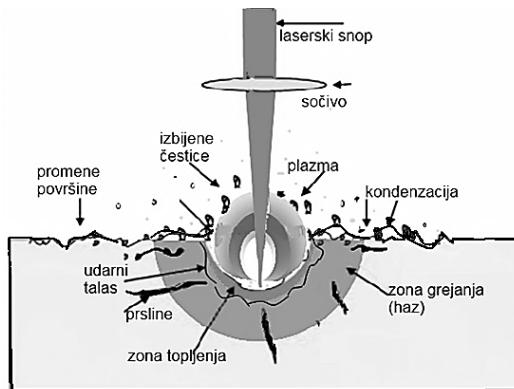
Poznavanje interakcije laser-materijal je ključno za sve oblasti primene. To je veoma složen proces kod kojeg ima optičkih, mehaničkih, termičkih i hemijskih pojava. Koji tip interakcije će se pojaviti, zavisi od velikog broja faktora vezanih za laserske parametre i za karakteristike materijala koji je ozračen, kao i za sredinu u kojoj se odvija interakcija [145,168].

Parametri lasera su: gustina energije laserskog snopa (fluenca), vreme ozračavanja (za lasere kontinuiranog zračenja) ili dužina impulsa, vremenskog oblika laserskog impulsa, zatim broj i frekvencija impulsa (za lasere prekidnog, impulsnog dejstva), talasna dužina λ , raspodela energije unutar snopa i polarizacija. Koeficijenti refleksije i apsorpcije zračenja, hemijske i fizičke osobine površine, njena topologija na mikro i nano nivou, homogenost materijala, energija veze atoma u molekulima ili u kristalnoj strukturi materijala, temperaturni koeficijent, temperatura topljenja i temperatura ključanja, karakteristike su koje se odnose na materijal. Od drugih parametara, značajan uticaj na apsorpciju laserskog zračenja imaju temperatura površine, upadni ugao laserskog snopa u odnosu na površinu predmeta, atmosfera u kojoj se vrši interakcija, način na koji se sklanaju produkti interakcije i drugo [90,131,134,168,169].

U osnovi interakcije laserskog zračenja sa materijalima je apsorpcija energije laserskog zračenja u materijalu. Ako laserska svetlost ne bude apsorbovana od strane materijala, neće doći ni do promena u materijalu. Kada se lasersko zračenje apsorbuje, dolazi do pojave različitih promena u materijalu. Interakcija laserskog zračenja sa čvrstim materijalima odvija se kroz nekoliko karakterističnih stadijuma:

- apsorpcija laserskog zračenja u površinskom sloju;
- prenos energije zračenja u dubini materijala, najčešće putem oscilacija kristalne rešetke;
- zagrevanje materijala i pojava termoelastičnih deformacija;
- promena faznog stanja materijala, topljenje i isparavanje;
- izbacivanje čestica materijala u različitim faznim stanjima i njihovo širenje iznad površine;
- stvaranje plazmenog oblaka optičkim probojem isparenog oblaka čestica;
- transformisanje prostorno - vremenske strukture laserskog snopa pri prostiranju kroz plazmu;
- plastične deformacije materijala, zbog pojave udarnih talasa i širenja plazmenog oblaka;
- hlađenje i otvrđnjavanje materijala nakon prestanka delovanja laserskog zračenja, praćeno strukturno faznim i hemijskim promenama.

Šematski prikaz dela procesa interakcije laserskog zračenja sa materijalom, dat je na slici 6.1. Fizički fenomeni koji prate interakciju laserskog zračenja sa čvrstom metom su prilično složeni i još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni.



Slika 6.1 Šematski prikaz: nanosekundna laserska interakcija sa materijalom

U zavisnosti od stepena apsorpcije i postignute temperature ozračenog sloja, dolazi do različitih fizičko-hemijskih mehanizama koji mogu dovesti do: uklanjanja površinskog sloja, strukturne promene koje čine amorfizaciju mete i rekristalizaciju u zoni delovanja, promene hemijskog sastava mete usled različite brzine raspršivanja komponenti materijala, promene topografije na površini izazvane erozijom i redepozicijom. Zagrevanje može biti nehomogeno, što dovodi do neravnomernog širenja i pucanja materijala, čak i do raskidanja molekulskih veza, čime se menja hemijski sastav, a kako je već rečeno, može doći do isparavanja materijala i formiranja plazme.

U analizi mehanizama interakcije, lasersko zračenje-materijal i efekata koji su rezultat interakcije, ne sme se zanemariti uticaj sredine (ambijentalni uslovi) u kojoj se ova interakcija odvija. Mnogi autori su ispitivali uticaj sredine na rezultate delovanja lasera u vakuumu, u slobodnoj standardnoj atmosferi vazduha i atmosferi razređenih inertnih gasova [168-174].

Interesantno je, da su vršena ispitivanja interakcije laserskog zračenja i čvrstih materijala u vodenoj sredini [169]. Iako do kraja nije osvetljen uticaj vodene sredine na proces interakcije, laseri se danas uspešno koriste za podvodna zavarivanja, površinsko nagrizanje, stvaranje nanočestica laserskom ablacijom i drugo [170-175].

Uticaj odstranjanja abliranog materijala iz zone delovanja laserom je takođe ispitivan [174-177], s ciljem da se optimizuju očekivani efekti.

Tehnike čišćenja laserskim metodama temelje se na razlici između koeficijenata apsorpcije laserskog zračenja u sloju koji se želi odstraniti i podloge. Lasersko čišćenje se može primeniti za: čišćenje površina od sedimentiranih čestica, slojeva nečistoće, nehomogenih slojeva boja, lakova, produkata korozije, oksidacionih slojeva i drugog [15,90,168].

Istraživanja interakcije laserskog zračenja i materijala koji su korišćeni, a koriste se i danas za izradu predmeta iz oblasti kulturna baštine, sprovedena u zadnjih desetak godina, imala su za cilj da doprinesu razumevanju osnovnih procesa koji se odvijaju i promena koje nastaju delovanjem lasera, kako bi se razvio metod bezbednog i efikasnog čišćenja površina ovih predmeta

Zbog složenosti problema, u konzervaciji i restauraciji dela neprocenjive vrednosti, potrebno je da se ima široko poznavanje problematike, da se sprovedu obimne pripreme i pažljivo planira eksperiment. Pored pitanja o efikasnosti primene lasera kao alata za čišćenje, najvažnije pitanje je priroda i stepen štetnih efekata do kojih može doći na površini. Ovo je veoma važno za artefakte, budući da neznatne hemijske ili strukturne promene mogu dovesti do ubrzavanja starenja i propadanja tokom vremena [90,131,168-179].

6.2 Optičke pojave i optičke karakteristike materijala

Proteklo je skoro 60 godina od pronalaska prvog impulsnog lasera i isto toliko od prvih istraživanja na polju interakcije laserskog zračenja sa materijom. Napretkom tehnologije, paleta lasera postaje sve bogatija različitim talasnim dužinama, energijama, trajanjem i frekvencijom impulsa, što dovodi do čitavog niza karakterističnih procesa koji se odvijaju prilikom interakcije sa određenom vrstom materijala. Za primenu lasera u čišćenju površinskih slojeva, posebno je značajan proces laserske ablacije.

Kada elektromagnetsko zračenje (lasersko zračenje, svetlost iz klasičnih izvora) padne na površinu materijala, deo zračenja (E_r) se reflektuje sa površine zbog razlike u indeksu prelamanja, dok se ostatak prenosi u materijal (E_t). Deo energije koja se reflektuje sa površine zavisi od polarizacije i upadnog ugla θ_i elektromagnetskog zračenja, kao i od indeksa prelamanja okoline n_1 i materijala n_2 . Koeficijenti refleksije za s-polarizovane i p-polarizovane komponente zračenja (svetlosti) mogu se izračunati iz dobro poznate Fresnelove (Fresnel) jednačine [90]:

$$R_s = \left[\frac{E_r}{E_t} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos(\theta_i) - n_2 \cos(\theta_t)}{n_1 \cos(\theta_i) + n_2 \cos(\theta_t)} \right]^2 \quad (6.1.)$$

$$R_p = \left[\frac{E_r}{E_t} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos(\theta_t) - n_2 \cos(\theta_i)}{n_1 \cos(\theta_t) + n_2 \cos(\theta_i)} \right]^2 \quad (6.2.)$$

i povezani su sa koeficijentom apsorpcije sledećim jednačinama:

$$A_s = 1 - R_s, \quad A_p = 1 - R_p. \quad (6.3)$$

Kada laserski snop pada normalno na ravnu površinu, gornje jednačine prelaze u jednostavniju jednačinu:

$$R = R_s = R_p = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (6.4.)$$

Svetlosni talasi koje reflektuje i koje apsorbuje površina (E_r i E_i) matematički se mogu predstaviti kao sinusni talasi, gde je ugao sinusne funkcije linearna kombinacija i prostornog i vremenskog člana [90]:

$$E(x, t) = E_0 \sin \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \pm 2\pi v t \right) \quad (6.5.)$$

gde je: E_0 amplitudni faktor, λ talasna dužina (nm), v frekvencija (Hz) svetlosnog talasa.

Intenzitet svetlosti je proporcionalan kvadratu amplitute:

$$I = E^2 = I_0 \exp(-4\pi k z / \lambda) \quad (6.6)$$

Koeficijent refleksije u najopštijem slučaju za materijale se može izračunati iz kompleksnog indeksa prelamanja materijala:

$$\check{n} = n + ik \quad (6.7)$$

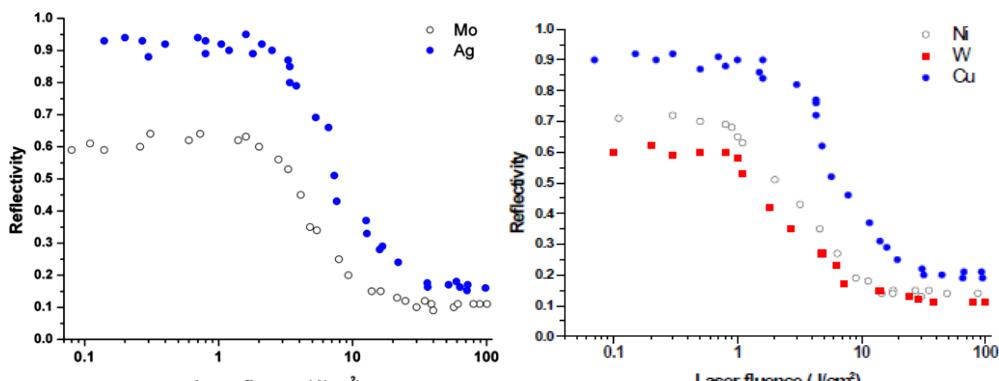
Realni deo n je indeks prelamanja sredine, dok imaginarni deo k je koeficijent ekstinkcije za dati materijal. Koeficijent refleksije je:

$$R = \left(\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right)^2 \quad (6.8)$$

dok je koeficijent apsorpcije A:

$$A = 4n / [(n+1)^2 + k^2] \quad (6.9)$$

Refleksija date površine zavisi od karakteristika materijala (indeksa prelamanja svetlosti), konfiguracije površine, njene temperature, upadnog ugla svetlosti i talasne dužine svetlosti. Na primer, u slučaju kada je upadni ugao svetlosti normalan na površinu, vrednost koeficijenta refleksije metala za bliski ultraljubičasti i vidljivi deo spektra, obično je između 0,4 i 0,95 i između 0,9 i 0,99 za infracrveni deo spektra. Koeficijent refleksije znatno opada sa povećanjem temperature materijala koji se laserski ozračava. Kako je istaknuto u radovima [180,181] refleksivnost je istovremeno i funkcija fluence, kako se vidi i na lici 6. 2. koja je pozajmljena iz citiranog rada, za Mo i Ag, N, W i Cu.



Slika 6.2 Refleksivnost u funkciji fluence za metale [180]

Kada laserski snop i površina materijala u čvrstom stanju dođu u kontakt, proces apsorpcije zračenja započinje skoro trenutno ($\sim 10^{-12}$ s), što dovodi do različitih mikroskopskih i makroskopskih promena. Energija, odnosno intenzitet svetlosti koji prođe u materijal, opada sa dubinom prodiranja i opisuje se koeficijentom apsorpcije (ili koeficijent prigušenja) materijala α . Uopšteno, koeficijent α zavisi od talasne dužine i karakteristika materijala. Za konstantnu vrednost α , intenzitet svetlosti $I(z)$ opada eksponencijalno duž pravca z prema Bir-Lambertovom zakonu (Beer-Lambert):

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (6.10)$$

U jednačini 6.10 I_0 je intenzitet upadnog zračenja na površini materijala. Ako se porede jednačine 6.6 i 6.10. onda je koeficijent apsorpcije:

$$\alpha = 4\pi k z / \lambda \quad (6.11)$$

Slobodni i vezani elektroni u materijalu apsorbuju upadno lasersko zračenje, koje može da se preda na atomima u kristalnoj rešetki, što dovodi do oscilovanja atoma, odnosno do povećanja temperature ozračene zone. Ukoliko je vreme relaksacije elektrona u materijalu ($\sim 10^{-13}$ s za metale) kraće od dužine trajanja laserskog impulsa, može se smatrati da se apsorbovana energija skoro momentalno pretvara u toplotnu. Lasersko zagrevanje materijala je predmet brojnih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja [168].

Veoma značajan parametar koji opisuje prodiranje zračenja u materijal je dubina apsorpcije ili dubina optičkog prodiranja svetlosti δ . To je dubina pri kojoj intenzitet propuštene svetlosti opadne za $1/e$ od njegove početne vrednosti na površini

$$\delta = 1/\alpha = \lambda / 4\pi k \quad (6.12)$$

Na slici 6.3. [168] prikazane su dubine apsorpcije, u zavisnosti od talasne dužine za različite metale i poluprovodnike. Važno je primetiti da je dubina apsorpcije mala u odnosu na dimenzije materijala. Tipična vrednost dubine optičkog prodiranja za talasne dužine u vidljivom i bliskom infracrvenom spektru iznosi nekoliko nanometara (nm) za metale, $10 - 100 \mu\text{m}$ za homogenu crnu koru nečistoća ili braon patinu ili nekoliko milimetara za kalcijum karbonat, odnosno gips [164]. Metalne folije debljine veće od talasne dužine laserske svetlosti praktično su neprozračne.

Zračenja sa malom dubinom apsorpcije izaziva lokalne promene karakteristika površine, bez promena u zapremini (unutrašnjosti) materijala. Kontinualno i nanosekundno impulsno lasersko zračenje, energiju predaje kroz apsorpciju pojedinačnih fotona. Međutim, kod pikosekundnih i femtosekundnih lasera, visok intenzitet energije dovodi do fenomena kao što su *optičko probijanje* (optical breakdown) i *višefotonska apsorpcija*, koji značajno mogu smanjiti dubinu apsorpcije.

6.3 Mehanizam apsorpcije laserske energije

Apsorbovana energija laserskog zračenja dovodi do različitih efekata na površini i u unutrašnosti materijala, koji zavise od količine apsorbovane energije, zatim dužine trajanja laserskog impulsa, kao i tipa materijala. Da bi se razumeli efekti delovanja laserskog zračenja na materijal, potrebno je razmotriti dinamiku elektrona i rešetke materijala.

Elektromagnetsko zračenje reaguje sa elektronima materijala i predaje im energiju fotona. Osnovni proces tokom interakcije laserskog zračenja i materijala je ekscitacija elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje apsorpcijom fotona. Generalno, laseri predaju energiju ozračenoj površini, odnosno površinskim slojevima, do dubine prodiranja laserske svetlosti, koja zavisi od talasne dužine lasera i karakteristika materijala (jednačina 6.12). Energija se može predati, bilo pobuđivanjem slobodnih elektrona, bilo pobuđivanjem elektronskih prelaza u atomima, vibracionih u molekulima ili optički aktivnim defektima.

Količina svetlosti koja se apsorbuje može varirati zbog interakcija lasera sa oblakom izbačenog materijala, a u slučaju uzorka male debljine, zbog unutrašnje refleksije i promene faza na unutrašnjim granicama [168,178-182].

Kod metala, slobodni elektroni apsorbuju fotone. Kada se ozračavaju poluprovodnici, mogu nastati linearna ekscitacija (energija fotona je veća od energetskog procepa između valentne i provodne zone), eksitacija fonona, a mogu se javiti lavinska i multifotonска eksitacija. Mehanizam, gustina, i vreme trajanja nastalog pobuđivanja

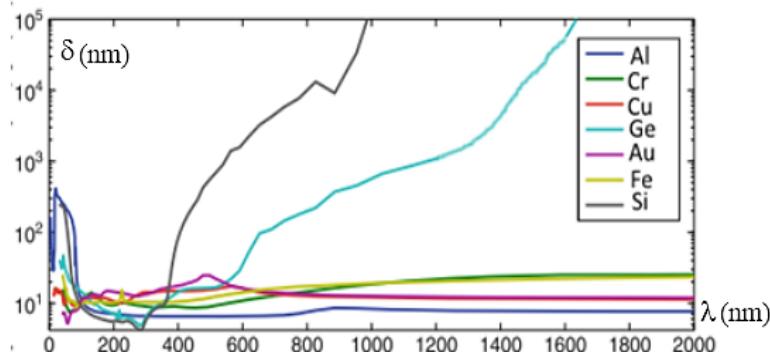
zavise od elektronske strukture, koncentracije defekata materijala, kao i od frekvencije lasera i dužine trajanja impulsa.

Laserski snop izaziva ekscitaciju elektrona koji termalizuju preko interakcija elektron-elektron i elektron-fonon. Elektron-elektron termalizacija zavisi od specifične elektronske strukture ozračenog materijala. Kod izolatora i poluprovodnika apsorpcija laserske svetlosti se prvenstveno odvija kroz rezonantno pobuđivanje kao što je prelaz iz valentne elektronske ljske u provodnu ljsku ili prelaz unutar ljski. Kod ove pojave apsorbuju se fotoni određene talasne dužine, obrazujući par elektron-šupljina. Nakon toga, rekombinacija elektrona dovodi do ponovnog uspostavljanja ravnoteže u nanosekundnom vremenskom periodu i veoma brzo dolazi do reemitovanja ekvivalentnih fotona. Iz pobuđenih stanja elektrona energija se može predati fononima rešetke. Fotoni sa energijom koja je ispod energetskog procepa materijala, neće biti apsorbovani (osim ako nisu prisutne neke nečistoće ili defekti koji se udružuju, te dolazi do kombinovanja njihovih energetskih stanja ili ukoliko postoji višefotonska apsorpcija). Ove energije obično odgovaraju frekvencijama svetlosti ispod ultraljubičaste, kod izolatora i ispod vidljive, do infracrvene kod poluprovodnika.

Kod metala situacija je različita, zavisno od stanja u valentnim nivoima. Optička svojstva metala su određena slobodnim (valentnim) elektronima, jer unutrašnji elektroni slabo reaguju i ne apsorbuju fotone. Slobodni elektroni se kreću velikom brzinom, sudaraju se međusobno i reemituju energiju (mekhanizam inverznog zakočnog zračenja), što izaziva visoku reflektivnost metala. Može doći do termalizacije elektrona za nekoliko femtosekundi. Kada se deluje dužim laserskim impulsima elektron-elektron termalizacija se odvija u okviru trajanja impulsa i dinamika elektrona je usklađena sa vremenom trajanja impulsa [168].

Ukoliko je laserski impuls duži u odnosu na vreme termalizacije, energija elektrona može da se prenese i preko sudara sa atomima u kristalnoj rešetki, odnosno preko fonona rešetke. Prenos energije u interakciji elektron-fonon (interakcija elektrona sa rešetkom) odvija se u vremenskom periodu reda pikosekundi, odnosno, za dva reda veličine je sporiji od termalizacije elektron-elektron (vreme između elektron-elektron sudara je približno 10^{-14} s). Elektroni i rešetka mogu razviti posebnu dinamiku usled delovanja laserskog zračenja u trajanju od nekoliko ps.

Vreme širenja energije (ili toplove) kroz elektronski gas i rešetku, zavisi od dužine impulsa kojim se deluje na površinu. Ukoliko je impuls kraći (reda fs) temperatura elektrona raste. Pri tome, temperatura rešetke ostaje nepromenjena, jer rešetka ne može da odreaguje za vreme kratkog laserskog impulsa. Ako je dužina trajanja impulsa (nekoliko ps) temperatura elektrona se menja približno kao vremenska raspodela laserskog impulsa (Gausova raspodela). Pored toga, energija se predaje rešetki u toku trajanja impulsa i temperatura rešetke raste. Ako se trajanje impulsa još poveća (na nekoliko stotina ps) dinamika elektrona i rešetke je u osnovi ista, jer je brzina razmene energije među njima mnogo manja od trajanja laserskog impulsa i oni se odnose kao da su u lokalnoj termičkoj ravnoteži. Ako se trajanje laserskog impulsa poveća na nekoliko stotina ps ili ns, onda se može smatrati da lasersko zračenje predstavlja topotni izvor, koji povećava temperaturu materijala. U ovom slučaju svetlosna energija se direktno pretvara u topotnu, a ovi procesi su poznati kao foto-termički procesi.



Slika 6.3 Dubina optičke apsorpcije (optičko prodiranje) za nekoliko materijala u zadatom opsegu talasnih dužina [168]

Kod većine metala, vreme termalizacije je reda veličine 10^{-12} – 10^{-10} s. Za metale i poluprovodnike laserski impusi u trajanju od desetine ns predstavljaju toplotni izvor. Kod nemetala znatno je veći broj promena u mehanizmu apsorpcije i vreme termalizacije može biti reda veličine 10^{-6} s. Kod polimera i dielektričkih materijala ove vrednosti su niže.

Tokom ozračavanja materijala sa ps i fs laserskim impulsima mogu se razlikovati tri režima rada. Prema opšteprihvaćenoj podeli, nizak režim rada je pri vrednostima $I_0 \sim 10^{10}$ W cm⁻², visok $I_0 \sim 10^{15}$ W cm⁻², i ultra visok $I_0 \sim 10^{19}$ W cm⁻². U prvom režimu ionizacija je niska, a u druga dva visoka i može biti od 95 do 100%. Pri ovim uslovima ozračavanja mete dolazi do pregrevanja tankog sloja materijala dimenzija mete, jer je vreme ozračavanja mnogo manje od vremena prenosa energije na kristalnoj rešetki. Sve promene koji se odigravaju u materijalu su strogo lokalne prirode.

Procesi koji imaju visoku energiju fotona, a kratko traju, mogu izazvati fotohemiske procese. Kod ovih lasera, dubina optičkog prodiranja je veoma mala (jed. 6.12) i uporediva sa dubinom toplotnog prodiranja (jed. 6.15). Tokom čisto foto-hemijskog procesa, temperatura materijala ostaje nepromenjena. Apsorbovana energija dovodi do raskidanja hemijskih veza (fotodekompozicija), ako je energija fotona jednaka ili veća od energije hemijske veze. Fotohemiski procesi se odvijaju na površini materijala zbog male dubine prodiranja laserskog zračenja.

Čest je slučaj kada se u materijalima istovremeno odvijaju fotohemiski i termalni procesi, a rezultat delovanja laserskog zračenja je kumulativan.

6.4 Termičke karakteristike materijala i toplotne jednačine

Laserska interakcija sa materijalima je u najvećem broju slučajeva termički proces, gde je odgovor materijala povišena temperatura, a stanje sistema se opisuje temperaturom i ukupnom entalpijom. Zbog toga, od interesa je da se detaljnije opišu termički procesi, uslovi pri kojima se oni javljaju, kao i efekti na materijalu. Koliko će se materijal zagrejati zavisi od njegovih termičkih karakteristika: toplotnog kapaciteta C_p , toplotne provodljivosti q i toplotne difuzivnosti D .

Toplotna difuzivnost je, ustvari, topotna inercija materijala. Proporcionalna je topotnoj provodljivosti k , a obrnuto proporcionalana gustini materijala ρ i topotnom kapacitetu C_p .

$$D = k / \rho C_p \quad (6.14)$$

Dubina prodiranja topote l u materijalu, može da se odredi korišćenjem topotne difuzivnosti i dužine trajanja laserskog impulsa.

$$L \approx (Dt)^{1/2} \quad (6.15)$$

Ako se na aluminijum ($D=1,03 \text{ cm}^2/\text{s}$) deluje laserskim impulsom u trajanju od 8 ns, onda primenom jednačine 6.15 može da se izračuna dubina topotnog prodiranja, koja za navedeni primer iznosi:

$$l \approx 0,91 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 0,91 \mu\text{m}$$

Dubina topotnog prodiranja je znatno veća u odnosu na optičku dubinu prodiranja (sl. 6.2).

Za kvantitativnu analizu i optimizaciju pojedinačnih procesa, potrebno je poznavanje raspodele tempreture koja je nastala usled delovanja lasera. Zbog toga je važno opisati protok topote u materijalu. Vremensko i prostorno širenje temperaturnog polja opisano je topotnom jednačinom. Topotna jednačina dobijena je iz zakona očuvanja energije i Furijeovog (Fourier) zakona koji pokazuje da je lokalni protok topote proporcionalan negativnoj vrednosti gradijenta temperature. [168,178,182].

Širenje topote unutar materijala određeno je topotnim protokom $Q(x, t)$ kao i graničnim uslovima procesa. Razmena topote usled konvekcije i zračenja na površini, može se uračunati u granične procese. U većini slučajeva, lasersko zračenje je glavni izvor zapreminskog zagrevanja. Uopšte, za složene profile laserskog snopa, prvo je potrebno rešiti jednačinu talasa za celu prostornu raspodelu intenziteta svetlosti na materijalu, a onda uzeti vrednost gradijenta intenziteta kao zapreminska brzinu zagrevanja, usled laserske apsorpcije. Za slučaj „plitkog“ apsorbovanja (vrlo malo u dubinu) ovaj doprinos se otprilike može podeliti na član prostornog oblika $g(x,y)$ koji je određen profilom snopa i član slabljenja $f(z)$ određen jednačinom (6.10) kao i vremenski član $q(t)$ koji može biti konstantan kod kontinualnih lasera i kod impulsnih lasera. Fazne promene kod hemijskih reakcija mogu se uvesti članom $U(x,t)$ i izraz zapreminskog zagrevanja postaje:

$$Q(x, t) = g(x, y) f(z) q(t) + U(x, t) \quad (6.16)$$

Generalno, topotna jednačina (6.16) je nelinearna parcijalna diferencijalna jednačina, što otežava pronalaženje analitičkog rešenja. Situacija je dodatno komplikovana u sistemima realnih materijala, zbog promena u optičkim karakteristikama koje zavise od temperature i intenziteta lasera. Stoga kvantitativne informacije zahtevaju metode kao što su numeričke metode: u nekim slučajevima ekstremno brzog zagrevanja ili u slučaju čestica malih dimenzija, pretpostavke jednačine (6.16) mogu biti nevažeće tokom početne laser-materijal interakcije, što zahteva alternativno modelovanje kao što je simulacija molekulske dinamike.

Međutim, u većini slučajeva ubrzano nakon početne interakcije, topotna jednačina dostiže svoju valjanost. Da bi se došlo do analitičkog rešenja, neophodne su određene aproksimacije, kao na primer: svojstva materijala se ne menjaju, član koji se odnosi na oblik laserskog snopa je delta funkcija i lasersko zagrevanje se uvodi kroz granične uslove u slučaju površinske apsorpcije. Rešavanjem ovih jednačina može se dobiti dubina topotnog prodiranja l .

Širenje toplote se odvija i nakon prestanka delovanja laserskog zračenja, što dovodi do povišenih temperatura na rastojanju preko dužine l . Širenje energije tokom trajanja kontakta laserskog impulsa u kombinaciji sa širenjem energije nakon delovanje impulsa, mogu dovesti do promena u osobinama materijala. Oblast u kojoj dolazi do ovih promena naziva se zona uticaja topline HAZ (heat affected zone) i ona može da pokaže značajne razlike u odnosu na osnovni materijal.

Dubina optičke apsorpcije, i dužina temperaturne provodljivosti (dubina toplotnog prodiranja), značajne su u karakterizaciji uticaja lasera, promena koje nastaju na materijalu, kao i načina na koji se ove promene mogu kontrolisati. Za neprozirne materijale, dubina optičke apsorpcije je veoma mala. Sa kratkim vremenom kontakta, dužina toplotnog prodiranja je takođe mala. U ovom slučaju može se smatrati da optičke energije apsorbovane na površini, imaju prostorni profil identičan profilu snopa i nema značajne temperaturne provodnosti van ove oblasti tokom trajanja laserskog impulsa. Ova ograničenja mogu oslabiti izborom odgovarajuće talasne dužine i povećanjem vremena kontakta laserskog impulsa. Postoji velika mogućnost variranja parametara pri dizajniranju laserskih procesa sa ciljem dostizanja tačno željenih promena materijala.

Promena temperature površine ozračene zone može aproksimativno da se izračuna pomoću jednačine 6.17.

$$\Delta T \approx I_0 \tau (1-R)/\rho C (2D \tau) \quad (6.17)$$

Na osnovu izračunate temperature, često se analiziraju termički izazvani procesi u materijalu.

6.5 Laserska plazma

Jedan od fenomena koji se javlja tokom interakcije laser-materijal i koji je značajan pri procesu laserskog čišćenja, svakako je formiranje laserske plazme. Proces nastajanja plazme uključuje prekidanje veza u materijalu, izbacivanje ionizovanih čestica, formiranje i širenje plazme, ekraniranje tokom trajanja dužeg laserskog impulsa i hlađenje plazme.

Po definiciji, plazma je ionizovan gas koji se zbog jedinstvenih osobina smatra posebnim agregatnim stanjem materije (četvrto stanje). Slobodna nanelektrisanja (elektroni, joni) čine plazmu električno provodljivom zbog čega ona snažno oseća uticaj elektromagnetskog polja. Plazma obično ima oblik neutralnog oblaka ili nanelektrisanog jonskog mlaza, ali može isto da sadrži čestice materijala i razne nanočestice. Ona predstavlja medijum kroz koji teče struja koja stvara magnetno polje, što dovodi do emisije elektromagnetskih talasa [183-187].

Suma pozitivnog i negativnog nanelektrisanja u zapreminskom elementu plazme je nula, te se smatra da je plazma kvazineutralna. Postoji ravnoteža između procesa ionizacije i rekombinacije u plazmi. Ona u sebi sadrži povećanu količinu energije, što je posledica činjenice da plazma i nastaje tako što se gasu dovodi energija.

Stanje plazme u datoj tački prostora u trenutku vremena okarakterisano je koncentracijama čestica, elektrona, jona, molekula, atoma i radikala i funkcijama koje pokazuju raspodelu čestica po brzinama i po energijama. Temperatura svake čestice definisana je njenom srednjom termičkom energijom koja je srazmerana kT (gde je k Boltzmanova konstanta). Temperature svih čestica pri tome međusobno su jednake, kada je plazma u stanju kompletne termodinamičke ravnoteže i kada je temperatura ista u svim

delovima plazme. U slučaju da postoje oblasti malih dimenzija u kojima lokalno postoji termodinamička ravnoteža i temperatura svih čestica je ista, tada kažemo da je plazma u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže i takav model se veoma često primenjuje na laboratorijske plazme višeg pritiska. U plazmama u kojima nema ni u pojedinim tačkama jednakosti temperature različitih čestica, plazma je van termodinamičke ravnoteže.

Kada je plazma u termodinamičkoj ravnoteži, njen stanje se može opisati makroskopskim parametrom, temperaturom i sastavom plazme, koji je određen termodinamičkim konstantama. Ravnoteža može da bude parcijalna i tada se elektronima pripisuje jedna temperatura (veća vrednost) a težim česticama druga. U slučaju neravnoteže stanje plazme određuju spoljašnji parametri, ali i unutrašnji, kao što su konstante pojedinačnih reakcija.

Plazma je dinamičko stanje materije. Naelektrisane čestice u plazmi stupaju u interakciju jedna sa drugom pojedinačno ili putem usrednjenog polja svih ostalih nanelektrisanih čestica. Ove interakcije su Kulonovog tipa. Oko nanelektrisane čestice određenog znaka, sakupljaju se suprotno nanelektrisane čestice, formirajući sferni oblak određenog radijusa D , odnosno Debajevu sferu. Ove čestice zaklanjaju (ekraniraju) česticu, menjajući joj potencijal i dovode do toga da svako nanelektrisanje interaguje kolektivno sa nanelektrisanjima koja se nalaze unutar Debajeve sfere. Uticaj nanelektrisanja izvan Debajeve sfere je zanemarljiv. Debajev radijus raste sa porastom temperature, a opada sa porastom gustine nanelektrisanih čestica. Za jednu tipičnu plazmu temperature $T=10000\text{K}$ i $n_e=1016 \text{ m}^{-3}$ Debajev radijus je $D=6,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ [183].

Plazma emituje i posebnu vrstu sopstvenih elektromagnetskih talasa niskih frekvencija (iz domena radio talasa 10^5 Hz do visokofrekventnog zračenja 10^{11} Hz). Plazma osciluje, a njene oscilacije su povezane sa oscilacijama elektrona i očuvanjem kvazineutralnosti u plazmi. Svako slučajno pomeranje elektrona u odnosu na težu nanelektrisanu česticu, dovodi do nastanka jakog električnog polja koje vraća elektron nazad. Vreme plazmenog odgovora na izvedeni poremećaj odgovara vremenu koje je potrebno elektronu koji ima termalnu energiju, da pređe put D i tako ekranira poremećaj koji se dogodio.

Plazma se može formirati u prostoru ispred laserom ozračene površine, u više slučajeva. Kada je trajanje laserskog impulsa reda veličine nekoliko nanosekundi, a laserska fluenca reda veličine $10^7 - 10^{11} \text{ W/cm}^2$, veći broj mehanizama laserske ablacija materijala se odvija tokom trajanja impulsa: topljenje, isparavanje, sublimacija, ionizacija, kondenzacija i tako dalje. Ako je iradijansa lasera dovoljno velika, zajedno sa ovim termalnim mehanizmima može se javiti i netermalna ablacija.

Kada je gustina laserske energije manja od 10^8 W/cm^2 , termalni procesi su dominantni. Temperatura na površini mete će rasti tokom trajanja laserskog impulsa, i na kraju meta će se topiti i isparavati (sl.6.1). Brzina termalnog isparavanja je funkcija temperature površine. Masa koja je isparila može biti ionizovana apsorpcijom energije dolazećeg laserskog zraka, što dovodi do formiranja plazme.

Lasersko zračenje se apsorbuje uglavnom inverznim zakačenjem (Inverse Bremsstrahlung-IB), koje uključuje apsorpciju fotona slobodnim elektronima tokom sudara sa teškim česticama (jonima i atomima). Multi fotonska ionizacija u pari takođe može doprineti procesu, ako je intenzitet lasera dovoljno veliki i talasna dužina lasera kratka.

Kada je oblak plazme blizu kritične elektronske gustine, energija dela laserskog impulsa, koji traje reda veličine 10^{-8} s , može biti delimično apsorbovana pre nego što

dođe do površine mete. Plazmeno zaklanjanje ili ekraniranje laserskog snopa je opisano Debajevom dužinom ekraniranja [183-187]. Veliki broj elektrona nalazi se unutar Debajeve sfere i kolektivna interakcija dominira u odnosu na pojedinačne međusobne sudare čestica unutar plazme. Najčešći oblik kolektivnih interakcija su plazma-oscilacije. Karakteristična plazma-frekvencija je određena Debajevom dužinom i termalnom brzinom.

Kada je laserski impuls koji ozračava metu veće energije (gustina snage 10^9 Wcm^{-2} ili više), elektroni postižu velike kinetičke energije. Sudarni procesi između elektrona i fonona traju kraće od trajanja laserskog impulsa ($t_{\text{sud}} \sim 10^{-13} \text{ s}$ u odnosu na par ns). Za vreme trajanja nanosekundnog laserskog impulsa, elektroni u proseku imaju 10^3 sudara, što za posledicu ima izraženu difuziju topote u materijalu. Pritom se jako zagrevaju i unutrašnji slojevi mete, te se u unutrašnjosti stvara visok pritisak. Elektroni napuštaju metu, ostaju joni, stvarajući veliku koncentraciju istoimenih nanelektrisanja. Visok pritisak i jake Kulonove sile odbijanja, dovode do eksplozije (breakdown) materijala, što opisuje proces laserske ablacija. Dubine slojeva koje učestvuju u ablaciji tokom ns impulsa tipično su mikrometarskih dimenzija. Prilikom laserske ablacije, materijal napušta metu stvarajući plazmeni oblak iznad njene površine, koji evoluira u prostoru i vremenu. Ako je laserski impuls dovoljno velike snage, gusta i vruća plazma može biti formirana unutar 1 ns, pa može zakloniti ostatak laserskog impulsa apsorbujući ga, dodatno se zagrijavajući inverznim zakočnim zračenjem ili fotoionizacijom. Pred kraj trajanja laserskog impulsa, plazma je vruća, pa njeno zračenje može dodatno zagrejati metu i izazvati dodatno isparavanje. Laserski proizvedena plazma ima visoku temperaturu i gustinu elektronskog gasa ($T_e > 100 \text{ eV}$, $n_e > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Brzine koje joni i atomi imaju u takvim plazmama su reda veličine 10^6 cm/s , a vreme trajanja takvih plazmi je nekoliko μs . Pri izlasku iz mete, čestice u plazmi imaju normalnu i paralelnu komponentu, u odnosu na površinu mete. Pri ablaciji u vakuumu ili niskom pritisku gase, normalna komponenta brzine je mnogo veća od paralelne, te je aproksimativni oblik plazme obrnuti presečeni konus. Kada se eksperimenti rade u standardnoj atmosferi, normalna komponenta brzine je nešto veća ili jednaka paralelnoj, a oblik plazme je sferni.

Sastav laserski proizvedenih plazmi odgovara stehiometrijskom sastavu mete, pa se one koriste za analizu i određivanje sastava uzorka.

U procesima laserskog čišćenja, moguće je koristiti i tako zvane *sregnute plazme*. One se proizvode od dva zasebna laserska snopa, usmerena jedan pored drugog, na veoma malim rastojanjima, ili dva uzajamno normalno usmerena snopa, koji se ukrštaju, te stvaraju plazme koje se takođe ukrštaju. Ovako stvorene plazme, međusobno se sudsaraju i proizvode različite efekte na ozračenu zonu.

6.6 Mehanizmi laserskog čišćenja

U procesu laserskog čišćenja postoji nekoliko dominantnih mehanizama kojima lasersko zračenje može ukloniti materijal sa površine. Oni se mogu javiti pojedinačno, ili u kombinaciji [80,90,130,139,188-190].:

- procesi selektivnog isparavanja površinskog sloja - *ablacija*;
- procesi izbacivanja delova površinskog sloja – *spalacija*;
- procesi izazvani vibracijama, zasnovani na akustičkim ili termoelastičnim silama - *dinamičko raspršivanje* [131,178].

Selektivno isparavanje se javlja kod laserskog zračenja čije je trajanje impulsa u opsegu $1\text{ }\mu\text{s}$ do 1 ms i pri relativno malom intenzitetu laserskog snopa ($10^3\text{-}10^5\text{ Wcm}^{-2}$). Ovaj mehanizam je rezultat selektivnog isparavanja površinskog sloja (boja, nečistoća, organskih premaza i slično) u odnosu na osnovni materijal koji ostaje gotovo neoštećen. Do ovoga dolazi kada je koeficijent apsorpcije površinskog sloja veliki, što dovodi do porasta temperature, topljenja i isparavanja, dok je koeficijent apsorpcije osnovnog materijala dovoljno mali da ograniči porast temperature u materijalu, na vrednost koja ne dovodi do pojave defekata (usled razlike u termičkom širenju), topljenja ili isparavanja. Važan uslov za uspešno čišćenje površinskih slojeva je da naslage budu uklonjene isparavanjem, a da pri tome temperatura topljenja podloge ne bude dostignuta. Vrednost upadnog fluksa treba da bude takva da ne unosi termodinamički napon koji će izazvati pucanje ili plastične deformacije podloge.

Spalacija-rasprskavanje površinskog sloja, je mehanizam odstranjivanja površinskog sloja dominantan za laserske impulse koji traju $5\text{-}20\text{ ns}$, a gustina snage im je $10^7\text{-}10^{10}\text{ Wcm}^{-2}$. Rasprskivanje površinskog sloja, odnosno raskidanje adhezionih sila, može da nastane na dva načina:

-kada se laserski snop fokusira u ravni neposredno iza površinskog sloja koji se odstranjuje. Materijal ispod površinskog sloja se zagreva brzo i generiše kompresioni talas koji putuje do površinskog sloja, odbija se od njega, raskida adhezione veze i izbacuje delice površinskog sloja.

-kada se laserski snop fokusira neposredno iznad površine sloja koji se čisti, materijal se zagreva, topi i isparava sa površine. Pri tome se stvara oblak materijala sa visokom temperaturom reda $10^4\text{-}10^5\text{ K}$. Na ovim temperaturama nastali gas postaje delimično jonizovan i jako apsorbuje energiju lasera. Početno isparavanje sa površine se zaustavlja, jer je meta zaštićena od laserskog snopa delimično ionizovanim gasom (plazmom). Ako se dalje nastavi delovanje laserom, gas se dalje zagreva, stvara se veliki pritisak ($1\text{-}100\text{ kbar}$) koji dovodi do pojave udarnog talasa. Udarni talas se širi prema površini ozračenog materijala, stvara pritisak na površinu materijala i razbija površinski sloj ($1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$) na delove koji se razleću.

Dakle, kod ozračavanja površine materijala pulsirajućim laserima, javljaju se dva različita režima: *režim sagorevanja površine laserom*, koji je prisutan pri malim intenzitetima laserskog snopa i *režim praskanja površine laserom* koji je prisutan pri većim intenzitetima laserskog snopa.

Dinamičko raspršivanje se javlja kao rezultat lokalnog, veoma brzog zagrevanja i hlađenja ozračene površine, kratkim, učestalim laserskim impulsima, što često dovodi do stvaranja mehaničkih talasa.

Kada je energija laserskog zračenja za veoma kratko vreme predata materijalu i apsorbovana, umesto uobičajenog prenosa topote i termičkog širenja do kojeg bi došlo

pri sporijem predavanju toplote, zagrejani sloj će se veoma brzo i širiti i delovati pritiskom na susedni materijal i kroz njega će se stvoriti kompresioni i udarni talasi. Brzo termičko širenje i kontrakcije u materijalu, generišu akustičke talase i površinski pritisak velike jačine. Amplituda nastalih talasa zavisi od prisustva elastičnih granica kod zagrevane površine. Ukoliko površina nema granicu, amplituda napona može biti relativno mala, ali ako je površina ograničena kontaktom sa drugim telom, nastali napon i amplituda talasa mogu biti veoma veliki.

Zbog naizmeničnog zagrevanja i hlađenja nastaju termoelastični naponi, koji mogu da generišu i akustičke talase i vibracije. Ovo se događa kod površinskog sloja (boje, naslaga nečistoće, korozioni produkti) koji ima dovoljnu propustljivost za laserski snop date talasne dužine. Zbog zagrevanja i širenja osnovnog materijala (podloge) obrazuje se akustički talas koji se širi i razdvaja površinske naslage. Mehanizam ima samoograničavajući efekat, jer kada se sloj naslaga ukloni, napon koji se obrazuje na površini podloge je manji. Ovaj mehanizam se pojavljuje u slučajevima kada isparavanje površine nije osnovna karakteristika mehanizma čišćenja.

Pritisak usled isparavanja je sledeći fenomen koji se može pojaviti prilikom laserskog čišćenja, a koji izaziva visok pritisak na ozračenoj površini. Usled širenja gasa sa površine materijala, stvara se udarni talas koji se kreće ka atmosferskom gasu. Tako se formira oblast sabijenog vazduha između gasa sa površine materijala koji se širi i okolnog vazduha. Pri tome se stvara udarna oblast u sabijenom gasu. Ovaj mehanizam se može odigrati bez obzira da li je prisutna plazma. Eksperimentalno je pokazano, da ovaj pritisak raste sa smanjenjem dužine impulsa i sa smanjenjem talasne dužine.

Pritisak fotona se javlja kao mali pritisak koji deluje na površinu prilikom laserskog čišćenja, jednostavno kao rezultat kinetičke sile fotona koji na nju padaju. Iako je kinetička sila fotona mala, usmereni snop lasera može da stvari veoma snažan fluks fotona. Pritisak koji pri tome nastaje predstavlja odnos Plankove konstante i talasne dužine.

$$p = h/\lambda \quad (6.18)$$

gde je p - pritisak fotona, h -Plankova konstanta, λ -talasna dužina.

Pritisak fotona je mali u odnosu na druge pritiske koji se javljaju prilikom laserskog čišćenja, ali se ovaj mehanizam razmatra kod uklanjanja submikrometarskih čestica sa površine mikroelektronskih uređaja (uz dodatak mlaza gasa).

Hladna ablacija (raskidanje veza): *Hladna ablacija* je čest mehanizam u mnogim posupcima laserskog čišćenja u kojima nema topotognog efekta. Energija fotona zavisi od njegove talasne dužine $E=h\nu$, gde je ν frekvencija. Laseri velike energije (na primer ekscimer laser) koji dopremaju dovoljno energije za direktno raskidanje, na primer C-H veze u organskim materijalima. Ovaj mehanizam je koristan u konzervaciji slika i retkih rukopisa.

Suvu i vlažno lasersko čišćenje: Ispitivanja efekata laserskog zračenja na materijalima je pokazalo da je najbitnije koristiti zračenje sa talasnom dužinom koje se selektivno apsorbuje u podlozi ili u površinskom sloju. Sloj koji se odstranjuje može biti homogen ili prašasti, sastavljen od mikronskih ili submikronskih čestica. Istraživanja su pokazala da apsorptivnost materijala prema laserskom zračenju raste ako je površina prekrivena tankim slojem tečnosti, obično vode. Adhezije sile između čestica i podloge (ove sile potiču od Van der Waalsovih sila, elektrostatičkih sila i kapilarnog privlačenja u prisustvu atmosferske vlage) su veoma jake u odnosu na gravitacione sile. Da bi se čestica

pomerila sa površine podloge potrebno je ubrzanje koje je obrnuto proporcionalno kvadratu prečnika čestice, što je teško postići klasičnim tehnikama.

Kod suvog čišćenja razlikuju se dva slučaja: kada podloga ima veliku apsorpciju laserskog zračenja i kada je to slučaj kod čestice. U prvom slučaju usled brzog pulsirajućeg zagrevanja suve podloge, dolazi do izbijanja mikrometarskih i submikrometarskih čestica, kao rezultat iznenadnog širenja površine podloge.

Kod mokrog čišćenja, u slučaju kada je apsorptivnost podloge velika, čišćenje će biti efikasno ukoliko se temperatura na graničnoj površini tečnost-podloga jako povisi, tako da eksplozivno isparavanje tečnosti dovodi do efikasnog uklanjanja čestica. Kada je apsorptivnost tečnog sloja velika, efikasnost čišćenja je manja, jer se pik temperature postiže na površini tečnosti, umesto na graničnoj površini tečnost -podloga.

Efikasnost čišćenja se može povećati i promenom upadnog ugla laserskog zračenja. Ovim se postiže veća efikasnost čišćenja, smanjuje se i fluenca praga ablacije, čime se smanjuje i rizik od oštećenja površine. Ozračavanje pod određenim uglom dovodi do pojave većih termoelastičnih napona neposredno na dodirnim površinama podloge i naslaganih čestica i do lakšeg odvajanja ovih čestica od podloge.

Lasersko čišćenje plazmom se postiže pomoću udarnog talasa koji se stvara u vazduhu (ili gasu) pojavom plazme. Snop se usmerava paralelno sa površinom (par milimetara iznad površine koja se čisti) čime se izbegava direktna interakcija laserskog snopa sa površinom. Čestice gase bivaju jonizovane, stvara se plazmeni oblak, kroz koji protiče jaka struja. Čestice gase se naglo zagrevaju do nekoliko hiljada stepeni, dobijaju veliku kinetičku energiju i brzinu, čime se stvara udarni talas koji se širi nadzvučnim brzinama i zbog toga se čuje prasak. Ovaj mehanizam je karakterističan po tome što je potpuno nezavisan od fizičkih osobina podloge i nečistoća, a rizik od oštećivanja podloge je minimalan [131,179].

6.6.1 Laserska ablacija

Detaljno poznavanje laserske ablacije je preduslov za primenu lasera u čišćenju predmeta kulturnog nasleđa [131,178,188-192]. U zavisnosti od pripode sloja koji se čisti (blato, organski sedimenti, korozioni produkti, boje, lakovi, prašina i druge praškaste čestice ili nešto drugo), kao i od podloge, odabira se mehanizam koji je najefikasniji i najbezbedniji.

Postoji nekoliko dominantnih mehanizama laserskog odstranjivanja nepoželjnih slojeva sa površine. Pod laserski izazvanom desorpcijom, podrazumeva se izbijanje čestica bez ikakvih vidljivih mezoskopskih promena u sastavu i strukturi površine (spalacija). Količina izbačenih čestica je linearna funkcija gustine energije pobuđivanja. Nasuprot tome, laserska ablacija je proces odstranjivanja kod koga je stepen uklanjanja materijala po impulsu veći u odnosu na prethodno opisani mehanizam. Postoje promene u strukturi i sastavu površine na mezoskopskom nivou i količina izbačenih čestica je funkcija gustine pobuđivanja. Formiranje ablacionog oblaka (slabo jonizovan gasni oblak male, do srednje gustine, koji se širi) doprinosi usložnjavanju procesa laserske ablacije usled interakcije plazma-površina, promene u dinamici gase i laserski izazvanih fotohemijskih procesa.

Laserski izazvana desorpcija i laserska ablacija nisu razdvojene, nezavisne pojave. Laserski izazvana desorpcija do koje dolazi pri tretiranju površine snopom male fluence može dovesti do promena na materijalu koje utiču na lasersku ablaciju koja se kasnije

razvija. Laserska ablacija ne podrazumeva vidljiva oštećenja površine. Stoga je verovatno pravilnije posmatrati desorpciju i ablaciju kao dve faze u procesu interakcije lasera sa površinom materijala koji počinje sa desorpcijom i završava sa ionizacijom i termomehaničkim promenama površine.

Kako je već istaknuto, mehanizam ablacije zavisi od parametara laserskog snopa i od karakteristika materijala. Dužina impulsa, fluenca (energija po jedinici površine J/cm^2 ili snaga po jedinici površine, W/cm^2) laserske svetlosti, najvažniji su činioci koji utiču na mehanizam ablacije. Do ablacije dolazi kada fluenca F_0 svetlosnog snopa dostigne vrednost praga ablacije .

$$F_0 = E/A \quad (6.19)$$

Fluенца praga ablacije za metale obično ima vrednosti između 1 i $10 J/cm^2$, za neorganske izolatore između 0,5 i $2 J/cm^2$, i za organske materijale između 0,1 i $1 J/cm^2$ [188]. Delovanjem sa više impulsa lasera, vrednost praga ablacije može da se promeni zbog promene mehaničkih, morfoloških i optičkih karakteristika materijala u ozračenoj zoni. Iznad praga ablacije, debljina ili zapremina uklonjenog materijala po impulsu lasera, obično pokazuju logaritamsku zavisnost od fluenca prema Lambert-Berovom zakonu (6.10).

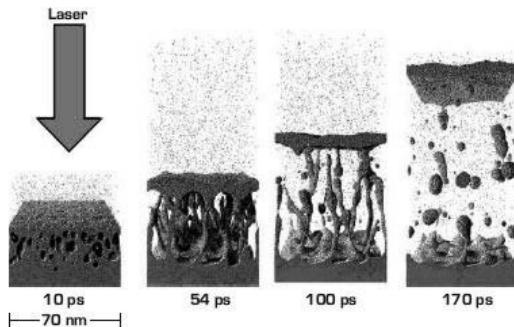
Takođe važan parametar kod laserske ablacije je talasna dužina laserske svetlosti λ koja dolazi na materijal. Laserski impulsi sa kraćim talasnim dužinama daju veće energije fotona za raskidanje veza i proces jonizacije. Talasna dužina može biti ograničavajući faktor u dimenzionisanju laserskog spota na površini materijala. Kraće talasne dužine je lakše fokusirati na male prečnike snopa. Pored toga apsorpcija plazme je mnogo komplikovanija pri delovanju laserskog snopa dužih talasnih dužina.

Pored pomenutih parametara, na ablaciju utiču i profil laserskog snopa, repeticija (frekvencija laserskih impulsa), uslovi okoline (gas i pritisak) i osobine uzorka.

Proces ablacije počinje jednofotonskim ili višefotonskim pobuđivanjem materijala, koji može dovesti do termičkog ili netermičkog izbacivanja materijala sa površine. Oštra granica između ova dva mehanizma ne postoji. Kada se pojavljuju i termički i netermički mehanizam ablacije, ona se naziva fotofizička ablacija. Slika 6.4 ilustruje odvijanja procesa ablacije tokom vremena.

Nakon delovanja laserskog snopa velikog intenziteta na materijal, materijal prolazi kroz nekoliko stepena relaksacije pre nego što se vrati u ravnotežu. Energija laserskog snopa se apsorbuje prvo od elektrona, a onda se prenosi na rešetku. Interakcija obuhvata nekoliko režima pobuđivanja i relaksacije nosilaca nanelektrisanja. Mogu se razlikovati četiri režima: 1) pobuđivanje nosilaca nanelektrisanja, 2) termalizacija, 3) pomeranje nosilaca nanelektrisanja i 4) termički i strukturni efekti [189]. Ovi režimi nisu odvojeni, nego se vremenski preklapaju čineći kontinualni lanac događaja, u vremenskom opsegu od nekoliko femtosekundi, do nekoliko mikrosekundi.

Kada laserski snop deluje na materijal, prvo se laserska energija apsorbuje od strane elektrona.



Slika 6.4 Prikaz procesa ablacije u vremenu

Apsorbovana energija prenosi se kroz sistem elektrona i onda se prenosi rešetki. Karakteristična su tri različita vremena:

τ_e -vreme termalizacije elektrona

τ_L – vreme zagrevanja rešetke

τ_i - dužina trajanja laserskog impulsa

I τ_e i τ_L su proporcionalni njihovim toplotnim kapacitetima i zavise od vrste materijala. Toplotni kapacitet elektrona je mnogo manji od toplotnog kapaciteta rešetke, pa je $\tau_e \ll \tau_L$. Vremenska raspodela energetskog polja u različitim vremenskim opsezima, može veoma mnogo uticati na interakciju energije i materijala.

Za različite vremenske opsege trajanja laserskog impulsa mogu se razlikovati tri karakteristična režima ablacije sa različitim mehanizmima.

Femtosekundска lasersка ablacija: delovanje ultra kratkim laserskim impulsom ($\tau_i \ll \tau_e \ll \tau_L$) ima mnogo prednosti u odnosu na delovanje dugim laserskim snopom. Pri korišćenju ultrakratkih laserskih impulsa i dovoljno velikog intenziteta laserskog snopa, dolazi do direktnih čvrsto-gas ili čvrsto-plazma prelaza. Tokom impulsa, provođenje toplote u uzorak se može zanemariti.

Kada femtosekundni laserski impuls reaguje sa čvrstim materijalom, pojavljuju se različi elektronski mehanizmi u zavisnosti od materijala. Kod provodnih materijala, slobodni elektroni unutar materijala mogu direktno da apsorbuju lasersku energiju i formiraju elektron-šupljina plazmu visoke temperature. Kod poluprovodnika i dielektrika širokog energetskog procepa, formira se elektron-šupljina plazma kroz nelinearne procese, kao što je višefotonska apsorpcija i jonizacija, tuneliranje ili lavina elektrona. Pri velikim energijama, elektron-šupljina plazma koja se formira na površini uzorka, podstiče zračenje h-zraka, *vrućih elektrona*, fotozračenje, a dovodi i do stvaranja visokonaelektrisanih jona.

Kod poluprovodnika i dielektrika širokog energetskog procepa, gde je energija fotona manja od energije energetskog procepa, slobodni nosioci nanelektrisanja se obrazuju usled višefotonske jonizacije. Kod višefotonske jonizacije istovremeno se apsorbuje n fotona, što dovodi do fotojonizacije koja veoma zavisi od intenziteta laserskog snopa.

Kod poluprovodnika kod kojih je energija fotona veća od energetskog procepa, kod pobuđivanja valentnih elektrona za prelazak u provodnu ljuštu, dominira mehanizam jednofotonske apsorpcije.

Do tuneliranja elektrona dolazi pod delovanjem ekstremno jakog elektromagnetskog polja na dielektrike.

Kada se unutar materijala formira elektron-šupljina plazma, nosači nanelektrisanja mogu da apsorbuju fotone lasera procesom inverznog zakočnog zračenja. Apsorpcija fotona povećava energiju nosilaca nanelektrisanja i kada je ona veća od energije energetskog procepa (ili Fermijevog nivoa kod metala), ionizacija usled sudara dovodi do stvaranja dodatnih pobuđenih nosilaca nanelektrisanja. Elektron velike energije može ionizovati ostale elektrone iz valentne ljske, čime se dobijaju dva pobuđena elektrona niže energije u provodnoj ljsici. Ovi elektroni se mogu zagrevati laserskim zračenjem preko apsorpcije i delovati na nove valentne elektrone. Proces se može ponavljati i tako se može stvoriti gust oblak elektrona, čime nastaje lavina elektrona. Usled velike gustine elektrona, čak i prirodno transparentni materijali mogu postati jako apsorbujući. Kao posledica često se javlja optičko (ili dielektrično) probijanje i formiranje plazme.

Kod femtosekundskih interakcija termalni procesi su paralelni sa netermalnim.

Kod hladne ablacije, laserski impuls je kraći od vremena $\tau_e \gg \tau_L$ termalizacije elektrona. U okviru femtosekundnog vremenskog opsega, veliki broj pobuđenih elektrona mogu napustiti materijal. Ozračeni materijal se sastoji od nanelektrisanih jona i elektron-šupljina plazme, ali stanje rešetke ostaje vibraciono hladno. Nakon što se ukoloni oko 10% valentnih elektrona, rešetka je oslabljena. Fotopobuđivanje stoga može dovesti do povećane pokretljivosti atoma i jona bez povećavanja njihove toplotne energije. Kada joni dobiju dovoljno visoku energiju, oni mogu da raskinu oslabljene veze rešetke. Ovo raskidanje veza se odigrava trenutno, bez prenošenja energije susednim jonica rešetke. Dolazi do direktnog prelaza stanja čvrsto-gas i čvrsto-plazma. Da bi netermička ablacija mogla da se odigra, potrebno je da budu ispunjena dva uslova: delovanje ultra-kratkim laserskim impulsima i dovoljno visokom energijom impulsa.

Tabela 6.1 pokazuje energije fotona lasera CO₂ i Nd:YAG i energije raskidanja hemijske veze, za nekoliko navedenih hemijskih veza.

Tabela 6.1 Energije fotona i energije raskidanja za nekoliko hemijskih veza

Laser	λ , nm	E_f , eV	Hemijska veza	$E_{vezе}$, eV
CO ₂	10600	0,12	Ar-Ar	0,08
Nd:YAG	1064	1,16	Hg-Hg	0,7
Nd:YAG	266	4,65	Fe-Fe	4,2

Efikasnost ablacije se povećava, a prag ablacije se smanjuje kada se laserska energija preda elektronima materijala za vremenski period koji je kraći od vremena prelaza. S obzirom da praktično nema istopljenih slojeva materijala, takođe nema ni udarnih i termičkih napona. Dodatna prednost je odsustvo zaštitnog efekta plazme jer su impulsi previše kratki.

Pikosekundna laserska ablacija: kod pikosekundnog trajanja laserskog impulsa ($\tau_L > \tau_i \gg \tau_e$), može doći i do termičke i do netermičke ablacije, zavisno od energije laserskog ozračavanja. U ovom slučaju, laserska ablacija je propraćena prenosom topline elektronima i formiranjem istopljene zone unutar mete.

Elektroni se izbacuju iz mete tokom laserskog impulsa. Slobodni elektroni mogu da interaguju sa vazduhom i da apsorbuju lasersku energiju, da dovedu do stvaranja gasovite

plazme iznad uzorka tokom trajanja pikosekundnog laserskog impulsa. Plazma se formira mnogo pre formiranja gasovitog oblaka. Gasovita plazma iznad uzorka može da apsorbuje deo energije.

Nanosekundna laserska ablacija: kada je trajanje impulsa reda nekoliko nanosekundi ($\tau_i \gg \tau_L \gg \tau_e$) i intenzitet lasera reda $10^7\text{-}10^{11}\text{ W/cm}^2$, mehanizam ablacije obuhvata sledeće procese: topljenje, isparavanje, sublimaciju, ionizaciju, i drugo. Ukoliko je ozračavanje sa visokom energijom, netermička ablacija je značajna i može da se javlja uporedno sa ovim procesima. Kada je intenzitet ozračavanja manji od 10^8 W/cm^2 , termički procesi postaju dominantni. Raspodela energije u materijalu može se izračunati korišćenjem jednačine (6.17). Temperatura u meti raste tokom trajanja laserskog impulsa i dolazi do tačno definisanih faznih prelaza: čvrsto-tečno, tečno-gas i gas-plazma. Ceo proces je poznat kao *termička ablacija*.

Termička laserska ablacija podrazumeva da se višak energije pobuđenih elektrona otpušta tokom laserskog impulsa. Kako je za termalizaciju apsorbovane laserske energije potrebno nekoliko pikosekundi, ovom modelu odgovara bilo koji materijal koji je pobuđen nanosekundnim laserskim impulsom. Tokom nanosekundnog laserskog impulsa, plazma ima zaštitni efekat i umanjuje jačinu laserskog snopa. Situacija postaje mnogo komplikovanija kada naponi doprinose ukupnoj brzini ablacije. Prisustvo istopljenog sloja dovodi do toga da je komplikovano postići precizno uklanjanje slojeva sa površine. Slika 6.5 prikazuje različite fizičke fenomene koji se pojavljuju prilikom delovanja dugih laserskih impulsa na materijal [189].

6.6.2 Brzina ablacije

Efikasnost uklanjanja materijala usled delovanja laserske svetlosti opisuje se brzinom ablacije. Ona se definiše kao debljina ili zapremina uklonjenog sloja po impulsu lasera i obično se izražava kao $\mu\text{m}/\text{pulse}$ ili $\mu\text{m}^3/\text{pulse}$.

Generalno, brzina ablacije i količina uklonjene mase sloja rastu sa porastom energije lasera. Kada se deluje dužim laserskim impulsima, gubitak energije usled odvođenja toplotne, kao rezultat ima manju brzinu ablacije. Kod nanosekundnih lasera ili lasera sa dužim impulsom brzina, ablacija takođe opada usled prisustva plazme koja postaje zaštitni sloj. Smanjivanjem dužine impulsa i povećavanjem intenziteta lasera, smanjuje se prag ablacije. Ako je manja dužina impulsa, manje je i prostorno rasipanje energije lasera. Kod velikog intenziteta snopa, koeficijent apsorpcije raste, zbog višefotonskog pobuđivanja.

Brzina laserske ablacije takođe zavisi i od površine laserskog spota, pri konstantnoj snazi lasera. Površina spota se može menjati korišćenjem sočiva različitih žižinih daljina ili pomeranjem uzorka van fokusa. Povećanjem površine spota smanjuju se intenzitet i fluenca zračenja, što dovodi do smanjenja brzine ablacije. Ako se fluenca drži konstantnom, brzina ablacije se smanjuje sa povećanjem površine spota, ukoliko se deluje dugim laserskim impulsima, zbog odvođenja toplotne u dubljim slojevima materijala. Kada se koriste nanosekundni laserski impulsi, tokom impulsa se može razviti oblak materijala u plazmi i ona može umanjiti uticaj sledećeg impulsa laserskog snopa. Ovaj efekat se detektuje na primer u LIBS spektru koji se snima u sukcesivnim impulsima. Sa smanjenjem površine spota poboljšava se odstranjivanje proizvoda ablacije i sve je manje prigušivanje laserskog snopa. Tokom delovanja pikosekundnog ili

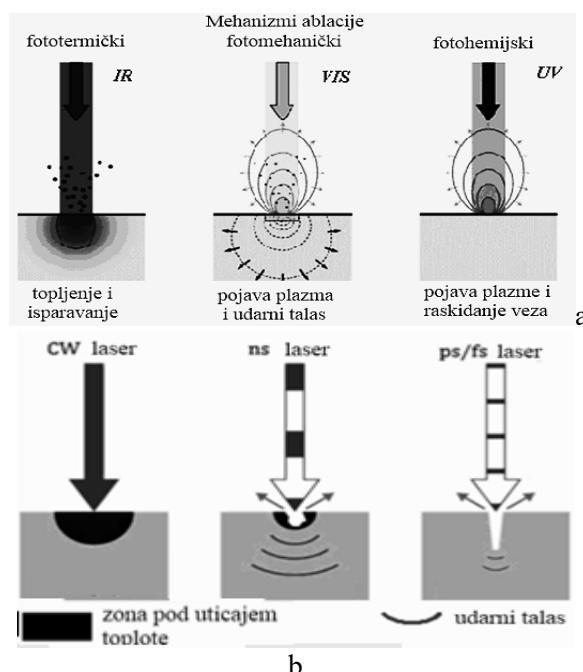
femtosekundnog impulsa, uglavnom ne može da dođe do stvaranja oblaka abliranog materijala i nema prigušenja snopa.

Pri malom broju impulsa, u nekim slučajevima, primećena je linearna zavisnost brzine ablacije od broja impulsa.

Prag ablacije se smanjuje kada se koriste kratki impulsi. Međutim, kako nastalo udubljenje raste usled ozračavanja, ono se u dubini sužava. U ovom slučaju je bolje definisati brzinu ablacije preko uklonjene zapremine po laserskom impulsu ($\mu\text{m}^3/\text{pulse}$) umesto debljine uklonjenog sloja po laserskom impulsu ($\mu\text{m}/\text{pulse}$). U svakom slučaju, brzina ablacije može drastično da opadne delovanjem velikog broja impulsa. Ovo se dešava usled različitih efekata. Sa povećanjem dubine stvorenog kratera, površina delovanja se pomera van fokusa i fluenca lasera opada. Kako udubljenje dalje raste, raste i gubitak energije usled provođenja toplote. Prenos uklonjenog materijala je slabiji i dolazi do značajnog prigušivanja laserskog snopa. Kod dubokih kratera može doći do ponovne kondenzacije, zgušnjavanja materijala.

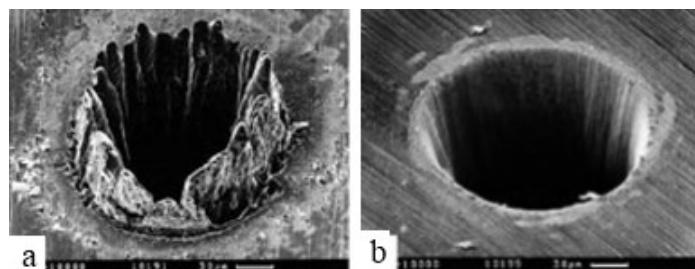
Inertna atmosfera takođe može uticati na prenos uklonjenog materijala i prigušivanje laserske svetlosti. Usled sudara sa molekulima gasa, prenos uklonjenog materijala je ometen. U vakumu je njegovo širenje slobodno. Pokazano je da brzina ablacije raste sa opadanjem pritiska. Brzina ablacije takođe raste sa opadanjem relativne atomske mase gasa [178,189, 190].

Na Slici 6.5 su šematski predstavljeni osnovni mehanizmi delovanja laserske svetlosti na ozračenoj površini u funkciji talasne dužine i vremena ozračavanja.



Slika 6.5 Interakcija lasera sa površinom materijala a-pri različitim talasnim dužinama i b- pri različitim dužina impulsa laserskog zraka

Na slici 6.6 dato je poređenje rezultata dobijenih delovanjem nanosekundnog i pikosekundnog lasera na metalu.



Slika 6.6 Uklanjanje materijala, a- nanosekundnim i b-pikosekundnim laserom na metalu

Mehanizam ablacije koji se javlja prilikom čišćenja predmeta kulturnog nasleđa je složen proces. Veoma često sloj koji treba da bude odstranjen je nehomogen i sastavljen od više slojeva. Uslov za pojavu optimalne ablacije je da impuls ima dovoljno energije (karakterističana specifična snaga, odnosno fluenca $>109 \text{ W/cm}^2$) i dovoljno malu dužinu trajanja (ns). Do uklanjanja materijala dolazi pri tačno određenoj apsorbovanoj gustini energije (po jedinici mase), odnosno kada se dostigne vrednost fluenca koja odgovara pragu ablacije.

Veoma bitna veličina, koja se ispituje i određuje u procesu laserskog čišćenja za svaki materijal, je prag oštećenja osnovnog materijala. To je fluenca koja dovodi do procesa potpune ablacije slojeva materijala koji se čisti, a ne narušava fizičko-hemiske osobine i morfologiju osnovnog materijala. Ova veličina je posebno značajna kada se laserski čiste predmeti kulturnog nasleđa, jer u tom procesu ne sme doći do oštećenja osnovnog materijala.

6.6.3 Prag oštećenja

Osnovni cilj laserskog čišćenja je uklanjanje nasлага i nečistoća i ponovno uspostavljanje prvobitnog izgleda umetničkog dela, odnosno predmeta kulturnog nasleđa. U konzervaciji se neretko sreću lomljivi i materijali osjetljivi na oštećenja. Pored brojnih uspešnih primena u čišćenju površina, laseri pokazuju i nedostatke u praksi. Nakon delovanja laserskog snopa velikog intenziteta na materijal, materijal prolazi kroz nekoliko stepeni relaksacije, pre nego što se vrati u ravnotežu. Energija laserskog snopa se apsorbuje prvo od elektrona, a onda se prenosi na rešetku. Interakcija obuhvata nekoliko režima pobuđivanja i relaksacije nosilaca nanelektrisanja. Mogu se razlikovati četiri režima: 1) pobuđivanje nosilaca nanelektrisanja, 2) termalizacija, 3) pomeranje nosilaca nanelektrisanja i 4) termički i strukturni efekti [178,189,190]. Ovi režimi nisu odvojeni, nego se vremenski preklapaju, čineći kontinualni lanac događaja u vremenskom opsegu od nekoliko femtosekundi do nekoliko mikrosekundi.

Na primer, izlaganje površine nekontrolisanom i neadekvatno izabranom laserskom impulsu može lako dovesti do oštećenja površine. Sa druge strane, nedovoljno izlaganje površine laserskom zračenju može rezultirati delimičnim i mestimičnim odstranjivanjem nečistoća sa površine. Ako nečistoće nisu ravnomerno raspoređene po površini, ili ako je površina neravna, neki delovi površine mogu biti oštećeni, dok se na drugim delovima

mogu javiti zaostali delovi nečistoća, ukoliko se isti uslovi čišćenja primene na celu površinu. Praćenje efikasnosti laserskog čišćenja se može vršiti u realnom vremenu različitim analitičkim metodama, kao na primer, spektroskopijom (LIBS, LIF) ili snimanjem CCD kamerama.

Bezbedno lasersko čišćenja zahteva određivanje praga oštećenja materijala podloge, tj. vrednost fluence praga oštećenja za talasne dužine i dužine laserskog impulsa, koje se primenjuju. Gustina energije koja je potrebna za uklanjanje nepoželjnog sloja može biti niža od prethodno određene vrednosti fluence praga oštećenja.

7. EKPERIMENTALNI DEO

7.1. Opis eksperimenta

Eksperimenti, koji uključuju ispitivanje delovanja laseske svetlosti na materijalima od kojih su izrađivani predmeti kulturnog nasleđa, realizovani su u laboratorijskim uslovima, na delovima uziraka iz studijskih zbirki Narodnog i Etnološkog muzeja u Beogradu, kao i na uzorcima koji su dobijeni od arheologa nakon iskopavanja na nekoliko lokacija. Dobijeni rezultati bi trebalo da omoguće dobru pripremu za primenu laserskog čišćenja na predmetima iz muzejskih zbirki, u cilju određivanja optimalnih parametara lasera za bezbedno čišćenje keramičkih, metalnih, staklenih uzoraka i uzoraka sa kombinovanim materijalima. Osim navedenih uzoraka, u eksperimentima su korišćeni i uzorci savremenih materijala, koji mogu da se koriste za izradu umetničkih dela ili za reparaciju različitih artefakta.

U eksperimentima su korišćene tri vrste Nd:Yag laser, Er:Glass laser, CO₂ laser i rubinski laser, različitih talasnih dužina, dužina trajanja impulsa, energija po impulsu i repeticije. Nd:YAG i CO₂ laseri se veoma često koriste za čišćenje naslaga različitog porekla, a Er:Glass i rubinski laser mnogo manje, pa je istraživanje efekata delovanja ovih lasera na površini različitih materijala rađeno s ciljem da se dâ doprinos u proširenju palete korišćenih lasera.

U eksperimentalna istraživanja bili su uključeni:

I. Nd:YAG I laser - komercijalni Nd:YAG laser, Thunder Art Laser, proizvod firme Quanta System. Karakteristike ovog lasera su: $\lambda=1064, 532$ i 355 nm; dužina impulsa <8 ns; Energija impulsa se može menjati do vrednosti koja zavisi od talasne dužine laserskog snopa: do 1000 mJ (za $\lambda=1064$ nm), do 550 mJ (za $\lambda=532$ nm) i do 200 mJ (za $\lambda=355$ nm). Repeticija je 20 Hz, prečnik laserskog snopa 10 mm. Laser radi u Q-switch režimu sa Gausovom raspodelom energije. Ovaj laser ima pokretnu ručicu kroz koju se pomoću sedam ogledala laserski snop usmerava na površinu uzorka. Time je omogućeno usmeravanje snopa pod različitim uglovima i sa različite udaljenosti.

II. Nd:YAG II laser – nekomercijalni laser razvijen u Centru za fotoniku Instituta za Fiziku u Beogradu. Karakteristike lasera su: talasna dužina $\lambda=1064$ i $\lambda=532$ nm; dužina impulsa oko 80 ns; Energija impulsa do 20 mJ (za talasnu dužinu 1064 nm) i do $10,2$ mJ (za $\lambda=532$ nm).

III. Nd:YAG III laser – komercijalni laser razvijen u EKSPLA Company, model SL212/SF/FH. Laser ima dve talasne dužine, $\lambda=1064$ nm i $\lambda=532$ nm; dužina trajanja pulsa 150 ps (FWHM); energija po pulsu do 150 mJ za $\lambda=1054$ nm i 50 mJ za $\lambda=532$ nm. Laserski snop je bio fokusiran korišćenjem kvarcnog sočiva, čiji je fokus $f=10$ cm i usmeren normalno na površinu uzorka.

IV. Er:Glass IF laser - nekomercijalni laser razvijen u Centru za fotoniku Instituta za Fiziku u Beogradu. Karakteristike lasera su: $\lambda=1540$ nm; dužina impulsa oko 40 ns; Energija impulsa do 10 mJ. Laser radi u TEM₀₁ modu. Repeticija lasera je 1 Hz [190].

V. TEA CO₂ laser - komercijalni laser razvijen u Institutu Vinča. To je minijaturni kompaktni sistem $\lambda=10,5 \mu\text{m}$. Optički puls ima jak pik sa sporim opadajućim repom. Ukupna širina na polovini maksimuma (Full width at a half maximum (FWHM)) pika je

oko 100 nm, dok je trajanje repa oko ~ 2 μ s. Izlazna energija pulsa je najviše 200 mJ. Snop je fokusiran korišćenjem ZnSe sočiva žižine daljine 14 cm.

VI. Rubinski laser - Rubinski laser je korišćen u režimu Q prekidanja (Q switched), a dužina impulsa je 30 ns. Nominalna energija lasera je 4J. Talasna dužina za $\lambda=694,3$ nm. Korišćen je fokusiran i nefokusiran snop i različiti položaji uzoraka u odnosu na položaj žiže sočiva, tako da je postignuta velika gustina energije, odnosno fluence. U slučaju interakcije sa nefokusiranim snopom uzorci su, u zavisnosti od veličine, gađani jednom ili više puta, kako bi se približno pokrila cela površina uzorka. Uzorci su stavljeni pod pravim uglom u odnosu na snop lasera. Laser je radio u TEM₀₀ modu.

Sva ispitivanja su izvedena na normalnim atmosferskim uslovima: na sobnoj temperaturi (293 K) i atmosferskom pritisku (1013 mbar) i standardnoj relativnoj vlažnosti. Tokom delovanja laserom nije korišćen sistem za odstranjivanje isparenih ili odlepljenih delova materijala.

Ispitivanje je obuhvatilo dve grupe uzoraka: savremene i arheološke. Ispitivanje savremenih materijala je rađeno s ciljem da se uporede promene koje nastaju delovanjem lasera, u odnosu na arheološke materijale, kao i da se ispita mogućnost primene lasera u obradi savremenih skulptura i drugih umetničkih dela.

Morfologija površine uzorka je snimana optičkim mikroskopom i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Za preliminarnu analizu hemijskog sastava uzorka i promene sastava koje su, usled delovanja lasera, nastale u sastavu materijala na zonama tretiranim laserom, korišćen je SEM mikroskop povezan s energetskim disperzionim X-spektrometrom (EDX). XRF spektrometrijom je potvrđeno prisustvo osnovnih i pratećih elemenata u materijalu. XRD analiza je takođe korišćena za analizu hemijskog sastava i kristalografske strukture jednog dela izabranih uzoraka. Za određivanje geometrijskih parametara morfoloških promena u zoni delovanja laserom korišćena je metoda profilometrije. Merenjem mikro i nano tvrdoće ispitane su mikromehaničke promene u zonama delovanja laserom.

Promena boja u zonama tretiranim laserom je ispitivana kolorimetrijom.

Termografskom kamerom snimljena je zona širenja toplote indukovane laserom. Izvršena je numerička simulacija širenja toplote indukovane laserom, a dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima dobijeni termografijom.

Analiza slike zone delovanja laserskog zračenja, sprovedena je alatima softverskog paketa Image Pro Plus ver. 5.2, Media Cybernetics, Silver Spring.

7.2. Uzorci tretirani laserskim zračenjem

Uzorci koji su laserski čišćeni deo su studijskih zbirki ili su dobijeni iz kolekcija arheologa koji su vršili ispitivanja na pojedinim lokacijama. Izbor uzoraka je vršen tako da obuhvati različite materijale i različite epohe nastajanja. Čišćeni su uzorci sa različitim lokaliteta koji pripadaju Neolitu, rimskom dobu, srednjem veku, kao i savremeni materijali, koji se trenutno koriste za izradu umetničkih dela i predmeta upotrebljene namene.

Ispitivani su sledeći uzorci kombinacije metalnih niti i tekstila:

1. Metalni vez na ženskoj košulji sa kraja XIX i početka XX veka
2. Metalni vez na libadi sa kraja XIX i početka XX veka
3. Metalni vez na sukњi Bojče
4. Metalni vez nadstoljnaka
5. Brokat

Arheološki keramički uzorci koji su ispitivani su:

1. Keramika iz arheološkog nalazišta Stubline, Obrenovac, Srbija
2. Keramika iz arheološkog nalazišta Stubline, Obrenovac, Srbija
3. Keramika iz akvadukta, Yazd, Iran
4. Keramika iz arheološkog nalazišta iz okoline Tira i Sidona, Liban
5. Keramika iz arheološkog nalazišta iz okoline Tira i Sidona, Liban
5. Keramika iz arheološkog nalazišta iz okoline Tira i Sidona, Liban

Metalne pločice:

1. Bakarna pločica nepoznate starosti
2. Mesingana pločica nepoznate starosti

Uzorci stakla:

1. Rimsko staklo sa nalazišta Mala barutana, Kalemegdan, Beograd
2. Staklo sa nalazišta Stubline kod Obrenovca

Savremeni materijali:

1. Savremena keramika
2. Posrebrene bakarne pločice
3. Aluminijum
4. Bakar
5. Bronza
6. Aktivna ugljenična pletenina
7. Kompozitni materijali

Laserski su čišćeni i sledeći predmeti:

1. Svećnjak, starost nepoznata, pripada privatnoj kolekciji.
2. Pepeljare iz privatne kolekcije, datirana početkom dvadesetog veka.
3. Arheološki predmet iz Dunava, najverovatnije iz rimskog perioda.

Nije vršena specijalna priprema uzoraka pre čišćenja laserom. Deo arheoloških, metalnih i keramičkih uzoraka je dobijen bez naslaga zemlje ili drugog grubog sedimenta, a na nekim uzorcima su ostali slojevi blata.

Prema obliku i dimenzijama svakog uzorka pripremano je postolje za postavljanje uzorka normalno na upadni laserski snop.

8 FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA KERAMIČKIM PREDMETIMA TRETIRANIM LASEROM

8.1. Arheološka keramika

Keramika je zauzimala važno mesto u životu ljudi kroz istoriju. Artefakti od keramike su karakteristični za kulture i društva iz kojih potiču. Arheolozima i istoričarima umetnosti ovi predmeti često služe kao pokazatelji načina života u različitim društvenim zajednicama. Keramika je u prošlosti korišćena za praktične i dekorativne predmete, kao strukturni materijal u građevinarstvu, za izradu akvadukata i drugo. U najstariju keramiku spadaju grnčarija ili 7000 godina stare figurine koje su napravljene od gline i termički ojačavane u vatri.

Čuvanje, konzervacija i restauracija keramičkih artefakata je oblast koja je od velikog interesa za naučnike, arheologe, inženjere i arhitekte. Keramički artifakti imaju važnu ulogu u arheologiji, jer su među predmetima koji se najčešće pojavljuju na arheološkim nalazištima. Zaštita keramičkih artefakata je zasnovana na primeni efikasnih tehnologija i novih materijala.

Ispitivanja keramike koja je pronađena na arheološkim nalazištima zahteva multidisciplinarni pristup koji uključuje istorijski aspekt, stilske analize i analize hemijsko-minerološkog sastava, koji su karakteristični i za svaku epohu i oblast proizvodnje.

8.1.1 Sastav i karakteristike keramike

Keramički predmeti su sastavljeni od smese prirodnih materijala koji se različitim postupcima prevode u čvrstu, krtu supstancu velike termičke otpornosti, velike tvrdoće i hemijske stabilnosti. Iako je osnovna tehnologija izrade keramike prilično jednostavna, raznovrsnost oblika i predmeta koji se dobijaju je velika. U izradi keramičkih proizvoda obično se koriste lokalne sirovine i sastav keramike može biti ključ za određivanje porekla gline i u nekim slučajevima podatak o eventualnim migracijama stanovništva.

Osnovna sirovina za izradu keramike je gлина (engl. clay) [193,194]. Gline predstavljaju veoma fine klastične sedimente koji su nastali raspadanjem alumosilikata magmatskih ili metamorfnih stena. Najvažniji sastojak svih glina su glineni minerali, odnosno alumosilikati koji sadrže vodu. Pored njih postoji i jedna manja grupa glinenih minerala koja pripada alofanima-amorfnim alumosilikatima. Većina glavnih glinenih minerala pripada grupi filosilikata (slojeviti silikati), koji se sastoje od slojeva SiO_2 i Al_2O_3 . Oni se dalje dele prema rasporedu slojeva i prisustvu drugih elemenata (kaolinit, haloizit, smektit, i tako dalje).

Osim glinenih minerala, gline obično sadrže još i kvarc (pesak) i ostatke neraspadnutih stena-feldspata i liskuna. Takođe je često prisutan i kalcijum karbonat (CaCO_3). Gline sa sitnim primesama kalcijum karbonata su pogodne za obradu, jer lakše sinteruju. Značajan udeo u glini čine i organske materije, kao što su ostaci biljaka ili humusa [193].

Gлина generalno predstavlja materijal koji postaje plastičan kada se pomeša sa određenom količinom vode. Ovo se ne odnosi na vodu koja se prirodno nalazi između listića minerala, niti vodu koja predstavlja deo hemijske strukture gline, već na dodatnu

vodu koju apsorbuju glinene čestice i koja se vezuje za njihove površine i ivice. U suštini, osobine gline zavise od njenog ponašanja tokom mešanja sa vodom.

Najvažnija osobina gline je plastičnost. Ona se definiše sposobnošću gline da, kada se pomeša sa dovoljnom količinom vode, formira testo koje pritiskanjem dobija željeni oblik, a po prestanku pritiska taj oblik i zadržava. Kada voda ispari tokom sušenja, plastičnost se gubi, gлина postaje tvrda i zadržava se prethodno formiran oblik. Što su čestice sitnije, veća je površina izložena vodi, pa se stoga plastičnost povećava.

Prilikom dobijanja keramike, pre pečenja, potrebno je postepeno smanjiti sadržaj vode u glini, da bi se izbegle deformacije u materijalu. Ovo se postiže procesom sušenja, isparavanjem na sobnoj temperaturi ili predgrevanjem na temperaturama 110-120 °C.

U procesu pečenja, gлина menja svoja fizička i hemijska svojstva i dobija na boji, tvrdoći i kvalitetu. Te promene zavise od stepena zagrevanja, temperature i atmosfere kod zagrevanja i hlađenja. Pečenje keramičkih predmeta izvodi se u otvorenim i zatvorenim pećima. Keramika se može razlikovati prema temperaturi pečenja od koje zavisi njena poroznost. Fina keramika (engl. stoneware) se dobija pečenjem iznad 1000°C i ima poroznost manju od 2%. Gruba keramika (engl. earthenwear) peče se na temperaturama između 600 i 900°C i ima poroznost veću od 10% (na primer, terakota). Porcelan, koji se opisuje kao bela ili providna keramika, peče se na temperaturama iznad 1400 °C i može imati veoma malu poroznost.

Mikrostrukturu keramike određuje njen fazni sastav, odnosno međusobni odnosi staklaste, nestaklaste faze i makro i mikro pora. Keramika je heterogeni materijal, odnosno, materijal sa unutrašnjim granicama faza. Ona je obično polikristalna (sastavljena od velikog broja sitnih ili krupnih kristala) i u većini slučajeva višefazna. Osobine faza određene su sastavom i njihovom kristalografskom strukturom, dok su osobine materijala određene mikrostrukturom. Definisanje mikrostrukture keramike zasniva se na utvrđivanju sastava, strukture, teksture i površinskih svojstava keramike.

Zbog svojih jonskih i kovalentnih veza, keramika je obično tvrda, krta i ima visoku temperaturu topljenja, nisku električnu i toplotnu provodljivost i dobru hemijsku i toplotnu stabilnost.

Boju keramike određuju sastav sirovine od koje se dobija i tehnologija pečenja. Tako se dobija keramika žute, sive, crvene, braon ili oker boje. Dodatno bojenje keramike može se postići nanošenjem različitih slojeva (uključujući i posipanje peskom) i prevlačenjem površinskog sloja glazurom [193].

Glazura na keramici je nepropustljiva staklasta prevlaka na površini keramičkih predmeta, najpre dobijena hlađenjem istopljenog i nanesenog sloja oksida ili minerala na površinu keramičkog predmeta [193-198].

Sjajna površina se dobija potapanjem ili premazivanjem keramičkog predmeta rastvorom glinene mešavine istog sastava, koji ima i osnovni materijal predmeta. Glazura je tanak sloj stakla (debljine oko 0,2-0,4 mm) ispečen na keramičkom materijalu. Oni se mogu naneti direktnim mešanjem sirovinskog materijala sa vodom, ili pomoću rastopljenog stakla, koje je rastvor staklenog praha. Najvažniji materijal koji ulazi u sastav glazure je silika (SiO_2). Fluksna sredstva kao što su oksidi natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma i olova, dodaju se da bi se smanjila temperatura topljenja oksida koji formira glazuru. Stabilizator je najčešće aluminijum oksid Al_2O_3 . Za bojenje glazure dodaju se metalni elementi. Dodavanjem bakra može se dobiti crvena boja, dodavanjem gvožđa mogu se dobiti žuta, oker, braon i crna, u zavisnosti od količine. Antimon u glazurama na bazi olova daje svetlo žutu neprozirnu glazuru. Bakar sa olovnim glazurama

daje zelenkastu boju. Bakar u glazuri na bazi natrijuma i kalijuma daje svetlo tirkiznu boju.

Glazure se ne koriste samo za ukrašavanje predmeta, već imaju i praktičnu namenu kod posuda za držanje tečnosti i hrane. One povećavaju čvrstoću keramičkih predmeta i predstavljaju nepropusni sloj [193-195].

Pre čišćenja predmeta od keramike, potrebno je odrediti vrstu keramike, njen mineraloški sastav i prirodu nečistoća i naslaga. Odabrana metoda čišćenja treba da bude takva, da se njome mogu ukloniti naslage i prljavština, ali da se sačuva originalni materijal i patina koja ima zaštitnu ulogu [195,196].

Skrama koja se obično javlja na površini artefakata od keramike sastoje se od nerastvorljivih soli, kao što su konkrecije krečnjaka, sulfatne skrame, alumo-silikatne naslage koje sadrže rastvorljive soli (hloride, fosfate i nitrate), kao i druge neorganske čestice (sulfidi gvožđa, mangana i bakra) ili mrlje organskog porekla. Takođe mogu biti prisutne različite vrste biofilmova (bakterije, alge, lišajevi, gljive, niže biljke i korovi).

Različite metode čišćenja se mogu primeniti u zavisnosti od hemijskih, fizičkih i strukturnih karakteristika materijala koji je potrebno ukloniti. Mehaničko čišćenje se postiže pažljivom upotrebom četki, skalpela, strugača i mikrobušilice, kao i mikropeskarenjem [197,198]. Uklanjanje naslaga fizičkim metodama podrzumeva korišćenje pritiska (čišćenje vodom pod pritiskom i abrazija komprimovanim gasom) i/ili zračenja (ultrazvučnom tehnikom ili laserskom ablacijom). Postupci hemijskog čišćenja uglavnom se sastoje od direktnog korišćenja hemijskih rastvora ili obloga potopljenih u hemijska ili biološka sredstva za čišćenje ili enzimske sisteme. Razblažene kiseline i baze, amonijum karbonat, hidrazin hidroksid (H_5N_2O), hidroksilamin hidrohlorid ($NH_2OH \cdot HCl$) i natrijum heksametafosfat ($(NaPO_3)_6$) su najčešći reagensi upotrebljivani za čišćenje kamena i keramičkih materijala. U poslednje vreme u ovu svrhu koriste se i etilendiamintetrasircetna kiselina ($C_{10}H_{16}N_2O_8$).

8.1.2 Laseri u čišćenju keramike

Laseri otvaraju veliki broj mogućnosti za ispitivanja u oblasti arheološke ii umetničke keramike. Generalno, pulsirajući CO_2 i Nd:YAG laseri se široko koriste za dijagnostiku i obradu (čišćenje, sečenje, bušenje, mlevenje ili označavanje) keramike i mnogih drugih različitih materijala. Zbog termičke prirode interakcije ponekad se ne mogu izbeći hemijsko razlaganje, termičko naprezanje, mikropukotine i formiranje amorfnih faza materijala, izazvano topljenjem i brzim ponovnim očvršćavanjem materijala.

Keramika pokazuje rasejavanje svetlosti za većinu talasnih dužina lasera koji su u upotrebi, što smanjuje apsorpciju energije. Prag ablacije je kod metala jasnije definisan. Kombinacija kratkih laserskih pulseva i malih talasnih dužina ne dovodi do topljenja materijala. Nedalkov je sa saradnicima ispitivao lasersku ablaciju aluminijum oksida, aluminijum nitrida i silicijum nitrida koristeći Nd:YAG laser različitih talasnih dužina [199]. Oni su dokazali da se pomoću infracrvenog zračenja postiže najveća brzina ablacije ove keramike.

Količina pigmenata prisutnih u glazuri keramike ne utiče na interakciju površine glazure i laserskog zračenja. Interakcije između upadnog zračenja i glaziranih površina različitih boja su različite, u zavisnosti od talasne dužine [86]. Istraživanja su pokazala da se fluence praga oštećenja kod glaziranih keramičkih uzoraka kreću u vrednosti 1,4-

$2,4 \text{ J/cm}^2$ za delovanje jednim pulsom Nd:YAG lasera, dužine pulsa 6 ns i pri talasnoj dužini 1064 nm; u opsegu $0,8\text{-}1,5 \text{ J/cm}^2$ za iste parametre lasera i talasnu dužinu 532 nm i od 0,1 do $0,7 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu 266 nm [86,108].

Ako je sloj nečistoća ozračen infracrvenom svetlošću, deo svetlosti se reflektuje, deo apsorbuje, a deo se propušta na glaziranu površinu uzorka. Kako je obično glazura amorfognog silikatnog sastava, ona ima visok koeficijent apsorpcije za infracrveno zračenje, te stoga i zračenje biva jako apsorbovano od strane glazure i javljaju se termički efekti. Povećavanjem fluence povećava se i brzina uklanjanja nečistoće, ali iznad fluence praga oštećenja i dolazi do topljenja glazure. Pri delovanju velikim fluencama dešava se da sloj nečistoća ne bude uklonjen, a da dođe do oštećenja glazirane površine. Infracrveno zračenje može da prodre kroz sloj nečistoća i da interreaguje sa glaziranom površinom i da je ošteći ukoliko je fluanca visoka. Pri delovanju zelene svetlosti (532 nm) brzina uklanjanja slojeva je veća u odnosu na infracrvenu svetlost, ali do oštećenja površine dolazi pri nižim fluencama. Glazura ima manji koeficijent apsorpcije za vidljivu svetlost, nego za infracrvenu, a zračenje koje biva propušteno kroz sloj prljavštine biva slabije apsorbovano u glazuri i prolazi kroz nju. Jedan deo propuštenog zračenja vraća se nazad kroz glazuru kada se reflektuje na graničnoj površinini glazura-keramika. Ova reflektovana svetlost vraća se do sloja nečistoća, ponovo interaguje sa njim i ubrzava njegovo uklanjanja.

Čišćenje laserskim snopom talasne dužine 266 nm moguće je pri delovanju malim fluencama. Pri delovanju ultraljubičastog zračenja na površini se javljaju lokalizovana i veoma karakteristična oštećenja. Glazirani materijal ima veliki koeficijent apsorpcije za ultraljubičastu svetlost, što dovodi do topljenja površinskih slojeva.

Promena boje glazure ne zavisi od talasne dužine svetlosti već od fluence svetlosnog snopa. To je posledica ablacije materijala i pigmenata sa površine pri fluencama većim od praga oštećenja.

Broj pulseva koji se mogu koristiti za uspešno uklanjanje sloja nečistoća pri fluencama ispod praga oštećenja je veliki (od 1 do 50 impulsa), što ukazuje na to da je veća efikasnost kod višepulsnog režima [86].

Prisustvo zrna kvarca u sloju nečistoća otežava lasersko čišćenje, jer kvarc pokazuje veliku transparentnost u širokom opsegu talasnih dužina svetlosti (vidljiva-bliska infracrvena). Poboljšanje se postiže kvašenjem površine. Formirana para pospešuje uklanjanje zrna kvarca sa površine, ali sa druge strane javlja se rizik od oštećivanja originalne površine usled spalacije (rasprskavanja) [108].

Kod nekih keramičkih uzoraka nakon delovanja laserskog snopa talasne dužine infracrvenog spektra, došlo je do pojave žućenja površine koje se može ukloniti delovanjem snopa talasne dužine iz ultraljubičastog spektra [107].

Infracrveno zračenje pri fluenci iznad praga ablacija ($1 \text{ do } 1,6 \text{ J/cm}^2$) je efektivno za uklanjanje naslaga na aluminosilikatima [109]. Sa druge strane, ultraljubičastim zračenjem pri fluencama $0,4 \text{ do } 0,9 \text{ J/cm}^2$ nije bilo moguće ukloniti naslage. U oba slučaja dolazi do promene boje, posebno kada su impulsi lasera dugi. Boja se menja od svetlo braon do zeleno sive. Ovi sporedni efekti se mogu umanjiti nanošenjem tankog sloja vode na površinu. Najbolji rezultati čišćenja naslaga sa površine aluminosilikatne keramike se dobijaju delovanjem infracrvenog zračenja (1064 nm) Nd:YAG lasera dugih impulsa.

8.1.3 Eksperimentalna istraživanja

Kako je u prethodnim poglavljima navedeno, prednosti laserskog čišćenja su mogućnosti prostorne i vremenske kontrole i preciznosti, selektivnosti materijala, trenutnog menjanja parametara lasera i ekološke prihvatljivosti procesa. Posebnu pažnju je potrebno posvetiti kontroli radnih uslova koji omogućavaju bezbednu primenu laserskog čišćenja na predmetima kulturnog nasledja izrađene od keramike.

Za analizu delovanja lasera na keramiku korišćene su metode prikazrane u poglavlju 5. Pored arheološke keramike, laserom su tretirani i uzorci savremene keramike, s ciljem da se napravi paralela i sagledaju sličnosti i razlike između arheološke i savremene keramike.

Za mikrostrukturu i mikrohemiju karakterizaciju uzorka keramike iz arheološkog nalazišta Crkvine (interna oznaka IG 203, IG203 A i IG203 B) korišćen je skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM-6610LV sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDX) INCA350. EDX analiza je korišćena za određivanje sastava uzorka kao i za određivanje promena u sastavu ozračenih zona i izbačenog materijala. Mikrostruktura i mikromorfologija površine keramike i poprečnog preseka posmatrani su optičkim mikroskopom SZX10 OLYMPUS. Neke od ozračenih zona analizirane su i snimljene ovim mikroskopom, a pomoću Olympus cellSens Dimension softverskog paketa koji daje mogućnost kombinovanja više RGB slika u jednu višeslojnu sliku.

Mikrostruktura i mikromorfologija površine uzorka keramike iz kanata u gradu Yazd (interna oznaka IG 04) posmatrana je optičkim mikroskopom i skenirajućim elektronskim mikroskopom marke JEOL JSM-6610LV. Pre ispitivanja, površina uzorka je naparena slojem zlata debljine 20 nm. Skenirajući elektronski mikroskop je povezan sa INCA350 energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDX). EDX analiza je korišćena za preliminarnu elementarnu analizu uzorka i za određivanje promena u sastavu materijala ozračenih zona i uklonjenog materijala. SEM/EDX ispitivanja sprovedena su i na poprečnom preseku uzorka na međupovršini glazura/keramika. Ovi rezultati su korišćeni kao referentne vrednosti za morfološke i hemijske analize.

Uzorak je takođe analiziran prenosivom rendgensko fluorescentnom spektrometrijom (XRF) model XL 3t 900He, Thermo Fisher SCIENTIFIC (poglavlje 5.4.). Ovom tehnikom su brzo dobijeni rezultati analize osnovnih elemenata i elemenata u tragovima na ispitivanom uzorku.

Mikrostrukture keramičkih uzorka IG02-5 i IG02-8 su ispitivane optičkim mikroskopom marke Olympus CX41, sa uvećanjima 40 i 100 puta. Sastavi ispitivanih keramika određeni su XRF metodom uređajem ARL TM PERFORM'X Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer opisanim u poglavlju 5.4. kao i LIBS metodom. Ovaj nekomercijalni sistem za LIBS analizu, razvijen je u Institutu za Fiziku u Beogradu [190].

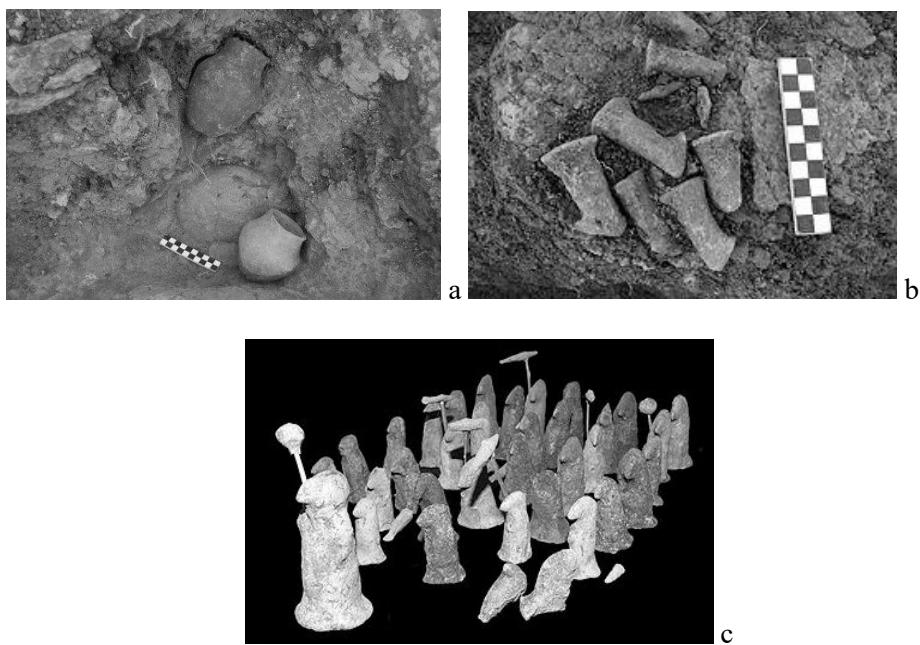
8.2. Ispitivanje efekata laserskog čišćenja keramike iz okoline Obrenovca-Stubline i Crkvine

8.2.1 Lokalitet Crkvine

Četrdeset kilometara od Beograda, u okolini Obrenovca, u selu Stubline, na lokalitetu Crkvine, nalazi se kontura naselja iz doba Neolita. Ovo naselje pokriva površinu od oko 16 hektara i utvrđeno je da na njemu postoje ostaci od oko pet stotina kuća. Prva istraživanja otpočela su šezdesetih godina dvadesetog veka. Tokom istraživanja koja su sproveli Muzej grada Beograda i Zavod za zaštitu spomenika kulture grada Beograda, od 2007. do 2011. godine, obavljen je geo-magnetno i geo-električno skeniranje nalazišta. Sistematska arheološka iskopavanja i istraživanja izvode se od 2008. godine. Otvorene su dve sonde, ukupne površine 96 m². Otkrivene su osnove kuća i kompleksna struktura naselja koje se vezuje za poznu Vinčansku kulturu.

Pored ostataka ognjišta i zidova, otkrivena je i grupa od 46 figurina, svaka sa rupicom na desnoj strani, a otkriveno je i jedanaest modela alatki, za koje je ispitivanjem utvrđeno kojim figurama pripadaju. Otkopani su i drugi kućni alati za mlevenje žita, žrtvenik, stočići od gline, arhitektonski ukrasi od gline – bukranioni i posude za pripremu hrane.

Lokalitet nema dobro očuvanu vertikalnu stratigrafiju, ali je dobro očuvan prostorni raspored objekata unutar naselja. Naselje se razvijalo u periodu između 5000-4500 godine pre nove ere. To je bila autohtona kultura iz perioda mladeg neolita, perioda Vinčanske kulture [200-202]. Na slici 8.1 su prikazani: a- snimak nalazišta sa posudama [203], b- grupa figurina u momentu nalaza i c- deo od 43 figura pronađenih na ovom lokalitetu [204].



Slika 8.1 Arheološko nalazište Crkvine kod Stublina, Obrenovac

Naselje vinčanske kulture pružilo je značajne podatke o organizaciji života njegovih stanovnika i izgledu objekata građenih primenom tehnike masivne drvene konstrukcije [205].

Deo grupe uzoraka koji su dati Centralnom institutu za konzervaciju i Međunarodnom centru za zaštitu kulturnog nasleđa u Institutu Goša na ispitivanje, prikazan je na slici 8.2. Nekoliko uzoraka je od slabo pečene ili od nepečene gline (sl 8.2a), drugi deo su delovi keramičkih posuda koji su nađeni na ovom lokalitetu (sl. 8.2b, c i d). Na uzorcima gline je dosta primesa od okolnog zemljišta. Keramički primerci su neglazirani, različitog koloriteta i dimenzija.



Slika 8.2 Uzorci gline i keramike sa arheološkog nalazišta Crkvine kod Stublina

8.2.2 Uzorak IG 203

Na slici 8.3 je prikazan uzorak IG 203 sa zonama koje su čišćene rubinskim laserom. Ima oblik trougla, a dužine stranica su $41 \times 39 \times 46$ mm. Površina ovog uzorka je očišćena laserom koji se veoma retko koristi za ovu namenu. Rubinski laser je bio prvi laser, sa kojim je Asmus, početkom sedamdesetih godina prošlog veka, čistio kamene površine (poglavlje 3.2). Rubinski laseri imaju izrazito kvalitetan snop sa $\lambda=643,9$ nm, pogodan za precizna interferometrijska ispitivanja. Veoma su skupi, sa relativno malom repeticijom impulsa, zbog čega su nepogodni za primenu u kojoj nije neophodan visoki nivo kvaliteta snopa, a zahteva se visoka frekvencija impulsa.

Na uzorku IG 203 čišćenje sa rubinskim laserom je vršeno s ciljem da se odredi prag oštećenja keramike, jer je to veoma važan podatak kada ovaj laser služi kao izvor svjetlosti za snimanje holograma artefakata, ili ispitivanje defekata pomoći interferometrije [122,123].



Slika 8.3 Uzorak IG203 sa zonama očišćeni rubinskim laserom

U tabeli 8.1 su prikazani eksperimentalni uslovi čišćenja u zonama 1-9. D je dijametar zone, S površina, a Φ je fluenca izražena u J/cm^2 .

Tabela 8.1 Eksperimentalni uslovi čišćenja sa rubinskim laserom uzorka IG 203

Broj zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9
D· [cm]	0.15	0.22	0.3	0.34	0.39	0.45	0.54	0.64	0.75
S·[10 ⁻² cm ²]	1.77	3.97	7.01	8.97	12.17	15.89	23.21	31.90	44.13
$\Phi_E=E/S$	50.96	22.64	12.82	10.06	7.40	5.66	3.06	2.82	2.04

Najveća fluenca je korišćena u ozračavanju zone broj 1. Prečnik laserskog snopa je isti sa prečnikom površine sa koje su odstranjeni slojevi nečistoće). SEM fotografije i EDX spektri zone 1 su prikazani na sl.8.4.

Tabela 2 sadrži steheometrijski sastav neolitske keramike određen EDX analizom na presekom uzorka koji nije čišćen laserom.

Pronađeni su sledeći elementi, odnosno oksidi: Al-Si-K-Fe-Mg-O-Ca, Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O - FeO - MgO .

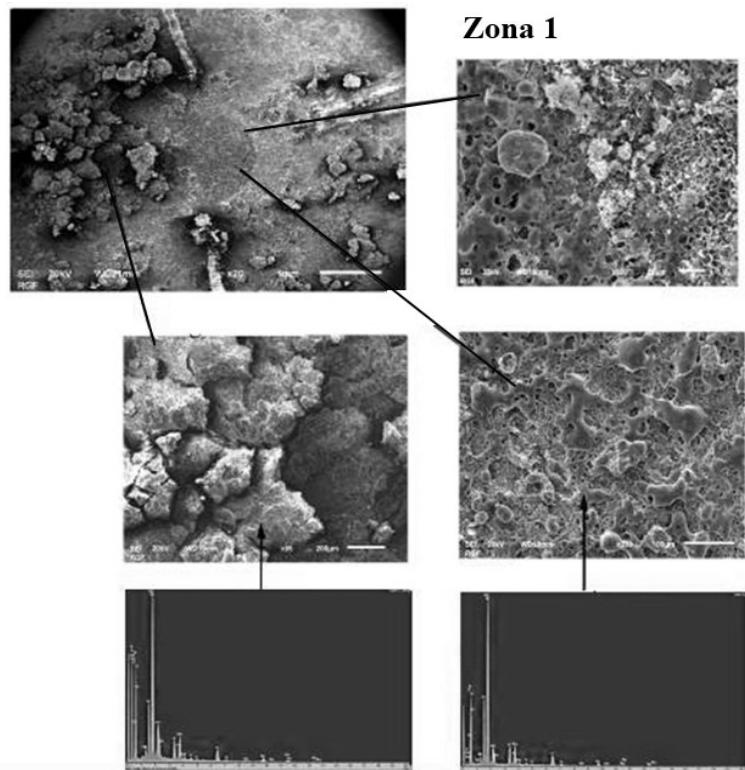
Tabela 8.2 Hemijski sastav neolitske keramike IG 203

oksidi	CO ₂	Na ₂ O	Mg O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Ca O	Mn O	Fe O	Cu O
Mas %	0.00	0.55	1.98	18.33	58.3	5.3	6.8	0.00	8.6	0.0

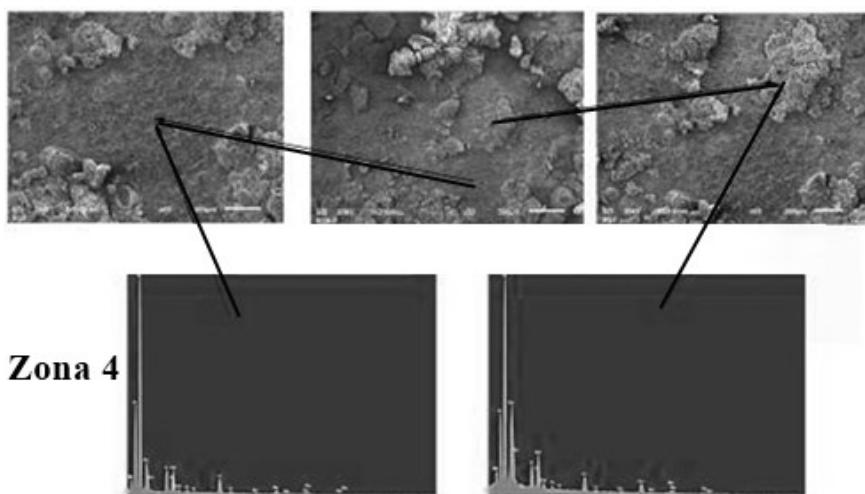
Na slikama 8.5 i 8.6 su dati snimci i spektri zone 4 i 5. Očigledno je da u zoni 5 postoje delovi koji nisu očišćeni, a u zonama 1 i 4 centralni deo je bez sedimenata.

Zona 4 ozračena je sa 5 puta nižom fluencom u odnosu na zonu 1 (sve zone su izlagane istom broju impulsa, 20), a zona 5 sa 7 puta manjom fluencom.

Kvantitativne analize centralnog dela zone (ZC) i perifernog (granični deo) ZG i dela zone gde je ostao depozit, odnosno neočišćeni deo ZD, prikazane su u tabeli 8.3.



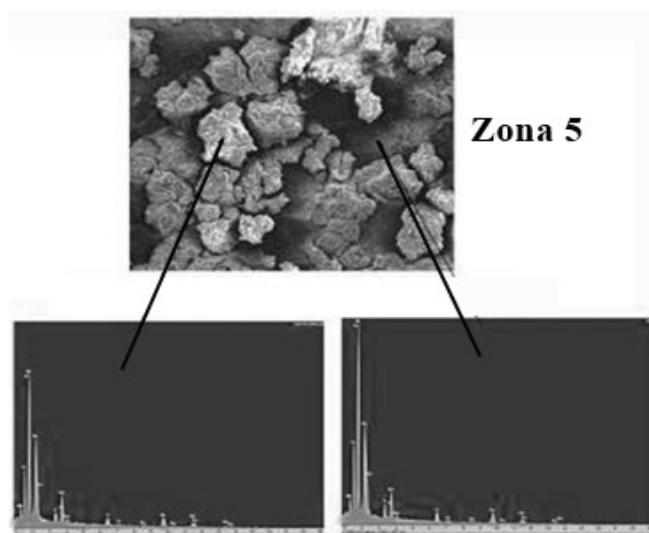
Slika 8.4 EDX analiza zone 1 uzorka IG 203



Slika 8.5 EDX analiza zone 4 uzorka IG 203

Zona 4 ozračena je sa 5 puta nižom fluencom u odnosu na zonu 1 (sve zone su izlagane istom broju impulsa, 20), a zona 5 sa 7 puta manjom fluencom.

Kvantitativna analiza centralnog dela zone (ZC) i perifernog (granični deo) ZG i dela zone gde je ostao depozit, odnosno neočišćeni deo ZD, su prikazani u tabeli 3.



Slika 8.6 EDX analiza zone 5 uzorka IG 203

SEM slike (sl 8.3-8.5) i kvantitativna analiza (tabela 3) pokazuju da je kompletno očišćen centralni deo zone 1, u manjoj meri zone 4, dok fluenca od 7 J/cm^2 u zoni 5 nije bila dovoljna da u celosti odstrani nečistocene. U zoni 1 vidi se da je keramika istopljena u centralnom delu. Veoma mali deo površine keramike se otopio i u zoni 4.

Table 8.3 – Hemijski sastav u masenim delovima % ozračenih zona na uzorku IG 203

ZI	C	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	O
Zone No.1												
ZC	0,00	0,41	1,19	9,70	27,27	0,00	4,40	4,90	0,00	6,72	0,00	45,41
ZG	22,87	0,00	0,26	1,44	4,28	0,06	0,71	1,00	0,00	1,23	0,00	68,15
ZD	23,59	0,12	0,24	1,23	3,57	0,00	0,46	0,79	0,00	1,08	0,00	68,92
Zone No.4												
ZC	0,00	0,36	1,41	9,78	27,25	0,00	4,10	4,39	0,00	7,24	0,00	45,47
ZG	8,30	0,31	0,84	6,15	20,52	0,00	2,50	2,98	0,00	3,96	0,00	54,44
ZD	24,05	0,00	0,23	1,05	3,07	0,06	0,47	0,79	0,00	0,93	0,00	69,34
Zone No.5												
ZC	13,75	0,24	0,58	4,78	14,41	0,00	1,87	1,93	0,00	2,75	0,00	59,69
ZG	25,07	0,00	0,19	0,78	2,06	0,00	0,23	0,71	0,00	0,51	0,00	70,45
ZD	24,11	0,00	0,27	1,22	3,02	0,00	0,35	0,73	0,00	0,68	0,11	69,52

U očišćenim delovima nije registrovan ugljenik, a manja je i zastupljenost kiseonika. U centralnom delu zone 5 ima 13,7 % C i 59,69 % O, što potvrđuje zaključak donet

analizom SEM fotografija. Prisustvo ugljenika u neočišćenim delovima ukazuje da je depozit organskog porekla.

SEM analiza ostalih zona (5-9) je pokazala da fluence ispod 10 J/cm^2 delimično čiste površinske slojeve i ne oštećuju keramiku. Povećanjem broja impulsa, odnosno produženjem vremena ozračavanja, mogu i sa manjim fluencama da se odstrane depoziti.

Analiza efikasnosti čišćenja keramike pomoću rubinskog lasera se odnosi samo na depozit debljine i hemijskog sastava koji je na ispitanim uzorku keramike.

Za keramiku navedenog sastava, fluence do 10 J/cm^2 je prag oštećenja, a sve niže vrednosti su bezbedne za čišćenje depozita različitog sastava.

8.2.3 Uzorak IG 203 A

Slika 8.7 prikazuje uzorak IG 203 A, nakon delovanja CO₂ i Nd:YAG laserima, pripremljen za SEM analizu.

Makroskopska, vizuelana analiza ovog uzorka keramike, pokazuje da su na svim ozračenim zonama vidljive promene [124]. Na slici 8.8 su fotografije snimljene optičkim mikroskopom. Parametri gustine energije, odnosno fluence laserskog snopa, talasne dužine i broja impulsa kojima je delovano na označene zone (Sl. 8.8) prikazani su u tabeli 8.4.

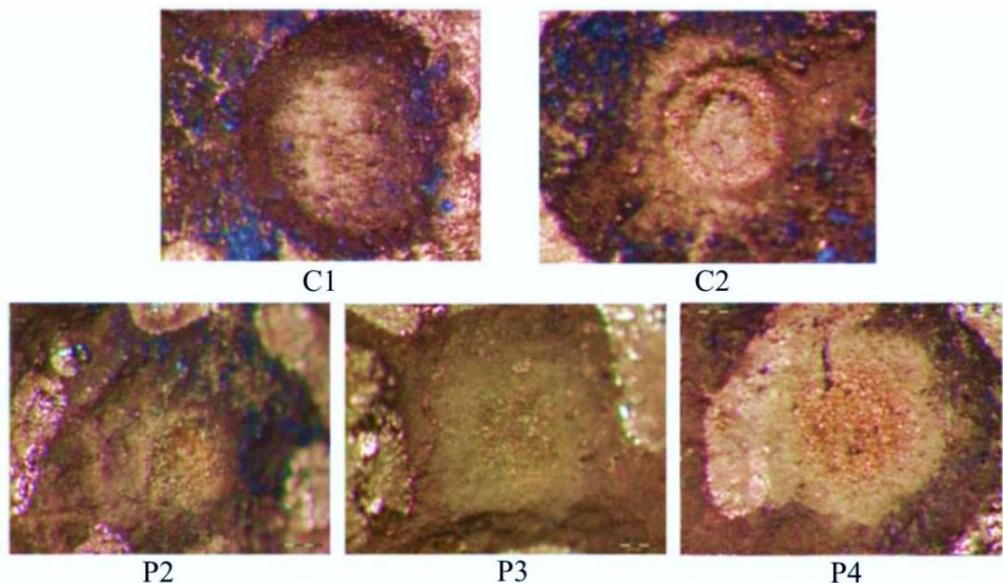


Slika 8.7 Uzorak IG 203 A pripremljen za SEM analizu

Vizuelna analiza uzorka IG 203 A pokazala je da primenjene fluence Nd:YAG i TEA CO₂ lasera izazivaju značajna oštećenja površine (Sl. 8.7 i Sl. 8.8). Zone ozračene laserskim snopom imaju dve podzone: centralnu u kojoj je došlo do topljenja površinskog sloja, kao i perifernu zonu ili oblast, sa naslagama istopljenog materijala (Sl. 8.8).

Ozračene zone C1 i C2 nastale delovanjem Nd:YAG lasera ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), imaju lepo definisan oblik, što je karakteristično za lasere s kratkim pulsom (pulseve trajanja 150 ps). Fluence lasera, koja je korišćena za ozračavanje zone C1 bila je $1,2 \text{ J/cm}^2$ pri delovanju 200 impulsa. Sa snimka zone C2 (Sl. 8.9) može se videti da laserski snop veće fluence $3,3 \text{ J/cm}^2$ (pri 200 pulseva) prodire dublje u materijal keramike i da je prisutno više istopljenog materijala koji formira belu zonu sedimenata (Sl. 8.10).

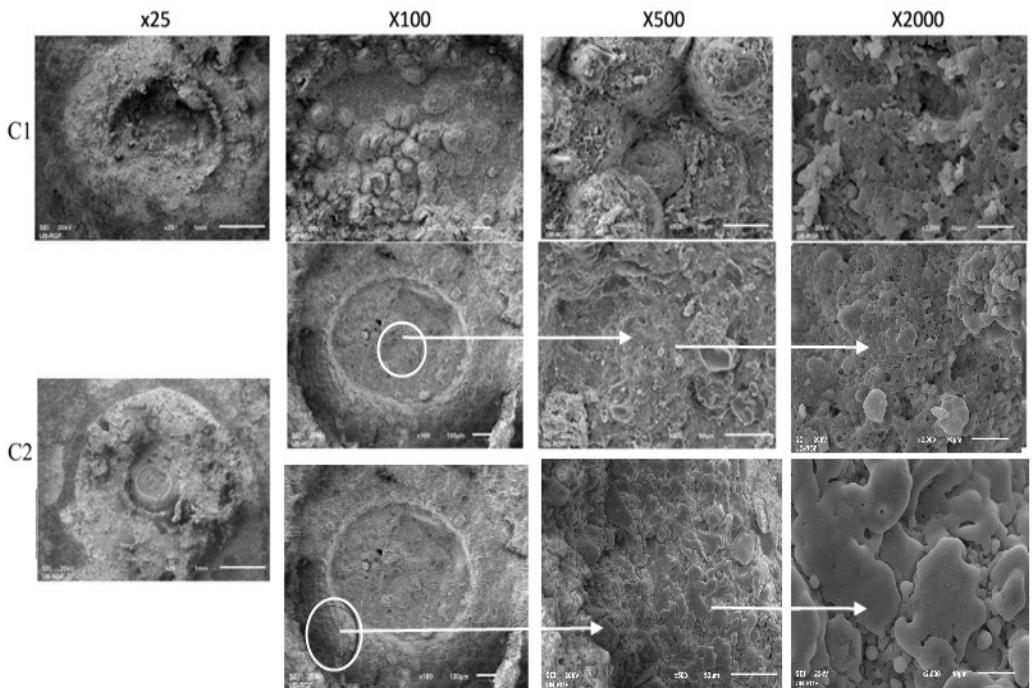
Proces topljenja i ponovnog očvršćavanja usled delovanja lasera je osnovni proces u kojem se površina podloge topi lokalno laserskim snopom i nakon toga očvršćava. Ove promene su korisne kod uklanjanja površinskih defekata i potrebe za poboljšanjem mehaničkih osobina keramike [124].



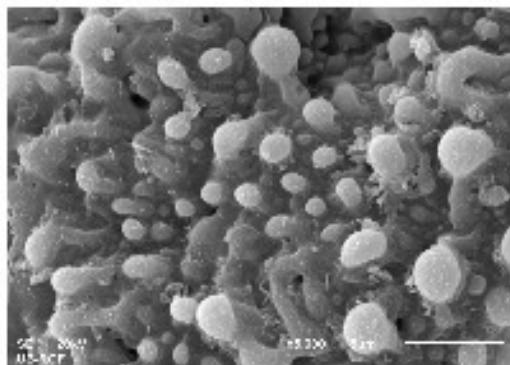
Slika 8.8 OM snimci zona C1-C2 ozračenih Nd:YAG laserom i zona P2-P4 ozračenih TEA CO₂ laserom na uzorku IG 203 A

Tabela 8.4 Eksperimentalni parametri lasera pri ozračavanju uzorka sa nalazišta Stubline

Zona-vrsta lasera	Gustina energije (fluenca), J/cm ²	Talasna dužina λ , nm	Broj pulseva n
IG 203 A			
C1-Nd:YAG	1,2	1064	200
C2-Nd:YAG	3,3	1064	200
P1-CO ₂	7,0	$10,6 \times 10^3$	50
P2-CO ₂	7,0	$10,6 \times 10^3$	200
P3-CO ₂	4,0	$10,6 \times 10^3$	50
P4-CO ₂	4,0	$10,6 \times 10^3$	200
IG 203 B			
C1-Nd:YAG	20	1064	50
C2-Nd:YAG	20	1064	200
C3-Nd:YAG	20	532	200
P1-CO ₂	1,0	$10,6 \times 10^3$	50
P2-CO ₂	1,0	$10,6 \times 10^3$	200
P3-CO ₂	1,1	$10,6 \times 10^3$	50
P4-CO ₂	1,1	$10,6 \times 10^3$	200



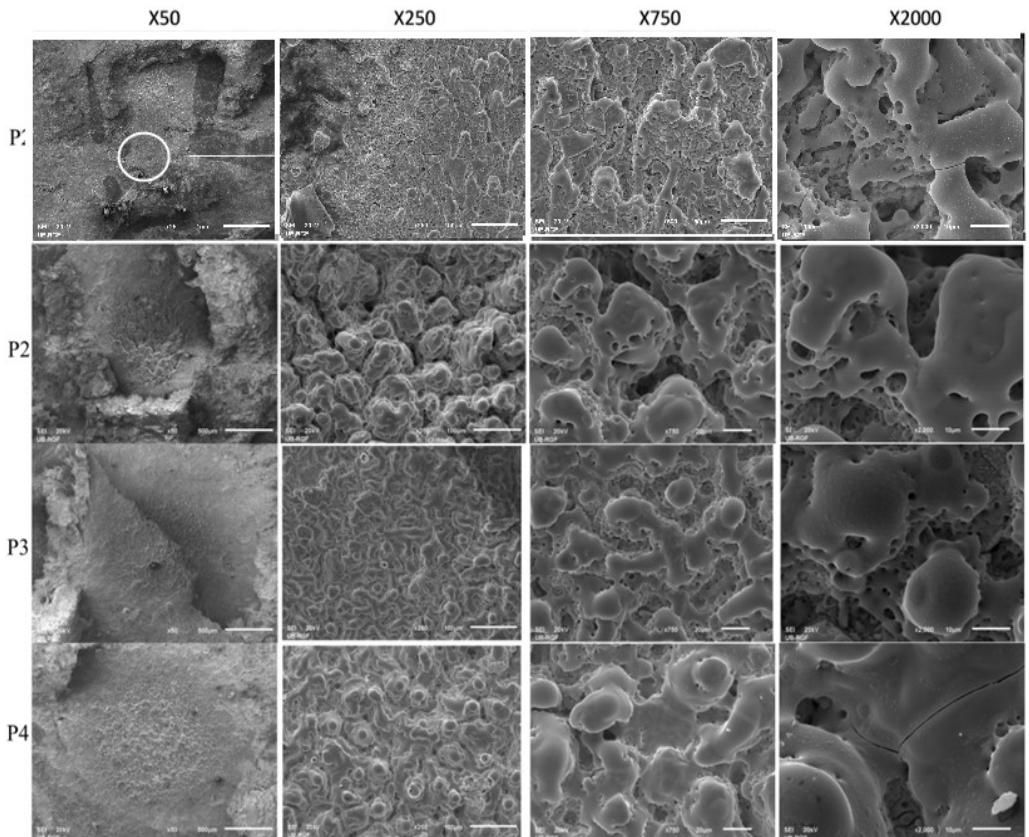
Slika 8.9 SEM snimci zona ozračenih Nd:YAG laserom na keramici IG 203 A



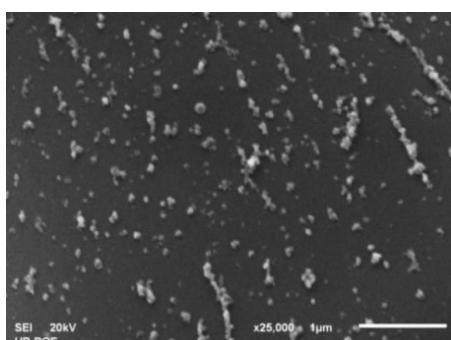
Slika 8.10 SEM snimak detalja prstena zone C2 uzorka IG 203 sa uvećanjem 5000x.

Zone P1-P4, na uzorku IG 203 A, ozračene CO₂ laserom (tabela 8.4) pokazuju izraženo topljenje i očvršćavanje materijala, pri čemu su vidljive konusne strukture. Povećanjem fluence dolazi do prodiranja snopa u dubinu (Sl. 8.11), a formirane strukture imaju veću visinu.

Na vrhovima konusnih struktura postoje sitne čestice kapljičastog oblika, koje su vidljive sa uvećanjem tek od 25 000 x (Sl. 8.12).



Slika 8.11 SEM snimci zona ozračenih TEA CO₂ laserom na keramici IG 203 A



Slika 8.12 Zona P1 увећање 25000 пута

8.2.4 Uzorak IG 203 B

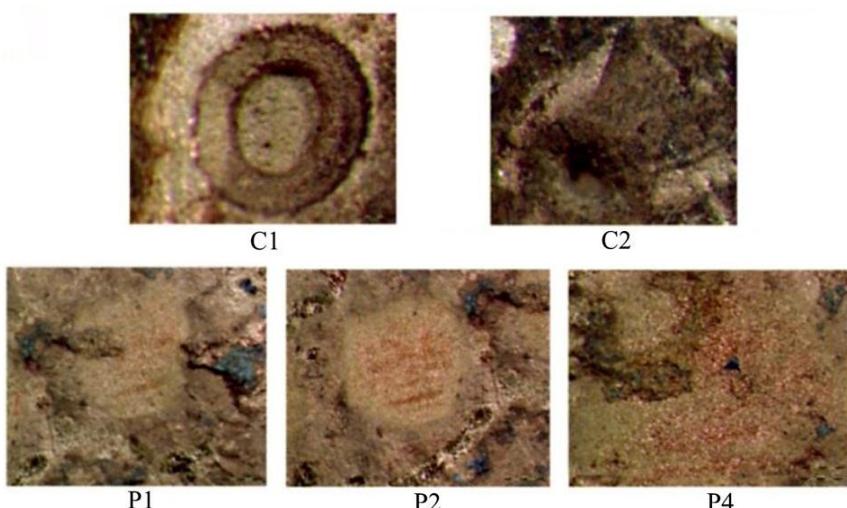
Uzorak IG 203 B, koji takođe pripada arheološkom nalazištu Crkvine, pripremljen je za ispitivanje, na isti način kao i uzorak IG 203 A (Sl. 8.13). Snimci sa optičkim mikroskopom, obrađeni softverom za dubinsko izoštravanje, prikazani su na fotografijama datim na slici 8.14.

Za ozračavanje uzorka IG 203 B korišćena je velika fluenca Nd:YAG lasera. SEM snimci ozračenih zona predstavljeni su na slici 8.15. Zona C2, koja je ozračena snopom talasne dužine $\lambda = 1064$ nm, mnogo je veća nego zona C3 nastala delovanjem istog broja impulsa, ali snopom talasne dužine $\lambda = 532$ nm (Sl. 8.15). Ovo je posledica različitog koeficijenta apsorpcije materijala prema ovim talasnim dužinama.

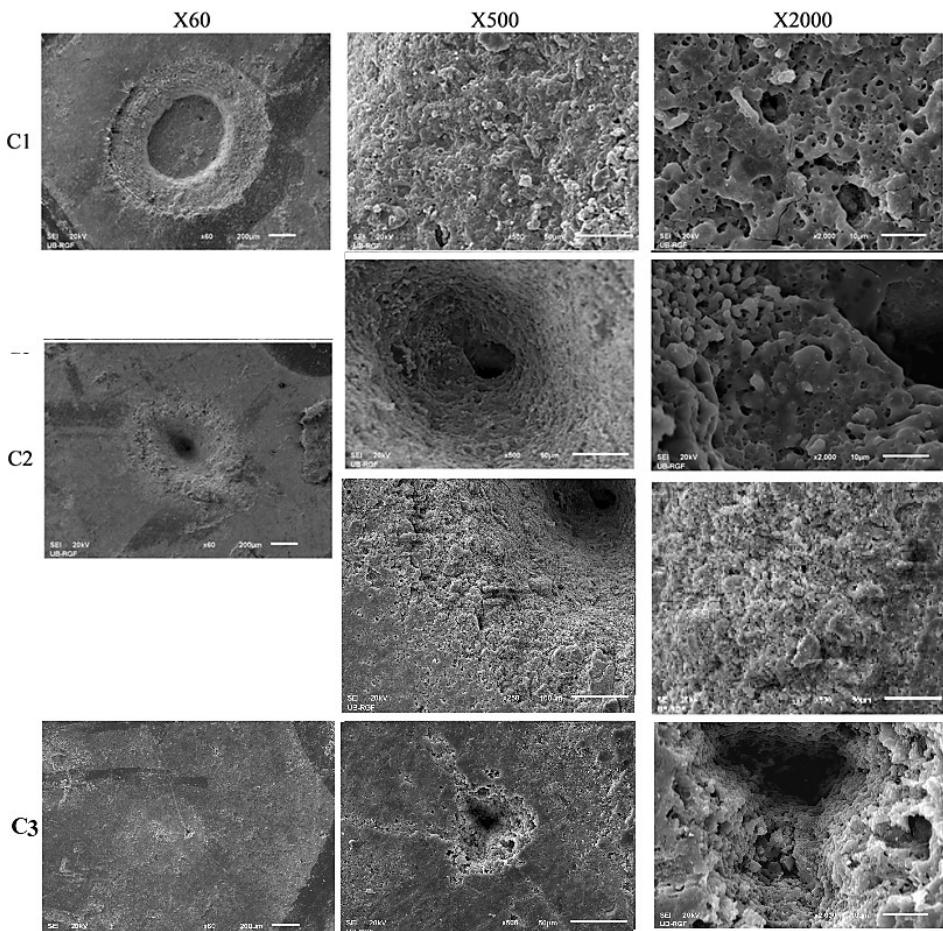
SEM snimci zona ozračenih Nd:YAG laserom, pri delovanju iste fluenze, ali različitog broja pulseva (zone C1 i C2 nastale nakon delovanja 50 i 200 pulseva respektivno) predstavljene su takođe na slici 8.15. Može se videti da laserski snop prodire duboko u keramički materijal kada se koristi veći broj pulseva. Snimci zone C3 pokazuju da, i kada se koristi talasna dužina u vidljivom delu spektra, i u ovoj zoni dolazi do topljenja keramike, samo manjeg obima u odnosu na snop sa istom fluencem, ali talasne dužine u infracrvenoj oblasti spektra. SEM snimci zona ozračenih CO₂ laserom sa istom fluencem i različitim brojem impulsa predstavljeni su na slici 8.16. Kao i kod uzorka IG 203 A, CO₂ laserski snop izaziva topljenje površinskih slojeva uzorka IG203 B sa, ili bez formiranja konusnih oblika koji su karakteristični za Nd:YAG lasere. Mehanizam interakcije laser - uzorak IG 203 B isti je kao i mehanizam koji se javlja kod uzorka IG 203 A, i efekti ozračavanja su veoma slični [124].



Slika 8.13 Uzorak IG 203 B pripremljen za SEM analizu



Slika 8.14 OM snimci zona C1-C2 i zona P1, P2 i P4 ozračenih TEA CO₂ laserom na uzorku IG 203 B neolitske keramike

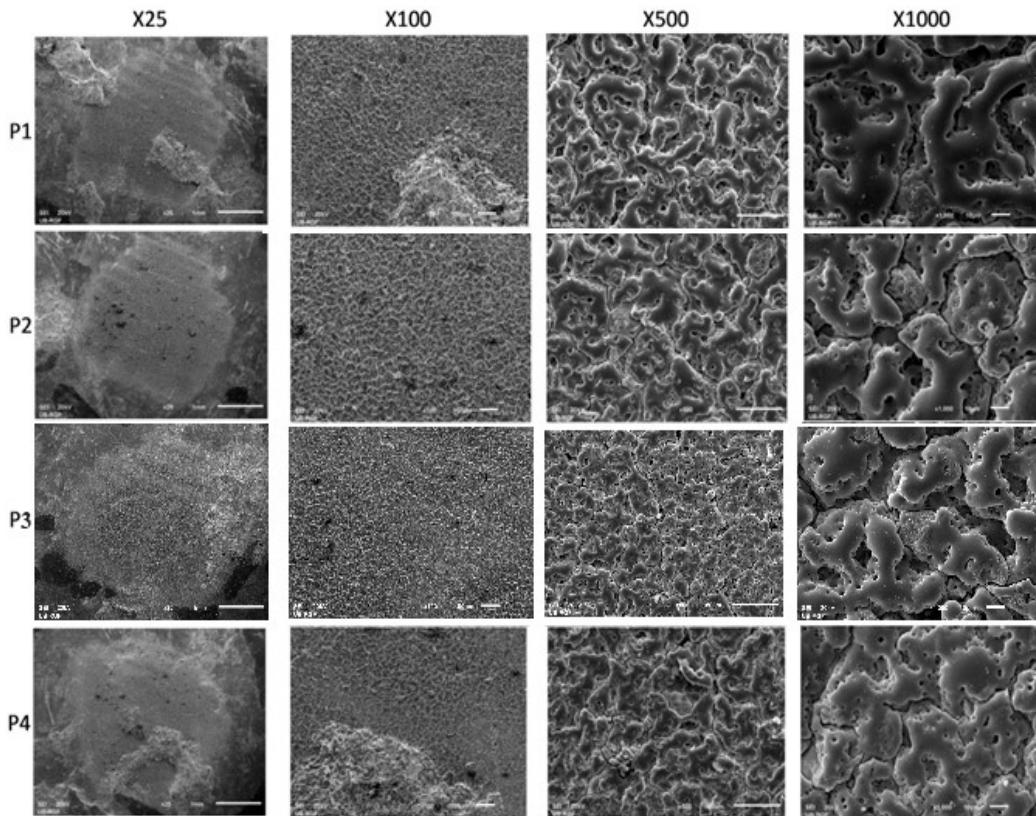


Slika 8.15 SEM snimci zona ozračenih Nd:YAG laserom na keramici IG 203 B

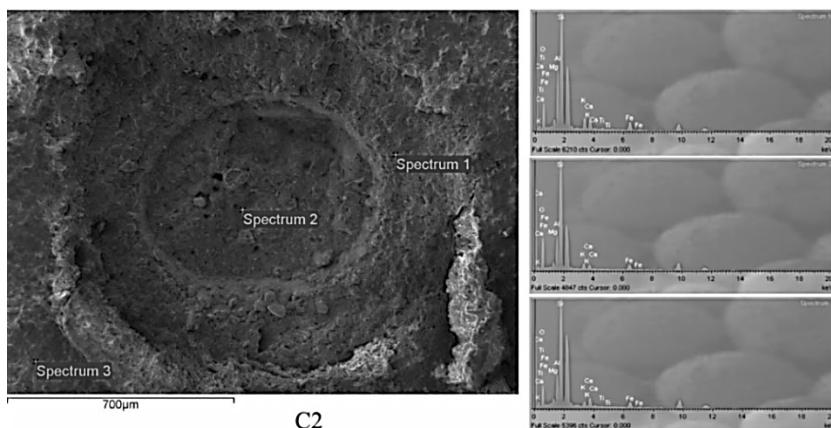
TEA CO₂ laserski snop takođe ostavlja vidljive tragove na površini uzorka IG 203 A, ali sa nejasno definisanim oblikom zona i sa mnogo više izraženim procesom topljenja. Delovanjem TEA CO₂ laserom, na površini se stvaraju krateri koji su karakteristični za termičku ablaciju. SEM fotografije su prikazana na slici 8.16.

8.3.3 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX i LIBS analizom

Tabela 8.5 prikazuje rezultate EDX analize na uzorku IG 203 A u zonama C1 i C2. Vidi se da nema značajnih promena u hemijskom sastavu materijala u ozračenim zonama ovog uzorka u zavisnosti od fluence lasera i broja pulseva. Za veće energije i isti broj impulsa, hemijski sastav u centru ozračene zone pokazuje isti procentualni odnos O, Mg, Ca, Fe i Ti, i male količine Al i K. Slika 8.17 je uvećana zona C2 sa označenim pozicijama gde su snimljeni spektri, prikazani na istoj slici.



Slika 8.16 SEM snimci zona ozračenih TEA CO₂ laserom na keramici IG 203 B,

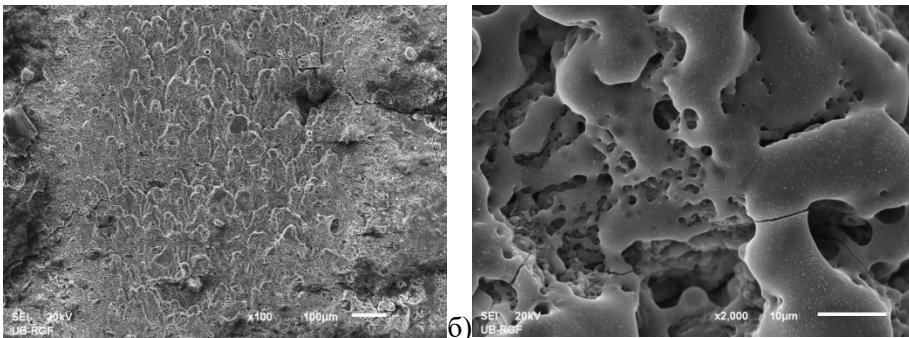


Slika 8.17: EDX analiza zone C2 na uzorku IG 203 A ozračenom Nd:YAG laserom

Interakcija CO₂ laserskog snopa i keramičkih artefakata je u osnovi termički proces. U ovim procesima apsorpcija velikog broja fotona dovodi do zagrevanja materijala i izaziva promene na površini, lokalno topljenje i očvršćavanje materijala u vidu kapljica na podloge (Sl. 8.10 i 8.12).

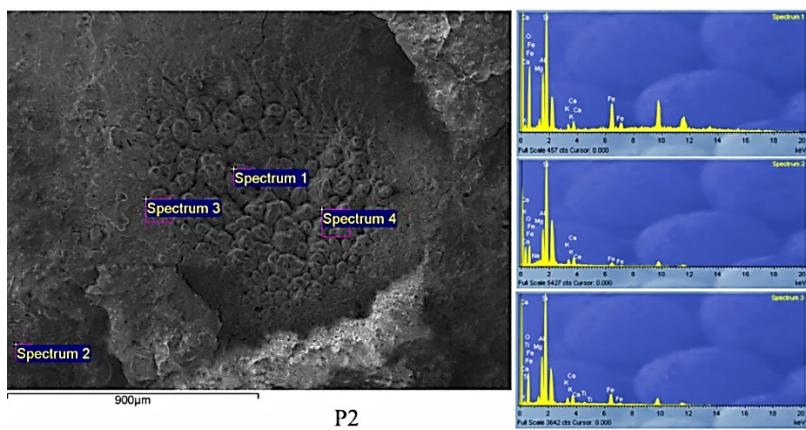
Tabela 8.5 EDX rezultati zona C1 i C2 na uzorku IG203 A ozračenom Nd:YAG laserom (svi rezultati su dati u wt,%)

Spektar	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
IG 203 A- Nd:YAG, zona C1								
Neozračena površina	43,5	1,6	9,6	25,8	3,9	5,7		9,9
Periferna zona	51,5	1,6	9,5	23,1	3,0	1,9	0,6	8,8
Centar zone	51,2	1,5	9,5	23,2	2,7	4,4	0,7	6,9
IG 203 A- Nd:YAG, zona C2								
Neozračena površina	46,4	1,6	8,5	28,4	2,3	4,6	0,6	7,7
Periferna zona	43,3	1,7	12,5	25,7	4,2	3,7	0,6	8,3
Centar zone	51,6	1,5	8,5	27,0	2,4	2,2		6,8



Slika 8.18: SEM snimak površine na uzorku IG 203 A, zona P1 ozračena CO₂ laserom

Hemijska analiza ozračenih zona P1 i P2 predstavljena je u tabeli 8.6, dok su EDX spektri i zona P2 prikazani na slici 8.19. Može se videti da sa povećanjem broja impulsa (pri istoj energiji CO₂ laserskog snopa), dolazi do promena u hemijskom sastavu na sledeći način: opada deo K i Ca u centru zone, dok ideo Fe raste. Udeli ostalih elemenata u centru zone su bez značajnih razlika u odnosu na neozračeni deo površine.



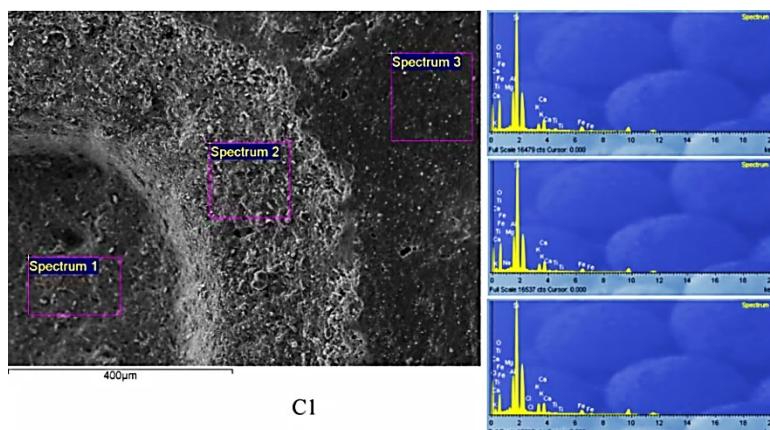
Slika 8.19: EDX analiza zona P2 na uzorku IG 203 A ozračenom CO₂ laserom

Tabela 8.6 EDX rezultati zona R1 i R2 na uzorku IG 203 A ozračenom CO₂ laserom
(svi rezultati su dati u wt,%)

Spektar	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
IG203 A- CO₂, Zona P1								
Neozračena površina	37,7	1,7	10,9	26,5	4,7	7,1	0,8	10,6
Periferna zona	38,5	1,8	8,7	30,4	4,2	7,6	0,7	8,1
Centar zone	42,0	1,8	12,1	22,3	3,5	6,6	0,4	11,2
IG203 A- CO₂, zona P2								
Neozračena površina	40,6	1,0	10,9	33,0	3,2	4,7		5,7
Periferna zona	41,4	1,7	11,1	26,0	2,4	3,9	0,8	12,6
Centar zone	43,4	1,8	9,8	19,1	1,4	2,3		22,1

EDX analiza pokazuje da nema značajne razlike u hemijskom sastavu uzorka IG 203 A i IG 203 B. Razlika se javlja samo u sadržaju Fe. EDX analiza uzorka IG 203 B na zonama ozračavanja, data je u tabelama 8.7 i 8.8, kao i na slikama 8.20 i 8.21.

Rezultati za uzorak IG 203 B pokazuju da ozračavanje sa Nd:YAG laserskim snopom izaziva promene u hemijskom sastavu površine keramike. Udeo O je isti u centru ozračenih zona C1, C2 i C3 kao na neozračenim površinama. Udeo K opada u centru zone, a udeo Ca raste. Udeli ostalih elemenata se ne razlikuju značajno u centru zone, u odnosu na neozračenu površinu uzorka. Rezultati u zonama uzorka IG 203 B, ozračenim CO₂ laserskim snopom, pokazali su sledeće promene u hemijskom sastavu keramike: O i Si su prisutni u istim količinama na ozračenim kao i na neozračenim površinama. Udeli Mg, Ka i Fe blago opadaju, dok udeli Al i Ti rastu.



Slika 8.20: EDX analiza zona C1 na uzorku IG 203 B ozračenom Nd:YAG laserom

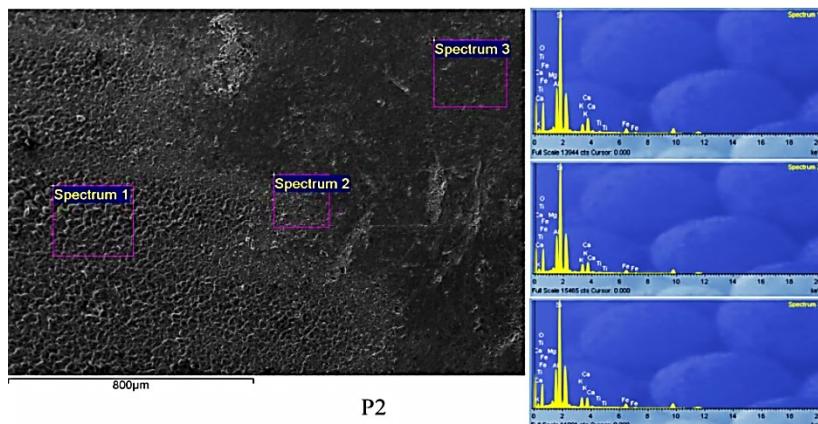
Sastav uzorka neolitske keramike je ispitana i LIBS metodom u laboratoriji Instituta za fiziku u Beogradu. LIBS sistem je razvijen u ovoj laboratoriji. Spektar za uzorak IG 203 B je prikazan na slici 8.22. LIBS spektar je pokazao i potvrdio da postoje svi elementi koji su identifikovani EDX analizom.

Tabela 8.7 EDX rezultati zona C1, C2 i C3 na uzorku IG 203 B ozračene Nd:YAG laserom (svi rezultati su dati u wt,%)

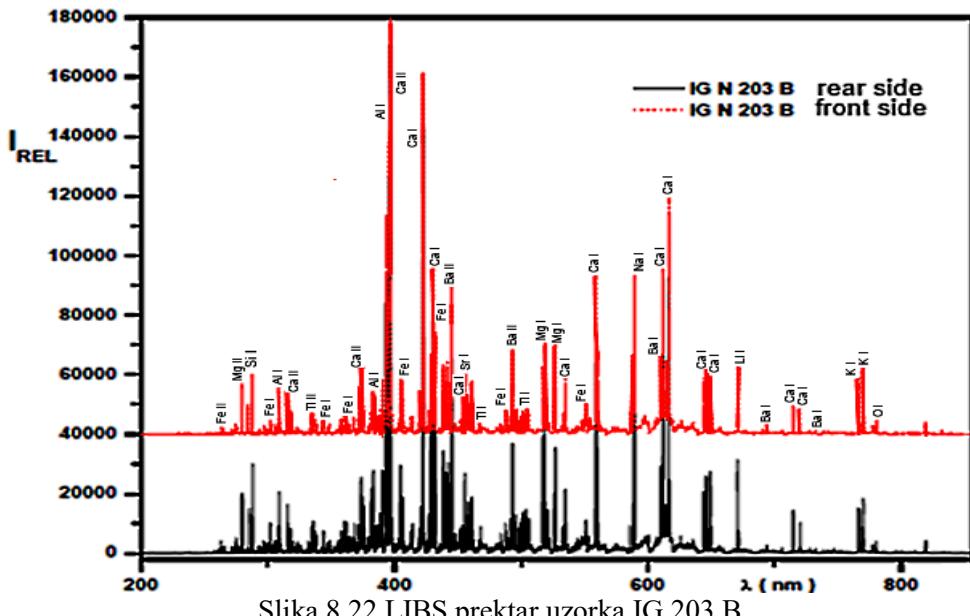
Spektar	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
IG203 B - Nd:YAG, zona C1								
Neozračena površina	46,15	0,91	9,23	28,03	4,41	4,65	0,37	5,60
Periferna zona	46,96	0,71	9,25	28,96	3,35	4,96	0,69	4,52
Centar zone	46,94	0,81	9,45	28,40	2,91	5,00	1,11	5,38
IG203 B - Nd:YAG, zona C2								
Neozračena površina	46,56	0,92	9,52	28,23	4,42	4,93	0,49	4,93
Centar zone	46,36	0,92	9,35	27,91	4,03	5,28	0,50	4,93
IG203 B - Nd:YAG I, zona C3								
Neozračena površina	47,37	0,96	9,84	30,79	4,27	4,47	0	3,90
Centar zone	47,31	0,79	9,21	29,85	3,37	5,80	0	3,67

Tabela 8.8 EDX rezultati zona P1 i P2 na uzorku IG 203 B ozračenom CO₂ (svi rezultati su dati u wt,%)

spektar	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
IG 203 B - CO₂ laser, zona P1								
Neozračena površina	45,64	1,28	10,51	25,74	4,63	5,35	0,39	6,47
Periferna zona	46,99	1,06	9,74	29,00	4,92	3,13	0,50	4,65
Centar zone	46,74	1,07	11,66	26,63	3,01	5,12	0,79	4,98
IG203 B - CO₂ laser, zona R2								
Neozračena površina	46,46	1,28	9,82	27,74	4,39	4,75	0,39	5,16
Periferna zona	46,87	0,92	9,63	28,70	4,00	5,16	0,41	4,32
Centar zone	46,58	0,86	10,06	27,58	3,27	6,10	0,64	4,90



Slika 8.21: EDX analiza zona P2 na uzorku IG 203 B ozračenom CO₂ laserom

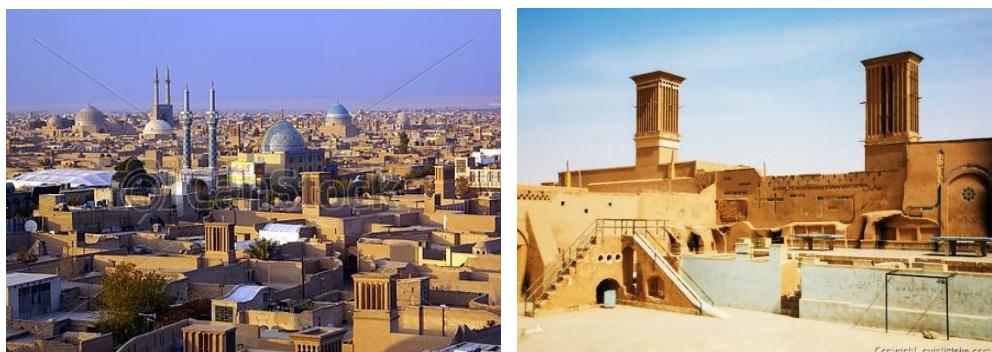


Slika 8.22 LIBS prektar uzorka IG 203 B

8.3. Ispitivanje efekata laserskog čišćenja na uzorku keramike iz okoline grada Yazd u Iranu

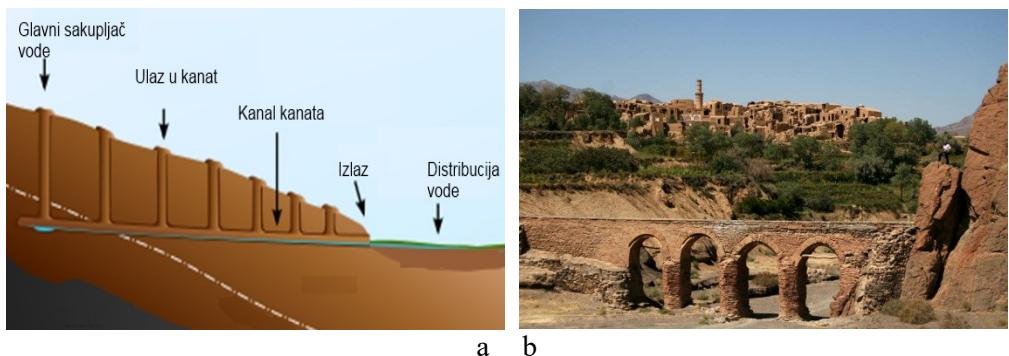
8.3.1 Keramika iz kanata, Yazd

Yazd je jedan od najstarijih gradova Irana, kontinuirano naseljen sedam hiljada godina. Često ga nazivaju i Božji grad. Yazd je grad sa brojnim istorijskim građevinama i velikim brojem tradicionalnih struktura, kao što su vetrohvati (persian: بادگیر bâdgir) i kanati (Sl. 8.23) (podzemni tuneli ili akvadukti).



Slika 8.23 Yazd, grad vetrohvata i kanata [206]

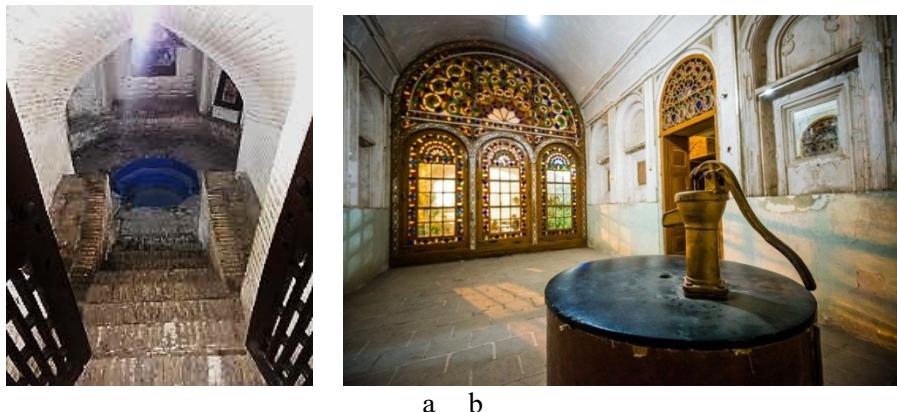
Kanati su sistemi kanala i podzemnih galerija koje su u drevna vremena korišćene za prenošenje podzemne vode. Mnogi od njih su još uvek u upotrebi. Na slici 8.24a šematski je prikazana konstrukcija sistema za snabdevanje vodom. Akvadukut u selu Kharanaq, u neposrednoj okolini grada Yazd je prikazan na slici 8.24b [207].



Slika 8.24 a- Šematski prikaz kanata za snabdevanje vodom, b-akvadukt u neposrednoj blizini grada Yazd

Yazd ima muzej star preko 120 godina, posvećen tehnikama korišćenim u izgradnji i korišćenju infrastrukture neophodne za vodosnabdevanje proteklih 4000 godina, kao što su kanati (Sl. 8.25a- [208] i b- [209]).

Prema referenci [210], 1960. godine, postojalo je u Iranu više od 21 000 kanata, a u upotrebi je bilo oko 17 500, koji zahtevaju popravke. Širazi [211] ističe da je samo u okolini grada Yazd u 2001. godini bilo 3 091 kanat, koji su provinciju Yazd snabdevali sa oko 339 miliona m^3 vode. U radu [212], autori su obavili petrografsку analizu, s ciljem da izvrše karakterizaciju i geografsku pripadnost plave i bele keramike iz Irana, koja datira između 1550. i 1700. godine pre nove ere. Koncept savremene konzervacije kanata u gradu je prikazan u referenci [213].



Slika 8.25 Fotografije iz Muzeja vode, Yazd [208]

Yazdu je mesto formiranja Međunarodnog centra za kanate i istorijske hidraulične strukture, pod pokroviteljstvom UNESCO.

Izrada grnčarije u Iranu ima dugu tradiciju. Grnčarija iz ove oblasti ima poseban značaj za sveukupnu, svetsko kulturno nasleđe. Glazirana keramika iz sasanidskog i rano-islamskog perioda sa ovih prostora, između ostalog, karakteristična je po monohromatskim alkalnim glazurama, uglavnom sa tirkizno zelenom ili tirkizno plavom

glazurom, koje su dobijane kombinacijom bakar-oksida sa alkalnom glazurom. Keramički artefakti prema svom obliku i primeni pripadaju keramici za svakodnevnu upotrebu: posude za domaćinstvo, ukrasne činije, čupovi, pločice koje su se koristile za oblaganje zidova kanata, ukrašavanje unutrašnjih zidova, svodova i kupola značajnih objekata i džamija iz perioda Seldžuka.

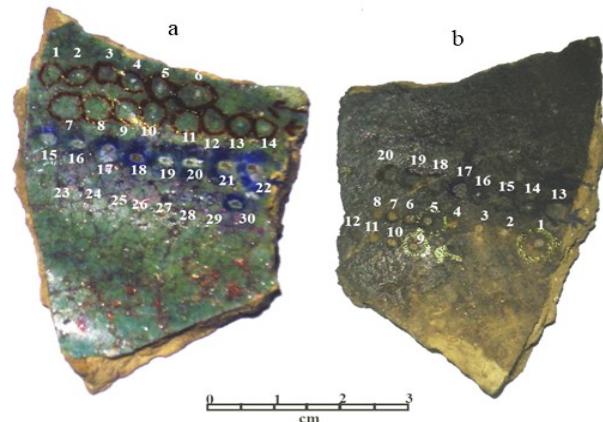
Prvi keramički artifakti u Iranu potiču iz VIII veka pre nove ere. Period koji obuhvata III vek jako je važan za keramičku industriju u Iranu. Keramičke posude iz ovog perioda imaju ukrašene glazure. Najistaknutiji primeri keramičke industrije iz tog doba su keramički tabuti u plavoj i zelenoj boji. U Iranu, po dolasku islama, najznačajniji periodi u razvoju keramičke proizvodnje su XII i XIII vek. U tom periodu je keramička industrija napredovala i nastale su različite posude čija je struktura napravljena od glazura sa niskim tačkama topljenja [212].

Još jedan od važnih perioda islamske umetnosti jeste vreme dinastije Safavida (XVI do XVIII vek), u kojoj je industrija keramike dostigla visoki nivo. Tada su posude, plave i bele boje, izvožene iz Irana u druge zemlje.

8.3.2 Opis uzorka i eksperimenta

Na slici 8.26 je predstavljen uzorak srednjevekovne keramike iz arheološkog nalazišta Yazd, Iran, sa zonama interakcije nakon izlaganja laserskom zračenju. Prednja strana uzorka je glazirana, dok je unutrašnja strana neglazirana. Debljina glaziranog sloja je oko $500 \mu\text{m}$. Uzorak je opran vodom i pažljivo, mehanički očišćen od naslaga.¹ [125].

Na površini glazure se može videti fina mreža naprsline. Glazirana strana ima jednobojni zeleni metalni izgled koji se često sreće kod posuđa i u arhitekturi tokom srednjevekovnog islamskog perioda. Prema literaturi, može se prepostaviti da analizirani uzorak koji pripada kanatima, potiče iz Sasanidskog i Ranog Islamskog perioda. Ispitivani uzorak pripada lokalnom kanatu Yazd.

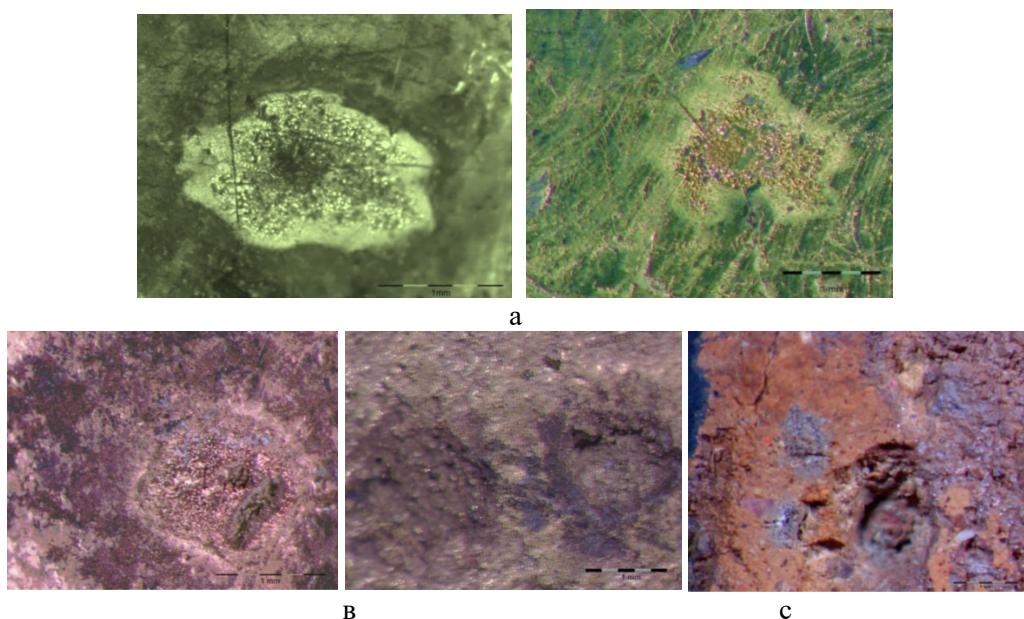


Slika 8.26: keramika Iran a) lice, b) naličje

¹ Uzorak je u opisanom stanju dobijen od Zvezdane Popović, konzervatora u Centralnom Institutu za Konzervaciju u Beogradu

3D fotografije ozračenih zona na a) glaziranoj, b) neglaziranoj strani i c) poprečnom preseku uzorka, predstavljene su na slići 8.27. Slike su dobijene pomoću Olympus cellSens Dimension softvera, koji se koristi za uzorke sa velikom dubinom polja. Slika je dobijena iz fokusiranih piksela iz serije slika koje su snimljene kroz uzorak (duž zase). Ovo prikupljanje omogućava kasnije oblikovanje trodimenzionalnih (3D) slika.

Uzorak je ozračavan pulsirajućim TEA CO₂ i Nd:YAG III (EKSPLA Company) laserima. Uzorak je bio postavljen u specijalnom nosaču, normalno na pravac laserskog snopa. Sva ozračavanja su sprovedena pri atmosferskim uslovima na pritisku 1013 mbar, temperaturi 293 K standardnoj relativnoj vlažnosti vazduha. Učestalost laserskih impulsa bila je između 1 i 10 Hz. Tokom procesa ozračavanja, laseri su radili u višemodnom režimu (multimode) ili u režimu bliskom osnovnom (near-fundamental mode regime) [125].



Slika 8.27: 3D fotografije ozračeni zona na: a- glaziranoj, b- neglaziranoj strani uzorka i c-poprečnom preseku uzorka

Ispitivanji uzorak je ozračavan različitim energijama laserskog snopa i različitim brojem impulsa ($n=20, 50, 200$ i 1000) na obe strane i glaziranoj i neglaziranoj (tabele 8.9 i 8.10). Korišćen je metod suvog čišćenja (bez vlaženja površine vodom pre ozračavanja). Eksperimenti su izvedeni u laboratorijskim uslovima, na standardnoj atmosferi, bez sistema za odstranjivanje ablacionog materijala.

Ispitanje efekata laserskog delovanja na uzorku keramike iz grada Yazd, vršena su za široku paletu laserskih fluenci i broj impulsa od 1 do 1000. Od interesa je bilo da se osim varijacije fluence i broja impulsa, ispita kakve efekte nosi promena talasne dužine i dužina impulsa [125].

Tabela 8. 9 Eksperimentalni uslovi čišćenja keramike iz grada Yazd, Nd:YAG laserom

Laser	Zona	Energija E, mJ	Broj impulsa, n	Slika
Nd:YAG III Naličje, neglazirana strana $\lambda=1064$ nm $\sigma = 150$ ps,	1	40	1000	8.33
	2	40	200	
	3	40	50	
	4	40	20	
	5	20	1000	8.32
	6	20	200	
	7	20	50	
	8	20	20	
	9	10	1000	8.31
	10	10	200	
	11	10	50	
	12	10	20	
Nd:YAG III Lice, glazirana strana, $\lambda=1064$ nm $\sigma = 150$ ps	1	10	20	8.28
	2	10	50	
	3	10	200	
	4	10	1000	
	5	20	1000	8.34
	6	40	1000	
	7	40	20	8.30
	8	40	50	
	9	40	200	
	10	40	1000	
	11	20	20	8.29
	12	20	50	
	13	20	200	
	14	20	1000	

Laseri korišćeni u eksperimentu su iz infracrvene oblasti spektra, ali sa značajnom razlikom u dužini impulsa (Nd:YAG ima $\sigma = 150$ ps, a CO₂ $\sigma = 100$ ns).

Poznato je da se delovanjem kratkih i ultrakratkih impulsa minimalizuje termalni efekti, a dolaze do izražaja drugi mehanizmi ablacija. Kako je naglašeno u prethodnim analizama, izbor laserskih parametara je uslovljavan karakteristikama osnovnog materijala i površinskog sloja koji treba da se odstrani.

Početak eksperimenta je uvek sa najnižim energijama, sa kojima se uspostavlja laserovanje, pa se polako povećava fluenca, bilo povećanjem energije izlaznog snopa, ili smanjenjem prečnika fokusiranog snopa.

Tabela 8. 10 Eksperimentalni uslovi čišćenja keramike iz grada Yazd, CO₂ laserom.

Laser	Zona	Energija E, mJ	Broj impulsa, n	Slika
TEA CO ₂ neglazirana strana $\lambda=10600\text{ nm}$ $\sigma = 100\text{ ns}$,	13	30	1000	8.35
	14	30	200	
	15	30	50	
	16	30	20	
	17	70	1000	
	18	70	200	
	19	70	50	
	20	70	20	
TEA CO ₂ glazirana strana $\lambda=10600\text{ nm}$ $\sigma = 100\text{ ns}$,	15	120	20	8.39
	16	120	50	
	17	120	200	
	18	120	1000	
	19	160	20	
	20	160	50	
	21	160	200	
	22	160	1000	
	23	30	20	8.40
	24	30	50	
	25	30	200	
	26	30	1000	
	27	70	20	
	28	70	50	
	29	70	200	
	30	70	1000	

8.3.3 OM i SEM analiza ozračenih zona

Makroskopska, vizuelna analiza ispitivanih uzoraka pokazuje da je delovanje izabranim laserskim fluencama, pored skidanja naslaga sa površine, izazvalo manja ili veća oštećenja na samom uzorku. Izgled prednje, glazirane i zadnje, neglazirane površine, nakon laserskog ozračavanja, prikazan je na slikama 8.28 do 8.33 respektivno. Snimanja su vršena optičkim i elektronskim mikroskopom.

Delovi površine keramike, sa strane glazure, ozračeni Nd:YAG laserom, nemaju značajnijih modifikacija pri delovanju fluence manje od 1 J/cm² i broja impulsa manjim od 20.

Oblik kratera koji je nastao na površini keramike, za veće energije, u saglasnosti je sa teorijom interakcije lasera sa materijalom za Nd:YAG laser kratkog impulsa. Interakcije laser-materijal izazivaju obrazovanje kratera na površini uzorka, karakterističnih za mehanizam spalacije (pojava dinamičkog loma koja je posledica naprezanja do koga dolazi usled slaganja udarnih talasa koji stižu na površini i talasa koji se reflektuju sa slobodne površine usled udarnog opterećenja).

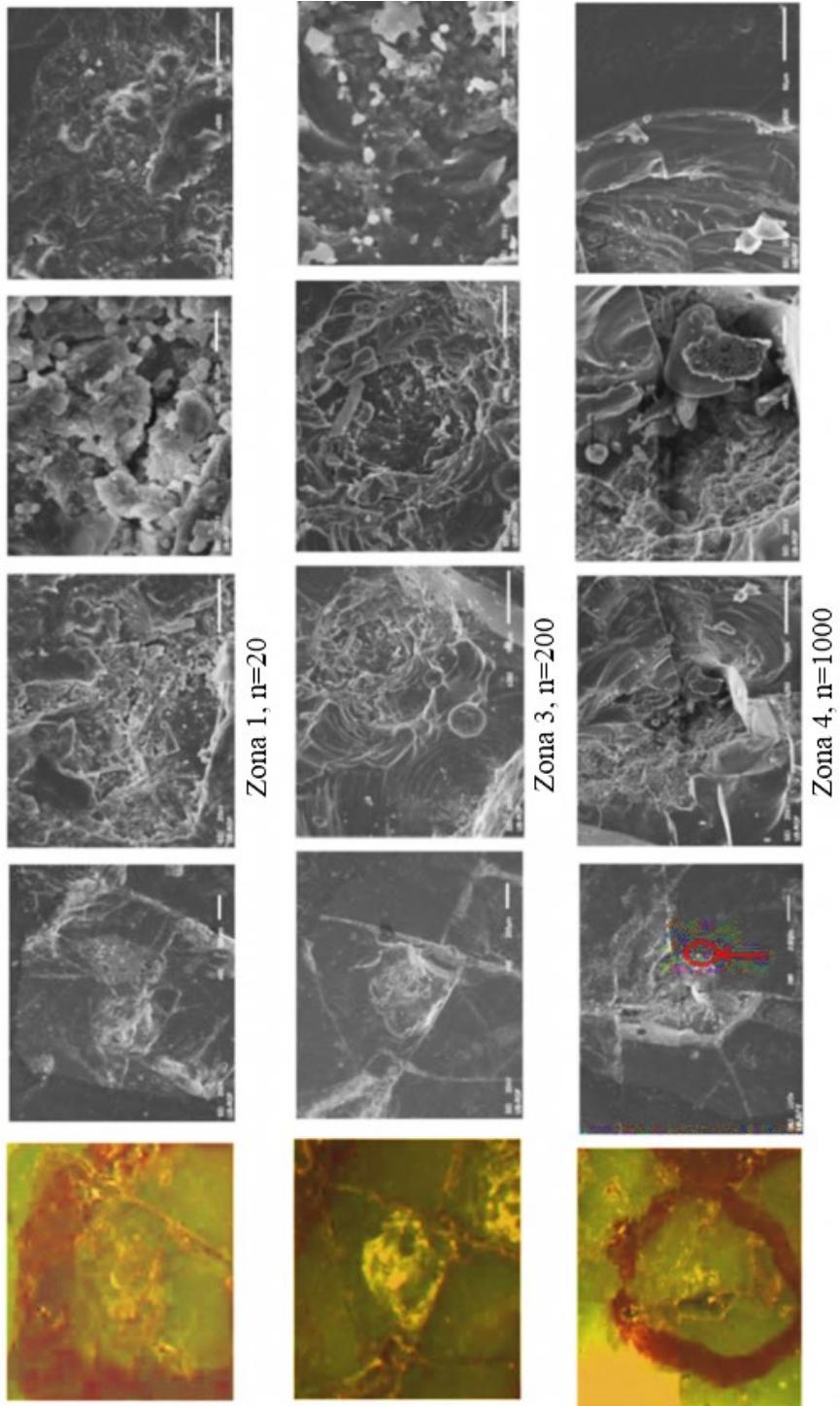
Interakcija pikosekundnih i nanosekundnih laserskih impulsa sa površinom glazirane keramike pokazuje isti efekat kao interakcija ovih lasera sa stakлом [89]. Rezultati ukazuju na to da se glazirani sloj topi lokalno (slike 8.28 do 8.30). Zone interakcije su veoma jasne. Ozračavanjem pikosekundnim laserskim pulsevima, materijal se izbacuje iz zone ozračavanja na okolnu, glaziranu površinu. Talasi omekšalog materijala se, slično talasima tečnosti, formiraju oko centra interakcije. Što je veća fluenca, to su ovi talasi materijala izraženiji (slike 8.29 i 8.30, zone 9 i 10), Udarni talasi koji se obrazuju pri delovanju pikosekundnih impulsa, imaju veliku energiju i izazivaju pukotine na glaziranoj površini, Delovi glazure ($1\text{-}10 \mu\text{m}$) bili su izbačeni iz zone interakcije i pojavljuju se u perifernim delovima ili u neposrednoj blizini ozračene zone.

Slike 8.31 do 8.33 prikazuju efekte dobijene ozračavanjem zadnje, neglazirane strane uzorka Nd:YAG laserom, istim parametrima kao u prethodnom slučaju, odnosno kao pri delovanju na glaziranoj strani. Analiza ovih efekata pokazuje da je delovanje manjom energijom bilo dovoljno da se izbaci materijal, ne samo sa površine, već i iz dubine, proporcionalno broju korišćenih impulsa (sl. 8.31). Za veće energije, sl. 8.33, dubina kratera je veća. Krater ima dobro definisan oblik. Ivice nisu glatke, jer zavise od homogenosti materijala u neposrednoj okolini. U zoni oko kratera slabo su vidljivi tragovi topljenja materijala koji je ponovo u čvrstoj fazi. Izbačeni delići u procesu spalacije se mogu videti izvan zone delovanja laserom, ili na samoj periferiji. Na slikama 8.28-8.30, u svakom redu zadnja slika predstavlja snimak periferije zone koja je u tom redu predstavljena.

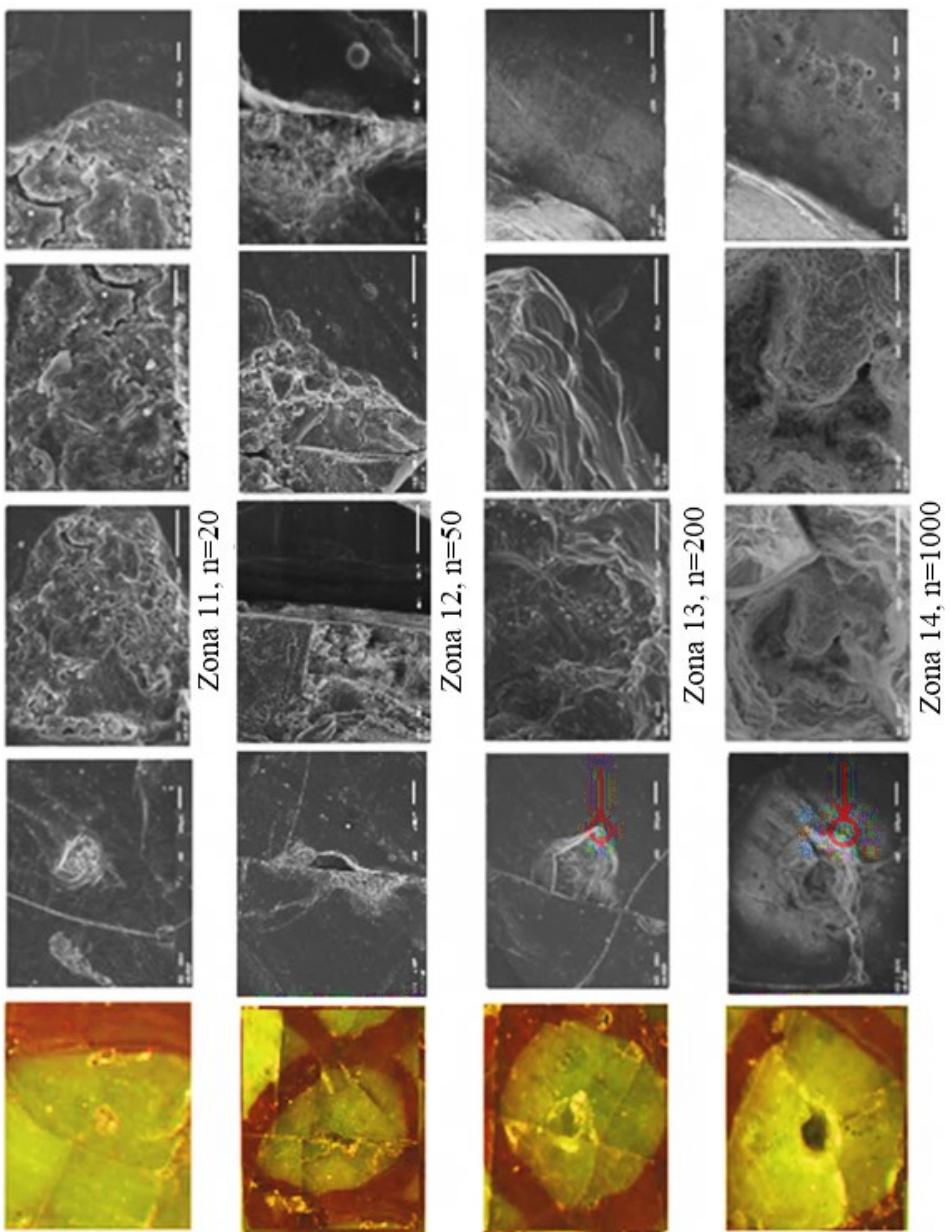
Dobijeni rezultati potvrđuju da se kao efekt ozračavanja, za dužine laserskog impulsa od 150 ps, javlja i ablacija usled isparavanja tankih površinskih slojeva raskidanjem molekulskih veza, dok ostatak materijala ostaje u čvrstom stanju.

Snimci SEM-a i optičkog mikroskopa dati na slici 8.34 pokazuju da površina kratera ostaje ista, iako se energija laserskog snopa povećala četiri puta.

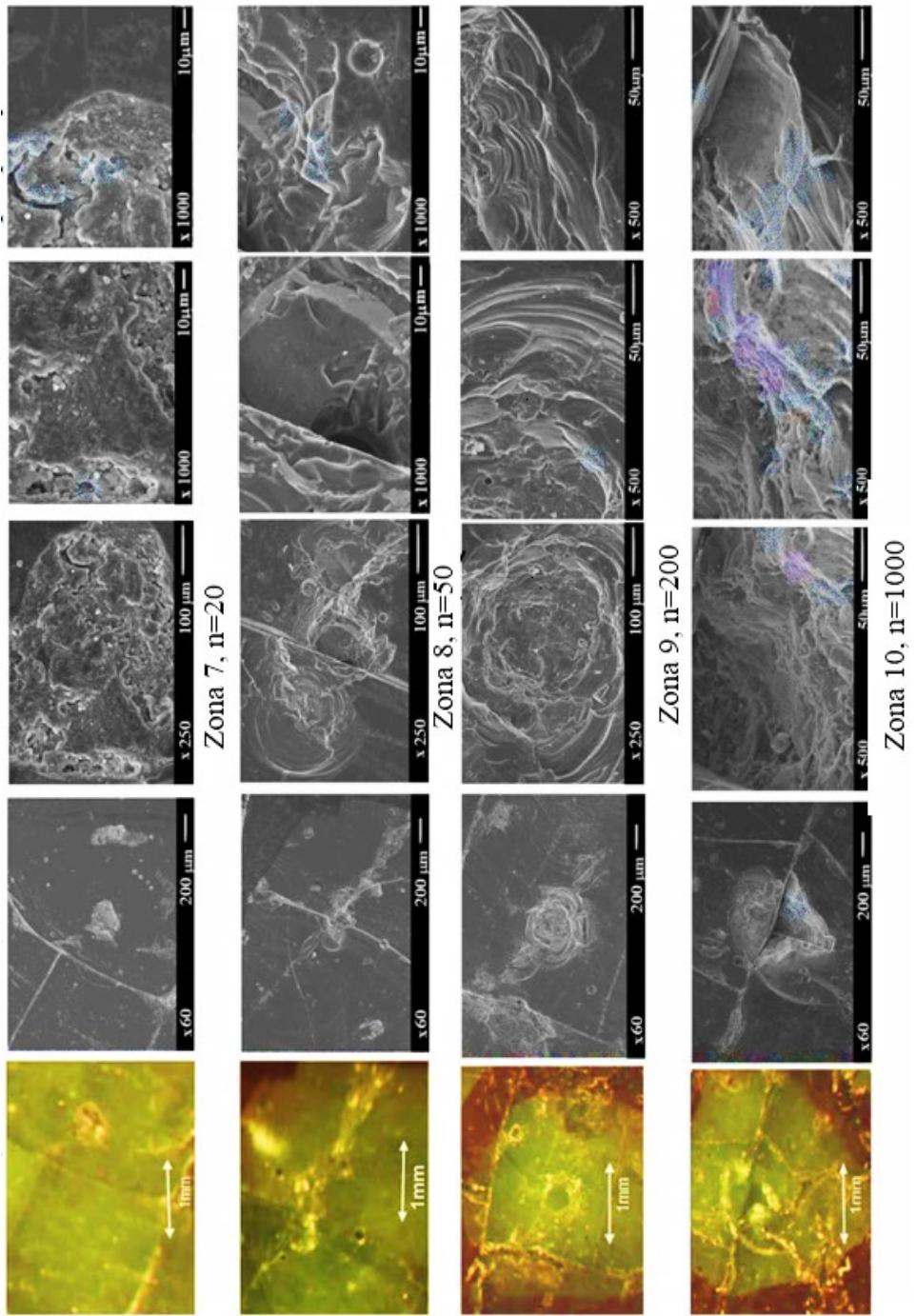
Analiza efekata laserskog ozračavanja pokazuje da, u većini slučajeva, dolazi do nelinearne interakcije Nd:YAG laser-materijal, iz koje proizilaze nepovratne mikroskopske i makroskopske promene na ozračenoj glazuri ili keramičkom materijalu. Ekstremni efekti se dobijaju povećavanjem fluence laserskog snopa, uz formiranje plazme i oblaka višefazne smeše, koji obuhvata čvrste čestice materijala uzorka, gasove iz atmosfere i ispareni materijal (za energiju iznad 100 mJ).



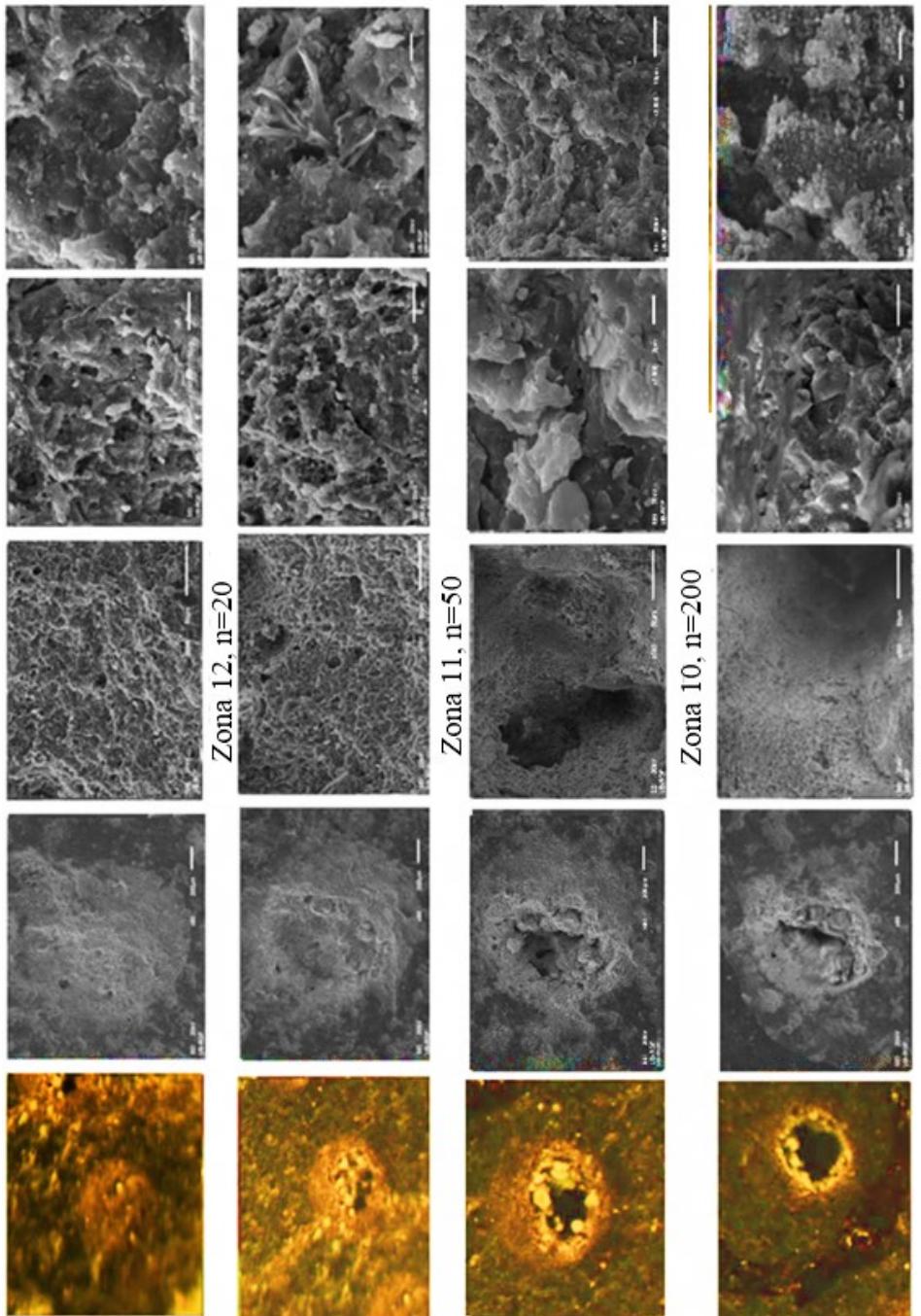
Slika 8.28 Glazirana strana, Nd:YAG laser, $\lambda_l = 1064$ nm, $\sigma = 150$ ps, $E_l = 10$ mJ/pulse



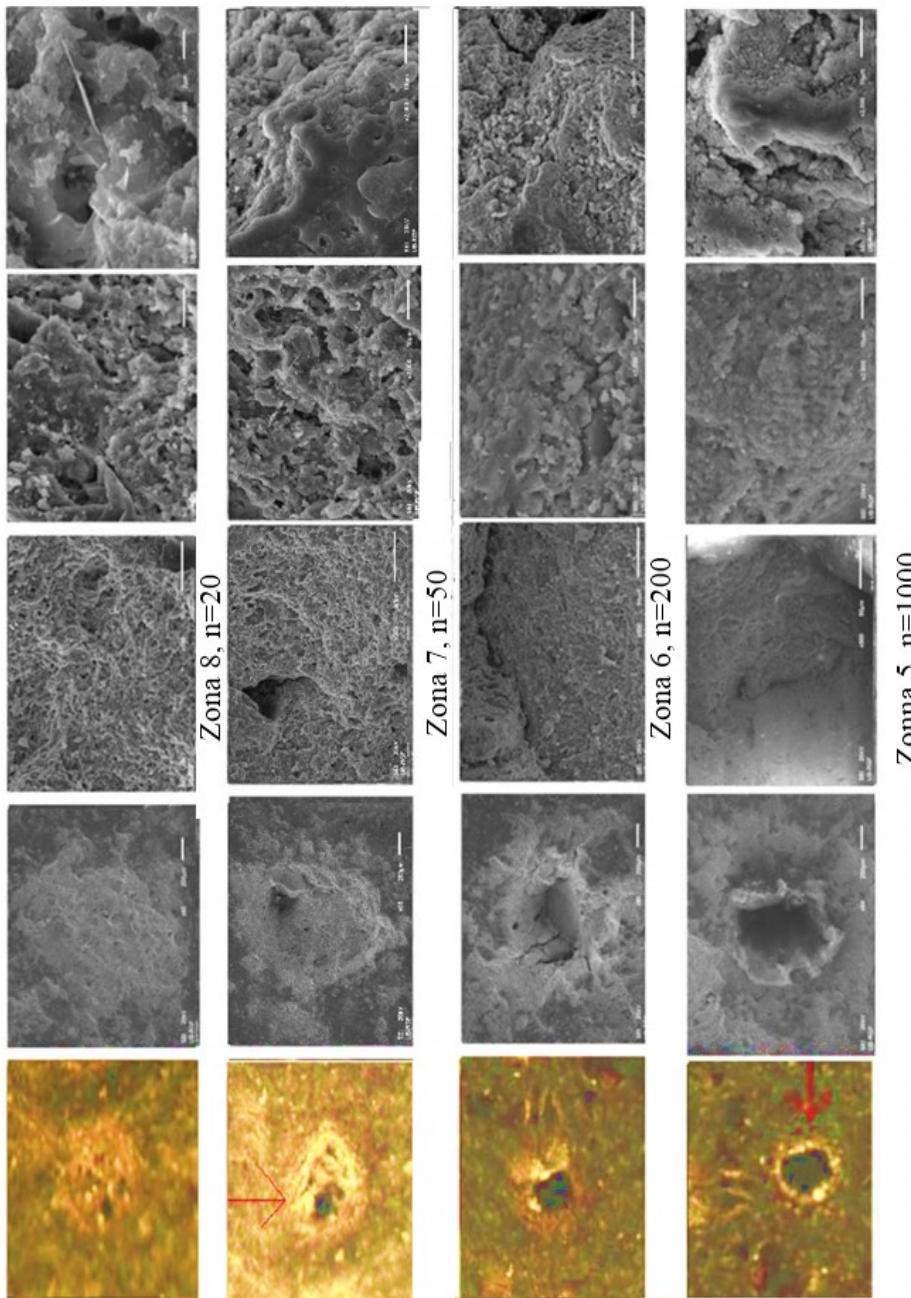
Slika 8.29 Glazirana strana, Nd:YAG laser, $\lambda_1=1064$ nm, $\sigma=150$ ps, $f^l=152$ mm, $E_2=20$ mJ/pulse



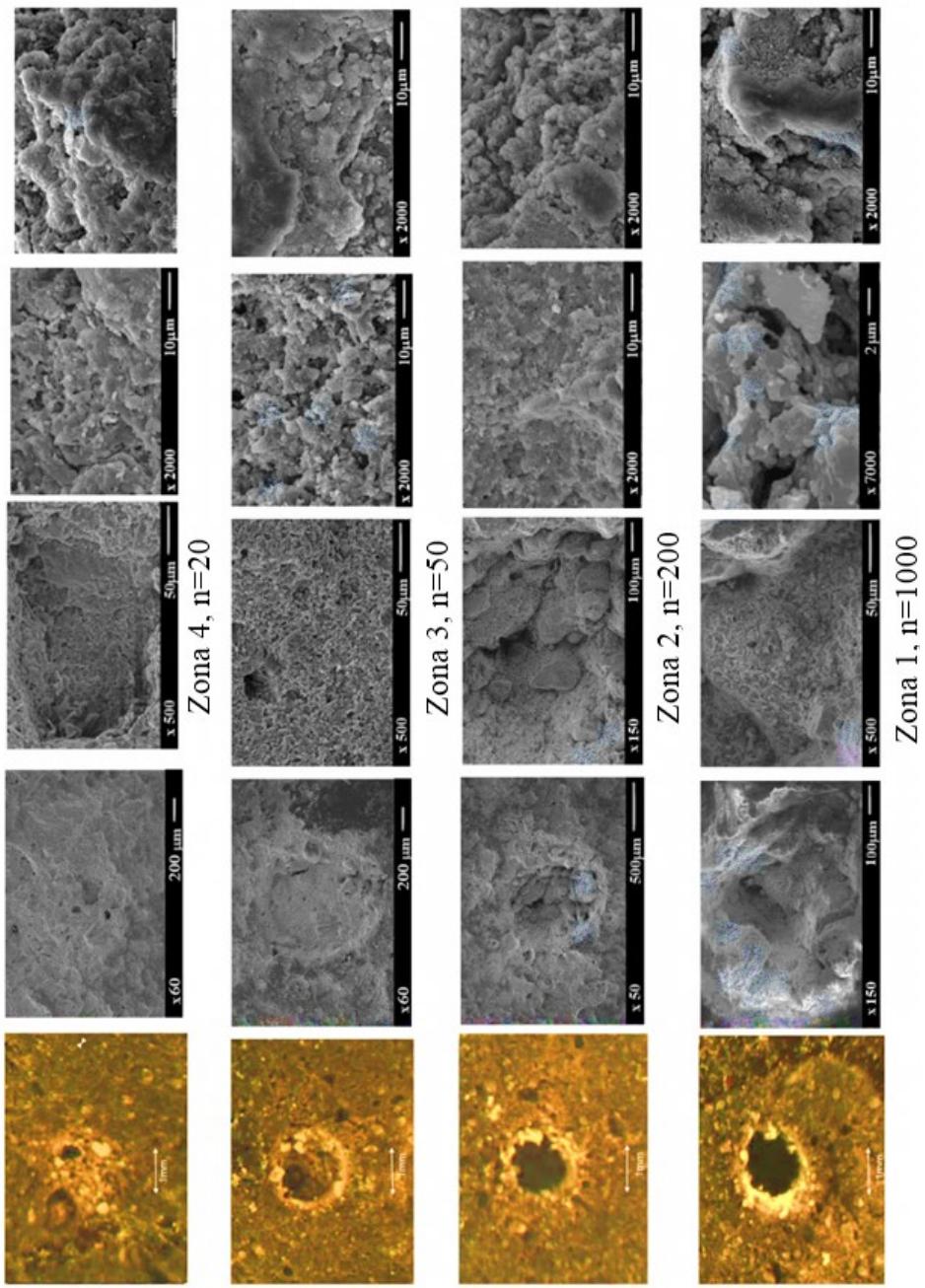
Slika 8.30 Glazirana strana, Nd:YAG laser, $\lambda_l=1064$ nm, $\sigma=150$ ps, $f^L=152$ mm, $E_2=40$ mJ/pulse



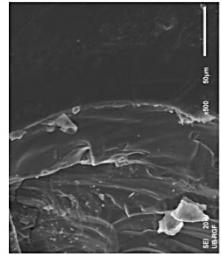
Slika 8.31 Neglazirana strana. Nd:YAG laser, $\lambda_l=1064$ nm, $\sigma=150$ ps, $f^l=152$ mm, $E_l=10$ mJ/pulse



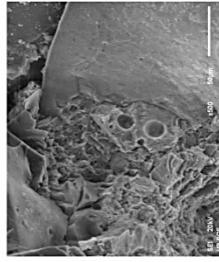
Slika 8.32 neglazirana strana, Nd:YAG lasep, $\lambda_1=1064\text{nm}$, $\sigma=150\text{ ps}$ $f^L=152\text{ mm}$, $E_2=20\text{ mJ/pulse}$



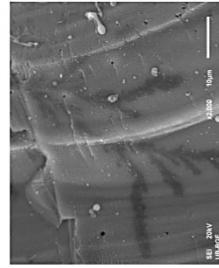
Slika 8.33 Neglazirana strana, Nd:YAG laser, $\lambda_1=1064$ nm, $\sigma=150$ ps, $f^l=152$ mm, $E_2=40$ mJ/puls



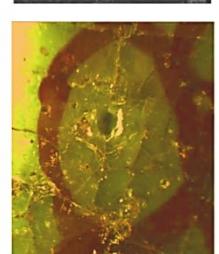
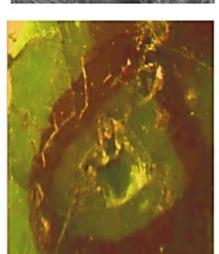
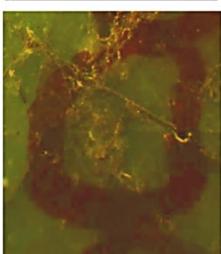
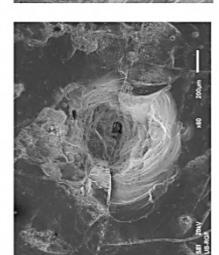
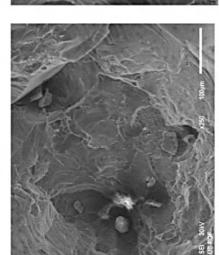
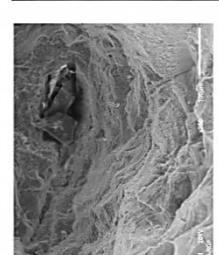
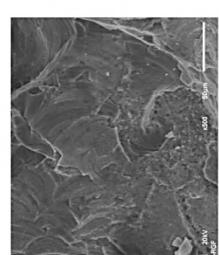
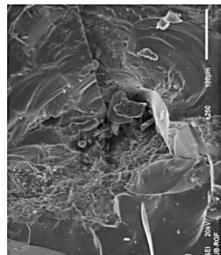
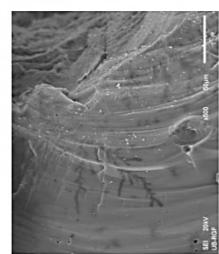
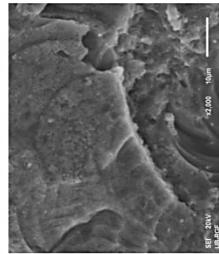
Zona 4, Nd:YAG, n=1000, E=10 mJ



Zona 5, Nd:YAG, n=1000, E=20mJ



Zona 6, Nd:YAG, n=1000, E=40mJ



Slika 8.34 Glazirana strana, Nd:YAG laser, n=1000, E= 10-40 mJ

U tabeli 8.10 predstavljeni su eksperimentalni uslovi izlaganja zračenju CO₂ lasera uzorka keramike iz grada Yazd. U tabeli su date i oznake slika za izabrane energije.

U ovom delu eksperimenta su, pored standardnih, uključene i veće energije s ciljem da se ispitaju modifikacije koje nastaju u keramici i glazuri.

Rezultati eksperimenta pokazuju da fluence CO₂ laserskog snopa ispod 0,5 J/cm² i broj impulsa ispod 20 nisu dovoljni da bi na površini uzorka došlo do promena [89]. Ove fluence su dovoljne samo da se sa površine uklone naslage organskog porekla. Kada se, na primer, fluence poveća na 1 J/cm², onda se nakon 200 impulsa u istoj zoni, glazura potpuno istopi i ostane vidljiva keramika (zona 25, sl. 8.37).

Snimci zona na neglaziranoj površini uzorka su dati na slikama 8.35 i 8.36, a na slikama 8.37 do 8.40, za površinu sa glazurom. SEM i OM snimci zona ozračenih CO₂ laserom pokazuju da su primjenjeni parametri laserskog snopa izazvali različite promene u morfologiji površine, pojatile su se dodatne naprsline na površini glazure, kao i neravnine na glaziranoj i neglaziranoj površini, zatim udubljenja uz obrazovanje mikrometarskih koničnih struktura unutar zone topljenja.

Ispitivanje uticaja CO₂ laserskog zračenja na zadnju, neglaziranu stranu keramičkog uzorka pokazalo je da su dominantni termalni efekti. Koeficijent apsorpcije zračenja za talasnu dužinu CO₂ lasera je veliki, zbog toga se najveći deo energije apsorbuje i izaziva topljenje materijala. Unutar centralne zone, konusne strukture se pojavljuju nakon 50 impulsa (sl.8.35, zona 15). Laserski snop prodire po dubini, pa su promene koje nastaju sve veće.

Zone ozračene laserskim snopom imaju dve "podzone": centralnu zonu u kojoj dolazi do topljenja površinskog sloja i perifernu zonu ili oblasti sa nataloženim istopinama materijala. Analizom ozračenih zona uočeno je da se dimenzije malo razlikuju, oblici zona su nepravilni i njihovi prečnici su oko 1,2 mm. Prečnik laserskog snopa u fokusu je bio 1 mm. Zone sa istopljenim materijalom imaju prečnik 10-30% veći od prečnika laserskog snopa. Povećanjem broja impulsa po ozračenoj zoni, povećava se i dubina kratera.

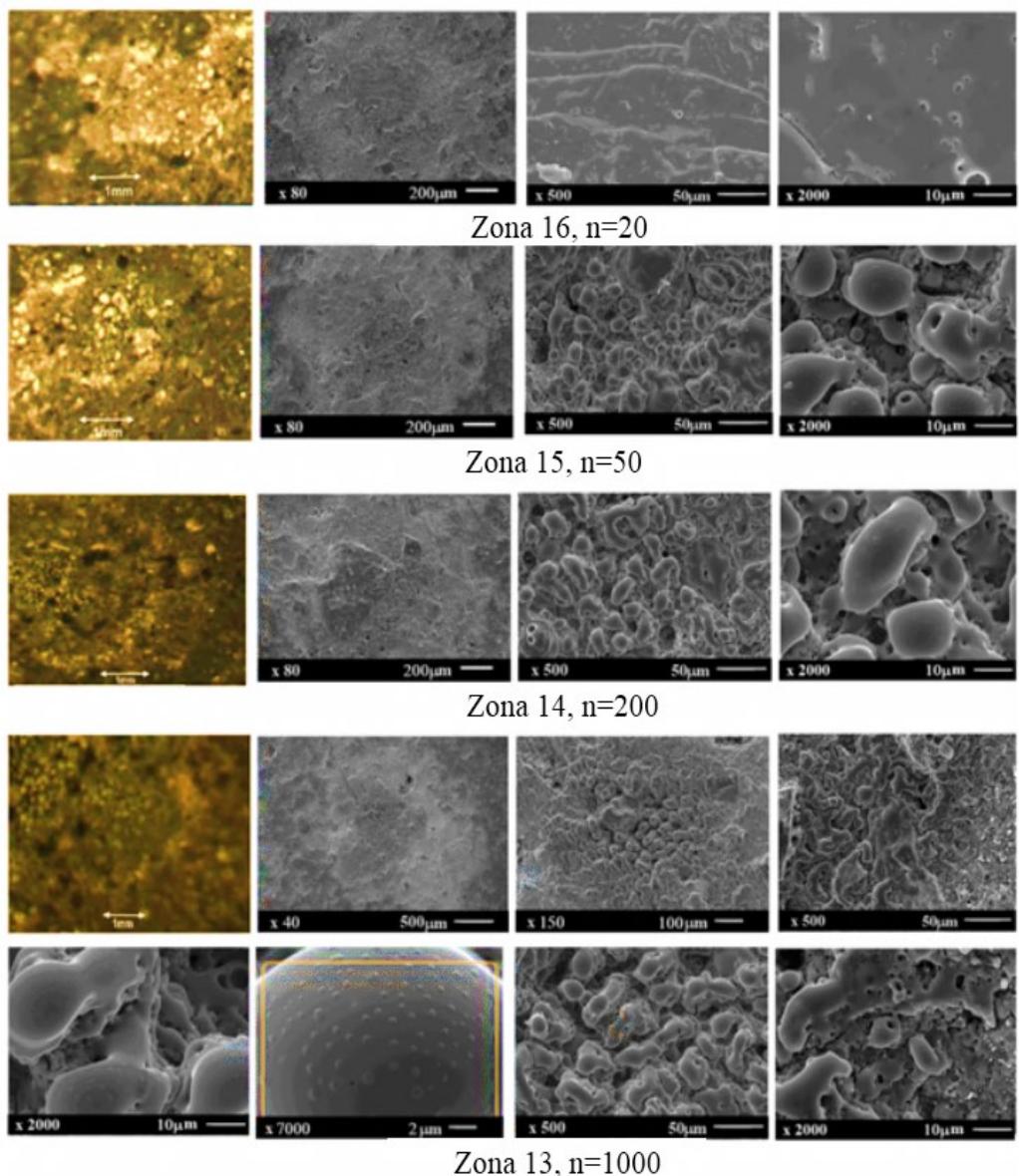
Ako se fluence povećaju iznad 1 J/cm² i broj impulsa iznad 50, glazura se ponaša kao staklo i vidljivi su efekti pucanja i topljenja (Sl.8.37, zona 25). Nakon 1000 impulsa pri fluenci od 2,3 J/cm² (energija snopa 30 mJ), u zonama delovanja lasera se formiraju strukture konusnog oblika (Sl.8.37 zona 26). Nakon laserskog ozračavanja glazirane površine keramike može se javiti smanjenje hraptovosti površine na udaljenim zonama (prelazne zone) zbog toga što istopljeni materijal, koji ponovo očvršćava ispunjava pore i pukotine.

Na vrhu konusnih struktura sedimentiraju se istopljeni i ponovo očvršnuti materijali (sl. 8.35, zona 13, uvećanje 7000). Slika prikazuje da se u ovim zonama pojavljuju "zavarivanje" i „mostovi“ među konusnim strukturama.

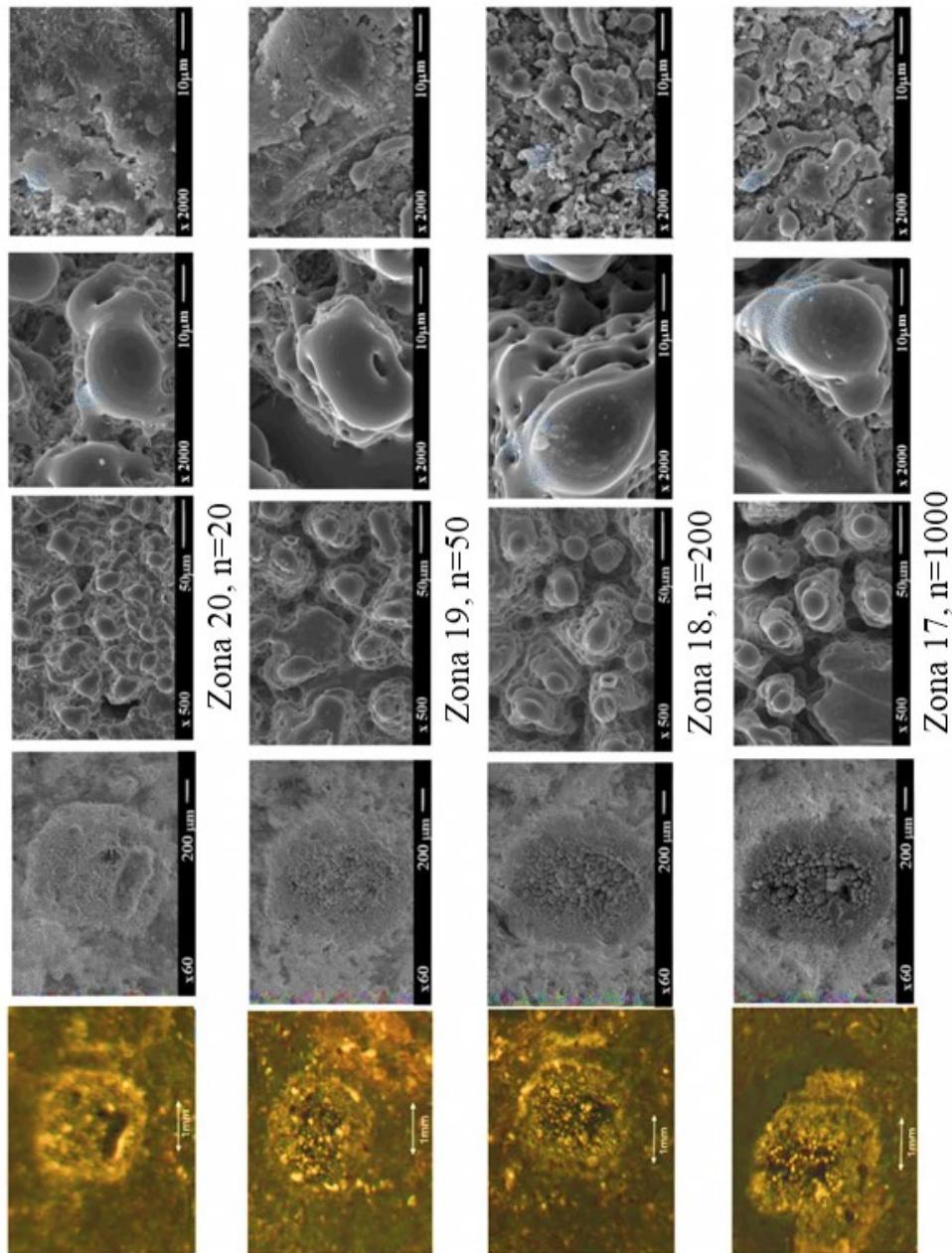
Analiza efekata laserskog ozračavanja pokazuje da u većini slučajeva dolazi do nelinearne interakcije laser-materijal, iz koje proizlaze nepovratne mikroskopske i makroskopske promene na ozračenoj glazuri ili keramičkom materijalu. Ekstremni efekti se dobijaju povećanjem fluence laserskog snopa, uz formiranje plazme i oblaka višefazne smeše, koja obuhvata čvrste čestice materijala uzorka, gasove iz atmosfere i ispareni materijal (za energiju iznad 120 mJ).

Morfološke promene na površini keramike su manje vidljive na glaziranoj strani. Do obrazovanja konusnih struktura može doći jedino posle 250 impulsa, sa energijom od 70 mJ i fluencom 5,4 J/cm² (slika 8.38 zona 29). Na zadnjoj strani uzorka (slika 8.36, zona

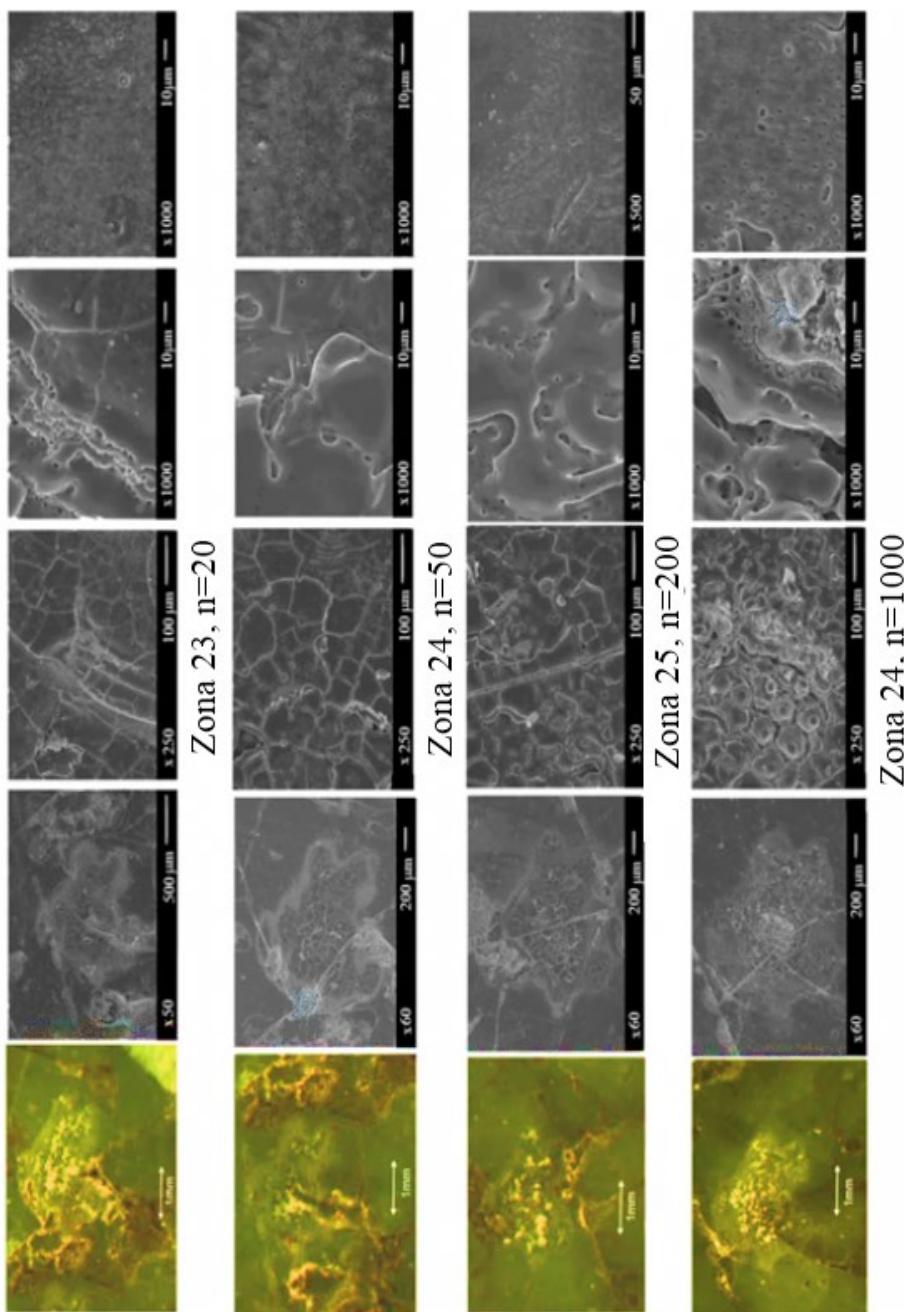
20), konusni oblici se pojavljaju pri delovanju pedesetog pulsa pri energiji lasera od 70 mJ.



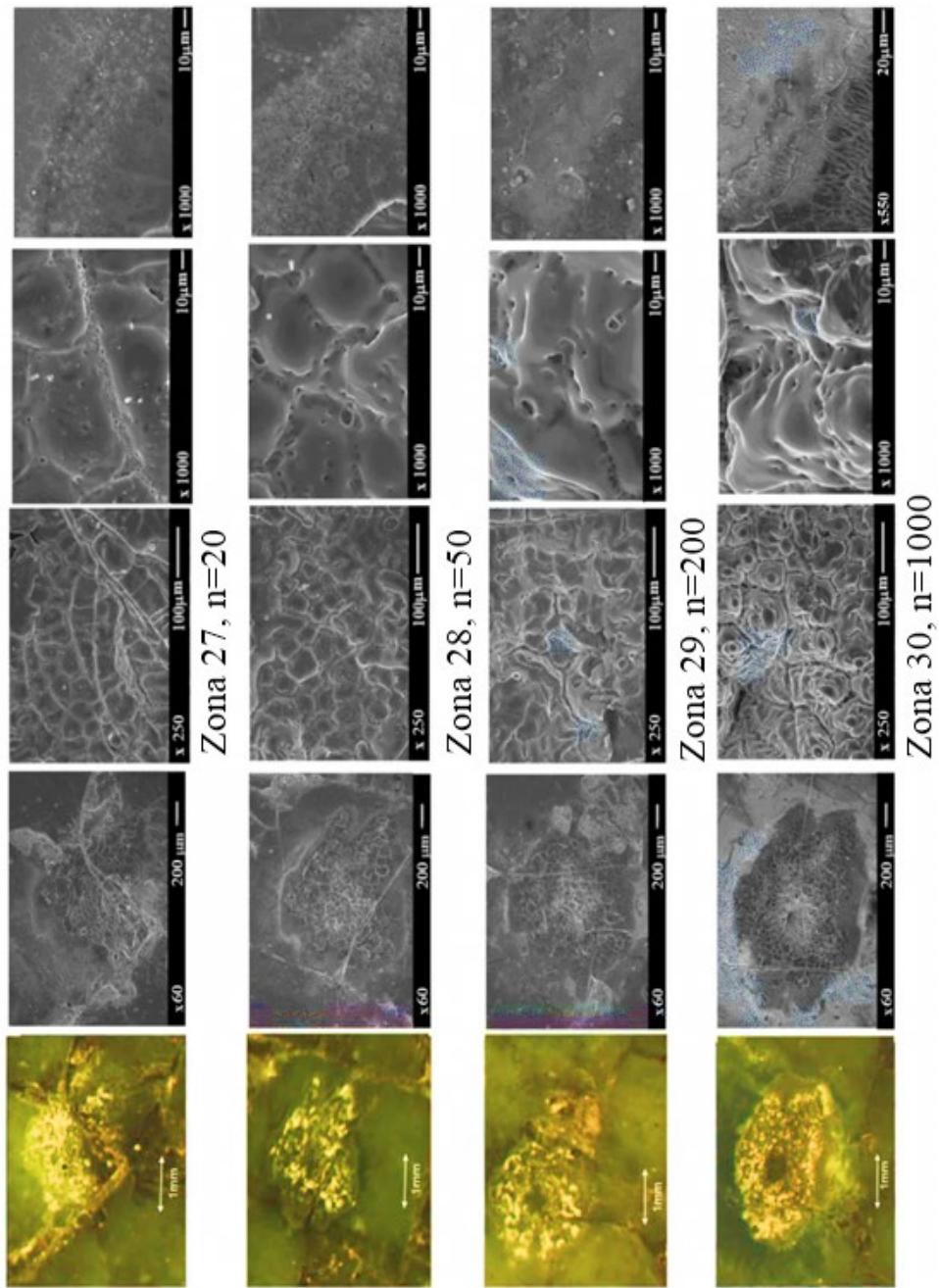
Slika 8.35 Neglazirana strana, CO₂ laser, $\lambda_l=10.6 \mu\text{m}$, $\sigma = 100 \text{ ns}$, $f^L=152 \text{ mm}$, $E= 30 \text{ mJ/puls}$



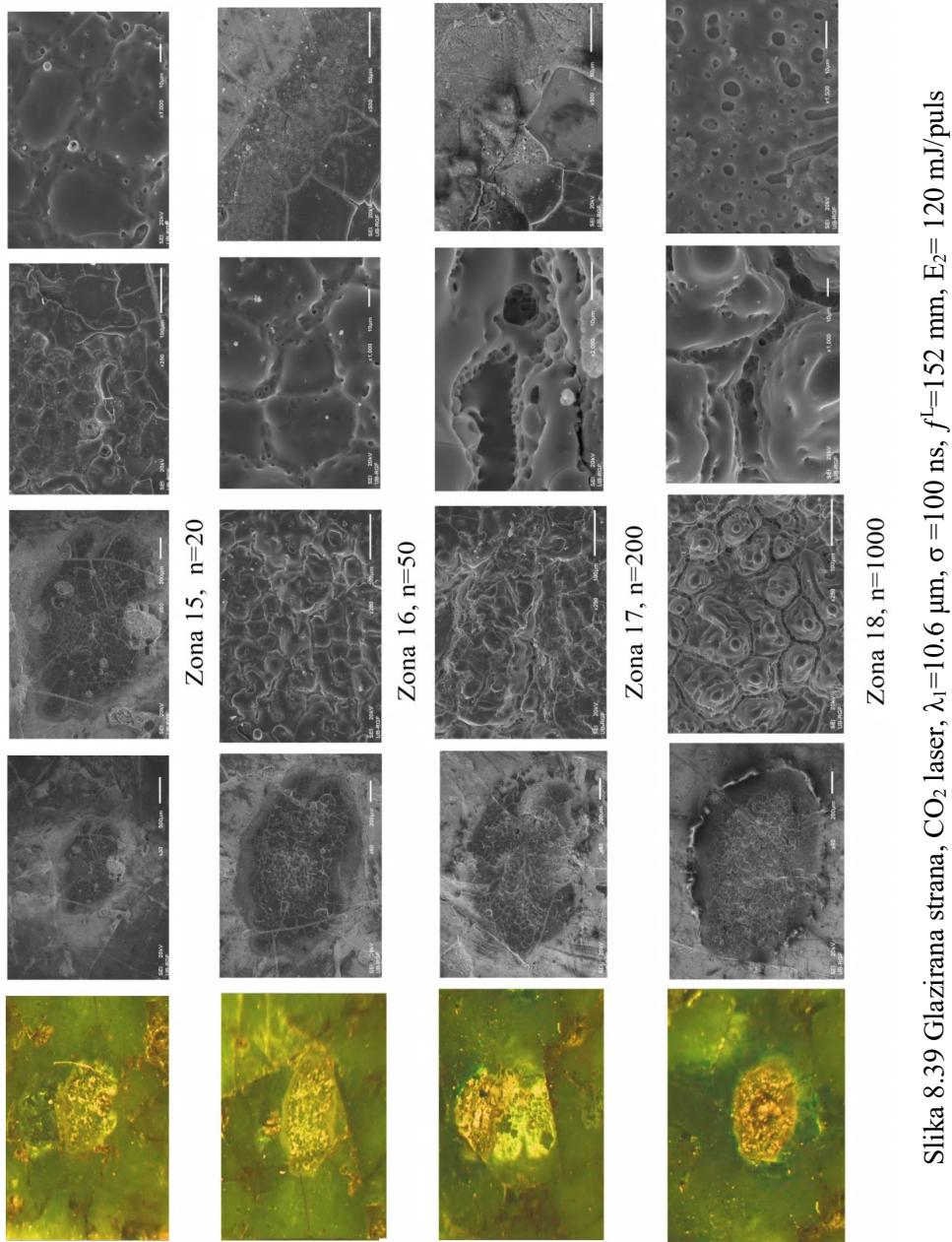
Slika 8.36 Neglazirana strana, CO₂ laser, $\lambda_l=10.6\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma=100\text{ ns}$, $fL=152\text{ mm}$, $E=70\text{ mJ/puls}$

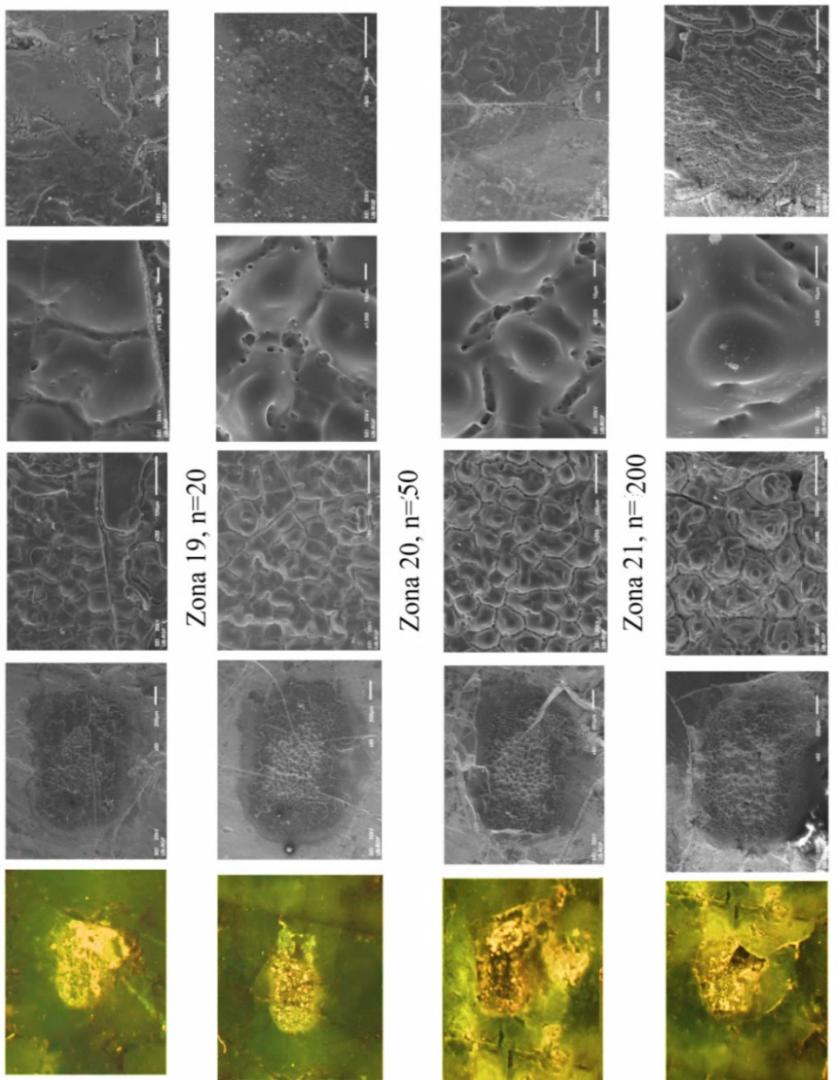


Slika 8.37 Glazirana strana, CO₂ laser, $\lambda_l=10.6 \mu\text{m}$, $\sigma=100 \text{ ns}$, $f^l=152 \text{ mm}$, E2= 30 mJ/puls



Slika 8.38 Glazirana strana, CO₂ laser, , $\lambda_l=10.6\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma=100\text{ ns}$, $f^L=152\text{ mm}$, $E=70\text{ mJ/puls}$





Slika 8.40 Glazirana strana, CO₂ laser, λ₁=10.6 μm, σ=100 ns, f^L=152 mm, E₂= 160

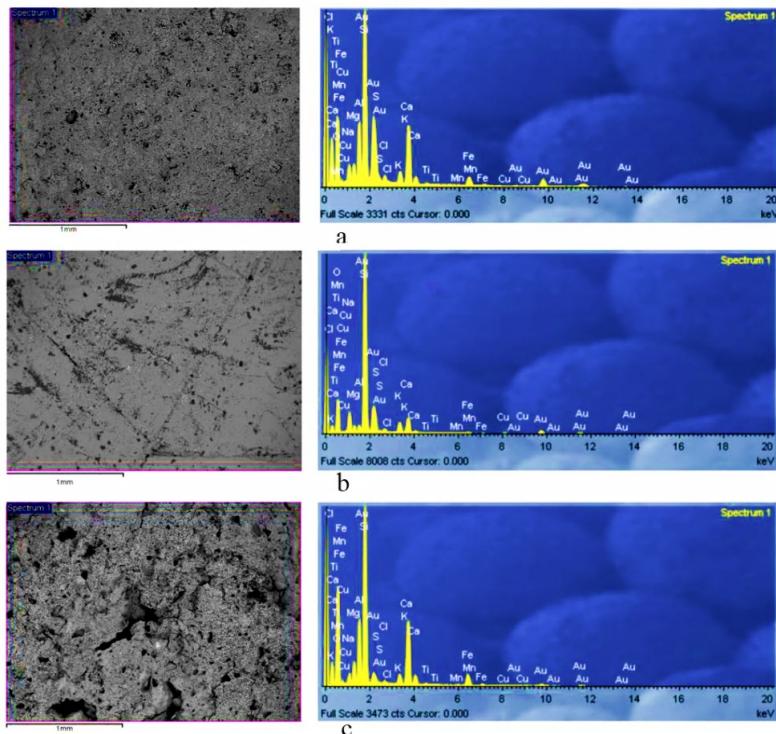
Dobijeni rezultati potvrđuju da efekti ozračavanja veoma zavise od dužine trajanja laserskog pulsa, od fluence, a veoma malo od broja impulsa. Iz navedenog razloga, preporuka za čišćenje keramičkih artefakata je, da se koristi manja fluenca laserskog snopa, a da se poveća broj impulsa, kako bi se bezbedno skinuli nepoželjni površinski slojevi i sačuvala neoštećena površina keramike.

8.3.4 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX i XRF analizom

Serija hemijskih analiza na uzorku IG04 je sprovedena da bi se ispitale karakteristike i potvrdilo regionalno poreklo sirovine od koje je napravljena keramika za akvadukt u gradu Yazd.

Za hemijsku analizu keramičkih uzoraka korišćene su EDX i XRF tehnike. Osnovni cilj je bio da se odrede kvantitativne i kvalitativne razlike u elementarnom sastavu između površinskih slojeva (glaziranog i neglaziranog) i poprečnog preseka keramičkog tela uzorka, kako bi se diferencirale naslage na površini, nastale tokom godina.

Slika 8.41 pokazuje SEM slike i EDX spektar dobijen na neozračenoj površini $2 \times 2,5 \text{ mm}^2$ na glaziranoj strani (slika 8.41a), na zadnjoj strani uzorka (slika 8.41b) i na poprečnom preseku (slika 8.41 c). U tabeli 8.10 prikazane su kvantitativne vrednosti za spekture predstavljene na slici 8.41.



Slika 8.41 EDX analiza površina veličine $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ na a) zadnjoj strani, b) glaziranoj strani i c) poprečnom preseku uzorka IG 04

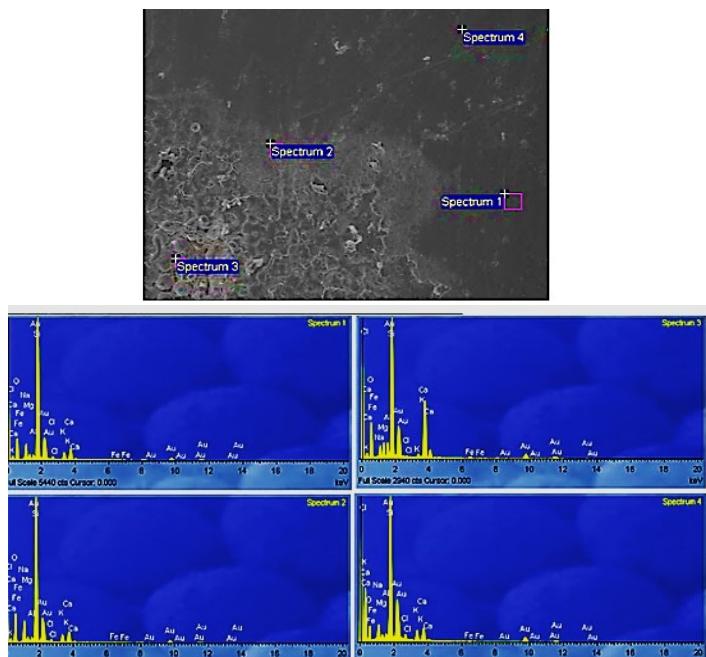
Tabela 8.11 EDX analiza glazirane, neglazirane strane i poprečni presek

Spectar	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu
Neglazirana strana	4,19	3,79	12,92	47,02	3,47	3,04	17,33	0,6	6,46	
Glazirana strana	8,63	2,26	1,67	73,05		4,02	7,08		1,02	1,16
Poprečni presek	2,96	4,65	13,92	48,29	0,75	2,18	18,75	0,74	7,26	

EDX analiza zone 26, ozračene CO_2 laserom, na površini $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, predstavljena je u tabeli 8.11, a spektri su prikazani na slici 8.42.

Poprečni presek uzorka je ispitivan EDX analizom sa ciljem da se precizno odredi sastav glazure i keramike bez primesa koje su mogle vekovima da difundiraju na otvorenim površinama. Na slici 8.43 je izgled poprečnog preseka sa lokacijama gde su

snimljeni EDX spektri. U tabeli 8.12 su predstavljeni brojčane vrednosti elemenata u sastavu izražene u težinskim procentima.



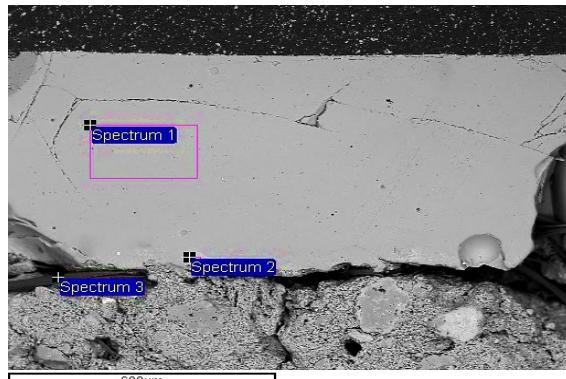
Slika 8.42 EDX analiza zone 26

Tabela 8.12 Rezultati EDX analize uzorka IG 04 iz grada Yazd, Iran, zona 26 (wt%).

Spektar	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₃	K ₂ O	CaO	Ti ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
Spektar 1	8,64	2,32	1,46	74,48	3,95	7,10	0,00	0,00	0,88
Spektar 2	10,62	2,39	1,52	72,79	3,75	6,72	0,00	0,00	1,22
Spektar 3	4,81	5,29	4,57	55,51	1,02	26,06	0,28	0,45	1,64
Spektar 4	7,99	1,94	1,44	72,24	5,21	7,77	0,00	0,00	1,03

Na osnovu analize sastava glazure (tabela 8.12) i njihovim poređenjem sa rezultatima iz literature [214], može se zaključiti da je ovo alkalna glazura koja je sastavljena prvenstveno od magnezijum oksida (MgO), zatim natrijum i kalijum oksida (Na₂O and K₂O) i male količine silicijum oksida (SiO₂), aluminijum oksida (Al₂O₃), kalcijum oksida (CaO), kao i bakar oksida (CuO) i mangan oksida (MnO). Zelena boja glazure dobijena je dodavanjem bakar oksida. Osnovni prirodni mangan oksid je piroluzit (MnO₂). Spektari 1 i 4 uzeti su sa neozračene površine, spektar 2 sa graničnog dela ozračene zone i spektar 3 iz centra.

EDX rezultati, predstavljeni u tabelama 8.10 do 8.13, pokazuju i prisustvo sumpora kao i SO₃. Zapravo SO₃ ne postoji kao komponenta u keramici, već kao heksavalentni sumpor jon koji u reakciji sa drugim jonom daje sulfat, na primer CaSO₄ i K₂SO₄. Prisustvo sumpora može biti posledica prisustva organskih naslaga u glini, piritu koji ulazi u sastav gline ili procesa pečenja pri kome se koristi ugalj bogat sumporom.



Slika 8.43 EDX analiza poprečnog preseka uzorka IG 04

Tabela 8.13 EDX analize poprečnog preseka uzorka IG 04 iz grada Yazd, Iran (wt%)

Spektar	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
Spektar 1	15,12	3,02	1,95	64,91	0,14	3,39	8,06	0,16	0,19	1,22	0,79
Spektar 2	0,50	13,70	3,12	51,92	0,11	0,00	20,35	0,55	0,30	9,46	0,00
Spektar 3	2,99	0,85	4,79	3,35	64,64	1,14	8,43	0,00	0,00	2,97	0,00

EDX analiza zone 30 (glazirana površina), ozračene CO₂ laserom je snimljena u pet tačaka, deo u centralnoj zoni, gde su konusne formacije, deo na periferiji, a spektar 1 je snimljen na neozračenoj površini (slika 8.45). Tabela 8.14 daje numeričke vrednosti elemenata izražene u težinskim %. Analiza EDX zone 13, na neglaziranoj strani uzorka (tabela 8.15 i slika 8.46) pokazuje da nakon 1000 impulsa sa E=30 mJ, sastav u centru zone odgovara sastavu keramike u poprečnom preseku.

Tabela 8.14. EDX analiza zone 30, glazirana strana uzorka IG 04

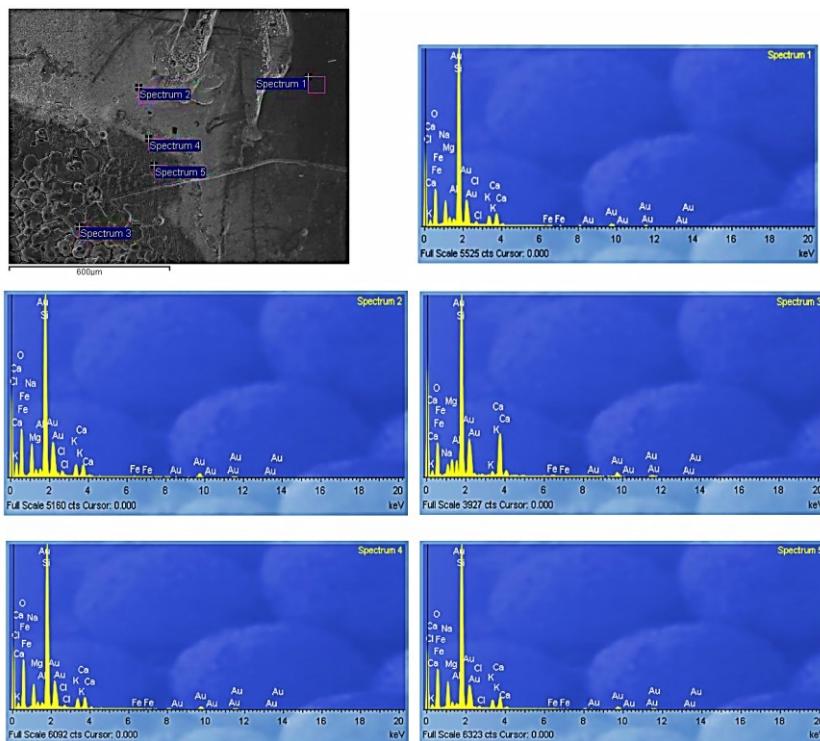
Spectar	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	O
Spectar 1	7,8	1,6	0,8	34,6	1,0	3,1	4,2	0,6	46,3
Spectar 2	9,7	1,3	0,8	33,3	1,6	3,5	3,8	0,6	45,3
Spectar 3	2,9	3,3	2,1	30,8	0,0	1,0	13,0	1,1	45,8
Spectar 4	8,0	1,3	0,7	34,3	1,2	3,6	4,2	0,7	46,0
Spectar 5	8,8	1,4	0,6	34,4	0,8	3,0	4,2	0,6	46,2

Tabela 8.15 EDX analiza zone 13

Spectar	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	O
Spectar 1	0,6	1,7	5,7	28,9	0,0	0,3	12,9	0,4	3,6	45,9
Spectar 2	3,5	2,9	7,2	21,1	0,6	1,4	15,6	0,3	5,6	41,9
Spectar 3	2,8	2,5	6,8	20,1	0,5	1,5	16,4	0,7	7,8	41,1

Tabela 8.16 EDX analiza zone 17

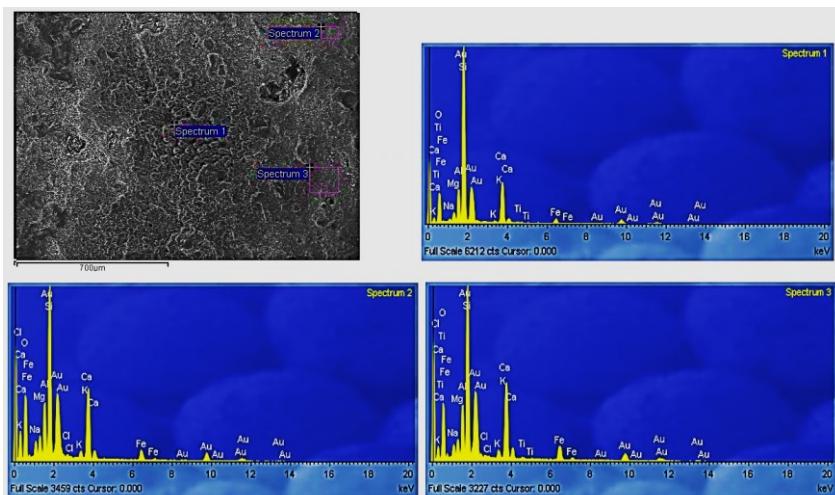
Spectar	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	O
Spectar 1	0,0	0,4	2,6	40,2	0,0	0,0	5,7	0,0	0,3	50,8
Spectar 2	3,2	2,5	6,2	22,3	1,0	1,9	14,6	0,5	5,9	41,9
Spectar 3	3,8	2,5	5,5	23,9	1,8	3,6	10,7	0,5	5,6	42,0
Spectar 4	1,4	1,8	12,1	17,1	0,0	0,7	20,1	0,7	4,3	41,8



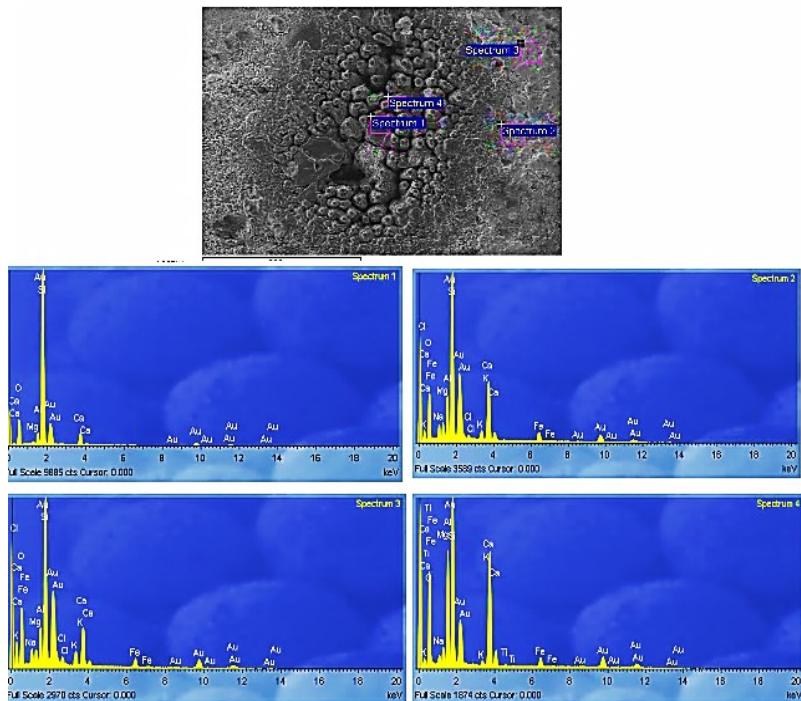
Slika 8.45. EDX analiza zone 30

Zona 17 je ozračena sa više od dva puta većom energiom CO₂ lasera u odnosu na tačku 13. EDX analiza pokazuje da nema značajne razlike u odnosu na zonu 13.

Hemijska analiza sastava keramike i glazure je vršena i u zonama na kojima je delovano Nd:YAG laserom. Zona 1, na neglaziranoj strani je čišćena sa E=40 mJ i 1000 impulsa. EDX spektri su dati na slici 8.48 i u tabeli 8.17.



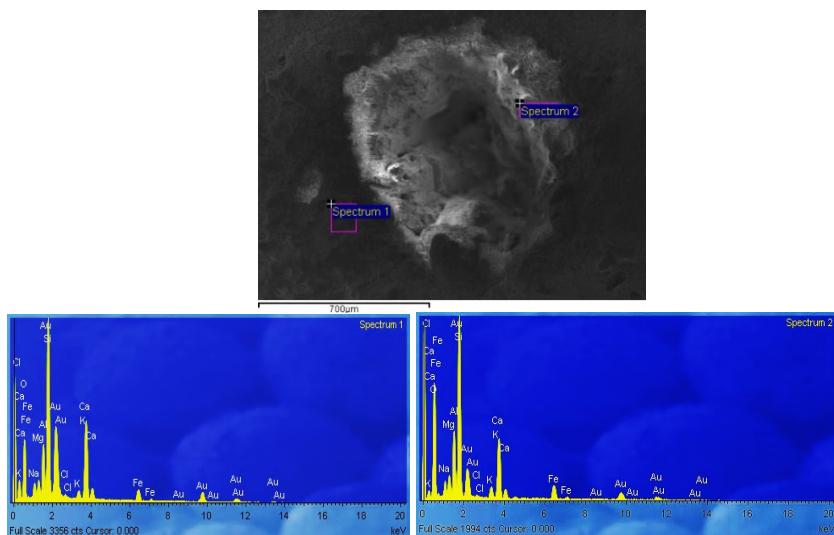
Slika 8.46 Zona 13, neglazirana strana



Slika 8.47 EDX analiza zone 17

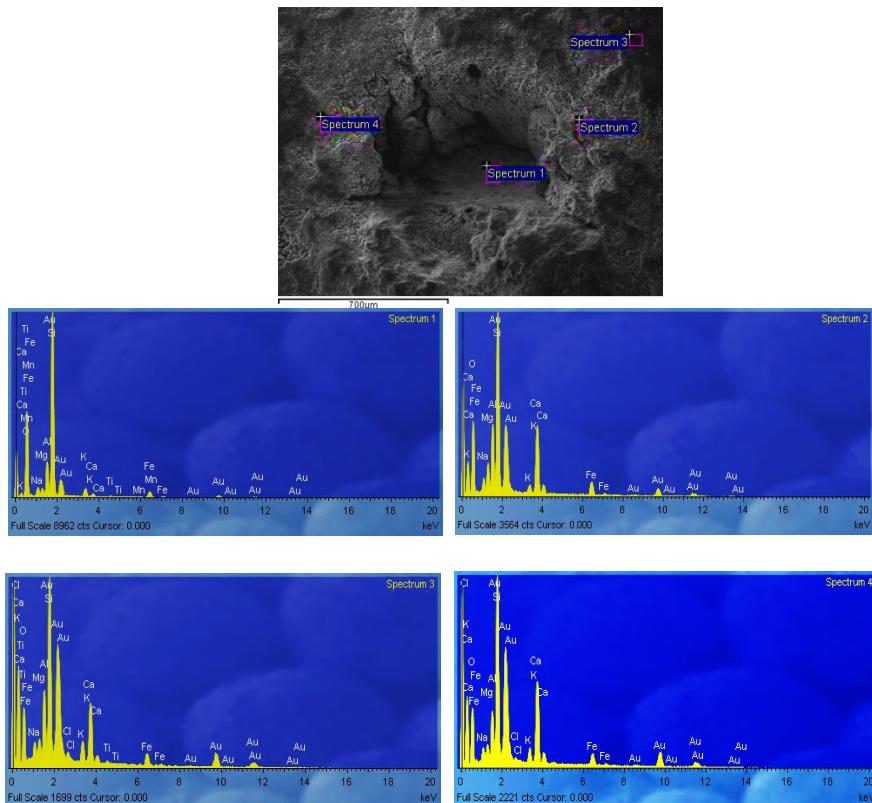
Tabela 8.17 Zona 1, EDX analiza

Spectrum	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	O	Total
Spectrum 1	3,2	2,3	6,8	21,0	0,7	1,5	17,0	6,1	41,4	100,0
Spectrum 2	2,9	2,9	8,1	21,2	0,5	2,1	12,6	7,7	42,0	100,0



Slika 8.48 Spektri za zonu 1 na neglaziranoj strani

Zona 6 je ozračena sa upola manjom energijom i samo 200 impulsa. EDX analiza u ovoj zoni je predstavljena na Slici 8.49 i u tabeli 8.18.



Slika 8.49 EDX analiza zone 6

Tabela 8.18 Hemijski sastav keramike u zoni 6

Spectar	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O	Total
Spectar 1	2,6	1,5	6,3	32,7	0,0	2,6	1,0	0,4	0,3	5,0	47,5	100,0
Spectar 2	2,7	3,7	8,3	20,4	0,4	1,5	13,8	0,4	0,0	6,9	42,0	100,0
Spectar 3	3,0	2,2	8,1	20,1	1,4	3,8	12,7	1,2	0,0	6,5	41,1	100,0
Spectar 4	2,7	2,2	6,0	20,5	0,8	2,4	17,8	0,5	0,0	6,1	40,8	100,0

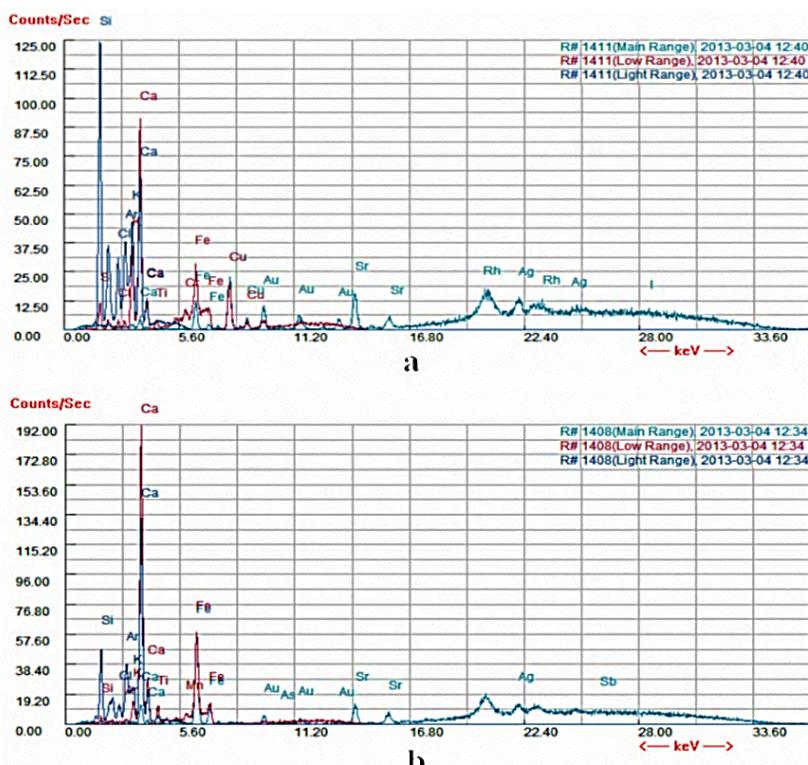
Karakterizacija keramičkih materijala zahteva brze i nedestruktivne analitičke metode kao što je XRF. Analiza XRF spektara daje mogućnost preciznog određivanja osnovnih elemenata (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe), manje zastupljenih elemenata (Ti, P, S, Mn) i elemenata prisutnih u tragovima (V, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Cu, Sr, Ba, Pb). Analitičko određivanje elemenata kao što su Rb, Sr, Y, Zr, i Nb (K-linije) pomoću XRF je moguće zbog visoke osetljivosti na ove elemente sa granicom određivanja u maloj koncentraciji (ppm). Velike razlike elemenata koji se u tragovima nalaze u sastavu keramike su bitne u pogledu njihovog porekla. Slika 8.50 pokazuje XRF spektre glazirane a) i neglazirane b) strane keramičkog uzorka iz akvadukta. Elementi koji su određeni u ovom uzorku XRF metodom predstavljeni su u tabeli 8.19: rezultati XRF analize glazirane i neglazirane površine keramičkog uzorka IG 04, wt%.

Tabela 8.19 Rezultati XRF analize glazirane i neglazirane površine keramičkog uzorka IG 04, wt%

Keramika												
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
Glazura												
	0,101	0,055	0,095	0,089	3,113	3,888	4,779	0,439	0,403	1,925	84,906	

XRF analizom potvrđeno je prisustvo osnovnih elemenata koje je određeno i EDX analizom i dodatno je pokazano prisustvo sledećih elemenata u tragovima: Nb, Z, Bi, Pb, Se, W, Cu i V. XRF analizom nije otkriven sumpor jer su merenja sprovedena na delu uzorka koji je ozračen/očišćen laserskim zrakom. Ovo se slaže sa EDX rezultatima koji su predstavljeni u tabeli 2.2, spektri 2 i 3. Temperatura keramičke površine raste tokom laserskog ozračavanja u zavisnosti od vrste lasera i fluence. Temperatura ozračene zone bila je oko 800°C za fluence veće od 5 J/cm², koja je iznad temperature ključanja i sublimacije sumpora (444,6 °C).

Eksperimentalne analize lokalne gline u gradu Yazd, prema podacima iz literature [214,215], ukazuju da može biti, da je ispitivani keramički uzorak napravljen od lokalne gline (tabele 8.10 i 8.20). Na osnovu podataka iz literature i eksperimentalnih rezultata, zaključeno je da analizirani uzorak iz grada Yazd, pripada sasanskom i ranom islamskom periodu [215-218].



Slika 8.50 XRF spektri a) glazirane i b) neglazirane strane uzorka IG 04

Table 8.20 XRF analiza za četiri uzorka gline iz okoline Yazd-Ardakan područja [219]

%	AE1	AE2	AE3	AE4
Fe ₂ O ₃	5.56	5.58	4.50	5.07
Al ₂ O ₃	10.83	10.20	11.82	11.33
SiO ₂	42.40	42.35	42.7	41
CaO	12.95	13.18	10.05	11.75
MgO	0.001	4.25	6.90	5.80
K ₂ O	1.75	1.75	1.60	2.70
Na ₂ O	1.06	0.96	1.21	1.31

8.4 Ispitivanje efekata laserskog čišćenja na uzorcima keramike sa arheoloških nalazišta u okolini Tira i Sidona

Liban je zemlja velikih različitosti. Na malom prostoru od samo 200 kilometara u dužini i svega 50 kilometara u širini, od zapada prema istoku, smestilo se bezbroj riznica svetske kulture i istorije. U Libanu se nalaze svetski poznata arheološka nalazišta, među kojima su najznačajni: Andžar, Baalbek, Sidon i Tir.

Primerci keramike koji su laserski čišćeni dobijeni su sa nalazišta iz okoline Tira i Sidona. Starost im nije poznata.

Sidon je jedan od najstarijih feničanskih gradova. Nalazi se oko 40 km južno od Bejruta, uz obalu Sredozemnog mora. Sidon je nastao pre oko 4000 godina i bio je jedan od najznačajnijih gradova antičke Fenikije. Odavde je stvorena velika trgovачka mreža, koja je trgovala duž celog Sredozemnog mora. Grad je bio čoven po staklarstvu i izradi purpurne odeće [220].

U gradu su se izmenjale mnoge vlasti: asirska, persijska, rimska, vizantijska i arapska. U ovom gradu su se susretale mnoge kulture. Više puta je rušen, doživeo je veliki požar, ali se uvek uzdizao i ostao jedan od centara u ovom delu sveta.

Grad Sidon se kroz vekove spominje zajedno s Tirom. Tir je takođe stari feničanski grad, koji se nalazi na obali Mediterana, odnosno 80 km južno od Bejruta. Danas je četvrti grad po veličini u Libanu. Naziv grada znači "stena". U njemu se nalaze brojna arheološka nalazišta i znamenitosti.

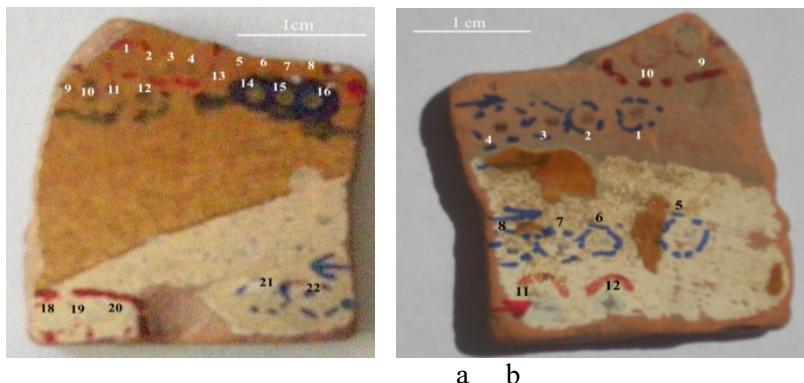
Sa ovih nalazišta je dobijeno osam uzoraka, od kojih su četiri prikazani na slici 8.51.



Slika 8.51 Deo uzorka sa nalazišta iz okoline Tira i Sidona

8.4 1 Uzorak IG 02-3

Ispitivani uzorak (slika 8.52) je dimenzija 2,5x2,9x0,4 cm. Potiče sa arheološkog nalazišta iz okoline Tira i Sidona, Liban. Uzorak je u osnovi napravljen od crvene keramike i na njemu se razlikuju lice i naličje. Površina lica uzorka je delom glazirana. Glazura je narandžaste boje, na beloj podlozi. Na naličju su vidljivi delovi zaostale glazure na beloj podlozi. I glazura i podloga su identične onima na licu uzorka. Pretpostavlja se da je bela površina zapravo premaz koji je dobijen razblaživanjem u vodi veoma prečišćene gline, čime je dobijen veoma homogen rastvor. Nanošenjem ovog rastvora na keramiku, dobija se glatka površina, a postiže se i eventualno prikrivanje boje keramike. Među artefaktima se najviše sreću bela i crvena podloga. Dok su crvene dobijane od glina bogatih gvožđem, bele podloge su dobijane od kaolinita minerala gline iz grupe aluminosilikata. Pre eksperimenta, mehaničkim putem i vodom, sa uzorka su uklonjene naslage.



Slika 8.52 Uzorak keramike IG02-3 a) glazirana, lice i, b) neglazirana, naličje

Uzorak je ozračavan pulsirajućim TEA CO₂ (zone zaokružene plavom bojom) i Nd:YAG III (zone zaokružene crvenom bojom). Laserski snopovi su bili usmereni upravno na uzorak. Sva ozračavanja su sprovedena pri atmosferskim uslovima, na pritisku 1013 mbar, temperaturi 293 K i standardnoj relativnoj vlažnosti vazduha.

Ispitivani uzorak IG02-3 je ozračavan CO₂ laserom, različitim energijama laserskog snopa i različitim brojem pulseva (n=20, 50, 200 i 1000) na obe strane i glaziranoj i neglaziranoj. Korišćen je metod suvog čišćenja (bez vlaženja površine vodom pre ozračavanja). U tabeli 8.21 su prikazani eksperimentalni uslovi čišćenja, a na Slici 8.53 su prikazane zumirane zone 9-12.

8.4.1.1 OM i SEM analiza

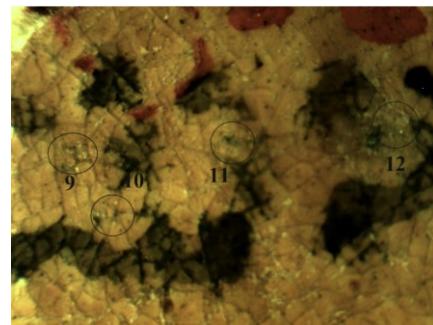
Pregled snimaka zona ozračenih CO₂ laserom koji su snimljeni optičkim i elektronskim mikroskopom na glaziranoj strani su prikazani na slikama 8.54 do 8. 60, a za neglaziranoj na slikama 8.61 do 8.67.

Tabela 8.21 Eksperimentalni uslovi čišćenja uzorka IG02-3 CO₂ laserom

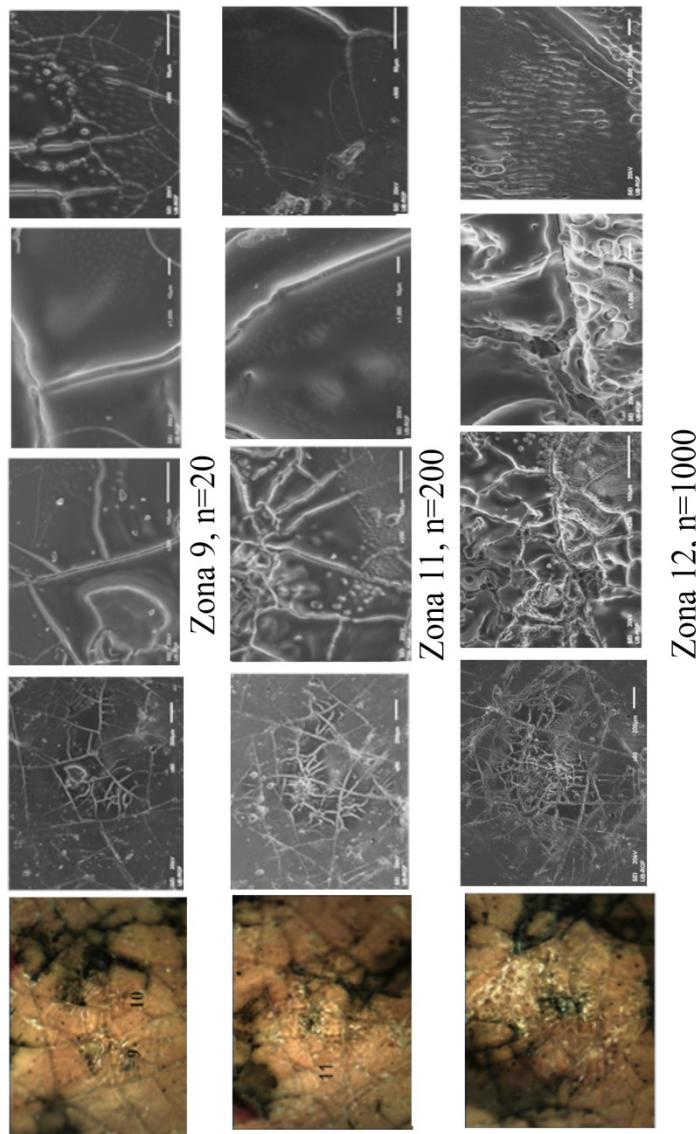
Laser	Zona	Energija E, mJ	Broj impulsa, n	Slika
CO ₂ glazirana strana $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ $\sigma = 100 \text{ ns}$,	Žuta glazura			
	9	70	20	8.54
	10	70	50	8.55
	11	70	200	
	12	70	1000	8.56
	13	120	20	8.57
	14	120	50	
	15	120	200	
	16	120	1000	
	Beli premaz			
	21	70	200	8.58
	22	70	1000	
Naličje crvena keramika				
Neglazirana strana	1	70	1000	8.59
	2	70	200	
	3	70	50	
	4	70	20	
	Beli premaz			
	5	70	1000	8.60
	6	70	200	
	7	70	50	
	8	70	20	

Tabela 8.22 Eksperimentalni uslovi čišćenja uzorka IG02-3 Nd:YAG laserom

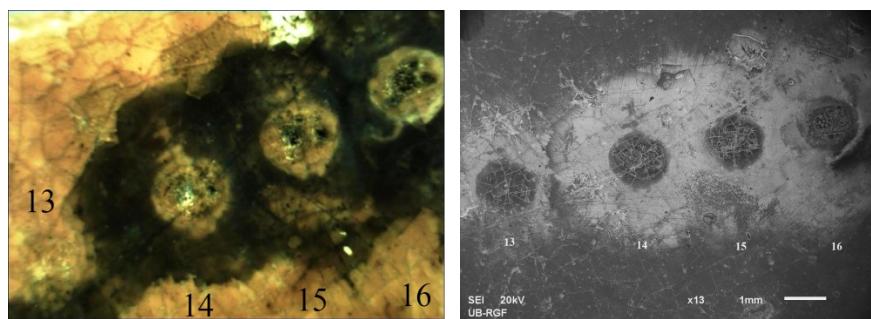
Laser	Zona	Energija E, mJ	Broj impulsa, n	Slika	
Nd:YAG, glazirana strana $\lambda=1064 \text{ nm}$ $\sigma = 150 \text{ ps}$,	Žuta glazura				
	1	5	20	8.61	
	2	5	50		
	3	5	200		
	4	5	1000	8.63	
	5	10	20		
	6	10	50		
	7	10	200		
	8	10	1000		
	Beli premaz				
	18	5	1000	8.65	
	19	5	1000		
	20	5	1000		
Naličje crvena keramika					
Neglazirana strana	9	5	200	8.67	
	10	5	1000		
	Beli premaz				
	11	5	1000		
	12	5	200		



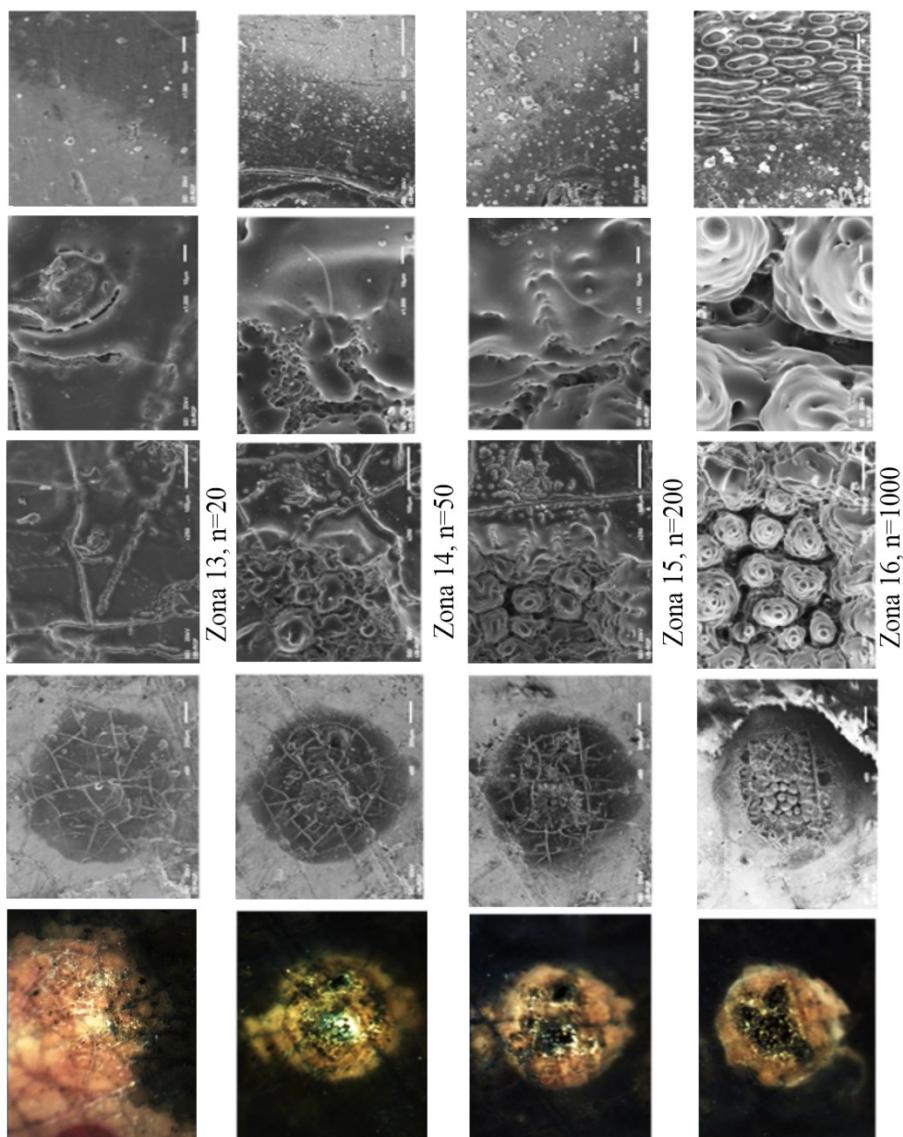
Slika 8.53. Glazirana strana sa zonama 9-12



Slika 8.54 OM iSEM slike zone 9,11 i 12 na uzorku IG02-3, CO₂ laser



Slika 8.55 Snimci grupe zona 13-16

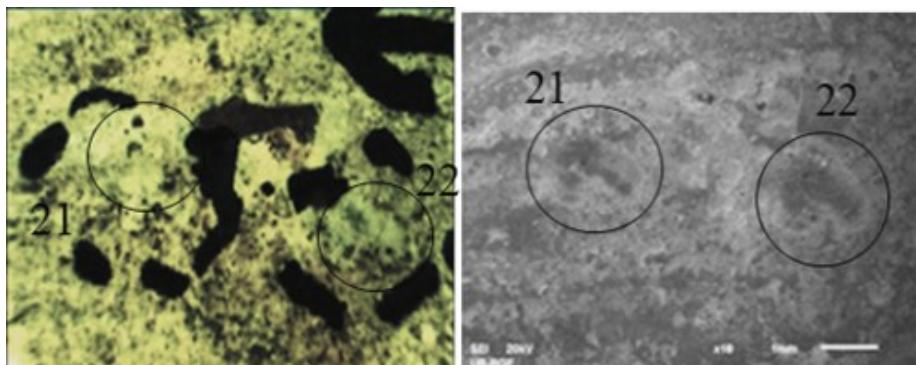


Slika 8.56 OM i SEM analiza zona 13-16

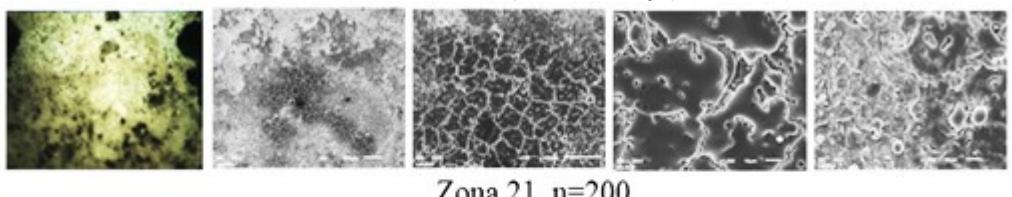
Analiza SEM fotografija pokazuje da je došlo do značajnih promena u morfologiji površinskih slojeva. U zonama ozračenim sa energijom $E=70$ mJ pojavile su se dodatne prsline na glazuri. Mreža prslina se širi sa povećanjem broja impulsa. Sloj glazure je prisutan sve do oko 1000 impulsa, gde se na mestima vidi keramika ispod glazure.

Kada se primeni energija $E=120$ mJ, onda se već kod 50 impulsa (zona 14, sl. 8.56) vidi da je sloj glazure odstranjen i da je počelo topljenje keramike. Sa povećanjem broja impulsa, povećava se površina i dubina istopljene keramike i dolazi do formiranja specifičnih konusnih struktura (zone 14 i 16, sl. 8.56).

Na uzorku IG02-3 vidi se glazura u dve boje. Deo sa belim premazom je ozračavan CO₂ laserom sa energijom $E=70$ mJ. Na slici 8.57 i 8.58 su prikazane OM i SEM snimci zona 21 i 22.



Slika 8.57 OM i SEM (10x uvećanje) zona 21 i 22



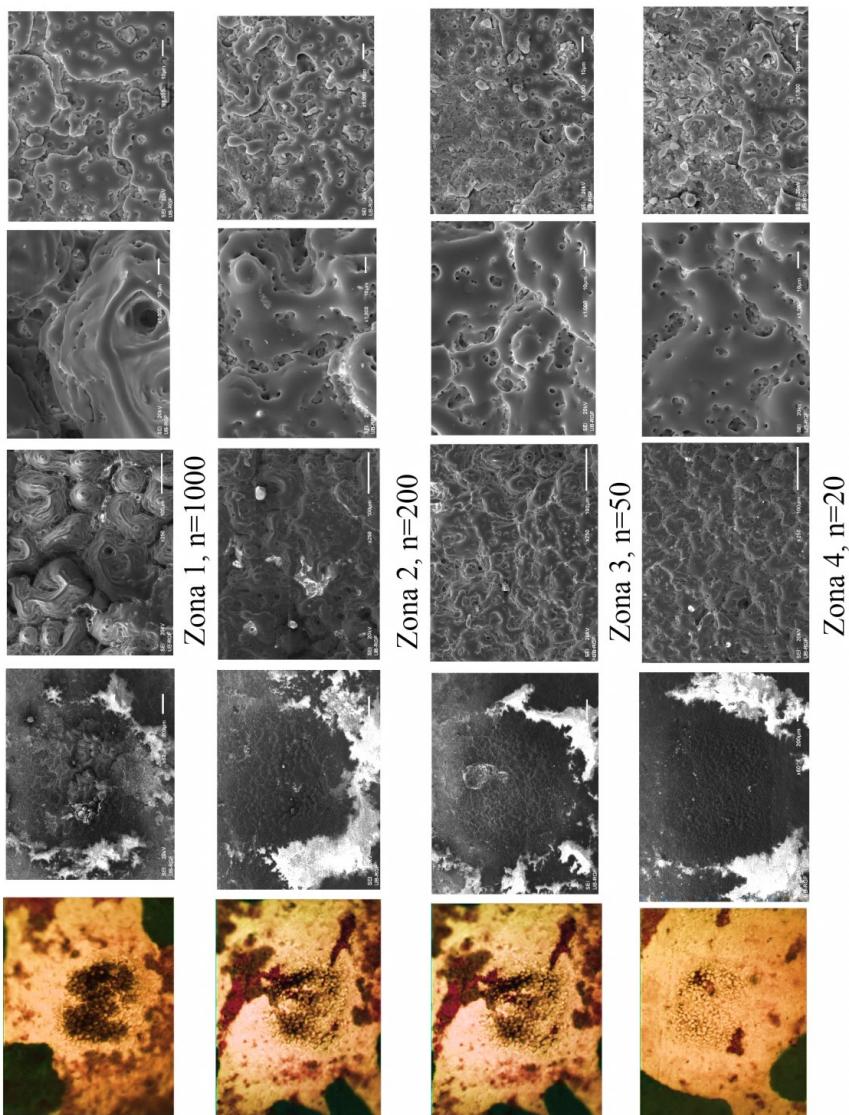
Zona 21, n=200

Zona 22, n=1000

Slika 8.58 SEM analiza morfologija zone 21 i 22

Laserski snop talasne dužine $\lambda=10,6 \mu\text{m}$, trajanje impulsa $\sigma=100 \text{ ns}$ sa 200 i 1000 impulsa nije odstranio glazuru, samo se pojavila mreža prslina po celoj površini ozračene zone.

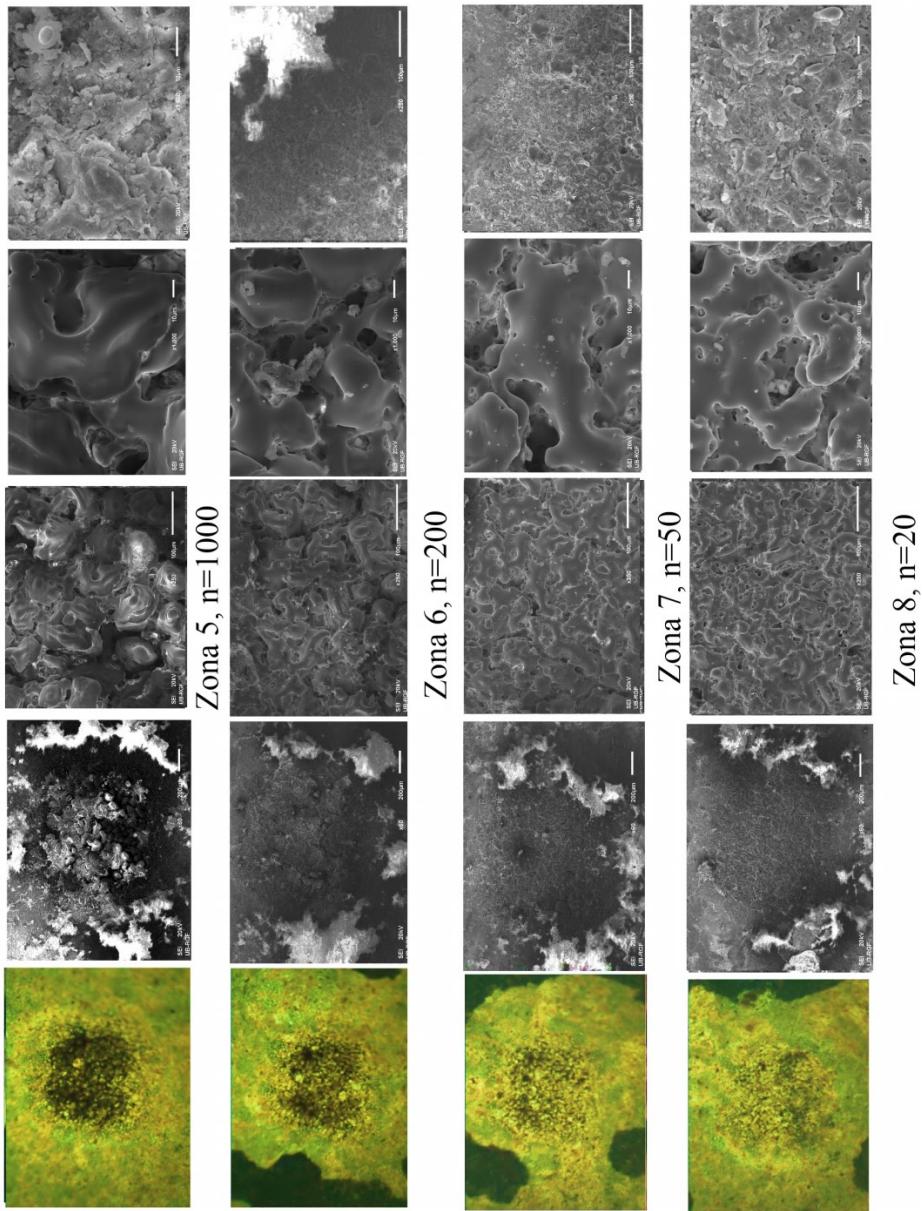
Rezultati delovanja CO₂ laserom na naličju, gde nema glazure, prikazani su na slikama 8.59 i 8.60.



Slika 8.59 OM i SEM analiza zona 1-4 naličje

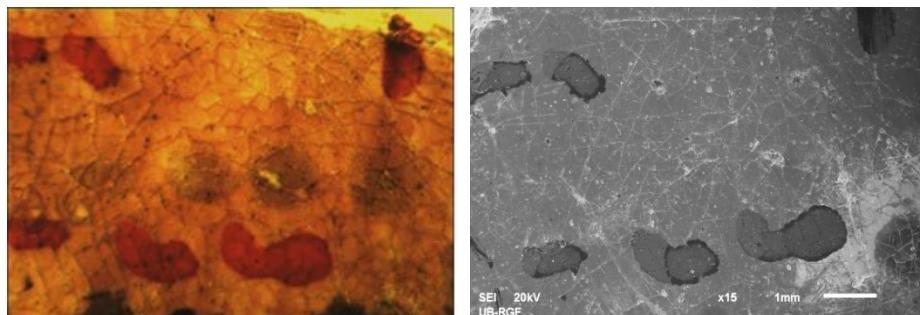
Rezultati istraživanja efekata ozračivanja uzorka IG02-3 sa Nd:YAG laserom, prikazani su na slikama 8.61-8.65 za glaziranu stranu i 8.66 za zone na neglaziranoj strani.

U cilju određivanja praga oštećenja za ispitivani uzorak, korišćene su male energije laserskog snopa. Prečnik laserskog snopa u ravni površine uzorka je bio oko 1 mm. Može se smatrati da snop ima Gausov oblik, ili blisko pravougaoni, u slučajevima kada je laser radio u višemodnom režimu.

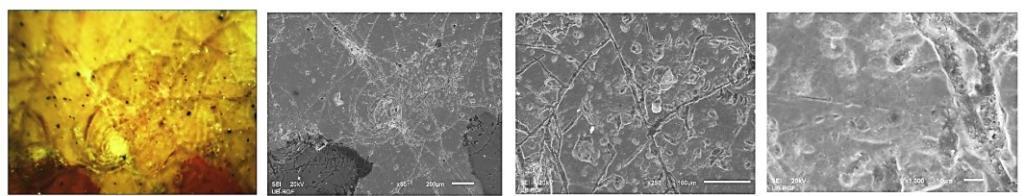


Slika 8.60 OM i SEM snimaka zona 5-8, naličje

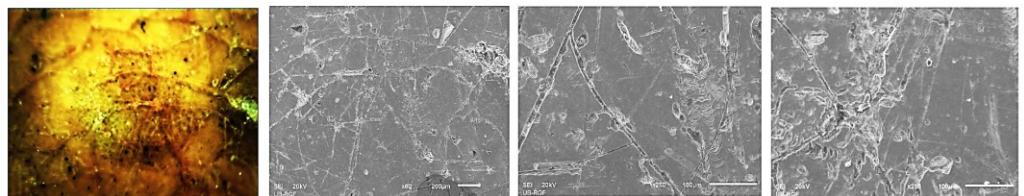
Apsorbovana energija $E=10$ mJ i 5 mJ laserskog zračenja na glaziranoj strani, dovodi do znatnog oštećenja keramike, odstranjuje se glazura, formiraju se konusne strukture u centralnom delu zone i dolazi do razlivanja na periferiji zone. Za očekivati je da će na neglaziranoj strani doći do još većih oštećenja. Zbog toga je u nastavku istraživanja ovog uzorka korišćena snaga od 5 mJ, a zone su ozračavane sa 200 i 1000 impulsa.



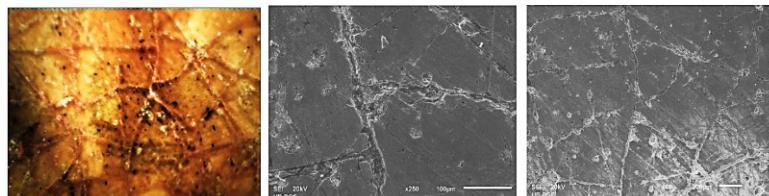
Slika 8.61 OM i SEM snimak grupe zona 1-4 na glaziranoj strani uzorka IG02-3



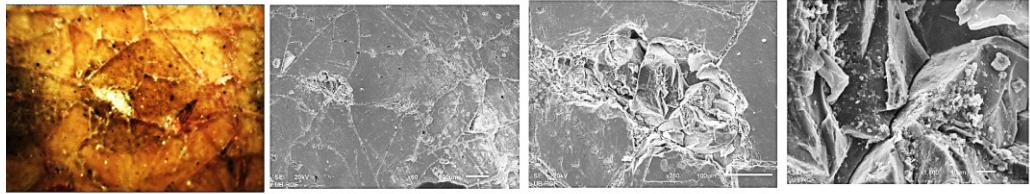
Zona 1, n=20



Zona 2, n=50

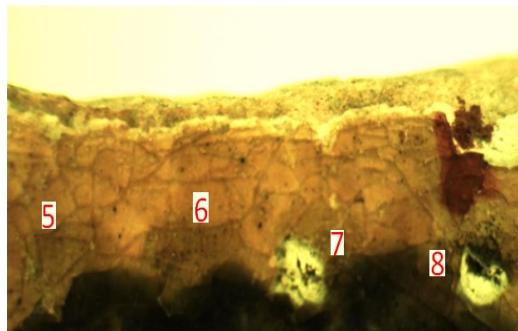


Zona 3, n=200

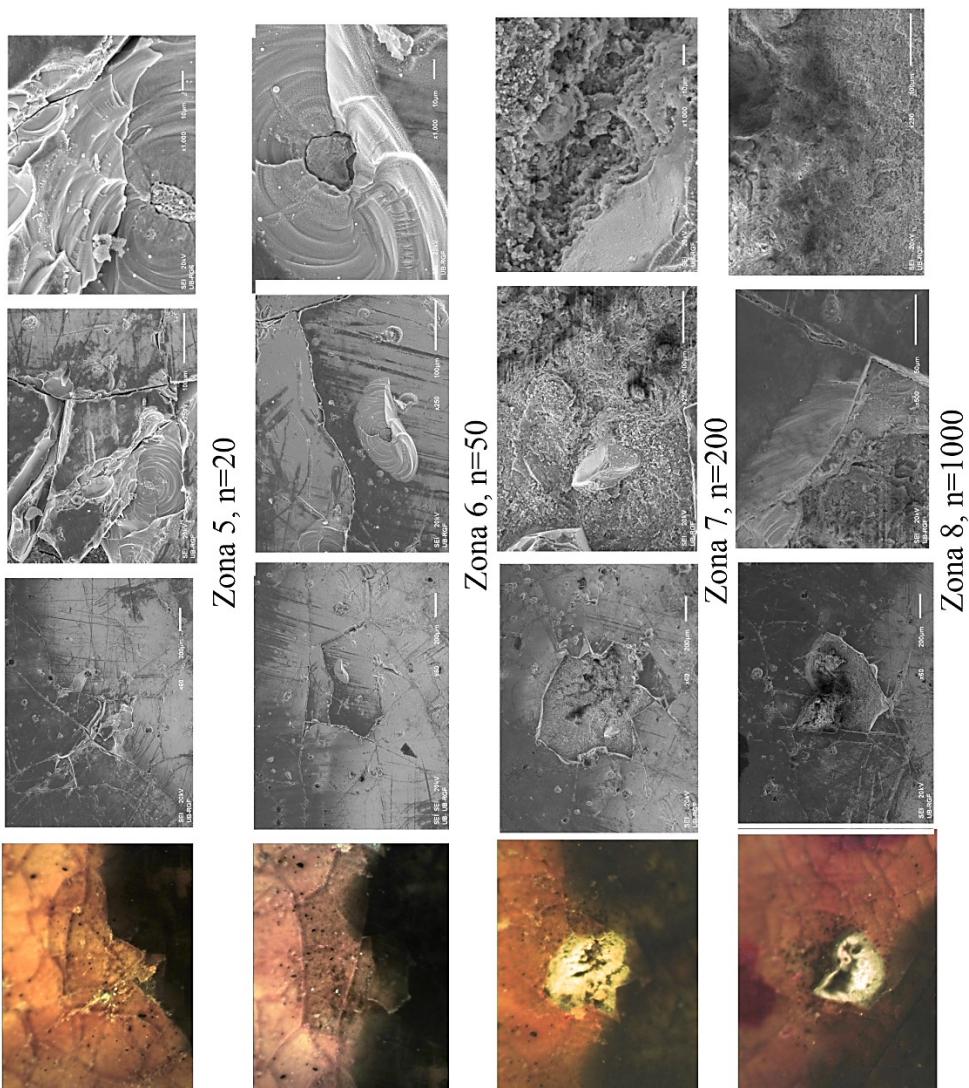


Zona 4, n=1000

Slika 8.62 OM i SEM slika zona 1-4, Nd:YAG laser, lice

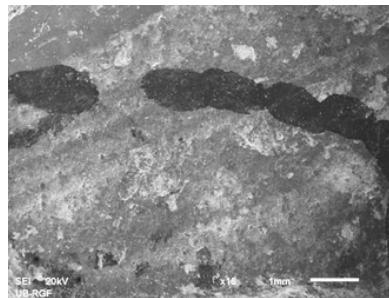


Slika 8.63 Snimak optičkim mikroskopom grupe zona 5-8

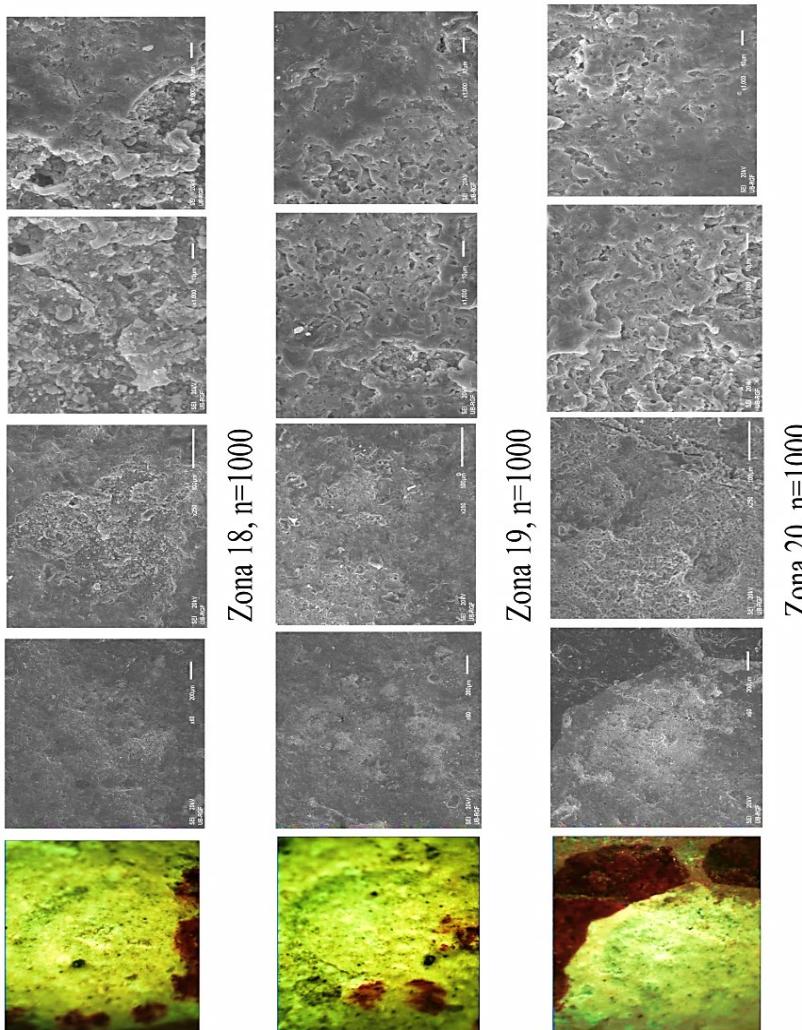


Slika 8.64 OM i SEM snimci zona 5-8, Nd:YAG, lice

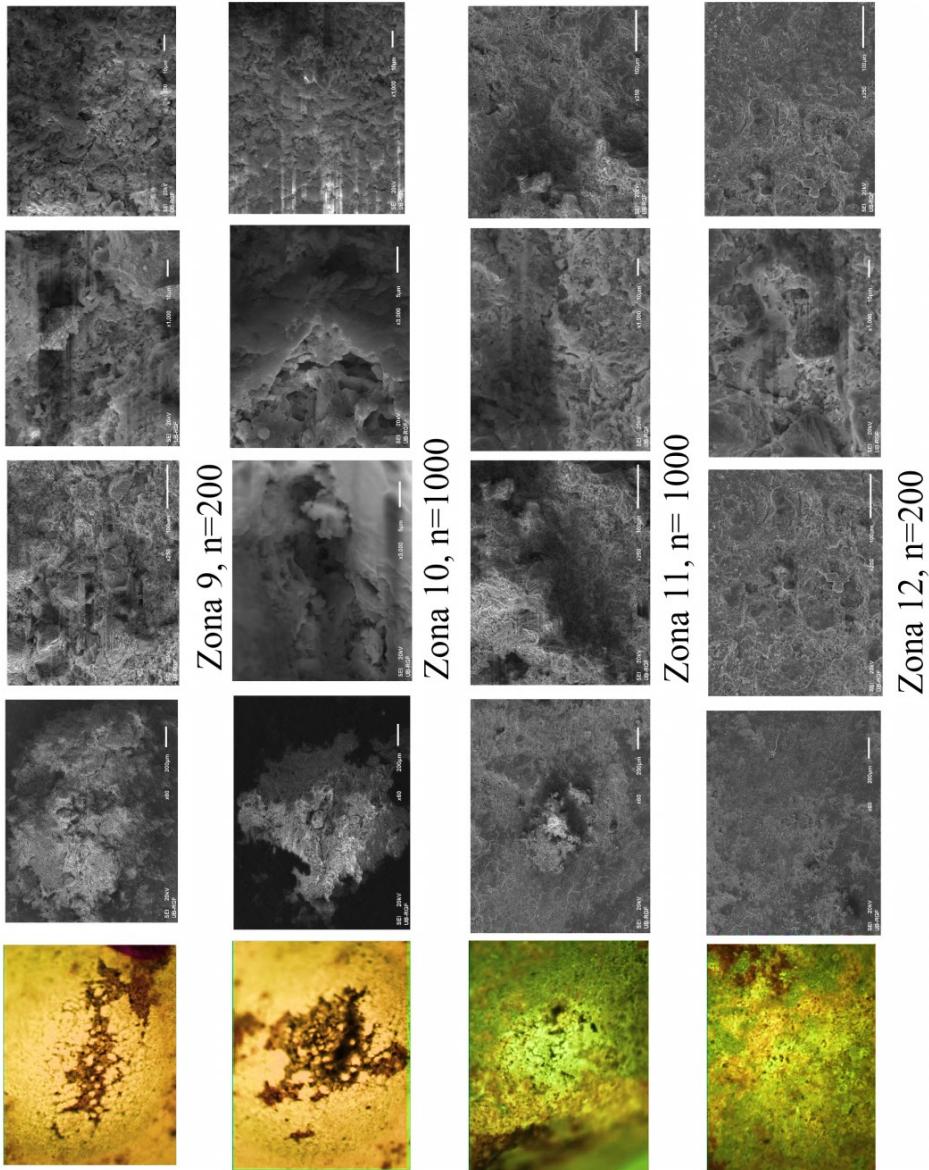
Na površini uzorka, na delu gde je beli premaz, tri puta su ponovljena ozračavanja sa istom energijom i istim brojem impulsa, s ciljem da se ispita zavisnost efekata delovanja laserom u funkciji homogenosti površine. Rezultati snimljeni optičkim i elektronskim, skenirajućim mikroskopom su prikazani na slikama 8.65 i 8.66.



Slika 8.65 Snimak zona 18-20



8.66 OM i SEM slike zona 18-20, glazirana strana



Slika 8.67 OM i SEM snimci zona na neglaziranoj strani, ozračene Nd:YAG laserom

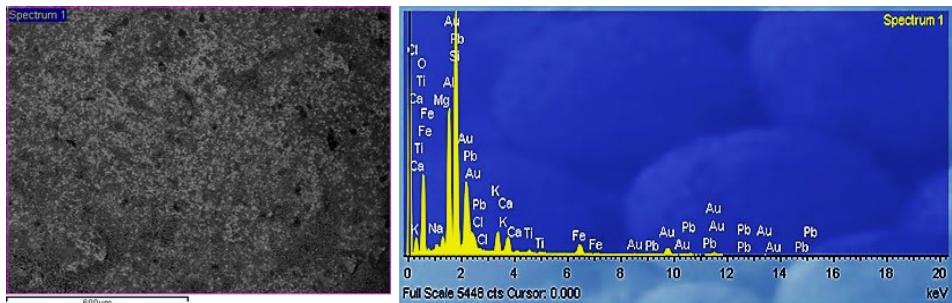
Oštećenja koja se mogu videti na površinama ozračenim Nd:YAG laserom su male dubine. Najviše je oštećen beli premaz, a veoma malo podloga od keramike.

Analiza SEM snimaka pokazuje da je prag oštećenja za beli premaz ispod $0,6 \text{ J/cm}^2$. Za deo uzorka gde je keramika bez premaza, dolazi do pojave oštećenja, koja upućuju na zaključak, da je prag oštećenja osnovne keramike ispod $0,5 \text{ J/cm}^2$.

8.4.1.2 EDX hemijska analiza

Hemijska analiza uzorka IG02-3 je izvršena EDX metodom na licu uzorka, na glaziranom delu i delu sa belom prevlakom, a na naličju, na delu sa i bez bele prevlake.

Na slici 8.68 je prikazan usrednjeni spektar na neglaziranoj površini ($1.5 \times 1\text{mm}$), sa lica uzorka, a hemijski sastav u tabeli 8.23. Da bi se što preciznije snimili spektri na neglaziranoj keramici i detektovalo prisustvo različitih nečistoća, slika je zumirana 500 puta, a zona koja je ispitivana ima površinu $0.25 \times 0.2\text{ mm}$. Spektri su obeležani na slici 8.69, a numeričke vrednosti elemenata izražene u težinskim % u tabeli 8.24.

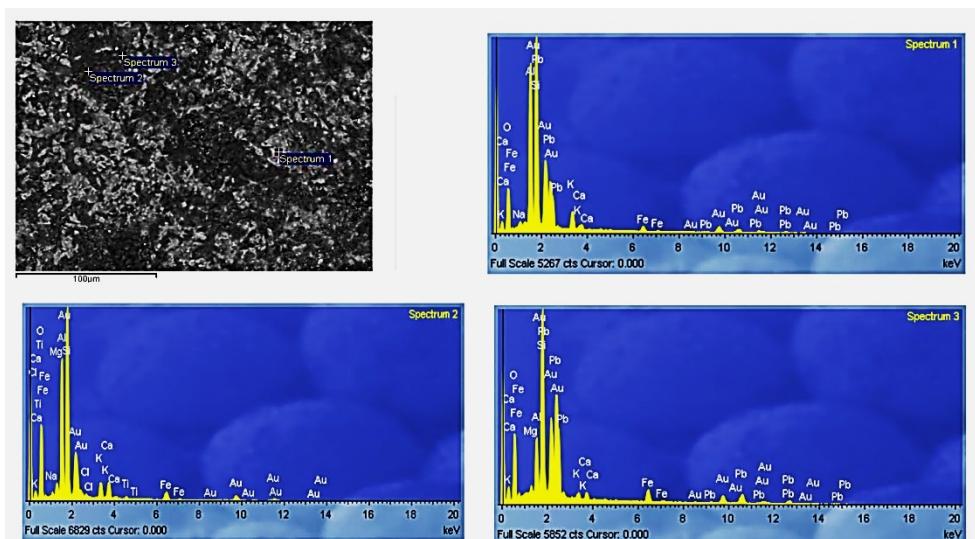


Slika 8.68 EDX analiza neglaziranog dela sa lica uzorka

Tabela 8.23 EDX analiza neglazirane keramike (%),

usrednjeni spektar

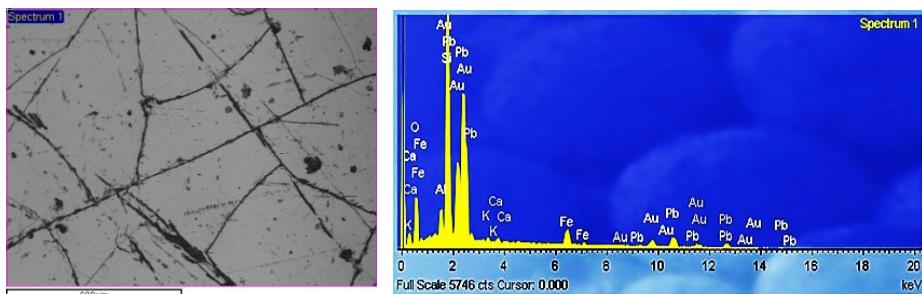
	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pb	Total
Spectar 1	45.03	0.70	1.10	12.04	23.57	0.44	3.02	2.53	0.62	4.04	6.90	100.00
Tačkasti spektar												
Spectar 1	31.79	0.95	0.31	15.92	22.01	0.00	3.56	0.99	0.21	2.14	22.12	100.00
Spectar 2	47.63	0.53	1.49	13.92	22.73	0.56	2.86	3.20	0.52	3.70	2.86	100.00
Spectar 3	36.49	0.00	0.68	4.71	16.00	0.00	0.90	1.23	0.24	4.36	35.40	100.00



Slika 8.69 EDX analiza tačaka na neglaziranog dela sa lica uzorka.

Istom metodologijom je ispitana i hemijski sastav glaziranog dela na licu uzorka.

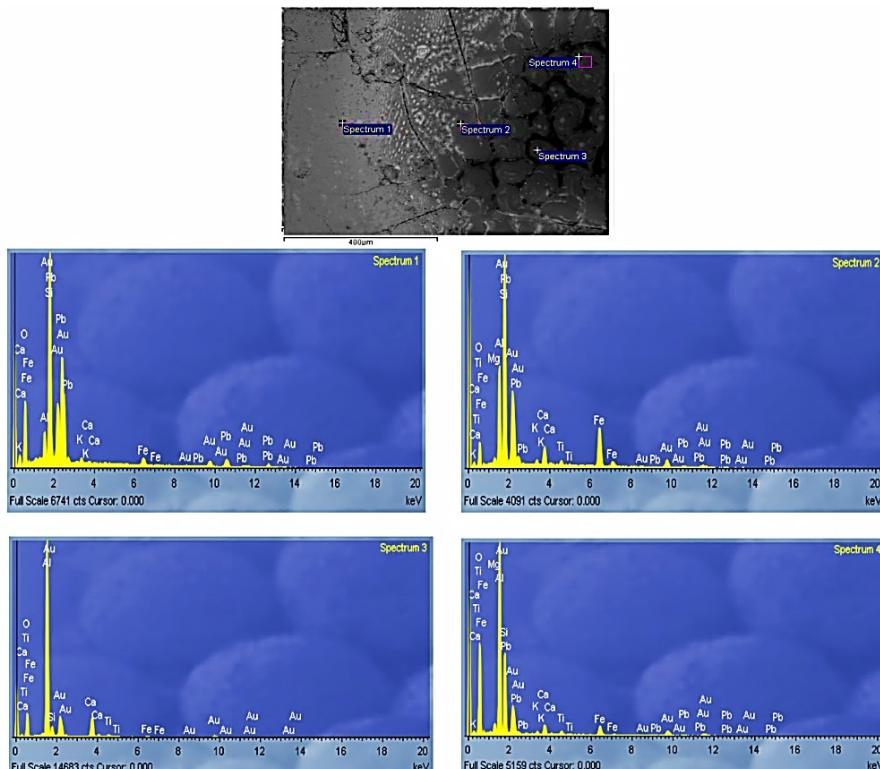
Na slici 8.70 su dati, snimak glazirane površine 1.5 x 1mm, koja nije ozračavana laserima, kao i zbirni spektar, a hemijska analiza je data u tabeli 8.24. Hemijska analiza je izvršena i u zoni 1 i to u delu gde još postoji glazura (spektar 1), na prelazu gde se pojavljuju prsline i topljenje glazure (spektar 2) i u delu gde nema glazure, a ima otopljene keramike sa formiranim konusnim strukturama (spektri 3 i 4). Rezultati su prikazani na slici 8.71 i u tabeli 8.25.



Slika 8.70 EDX spektar glazirane, neozračene površine

Tabela 8.24 EDX analiza glazirane površine

Spectar	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb	Total
Spectar 1	26.83	2.02	17.21	0.59	0.67	5.25	47.44	100.00

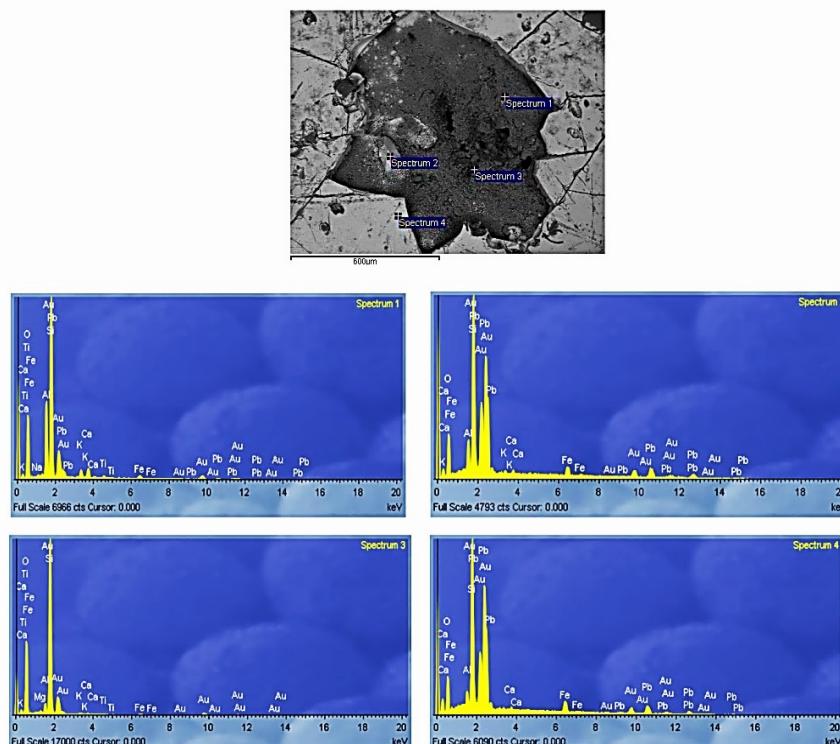


Slika 8.71 EDX analiza zone 15

Tabela 8.25 Hemisjska analiza zone 1

Spectar	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Pb	Total
Spectar 1	37.57	0.19	2.32	18.28	0.78	0.31	0.17	2.74	37.63	100.00
Spectar 2	21.83	0.85	12.75	30.72	0.92	4.09	1.42	22.82	4.60	100.00
Spectar 3	41.77	0.24	43.87	3.45	0.00	8.68	1.30	0.69	0.00	100.00
Spectar 4	54.00	1.23	22.56	12.53	0.53	2.08	1.08	4.78	1.21	100.00

Analize zone 7 su date na slici 8.72 i u tabeli 8.26. Spektar 2 je snimljen na delu glazure koji se nije otopio, te je skoro identičan sa spektrom 4 koji je izvan zone topljenja. Spektar 3 je u dnu kratera zone 7 i pokazuje da tu nema glazure.



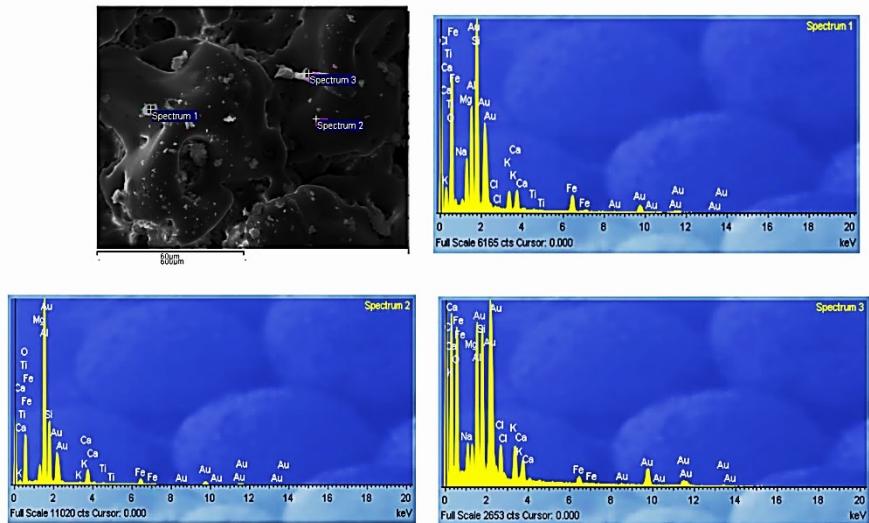
Slika 8.72 EDX analiza zone 7

Tabela 8.26 EDX analiza zone 7

Spectar	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Pb	Total
Spectar 1	51.36	0.51	0.22	9.74	26.71	1.81	2.50	0.77	1.89	4.48	100.00
Spectar 2	29.28	0.00	0.22	2.88	16.82	0.62	0.60	0.33	3.75	45.51	100.00
Spectar 3	62.46	0.24	0.51	1.52	31.75	0.42	0.38	0.16	0.92	1.62	100.00
Spectar 4	26.07	0.27	0.00	1.33	16.88	0.35	0.51	0.00	4.95	49.65	100.00

EDX analiza je vršena i na naličju uzorka, a rezultati su prikazani na slikama 8.73 do 8.75.

Na slici 8.73 spektri su snimljeni u zoni 7, na delovima gde se nalaze svetlige čestice. Hemijska analiza pokazuje da su to kapljice istoplijenog belog premaza koje su očvrstnule. U sastavu belog premaza ima Ti, Fe, Mg, Ca, Al, Si, Na, K i Cl.

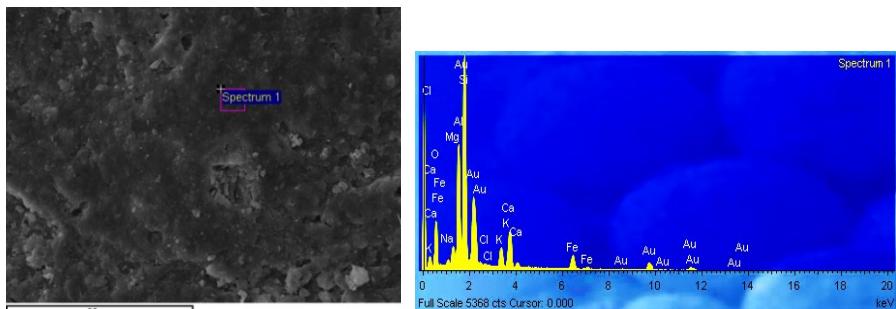


Slika 8.73 EDX zone 7

Tabela 8.27. EDX zone 7 na naličju uzorka IG02-3

Spectar	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Total
Spectar 1	55.75	0.81	4.75	8.88	17.66	0.34	2.49	2.84	0.26	6.22	100.00
Spectar 2	45.43	0.18	2.75	28.75	13.82	0.00	0.32	4.03	0.29	4.43	100.00
Spectar 3	58.78	3.60	2.21	11.14	11.62	3.68	4.04	2.58	0.20	2.14	100.00

Analiza neočišćenog dela površine je prikazana na slici 8.74 i u tabeli 8.28.

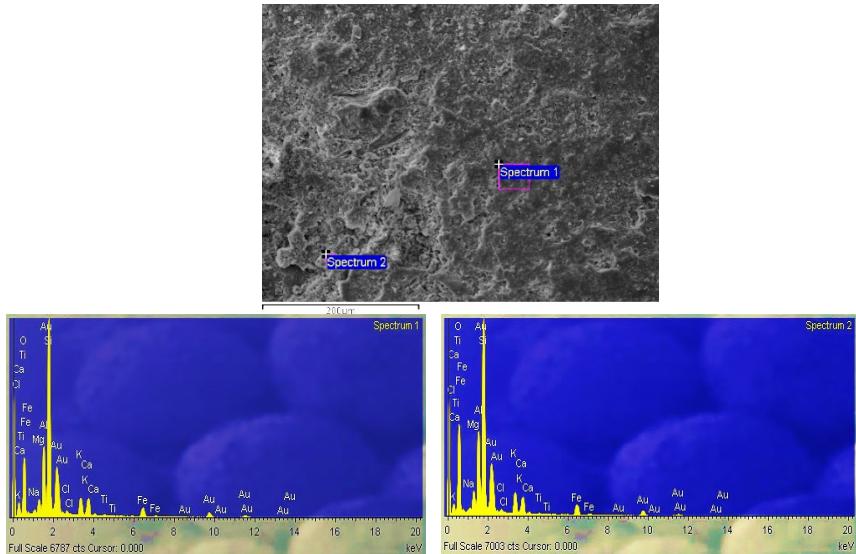


Slika 8.74 EDX neočišćene površine naličja, keramika bez premaza

Tabela 8.28 EDX neočišćene površine naličja

Spectar	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Total
Spectar 1	39.30	0.83	2.28	13.14	26.30	0.53	3.73	7.63	6.27	100.00

Analiza zone 12 je data na slici 8.75, a hemijska analiza elemenata u težinskim % u tabeli 8.29.



Slika 8.75 EDX zone 12, naličje uzorka

Tabela 8.29 EDX zone 12, naličje uzorka

Spectar	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Total
Spectar 1	48.18	0.84	1.85	8.14	26.72	0.83	3.67	4.16	0.39	5.22	100.00
Spectar 2	53.15	0.56	2.45	8.47	22.07	0.61	3.73	3.29	0.34	5.33	100.00

Opsežna analiza efekata delovanja CO₂ i Nd:YAG laserskog zračenja na površini keramičkog uzorka IG02-3 pokazala je da je neophodno koristiti fluence ispod 0.5 J/cm² za oba lasera, kako bi se obezbedilo bezbedno čišćenje površinskih slojeva, a da se pri tome ne ošteti glazura ili keramika.

8.4.2. Uzorak IG02-5

Ispitivani uzorak (slika 8.76) ima dimenzije 6,5x2,5x1,1 cm. Na uzorku se razlikuju lice i naličje. Keramika na licu uzorka je sive boje, a na naličju crvenkaste, glatkate teksture. Pretpostavlja se da je keramika istog sastava, a da je razlika u boji nastala prilikom pečenja predmeta čiji je uzorak ispitivani deo. Na slici 8.76 su prikazani i delovi površina koji nisu bili izloženi laserskom zračenju. Dobijeni su optičkim mikroskopom i softverom za dubinsko izoštravanje i prikaz 3D slike.

Uzorak je ozračavan pulsirajućim TEA CO₂, Nd:YAG I (Thunder Art Laser) i Nd:YAG III (EKSPLA Company) i nekomercijalnim Er:Glass laserom razvijenim u Centru za fotoniku Instituta za Fiziku u Beogradu. Eksperiment je realizovan pod istim uslovima, kao i za prethodni uzorak. Na ovom uzorku su pored primarne talasne dužine $\lambda=1064$ nm, korišćeni i drugi (532 nm) i treći (355 nm) harmonik lasera. Eksperimentalni uslovi ozračavanja predstavljeni su u tabelama 8.30 do 8.33.



Slika 8.76: keramika IG02-5 Liban a) lice, b) naličje

Tabela 8.30 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-5

IG 02-5, lice				IG 02-5, naličje		
laser	zona	E, mJ	Broj impulsa n	zona	E, mJ	Broj impulsa n
TEA CO ₂ , $\lambda=10600\text{nm}$, $\tau=100\text{ns}$	1	70	20	1	70	20
	2	70	50	2	70	50
	3	70	200	3	70	200
	4	70	1000	4	70	1000
	5	120	200	5	120	20
	6	120	1000	6	120	50
	7	120	200	7	120	200
	8	120	1000	8	120	1000
Nd:YAG III, $\lambda=1064\text{nm}$, $\tau=150\text{ps}$	9	40	1000	9	10	1000
	10	40	200	10	10	200
	11	40	50	11	10	50
	12	40	20	12	10	20
	13	20	1000	13	20	1000
	14	20	200	14	20	200
	15	20	50	15	20	50
	16	20	20	16	20	20
	17	10	1000	17	40	1000
	18	10	200	18	40	200
	19	10	50	19	40	50
	20	10	20	20	40	20

Posebna pažnja je posvećena ispitivanju rezultata delovanja Er:glass lasera, jer se pokazalo da su efekti dobijeni CO₂ i Nd:YAG laserima, skoro identični kao rezultati dobijeni pri ozračavanju drugih keramičkih uzoraka.

Tabela 8.31 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-5 Er:Glass laserom

laser	lice			naličje		
	zona	E, mJ	Broj impulsa n	zona	E, mJ	Broj impulsa n
Er:Glass, $\lambda = 1540\text{nm}$, $\tau = 50\text{ns}$	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

Tabela 8.32 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-5 Nd:YAG I laserom

IG 02-5									
lice					naličje				
Laser	Zona	E, mJ	λ , nm	Broj impulsa n	Zona	E, mJ	λ , nm	Broj impuls a n	
Nd:YAG I $\tau = 8\text{ns}$	1	300	532	60	1	800	1064	60	
	2	300	532	200	2	800	1064	200	
	3	800	1064	60	3	300	532	60	
	4	800	1064	200	4	300	532	200	

Tabela 8.33 Eksperimentalni uslovi čišćenja keramičkog uzorka IG02-5, Nd:YAG II laserom

Laser	lice			naličje		
	zona	E, mJ	Broj impulsa	zona	E, mJ	Broj impulsa
Nd:YAG II $\lambda = 532\text{nm}$, $\tau = 80\text{ns}$	1	10,2	100	1	10,2	100
	2	10,2	50	2	10,2	50
	3	10,2	20	3	10,2	20
	4	10,2	10	4	10,2	10
	5	10,2	5	5	10,2	5
	6	10,2	1	6	10,2	1
	7	6,0	20	7	6,0	20
	8	2,0	20	8	2,0	20

Uzorak IG02-5 je čišćen sa nekoliko talasnih dužina i različim brojem impulsa, a mikromorfološke i mikrohemijiske promene su ispitivane optičkom mikroskopijom, XRF i LIBS analizom.

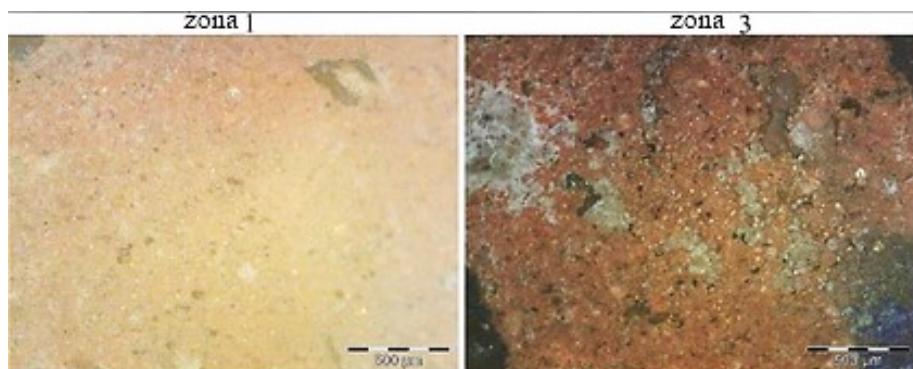
8.4.2.1 OM analiza

Analiza uzorka optičkom mikroskopijom na zonama ozračenim TEA CO₂ laserom, pokazala je da nema značajnih promena boje površine usled delovanja lasera (slika 8.77). Zone su prečnika oko 1,5 mm. U zonama 1 i 3 (slika 8.77) na koje je delovano istom energijom (70 mJ) ali različitim brojem impulsa (20 i 200 respektivno), nema promena boje površine.

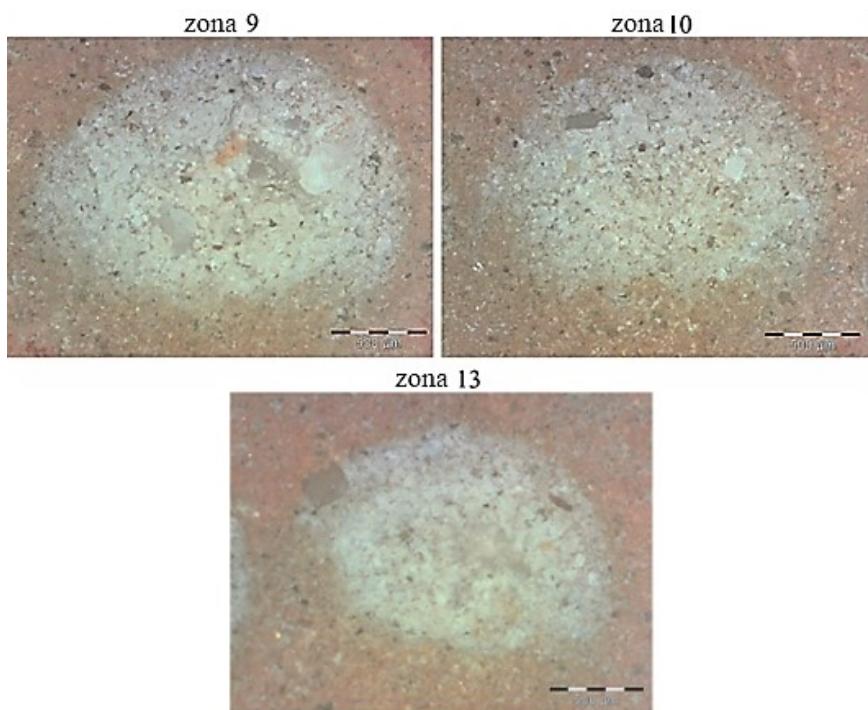
Analiza zona ozračenih Nd:YAG III laserom (poglavlje 6.1.), na licu i naličju uzorka, predstavljena je na slici 8.78. Zone su veličine oko 2mm. Zone 9 i 10 ozračavane su istom energijom (40 mJ), ali različitim brojem impulsa (1000 i 200 respektivno), dok je zona 13 ozračena sa 1000 impulsa i energijom 20 mJ. Dobijeni rezultati ukazuju da je došlo do promene boje površine unutar zone, od crvene na sivu. Ove promene opadaju sa smanjenjem energije i brojem impulsa.

Pri delovanju Er:Glass lasera na licu uzorka promene su vidljive samo pri delovanju veće energije i više impulsa (zone 1 i 2, slika 8.79). Trag koji ostavlja Er:Glass laser koji radi u transverzalnom modu TEM₀₁ je oblika zrna kafe. Površinski, ove promene su male, u prečniku one ne prelaze 200 μm i vidljiva je promena boje od crvenkaste na sivu. Pri delovanju manjih energija i jednog impulsa, nema vidljivih promena na površini (zone 3 i 4 slika 8.79).

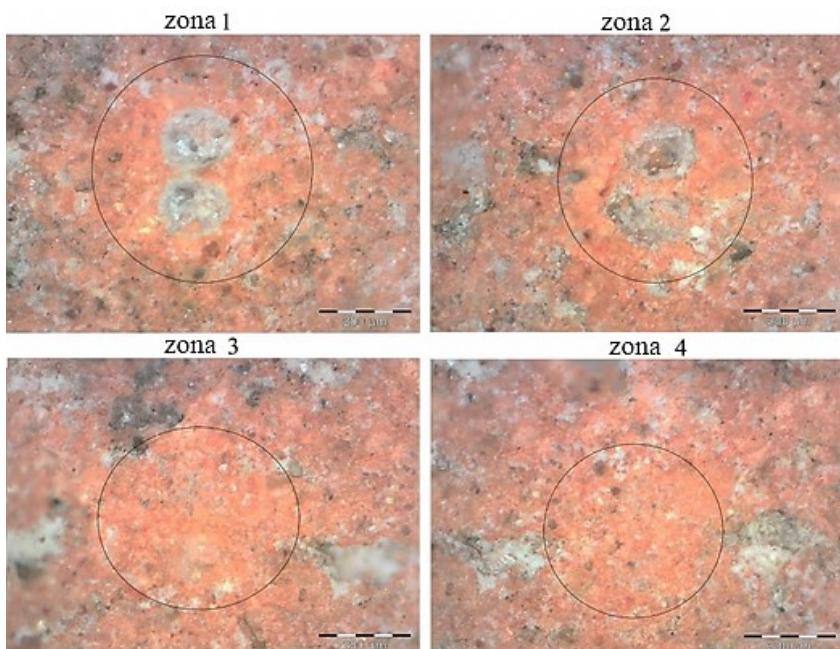
Analiza zona na koje je delovano Nd:YAG II laserom pokazala je da se u zonama 1, 2 i 3, koje su ozračavane istom energijom (10,2 mJ) ali različitim brojem impulsa, (100, 50 i 20 respektivno) javljaju oštećenja, formiraju se krateri. Prečnik kratera na površini je oko 0,2 mm (slika 8.80).



Slika 8.77 OM analiza zona 1 i 3 na licu keramičkog uzorka IG02-5, ozračenih CO₂ laserom, 40 x



Slika 8.78 OM analiza zona 9, 10 i 13 na licu keramičkog uzorka IG02-5, ozračenih Nd:YAG III laserom, 40 x

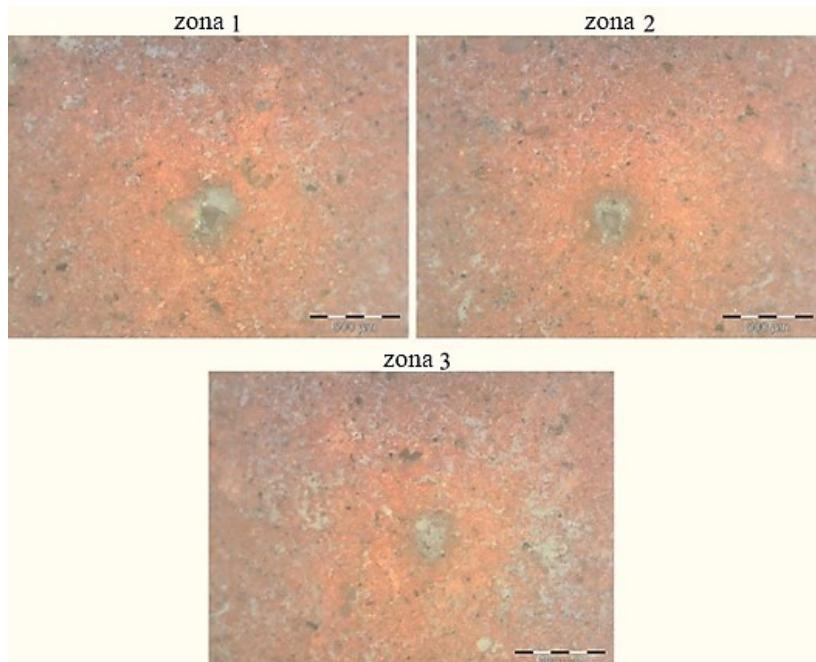


Slika 8.79 OM analiza zona 1-4 na licu keramičkog uzorka IG02-5 ozračenih Er:Glass laserom, 100 x

8.4.2.2 XRF analiza

XRF analiza keramičkog uzorka IG02-5 (slika 8.81, tabele 8.34 i 8.35) pokazala je da je uzorak alumino-silikatna keramika sa oko 56 % SiO₂. Pored oksida Al i Si u sastav keramike ulaze i oksidi Fe₂O₃, CaO, K₂O, P₂O₅, ZnO i CuO. Sastav lica i naličja uzorka je isti, što ukazuje da je razlika u boji nastala kao posledica pečenja uzorka prilikom izrade, ili usled upotrebe koja je podrazumevala zagrevanje na visokim temperaturama.

Na slici 8.81 dato je mapiranje elemenata na površini uzorka. U tabelama 8.34 i 8.35 date su srednje vrednosti udela dobijene kao prosečna vrednost 5 merenja.



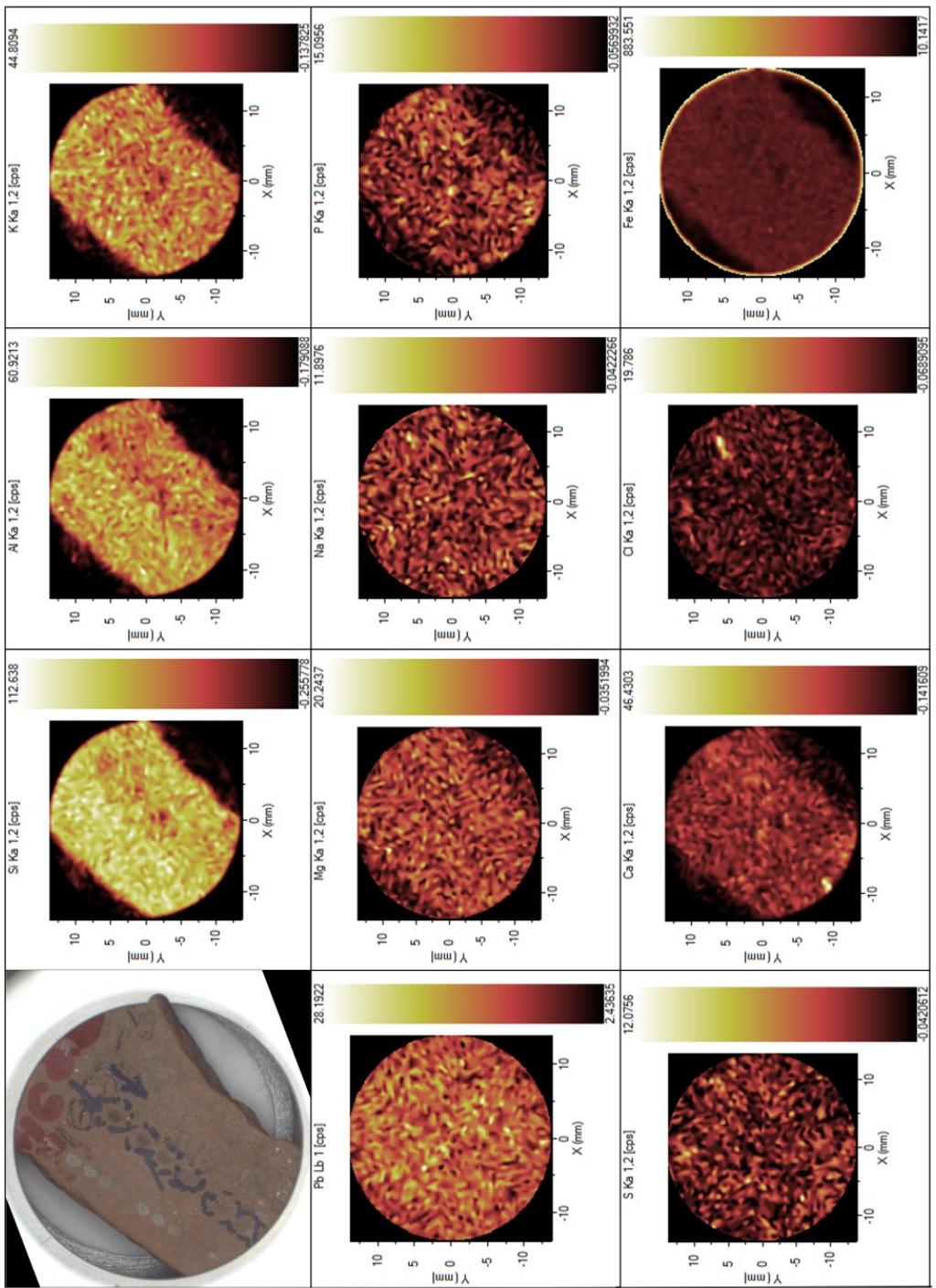
Slika 8.80 OM analiza zona 1-3 na licu keramičkog uzorka IG02-5, ozračenih Nd:YAG II laserom, uvećanje 40 x

Tabela 8.34 XRF analiza lica keramičkog uzorka IG02-5

Oksidi	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	ZrO ₂
Udeo, wt%	3,83	7,17	54,01	2,59	0,62	4,27	1,52	1,01	7,3	2,92	2,05	0,49

Tabela 8.35 XRF analiza naličja keramičkog uzorka IG02-5

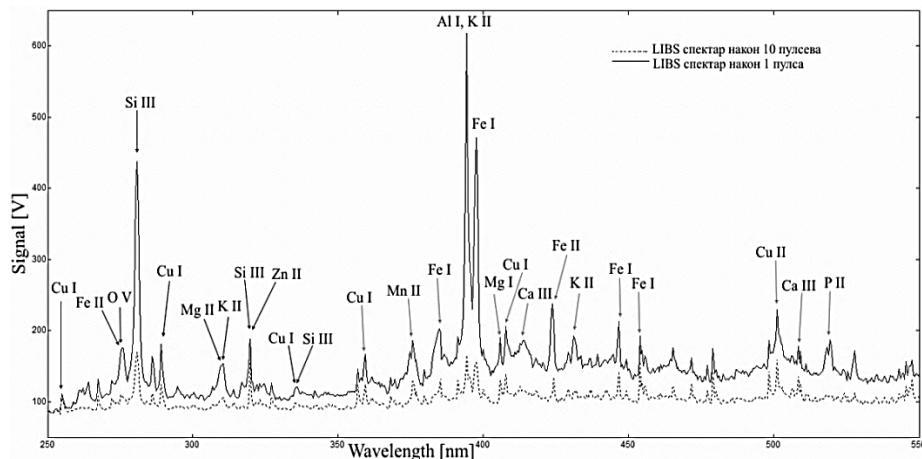
Oksidi	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	ZrO ₂
Udeo, wt%	3,34	18,32	58,02	2,58	4,03	2,04	1,26	0,59	6,43	2,82	2,04	0,68



Slika 8.81 XRF mapiranje površine lica uzorka IG02-5

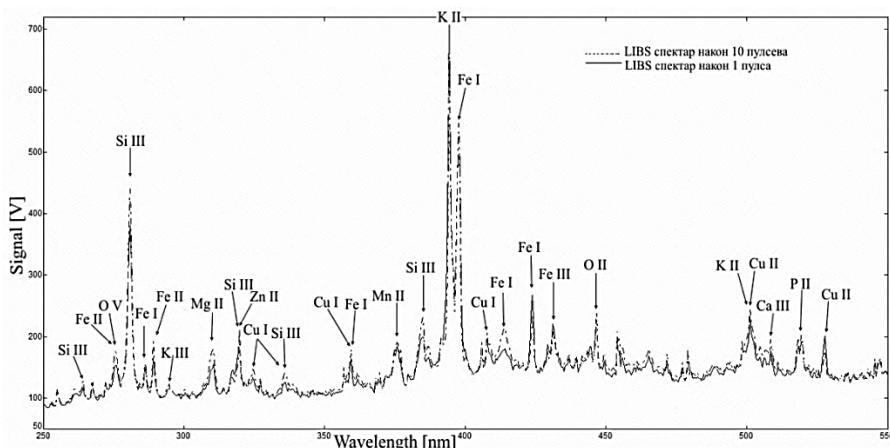
8.4.2.3 LIBS analiza

LIBS metodom sprovedena je kvalitativna analiza ispitivanog keramičkog uzorka i potvrđeno je prisustvo elemenata otkrivenih XRF metodom. Urađena su poređenja spektrograma dobijenih nakon delovanja jednog i 10 impulsu, u zoni 1 na licu uzorka (slika 8.82).



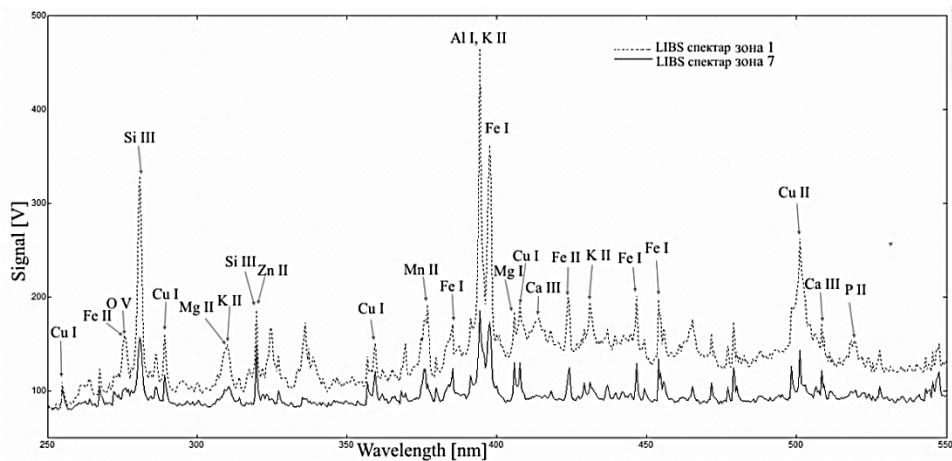
Slika 8.82 Poređenje grafika rezultata LIBS analize dobijenih u zoni 1 na licu uzorka IG02-5 nakon delovanja jednog i 10 pulseva

Takođe je urađeno poređenje spektrograma dobijenih u zoni 1, gde se delovalo sa jednim i 10 impulsu na naličju uzorka (slika 8.83).



Slika 8.83 Poređenje grafika rezultata LIBS analize, dobijenih u zoni 1, na naličju uzorka IG02-5, nakon delovanja jednog i 10 pulseva

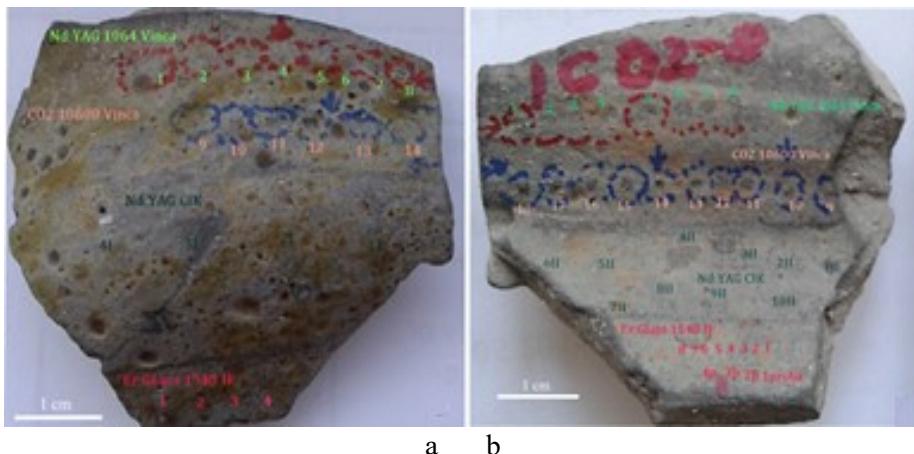
Poređenjem LIBS spektrograma dobijenih u zonama 1 i 7, na naličju uzorka (slika 8.84), koje se razlikuju u energiji koja je primenjena (8,1 i 4,66 mJ respektivno), može se zaključiti da nema promene u sastavu materijala, već samo u intenzitetu pikova.



Slika 8.84 Poređenje grafika rezultata LIBS analize dobijenih u zonama 1 i 7 na naličju uzorka IG02-5

8.4.3 Uzorak IG02-8

Ispitivani uzorak (slika 8.85) je deo koji je pripadao keramičkom predmetu zaobljene forme.



Slika 8.85 Keramika IG02-8 Liban: a) lice, b) naličje uzorka

Potiče sa arheološkog nalazišta iz okoline Tira i Sidona, Liban. Dimenzije uzorka su 4,2x5x0,5 cm. Razlikuju se lice, na kome su mestimično prisutni tragovi glazure zelenkasto-žute boje, i naličje. Keramika je sive boje sa crvenkastim zonama i svetlucavim zrncima. Uzorak je tretiran pulsirajućim TEA CO₂, Nd:YAG I (Thunder Art Laser), Nd:YAG III (EKSPLA Company) i nekomercijalnim Er:Glass laserom, u laboratorijskim uslovima pri standardnoj atmosferi.

Eksperimentalni uslovi su prikazani u tabelama 8.36 do 8.38.

Tabela 8.36 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-8, Nd:YAG III i TEA CO₂ laserima

IG 02-8						
lice				naličje		
Laser	Zona	E, mJ	Broj impuls	Zona	E, mJ	Broj impuls
Nd:YAG III $\lambda=1064\text{nm}$ $\tau=150\text{ps}$	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
TEA CO ₂ $\lambda=10600\text{nm}$ $\tau=100\text{ns}$	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

Tabela 8.37 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-8 Er:Glass laserom

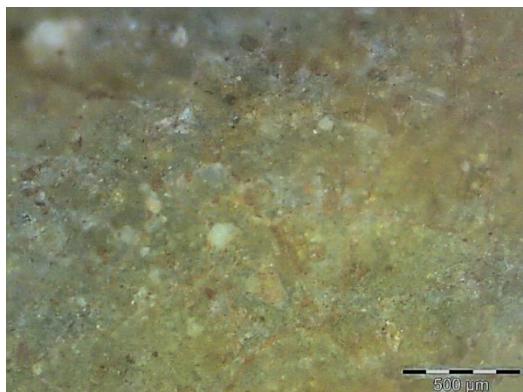
IG 02-8						
lice				naličje		
Laser	Zona	E, mJ	Broj impuls	Zona	E, mJ	Broj impuls
Er:Glass $\lambda=1540\text{nm}$ $\tau=50\text{ns}$	1	8,1	10	1	8,1	10
	2	8,1	5	2	8,1	5
	3	8,1	1	3	8,1	1
	4	6,61	1	4	6,61	1
	5	6,35	1	5	6,35	1
	6	5,58	1	6	5,58	1
	7	4,66	1	7	4,66	1
	8	2,00	1	8	2,0	1

Tabela 8.38 Eksperimentalni uslovi čišćenja lica keramičkog uzorka IG02-8 Nd:YAG I laserom

IG 02-8								
	lice				naličje			
Laser	Zona	E, mJ	Broj impuls	λ , nm	Zona	E, mJ	λ , nm	Broj impuls
Nd:YAG I $\tau=8\text{ns}$	1	130	200	1064	1	300	1064	60
	2	300	200	1064	2	300	1064	200
	3	800	200	1064	3	800	1064	60
	4	120	200	532	4	800	1064	200
	5	300	200	532	5	120	532	60
	6	130	200	532	6	120	532	200
					7	320	532	60
					8	320	532	200
					9	130	355	60
					10	130	355	200

8.4.3.1 OM analiza

Izgled neozračene površine lica uzorka snimljen optičkim mikroskopom pri uvećanju 40 puta, predstavljen je na slici 8.86. Na ovom snimku vidi se neoštećeni sloj glazure zelenkaste boje. Međutim, glazura nije očuvana na celoj površini uzorka.

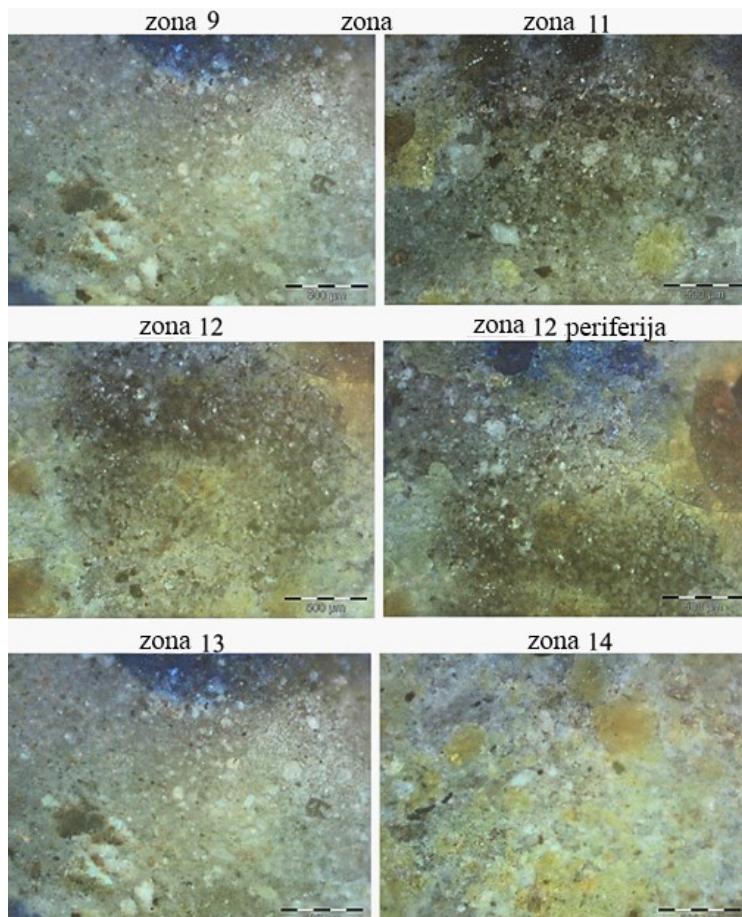


Slika 8.86 OM snimak lica uzorka IG02-8, 40 puta uvećanje

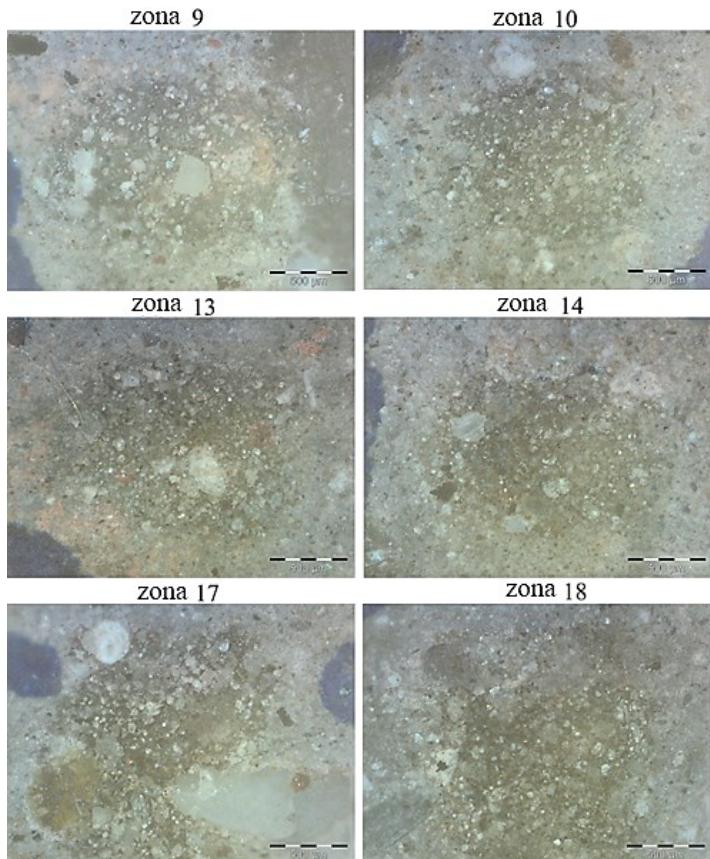
Analiza uzorka optičkom mikroskopijom, na zonama ozračenim TEA CO₂ laserom, pokazala je da je na pojedinim zonama na licu (glazirana strana) uzorka, došlo do promene boje površine, usled delovanja lasera (slika 8.87). Zone su prečnika oko 1,8 mm. Može se zaključiti da je do promene boje došlo na zonama 11 i 12 (slika 8.87), odnosno u slučaju ozračavanja sa energijom snopa od 120 mJ i većim brojem impulsa (200 i 1000). U zonama 13 i 14 (slika 8.87), na koje je delovano istim brojem impulsa ali manjom

energijom snopa (70 mJ), nema promene boje površine, što je slučaj i pri ozračavanju površine energijom od 120 mJ, ali sa manjim brojem impulsa (zona 9, slika 8.87). Pri tome, delovi glazure koji su se našli u ovim zonama, nisu uklonjeni niti oštećeni. Ovo ukazuje, da je u zonama 11 i 12 došlo do promene u hemijskom sastavu pigmenata, koji ulaze u sastav keramike usled termičkog efekta nastalog delovanjem laserskog snopa. Prag oštećenja keramike za primjenjeni laser ima vrednost energije između 70 i 120 mJ.

Analiza na naličju uzorka pokazala je da je u svim kombinacijama primjenjenih parametara došlo do promene boje površine (slika 8.88). Ove promene su se javile, ne samo pri delovanju energijom lasera od 70 i 120 mJ (zone 13, 14 i 17, 18, slika 8.88), već i pri energiji od 45 mJ i malom broju impulsa (zone 9 i 10, slika 8.88).



Slika 8.87 OM analiza zona, na licu keramičkog uzorka IG02-8, ozračenih CO₂ laserom, 40 x

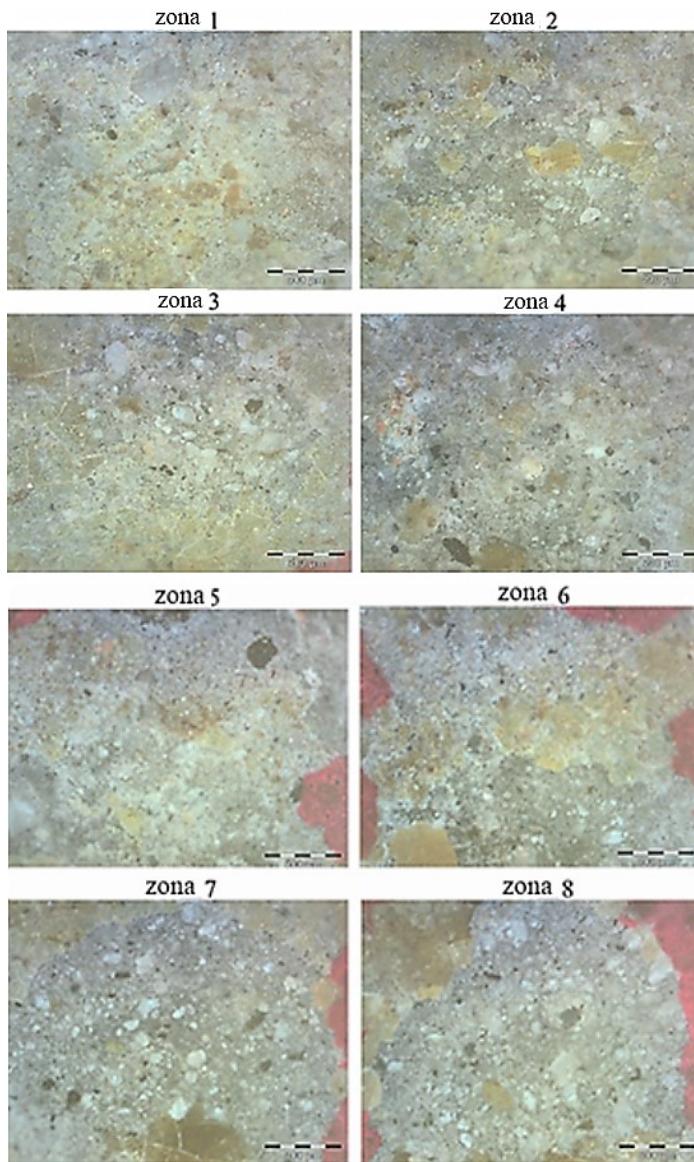


Slika 8.88 OM analiza zona, na naličju keramičkog uzorka IG02-8, ozračenih CO₂ laserom, 40 x

Analiza zona ozračenih Nd:YAG III laserom na licu i naličju uzorka predstavljene su na slikama 8.89 i 8.10. Zone su veličine oko 2mm. Zone 1-4 ozračene su istom energijom (20 mJ) ali različitim brojem impulsa. Dobijeni rezultati ukazuju na to da pri delovanju 20 impulsa nema promena na površini uzorka. Kako se broj impulsa povećava vidljive su promene na ozračenim zonama. Dolazi do uklanjanja sloja glazure i postepenog tamnjenje sloja keramike ispod glazure (zone 3 i 4, slika 8.89).

Pri delovanju veće energije (40 mJ) do mestimičnog uklanjanja sloja glazure i tamnjenja keramičke osnove dolazi pri delovanju sa 20 i 50 impulsa (zone 5 i 6, slika 8.89). Kada se broj impulsa poveća na 200 i 1000, glazura se potpuno uklanja (zone 7 i 8, slika 8.89).

Na neglaziranoj strani uzorka (slika 8.90) pri delovanju Nd:YAG III laserom dolazi u svakom slučaju do promene boje površine. Ove promene su kod delovanja 1000 impulsa (zona 5, slika 8.90) za nijansu veće od onih nastalih delovanjem 20 impulsa (zona 8, slika 8.90). Pri istom broju impulsa (50 impulsa) a većoj energiji takođe nema značajnije razlike u rezultatima delovanja laserskog snopa (zone 3 i 7, slika 8.90). Ovo ukazuje na malu apsorpciju površine uzorka za talasnu dužinu Nd:YAG III lasera.



Slika 8.89 OM analiza zona na licu uzorka IG02-8 ozračenih Nd:YAG III laserom, 40x

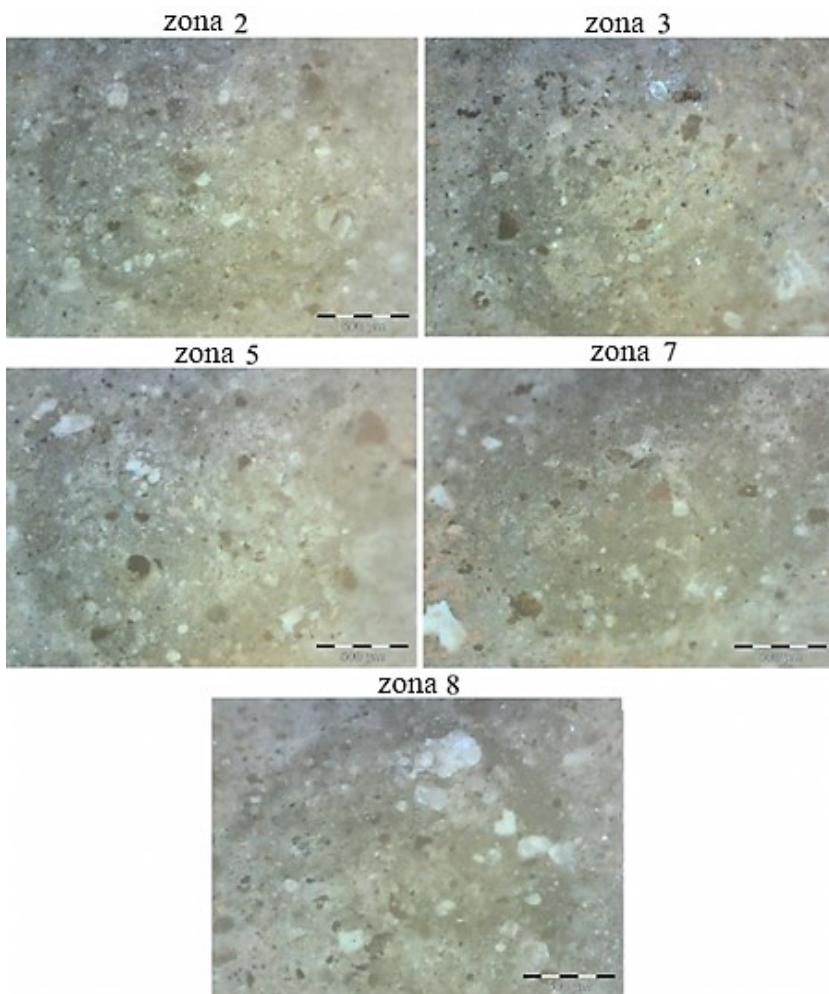
Analizom zona ozračenih Er:Glass laserom na licu uzorka (slika 8.91) vidljive su morfološke promene površine nastale usled delovanja relativno malih energija (6,35-8,1 mJ) i pri malom broju impulsa (1-10). Površinski, ove promene su male, u prečniku one ne prelaze $200 \mu\text{m}$. Njihov oblik liči na zrno kafe, što je karakteristika lasera koji rade u transverzalnom modu TEM_{01} . Zone ozračene energijama manjim od 6,35 (zone 6,7 i 8) nisu vidljive pod mikroskopom. Energijom od 8,1 mJ pri delovanju sa 1, 5 ili 10 impulsima uklanja se sloj glazure sa površine uzorka. (zone 1, 2 i 3, slika 8.91).

Na naličju uzorka su vidljive sve zone. Delovanjem lasera dolazi do morfoloških promena i do promene boje na ozračenim zonama. Ove promene opadaju sa smanjenjem

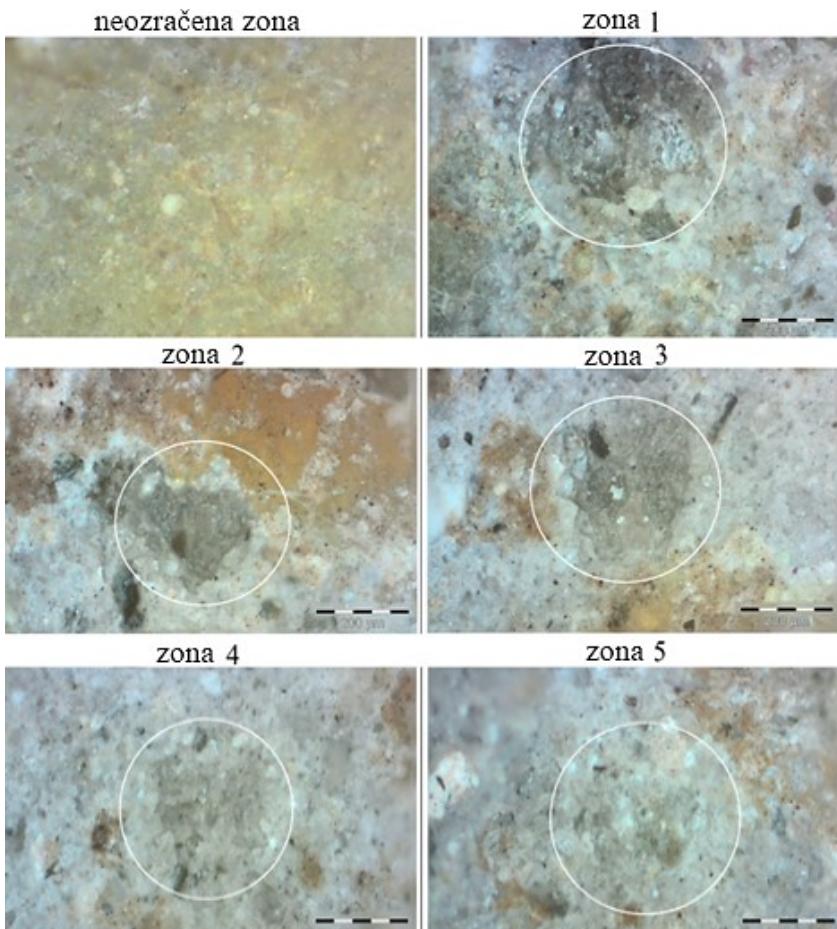
broja impulsa i smanjenjem primenjene energije. Pri tome prečnik zona ostaje relativno konstantan (zone 1-8, slika 8.92).

Kod analize zona ozračavaenih Nd:YAG I laserom na naličju uzorka (slika 8.93, na zonama 3, 4, 8 i 10 vide se promene boje površine dok morfološke promene nisu vidljive. Zone 3 i 4 su ozračene talasnom dužinom 1064 nm, energijom 800 mJ i 60, odnosno 200 impulsu respektivno. Razlike u promeni boje su istog stepena. Zona 8 je ozračavana laserskim snopom talasne dužine 532 nm, energijom 320 mJ i sa 200 impulsu. Nastala promena boje površine je ista kao u zonama 3 i 4. U zoni 6 koja je ozračavana istim parametrima lasera kao i zona 8, samo sa manjom energijom (120 mJ) nema promene boje, što ukazuje da je prag oštećenja za ove parametre lasera pri vrednosti energije između 120 i 320 mJ.

U zoni 10 (slika 8.93) ozračene laserskim snopom sa $\lambda=355$ nm, energijom 130 mJ i sa 200 impulsu, takođe je došlo do promene boje površine.



Slika 8.90 OM analiza zona na naličju uzorka IG02-8, Nd:YAG III laser, 40x



Slika 8.91 OM analiza zona na licu keramičkog uzorka IG02-8, Er:Glass laserom, 100x

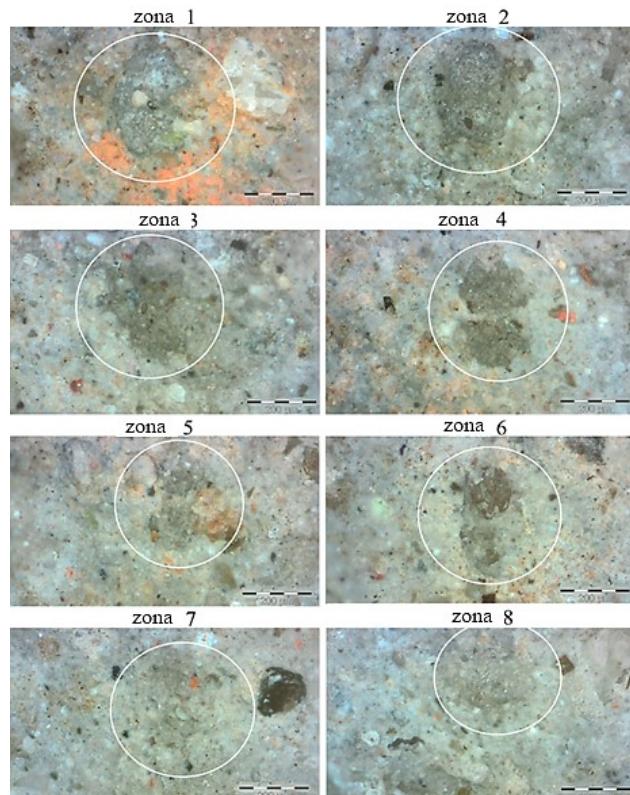
8.4.3.2 XRF analiza

XRF analiza keramičkog uzorka IG02-8 (tabela 8.39) pokazala je da je uzorak alumino-silikatna keramika sa oko 45.57% SiO₂. Pored oksida Al i Si u sastav keramike ulaze i oksidi Fe₂O₃, CaO, K₂O, P₂O₅ i MgO. Takođe u velikoj meri prisutan je i oksid olova (PbO).

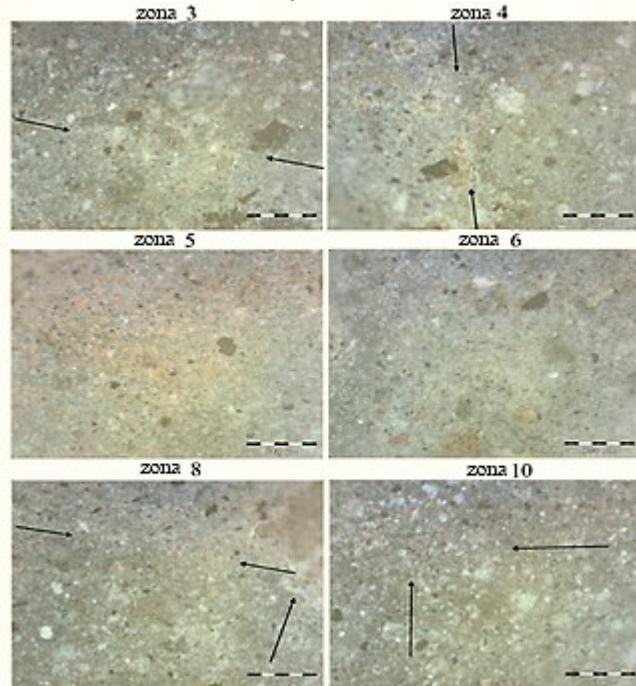
Tabela 8.39 XRF analiza lica keramičkog uzorka IG02-8

Oksidi	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
Udeo, wt%	0.994	1.91	17.77	45.57	2.04	3.30	3.98	1.01	0.151	7.80	14,01

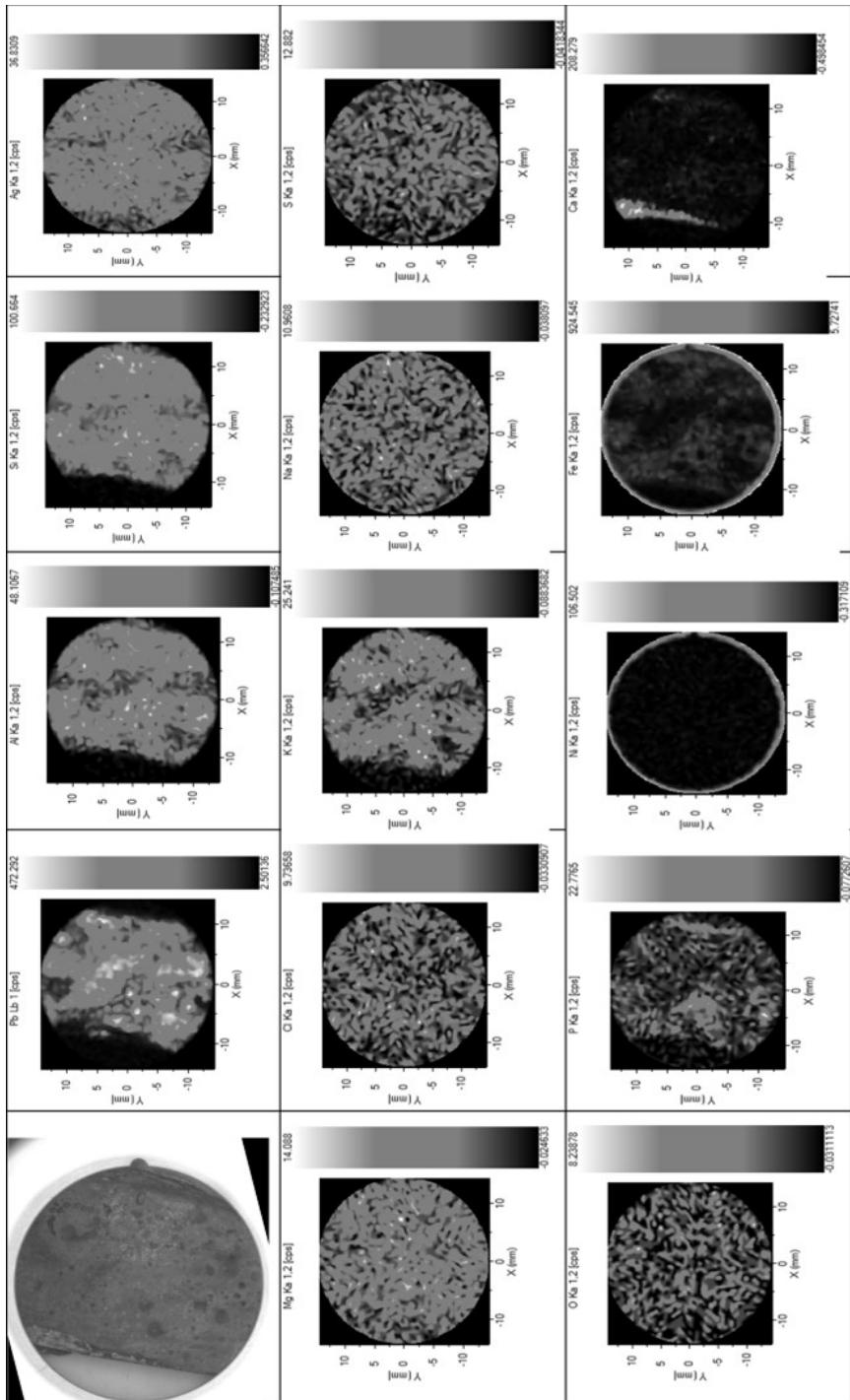
Prema slikama koje su dobijene mapiranjem uzorka (slika 8.94), vidi se da PbO ulazi uglavnom u sastav glazure.



Slika 8.92 OM analiza zona na naličju uzorka IG02-8, Er:Glass laserom, 100x



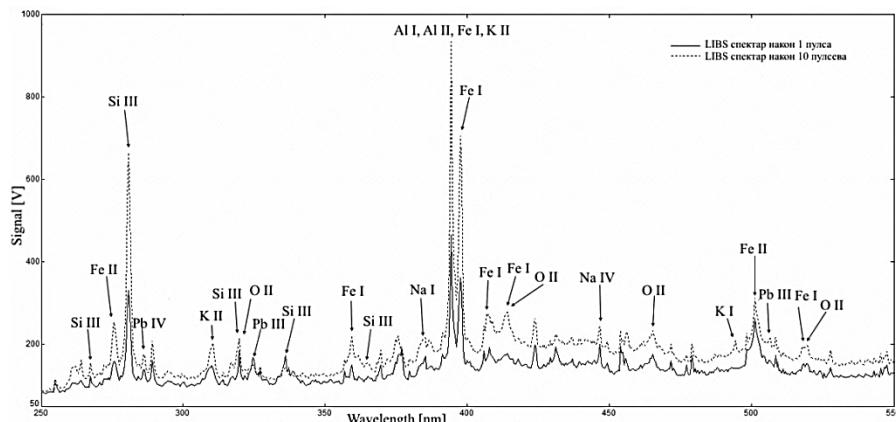
Slika 8.93 OM analiza zona na naličju uzorka IG02-8, Nd:YAG I laserom, 40 x



Slika 8.94 XRF mapiranje površine uzorka IG02-8

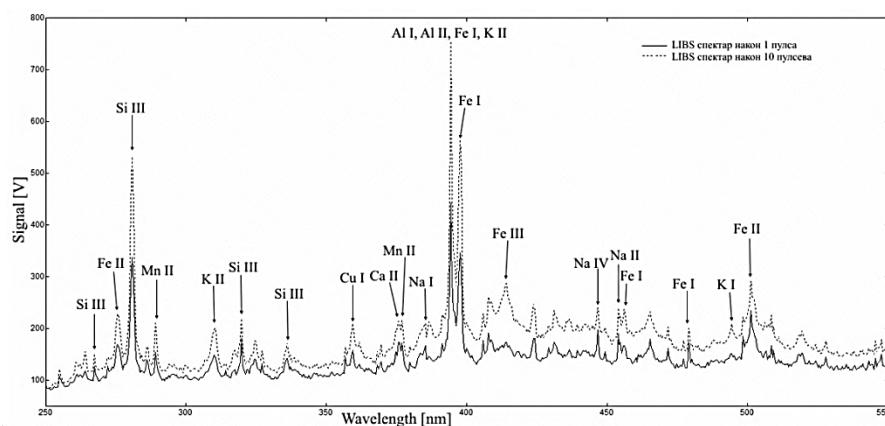
8.4.3.3 LIBS analiza

LIBS metodom sprovedena je kvalitativna analiza ispitivanog keramičkog uzorka i potvrđeno je prisustvo elemenata otkrivenih XRF metodom. Urađena su poređenja spektrograma dobijenih nakon delovanja jednog i 10 impulsa u zoni 1, na licu uzorka (slika 8.95).



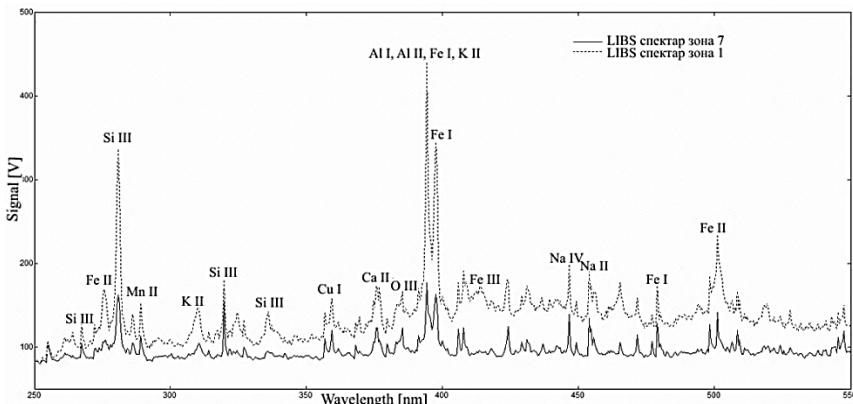
Slika 8.95 Poređenje grafika rezultata LIBS analize, dobijenih u zoni 1 na licu uzorka IG02-8 nakon delovanja jednog i 10 impulska

Takođe je urađeno poređenje spektrograma dobijenih delovanjem jednog i 10 impulsu u zoni 1, na naličju uzorka (slika 8.96).



Slika 18.96 Poređenje grafika rezultata LIBS analize dobijenih u zoni 1 na naličju uzorka IG02-8 nakon delovanja 1 i 10 impulska

Poredanjem LIBS spektrograma dobijenih u zonama 1 i 7 na naličju uzorka (slika 8.97), koje se razlikuju u energiji koja je primenjena (8,1 i 4,66 mJ respektivno) može se zaključiti da nema promene u sastavu materijala, već samo u intenzitetu pikova.



Slika 8.97 Poređenje rezultata LIBS analize, u zonama 1 i 7 na naličju uzorka IG02-8

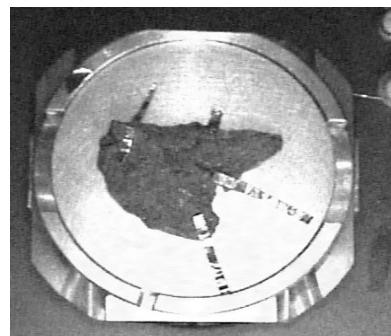
8.5 Keramika sa arheološkog nalazišta na Kalemeđanu

Dva uzorka sa arheološkog nalazišta na Kalemeđanu su analizirana optičkim mikroskopom, SEM i EDX analizom. Pretpostavlja se da uzorci potiču iz turskog doba.

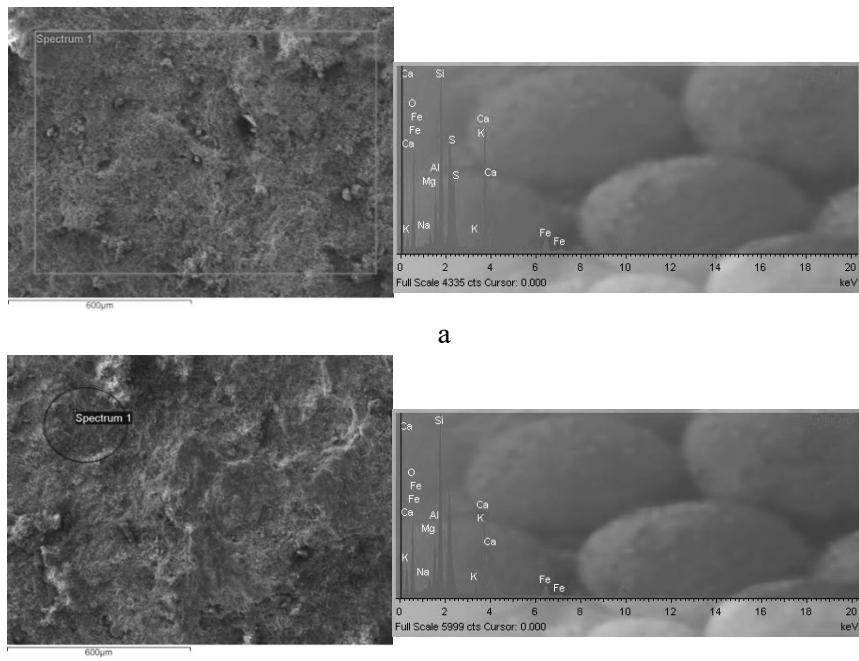
8.5.1 Kamen IG 507

Uzorak (IG 507, slika 8.98), ozračen je rubinskim laserom u četiri zone, sa fluencima 10, 20, 40 i 60 J/cm². Površina kamena je tamne boje, porozna, sa vidljivim naslagama gline. Iako su korišćene visoke gustine energije, ozračene zone su skoro nevidljive. Svaka zona je ozračena sa po 5 impulsa, ali vidljivih promena na površini uzorka nema. Iz tog razloga, SEM i EDX analiza su izvršene na površini gde nije delovano laserom i u zoni gde je delovano sa 60 J/cm², a rezultati su prikazani na slikama i u tabelama.

EDX analiza je pokazala da u zoni delovanja laserom nema sumpora, a svi ostali elementi su zastupljeni u približno istim procentima. Sumpor može biti u sastavu gipsa (CaSO₄) koji se nalazi u glini. Zbog visoke temperature koja se razvija u zoni delovanja laserom sumpor je ispario.



Slika 8.98 Uzorak IGT 507 pripremljen za SEM analizu



Slika 8.99 SEM snimci i EDX spektri: a) nečišćena površina, b) zona delovanja laserom

Tabela 8.40 EDX analiza kamena sa Kalemeđdana

Spectar	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Total
Neočišćena površina										
Spectrum 1	55.0	0.5	1.1	4.4	12.0	6.2	1.4	15.1	4.3	100.0
Zona delovanja laserom										
Spectrum 1	54.1	0.7	1.4	6.0	17.4		1.6	13.7	5.1	100.0

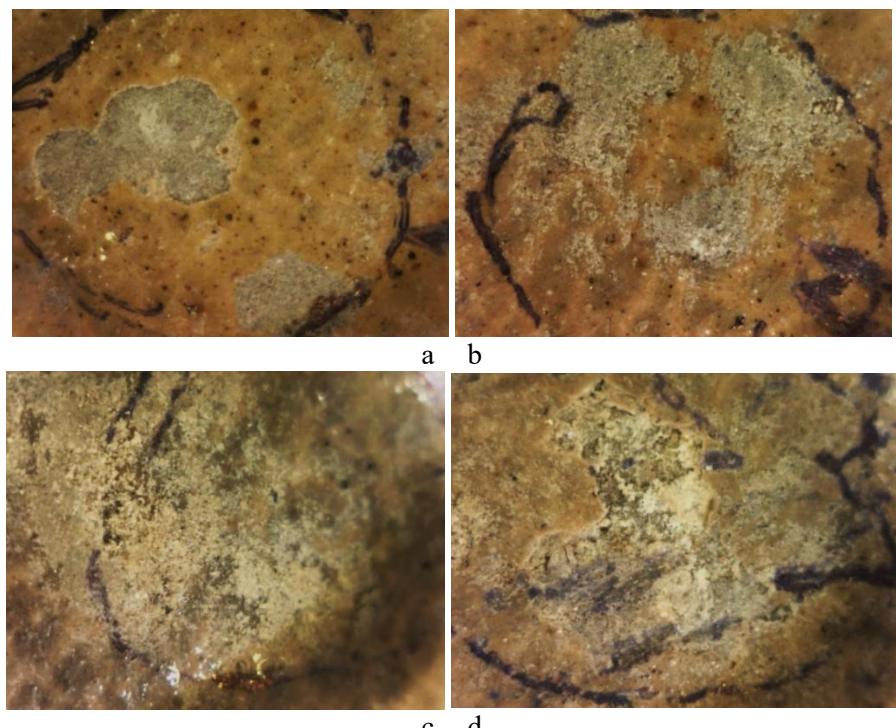
8.5.2 Keramička posudica

Drugi uzorak sa ovog lokaliteta je deo keramičke posude (slika 8.100). Uzorak je od naslage gline pažljivo očišćen mehaničkim putem i vodom kako bi se došlo do njegove površine. Prečnik najšireg dela je oko 4 cm, a visina 3 cm, vidljiv je sloj glazure žučkaste boje. Rubinskim laserom je delovano na četiri zone sa fluencama 10, 20, 40 i 60 J/cm² u zonama označeni brojevima 1-4 (slika 8.100b).

Snimci zona tretiranih rubinskim laserom, koji su napravljeni optičkim mikroskopom sa uvećanjem 40 x, su prikazani na slici 8.101. U zonama delovanja laserom došlo je do delimičnog skidanja glazure, proporcionalno fluenci laserskog snopa. U zoni 4 (slika 8.101d), gde je laserski snop imao fluencu 60 J/cm², osim glazure na mestima se otopio i površinski sloj keramike.



Slika 8.100 Keramika, turski period



Slika 8.101 Snimci zona 1-4 optičkim USB mikroskopom

9. FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA UZORCIMA OD STAKLA TRETIRANIH LASEROM

9.1 Staklo u arheologiji i umetnosti

9.1.1 Istorija izrade stakla

Staklo je materijal koji je kroz vekove imao različite primene u mnogim oblastima svakodnevnog života, nauke, tehnologije, industrije i umetnosti. Prirodno staklo poznato je još od davnina. Stvara se u vulkanskim aktivnostima (izlivanjem usijane magme, u kojoj se na ogromnim temperaturama topi kvarcni (silikantni) pesak – osnovna sirovina za staklo, potom se hlađi i stvrdnjava. Drugi oblik prirodnog stakla nastaje udarom groma u silicijumski pesak. Praistorijski ljudi su izradivali od vulkanskog stakla vrhove strele i noževa koji su pronađeni na raznim mestima širom Zemljine kugle.

Smatra se da je u Egiptu proizvedeno prvo veštačko staklo, gde su pronađeni predmeti od stakla, ostaci radionica sa kalupima i delovima peći za topljenje stakla. Staklo se koristilo za izradu nakita, a koristilo se i za robnu razmenu. Razvijenu proizvodnju stakla imali su Feničani, Asirci i Palestinci. U razvoju stakla važno je otkriće sirijskih i palestinskih radnika na početku 1. veka - veština duvanja stakla. Ovaj izum doveo je do značajno jeftinije proizvodnje stakla i učinilo ga dostupnim. Prvi priručnik za pravljenje stakla je napisan oko 550. god. p.n.e. i čuvao se u asirskoj Asurbanipalovoj biblioteci u Ninivi, Mesopotamija, na teritoriji današnjeg Iraka.

Kasnije, centar proizvodnje stakla postaje Rim (do 5.veka), odakle se ova veština širi po rimskim provincijama. Od stakla se izrađuju ukrasni predmeti i nakit, a u domaćinstvu je staklo zamenilo posuđe od keramike i metala. Padom Rimske imperije (475. godine) centar proizvodnje stakla postaje Vizantija, a u 12. veku, Sirija. Padom Sirije pod tursku vlast u 14. veku, vodeću ulogu u proizvodnji stakla preuzima Evropa. Od 11. do 17. veka Venecija ima vodeću poziciju i proizvodi staklo visoke umetničke vrednosti - ukrasno staklo, bojeno i slikano staklo za prozore, staklo za ogledala, lustere i slično. Malo ostrvo Murano postalo je centar njegove proizvodnje i usavršavanja, a bogatstvo Venecijanske republike, delom je rezultat trgovine stakлом. Tokom 17. i 18. veka, Francuska postaje najmoćnija sila u staklarskoj industriji, a kasnije joj se pridružuje i Engleska, proizvodnjom novih vrsta stakla.

Industrijska revolucija u 19. veku donosi brojne novine u staklarskoj industriji. Moderna istorija stakla započinje 1851. godine, kada je engleski arhitekta Joseph Paxton, za svetsku izložbu u Londonu, projektovao stakleni paviljon pod imenom "Crytal Palace". Ta građevina podstakla je arhitekte da staklo počnu da upotrebljavaju kao građevinski materijal. Revoluciju u staklarstvu pokrenuo je 1952 godine Sir Alastair Pilkington izumevši float postupak za proizvodnju stakla. Automatizovana proizvodnja plivajućeg stakla prema float postupku počinje od 1958. godine i to je danas standardna metoda za proizvodnju stakla. Ovaj postupak omogućio je izradu staklenih ploča u raznim bojama, u različitim debljinama i dimenzijama. Naša svakodnevica i život bez stakla danas je nezamisliv.

9.1.2 Tipovi stakla i karakteristike

U zavisnosti od hemijskog sastava staklo može imati različite karakteristike i namene.

Obično staklo, koristi se za izradu prozorskih stakala, zatim kao staklo za ogledala i razno stakleno posuđe. Sastav mu približno određuje formula $\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO} \times 5 \text{ SiO}_2$. Takvo prozorsko staklo se proizvodi još od 18. veka.

Kristalno staklo je najpoznatije i dobije se ako se kalcijum oksid (CaO) delomično zameni olovom (II) - oksidom (PbO). Teško olovno staklo ima veliki indeks prelamanja svetlosti, pa se koristi za izradu sočiva, kristalnih čaša, vaza i drugog.

Vatrostalno (natrijum-borosilikatno) *staklo* se upotrebljava u hemijskom laboratorijama, neosetljivo je na promene temperature i hemijske reagense.

Kvarcno staklo je otporno na brze promene temperature, a izrađeno je od čistog silicijum dioksida. Upotrebljava se za izradu hemijskog pribora koji mora podneti nagle promene temperature (npr. lončići koji su otporni na brze promene temperature), a kako propušta ultraljubičasto zračenje, upotrebljava se i u kvarcnim svetiljkama. Napravljen je od čistog SiO_2 .

Procentualno, sastav stakala je sledeći:

- Optičko staklo: 59% SiO_2 , 12% CaO , 5% Na_2O , 0,3% B_2O_3 i 12% K_2O .
- Alumosilikatno staklo: 55% SiO_2 , 15% CaO , 20% Al_2O_3 i 10% MgO .
- Vatrostalno staklo (borosilikatno staklo): 75% SiO_2 , 3% CaO , 5% Na_2O , 13% B_2O_3 , 2% Al_2O_3 i 12% K_2O .
- Prozorsko staklo (natrijevo staklo): 72% SiO_2 , 11% CaO , 13% Na_2O , 0,3% Al_2O_3 i 3,8% K_2O .

Za primenu i obradu stakla važne su njegove karakteristike. Optičke osobine su od velikog značaja, ako se uzme u obzir značaj svetlosti kao fenomena za percepciju u prostoru. Kada svetlost iz vidljivog dela spektra, padne na obično ravno staklo, debljine 5 mm, deo se reflektuje (oko 4%), deo apsorbuje (1,5 – 2,5%), a ostatak propušta (maksimalno 91 – 92%).

Važne fizičke, odnosno termičke osobine stakla su: Specifični topotni kapacitet [C] koji za obično staklo iznosi $0,85 - 1 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, koeficijent prolaza topote [U(k)] koji za staklo debljine 4 mm iznosi $5,81 \text{ W/m}^2\text{k}$, koeficijent topotne provodljivosti [λ], koji je 1 W/mK i koeficijent topotnog širenja, koji zavisi od sastava stakla. Akustičke osobine zavise od debljine stakla, te za staklo od 3 mm prigušenje iznosi 24 dB, a za staklo debljine 9 mm iznosi 30 dB.

Poroznost je bitna osobina stakla i predstavlja stepen kompaktnosti materijala. Kod stakla poroznost je ravna nuli, staklo ne propušta ni tečnosti ni gasove.

Prema načinu na koji se deformiše, staklo spada u krte materijale, kod kojih do sloma dolazi naglo, bez prethodnih upozorenja. Krta priroda stakla neće dozvoliti redistribuciju opterećenja ili apsorpciju energije mehaničkih udarca. Staklo je amorfne strukture i njegova mehanička svojstva su ista u svim pravcima. Staklo je jako u stanjima pritiska, ali slabo pri zatezanju. Otpornost stakla prilikom naprezanja zavisi od dužine vremena naprezanja (dugotrajno ili kratkotrajno), debljine stakla, temperature i veoma mnogo od integriteta staklene površine (ivice, rupe u staklu i sl.). Čvrstoća stakla pod pritiskom, za jednu istu vrstu stakla, kreće se u širokim granicima i zavisi od oblika koji se ispituje i uslova pri kojima se ispitivanje vrši, a za obično građevinsko staklo iznosi $20.000 - 45.000 \text{ N/cm}^2$. Čvrstoća pri zatezanju i savijanju je i do deset puta manja i za obično

građevinsko staklo iznosi 4000 N/cm^2 . Jungov modul za staklo iznosi 70.000 MN/m^2 . Poboljšanje karakteristika stakla u stanjima naprezanja moguće je ostvariti procesom kaljenja, termičkom ili hemijskom doradom.

Tvrdoća zavisi od sastava i načina prerade stakla. Staklo je veoma tvrd materijal, uporediv sa čelikom. To je jedna od njegovih najvažnijih osobina, značajna za obradu i trajnost materijala. Po Mosovoj skali od 1 – 10, staklo ima vrednost 5 – 7. Za staklo, habanje se ispoljava gubljenjem sjaja, postaje poluprozračno i matirano. Površinskim procesima moguće je povećati otpornost na habanje.

Trajnost stakla je odraz hemijske postojanosti i velike tvrdoće. Staklo je otporno na kiseline, soli i njihove rastvore i kratkotrajno dejstvo baza na nižim temperaturama. Vлага i voda prilikom neprikladnog skladištenja mogu da izazovu koroziju i to od $8 \mu\text{m}$ godišnje, posle čega površina postaje gruba. Na površinama se formira prvo sivkasti, a potom sloj bele boje, koji se teško uklanja. Borosilikatno staklo ima povećanu otpornost prema kiselinama i alkalnim rastvorima.

Staklo nema određenu tačku topljenja, pa je zbog toga i njegova obrada veoma složena. Tačka topljenja se keće od $1300\text{-}2000^\circ\text{C}$ (za čist kvarc), u zavisnosti od sastava, odnosno od alkalnih dodataka. Može da se obrađuje na više načina, livenjem, valjanjem, duvanjem i izvlačenjem, presovanjem, brušenjem, graviranjem, matiranjem i slikanjem. Oblikovanje se vrši na temperaturi $700\text{-}800^\circ\text{C}$. Prilikom ovih postupaka, veoma je važan proces grejanja i hlađenja, kako bi staklo zadržalo amorfnu strukturu.

Zbog svoje transparentnosti staklo se koristi kao materijal za izradu trodimenzionalnih umetničkih dela. Skulpture izrađene od stakla osim forme integrišu u jedinstvenu celinu i svetlost koja prolazi kroz njih ili boje, koje skulpture mogu da prime iz okoline. Pored transparentnosti, staklo poseduje i osobinu lakog oblikovanja. Osim skulptura savremene umetnosti, od stakla se danas proizvode i različiti predmeti, satovi, lusteri, staklene lampe, vase, činije, flašice za parfeme, minijature, nakit, a mnogi poznati umetnici i dizajneri koristili su staklo i u svojim delima.

9.1.3 Laseri i staklo

Primena novih metoda i tehnologija u obradi stakla uključuje i laserske tehnike. Iako se one koriste u komercijalne svrhe nekoliko desetina godina, mehanizmi delovanja lasera na staklu i optimizacija primene su i dalje predmet mnogobrojnih istraživanja [130].

Istraživanja interakcije laser-staklo doprinose efikasnijem i bezbednjem korišćenju uređaja sa staklenim komponentama, koji su izloženi delovanju lasera visoke energije, bilo da su to ispitni uređaji ili su oni predmet ispitivanja. Apsorpcija laserskog zračenja zavisi od više faktora, a među najznačajnijim su: čistoća površine, obrada, tip površinskih slojeva i defekti koji mogu biti apsorpcioni centri. Morfologija površina na koje se deluje laserskim zračenjem, kako ističu mnogi autori u svojim studijama, može se menjati u zavisnosti od snage lasera, talasne dužine, broja i dužine trajanja impulsa, kao i karakteristika stakla. [123,221-235].

Rezultati istraživanja mogu biti primenjeni u optici, fotonici, telekomunikacijama, izradi finih staklenih komponenata sa specifičnim karakteristikama za naučna istraživanja, izradi optičkih kablova, ukrasa, predmeta upotrebe vrednosti, kao i izradi umetničkih dela.

Kako je već istaknuto u poglavlju 4, rubinski laser se najčešće koristi kao izvor svetlosti u interferometrijskim tehnikama (holografija, Max-Zender interferometrija, ESPI, shearografija i laser tomografija). Ovim tehnikama se ispituju promene i veličine reda talasne dužine svetlosti, te je od bitnog značaja da laserska svetlost ne unese nikakve promene u ispitivani uzorak ili pojavu. Proces interakcije se najčešće ispituje za Nd:YAG, eximer i CO₂ laser sa različitim materijalima, a malo je podataka o interakciji stakla sa zračenjem talasne dužine $\lambda=594.3$ nm. U radu [128], prikazan je deo rezultata istraživanja koja se odnose na proučavanje interakcije svetlosti rubinskog lasera i površine stakla. Cilj ispitivanja je određivanje maksimalne gustine energije laserske svetlosti ($\lambda = 594.3$ nm, $t = 30$ ns), koja može bezbedno da se koristi u različitim laserskim sistemima za ispitivanje bez razaranja (IBR). Ozračavanje staklenih uzoraka je vršeno u atmosferskim uslovima. Rezultati pokazuju da je interakcija laserske svetlosti sa stakлом veoma kompleksan fenomen. Rezultati interakcije zavise od više faktora i povezani su sa formiranjem lokalne plazme i grejanjem materijala, što dovodi do topljenja i naprezanja, usled čega nastaju mehanička oštećenja. Zone interakcije laserske svetlosti sa površinom stakla su ispitivane skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i energodisperzivnim detektorom rendgenskih zraka (EDX). Rezultati dobijeni SEM i EDX analizom pokazuju da je DE = 5·J/cm² maksimalno dozvoljena energija za bezbedan rad optičkih sistema koji koriste rubinski laser.

Interakcija laserskog zračenja može da uzrokuje vidljiva oštećenja, ali i promene u mehaničkim i fizičkim karakteristikama lokalno, u zoni delovanja [223-226]. Mogu se pojaviti: lokalna promena indeksa prelamanja svetlosti, promena koeficijenta apsorpcije i refleksije, kao i oštećenja različitog stepena na površini i u unutrašnosti stakla. [230,233,234]. Kratki i ultra kratki laserski impulsi (ps i fs) oštećuju staklo topljenjem i ablacijom slojeva materijala. Kratki impulsi od nekoliko desetina ns dovode do zagrevanja materijala i do topljenja stakla [236]. Oštećenja stakla u optičkim sistemima, koje je izloženo višestrukim ekspozicijama manje snage (ispod praga oštećenja) dovodi do postepene promene karakteristika, formiranja obojenih centara u staklu, do raskidanje hemijskih veza i do konačnog oštećenja.

9.2 Rimsko staklo sa nalazišta Mala barutana, Kalemegdan, Beograd

Rezultati istraživanja čišćenja stakla laserskom metodom, prikazani su za dva uzorka sa nalazišta Mala Barutana na Kalemegdanu i Stubline kod Obrenovca.

9.2.1 Arheološko nalazišta Mala Barutana, Kalemegdan, Beograd

Mala barutana je lokalitet na Kalemegdanskoj tvrđavi koji se nalazi u Donjem gradu, u neposrednoj blizini Velikog barutnog magacina, ispod spomenika „Pobednik“, u zapadnom podgrađu. Izgrađen je u vreme austrijske rekonstrukcije, kao manji magacin koji je porušen prilikom bombardovanja Beograda 1944. godine. Lokacija ovog objekta je obeležana crvenim krstićem na mapi Kalemegdana (sl 9.a) a izgled je dat na slici 9.b.

Greben smešten na ušću Save u Dunav, zbog svog strateškog položaja, bio je oduvek važan i nastanjen [237]. Arheološki nalazi na platou Gornjeg grada Beogradske tvrđave, potvrđuju da je prvo naselje na ovom prostoru osnovano tokom neolita. Kelti su se naselili oko 279. godine pre n.e. Kelti-Skordisci su se sreli sa tračkim i ilirskim plemenima. Formirali su naselje poznato pod imenom Singidunum (složenica od tračkog

ili dačkog plemenskog imena Singi i keltskog dunum, što znači grad). Kelti su razvili zemljoradnju, grnčarstvo i već sredinom II veka pre n.e. kovali novac. Arheološkim istraživanjima utvrđeno je da se keltski Singidunum nalazio na prostoru današnje Karaburme.



a



b

Slika 9. a) Mapa Kalemeđdane, b) Lokalitet Mala Barutana

Početkom I veka nove ere, na grebenu kraj ušća Save u Dunav, osnovan je prvi rimski vojni logor. Krajam I veka, Singidunum postaje sedište legije IV flavie. Prvo rimsko utvrđenje bilo je zemljano-palisadnog tipa, da bi potom bio izgrađen utvrđeni vojni logor – kastrum. Kastrum se nalazio na prostoru današnjeg Gornjeg grada i delom Kalemeđanskog parka. Rimljani su ojačali Singidunum naseljavanjem veterana legije pored tvrđave. Vremenom je to naselje izraslo oko kastruma. Za vlade cara Hadrijana (117–138 godine) Singidunum dobija status municipija – naselja sa ograničenom gradskom samoupravom. Singidunum je postao jedna od glavnih naseobina provincije Mezije, smešten između Sirmijuma (Sremske Mitrovice) i Viminacijuma (Kostolca). Status kolonije, naselja sa potpunim rimskim građanskim pravima, dobio je između 211. i 287. godine. Grad je zadržao svoj značaj zbog svog strateškog položaja duž puta *Via*

militaris, važnog rimskog puta koji je povezivao rimske tvrđave i naselja duž dunavskog limesa. Podelom Rimskog carstva 395. godine, Singidunum ulazi u sastav Istočnog rimskog carstva – Vizantije.

Arheološkim istraživanjima na teritoriji Kalemeđana i Beograda otkriveno je da se na mestu današnjeg Studentskog trga nalazio forum, koji su okruživale terme (otkriveni 1970-ih). Drugi ostaci rimske kulture, kao što su grobnice, spomenici, skulpture, keramike, staklo i novčići, pronađeni su na mnogim lokacijama oko Beograda [238].

U arheološkim izvorima [239], nalaze se podaci istraživanja iz Singidunuma koji ukazuju na mogućnost ranih trgovinskih veza između ovog dela Istočne Mezije i proizvodnih centara, ili svedoče o artefaktima korišćenim od strane legije, koji su trgovci i zanatlije iz šireg područja teritorije Singidunum, u vreme rane romanizacije imali sa drugim područjima gde se proizvodilo staklo. Sa stanovišta arheologa koji su istraživali Beogradsku tvrđavu, preovlađuje mišljenje da u Singidunumu nije postojala proizvodnja stakla [239], a jedan od takvih centara najverovatnije je postojao u Viminaciju, sudeći po staklenom posuđu koje je pronađeno u nedavno izvedenim iskopavanjima [240]. Najveći broj rimskih staklenih posuda, koje su pronađene na teritoriji Srbije je napravljen tehnikom duvanje stakla. Staklene posude iz Viminacija datiraju iz perioda od I do V veka nove ere i daju podatke o proizvodnji stakla u Rimskom Carstvu. Bogatstvo oblika i jednostavnost stila sugerise na serijsku proizvodnju, koja je možda nastala u Viminaciju [241].

U periodu iskopavanja, istraživano područje je podeljeno na dve sekcije. Prva, dimenzija $8.5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$, je locirana uz južni ugao Male Barutane. Sektor 2 je bio u istočnom delu Barutane ($7.5 \text{ m} \times 5 \text{ m}$) duž severoistočnog zida barutane. Iskopavanja su vršena do 5 m dubine, gde su pronađeni delovi staklenih posuda iz rimskog perioda. Očuvane staklene posude nisu pronađene.

9. 2.2 Opis uzorka IG R 305

Specifikacija uzorka IG R 305 koji je laserski čišćen su prikazani u tabeli 9.1 i na slici 9.1 [89].

Tabela 9.1. Specifikacija rimskog stakla IG R 305

dimenzije	$30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}, \sim 3 \text{ mm}$
oblik	nepравилан
boja	Zelenkasto, neprozirno
Broj delova pronađenih	Više komada različitih
Datum iskopavanja	tokom 2005. i 2009. godine



Slika 9.1 Rimsko staklo, Mala Barutana, Kalemeđan

9.2.3 SEM i EDX analiza

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava uzorka pomoću dve analitičke metode: EDX i optičkom, emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom (ICP – OES, Spectro Analytical Instrument (Nemačka), model Spectroame, 27.12 MHz i 2.5 kW), prikazane su u tabeli 9.2. U tabeli su uporedo prikazani i podaci iz literature [242].

SEM fotografije zona gde je vršena hemijska analiza su prikazane na slici 9.2. Uporednom analizom podataka iz literature koja je prikazana u tabeli 4, za uzorak BUT-S205 i IG R 305, može se zaključiti da ova dva stakla imaju veoma sličan sastav i da verovatno datiraju iz istog perioda (IV vek nove ere).

Analiza hemijskog sastava zona ozračenih različitim laserima i različitom gustinom energije, pokazuje da je optimalan laser za čišćenje TEA CO₂, sa gustinom oko 2 J/cm². Veće snage dovode do razaranja osnovnog materijala. [89]

Izabrane zone ozračene sa CO₂ laserom, fluencom 21,0 i 4,4 J/cm², sa 1-200 impulsu su prikazani na slici 9.2. Primena ovog lasera pokazuje efikasno skidanje površinskog sloja ozračene zone, ali i pojavu mreža prslina u centru zone, posebno kada je broj impulsa veći od 50 (A3, A4). Za veće fluence se javljaju i hidrodinamički efekti u obliku ponovo očvrstnute kapljice na periferiji (B4). Evidentno je da povećanje broja impulsa dovodi do povećanja dubine stvorenih kratera u centru zone. Manja fluenca od 4.4 J/cm², uzrokuje manje promene (sl.9.2, C, D). Ozračena zona na sl. 9.2, C3 može uslovno da se podeli na tri koncentrične kružne zone. Udaljeniji, periferni deo zone ima sačuvanu početnu strukturu. Povećanjem broja impulsa u zoni (D4), javlja se mozaična struktura prslina, ali i homogene formacije, koji prelaze u nepromenjenu, osnovnu strukturu.

Ozračavanje sa fluencom 21.0 J/cm², bilo je praćeno pojavom plazme ispred uzorka. Dužina plazme je bila oko 5mm. Oranž boja plazme je indikovala prisustvo Na, što je naknadno i dokazano EDX i ICP analizom (tab 9.2). Za manje fluence 4.4 J/cm², plazma je bila 2-3 mm duga i imala je žutu boju.

Tabela 9.2 ICP i EDX hemijska analiza rimskog stakla

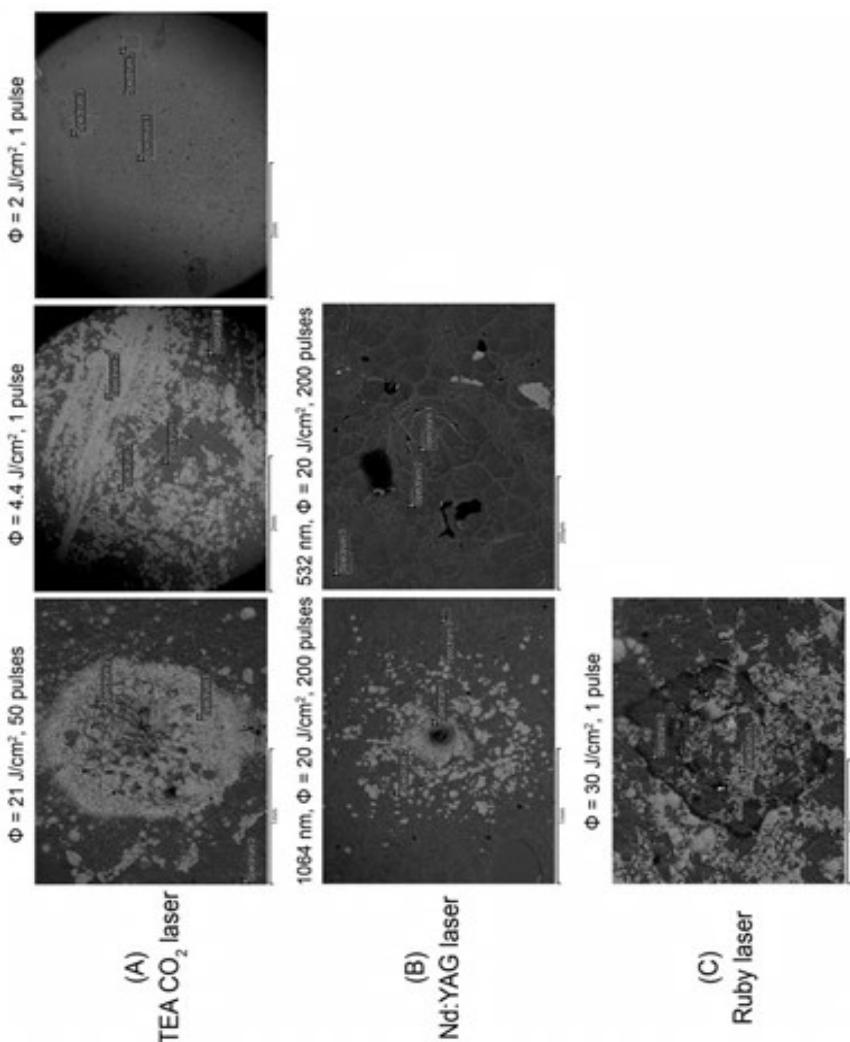
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO
BUT-S205 [5]	17,48	0,30	1,85	71,71	0,40	5,20	0,00
ICP neozračenog dela uzorka	15,5	0,3	1,7	72-74	0,59	5,42	0,35
EDX pre čišćenja	4,5	0,5	9,2	79,5	3,3	2,8	0,0
EDX (TEA CO ₂ , Φ=21 J/cm ² , 50 pulses)	periferija (Sp. 1)	7,0	0,9	5,0	75,9	0,7	8,5
	Ne ozračeno (Sp.2)	4,3	0,5	9,5	79,3	3,5	2,7
	Blizu centra zone (Sp. 3)	11,3	0,7	3,2	74,4	0,5	9,3
EDX (TEA CO ₂ , Φ=4,4 J/cm ² , 1 pulse),	Centar (Sp. 1)	14,5	0,0	2,4	73,7	0,5	7,4
	Blizu centra (Sp. 2)	8,9	0,0	2,9	78,9	0,5	7,8
	Blizu centra (Sp. 3)	9,4	0,0	2,9	78,2	0,8	7,8
	Ne ozračeno area (Sp. 4)	5,8	0,0	7,2	78,5	2,9	4,7
EDX (TEA CO ₂ , Φ=2 J/cm ² , 1 pulse)	Centar (Sp. 1)	14,1	0,0	2,8	73,8	0,7	7,5
	Periferija (Sp. 2)	14,5	0,0	2,3	73,3	0,7	7,8
EDX (Nd:YAG, λ= 1054 nm, Φ=20 J/cm ² , 200 pulsa)	Blizu centra zone (Sp. 1)	17,0	0,0	2,7	71,8	0,5	5,8
	Blizu periferije (Sp. 2)	10,3	0,0	2,7	77,3	0,8	7,4
	Udaljena periferija (Sp. 3)	3,5	0,0	9,0	80,2	3,5	3,3
EDX (Nd:YAG, λ= 532 nm, Φ=20 J/cm ² , 200 pulsa)	Centar (Sp. 1)	3,2	0,8	10,7	79,1	3,8	2,5
	Periferija (Sp. 2)	3,2	0,7	9,7	80,2	3,5	2,7
EDX (ruby laser, Φ=30 J/cm ² , 1 puls)	Centar (Sp. 1)	2,9	0,0	9,5	79,2	4,1	3,5
	Periferija (Sp. 2)	4,7	0,0	9,5	77,9	3,9	3,1

Snimci zona ozračenih sa manjim fluencima od 1,5, 2 i 3 J/cm², prikazani su na slici 9.3. Fluence od 1,5 J/cm² i manje od 15 impulsu nisu uzrokovale značajne promene na površini uzorka, što nije slučaj za fluence 2 i 3 J/cm².

Delovanje fluencom od 2 J/cm² dovelo je do promene boje, od zelene do svetlo zelene. SEM analiza zone ozračene sa 1,5 J/cm² i 15 impulsu (sl. 9.3) pokazuje slabu pojavu prsline (D2). Kod fluence 2 J/cm² i 1 impulsa (C3), javlja se struktura bez lomova. Pretpostavka je da je i pre ozračavanja postojala ova struktura, ali je, nakon ablacije površinskog sloja, prljavština na staklu postala vidljivija. Odsustvo pucanja stakla za fluencu od 2 J/cm² je osnovni kriterijum za određivanje praga oštećenja, pri kome se javljaju mikro prsline. Ovaj zaključak se poklapa sa rezultatima prikazanim u literaturi [243]. Laserski snop sa fluencem od 3 J/cm² (sl 9.3, B4) stvara slične efekte kao i veće fluence prikazane na slici 9.2, pa iz tog razloga ova fluence nije preporučljiva za bezbedno čišćenje.

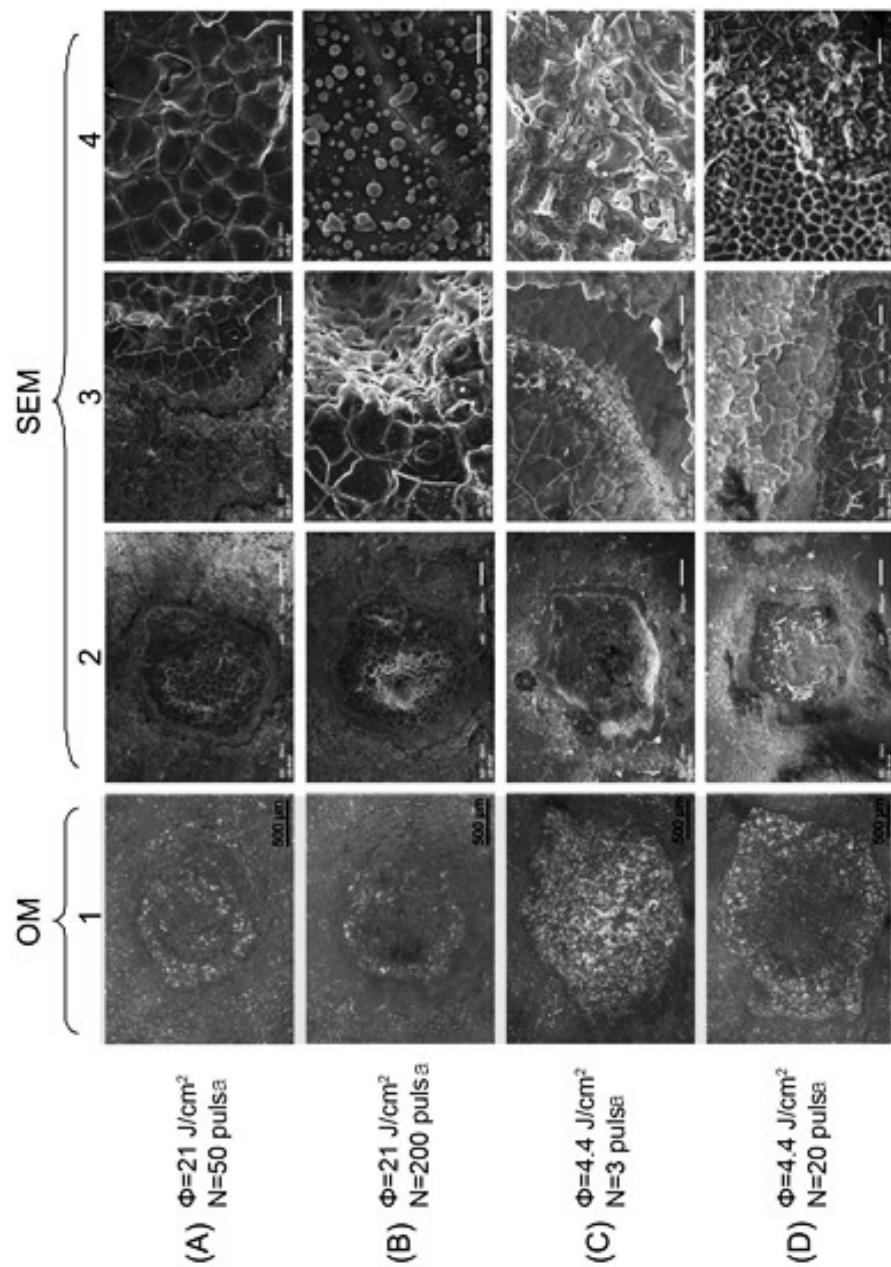
Uzorak rimskog stakla je ozračen i sa Nd:YAG laserom, sa fluencem od $20,0 \text{ J/cm}^2$, u standardnoj atmosferi. Laserski snop je imao $\lambda = 1064$ i 532 nm , a ozračavanje je vršeno sa različitim brojem impulsa. Rezultati interakcije Nd:YAG laser-staklo su prikazani na slici 9.4. SEM fotografije pokazuju da se javljaju površinski piling (A3) za manje fluence do formiranja kratera (B2–B4) pri delovanju većim fluencima. Na delovima gde je skinut površinski sloj vidi se mozaička struktura mikro prslina (A3). Delovanje sa 200 impulsima za posledicu ima pojavu sunđeraste strukture sa tragovima ablacije (B4). Formira se dubok krater, a okolina kratera pokazuje da je tokom pojave udarnog talasa došlo do pomeranja rastopljenih slojeva i formiranja talasaste strukture.

Površinske promene u zonama koje su ozračene sa $\lambda = 532 \text{ nm}$, pokazuju da je čišćenje slabije i da se javljaju dodatne mikro napravline (C). Laserski snop pri ovim uslovima je doveo do rasprskivanja dela površinskog sloja, bez tragova vidljivog topljenja. Pri delovanju laserskog snopa registrovan je plazmeni stub žute boje i dužine oko 4 mm.



Slika 9.2 SEM fotografije sa obeleženim lokacijama hemijske analize

Rezultati delovanja zračenja rubinskog lasera $\lambda = 594$ nm i fluence 30 i 15 J/cm^2 (sl. 9.5) razlikuju se od onih koji se dobijaju pri delovanju sa CO_2 i Nd:YAG laserima. Veća fluenca dovodi do čišćenja i pucanja centralnog dela ozračene zone (A2–A4) dok fluenca od 15 J/cm^2 pokazuje efekte skidanja površinskog sloja, odnosno čišćenje, otkrivanje originalne površine, bez pojave prslina (B3, B4).



Slika 9.3 SEM fotografije sa obeleženim lokacijama hemijske analize

Upoređivanjem efekata delovanja tri tipa laserskog zračenja (ukupno četiri talasne dužine) različitim fluencima i brojem impulsa, može se zaključiti da značajnu ulogu imaju karakteristike površine stakla. Koeficijent apsorpcije laserskog zračenja je najveći za talasne dužine u infracrvenom domenu, pa iz tog razloga, najefikasnije čišćenje je sa CO₂ laserom. U [89] je izračunata temperatura koja se javlja pri delovanju laserskim snopom različite talasne dužine i fluentom 5 J/cm². U Tabeli 9.3 su dati dobijeni rezultati.

Table 9.3 Temperature površine uzorka rimskog stakla u funkciji korišćenog lasera

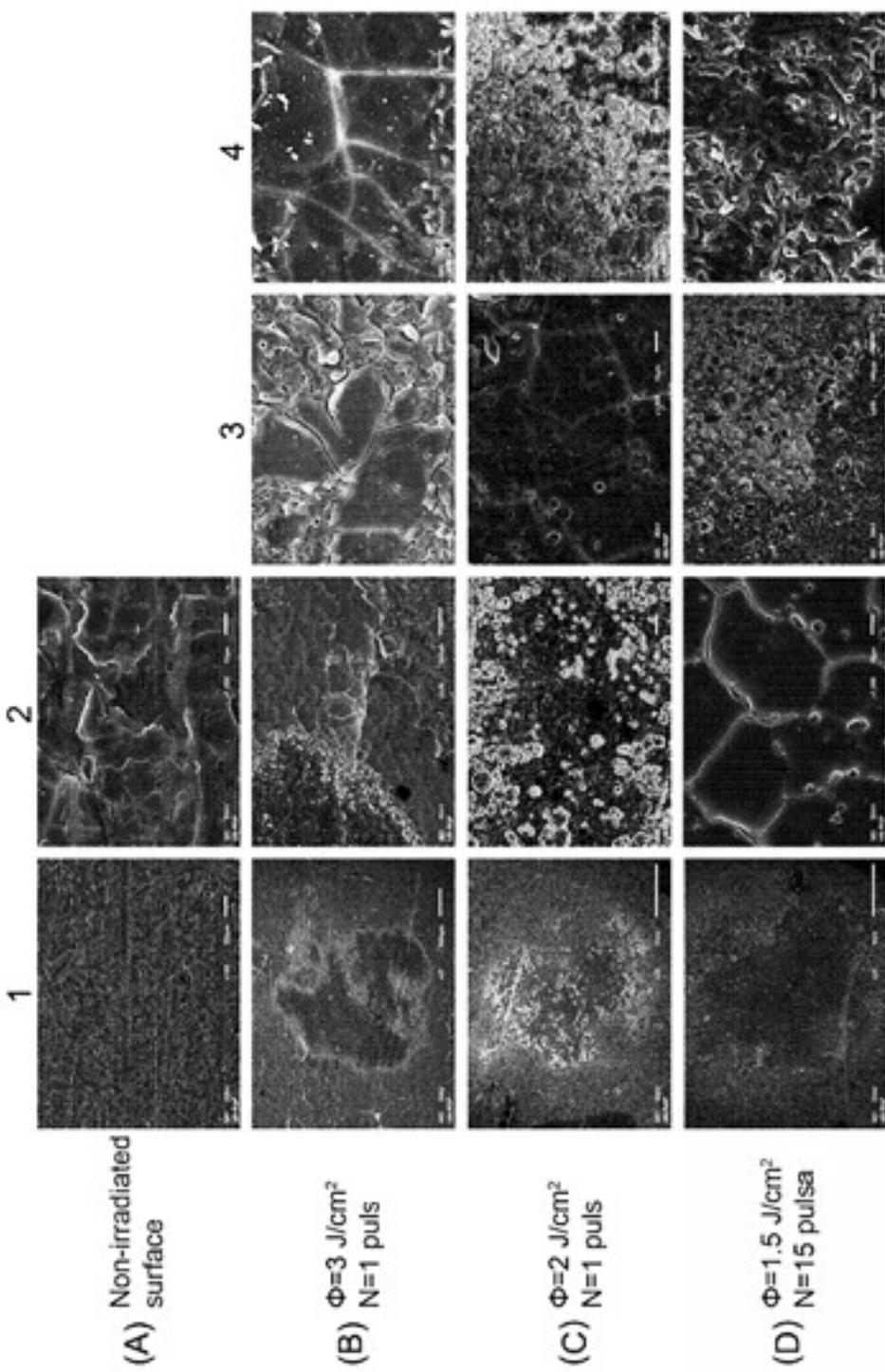
Laser	Fluенца [J/cm ²]	Temperatura površine [°C]	Ukupna temperatura [°C]
TEA CO ₂	5	2400	2425
Nd:YAG	5	810	835
Rubinski	5	80	105

Istraživanja morfoloških promena na površini rimskog stakla, koje nastaju kao rezultat delovanja laserskog zračenja talasnih dužina $\lambda=10,5 \text{ } \mu\text{m}$, 1064 nm, 532 nm i 594 nm i navedenim fluencima, pokazala su da je prag oštećenja za vrednost fluence oko 2 J/cm². Veće fluence su pogodne za definisanje parametara LIBS metode, koja se koristi za hemijsku analizu uzorka.

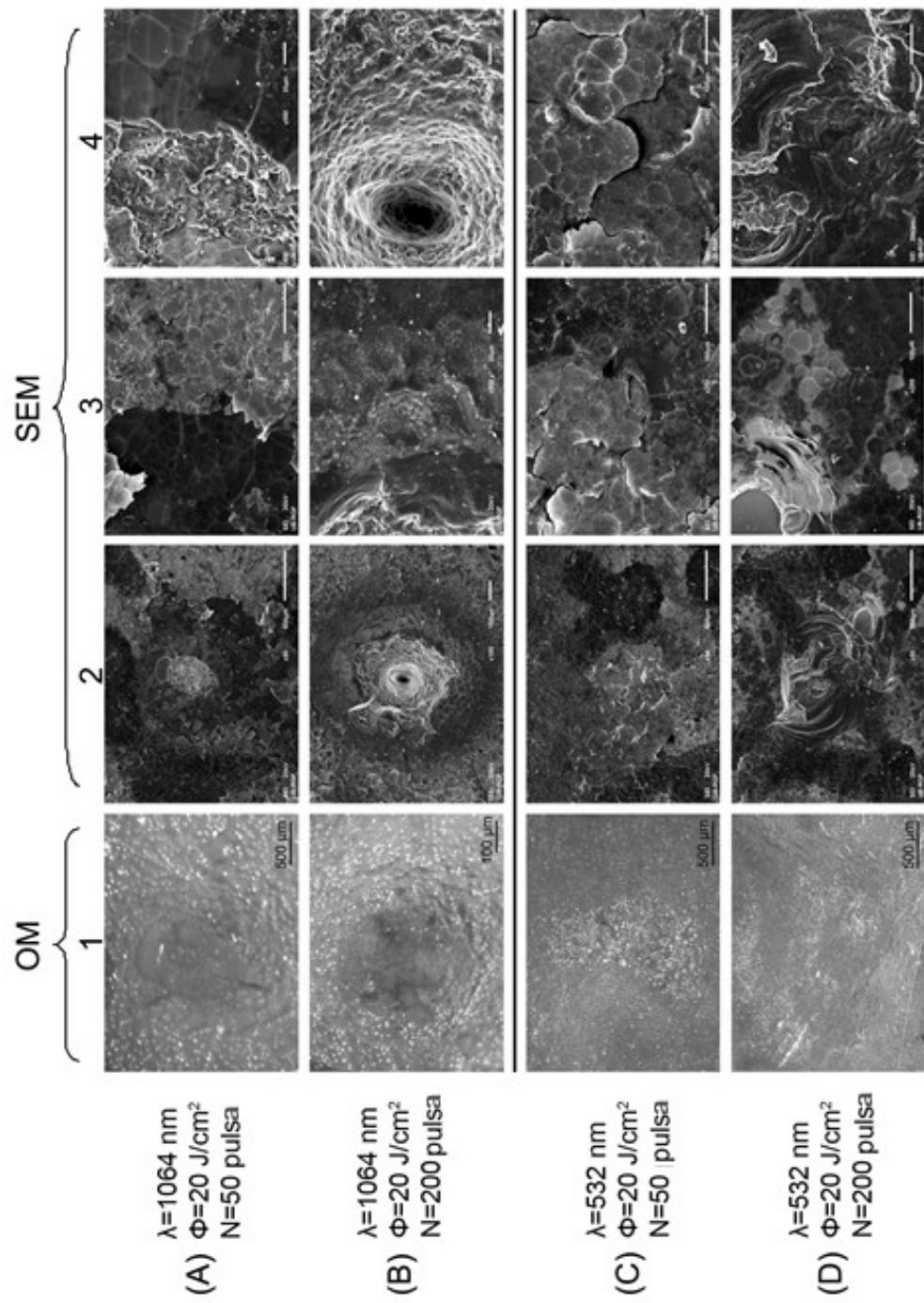
Komparativna analiza delovanja tri tipa lasera na arheološko staklo sa nalazišta Mala Barutana, Kalemegdan (iskopavanja iz 2005. i 2009. god.), Beograd, iz rimskog perioda (sl. 9.1) je realizovana u okviru projekta CIK u Beogradu pod nazivom "Primena lasera u čišćenju materijala kulturnog nasleđa", koji se, u saradnji sa drugim naučno istraživačkim organizacijama, realizuje poslednjih nekoliko godina. Prepostavlja se da rimsko staklo datira iz perioda od I do V veka nove ere. Rimsko staklo sa ovog nalazišta je ozračeno sa TEA CO₂ laserom ($\lambda=10,5 \text{ } \mu\text{m}$, trajanje impulsa $t_p=100 \text{ ns}$), Nd:YAG laserom ($\lambda=1064 \text{ nm}$, trajanje impulsa $t_p=150 \text{ ps}$) i rubinskim laserom ($\lambda=549,3 \text{ nm}$, trajanje impulsa $t_p=30 \text{ ns}$). Gustina energije lasera se menjala tokom eksperimenta u granicama od 1-30 J/cm². Posledice ozračavanja uzorka su pored standardnih OM, SEM i EDX metoda ispitani i sa metodom induktivno spregnute plazme (ICP).

9.3 Staklo sa nalazišta Stubline kod Obrenovca

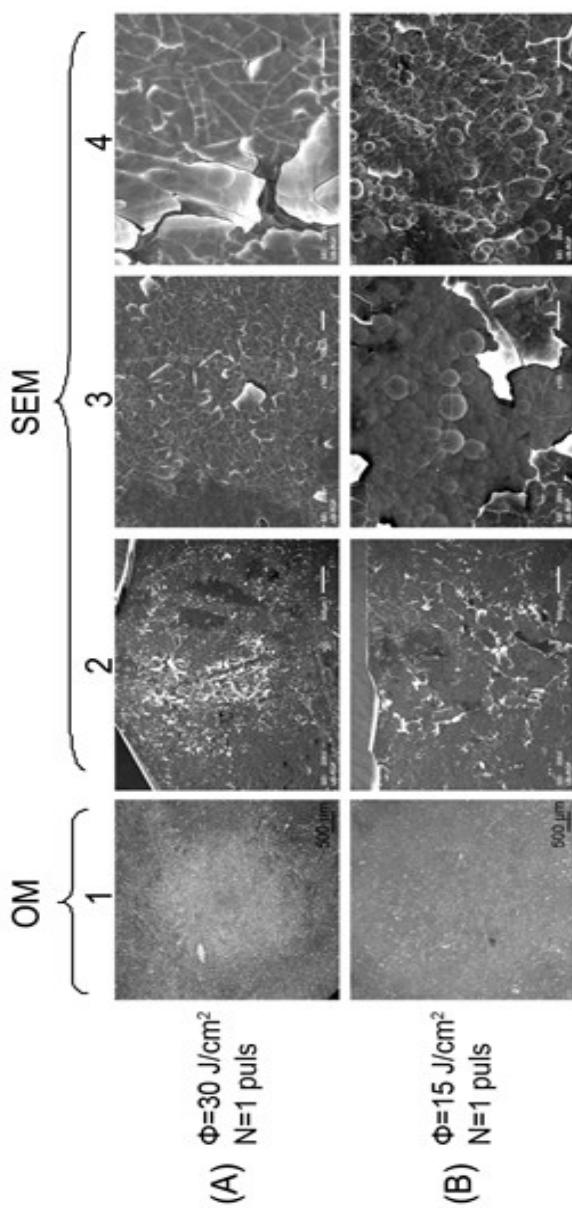
Uzorak stakla dimenzija 3x3,5 cm. (IG R 304), nepravilnog oblika, koje potiče sa arheološkog nalazište Crkvine, čišćen je rubinskim laserom.



Slika 9.4 SEM fotografije sa obeleženim lokacijama hemijske analize



Slika 9.5 SEM fotografije sa obeleženim lokacijama hemijske analize



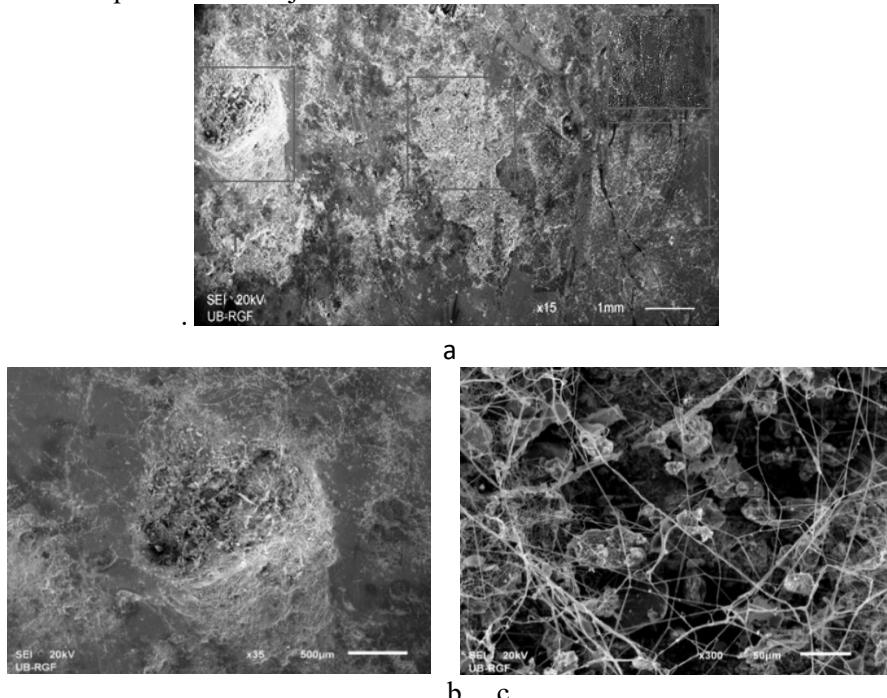
Slika 9.6 SEM fotografije sa obeleženim lokacijama hemijske analize

9.3.1 SEM i EDX analiza.

Analiza zona koje su izložene laserskoj svjetlosti pokazuje da je u interakciji Q-Switched rubinskog lasera i stakla, sa primjenjenim fluencama, dominantna pojava topljenja, zatim selektivnog eksplozivnog isparenja i rasprskivanja izazvanog udarnim talasom, koji nastaje nakon formiranja plazme. Kao posledica delovanja lasera, sa energijama iznad praga oštećenja, javlja se krater. U krateru i u njegovoj okolini se

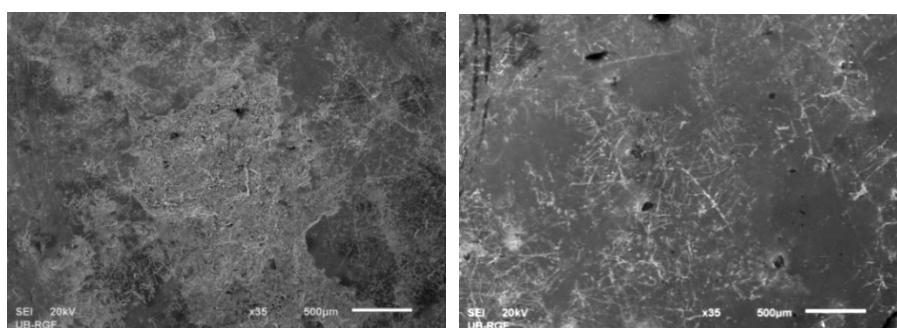
pojavljuje mreža prslina i u pojedinim delovima dolazi do topljenja, razlevanja i očvršćivanja stakla. Deo uzorka sa četiri zone je prikazan na slici 9.7a.

U centru zone 1 (sl. 9.7b i 9.7c) vidljive su vlaknaste strukture koje su se formirale iznad kratera u procesu hlađenja



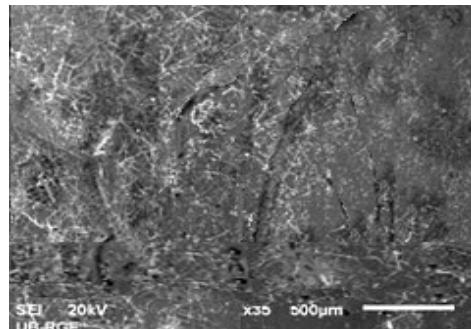
Slika 9.7 a zona interakcije (x35) 1, b zona centra (x300).

Gustina energije u zoni 2 je bila 14 J/m^2 . Topljenje površinskih slojeva se javlja samo u centru zone (sl. 9.8a). Prsline nisu vidljive, jer su prekrivene otopljenim materijalom koji se stvrdnuo. Zona broj 3 je ozračena sa gustinom energije oko 8 J/cm^2 . Naprsline stakla su vidljive u centru zone, ali se sa sigurnošću ne može tvrditi da su nastale zbog delovanja laserom (sl. 9.8b). Topljenje materijala nije vidljivo. Zona broj 4, gde je gustina snopa oko 3.5 J/cm^2 , prikazana je na slici 9.9. Nema vidljive promene, jer je energija lasera bila ispod praga oštećenja.



Slika 9.8 a-Zona interakcije broj 2, b- Zona interakcije broj 3.

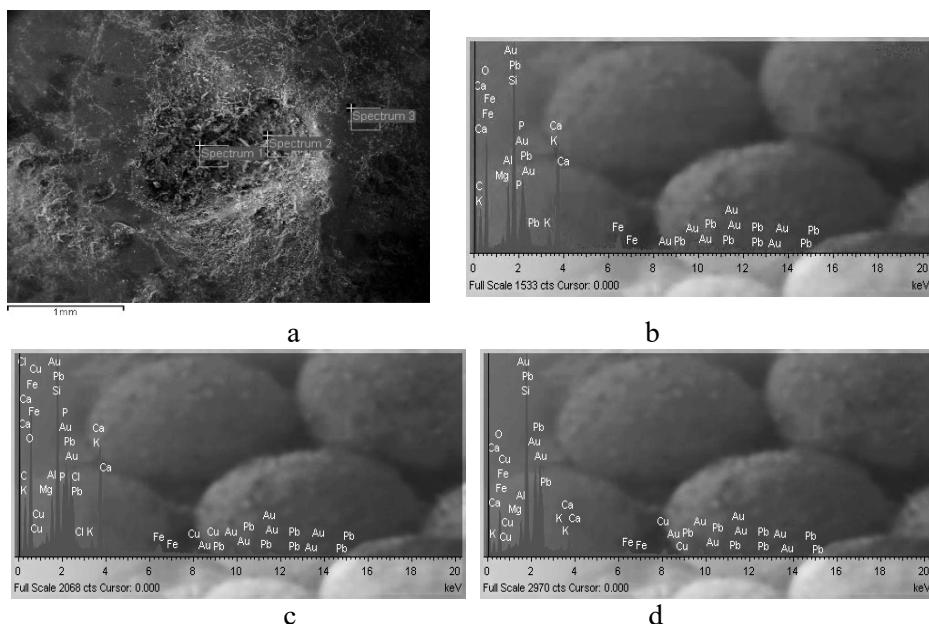
Slika 9.10 pokazuje, pored SEM zone 1 (sl. 9.7b), i tačke u kojima su snimljeni EDX spektri. Spektri 1 i 2 su snimljeni u centru zone, dok je spektar 3 u delu površine koja nije ozračena (sl. 9.10b-9.10d). Hemski sastav stakla u ovim tačkama, izražen u težinskim procentima je dat u tabeli 9.4.



Slika 9.9 SEM zone 4

Table 9.4. Hemski sastav stakla, težinski %

Spectrum	C	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Pb	O
Spectrum 1	17,12	0,00	0,42	2,33	7,43	0,89	1,02	5,98	0,00	0,00	0,00	3,00	50,80
Spectrum 2	15,34	0,00	0,35	1,28	4,93	1,81	0,39	4,73	0,00	4,50	0,37	7,72	57,48
Spectrum 3	10,51	0,00	0,32	1,59	12,33	0,51	0,58	1,79	0,00	0,00	2,29	22,20	47,57



Slika 9.10 a) SEM snimak zone br.1 i pozicije mernih tačaka za EDX analize
b) EDX spectar 1, c) EDX spectar 2, d) EDX spectar 3

Rezultati istraživanja su pokazali da rubinski laser sa gustinom energije ispod 5 J/cm², ne oštećuje površinu stakla i ne ostavlja vidljive promene. Veće snage mogu da dovedu do promene različitog intenziteta, pogotovo ako se delovanje laserom ponavlja ili ako dođe do kontaminacije površine sočiva, kao što je slučaj kod instrumenata koji koriste rubinski laser kao izvor svetlosti.

Rubinski laser nije ekonomski isplativ za obradu stakla (sečenje, graviranje i slično, ekonomičniji su laseri koji emituju svetlost talasne dužine u bliskom i srednjem infracrvenom delu spektra).

Druga značajna oblast primene lasera je u čišćenju površinskih slojeva nečistoće, mikroorganizama, nanetih slojeva boje i korozionih produkata na staklu, posebno arheološkom staklu koje je veoma osetljivo i zahteva beskontaktne metode čišćenja u procesu konzervacije. Stepen oštećenja i korozije zavisi od sastava stakla i od uslova okoline gde se nalazilo tokom vekova.

Poslednjih godina, u ovoj oblasti se odvija veliki broj istraživanja s ciljem da se razviju i standardizuju metode i postupci efikasnog i bezbednog čišćenja staklenih artefakata. Rezultati istraživanja najvećeg broja autora se odnose na najčešće korištene lasere CO₂ i Nd:YAG [244-250].

Zbog velikog broja nalazišta i značaja rimskog perioda u proizvodnji stakla, veliki broj autora istražuje karakteristike, stare tehnologije proizvodnje, kao i nove metode i materijale za konzervaciju i restauraciju staklenih predmeta iz ovog perioda [251-255].

Primena beskontaktne i brze laserske tehnike, koja je minimalno invazivna, čista i efikasna metoda za ispitivanje i za čišćenje arheološkog stakla veoma je korisna za potrebe restauracije i konzervacije.

10. ANALIZA FIZIČKO-MEHANIČKIH I HEMIJSKIH PROMENA NA METALNIM PREDMETIMA TRETIJANIM LASEROM

10.1 Metalni artefakti u arheologiji i umetnosti

Metalni artefakti često se mogu naći u muzejskim kolekcijama. Arheološka nalazišta su izvor brojnih metalnih predmeta, najčešće su to predmeti od gvožđa, ali ima dosta mesinganih, bakarnih, srebrenih, cinkanih i bronzanih. Muzejski eksponati, kao što su nakit, upotrebnii predmeti ili spomenici, najčešće su izrađeni od srebra, zlata, bronze, mesinga i sličnih materijala. Klasična konzervatorsko-restauratorska obrada metalnih artefakata obuhvata, pored pripreme dokumentacije, različite mehaničko-hemijske metode čišćenja, konsolidaciju i zaštitu od daljeg propadanja.

Primena laserskog zračenja u čišćenju metalnih predmeta je sve prisutnija u konzervatorskim ateljeima, ali u manjoj meri nego čišćenje kamena. Lasersko čišćenje predmeta izrađenih od različitih metala ili njihovih legura, zahteva poznavanje osobina lasera i mehanizama koji se odvijaju tokom delovanja laserskog zračenja, ali i od karakteristika materijala (hemijski sastav, topografija površine, temperatura, prisustvo oksidnih slojeva i nečistoće) [256].

Površine metalnih arheoloških predmeta nisu idealno ravne, imaju složenu formu i određen stepen hrapavosti koji utiče na optičke osobine. Prisustvo žlebova i udubljenja, na primer, može dovesti do „hvatanja“ određene količine svetlosti i tako povećati apsorpciju. Pored ovoga, prljavštine kao što su nečistoće, korozioni produkti ili samo prašina, takođe menjaju apsorpcionu sposobnost metalnih površina.

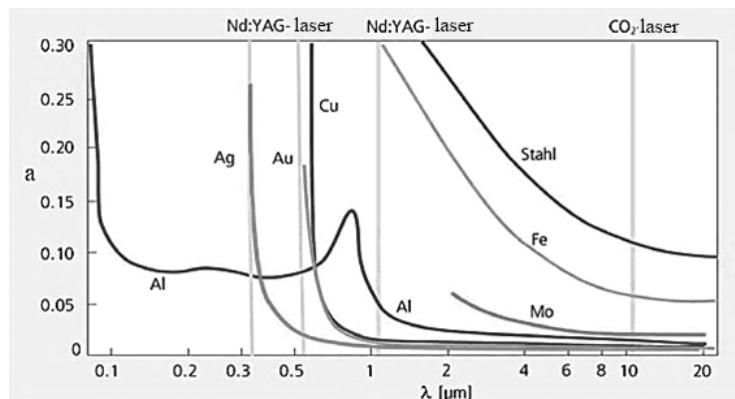
Optičke osobine oksida često se mogu razlikovati od osobina metala ili legura koje se nalaze ispod oksidnog sloja [256], te je bitno poznavati sastav slojeva koji se odstranjuju, kako bi se izabrala odgovarajuća talasna dužina laserskog zračenja.

Srebro, na primer, u odnosu na druge metale, ima najveću električnu i toplotnu provodljivost i najveći koeficijent refleksije u vidljivom i infracrvenom delu spektra [257]. Na slici 10.1 su predstavljeni apsorpcione karakteristike različitih metala predmeta kulturnog nasleđa, za talasne dužine laserskog zračenja, koje se koriste u procesu čišćenja nepoželjnih površinskih slojeva.

Interakcija elektromagnetskog zračenja sa slobodnim elektronima metala je toliko jaka, da je dubina prodiranja zračenja do nekoliko talasnih dužina. Visoka apsorpcija podrazumeva i slabu reflektivnost. Reflektivnost metala talasnih dužina u spektralnom opsegu od ultraljubičaste do vidljive svetlosti je u opsegu od 0,25 do 0,95. U infracrvenom zračenju, vrednosti se kreću od 0,9 do 0,99. Reflektivnost značajno opada pri talasnim dužinama ispod 300 nm, jer elektroni ne mogu da odgovore na visoku frekvenciju ultraljubičaste svetlosti. Određeni metali, kao što su zlato i bakar, pokazuju selektivnu apsorpciju u odnosu na pobuđivanje elektrona u d orbiti i stoga, selektivnu refleksiju.

Lasersko ozračavanje kod metala dovodi do eksitacije elektrona po dubini prodiranja talasa u materijal (50-100 nm). Elektroni se međusobno sudaraju, imaju veliku brzinu kretanja i visoku temperaturu. Pored toga, pobuđeni elektroni teže da se termalizuju za nekoliko pikosekundi. U isto vreme, elektron-rešetka interakcije nisu značajne. Elektron-fonon sudari se odigravaju u vremenskom opsegu 10-20 fs, ali su ovi sudari neefikasni zbog neusklađenosti brzina elektrona i fonona.

Apsorptivnost bakra, na primer, opada sa porastom talasne dužine [131]. Na Slici 4.7, prikazane su apsorpcione karakteristike različitih metala u zavisnosti od talasne dužine laserskog zračenja.



Slika 10.1 Apsorpcione karakteristike različitih metala u zavisnosti od talasne dužine. Obeležene su talasne dužine TEA CO_2 (10600 nm) i Nd:YAG (1064, 532, 355 nm) lasera [81].

Prirodno svojstvo metala je da oksidiraju u kontaktu sa vazduhom, drugim reaktivnim sredinama, u zemlji i vodi. Iz tog razloga arheološki metalni predmeti iskopani iz zemlje ili izvadeni iz morske vode imaju oksidacioni sloj.

Oksidacija površine menja njene optičke karakteristike i apsorptivnost. Oksidacija može biti prirodna i laserski izazvana. Metali koji se nalaze na vazduhu uvek su prekriveni oksidnim slojem u debljini od 10-50 nm. Usled porasta temperature tokom delovanja laserskog snopa, oksidni sloj raste brže. Oksidacija kod bakra počinje kada temperatura bude dovoljno visoka za aktivaciju. Apsorpcija onda u velikoj meri raste i ima oscilujući karakter. Promena apsorptivnosti površine sa debljinom oksidnog sloja biće negativna ili pozitivna zavisno od interakcija upadnog i reflektovanog snopa na metal-oksid granici.

Metali koji se često sreću u predmetima i objektima kulturnog nasleđa su bakar, srebro, gvožđe i njihove legure. Srebro je mekan metal bele boje. Uglavnom se izdvaja iz ruda olova i bakra. Čisto srebro ima najveću električnu i toplotnu provodljivost u odnosu na ostale metale. Ono zadržava ove osobine i u obliku elektrolitički nanesenog tankog sloja na neku površinu. Srebro i neka jedinjenja srebra su veoma stabilna na vazduhu i u vodi, izuzev u slučaju izloženosti jedinjenjima sumpora, pri čemu dolazi do tamnjenja.

Korozija srebra se menja u zavisnosti od sastava legure srebra i uslova kojima je predmet izložen. Iako je srebro obično lako obradiv metal, neki arheološki predmeti od srebra mogu biti krti usled dugog delovanja korozije i mikrostrukturnih promena. Na atmosferskim uslovima, površina srebra prelazi u dva jedinjenja Ag_2O i Ag_2S . Ova dva jedinjenja je moguće razlikovati prema boji. Ag_2O predstavlja tanak sloj svetle boje dok je Ag_2S u osnovi tamne boje zavisno od stepena korozije [14,113].

Korozioni produkti koji su nađeni na novčiću od legure srebra sa bakrom su: srebrohlorid AgCl koji je bele boje, Ag_2S koji je crne boje, CuSO_4 koji je crne boje i CuS koji je crne do sive boje, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ zelene boje, CuO crne boje, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, CuCl

zelene boje, Cu_2O crvenkaste boje. Sloj srebro-sulfida (Ag_2S) koji se formira na površini, teško je moguće ukloniti, posebno zbog toga što je srebro veoma osetljivo na lasersko ozračavanje i dolazi do topljenja površine pri svim talasnim dužinama. Siatou i njegovi saradnici [188] su našli da je prag oštećenja površine srebra za talasnu dužinu 1064 nm, $1,5 \text{ J/cm}^2$, a prag ablacijske korozije produkta nije moguće odrediti jer dolazi do topljenja metala čak i pri fluenci od $0,1 \text{ J/cm}^2$. Pri talasnoj dužini 355 nm prag oštećenja je $0,55 \text{ J/cm}^2$, dok je prag ablacijske $0,20 \text{ J/cm}^2$.

Usled delovanja Nd:YAG lasera pri fluenci od $0,08 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=355 \text{ nm}$ i 900 pulseva, na uzorku posrebrenе bakarne pločice došlo je do pojave crvene boje na meti [83] prilikom uklanjanja sloja srebro sulfida sa površine srebrnog uzorka. Primećena su i dva sporedna efekta: beljenje površine tokom čišćenja i žućenje površine pri visokim fluencima lasera, koje se širi od centra ka ivicama mete sa povećanjem broj pulseva. Na površini koja je pobelela, SEM snimak je pokazao prisustvo ispuštenih tankih čestica srebra veličine $5\text{--}6 \mu\text{m}$ (sl. 10.2). Ova pojava se pripisuje isparavanju materijala tokom procesa čišćenja i ponovnog taloženja na površini materijala. Žućenje se javlja nakon beljenja usled prekomernog zagrevanja površine, što dovodi do formiranja Ag_2O [83].

Bakar je metal crvenkaste pink-braon boje koji ima relativno veliku gustinu, 8940 kg/m^3 , pa pripada grupi teških obojenih metala. Najznačajniji je neplemeniti metal. Odličan je provodnik električne i toplotne energije. Topi se na temperaturi od 1083°C i osrednje je čvrstoće. Vrlo je istegljiv, odnosno plastičnom deformacijom se lako i dobro oblikuje na sobnoj temperaturi. Naročito je istegljiv na povišenim temperaturama ($800\text{--}900^\circ\text{C}$). On ima to svojstvo da ne prelazi direktno iz čvrstog u tečno agregatno stanje na temperaturi topljenja, već omekšava u testasto stanje. U tom temperaturnom intervalu bakar se lako oblikuje deformacijom (valjanje, kovanje, izvlačenje i drugo).

Mehanička svojstva i otpornost na koroziju bakra mogu se poboljšati legiranjem. Glavni legirajući elementi u legurama bakra su: cink, kalaj, aluminijum, silicijum, olovo i drugi metali. Legirajući elementi koji se rastvaraju u bakru, Al, Fe, Ni, Sn, Zn i Ag povećavaju čvrstoću i tvrdoću bakra.

Bakar gradi veliki broj legura, a tehnički su najznačajnije dve osnovne grupe legura: mesing - legure bakra sa cinkom i bronza-legure bakra sa kalajem i drugim elementima kao što su fosfor, mangan, aluminijum i silicijum.

Detalji atmosferske korozije bakra su dobro poznati. Prvo kiseonik i voda reaguju sa površinom bakra gradeći strukture koje se sastoje od $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ili CuOxH_2O , osnovna komponenta je kuprit Cu_2O [117]. Ova jedinjenja kasnije reaguju sa zagađivačima prisutnim u atmosferi (na primer SO_2 , NO_2 , O_3 , Cl_2 , HCl , i H_2S) kao sastavni deo čestica aerosola ili taloga. Na površini se formira patina sastavljena od nekoliko različitih jedinjenja. Važna jedinjenja bakra koja se mogu naći u patini su atakamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, posnjakit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, brohanit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, antlerit $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$, i malahit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ [24,198]. Neka jedinjenja bakra na površini je moguće razlikovati po boji: CuO je trošan sloj crne boje, dok je Cu_2O žute, žutonaranđaste ili crvene boje, što zavisi od veličine čestica. Formirana patina štiti površinu bakra od dalje korozije. Otuda se bakar često koristi za zaštitu drugih metala.

Kearns je sa saradnicima [117] pokazao da uklanjanje oksidnog sloja sa površine bakra počinje pri fluencima $7,7\text{--}9,8 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu snopa 1064 nm, $6,6\text{--}9,8 \text{ J/cm}^2$ za 532 nm i $2,7\text{--}4,2 \text{ J/cm}^2$ za 266 nm. Kod talasnih dužina 1064 nm i 532 nm na očišćenim površinama pojavljuju se talasasti prstenovi okolo kratera pri fluencama iznad

fluenci praga čišćenja. Kod talasne dužine 266 nm ovi se prstenovi ne pojavljaju, ali se pri većim fluencima oko kratera pojavljuju rasuti ostaci.

Na površini bakra nakon delovanja Nd:YAG lasera pri talasnoj dužini 1064 nm, trajanju pulsa 5–10 ns i fluenci 600 mJ/cm^2 mogu se pojaviti sferne čestice, što se objašnjava kao rezultat isparavanja metala i njegovog ponovnog taloženja [116].

Mottner i njegovi saradnici [258] su pri ispitivanju delovanja Nd:YAG lasera sa tri talasne dužine na korodirani bakarni uzorak, pokazali da on ima najmanju vrednost apsorpcije za talasne dužine $\lambda=500\text{--}600 \text{ nm}$. Visoke vrednosti apsorpcije su pri talasnim dužinama $\lambda<500 \text{ nm}$ i $\lambda=800\text{--}1000 \text{ nm}$. Stoga su osnovna talasna dužina ($\lambda=1064 \text{ nm}$) i treći harmonik ($\lambda=355 \text{ nm}$) Nd:YAG lasera odgovarajući za čišćenje patine i drugi harmonik ($\lambda=532 \text{ nm}$) za tretman površinskih slojeva, dok se u isto vreme patina čuva. Primetili su da je za ispitivane uzorce interakcija između površine i laserske energije veća sa opadanjem talasnih dužina lasera. Prag ablacijske prehrane, prema eksperimentu koji su sproveli za nekorodiranu površinu bakra i mesinga, isti je i pri talasnoj dužini 1064 nm iznosi $0,80 \text{ J/cm}^2$ pri delovanju 20 impulsa a pri talasnoj dužini 532 nm, $0,80 \text{ J/cm}^2$ pri delovanju jednog impulsa. Prag oštećenja za nekorodirani bakar je za obe talasne dužine 1064 nm i 532 nm, $1,00 \text{ J/cm}^2$ i 20 impulsa. Prag oštećenja nekorodiranog mesinga je za talasnu dužinu 1064 nm: $3,00 \text{ J/cm}^2$ pri delovanju 20 impulsa i za talasnu dužinu 532 nm: $0,80 \text{ J/cm}^2$ pri delovanju 100 impulsa. Za korodirani bakar prag ablacijske prehrane (uklanjanje patine) je za talasnu dužinu 1064 nm: $0,30 \text{ J/cm}^2$ i 20 impulsa, za talasnu dužinu 532 nm: $0,17 \text{ J/cm}^2$ i 20 impulsa i za talasnu dužinu 355 nm: $0,17 \text{ J/cm}^2$ i jedan impuls. Prag oštećenja za korodirani bakar je za talasnu dužinu 1064 nm: $0,80 \text{ J/cm}^2$ i 20 impulsa, za talasnu dužinu 532 nm: $0,30 \text{ J/cm}^2$ i 100 impulsa i za talasnu dužinu 355 nm: $0,17 \text{ J/cm}^2$ i 100 impulsa.

Garbacz je sa kolegama [118] pokazao da se korozioni sloj na bakarnom uzorku sastoji od kuprita Cu_2O i $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, i u tragovima $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, H_2S , Cu_4O_3 i bakar karbonata. Pri delovanju laserskog snopa fluence $1,28 \text{ J/cm}^2$ i 6 impulsa (impulsi su trajanja 6,2 ns) nije bilo promene u morfologiji površine bakra. Pri većem broju impulsa (preko 10) dolazi do tamnjjenja površine bakra koja nije bila pokrivena slojem korozije. Pokazali su da se hrapavost povećava sa povećanjem broja impulsa i da nema značajnih promena u morfologiji kada se trajanje impulsa promeni sa 6,2 ns na 17 ns.

Termički efekti su uglavnom odgovorni za porast temperature mete, što dovodi do neminovnih oštećenja mase oštećujući važne detalje umetničkog dela [258-260].

Siatou i saradnici [188] su odredili, da je pri korišćenju Nd:YAG lasera prag oštećenja za bakar $0,4 \text{ J/cm}^2$ pri talasnoj dužini 1064 nm i $0,2 \text{ J/cm}^2$ pri talasnoj dužini 355 nm. Prag ablacijske prehrane za zeleni korozioni sloj je $0,3\text{--}0,4 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu 1064 nm i $0,2 \text{ J/cm}^2$ za talasnu dužinu 355 nm, pri čemu je uklanjanje korozionih produkata nedovoljno.

Mesing je legura bakra (najmanje 55 mas%) i cinka. Boja mesinga se kreće od crvene bakarne preko svetlo žute, do sivo-srebrne, u zavisnosti od sadržaja cinka, zbog čega postoje različite vrste ovog materijala. Mesing je mekan i ima veliku plastičnost. Sa porastom sadržaja cinka, čvrstoća i plastičnost mesinga prvo rastu, zatim naglo opadaju, dok tvrdoća stalno raste. Mesing je otporan na koroziju u velikom broju sredina. Podložan je koroziji u rastvorima koji sadrže amonijak ili amine.

Niska temperatura isparavanja cinka, 906°C , ima za posledicu da cink otparava sa površine pri žarenju, naročito u redukcionoj ili neutralnoj atmosferi peći i na taj način se smanjuje njegov sadržaj u leguri. Decinkacija može nastati i usled korozije kada dolazi do selektivnog rastvaranja Zn, pri čemu ostaje porozna, mehanički slaba matrica od Cu

[14]. Kako su elektrohemski potencijali bakra i cinka vrlo različiti, razumljivo je da sa porastom sadržaja cinka opada otpornost mesinga na koroziju.

Mateo i njegovi saradnici [121] pokazali su da su pragovi oštećenja različiti u zavisnosti od vrste sloja koji prekriva površinu mesinga. Pri ozračavanju Q-switched Nd:YAG laserom tlasne dužine 532 nm i trajanja impulsa 5 ns, u slučaju zaštitnog laka na mesinganoj površini prag oštećenja je $2,6 \text{ J/cm}^2$, u slučaju mastila 2 J/cm^2 , u slučaju dekorativnog laka $1,9 \text{ J/cm}^2$ i kod oksidnog sloja 1 J/cm^2 .

U monografiji su predstavljeni rezultati istraživanja primene lasera u procesu čišćenja na izabranim metalnim predmetima sa talasnim dužinama koje su najčešće korišćene u komercijalne svrhe. Uzorci su ispitivani pre i posle tretiranja laserom. Analiza mikrostrukture i mikromorfologije površine uzorka je vršena pomoću optičke i elektronske mikroskopije, a hemijska analiza energo-disperzivnim spektrometrom (EDX). Sastav dela uzorka je ispitivan i LIBS metodom. Mikromorfološke promene analizirane su ispitivanjem hrapavosti neozračenih i ozračenih površina, dok su mikromehaničke promene analizirane poređenjem mikrotvrdote ozračenih i neozračenih površina. Određivanje zone širenja toplove indukovane laserom sprovedeno je metodom infracrvene termovizije, pri čemu je korišćena kamera marke FLIR E40. Za pločicu od mesinga je izvršena i numerička simulacija širenja toplove indukovane laserom, a dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima dobijenim termografijom.

10.2 Mesingana pločica, IG 600

Mesing je legura bakra (Cu) i cinka (Zn), a odlikuje se visokom otpornošću prema koroziji, kao i dobrim mehaničkim svojstvima, zbog čega je široko primenjivan materijal u mašinstvu. Iako su neki oblici mesinga u upotrebi već od praistorijskih vremena, njegova prava ekspanzija je u postsrednjovekovnom periodu. Može se pretpostavljati da su najranije vrste dobijene metalurškom preradom bakrenih ruda bogatih cinkom. Rimljani su mesing proizvodili procesom cementacije i ovaj je proces svoju važnost zadržao do sredine 16. veka. Od 16. veka navedeni proces zamenjen je direktnim stapanjem bakra i cinka.

Uzorak pločice od mesinga ($75 \times 30 \times 1 \text{ mm}$) je nepoznate starosti, sa lokaliteta na Kalemeđdanu (sl. 10.2). Laserski je tretiran, nakon mehaničkog skidanja nečistoća, sa komercijalnim Nd:YAG I laserom, nekomercijalnim Nd:YAG II i Er:staklo laserima. Ozračavanje je sprovedeno na licu uzorka. Pri ozračavanju Nd:YAG laserom korišćene su primarna talasna dužina $\lambda=1064 \text{ nm}$ i drugi ($\lambda=532 \text{ nm}$) i treći ($\lambda=355 \text{ nm}$) harmonik lasera. Eksperimentalni uslovi ozračavanja predstavljeni su u tabelama 10.1-10.3. Pojedine zone su kvašene pre ozračavanja da bi se ispitala efikasnost čišćenja pri kvašenju površine. Sva tretiranja su sprovedena na atmosferskim uslovima, na pritisku 1013 mbar , temperaturi 293 K i standardnoj relativnoj vlažnosti vazduha.



Slika 10.2 Ozračene zone na mesinganoj pločici

Makromorfološka analiza zona ozračene Nd:YAG I laserom sprovedena je optičkom i SEM mikroskopijom (slike 10.3-10.5). Sa snimaka se može videti da ni u jednom slučaju nije došlo do obrazovanja kratera, sve promene su površinskog karaktera. Na pojedinim zonama došlo je do promene boje - sjaja površine usled delovanja laserske svetlosti. Ove promene se javljaju pri obe talasne dužine: $\lambda=532$ nm i $\lambda=1064$ nm.

Slika 10.4 prikazuje promene nastale delovanjem talasne dužine $\lambda=1064$ nm. Ove promene zavise od broja impulsa i primenjene energije. U zoni 1, na koju je delovano energijom od 135 mJ i sa 60 impulsa, uklonjene su površinske naslage, mada ne u potpunosti. Mestimično se na zoni delovanja laserskog snopa mogu videti tragovi naslaga, ali je granica zone vidljiva.

Tabela 10.1 Eksperimentalni uslovi delovanja Nd:YAG I na pločici od mesinga

Nd:YAG I											
λ, nm	zona	$\Phi, \text{J/cm}^2$	t, s	uslovi	λ, nm	zona	$\Phi, \text{J/cm}^2$	t, s	uslovi		
1064	1	0, 675	3	suvo	1064	14	1,0	10	vlaž.		
	2	1,0	3	suvo		15	1,5	10	vlaž.		
	3	1,0	6	suvo		16	3,5	10	suvo		
	4	1,0	10	suvo		17	4,0	10	suvo		
	5	1,5	3	suvo		18	1,6	10	vlaž.		
	6	1,5	3	suvo	532	19	0,4	3	suvo		
	7	1,5	6	suvo		20	1,5	3	suvo		
	8	1,5	10	suvo		21	1,5	10	suvo		
	9	0,675	3	vlaž.		22	1,5	3	vlaž.		
	10	0,675	6	vlaž.		23	1,5	10	vlaž.		
355	11	0,675	10	vlaž.	24	0,65	3	suvo			
	12	1,0	3	vlaž.		25	0,65	10	suvo		
	13	1,0	6	vlaž.							

Tabela 10.2 Eksperimentalni uslovi delovanja Nd:YAGII laserom na pločici od mesinga

Nd:YAG II								
λ, nm	Zona	E, mJ	n*	λ, nm	Zona	E, mJ	n*	
1064	1	10	10	532	1	10,2	10	
	2	10	20		2	10,2	5	
	3	10	50		3	10,2	1	
	4	10	100		4	8,0	10	
	5	20	20		5	6,0	10	
	6	5	20		6	2,0	10	
	7	2	10		7	10,2	20	
					8	10,2	40	

Tabela 10.3 Eksperimentalni uslovi delovanja Er:Glass laserom na pločici od mesinga

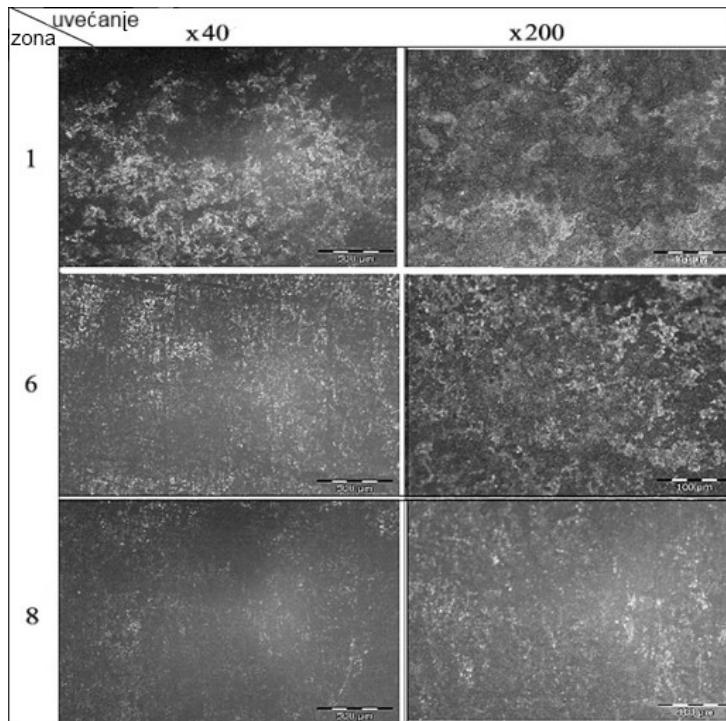
Er:Glass			
λ, nm	meta	E, mJ	n*
1540	1	8,1	1-11
	2	8,1	2 и 8
	3	8,1	5
	4	8,1	3
	5	8,1	1
	6	6,65	1
	7	6,35	1
	8	5,6	1
	9	4,7	1
	10	2,0	1

10.2.1 OM i SEM analiza

SEM snimci zona na uzorku pločice od mesinga, nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 300, 500 i 700 puta uvećanje na prelazu zone na neozračeni deo su prikazani na slici 10.4.

Ukoliko se površina nakvazi pre delovanja laserskog snopa, postiže se bolje uklanjanje naslaga, ali ni u ovom slučaju ono nije potpuno (zona 9, sl.10.4). U zoni 6 je delovano istim parametrima lasera kao kod zone 1, samo sa većom energijom (300 mJ). Ovde je pored uklanjanja sloja naslaga vidljivo i delimičnog uklanjanje tankog, površinskog sloja osnovnog materijala. Kada se broj impulsa poveća na 200 (zona 8, sl.10.4) dolazi do oštećenja površine u istoj meri kao i pri delovanju 60 impulsa.

Kada se ovim parametrima lasera deluje na zonu koja je prethodno nakvašena vodom (zona 15, sl.10.4) proces ablacije je gotovo isti kao u slučaju zone koja nije kvašena (zona 8). Ovo se može pripisati činjenici da je voda transparentna za talasne dužine 1064 i 532 nm Nd:YAG lasera. Zona 17 (sl.10.4) je ozračavana sa energijom 800 mJ i 200 impulsa.



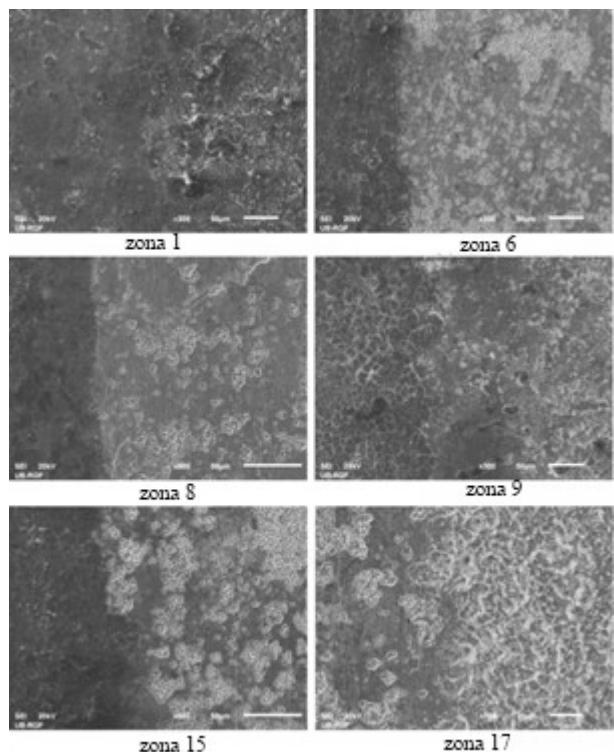
Slika 10.3 OM snimci zona 1, 6 i 8 na uzorku mesinga, Nd:YAG I, 40 i 200x

U ovoj zoni uklonjen je sloj nečistoća, a površinski sloj materijala je istopljen. Ističu se figure nepravilnog oblika, kao i udubljenja mikrometarske veličine, okružena izdignutim oblim ivicama.

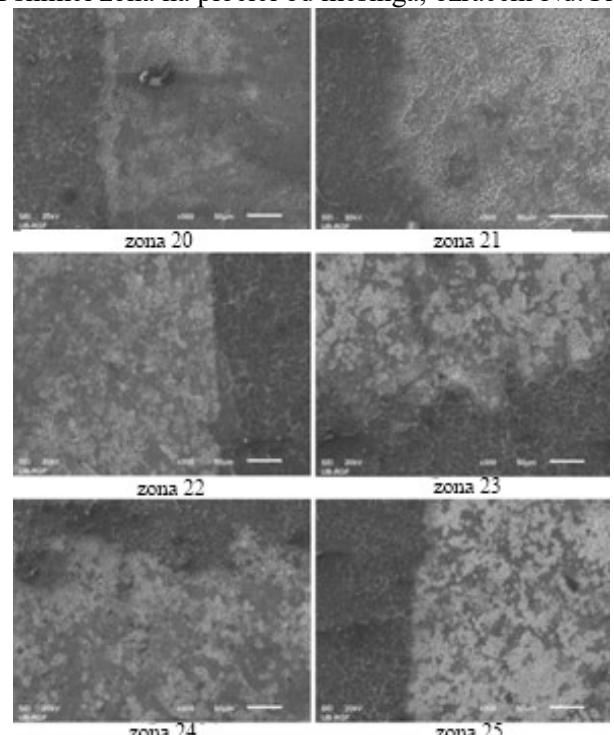
Zone nastale delovanjem laserskog snopa talasne dužine $\lambda=532$ nm predstavljene su na slici 10.5. U zoni 20 koja je ozračavana energijom lasera 300 mJ i sa 60 impulsima, potpuno je uklonjen sloj nečistoća i vidljivo je mestimičnotopljenje materijala pločice. Delovanje ovim parametrima na prethodno nakvašenu površinu dovodi do formiranja većih i gušćih promena na površini (sl.10.5, zona 22). Kada se deluje sa 200 impulsima (zona 21) sloj nečistoća se potpuno uklanja i površinski sloj osnovnog metala se topi. Vidi se osnova za kasniji razvoj konusnih oblika.

Dobijeni rezultati pokazuju da je ablacija na zonama koje su kvašene pre ozračavanja, veća u odnosu na onu koja se javlja kod nekvašenih zonu. Dolazi do većeg uklanjanja materijala i većih deformacija ukoliko su parametri lasera takvi da ih izazivaju [260].

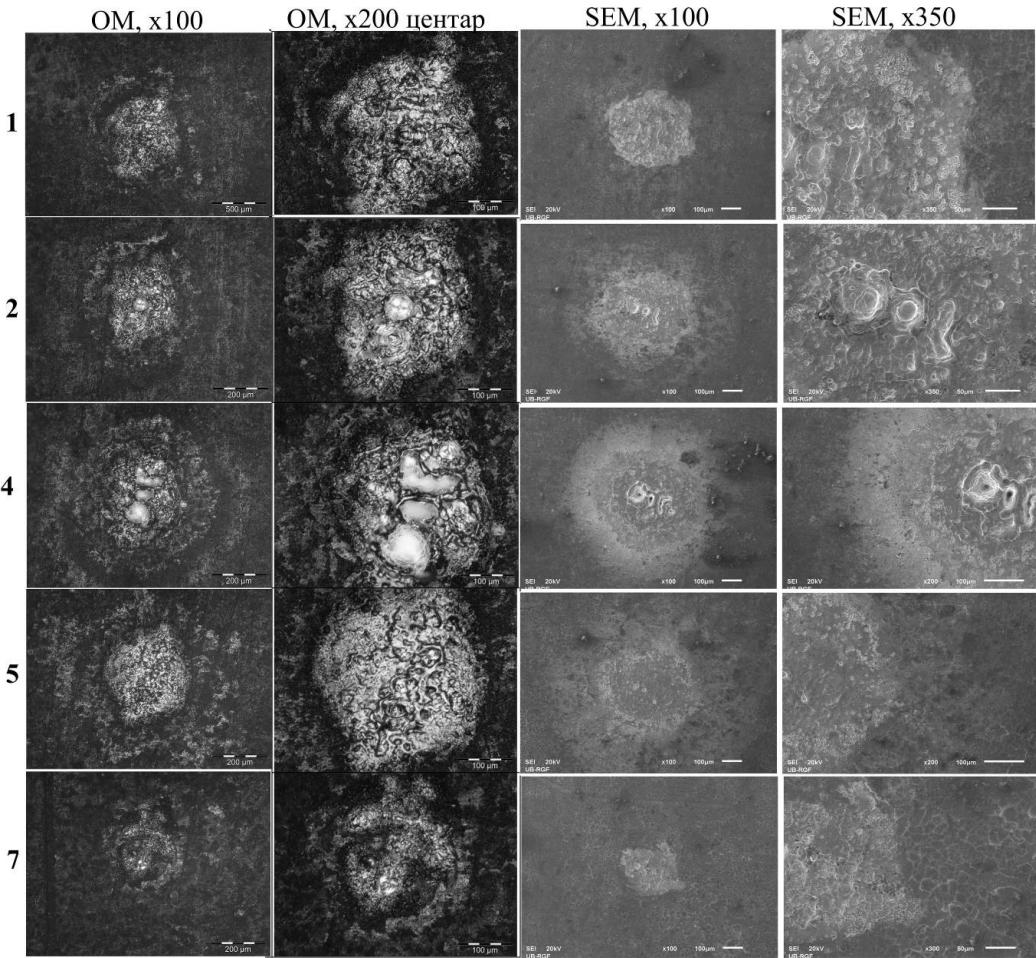
Zone ozračene Nd:YAG II laserom razlikuju se od zona ozračenih Nd:YAG I laserom, jer je različit režim kojim ova dva lasera deluju na površinu. Laser Nd:YAG I deluje režimom površinskog prelaženja (scanning), dok Nd:YAG II laser deluje usmerenim ozračavanjem u jednoj tački. Zbog toga se i nastale promene na površini razlikuju [261]. Zone ozračene Nd:YAG II laserom prestavljaju kratere različite površine i dubine u zavisnosti od primenjenih parametara lasera.



Slika 10.4 SEM snimci zona na pločici od mesinga, ozračeni Nd:YAG I



Slika 10.5 SEM snimci zona na uzorku mesinga, Nd:YAG I laser, $\lambda=532$ i 355 nm,



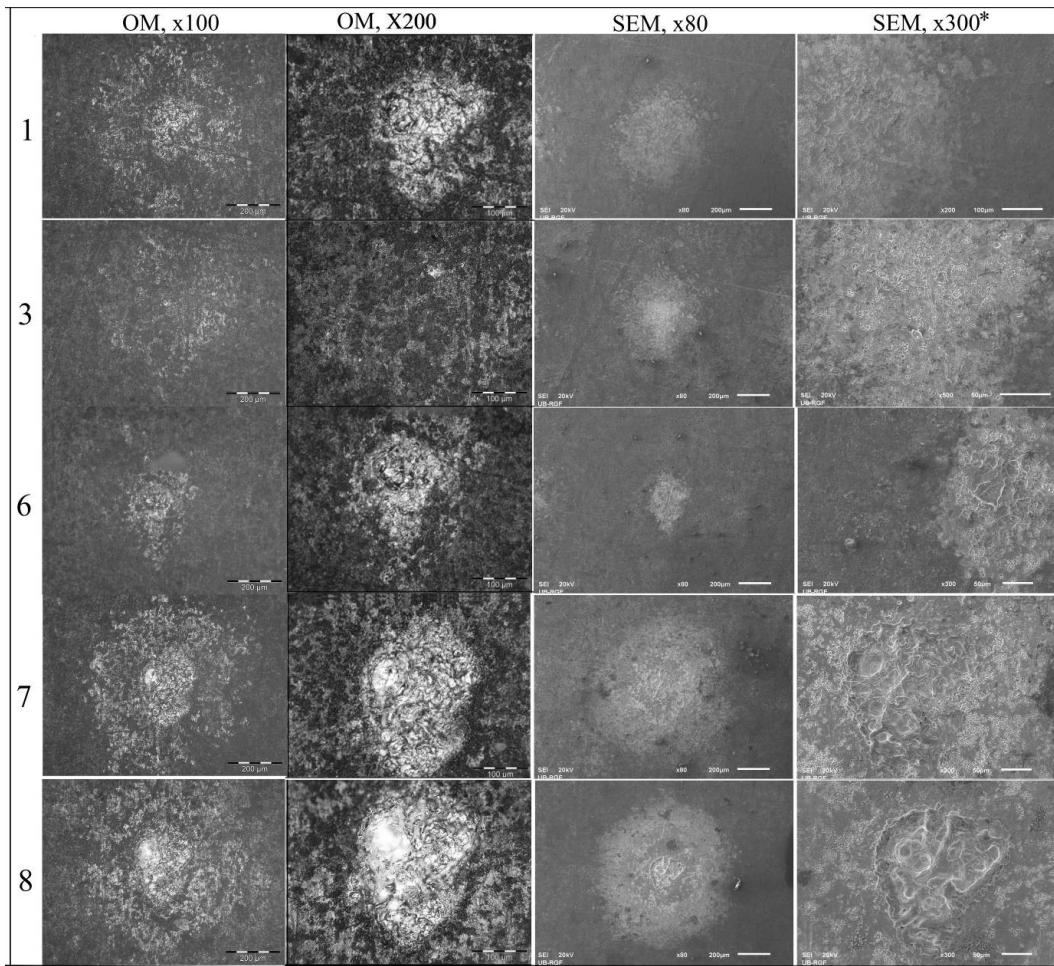
Slika 10.6 OM i SEM snimci zona 1-5 na uzorku pločice od mesinga nakon ozračavanja Nd:YAG II laserom $\lambda=1064$ nm, u centru i na periferiji zone

Analiza optičkim i SEM mikroskopom zona ozračenih laserskim snopom talasne dužine 1064 nm, pokazuje da se prečnik nastalih zona razlikuje od zone do zone (sl.10.6). On se povećava sa povećanjem broja impulsa (zone 1, 2 i 4, sl.10.6). Prečnici zona su između 700-800 μm . Na zonama se vidi postepeno prelivanje boja od centra ka periferiji u obliku kružnih talasa. Centralna žuta prelazi u crvenastu, plavu, pa u svetlo braon. Kako boja mesinga zavisi od udela Zn u leguri, to ukazuje da je u zoni ozračavanja došlo do hemijskih promena osnovnog materijala usled isparavanja Zn. Ovo je posledica promene u dielektričnim funkcijama koje se javljaju sa razlikama u sastavu i kristalnoj strukturi kod različitih legura [262]. Pored toga promena boje može nastati i usled različitih morfoloških promena na površini materijala, kao što je opisano u [263]. Zone se sastoje iz centralnog i perifernog dela. U centru zona 1, 2 i 4 na koje je delovano energijom od 10 mJ, a sa različitim brojem impulsa, vidi se topljenje materijala na površini. Pri povećanju broja impulsa formira se krater u samom centru zone. Na perifernim delovima zone uklonjen je sloj nečistoće. U zoni 5 je delovano sa istim brojem

impulsa kao i u zoni 2, ali sa većom energijom (20 mJ). U ovom slučaju materijal na površini se topi, ali nema formiranja kratera. Pri delovanju laserskim snopom manje energije (2 mJ) i 10 impulsu (zona 7, sl.10.6) dolazi do blagog topljenja centralnog dela zone, tako da se ovaj deo jedva razlikuje od periferije zone. Pri tome uklonjen je sloj nečistoće u potpunosti.

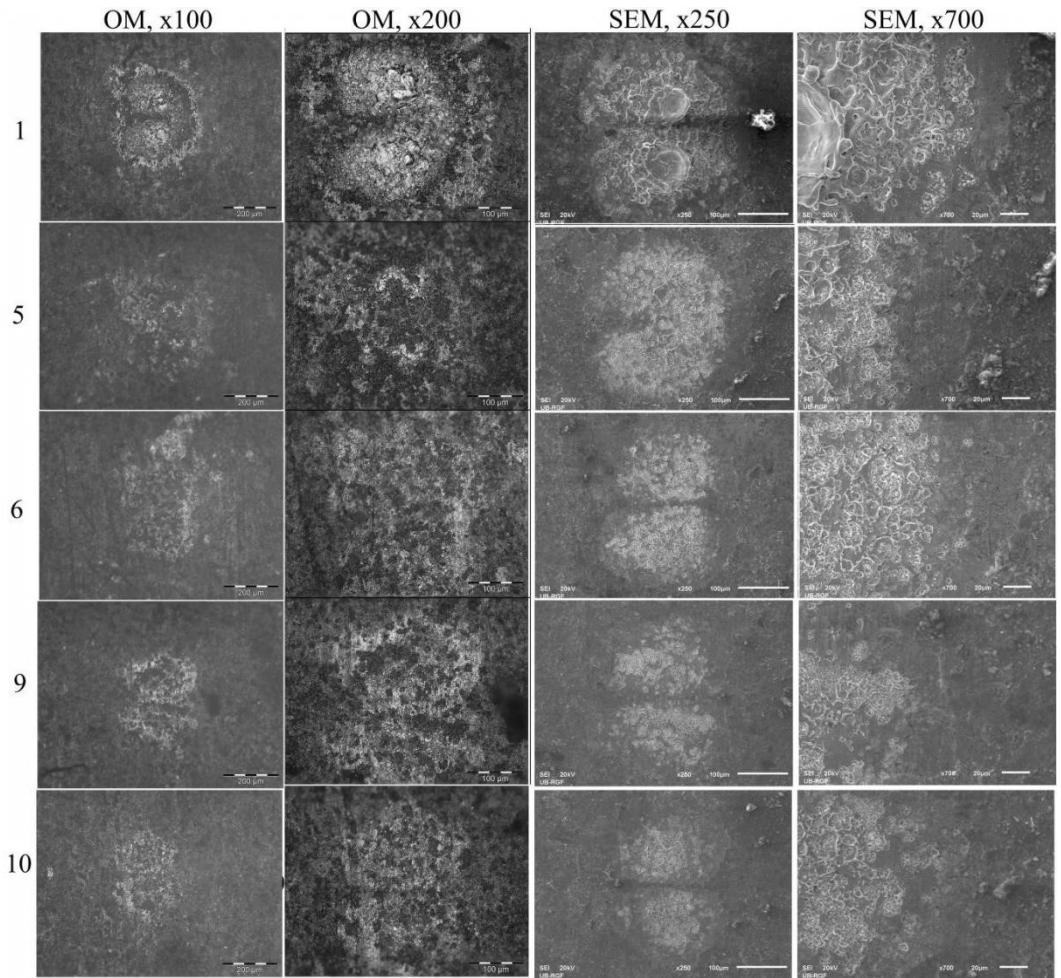
Analiza optičkim i SEM mikroskopom na zonama ozračenim Nd:YAG II laserom talasnom dužinom $\lambda=532$ nm, slika 10.7, pokazuje da su zone delovanja različitih prečnika. I u ovom slučaju zone su takve da se formiraju prstenovi različitih boja, od centra ka periferiji, mada su ovi prstenovi manje izraženi i njihove boje su manjeg intenziteta od prstenova nastalih u slučaju kada je na površinu delovano snopom talasne dužine $\lambda=1064$ nm. I ovde dolazi do isparavanja Zn i promene hemijskog sastava površine materijala. Nakon delovanja jednog impulsa laserskim snopom energije 10,2 mJ uklanja se površinski sloj i blago topi centralni deo zone (zona 3, sl.10.7) prečnika oko $550\text{ }\mu\text{m}$. U ovoj zoni se vidi početak formiranja obojenih prstenova, što ukazuje na to da je toplotni efekat mali. Nakon delovanja 10 impulsu (zona 1, sl.10.7) dolazi do topljenja centra zone. Prečnik zone je približno isti kao i pri delovanju 1 impulsa. Istopljeni materijal očvršćava i nastaju oblici koji mogu biti rezultat izbacivanja jonizovanog materijala ili udarnog efekta koji je posledica brzog širenja plazme. Kada se ova zona uporedi sa zonom 1 ozračavanom istim parametrima laserskog snopa, ali $\lambda=1064$ nm, uočava se da je efekat delovanja laserskog snopa veće talasne dužine intenzivniji. S obzirom na to da je koeficijent apsorpcije mesinga veći za vidljivu svetlost (532 nm) nego za svetlost bliske infracrvene oblasti spektra [256], dobijeni rezultati ukazuju da je koeficijent apsorpcije naslaga veći za infracrvenu svetlost, apsorbovana je veća energija, koja se dalje prenela na osnovni materijal. Zona nastala delovanjem 10 impulsu, ali sa energijom laserskog snopa od 2 mJ (zona 6 sl.10.7) ima manji prečnik (oko $250\text{ }\mu\text{m}$) od zona 1 i 3. Toplotni efekat je značajan iako je energija snopa mala. Dolazi do topljenja centra zone i naknadnog očvršćavanja materijala. Prstenovi oko zone nisu jasno formirani. To može biti posledica povećane, selektivne apsorpcije i prisustva određenih defekata u materijalu, koji su onemogućili širenje topote. Delovanjem energije 10,2 mJ i povećanjem broja impulsu na 20 i 40, povećava se prečnik zone (zone 7 i 8, sl.10.7). U centru zona su vidljivi oblici koji su početak obrazovanja kratera - mala udubljenja sa izdignutim ivicama. Oko zona se obrazuju obojeni prstenovi koji nisu jasno definisani. Zona 7 je ozračavana istim parametrima lasera kao i zona 2 u seriji ozračavanoj $\lambda=1064$ nm. Veće zone topljenja materijala nastaju kod delovanja talasne dužine u oblasti infracrvene svetlosti, što je i za očekivati, jer oksidni sloj i nečistoće imaju veći koeficijent apsorpcije svetlosti za ovu talasnu dužinu. U toku ozračavanja sa povećanim brojem impulsu, u trenutku kada se nečistoće otklone i ostane čista površina, dolazi do veće apsorpciju energije za talasnu dužinu u vidljivom delu i javlja se topljenje metala.

OM i SEM snimci zona ozračavanih Er:Glass laserom predstavljeni su na slici 10.8. Zone su u obliku "zrna kafe", jer laser radi u transverzalnom modu TEM_{01} . Na zoni 1 (zona 1, sl. 10.8) koja je ozračavana energijom 8,1 mJ i sa 11 impulsu, došlo je do formiranja obojenih prstenova okolo zone. Prečnik zone je oko $400\text{ }\mu\text{m}$. U centru je materijal istopljen i nastali su krateri male dubine, sa ispuštenim ivicama. Na samoj periferiji zone uklonjen je sloj nečistoće i nema oštećenja osnovnog materijala.



Slika 10.7 OM i SEM snimci zona 1-8 na uzorku pločice od mesinga nakon ozračavanja Nd:YAG II laserom $\lambda = 532$ nm

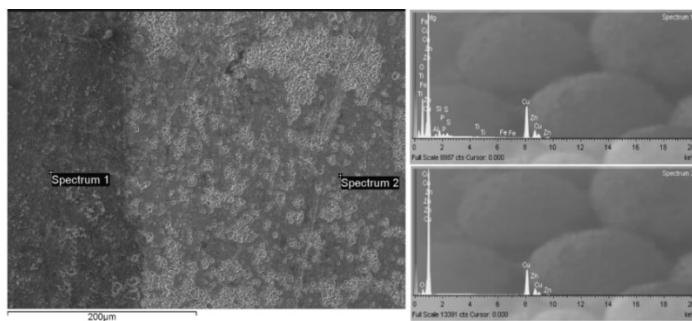
Prilikom delovanja istom energijom, ali sa jednim impulsom (zona 5, sl. 10.8), materijal u centru zone je blago istopljen ali nema formiranja kratera. Prečnik zone je ostao isti. Na periferiji zone je uklonjen oksidni sloj bez oštećivanja površine materijala pločice. Nema formiranja jasnih obojenih prstenova oko zone, već mestimičnih promena boje. Kada je na površinu delovano jednim impulsom, ali manjom energijom (zona 6, sl. 10.8) nastala je zona manjeg prečnika (oko $320\text{ }\mu\text{m}$). Površinski materijal u centru zone je blago istopljen. Nema obojenih prstenova oko zone, što ukazuje na to, da nema hemijskih promena na površini metala. Zone 9 i 10 (sl. 10.8) ozračene su jednim impulsom, energijama 4,7 i 2,0 mJ respektivno. Prečnik zona se smanjuje do oko $250\text{ }\mu\text{m}$. Vidljivo je uklanjanje sloja nečistoća i površinsko oštećenje površine metala. Nejasni obojeni prstenovi su nastali oko zona.



Slika 10.8 OM i SEM snimci zona 1, 5, 6, 9 i 10 na uzorku pločice od mesinga nakon ozračavanja Er:Glass laserom[260]

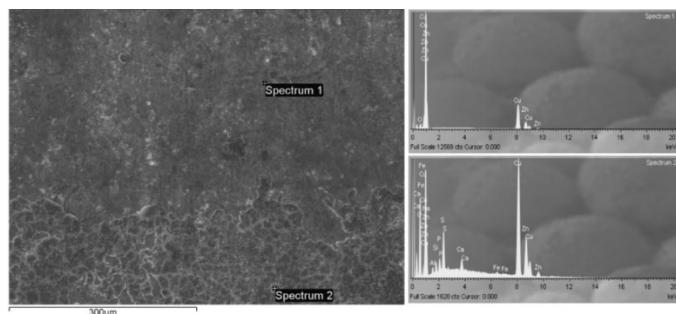
10.2.2 EDX analiza

Rezultati mikrohemijiske analize uzorka pločice od mesinga sprovedeni su na neozračanim površinama pločice, kao i unutar tretiranih zona. EDX analiza zone 6 na pločici od mesinga, koja je ozračena Nd:YAG I laserom, data je na slici 10.9. Na slici su predstavljeni SEM snimak granice zone sa označenim mestima EDX analize i dobijeni spektri. Kvantitativni rezultati merenja za ispitivane zone ozračene Nd:YAG I laserom predstavljeni su u Tabela 10.4. Spektar 1 pokazuje da su u oksidnom sloju na površini pločice prisutno oksidi Mg, Al, Si, P, S, Ti, Fe, Cu i Zn. Analiza spektra 2 pokazuje da je delovanjem laserskog snopa potpuno uklonjen sloj nečistoća i da je pločica po sastavu mesing. Prisustvo kiseonika ukazuje na to da je prilikom delovanja laserskog snopa, došlo do fototermičkog i fotohemijiskog procesa. Cu i Zn reaguju sa prisutnim kiseonikom u vodi i vazduhu, pri čemu nastaju Cu₂O i ZnO [264]:



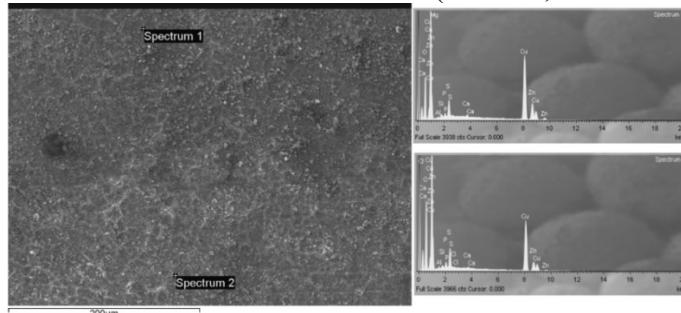
Slika 10.9 EDX analiza, zona 6 na pločici od mesinga ozračena Nd:YAG I laserom

U zoni 9 su gotovo u istoj meri prisutni oksidi koji su prepoznati u zoni 6. Spektar 1 koji je analiziran unutar zone, pokazuje da je u potpunosti uklonjen sloj nečistoća i da je prisutan čist materijal (sl. 10.10).

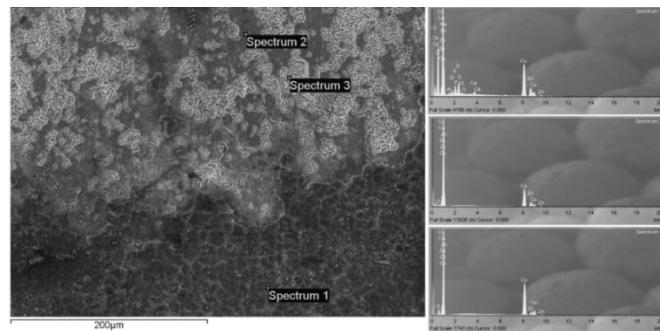


Slika 10.10 EDX analiza, zona 9 ozračena Nd:YAG I laserom

Poređenjem spektara 1 i 2 EDX analize, snimljenih unutar i van zone 22 respektivno (sl. 10.11 i tabela 10.4), vidi se su ovi spektri gotovo isti. Zona 22 je nakon kvašenja ozračavana snopom talasne dužine $\lambda=532$ nm, energijom 300 mJ i sa 3 impulsima, što ukazuje da ovi parametri nisu bili dovoljni za uklanjanje površinskog oksidnog sloja. Povećanjem broja impulsa na 10, uklonjen je oksidni sloj i nastala su oštećenja površine metala, što je potvrđeno i EDX analizom u zoni 23 (sl. 10.12, tabela 10.4).



Slika 10.11 EDX analiza, zona 22 ozračena Nd:YAG I laserom

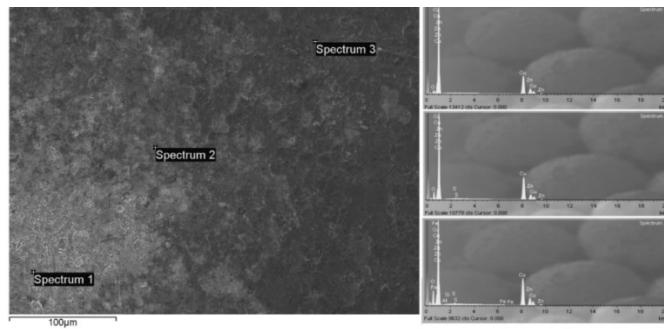


Slika 10.12 EDX analiza, zona 23, pločica od mesinga ozračena Nd:YAG I laserom

EDX analiza zona 3 i 8 ozračenih Nd:YAG II laserom $\lambda = 532$ nm (sl. 10.13 i sl. 10.14, tabela 10.5), pokazala je, da je u oba slučaja oksidni sloj uklonjen u centru mete. Zone su ozračavane istom energijom od 10,2 mJ, ali različitim brojem impulsa. Delovanje 1 impulsa u zoni 3 (sl. 10.13) izazvalo je uklanjanje sloja nečistoća: spektar 1 snimljen u centru zone pokazuje sastav osnovnog materijala (Cu i Zn) i odsustvo drugih elemenata. Spektar 2 je snimljen na prelazu zone, gde se pored osnovnih elemenata vidi i prisustvo S, dok spektar 3 prikazuje prisustvo oksida Al, Si, S i Fe. Spektar 4 snimljen van zone 8, predstavljen na slici 10.14 i u tabeli 10.5 pored osnovnih elemenata, pokazuje prisustvo oksida Mg, Al, Si, P, S, Ca i Fe kao i prisustvo Cl. Na periferiji zone (spektar 3) vidi se prisustvo Na i S, što znači, da oksidni sloj nije u potpunosti uklonjen. Spektri 1 i 2 su snimljeni u centru zone i prikazuju prisustvo samo konstitutivnih elemenata Cu i Zn [260].

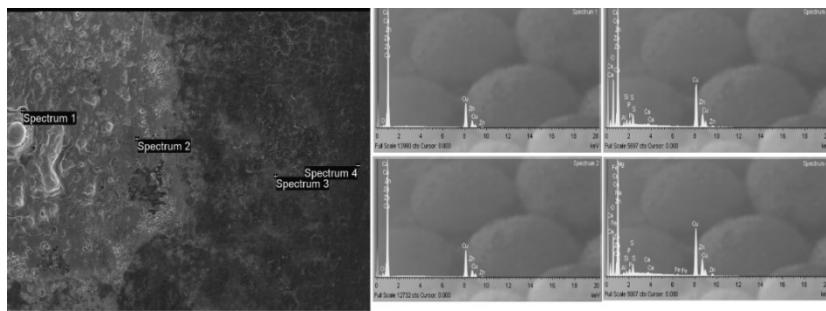
Tabela 10.4 Maseni udeli elemenata u %, zone 6, 9, 17, 22 i 23 na pločici od mesinga ozračene Nd:YAG I laserom

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ti	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn
Zona 6													
1	22,94		0,35	1,09	1,98	0,92	0,96	0,27			0,37	54,57	16,55
2	5,33											71,52	23,15
Zona 9													
1	5,23											68,79	25,98
2	14,46	1,28		0,79	0,89	1,29	3,42			1,02	0,35	54,07	22,44
Zona 22													
1	15,51		0,31	0,31	0,46	0,68	3,01			0,41		60,41	18,88
2	26,36			0,51	0,49	1,27	3,87		0,36	0,39		54,36	12,38
Zona 23													
1	25,28	2,11		0,56	0,88	2,57	3,04		0,42	0,84		48,93	15,38
2	1,82											74,25	23,94
3	5,32											84,6	10,08



Slika 10.13 EDX analiza, zona 3, ozračena Nd:YAG II laserom $\lambda= 532$ nm

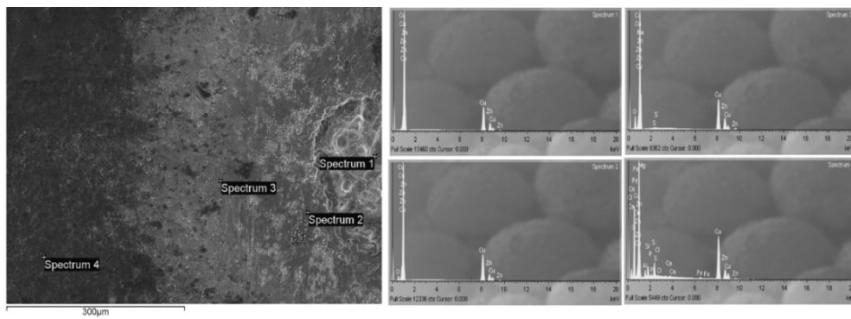
EDX analiza zona 2 i 7 ozračenih Nd:YAG II laserom $\lambda= 1064$ nm (slike 10.13 i 10.14 i tabela 10.6). Parametri lasera primjenjeni u zoni 7, koja je ozračavana manjom energijom i manjim brojem impulsa u odnosu na zonu 2, bili su dovoljni za potpuno uklanjanje sloja nečistoća, bez oštećivanja osnovnog materijala. Spektar 1 (sl. 10.16, tabela 10.6) u zoni 7 pokazuje prisustvo samo Cu i Zn, dok su u spektru 2 vidljivi oksidi Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Cu, Zn.



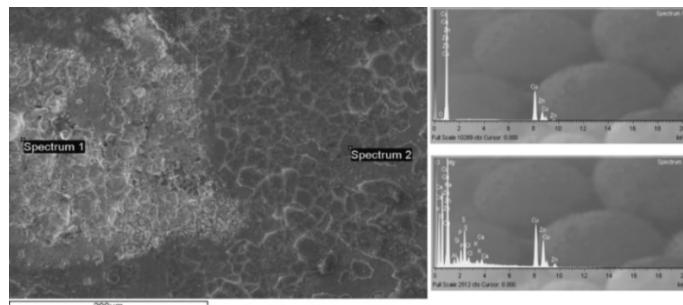
Slika 10.14 EDX analiza, zona 8 na pločici od mesinga ozračena Nd:YAG II laserom $\lambda= 532$ nm

Tabela 10.5 Maseni udeli elemenata u %, zona 3 i 8, Nd:YAG II laser, $\lambda=532$ nm

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn
Zona 3												
1	4,47										69,47	26,07
2	8,28						0,46				70,61	20,65
3	12,18			0,44	0,29		0,66			0,13	63,72	22,58
Zona 8												
1											70,4	29,6
2	4,29										73	22,7
3	9,32	4,11					0,33				58,48	27,76
4	27,83		0,26	1,83	2,01	0,44	2,8	0,25	0,26	0,57	49,73	14,02



Slika 10.15 EDX analiza, zona 2 na pločici od mesinga ozračena Nd:YAG II laserom $\lambda=1064$ nm

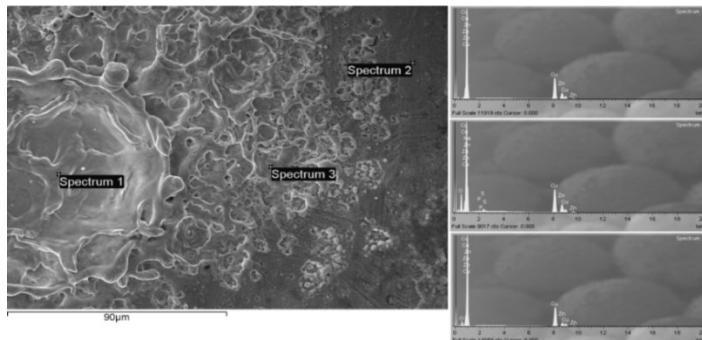


Slika 10.16 EDX analiza, zona 7 na pločici od mesinga ozračena Nd:YAG II laserom $\lambda=1064$ nm

Tabela 10.6 Maseni udeli elemenata u %, zona 2 i 7, mesing, Nd:YAG II laser $\lambda=1064$ nm

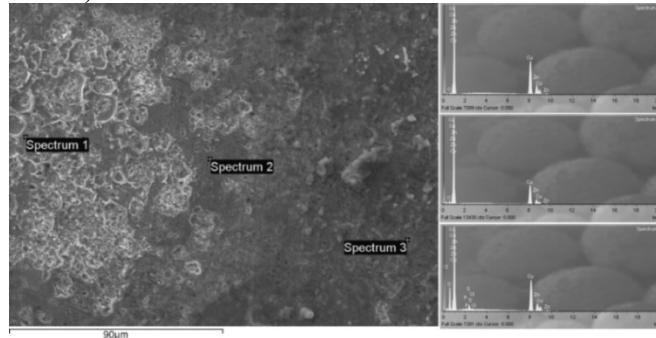
Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Fe	K	Ca	Cu	Zn
Zona 2													
1	2,2											71,99	25,81
2	3,28											72,47	24,24
3	20,37			0,96	1,02	1,09	2,28			0,39	52,99	20,9	
4	16,3	2,1	0,17	0,4	0,5	1	1,93		0,27		0,28	52,74	24,3
Zona 7													
1	1,65											72,8	25,54
2	23,46	2,97	0,25	0,85	0,95	2,27	4,76	0,93		0,46	0,83	34,84	27,42

EDX analiza zone 1, koja je ozračena Er:Glass laserom, pokazala je, da je u centralnom delu mete, nakon delovanja 11 impulsa, uklonjen sloj nečistoće i otkriven osnovni materijal (spektar 1, slika 7.15 i tabela 7.7). Vidi se da i na periferiji zone nema sloja nečistoća (spektar 3, slika 7.15 i tabela 7.7). Spektar 2 daje sastav oksidnog sloja u okolini zone.



Slika 10.17 EDX analiza, zona 1 na pločici od mesinga ozračena Er:Glass laserom

EDX analiza zone 10, koja je ozračena Er:Glass laserom, predstavljena je na slici 7.16 i u tabeli 7.7. U centru zone (spektar 1) uklonjen je sloj nečistoća, kao i na periferiji zone (spektar 2). Na neočišćenoj površini vidljivo je prisustvo oksida P, S, Cu i Zn kao i prisustvo Cl (spektar 3).



Slika 10.18 EDX analiza, zona 10 na pločici od mesinga ozračena Er:Glass laserom

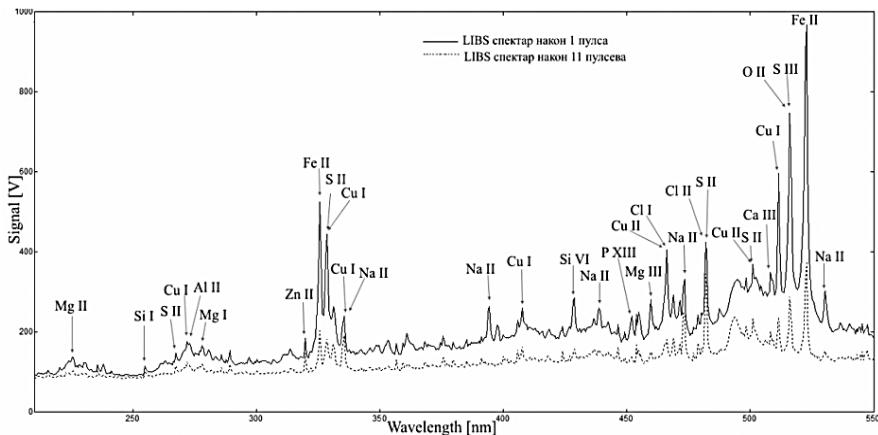
Tabela 10.7 Maseni udeli elemenata u %, zona 1 i 10 na pločici od mesinga ozračene Er:Glass laserom

Spektar	O	Na	Cl	P	S	Cu	Zn
Zona 1							
1						74,24	25,76
2	14,87	3,53		0,42	0,96	55,63	24,59
3	5,66					76,83	17,51
Zona 10							
1	1,26					75,94	22,8
2	3,7					73,77	22,53
3	16,83		0,27	0,39	1,69	62,78	18,04

EDX analizom je takođe pokazano i da je sastav sloja nečistoće na površini metala neravnomeren, jer se oko zona nalaze različiti oksidi elemenata u različitim kombinacijama i odnosima.

10.2.3 LIBS analiza

LIBS metodom sprovedena je kvalitativna analiza ispitivane pločice od mesinga. LIBS analiza je potvrdila prisustvo elemenata otkrivenih EDX analizom. Na slici 10.19 dato je poređenje spektara dobijenih nakon delovanja jednog i 11 impulsa u zoni 1 ozračavanoj Er:Glass laserom. Analiza pokazuje da pikovi elemenata Cu i Zn nisu oslabili nakon delovanja 11 impulsa. To su pik Zn II na 319,71 nm i pik Cu I na 328,50 nm. Pikovi ostalih elemenata manje-više opadaju ili nestaju na spektru koji pripada ozračavanju zone sa 11 impulsima. To ukazuje na to da su ovi elementi isparili u sloju nečistoća kome pripadaju usled delovanja laserskog snopa. Pik 481,96 nm koji pripada S II je posle delovanja 11 impulsa ostao istog intenziteta, kao i pri delovanju jednog impulsa. Ovo je slučaj i sa pikom Na II na 473,37 nm. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima EDX analize koja je pokazala prisustvo Na i S u okolini zone 1.



Slika 10.19 Poređenje rezultata LIBS analize, zona 1, Er:Glass laser, za 1 i 11 pulseva

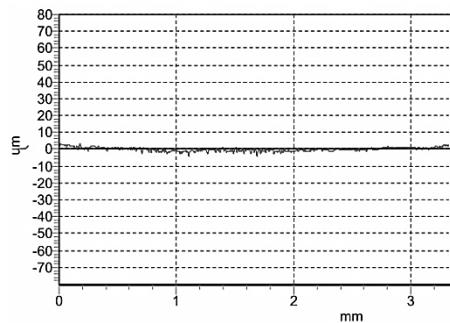
10.2.4 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona profilometrijom

Metodom profilometrije ispitivane su topografske, odnosno mikrogeometrijske promene na površini zona ozračenih Nd:YAG I laserom. Ove promene su ispitivane određivanjem parametara hrapavosti: srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra i srednje visine neravnina Rz koji definišu osnovne kriterijume hrapavosti. Profil neozračene površine pločice dat je na slici 10.20. Rezultati ispitivanja hrapavosti na zonama 1, 9, 17, 23, 24 i 25 ozračenim Nd:YAG I laserom na uzorku pločice od mesinga su prikazani na slici 10.21. Vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra i srednje visine neravnina Rz na ovim zonama dati su u tabeli 10.8.

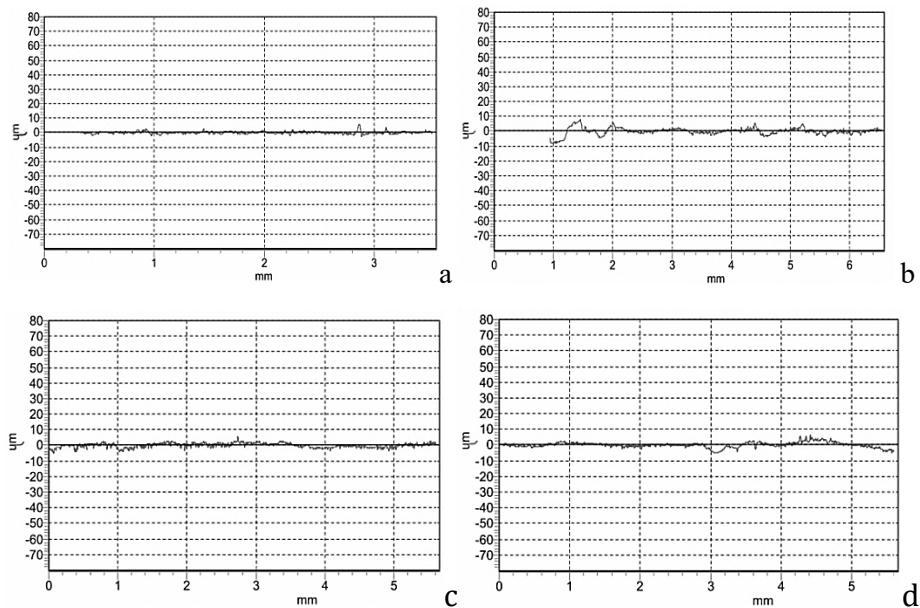
Sa grafika se vidi da je kvašenje površine pre delovanja lasera dovelo do povećanja hrapavosti površine u odnosu na površinu ozračenu istim parametrima lasera bez prethodnog kvašenja (zone 1 i 9, slika 10.21). Kvašenje površine predmeta pre čišćenja smanjuje prag ablacije naslaga na površini. Ovo daje mogućnost primene manje fluenze i kao posledice toga, smanjenje termičkih i mehaničkih efekata koje izazivaju pulsevi laserskog zračenja. Međutim, pri procesu čišćenja potrebno je naneti odgovarajuću

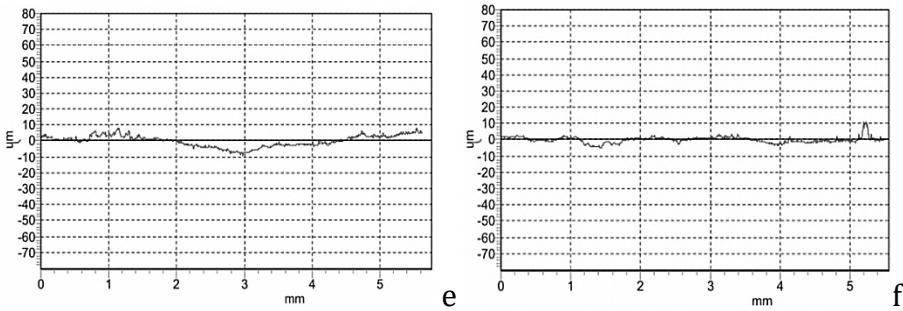
debljinu sloja tečnosti i delovati odgovarajućom fluencem laserskog snopa. Ukoliko je sloj tečnosti suviše debeo, može doći do kavitacije, pri čemu nastali mehurići izazivaju visok udarni pritisak koji može oštetiti tretiranu površinu [265].

Vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila R_a i srednje visine neravnina R_z na zonama ozračenim Nd:YAG I laserom, na posmatranom uzorku, predstavljeni su u tabeli 10.8 i slici 10.22. Poređenjem vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila R_a za zone 9 i 1 koje su ozračene istim parametrima lasera, s razlikom što je zona 9 nakvašena pre ozračavanja, uočava se da je R_a zone 9 veće od zone 1, što se može pripisati neodgovarajućoj debljini sloja vode koji je nanesen na površinu, čime je prouzrokovana kavitacija. Međutim, ove pojave nema kod poređenja zona 8 i 15.



Slika 10.20 Profili neozračene površine na ispitivanom uzorku pločice od mesinga





Slika 10.21 Profili zona a) 1, b) 9, c) 17, d) 23, e) 24 i f) 25 na ispitivanom uzorku pločice od mesinga [260]

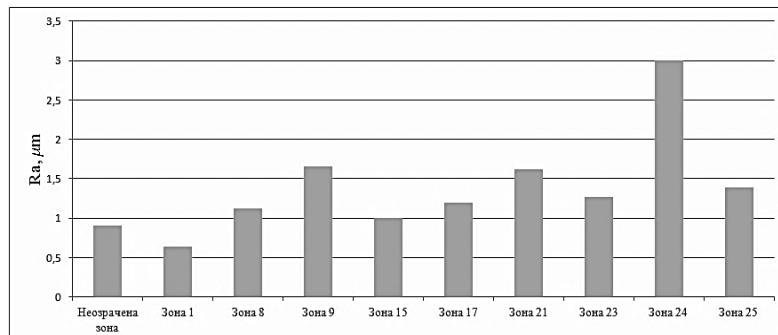
Zona 15 koja je ozračavana istim parametrima lasera kao i zona 8, sa razlikom da je prethodno nakvašena, ima manju vrednost Ra profila od zone 8, što znači da je sloj vode umanjio termičke i mehaničke efekte nastale usled delovanja laserskog snopa. Sloj vode je nanošen proizvoljno bez mogućnosti kontrolisanja njegove debljine, te se pretopostavlja da su ove razlike u poređenju dva para zona posledica toga. Zona 17, koja je ozračavana istim parametrima laserskog snopa i uslovima kao i zona 8, samo sa većom energijom, ima malo veću hrapavost površine od zone 8. Ova razlika je vidljiva i sa snimaka dobijenih SEM analizom (sl. 10.4). U oba slučaja je uklonjen sloj nečistoća i nastala su oštećenja na površini podloge. U zoni 17 ova oštećenja su veća usled delovanja veće energije.

Zone 21 i 23, koje su ozračavane manjom talasnom dužinom (532 nm) imaju veće vrednosti Ra u odnosu na zone ozračavane pod istim uslovima pri talasnoj dužini od 1064 nm (zone 8 i 15 respektivno). Ovo povećanje hrapavosti se može objasniti većom apsorpcijom laserske svetlosti manje talasne dužine od strane mesinga [266]. I u ovom slučaju, kao kod zona 8 i 15, manja je hrapavost na zoni 23, koja je kvašena pre ozračavanja, što znači da je sloj vode uticao na smanjenje efekata delovanja lasera. To je vidljivo i posmaranjem rezultata SEM analize (sl. 10.5). Hrapavost zona ozračenih $\lambda = 355$ nm (zone 24 i 25) su veće od ostalih zona. Zona 25, koja je kvašena pre čišćenja, ima manju hrapavost od zone 24 koja je ozračena istim parametrima lasera kao i zona 25, ali bez prethodnog kvašenja

Tabela 10.8 Ra i Rz na zonama ozračenim Nd:YAG I laserom

Zona	Ra, μm	Rz, μm
Neozračena zona	0,905	7,079
Zona 1	0,643	5,464
Zona 8	1,127	5,933
Zona 9	1,652	11,6
Zona 15	1,005	5,059
Zona 17	1,191	7,706
Zona 18	0,982	5,44
Zona 21	1,62	9,333
Zona 23	1,274	8,079
Zona 24	2,999	10,13
Zona 25	1,391	9,67

Značajno povećanje hrapavosti površine izmereno je pri maloj fluenci lasera, ali i pri veoma velikoj fluenci. Velika fluenca izaziva veliku energiju impulsa koji dovodi do ablacija materijala, a mala fluenca ostavlja tragove neodstranjene nečistoće.



Slika 10.22 Poređenje vrednosti R_a neozračene površine i zona tretiranih laserom

10.2.5 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom merenjem tvrdoće

Merenje mikrotvrdoće površine pre i posle ozračavanja laserskim snopom ukazuje na mikrostrukturne promene koje eventualno nastaju na površini. Mikrotvrdoća je merena metodom po Vickers-u. Dobijene vrednosti su srednje vrednosti od po sedam merenja na svakoj zoni i date su na slici 10.23 i u tabeli 10.9. Tvrdoća neozračene površine iznosi 110,5 HV. U zonama 8, 9, 15 i 17 tvrdoća monotono raste u odnosu na neozračenu površinu, sa povećanjem energije i broja impulsa. Ovo se može pripisati promenama koje nastaju u rešetki materijala usled delovanja laserskog snopa udruženim sa promenama u kristalnoj strukturi i toplotnim naprezanjima do kojih dolazi u materijalu [267]. U zoni 8 ozračenoj energijom 300 mJ i sa 200 impulsima, tvrdoća je povećana za oko 3,5 % u odnosu na neozračenu površinu. U zoni 15, ozračenoj istim parametrima lasera kao kod zone 8, ali koja je kvašena pre ozračavanja, takođe je povećana tvrdoća. Ovaj porast je oko 6,6 % u odnosu na neozračenu površinu i veći je od porasta koji je nastao u zoni 8. Najveći porast (16,7 %) tvrdoće nastao je u zoni 17, koja je ozračavana najvećom energijom (800 mJ).

Povećanje tvrdoće je posledica brzog topljenja površine i nakon toga brzog hlađenja. Usled toga dolazi do plastičnih deformacija u mikrostrukturi i nastaju fina zrna kao i neravnotežne mikrostrukture koje se trenutno vezuju za podlogu. Smanjenjem veličine zrna i povećanjem gustine dislokacija mikrotvrdoća raste [267]. Kako se zona sastoji od centralnog dela i periferije, u literaturi se sreću rezultati, da se tvrdoće u ovim dvema podzonama razlikuju, odnosno, najveća je tvrdoća u centru zone, ona opada sa rastojanjem od centra i najmanja je na prelazu između zone topljenja i zone u kojoj je došlo samo do fazne promene, gde ponovo počinje da raste [268-271]. U zoni 9 koja je ozračena manjom energijom i manjim brojem impulsa od zone 8, ali je kvašena pre ozračavanja, tvrdoća je povećana za 4,9 % u odnosu na neozračenu zonu. To potvrđuje zaključak, da je ablacija ispod nakvašene površine bila intenzivnija. Posmatranjem promena tvrdoće u zonama nastalim delovanjem laserskog snopa talasne dužine 532 nm, vidi se da se i u ovom slučaju tvrdoća povećala (zone 21 i 23, tabela 10.9, slika 10.23). Ove dve zone ozračavane su istim parametrima lasera, sa razlikom što je zona 23 kvašena

pre ozračavanja. I ovde je, kao u slučaju zona ozračenih $\lambda = 1064$ nm, veća tvrdoća u zoni koja je kvašena iz razloga opisanih u tom slučaju. Poređenjem zona 15 i 23 koje su ozračavane istim parametrima lasera samo različitim talasnim dužinama, vidi se da su vrednosti tvrdoće u ovim zonama približno jednake. Kod zona ozračenih $\lambda = 355$ nm (zone 24 i 25, tabela 10.9 i slika 10.23) tvrdoća je manja u odnosu na neozračenu površinu. Zona 24 je pokazivala izrazitu hrapavost, jer je u ovoj zoni prisutno delimično odstranjivanje sloja nečistoće. Ovo može biti posledica manje energije kojom je delovano na površinu, ili male talasne dužine. Takođe, ovo može biti i posledica toga što je mehanizam pri delovanju talasnih dužina 1064 i 532 nm takav, da do ablacija dolazi usled delovanja oblaka plazme, a pri delovanju 355 nm direktnom interakcijom snopa sa površinom materijala.

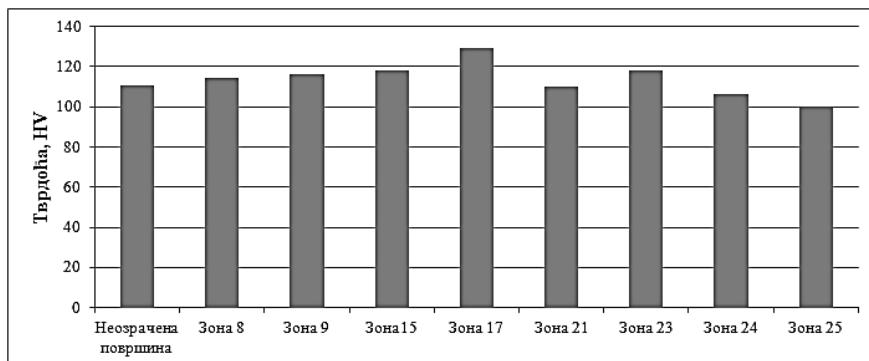
Tabela 10.9 Rezultati merenja mikrotvrdoće uzorka pločice od mesinga

Zona	neozračena	8	9	15	17	21	23	24	3	25
Mikrotvrdoća po Vickers-y, HV	110,5	114,26	116,01	117,84	128,98	110,3	118,14	106,3	100,25	

Tvrdoća površine je inverzno proporcionalna brzini obrade površine (brzini pomeranja laserskog snopa) i veličini fluenci laserskog spota (površini poprečnog preseka laserskog snopa), gde ona raste sa opadanjem brzine pomeranja laserskog snopa i opadanjem površine fluence laserskog spota. [271]

Tvrdoća raste i sa porastom broja impulsa kojima se deluje na površinu, što može biti posledica porasta plastičnih deformacija na površini uzorka.

Kod merenja mikrotvrdoće neozračene površine i ozračenih zona, korišćeno je opterećenje 0,49 N.



Slika 10.23 Poređenje vrednosti mikrotvrdoće po Vikersu neozračene površine i zona tretiranih laserom na uzorku pločice od mesinga [260]

10.2.6 Kolorimetrijska ispitivanja

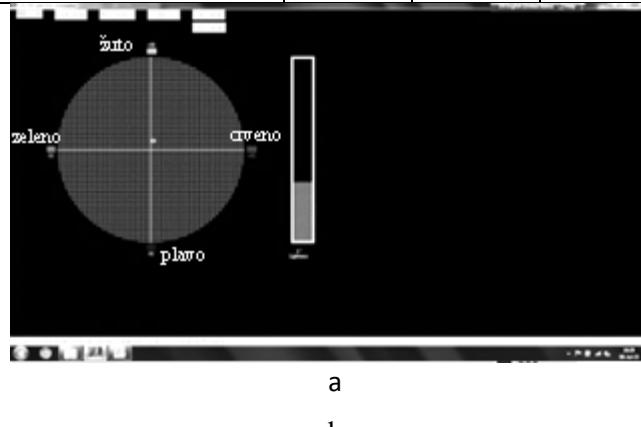
Kolorimetrija je naučna oblast koja se bavi proučavanjem i brojčanim opisom boja, upotreboom raznih mernih uređaja. To je metoda koja može da da informacije o promenama nastalim na površini uzorka, nakon delovanja laserom.

Pločica od mesinga, koja je u izabranim zonama laserski očišćena, ispitana je u laboratorijama Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu. Na slikama 10.24 i u

tabeli 10.10 predstavljeni su dobijeni rezultati za neočišćenu površinu i za zonu 14 (tab. 10.1).

Tabela 10.10 Brojčane vrednosti kolorimetrijskih merenja

Nr	L	a	b
Nečišćena površina- 250 ms	32.1	2.7	8.7
Zona 14- 200 ms	68.5	12.4	38.6



Slika 10.24 Kolorimetrijska ispitivanja, a- neočišćena površina, b- zona 14

10.2.7 Numerička simulacija širenja topline indukovane laserom u uzorku pločice od mesinga

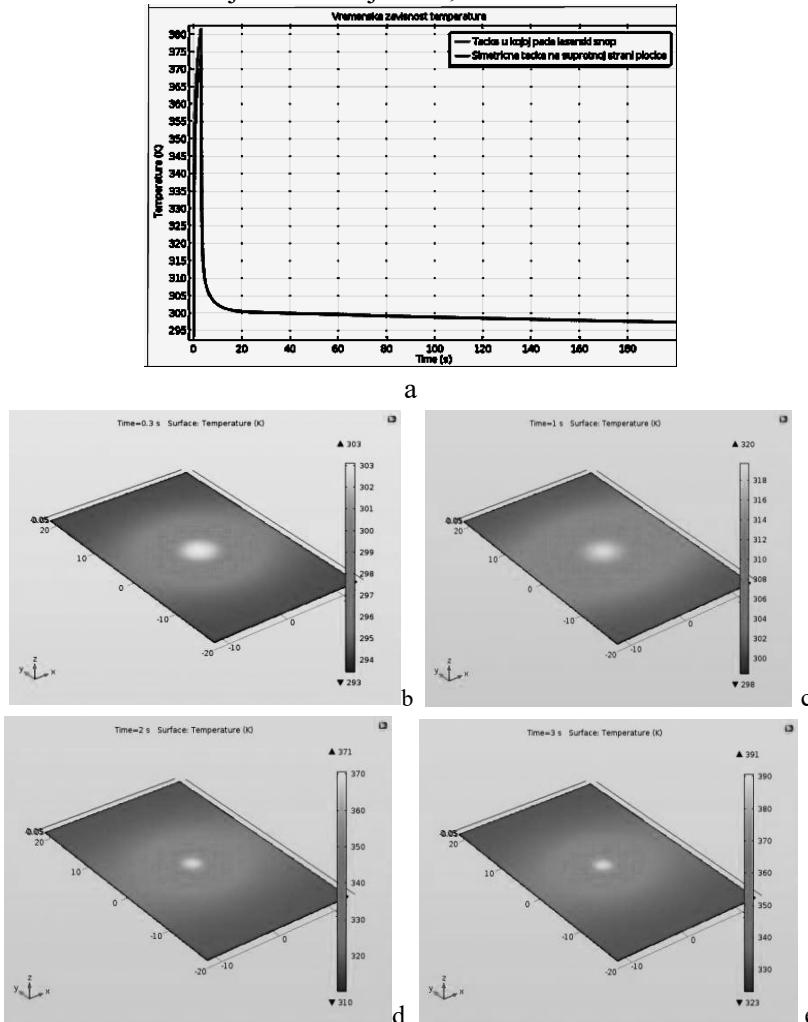
Simulacija širenja topline nastale usled delovanja lasera na pločici od mesinga, izvedena je pomoću COMSOL Multiphysics softverskog paketa. Modelovanje je sprovedeno sa ciljem, da se pomoću modela dođe do saznanja o raspodeli temperature oko zone delovanja laserskog snopa, kao i o maksimalnim temperaturama koje se pri tome dostižu, a na osnovu čega bi se mogle predvideti eventualne promene koje mogu nastati u datim uslovima. Na taj način se mogu približno odrediti optimalni parametri za bezbednu primenu lasera na datom materijalu.

Potvrđivanje numeričkih rezultata sprovedeno je njihovim upoređivanjem sa rezultatima merenja temperature na uzorku metodom infracrvene termografije. Dobar model koji daje rezultate koji su uporedivi sa eksperimentalnim, stvara mogućnost efikasnijeg upravljanja procesom čišćenja predmeta kulturnog nasleđa, na realnim artefaktima, odnosno, brže i jeftinije može da se odredi opseg u kojem se nalaze optimalne vrednosti procesa čišćenja.

U simulaciji je korišćena metoda konačnih elemenata (eng. FEM) i modul Heat Transfer in Solid, tj. modul za transport topline u čvrstim telima. Ovaj modul obuhvata razmenu topline kondukcijom. 3D model prostorne raspodele je simuliran za četvrtaste pločice od mesinga dimenzija 7,5x3x0,05 cm.

Osobine materijala koje su korišćene u modelu, obuhvataju koeficijent apsorpcije, koeficijent refleksije, specifični toplotni kapacitet, kao i koeficijent toplotne

provodljivosti za talasnu dužinu laserskog zračenja u infracrvenoj oblasti (1064 nm). Karakteristike za mesing leguru C2600 su: gustina $\rho=8530 \text{ kg/m}^3$, koeficijent topotne provodljivosti $121,2 \text{ W/mK}$, specifični topotni kapacitet $C_p=377,1 \text{ J/kgK}$, temperatura topljenja $T_t=916 \text{ }^\circ\text{C}$ i koeficijent refleksije $R=0,89$.



Slika 10.25 Numerička simulacija širenja topote u i oko zone delovanja laserskim zračenjem, u vremenu $t=0,3$ (b), 1 (c), 2 (d) i 3 s(e).

Mreža konačnih elemenata sastoji se od 8945 tetraedarskih elemenata i 320 ivičnih elemenata. Modelovan laserski snop je prostornog oblika Gausove krive standardne devijacije.

Prema dostupnoj literaturi [272], smatra se da do površine stigne 10-20 % ukupne energije. Parametri lasera koji su korišćeni u simulaciji: talasna dužina $\lambda= 1064 \text{ nm}$, energija laserskog snopa $E=750 \text{ mJ}$, repeticija 15 Hz , vreme ozračavanja 3 s , trajanje impulsa 8 ns . Simulacija je izvedena 3D modelom prostorne raspodele temperature. Rezultati su predstavljeni na slici 10.25a.

Maksimalna temperatura dobijena numeričkim simulacijama, koja se postiže delovanjem laserskog snopa na pločicu od mesinga je 386 K.

Radi pojednostavljenja procesa modelovanja, koji bi u suprotnom zahtevao mnogo više vremena i mnogo veći kapacitet računara, optimizacija procesa je rađena sa aproksimacijom, da je postojao jedan impuls u trajanju od 3 s, sa srednjom snagom lasera. To je jedan pravougaoni impuls, prostornog oblika Gausove krive, a vremenski jedan impuls trajanja 3 s i snage 750 mJ/(1/15 Hz). Ovakva simulacija je zahtevala manje memorije i manje vremena, a rezultati se u velikoj meri slažu sa simulacijom koja bi koristila više pravougaonih impulsa trajanja 8 ns i periode 1/15 s.

Toplota se ravnomerno širi od centra ozračene zone ka periferiji. Promena temperature u toku ozračavanja u tački u kojoj se dostiže maksimalna temperatura predstavljena je na slici 10.25a. Temperatura raste do maksimalne vrednosti, a zatim opada.

Promena temperature površine mesingane pločice u toku ozračavanja, u tački u kojoj se dostiže maksimalna temperatura, predstavljena je na slici 10.25b-10.25e (numerička simulacija širenja toplice u i oko zone delovanja laserskim zračenjem u vremenu t=0,3(b), 1(c), 2(d) i 3s(e)).

10.2.8 Termografska ispitivanja raspodela temperature

U procesu čišćenja artefakata, poznavanje prostorne i vremenske raspodele temperature procesa je od velikog značaja radi praćenja interakcije laserskog snopa sa materijalom i sprečavanja eventualnih neželjenih posledica ukoliko se dostignu kritične temperature koje dovode do promena na površini materijala. Idealna tehnika za praćenje temperature u realnom vremenu delovanja laserom je infracrvena termografija. S ciljem da se potvrdi njena primenjivost u procesu čišćenja laserom, prostorna i vremenska raspodela temperature na površini pločice od mesinga, snimana je termografskom kamerom tokom njenog ozračavanja laserskim snopom Nd:YAG I lasera, talasne dužine $\lambda=1064$ nm [273].

Termografiranje je vršeno pri atmosferskim uslovima, bez značajnih varijacija tokom eksperimenta kamerom E40, FLIR Systems, čije su tehničke karakteristike opisane u poglavlju 5. Prilikom snimanja, parametri kamere su podešeni ručno: udaljenost od predmeta 1 m, emisivnost 0,98, atmosferska temperatura 20°C, reflektovana temperatura 22°C, relativna vlažnost 50%, transmisivnost 1.

Pojava širenja toplice je snimana sa strane delovanja lasera (prednja strana uzorka) i sa zadnje strane, kao pojedinačni snimak (single shot) i kao video zapis sa frekvencijom od 30 snimaka u sekundi.

Za obradu termograma i prikazivanje rezultata korišćen je softver FLIR ResearchIR. Slike i dijagrami iz programa ResearchIR izvezeni su grafički kao CSV fajlovi. Za povezivanje vrednosti temperature u prostoru koji se posmatra i boja korišćena je "ironbow" paleta boja. Kako bi se pratilo širenje toplice u uzorku korišćeni su alati *cursor* i *temporal plot*.

Eksperimentalna postavka nije omogućavala sinhronizovani rad lasera i kamere, koji bi dao precizno vremensko praćenje pojave interakcije i širenja toplice. Postojeća

postavka omogućava analizu pojave u odnosu na vreme koje pokazuje kamera u trenutku prvog laserskog impulsa, snimak koji je uzet u trenutku uključenja lasera.

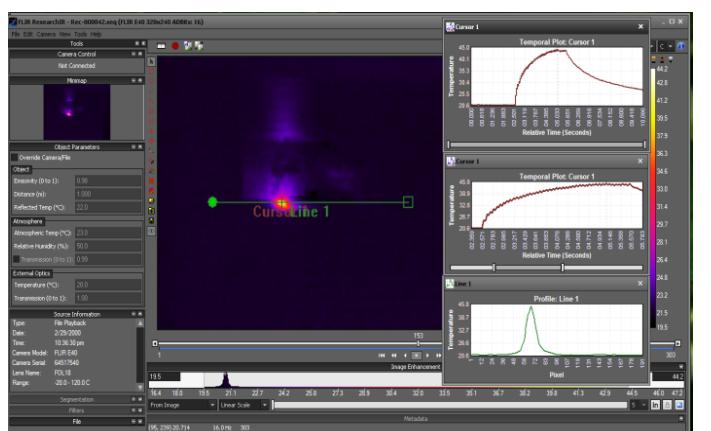
Temperatura koja se razvija u laserskoj plazmi tokom procesa ablacije je reda veličine nekoliko hiljada stepeni i ne može da se snimi sa raspoloživom opremom. Imajući u vidu da je termografija korišćena sa ciljem da se odredi temperatura na osnovnom materijalu uzorka koji se laserski čisti, a ne na sloju koji se odstranjuje, nedostatak sinhronizacije nije uticao na određivanje maksimalnih temperatura na uzorku i na zoni širenja. Određivanje maksimalne temperature je od bitnog značaja za predikciju mehaničkih, morfoloških i hemijskih promena koje mogu nastati zbog temperature koja se razvija na sloju koji se čisti.

Pločica od mesinga koja na površini prekrivena korozijom, ima visoki koeficijenat apsorpcije laserskog zračenja, a emisivnost oko 0.9. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja su prikazani, s jedne strane pomoću termograma, dijagrama zavisnosti promene temperature u izabranom delu snimka (alatka *box*, linija ili tačka), a sa druge u obliku vremenske zavisnosti temperature u izabranoj tački (*plot* funkcija). U tabeli 10.11 su date vrednost maksimalne temperature za deo snimljenih termograma.

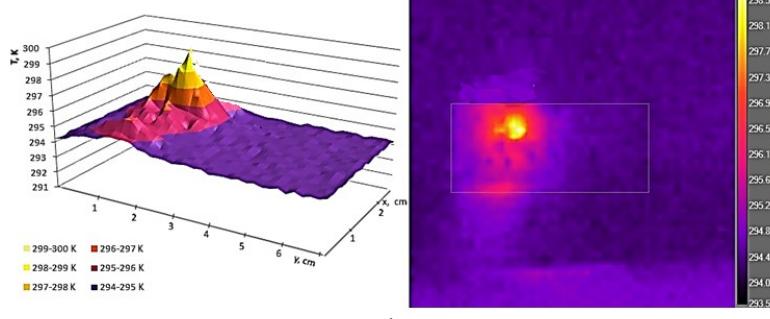
Tabela 10.11 Parametri eksperimenta

Pozicija kamere	λ (nm)	E (mJ)	N (Hz)	t(s)	Tmax (K)	Broj termograma
Mp prednja	1064	750	15	3	317,3	000042
Mp zaddnja	1064	750	15	3	297,2	000043
Mp prednja	1064	450	15	3	299,3	000044
Mp prednja	532	375	15	3	302,5	000045
Mp prednja	532	190	15	3	295,4	000047
Mp prednja	355	200	15	3	295,5	000048

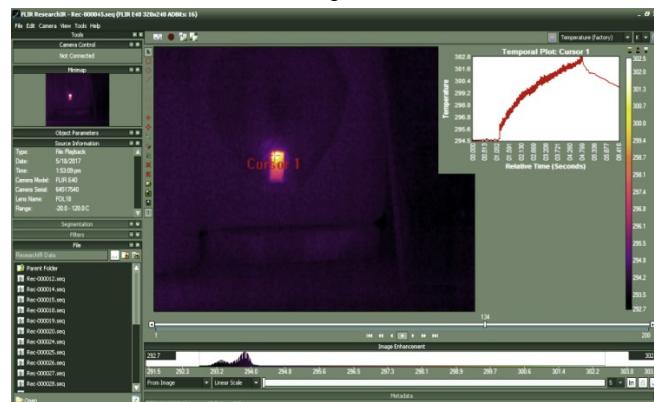
Analiza termograma snimljenih termovizijskom kamerom je vršena ResearchIR softverom (sl.10.26). Kao primer su prikazane analize termograma 000042 (sl.10.26b), 000044(sl.10.26a), i termogram 000045 (sl.10.26c). Prikazani su i dijagrami koji opisuju vremensku zavisnost u tački gde je postignuta maksimalna temperaturna, kao i raspodela temperature po izabranoj liniji za termogram 000042.



a



b



c

Slika 10.26 Analiza termograma ResearchIR softverom

Do većeg zagrevanja osnovnog materijala je došlo u zoni očišćenoj sa talasnom dužinom $\lambda = 1064\text{nm}$. Kada je energija lasera 750 mJ , pločica se zagreva u centru ozračene zone do oko 317 K (sl.10.26a).

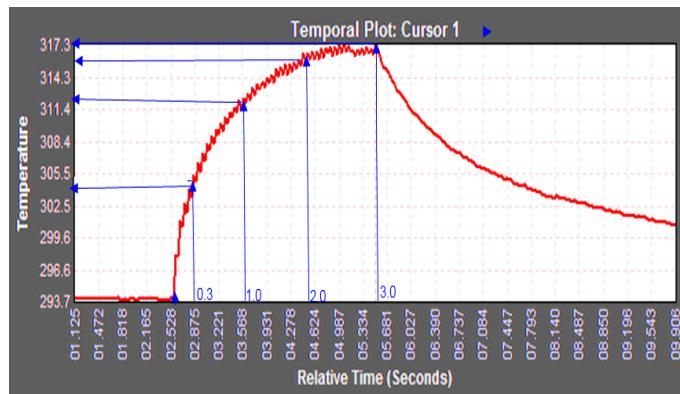
Kada je korišćeno lasersko zračenje talasne dužine $\lambda=1064\text{ nm}$, $E=450\text{ mJ}$, $f=15\text{ Hz}$, i vremena delovanja 3 s , registrovana je maksimalna temperatura $299,2\text{ K}$. Prostorna

raspodela temperature na pločici mesinga u trenutku dostizanja maksimalne temperature predstavljena je grafički i snimkom na slici 10.26b. Sa slike se vidi da temperatura ravnomerno opada od centra zone ka periferiji sa 299,2 K na 294,8 K u prečniku od oko 3 cm oko centra zone. Mesing ima dobru topotnu provodljivost, te je kod njega za 3 s temperatura u centru zone porasla samo za oko 25°C.

Manje zagrevanje je registrovano kada se čićenje vrši talasnom dužinom $\lambda=532\text{nm}$ (sl.10.26c).

Vremenska raspodela temperature tokom ozračavanja, data na slici 10.27, dobijena je obradom snimaka u softveru FLIR ResearchIR pomoću alatke *Temporal plot*. Ova raspodela u tački u kojoj se postiže maksimalna temperatura, predstavljena je za termogram 00042. Temperatura se postepeno povećava sa svakim impulsom do maksimalne vrednosti od 317,3 K.

U tabeli 10.12, date su eksperimentalne vrednosti maksimalne temperature T_{term} pročitane sa dijagrama na slici 10.27 i vrednosti dobijene numeričkom simulacijom za mesinganu pločicu T_{num} . U prvoj sekundi postoji idealno podudaranje eksperimentalnih i numeričkih vrednosti, jer je razlika ispod 3 %.



Slika 10.27 Zagrevanje osnovnog materijala tokom ozračavanja (termogram 00042)

Tabela 10.12 Eksperimentalne i numeričke vrednosti temperaturu generisane laserom

$T \backslash \text{Vreme (s)}$	0.0	0.3	1.0	2.0	3.0
T_{num}	294	303,0	320,0	371,0	386,0
T_{term}	293,7	304,2	312,2	315,8	317,3
$\Delta T, \text{K}$	0	1,2	7,8	55,2	68,7
$\Delta T, \%$	0	0,4	2,5	17,5	21,7

U odnosu na numeričke simulacije, dostignuta maksimalna temperatura je niža za oko 22 %. Odstupanje rezultata numeričkih simulacija od rezultata dobijenih eksperimentom sa termovizijskom kamerom, moglo je nastati iz više razloga:

1) nepoznavanje tačne vrednosti koeficijenta refleksije površine, odnosno apsorpcije, jer je vrednost korišćena u simulacijama birana tablično samo na osnovu materijala, a ne i na osnovu karakteristika površine uzorka, koji može imati veliki uticaj, kao obrada, i prisutnost nečistoća i nehomogenost na samoj površini.

2) gubici rasejanja laserakog snopa na plazmi formiranoj usled ablacije uzeti su proizvoljno prema podacima iz literature. Za utvrđivanje ovih gubitaka bila bi neophodna složena eksperimentalna merenja uz naprednije matematičko i teorijsko modelovanje.

3) konstante materijala pločice, mesinga, nisu bile egzaktne poznate, nego su uzete prema literaturi.

4) promenljivost karakteristika uzorka zbog grejanja i promene morfološke i hemijske strukture površine

5) vremensko kašnjenje snimaka IC kamerom u odnosu na realno postizanje maksimuma, zbog nesinhronizovanosti snimanja i laserskih impulsa.

Pri komparativnoj analizi rezultata eksperimenta i numeričkih simulacija, treba da se ima u vidu, da je proces interakcije materijala i laserskog snopa sa velikom energijom nelinearan i da se obrazuje plazma u neposrednoj blizini površine ozračene laserom, koja takođe utiče na porast temperature.

Istraživanja koja su sprovedena eksperimentalnim i numeričkim metodama, pokazuju da je optimizacija bezbednosti laserskog čišćenja objekata kulturnog nasleđa izrađenih od različitog materijala, moguća uvođenjem infracrvene termografije. U ovom odeljku su prikazani rezultati monitoringa temperature tokom čišćenja korozionih naslaga na metalnoj, mesinganoj pločici.

Imajući u vidu da je termografija korišćena sa ciljem da se odredi temperatura na osnovnom materijalu uzorka koji se laserski čisti, a ne na sloju koji se uklanja, nedostatak sinhronizacije nije uticao na određivanje maksimalnih temperatura na uzorku i na određivanje širine zone uticaja toplove koja se generiše u materijalu. IC kamera, koja je uključena u eksperiment, sa prikazanim karakteristikama je zadovoljila postavljene zahteve. Za praćenje procesa ablacije neophodno je uključiti brze kamere, sa širim temperaturnim opsegom i sinhronizovane sa laserom.

Monitoring i merenje maksimalne temperature u ozračenoj zoni je od bitnog značaja za određivanje praga ablacije i praga oštećenja. Rezultati ispitivanja pokazuju prednosti termografije kao beskonatktne, nedestruktivne metode ispitivanja širenja toplove u realnom vremenu. Posebno je važno određivanje opsega bezbednog čišćenja za predmete koji su kombinacija različitih materijala.

10.2. 9 Određivanje praga oštećenja

Prag oštećenja za pločicu od mesinga određen je na osnovu rezultata OM i SEM analize. Za prag oštećenja je smatrano da je to vrednost fluence ispod koje, za određen broj impulsa lasera kojima je delovano, nema oštećenja površine osnovnog materijala uzorka. Dobijeni rezultati su predstavljeni u tabelama 10.13a-10.13c.

Prema dobijenim rezultatima za delovanje Nd:YAG I laserom, $\lambda = 1064$ nm (tab. 10.13a.) prag ablacije na površini koja nije kvašena pre ozračavanja je u opsegu fluenci $1,02\text{--}1,5 \text{ J/cm}^2$ u zavisnosti od broja primenjenih impulsa.

Kvašenjem površine vrednosti praga oštećenja se pomjeraju na manje vrednosti i za ispitivane parametre iznose $0,7\text{--}1,02 \text{ J/cm}^2$ u zavisnosti od broja impulsa. Prilikom delovanja Nd:YAG II laserom kod koga je dužina impulsa bila veća (80 ns) vrednosti praga oštećenja obuhvataju niži opseg (tab. 10.13b.). Kod delovanja $\lambda = 532$ nm i sa 60 impulsa ovaj prag je još niži, jer je pri delovanju fluencom $1,5 \text{ J/cm}^2$ značajno oštećena površina mesinga (tab. 10.13c.).

Kada se deluje $\lambda = 355$ nm i 60 impulsa, čak i sa malim fluencama od $0,69 \text{ J/cm}^2$ dolazi do oštećenja osnovnog materijala, te je za ove talasne dužine potrebna manja fluensa ili manji broj impulsa.

Tabela 10.13a Prikaz rezultata ozračavanja pločice od mesinga Nd:YAG I laserom,

Nd:YAG I $\lambda=1064 \text{ nm}$, $t_i = 8 \text{ ns}$		Broj impulsa		
		60	120	200
Fluanca J/cm^2 ,	0,69	Nedovoljno		
		Uklonjene nčistoće	Zadovoljavajuće	Zadovoljavajuće
	1,02	Zadovoljavajuće	Zadovoljavajuće	Oštećenje esinga
		Oštećenjemesinga	Oštećenjemesinga	Oštećenje esinga
	1,5	Zadovoljavajuće	Topljenjemesinga	Topljenje esinga
		Oštećenjemesinga	Oštećenjemesinga	Oštećenje esinga
	3,6	Oštećenje mesinga	Topljenje esinga	Topljenje esinga
	4,06	Oštećenje mesinga	Topljenje esinga	Topljenje esinga

Tabela 10.13b Prikaz rezultata ozračavanja pločice od mesinga Nd:YAG II laserom,

Nd:YAG I $\lambda=1064 \text{ nm}$, $t_i = 80 \text{ ns}$		Broj impulsa		
		10	20	50
Fluanca J/cm^2 ,	0,7		Topljenje mesinga	
	1,2	Površinsko oštećenje		
	1,4	Površinsko oštećenje	Topljenje mesinga, formiranje kratera	Topljenje mesinga formiranje kratera,
	2,8		Topljenje mesinga, formiranje kratera	Topljenje mesinga, formiranje kratera

Tabela 10.13c Prikaz rezultata ozračavanja pločice od mesinga Nd:YAG I laserom

Nd:YAG I $\lambda=532 \text{ nm}$, $t_i = 8 \text{ ns}$		Broj impulsa	
		10	200
Fluanca J/cm^2	1,5	Oštećenje mesinga	Topljenje mesinga. Formiranje kratera

Prilikom delovanja Er:Glass lasera pri talasnoj dužini od 1540 nm i pri delovanju jednog impulsa, pri najnižoj upotrebljenoj fluenci $6,4 \text{ J/cm}^2$ (zona 10, slika 10.8.) oštećena je površina mesinga, što ukazuje da je za ovu talasnu dužinu prag oštećenja mnogo niži od vrednosti koje su korištene u ispitivanjima u okviru istraživanja (tab. 10.14.).

Tabela 10.14 Prikaz rezultata ozračavanja pločice od mesinga Er:Glass laserom

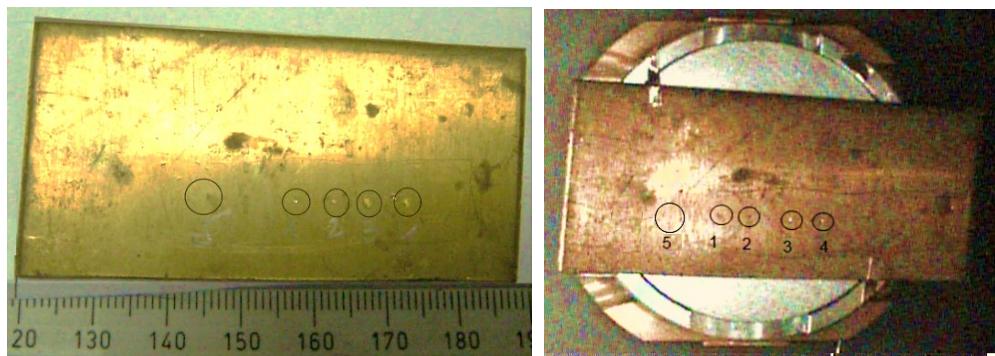
Er:Glass, $\lambda=1540\text{nm}$, $t_i = 50 \text{ ns}$		Broj impulsa				
Fluенца J/cm^2		1	3	5	8	11
	1,6				Početak topljenja	
	3,7			Oštećenja, početak topljenje		
	4,4			Oštećenja, početak topljenje		
	5,3				Topljenje	
	6,4				Topljenje, formiranje kratera	

10.3 Mesing, uzorak IGM 610

Ispitivanje mikrohemijskih i mikromorfoloških promena na površini mesinga u zonama tretiranim zračenjem rubinskog lasera, $\lambda=693,4 \text{ nm}$, izvršeno je na uzorku IGM 610.

Rubinski laser korišćen u eksperimentu radio je u TEM_{00} modu, u režimu Q prekidanja. Žižna daljina sočiva za fokusiranja laserske svetlosti je bila $f = 0,1 \text{ m}$. Ispitivani uzorak je bio postavljen pod pravim uglom u odnosu na snop lasera. Promenom udaljenosti površine uzorka u odnosu na sočivo, menjala se gustina energije kojom se delovalo.

Pločica je dimenzija $60 \times 30 \times 0,1 \text{ cm}$. Prekrivena je tankim slojem tamnije boje, koji može biti produkt korozije. Starost uzorka je nepoznata. Na slici 10.28 prikazan je izgled uzorka nakon tretiranja laserom u zonama od 1 do 5, i uzorak pripremljen za SEM ispitivanja. Pločica nije naparavana zlatom, već je očišćena u ultrazvučnom kupatilu petroleumom. Uslovi ozračavanja su dati u tabeli 10.15.



Slika 10.28 Mesingana pločica tretirana rubinskim laserom pre i posle SEM analize

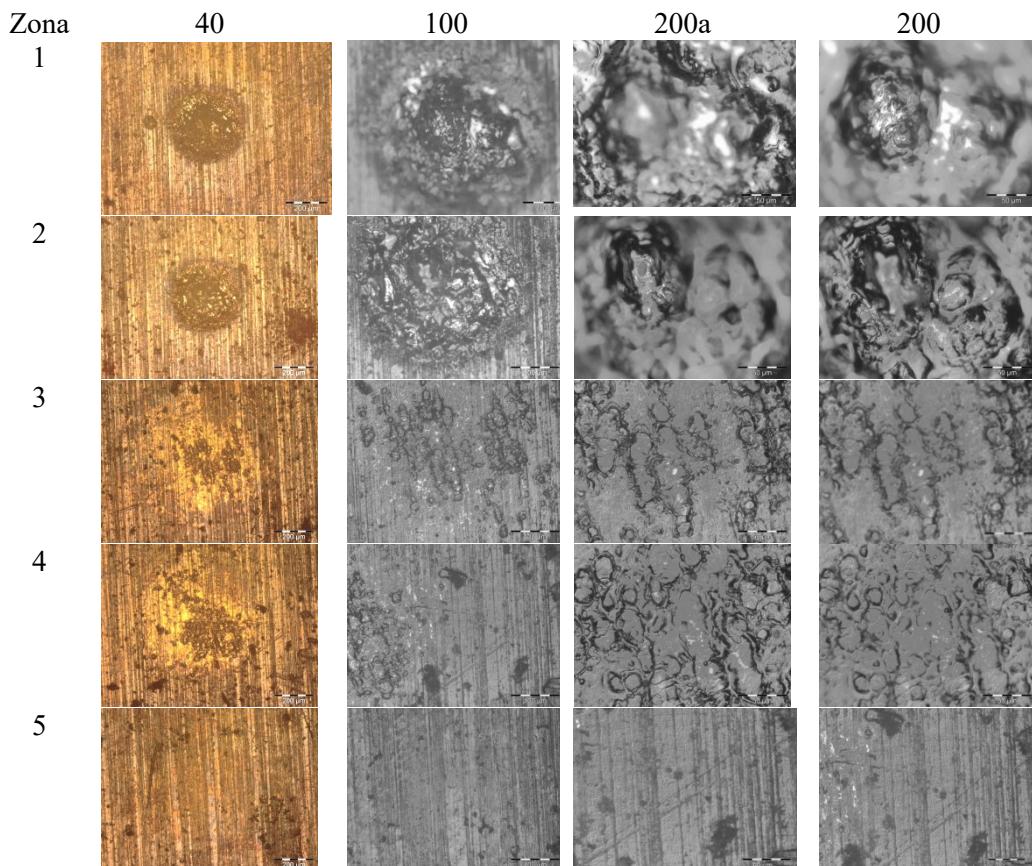
Tabela 10.15 Eksperimentalni parametri ozračenih zona

Parametri laserskog snopa	Mesing				
	1	2	3	4	5
$\Phi \cdot 10^{-1} [\text{cm}]$	0,5	0,6	1,0	0,9	2,0
$S \cdot 10^{-3} [\text{cm}^2]$	1,96	2,83	7,85	6,36	31,4
E [J]*	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
$D_E = E/S [\text{J/cm}^2]$	458	318	114,6	141,5	28,7

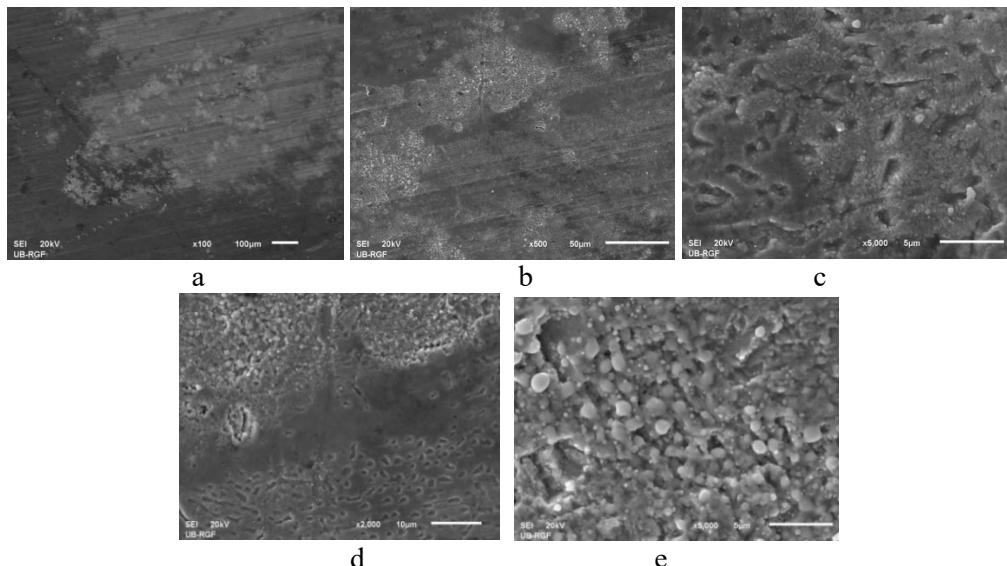
10.3.1 OM i SEM analiza

Zone delovanja rubinskog lasera, snimljene optičkim mikroskopom marke OLIMPUS, prikazane su na slici 10.29. Snimci su napravljeni sa uvećanjima 40 x, 100 x i 200 x (u dve ravni izoštravanja). Očigledno je, da su morfološke promene, nastale u zonama 1-4. Dubina nastalih modifikacija na površini uzorka je značajna, jer je potrebna relativno velika promena u pozicioniranju objektiva za izoštravanje slike.

Rezultati snimanja SEM-om za zonu 5 su prikazani na slikama 10.30.



Slika 10.29 OM snimci zone 1



Slika 10.30 SEM analiza zone 5: a-ukupno, b i c-centar, d i f - periferija

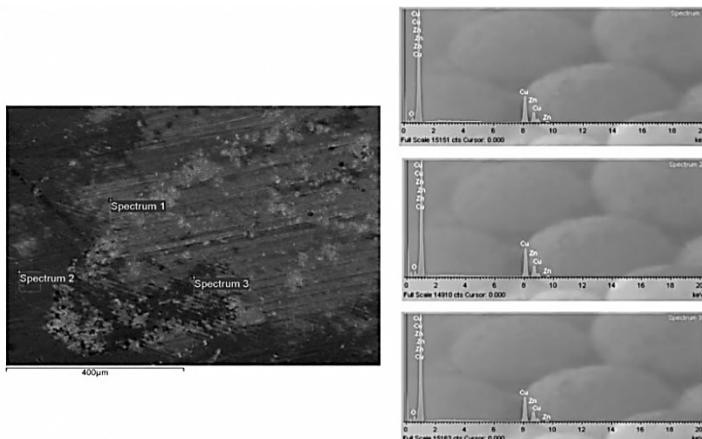
10.3.2. EDX analiza

EDX analiza zone 5, SEM snimak sa obeleženim tačkama, gde su snimani spektri, i spektri na slici 10.31 i u tabeli 10.16. Ispitivanja pokazuju, da fluenca sa kojom je delovano u zoni 5 nije dovoljna da očisti površinske slojeve. Prisustvo kiseonika ukazuje da postoje oksidi metala na površini, a moguće je prisustvo organskih sadržaja u površinskom sloju. Ovaj zaključak potvrđuju snimljeni spektri u centralnom delu zone, koji imaju skoro isti procenat kiseonika, kao i spektri sa periferije.

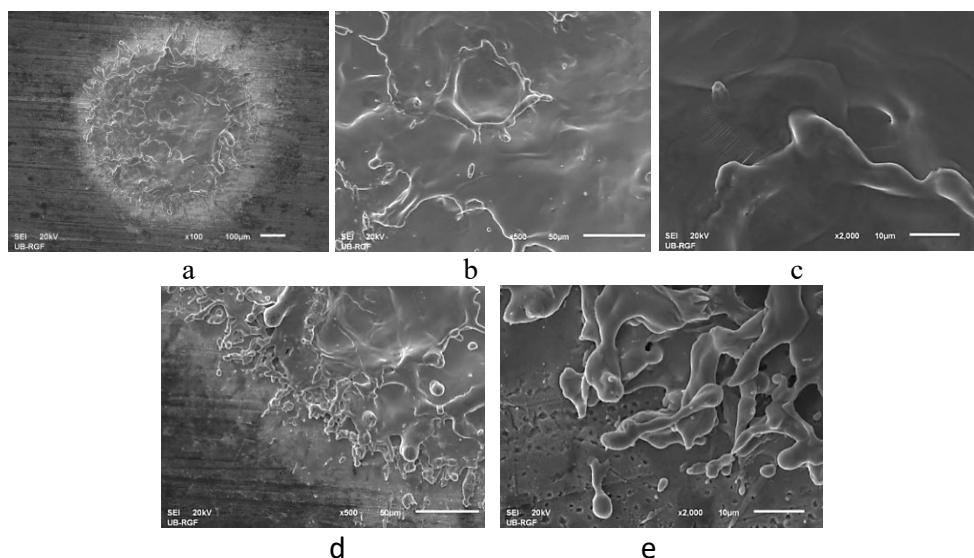
Tabela 10.16 EDX analiza zone 5

Spectrum	O	Cu	Zn	Total
Spectrum 2	4,5	64,2	31,3	100,0
Spectrum 3	4,6	63,4	32,0	100,0
Spectrum 1	3,8	64,5	31,7	100,0
Mean	4,3	64,0	31,7	100,0
Std. deviation	0,6	0,4	0,3	
Max.	4,6	64,5	32,0	100,0
Min.	3,8	63,4	31,3	100,0

Istim postupkom su ispitane mikromorfološke i mikrohemijiske promene u zoni 1. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 10.32. Detaljan pregled je izvršen zumiranjem centralnog i perifernog dela tretirane zone, što je prikazano na slikama 10.33. Fluенca u zoni 1 je iznad praga oštećenja, jer je došlo do topljenja, isparenja i ponovnog očvrćavanja mesinga na površini prečnika preko 0,5 mm.



Slika 10.31 EDX analiza zone 5

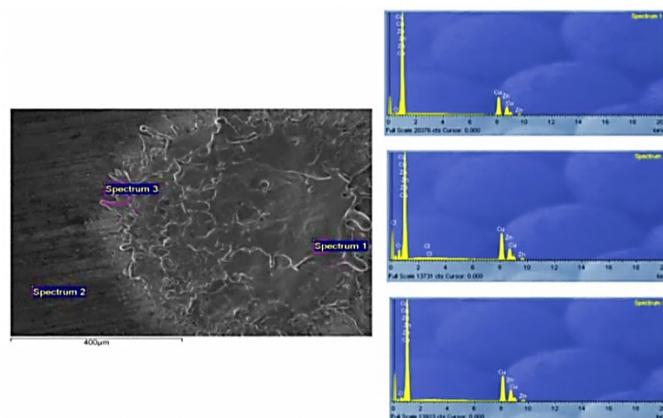


Slika 10.32 SEM analiza zone 1: a-ukupno, b i c - centar, d i f - periferija

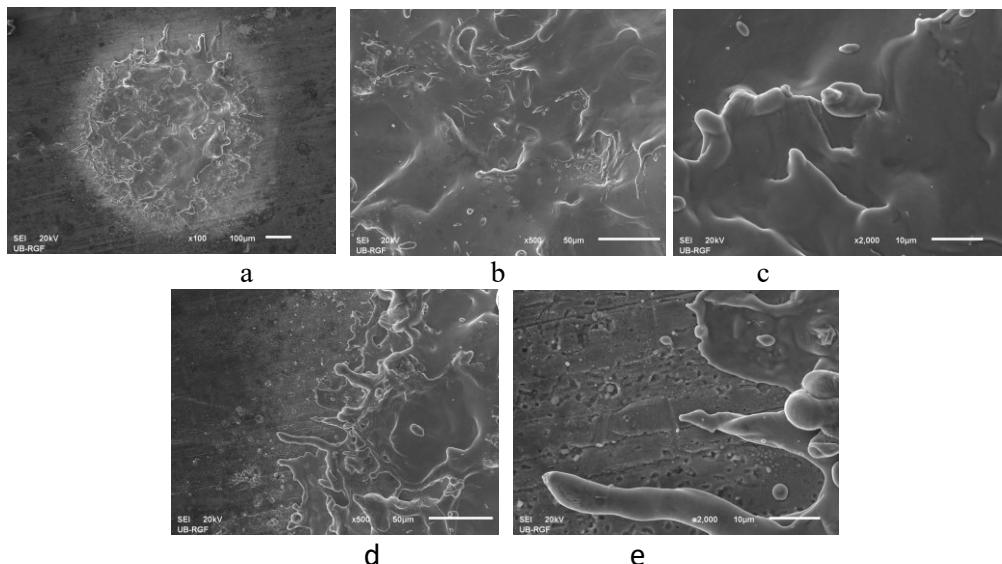
U spektru 2, zone 1, snimljenom na neočišćenom delu, javlja se i hlor i povećano prisustvo kiseonika (sl.10.33 i tab.10.17). Na zoni 2 se delovalo takođe sa velikom fluencem, te su vidljivi tragovi topljenja i razlivanja u ozračenoj zoni (sl. 10.34).

Tabela 10.17 EDX analiza zone 1

Spectrum	O	Cl	Cu	Zn
Spectrum 1	0,6		62,9	36,5
Spectrum 2	8,2	0,3	60,1	31,4
Spectrum 3	3,1		62,5	34,4
Max.	8,2	0,3	62,9	36,5
Min.	0,6	0,3	60,1	31,4



Slika 10.33 EDX analiza zone 1



Slika 10.34 SEM analiza zone 2: a-ukupno, b i c-centar, d i f-periferija

Rezultati mikrohemijjskih promena u zoni 2, dobijeni EDX analizom prikazani su u tabeli 10.18 i na slici 10.35.

Tabela 10.18 EDX analiza zone 2

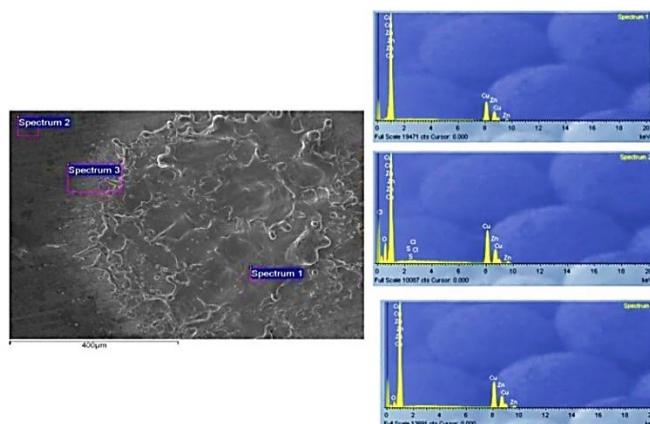
Spectrum	O	S	Cl	Cu	Zn	Total
Spectrum 1				62,9	37,1	100,0
Spectrum 2	12,8	0,3	0,4	56,4	30,1	100,0
Spectrum 3	4,5			61,8	33,8	100,0
Max.	12,8	0,3	0,4	62,9	37,1	100,0
Min.	4,5	0,3	0,4	56,4	30,1	100,0

Zona 3 je ozračena sa tri puta manjom fluencem u odnosu na zonu 1. Topljenje površinskog sloja postoji na delu ozračene površine (sl. 10.36-10.38). Debljina

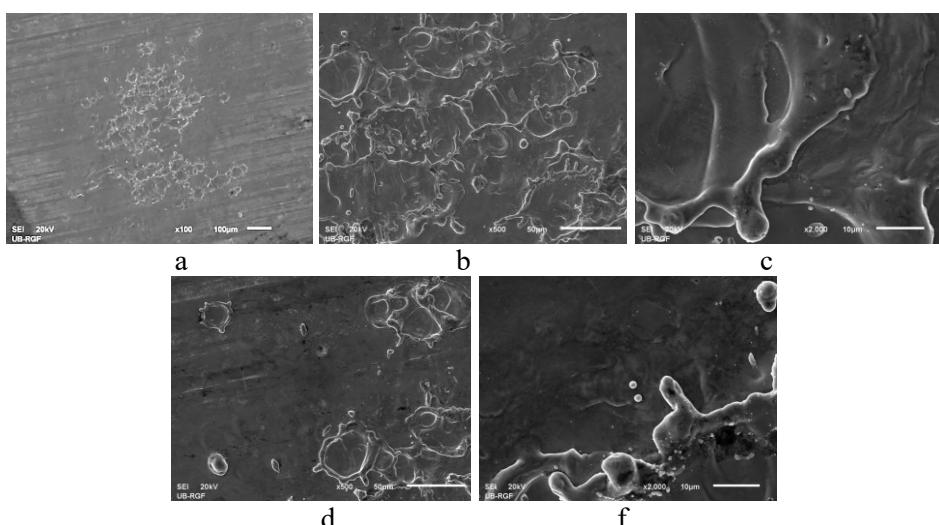
rastopljenog sloja je manja. EDX analiza (tab. 10.19) pokazuje, da sulfur postoji i u centralnom delu zone, što ukazuje na zaključak da je ozračena površina mestimično očišćena od površinskih nečistoča. Na slici 10.37 je prikazan detalj zone 3 snimljen sa uvećanjem 5000 x i EDX spektar. Na površini, gde je snimljen spektar, ima skoro 10 % S (tab. 10.20).

Tabela 10.19 EDX analiza zone 3

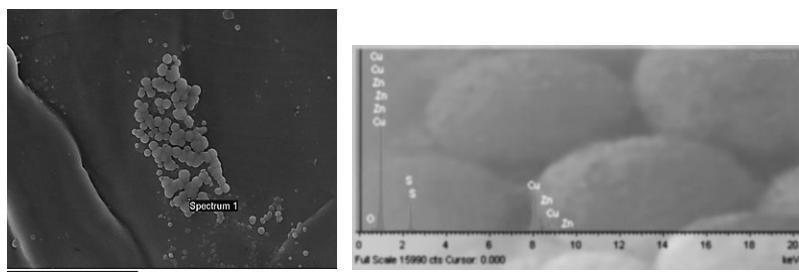
Spectrum	O	S	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	2,1	0,4	63,9	33,6	100,0
Spectrum 2	2,2		64,9	32,8	100,0
Spectrum 3	3,8		64,4	31,8	100,0
Max,	3,8	0,4	64,9	33,6	
Min,	2,1	0,4	63,9	31,8	



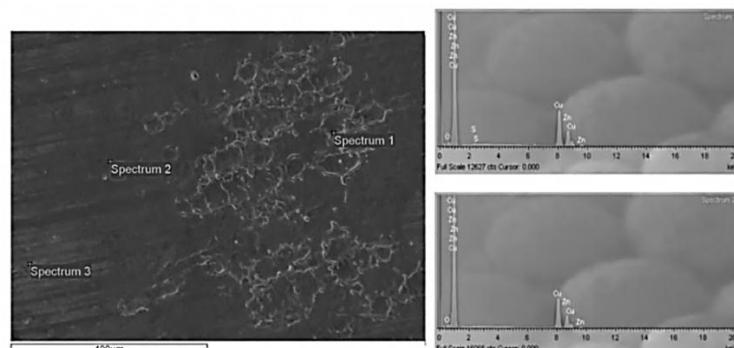
Slika 10.35 EDX analiza zone 2



Slika 10.36 SEM analiza zone 3: a-ukupno, b i c-centar, d i f-periferija zone



Slika 10.37 Detalj zone 3 snimljen sa uvećanjem 5000 x i EDX spektar



Slika 10.38 EDX analiza zone 3

Tabela 10.20 EDX analiza detalja zone 3

Spectrum	O	S	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	3,5	9,2	64,1	23,1	100,0

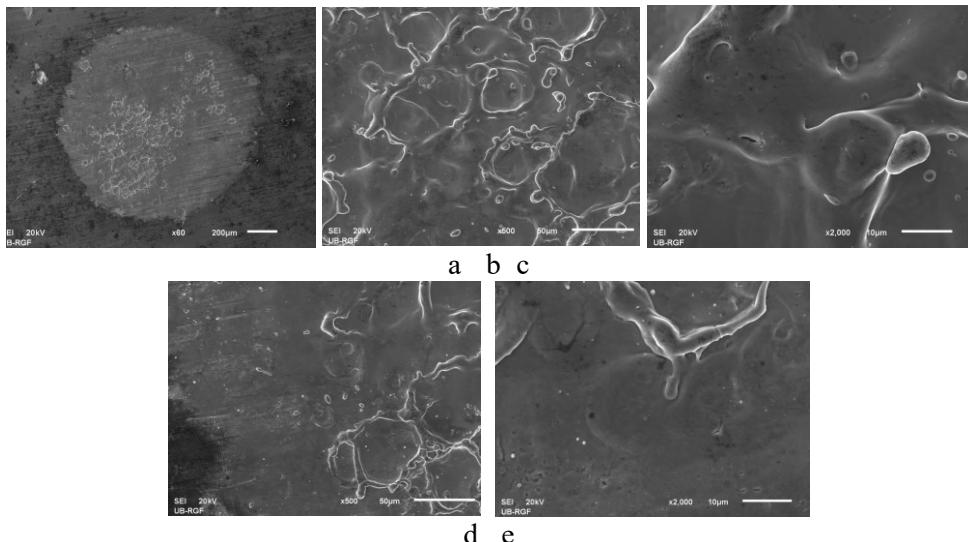
Zona 4 je ozračena sa sličnim parametrima laserskog snopa, te su i dobijene promene (sl. 10.39 i 10.40), kako mikromehaničke, tako i mikrohemiješke, slične promenama u zoni 3.

EDX analizom (tab. 10.21) je registrovano prisustvo i drugih metala, Al, Fe, kao i Si i Ca, što govori da su ovi elementi prisutni u površinskom sloju.

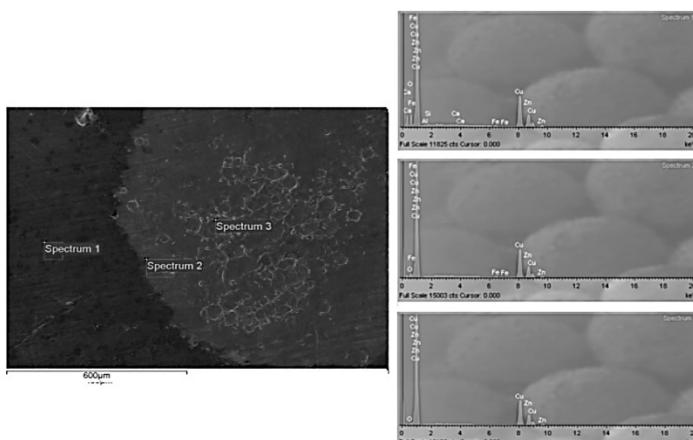
Tabela 10.21 EDX analiza zona 4

Spectrum	O	Al	Si	Ca	Fe	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	8,7	0,5	0,4	0,4	0,6	59,5	29,9	100,0
Spectrum 2	2,9				0,5	64,9	31,7	100,0
Spectrum 3	1,0					65,4	33,5	100,0
Max.		8,7	0,5	0,4	0,4	0,6	65,4	33,5
Min.		1,0	0,5	0,4	0,4	0,5	59,5	29,9

Analiza zona ozračenih rubinskim laserom sa gustinama energije navedenim u tabeli 10.15, pokazuje da je apsorpcija laserskog zračenja dovela do porasta temperature u površinskom sloju mesingane pločice, do tačke topljenja (koja varira u zavisnosti od procenta bakra i cinka), ali je ispod 1000 °C. Fluence koje su bezbedne za čišćenje artefakata od mesinga su ispod 39 J/cm².



Slika 10.39 SEM analiza zone 4: a-ukupno, b i c-centar, d i f-periferija



Slika 10.40 EDX analiza zone 4

10.4 Bakarna pločica I

Metalni uzorci, koji su izlagani delovanju rubinskog lasera, po sastavu od mesinga i bakra, nepoznate su starosti, pločastog oblika sa tankim slojem depozita. Na slici 10.41 je prikazana površina bakarne ploče (IG M 606) sa pet zona interakcije, nakon nanošenja tankog filma od zlata za potrebe SEM ispitivanja.

U tabeli 10.22 su prikazani parametri laserskog snopa i zona interakcije bakarne pločice i rubinskog lasera.

Kako je i ranije istaknuto, interakcija laserskog snopa sa materijalima je veoma složena pojava koja zavisi od više faktora. Laserska ablacija je nelinearan proces, koji se sastoji od optičke, foto-termalne, foto-akustične i foto-mehaničke pojave, što zavisi od parametara laserskog snopa i materijala. Gustina energije laserskog snopa, vreme delovanja, odnosno dužina impulsa, talasna dužina, i raspodela energije unutar snopa su

parametri vezani za laser. Koeficijenti refleksije i apsorpcije, oblik površine, homogenost, temperaturni koeficijent, tačke topljenja i isparenja su parametri vezani za ispitivani predmet.

Makroskopska (vizuelna) analiza ispitivanih metalnih uzoraka (sl. 10.41) pokazuje da su primjene gustine energije laserske svetlosti tokom interakcije izazvale manje ili veće promene na površini. Karakterizacija mikromorfoloških promena je izvršena optičkom (sl. 10.42) i SEM mikroskopijom (sl. 10.43), a mikrohemografske promene EDX analizom (sl. 10.44). Mikroskopska ispitivanja izvršena SEM-om i EDX-om su omogućila određivanje granične gustine energije laserske svetlosti, koja je izazvala otklanjanje sedimenata sa površine uzorka, bez degradacije površine.

Tabela 10.22 Uslove ozračavanja bakarne pločice nepoznate starosti

Parametri laserskog snopa	Bakar				
	1	2	3	4	5
$D \cdot 10^{-1} [\text{cm}]$	1,0	1,2	1,52	2,0	2,2
$S \cdot 10^{-3} [\text{cm}^2]$	0,78	11,3	18,1	31,4	38
$E [\text{J}]^*$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
$\Phi_E = E/S [\text{J/cm}^2]$	114,6	79,6	49,5	28,7	23,8

10.4.1 OM, SEM i EDX analiza

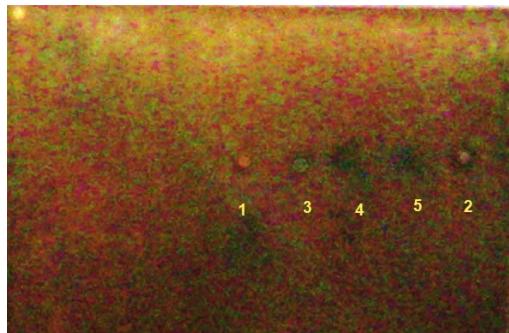
Optičkom mikroskopu se snimljene zone čišćene laserom, a snimci su dati na slici 10.42.

Zona 5 je ozračena pod veoma sličnim uslovima. Makroskopski pregled ukazuje da su i efekti ozračavanja slični zoni 4, te iz tog razloga ona nije dalje ispitivana.

Optička mikroskopija pokazuje da su fluence laserskog snopa u zonama 1 i 2 bile iznad praga oštećenja materijala, jer se u tim zonama javlja i topljenje bakra. Fluence ispod 50 J/cm^2 , nisu oštetičili osnovni materijal, samo su očistile površinski sloj korozionih produkata.

Rezultati dobijeni optičkom mikroskopijom su potvrđeni i SEM analizom. Snimci su dati na slici 10.43. Uporedno sa ispitivanjem morfoloških promena, ispitane su i mikrohemografske promene EDX analizom. Dobijeni podaci (sl. 10.44 i tab. 10.23) ukazuju na činjenicu da je tokom delovanja laserske svetlosti, samo deo zone interakcije (centar) bez taloga, odnosno da je u toj zoni procenat bakra skoro 90 %, dok u zoni gde nije došlo do potpune ablacija i isparenja naslage, procenat bakra ispod 70 %. U talogu su zastupljeni ugljenik i kiseonik, što ukazuje na organsko poreklo naslaga. Sumpor je ispario u centru zone, a registrovan je u perifernom delu.

Može se zaključiti, da su centri zona 3 i 4 očišćeni od površinskih naslaga, što ukazuje na činjenicu da su primjenjene fluence ispod praga oštećenja podloge i da se mogu koristiti za skidanje korizionih i drugih naslaga na površinama artefakta izrađenih od bakra.



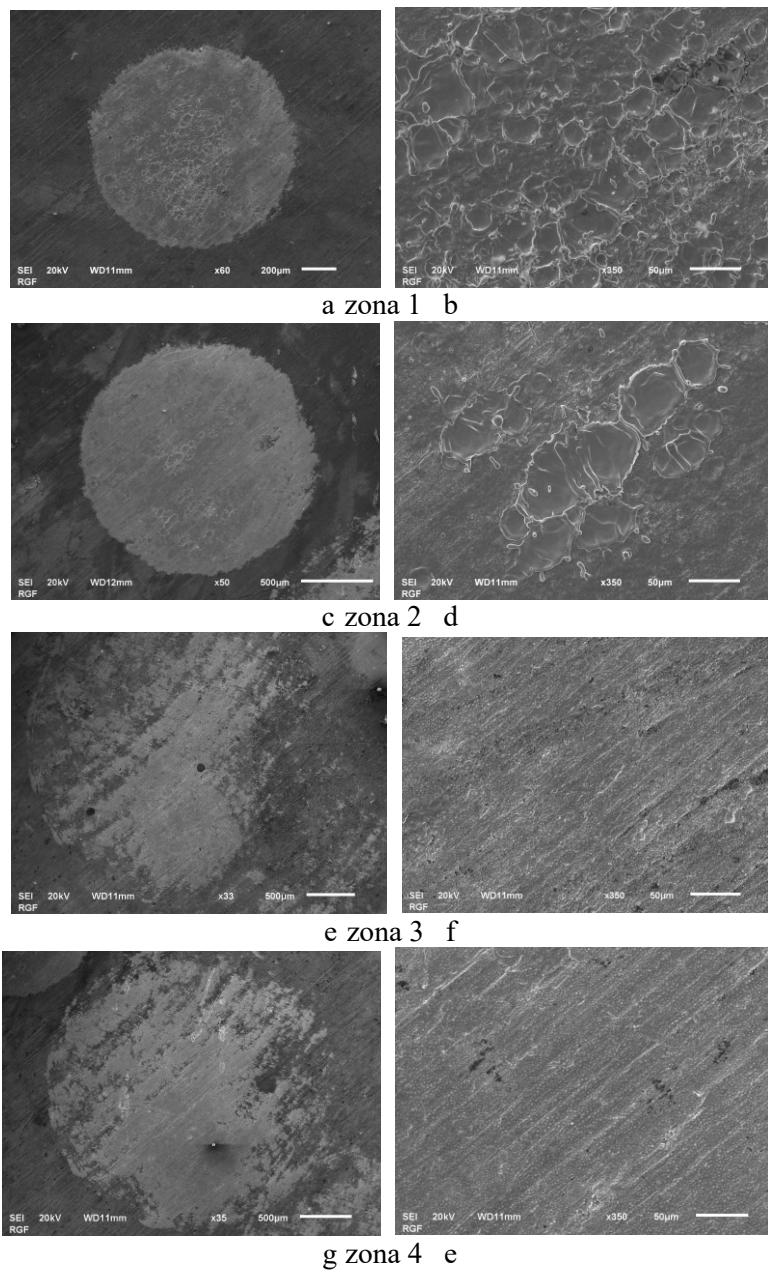
Slika 10.41 Bakarna pločica (IGM 606) sa zonama tretiranim rubinskim laserom

Zona	40x	100x	200xa	500x
1				
2				
3				
4				

Slika 10.42 OM analiza zone čišćene rubinskim laserom na bakarnoj pločici

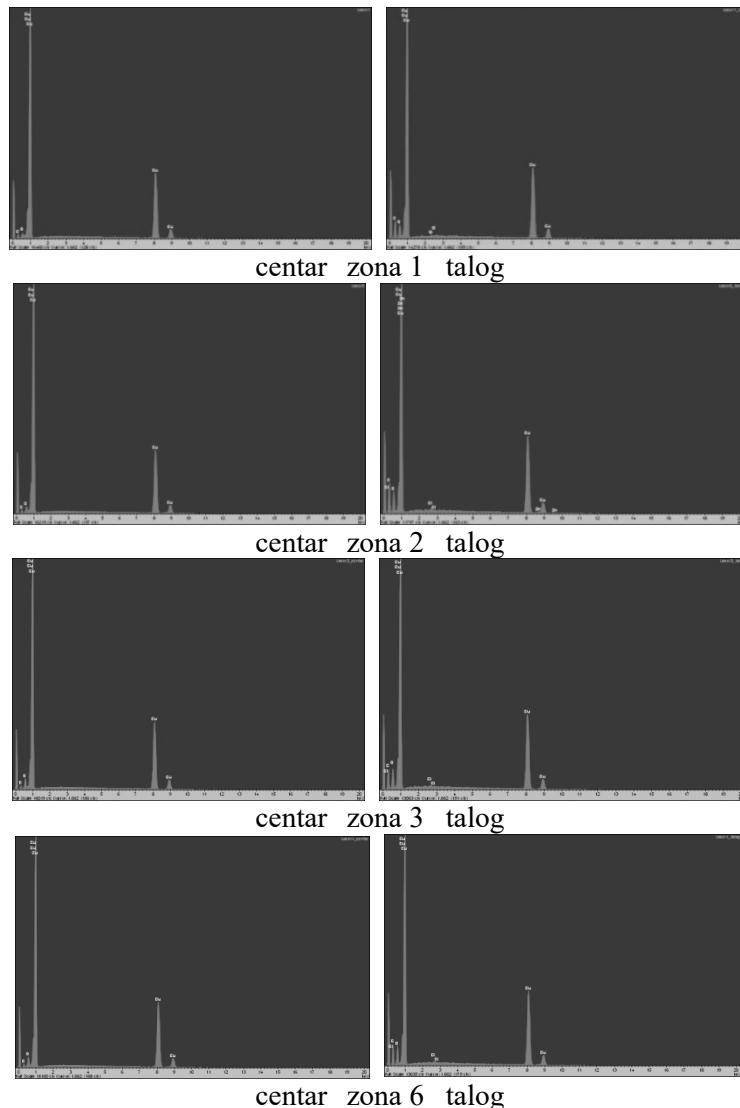
U tabeli 10.23. dat je hemijski sastav, mas %. EDX analiza ukazuje na prisustvo elemenata u zoni gde je došlo do interakcije: potpuno čišćenje u centru zone i prisustvo taloga u perifernom delu. Na slici 10.44 je prikazan deo snimljenih spektara.

Rezultati hemijske analize zone interakcije br.2 (sl.10.44) pokazuju da je došlo do potpunog čišćenja u najvećem delu zone interakcije.



Slika 10.43 SEM analiza zona 1-4

U tabeli 10.23 prikazani rezultati za zonu interakcije označenu sa brojem 3, ukazuju da je u zoni delovanja laserske svetlosti, gustine energije $102,82 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$, smanjen sadržaj ugljenika (7,29 %) i kiseonika (4,78 %) u odnosu na zonu taloga (21,75 % C i 8,33 % O). Može se reći da je u ovoj zoni došlo do pojave delimičnog uklanjanja taloga, odnosno sloja organskog sedimenta, na šta ukazuju i kvalitativne analize prikazane na sl. 10.44.



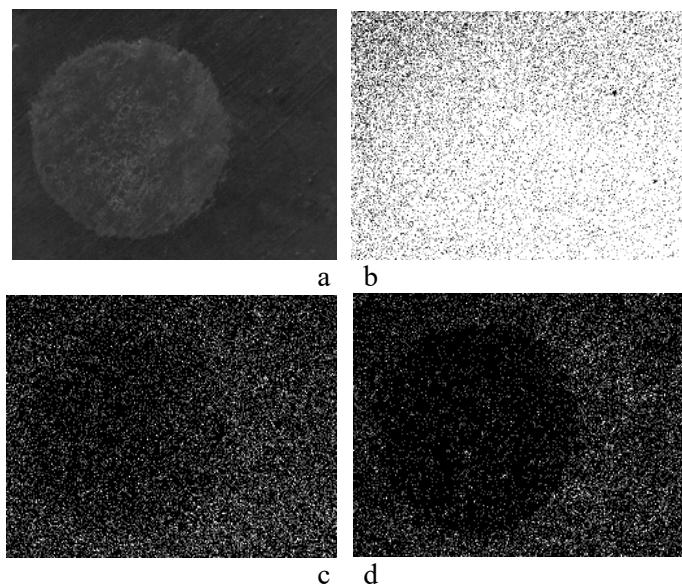
Slika 10. 44 Spektri EDX analize zona 1-4

Tabela 10.23 EDX analiza zona 1-4

Spectrum	C	O	S	Cl	Cu	Zn	Total
Zona1-centar	8,03	2,12	0,00	0,00	89,85	0,00	100,00
Zona 1_talog	20,95	6,04	0,00	0,13	72,87	0,00	100,00
Zona 2-centar	6,72	2,90	0,00	0,00	89,36	1,02	100,00
Zona 2_talog	27,42	8,54	0,13	0,30	62,52	1,08	100,00
Zona 3_center	7,29	4,78	0,00	0,00	87,93	0,00	100,00
Zona 3_talog	21,76	8,33	0,00	0,29	69,62	0,00	100,00
Zona 4_center	6,05	4,99	0,00	0,00	88,17	0,79	100,00
Zona 4_talog	22,87	8,10	0,00	0,24	68,30	0,50	100,00

EDX analizom je određen sastav metalnih predmeta i sedimenta depozita. SEM i EDX analize pokazuju da je gustina energije do $100 \cdot \text{J/cm}^2$ maksimalno dozvoljena pri korišćenju svetlosti rubinskog lasera koji radi sa Q-prekidanjem u jedno-impulsnom režimu. Navedeni prag gustine energije se odnosi na dijagnostičke metode i metode za odstranjivanje sedimenata navedenih sastava, koji se nalaze na površini uzorka, a da ne dođe u isto vreme i do degradacije površine, odnosno topljenja bakra. Laserski snop sa gustom energijom od $50 \cdot \text{J/cm}^2$ pokazuje delimične efekte čišćenja. Sa ovom gustom energijom neophodno je višekratno delovanje na istu zonu, da bi se dobili zadovoljavajući rezultati. Ovako visoke fluenze, koje su bezbedne, rezultat su visokog koeficijenta refleksije zračenja rubinskog lasera, tako da ako se ima u vidu da do površine uzorka stigne između 10 i 20 % emitovane energije (zbog formiranja plazme), onda je apsorbovana energija u materijalu oko 1 %.

Na slici 10.45 su dati rezultati mapiranja SEM-om za zonu 1, gde se vidi da su kiseonik i ugljenik sklonjeni u zoni delovanja laserom (sl 10.45 c i d).



Slika 10.45 Mapiranje zone 1, a-SEM snimak, b-Cu, c-O i d-C

10.5 Bronzana pločica

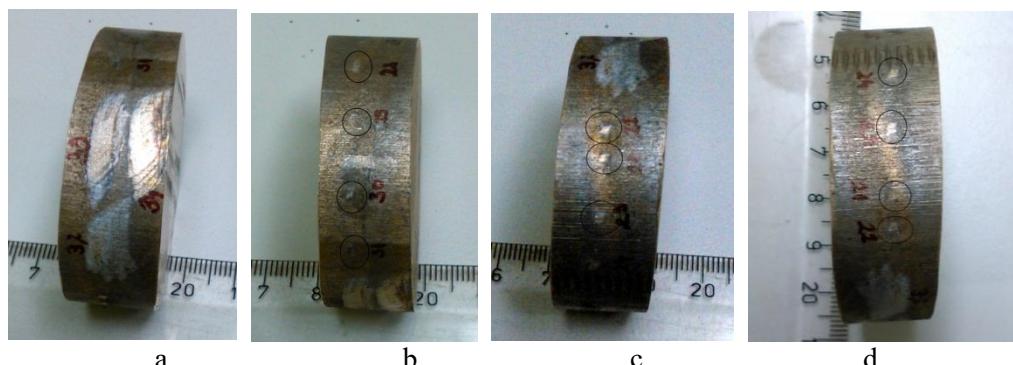
Bronza je legura bakra, najčešće s kalajem (Sn), ali i sa drugim elementima, kao što su fosfor, mangan, aluminijum i silicijum. Pre otkrića gvožđa, bila je najvažniji metal, pa je prema njoj i sam period dobio naziv bronzano doba. Bronzano doba (2200—750/700. P. n. e.) je period kada se razvila proizvodnja bronzanog oružja, oruđa i nakita. To je vreme intenzivnog razvoja metalurgije, trgovine i zanatstva. Deli se na rano i kasno bronzano doba.

Bronza je tvrd metal koji ima višenamensku upotrebu – za izradu alata, kućne posude i oružje. Bronza je nekada korišćena i za ukrase, umetničke i verske predmete. Izlivala se u glinene kalupe. Bronza je u celom svetu predstavljala veliki tehnološki napredak. Veoma često se sreće u arheološkim nalazištima i muzejskim zbirkama.

Na slici 10.46 i 10.47 su slike bronzane pločice, koja je bila tretirana Nd:YAG laserom, sa tri λ i različite fluenze, ispod i iznad praga oštećenja, kako bi se izabrala optimalna fluensa i λ za čišćenje bronzanih artefakata. Na površini uzorka se vide tragovi sećenja. Uzorak nije dodatno poliran. Nema oksidnih slojeva, niti prljavština na površni. Određivanje praga oštećenja osnovnog materijala je najvažniji kriterijum za izbor talasne dužine i fluenze laserskog zračenja za skidanje nepoželjnih slojeva.



Slika 10.46 Bronzana pločica pre i nakon tretiranja laserom

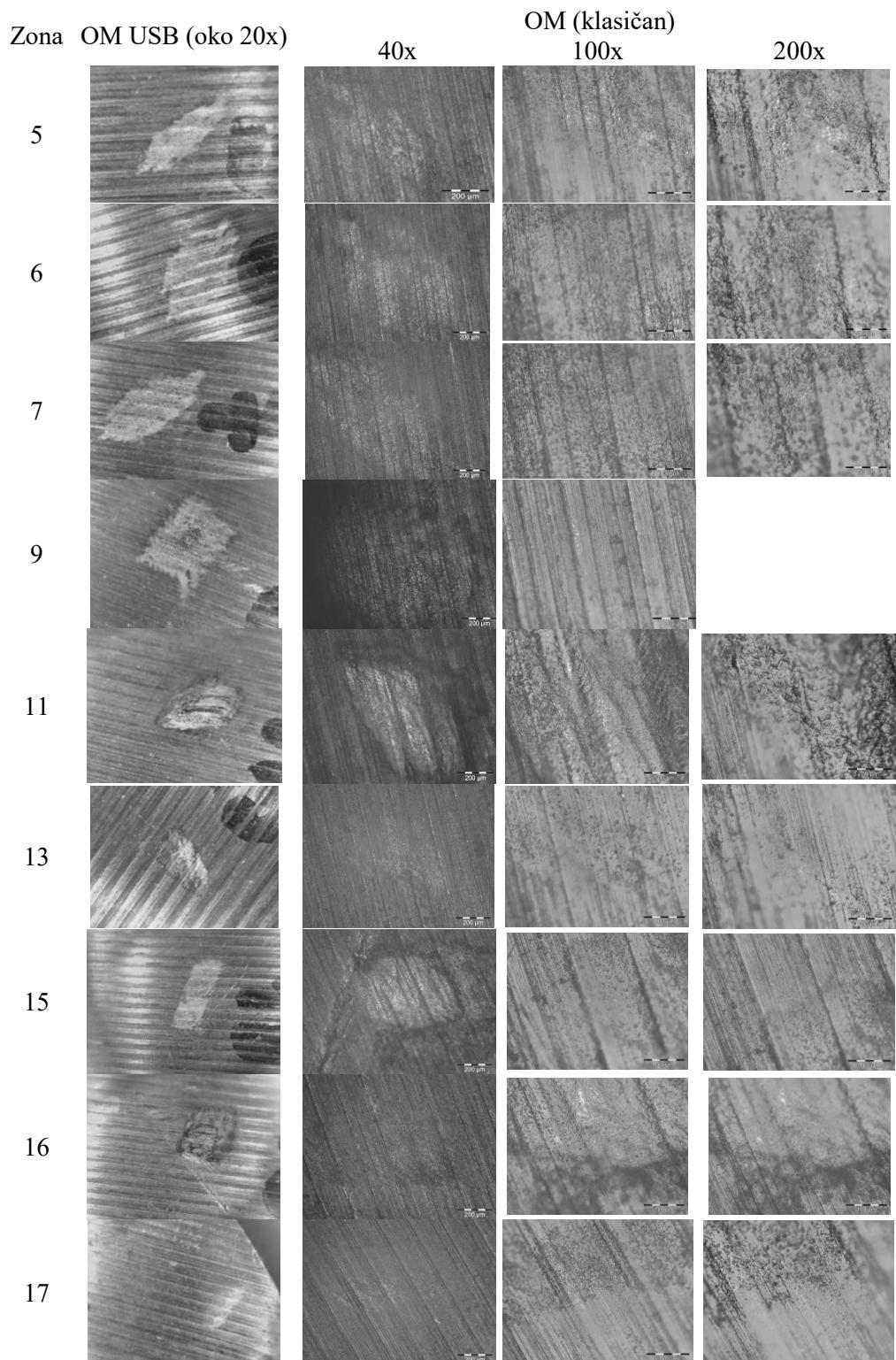


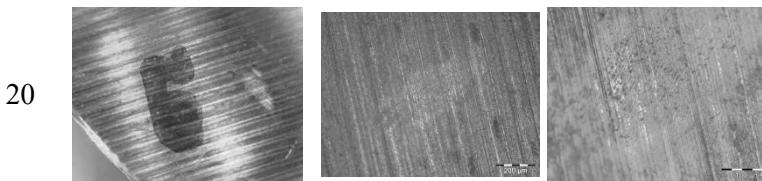
Slika 10.47 Bočne strane bronzane pločice sa zonama tretiranim laserom

U tabeli 10.24 su prikazani parametri laserskog snopa i vlažnosti uzorka bronzane pločice tokom eksperimenta. Korišćen je laserski snop prečnika 1 mm, 20 Hz, a pored osnovnog harmonika, korišćeni su i drugi i treći harmonik. Prečnik laserskog snopa je bio 5mm. Zone 1-34 su tretirane bez vlaženja površine, dok su zone 45-39 vlažene.

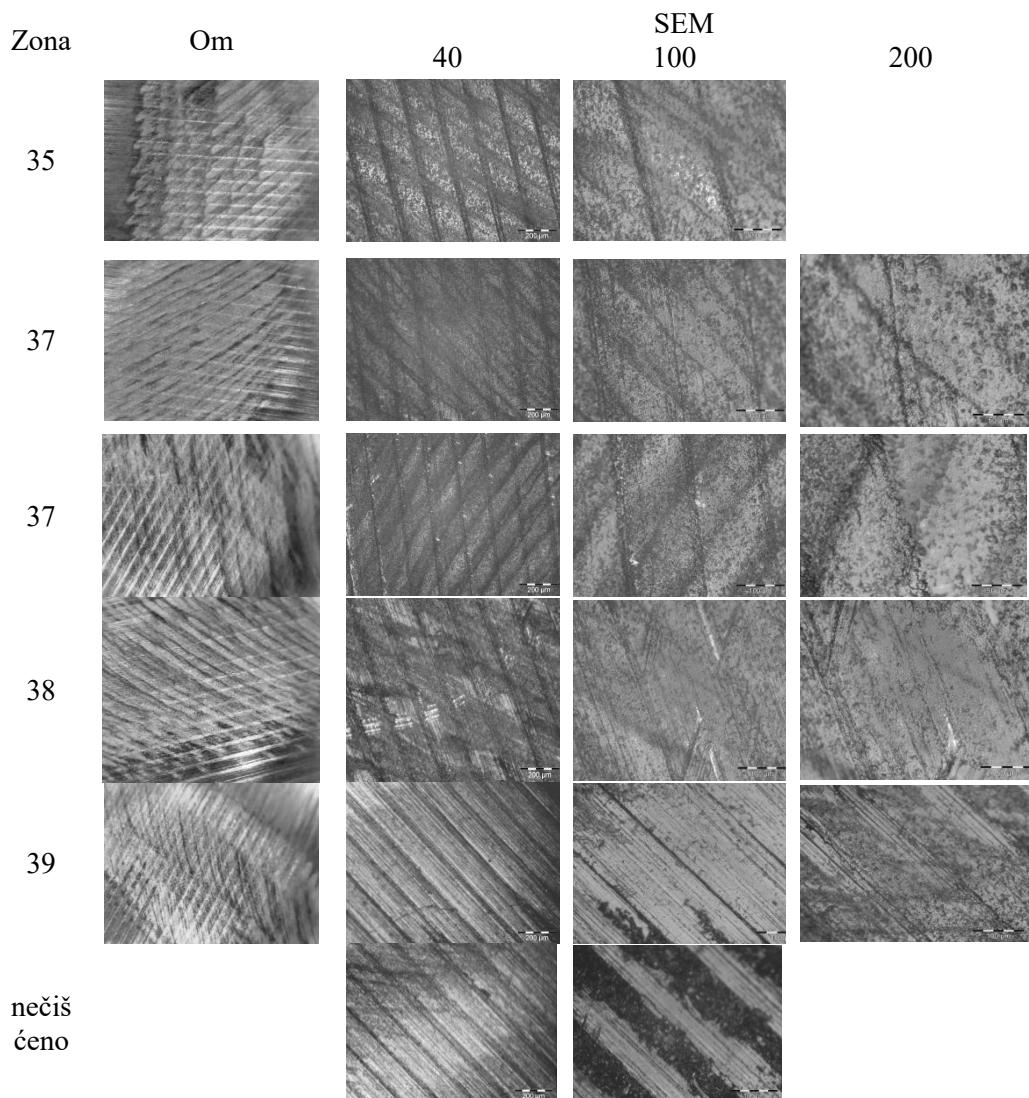
10.5.1 OM analiza

Snimci zona delovanja laserom koji su izazvali mikromorfološke promene su grupisani prema lokaciji: na gornjoj površini pločice (sl.10.48), na donjoj površini (sl. 10.49) i na bočnoj strani (sl.10.50).

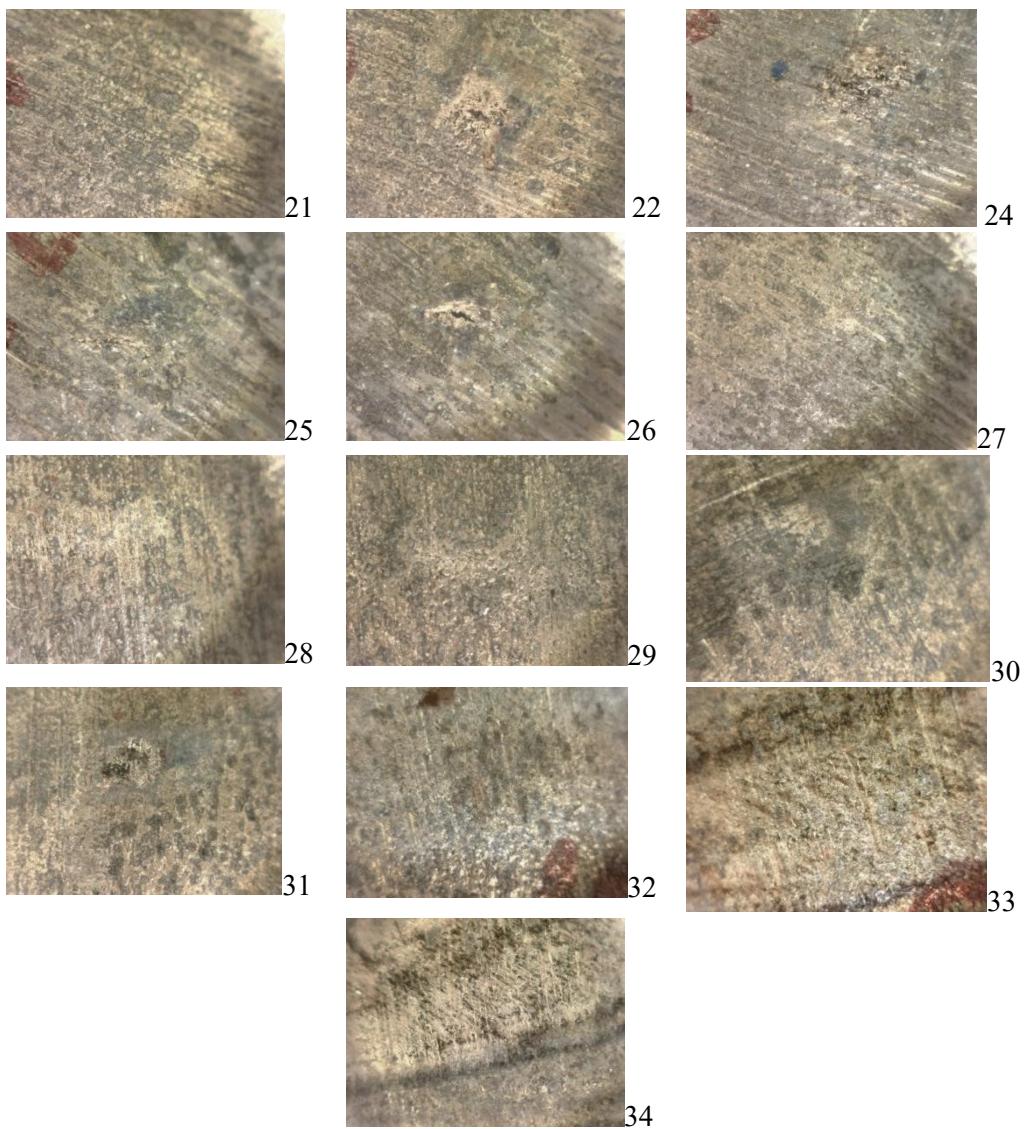




Slika 10.48 OM snimci zona delovanja Nd:YAG lasera na gornjoj površini



Slika 10.49 OM snimci zona čišćenja Nd:YAG laserom na donjoj površini



Slika 10.50 Zone delovanja laserom na bočnoj strani uzorka

10.5.2 SEM i EDX analiza

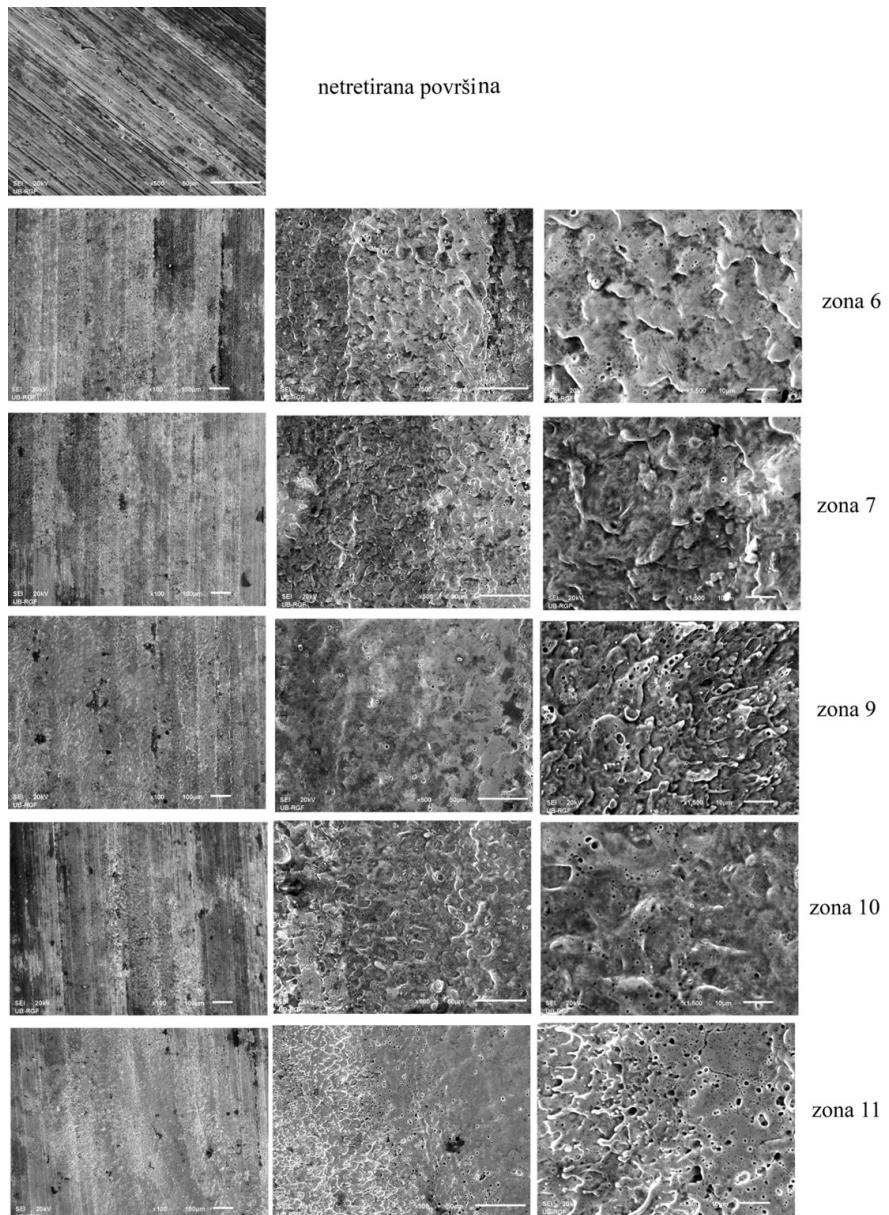
Mikromorfološke promene u karakterističnim zonama, na površini bronzane pločice, tretirani laserom, prikazani su na slici 10.51. Slika netretirane površine laserom pokazuje risove oštrih ivica. Na slici 10.51a su dati snimci poršina tretirani talasnom dužinom $\lambda=1064\text{nm}$, sa frekvencijom od 20 Hz. Povećanjem energije laserskog snopa, povećava se zona u kojoj dolazi do površinskog topljenja bronze, tokom hlađenja se formiraju zaravnate površine, a za energiju od 750 mJ, verovatno je došlo i do ključanja, jer se javljaju šupljine (zona 9). Povećanje broja impulsa sa manjom energijom dovodi do postupnog zagrevanja materijala, topljenja i ključanja (zona 11, koja je tretirana 10 s sa 20 Hz.)

Tabela 10.24 Eksperimentalni podaci o delovanju laserskog snopa na bronzanu pločicu

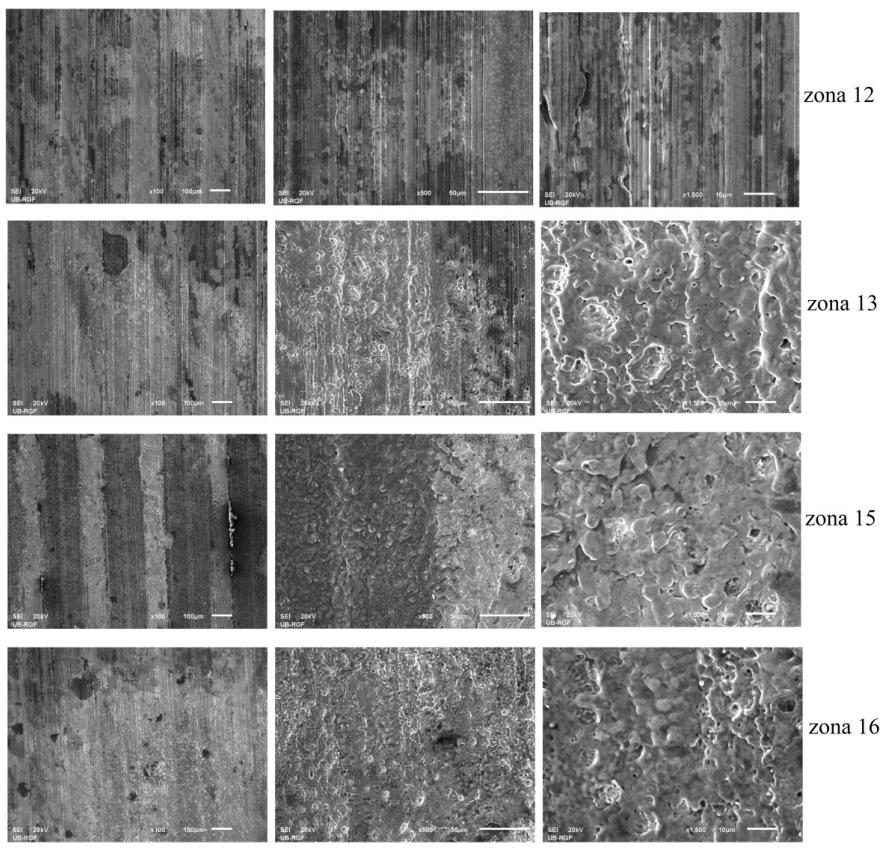
Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s	Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s
1	1064	750	1	21	1064	750	1
2	1064	650	1	22	1064	750	10
3	1064	550	1	23	1064	600	1
5	1064	430	1	24	1064	450	1
6	1064	350	1	25	1064	300	1
7	1064	550	1	26	1064	300	10
8	1064	650	1	27	532	200	1
9	1064	750	1	28	532	200	10
10	1064	250	1	29	532	300	1
11	1064	250	10	30	532	375	1
12	532	125	1	31	532	375	10
13	532	200	1	32	532	375	60
14	532	300	1	33	1064	450	60
15	532	375	1	34	1064	600	60
16	532	375	10	35	1064	600	60
17	532	200	10	36	1064	300	60
18	355	150	1	37	1064	300	60
19	355	250	1	38	532	375	60
20	355	250	10	39	532	300	60

Na slici 10.51b su prikazani SEM snimci zona koje su ozračene talasnom dužinom $\lambda=532\text{nm}$. Energija lasera je bila 125 mJ za zonu 12. Registriovane su promene na površini pločice, ali nema topljenja. U zoni 13, koja je tretirana sa energijom od 200 mJ ima topljenje na maloj površini u centralnom delu zone. Sa povećanjem energije na 375 mJ proširuje se zona topljenja, odnosno sa povećanjem broja impulsata (zona 16, ukupno 200 impulsata) formira se otopina koja se nakon prestanka rada lasera stvrdne.

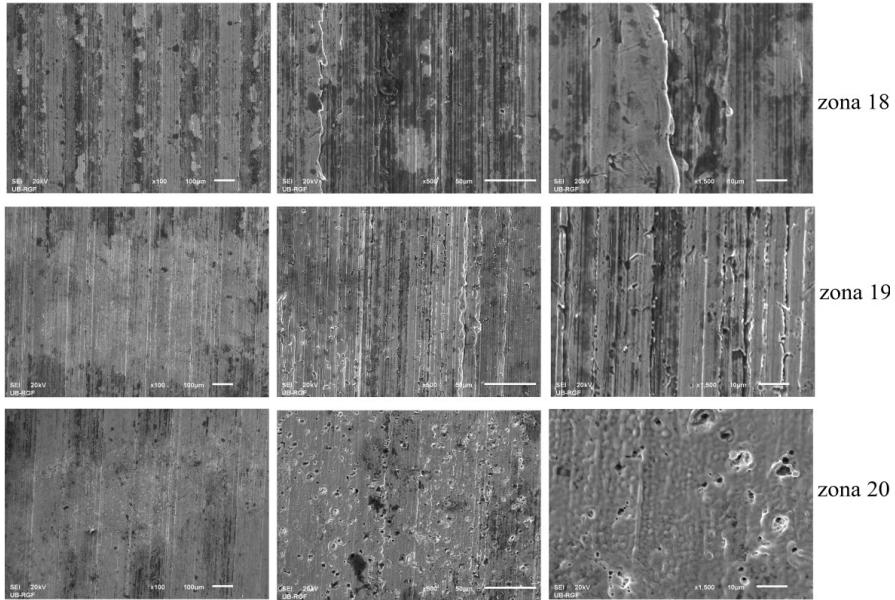
Mikromorfološke promene u zonama 18, 19 i 20, koje su tretirane laserskim snopom talasne dužine $\lambda=355\text{nm}$ prikazane su na slici 10.51c. Promene koje su registrovane su značajne za zonu gde je 10 puta povećan broj impulsata (zona 20) u odnosu na zonu 19 gde je ista energija, a manji broj impulsata.



a

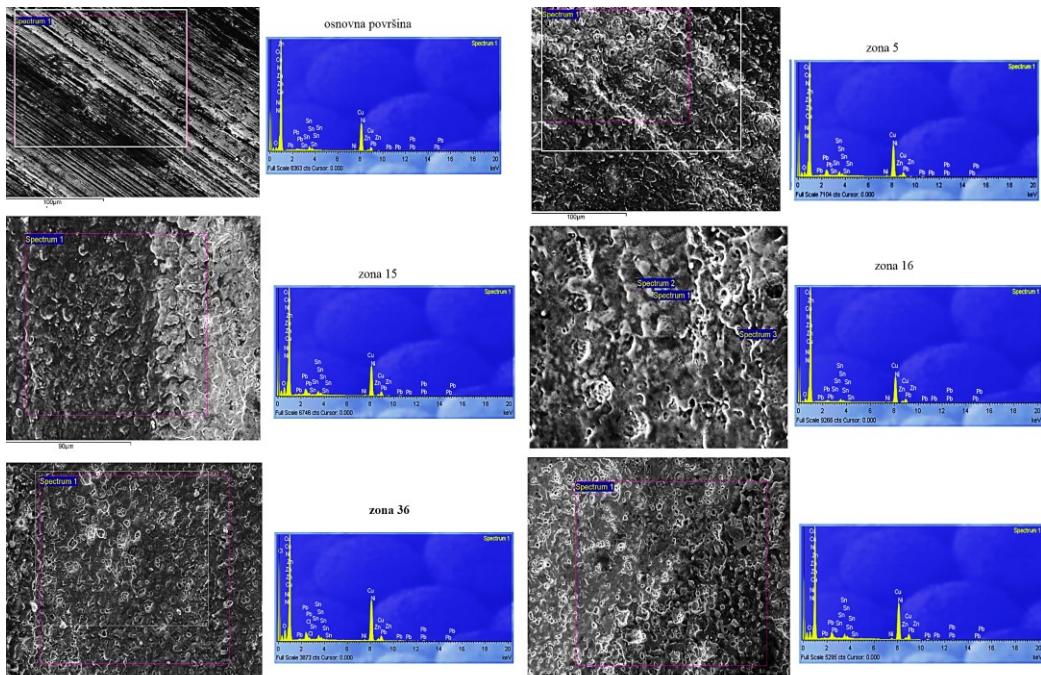


b



c

Slika 10.51 SEM analiza zona delovanja laserom na bronzanoj pločici



Slika 10.52 EDX analiza

Tabela 10.25 EDX analiza mikrohemijskog sastava materijala na površini zona tretiranih laserom

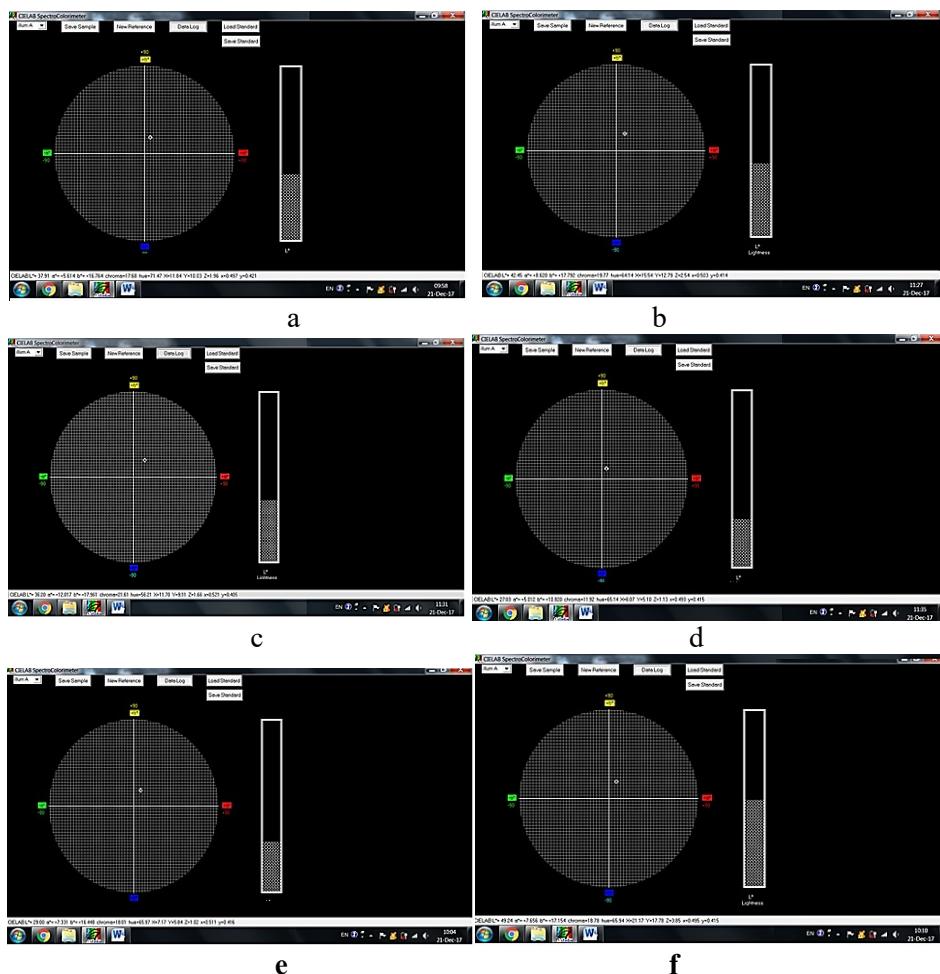
Element zona	O	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	Cl
nezračeno	3.94	1.47	82.39	5.21	5.34	1.66	
5	4.09	1.40	76.62	4.76	5.32	7.80	
9	2.21	1.41	77.34	4.25	5.25	9.54	
15	8.25	1.29	72.24	4.87	5.00	8.35	
16	6.54	1.61	75.86	4.50	4.76	6.73	
16 spektar 1	4.55	1.30	82.50	5.06	4.60	2.00	
16 spektar 2	3.23	1.30	82.30	4.52	6.95	1.30	0.39
16 spektar 3	4.84	1.32	81.50	4.12	6.27	1.95	
18	2.80	1.67	83.81	5.41	5.13	1.18	
19	1.94	1.51	84.26	5.54	4.99	1.76	
36	8.20	1.23	73.76	4.62	4.51	7.14	0.53
37	6.42	1.36	76.31	4.48	4.81	6.62	
39	3.64	1.49	81.17	4.85	4.56	4.29	

10.5.3 Kolorimetrijska analiza zona tretiranih laserom

Vizuelna kontrola zona bronzane pločice, koja je ozračavana Nd:YAG laserom, pokazala je da je došlo do mestimične promene boje ozračenih zona. Izvršena su kolorimetrijska ispitivanja kako bi se utvrdio stepen nastalih promena (sl. 10.53 i tab. 10.26).

Tabela 10.26 Rezultati kolorimetrijskih ispitivanja izabranih zona ozračeni laserom

Zona	L*	a*	b*	chrom a	hue	X	Y	Z	x	y
neozrač ena	37,91	+5,614	+16,76	17,68	71,47	11,84	10,03	1,96	0,497	0,421
vertik.p ruge	28,78	+4,451	+12,38	13,16	70,22	6,77	5,75	1,21	0,493	0,419
horiz. pruge	43,79	+6,218	+18,08	19,12	71,01	16,15	13,69	2,73	0,496	0,420
6	42,45	+8,62	+17,79	19,77	64,14	15,54	12,79	2,54	0,503	0,414
7	37,73	+7,322	+15,81	17,42	65,14	11,98	9,93	2,02	0,501	0,415
9	34,50	+6,103	+13,79	15,08	66,11	9,85	8,25	1,75	0,496	0,416
15	39,43	+8,050	+17,06	18,87	64,74	13,23	10,91	2,15	0,503	0,415
16	27,03	+5,012	+10,82	11,92	65,14	6,07	5,10	1,13	0,493	0,414
36	29,00	+7,331	+16,45	18,01	65,97	7,17	5,84	1,02	0,511	0,416
39	49,24	+7,656	+17,15	18,78	65,94	21,17	17,78	3,85	0,495	0,414



Slika 10.53 Kolorimetrijska ispitivanja promena boje u zonama ozračenim laserom

Slika 10.53a prikazuje merenja na neozračenom delu, 10.53b u zoni 6, 10.53c je snimljeno u zoni 7, a 10.53d su rezultati dobijeni za zonu 16. Kolorimetrijski rezultati za zone 36 i 39 su prikazani na slikama 10.53e i 10.f.

U zonama 6,7 I 9 je delovano sa laserskim snopom talasne dužine 1064 nm. Sa povećanjem energije smanjuju se vrednosti L*, a* I b*, kao I X,Y,Z. Zone 25 i 16 su ozračavane talasnom dužinom 532 nm, sa istom energijom, ali različitom dužinom delovanja. Sa produženjem vremena delovanja laserskog zračenja, i u ovom slučaju se smanjuju vrednosti L*, a* I b*. To znači da ozračene zone postaju tamnije i sivkastije, jer dolazi do oksidacija metalne površine pri zagrevanju topotom generisanim apsorpcijom laserskog zračenja. Zone 36 i 39 su ozračavane tako što je površina uzorka pre delovanja laserom navlažena. Manja oksidacija, odnosno veće vrednosti su dobijene za talasnu dužinu 532 nm u odnosu na talasnu dužinu 1064 nm.

10.6 Svećnjak

Svećnjak je izrađen tehnikom livenja. Starost je nepoznata. Pripada privatnoj kolekciji. Visina svećnjaka je 25 cm (sl. 10.54). Prekriven je oksidnim slojem. Da bi se utvrdio osnovni materijal i sastav površinskog sloja izvršena je XRF analiza.

Eksperimentalni parametri su dati u tabeli 10.27. U eksperimentalnim istraživanjima korišćene su dve talasne dužine, različitih fluenci i vremena delovanja, odnosno različitih brojeva laserskih impulsa. Laser je radio sa frekvencijom od 20 Hz.

10.6.1 OM ispitivanja

Optički, digitalni mikroskop, sa uvećanjem do 40 x je korišćen u ispitivanju morfoloških promena koje su nastale na površini objekta, u zonama tretiranim laserom. S obzirom da je model većeg formata i da je sa složenom površinskom konfiguracijom, nije bilo moguće korišćenje standardnog, laboratorijskog optičkog mikroskopa.

Na slici 10.55 su fotografije snimljene nakon laserskog delovanja na figuri, sa različitim fluencama i talasnim dužinama.

Tabela 10.27 XRF analiza materijala svećnjaka

Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s	Vlažnost	Napomene
1	1064	380	2	Suvo	
2	1064	380	2	Suvo	
3	1064	290	5	Suvo	
4	1064	350	5	Suvo	
5	1064	450	5	Suvo	
6	1064	550	5	Suvo	
7	1064	650	5	Suvo	
8	1064	750	5	Suvo	
9	532	375	5	Suvo	
10	532	300	5	Suvo	
11	532	250	5	Suvo	
12	532	200	5	Suvo	
13	532	375	10	Suvo	
14	532	375	15	Suvo	
15	355	250	5	Suvo	Ne vidi se
16	532	375	25	Suvo	
17	532	375	30	Suvo	
18	532	375	25	Suvo	
19	532	375	60	Suvo	
20	1064	450	15	Suvo	
21	1064	380	30	Suvo	
22	1064	300	30	Suvo	
23	1064	250	30	Suvo	
24	1064	250	60	Vlažno	
25	1064	250		Vlažno	Ne Vidi Se
26	1064	450	180	Vlažno	
27	1064	750		Vlažno	
28	1064	450	120	Vlažno	
29	1064	600	180	Vlažno	
30	1064	750	120	Vlažno	
31	1064	600	180	Vlažno	
32	1064	750	120	Vlažno	
33	532	375	150	Vlažno	
34	355	250	180	Vlažno	
35	532	375		Vlažno	
36	532	375		Vlažno	
37	1064	600	240	Vlažno	
38	1064	450		Vlažno	

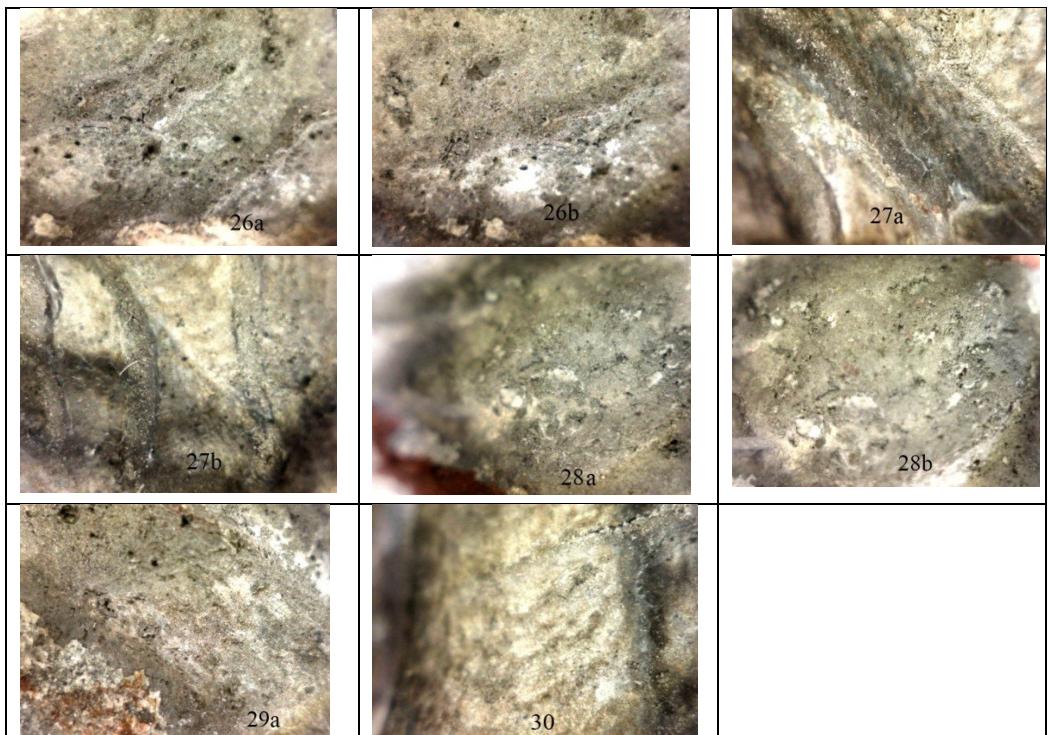
Izgled ozračenih zona na glavi skulpture je prikazana na slici 10.56, snimljenih USB optičkim mikroskopom sa uvećanjem 40x.



Slika 10.54 Svećnjak, snimci prednje i zadnje strane



Slika 10.55 Skulptura svećnjak sa obeleženim zonama tretiranim laserom na figuri

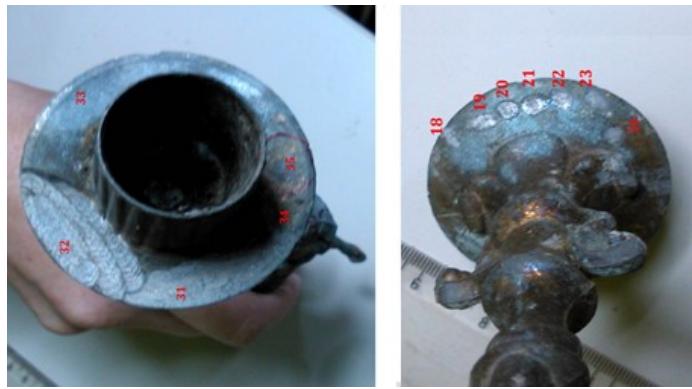


Slika 10.56 OM snimci delova zona na glavi skulpture, koji su očišćeni laserom.

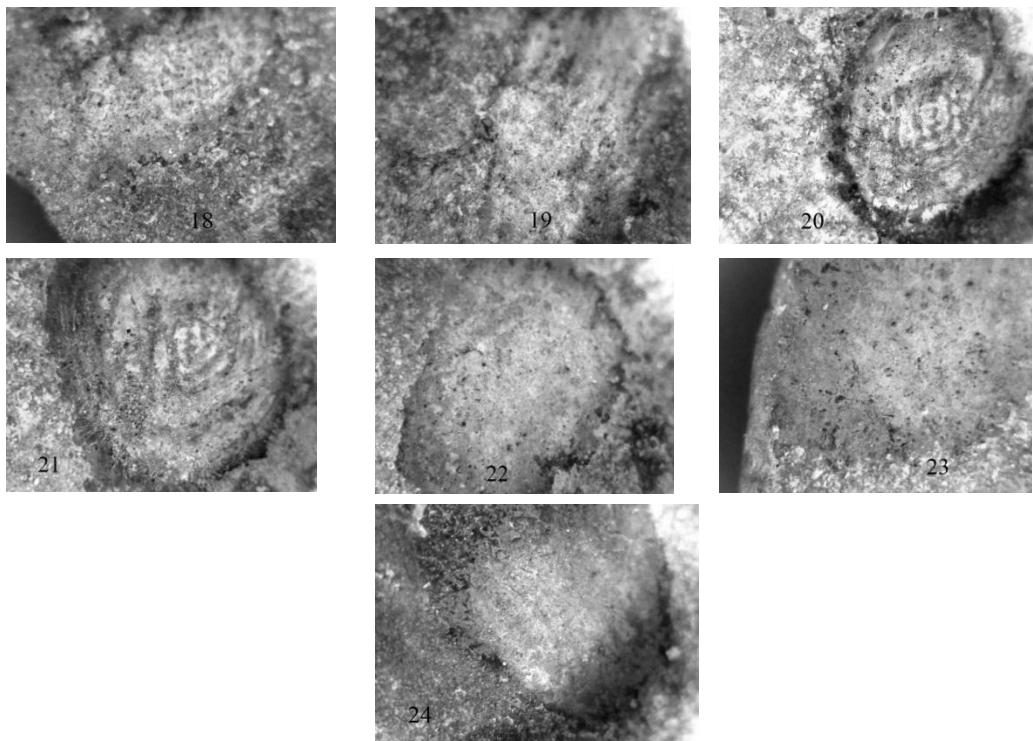
Sve zone su ovlažene i ozračavane sa istom talasnom dužinom, različitim fluencima i vremenom delovanja. U zonama čišćenim energijom 750 mJ, pojavljuje se tamnjenje po perifernim delovima laserskog snopa, a centralni deo je svetao. Za energije 450 mJ, zone imaju sivu boju (zone 26, 28). Površina glave skulpture ima veoma razvijenu reljefnost, pa su površine neravnomerno očišćene.

Snimak zona na gornjoj površini je prikazan na slici 10.57a, a zone tretirane laserom sa donje strane postolja su date na slici 10.57b.

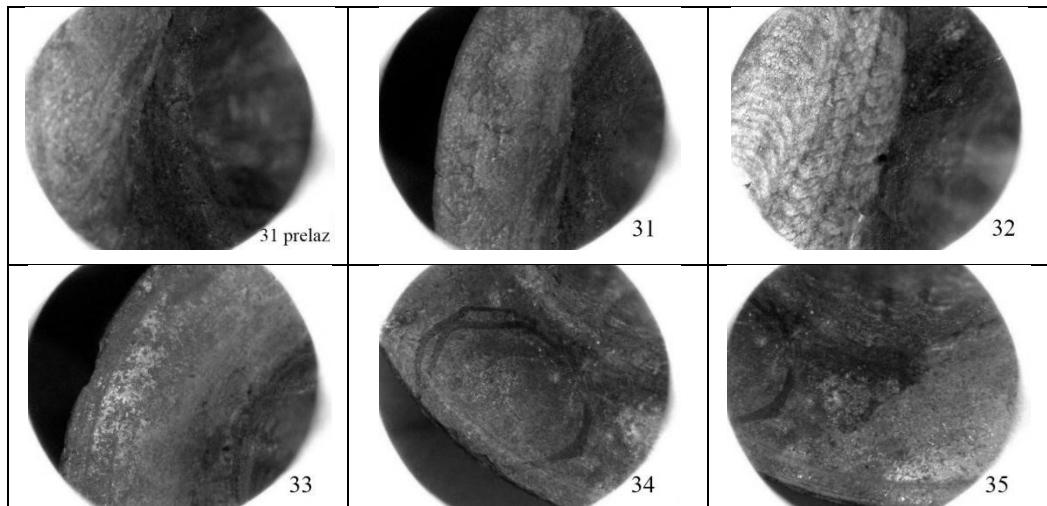
USB optičkim mikroskopom su snimane sve zone, a deo snimaka zona na donjoj strani postolja za sveće je dat na slici 10.58. Snimci zona na gornjoj strani postolja su prikazani na slici 10.59.



Slika 10.57 Postolje za sveću sa obeležanim zonama čišćenja



Slika 10. 58 OM snimci zona na donjoj strani postolja za sveće



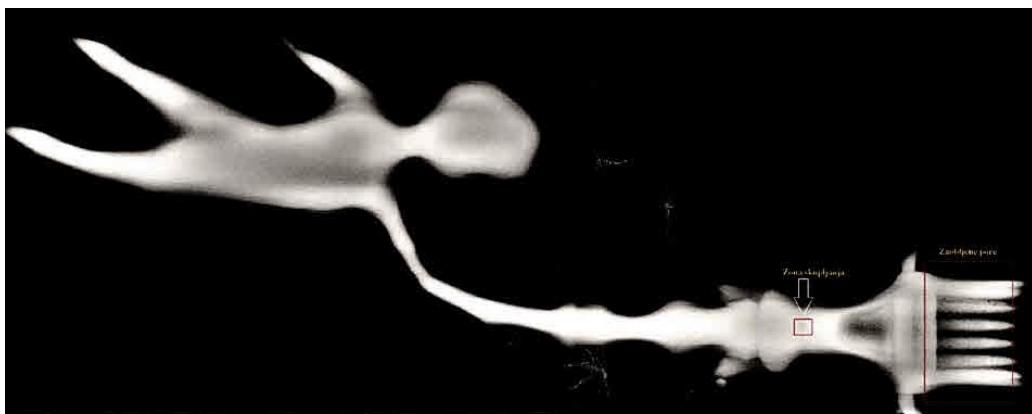
Slika 10. 59 OM snimci zona sa gornje strane postolja za sveću.

10.6.2 Rengenografska ispitivanja

U procesu konzervacije neophodno je poznavanje i strukture objekta, odnosno postojanja naprslina ili drugih oštećenja. Iz tog razloga ispitivanje svećnjaka je vršeno na rendgen aparatu RAP 220, veličina izvora, katodna cev, 3×3 mm, napon 135 kV/ $4,2$ mA,

vreme eksponiranja 70 s. Rastojanje od izvora digitalne ploče je bio 900 mm. Tehnika prozračavanja je bila SRPS EN 12681. Skener ploče Duerr HD-CR 35 NDT. Interpretacija digitalne slike metodom ASTM E272.

Rentgen snimak je prikazan na slici 10. 60. Na uzorku svećnjaka radiografskim ispitivanjima detektovana je mala zona skupljanja livenog materijala i indikacije koje ukazuju na prisustvo sitnih pora zaobljenog oblika pri vrhu uzorka (držać sveća).



Slika 10.60 Rendgen snimak skulpture - svećnjaka.

10.6.3 XRF analiza

Analiza hemijskog sastava osnovnog materijala i površinskog sloja je izvršena u Zavodu za zavarivanje u Beogradu, metodom UP-LAB-08-XRF, na uređaju NITON XL3t-900He, Thermo Fishers Scientific-USA, a dobijeni rezultati su sistematizovani u tabeli 10.28. Merno mesto broj 1 je na delu gde je očišćen površinski sloj, a merno mesto 2 na delu gde nisu vršene nikakve pripreme.

Tabela 10. 28 Koncentracija detektovanih hemijskih elemenata

merenje	Koncentracija %													
	Sb	Sn	Ag	Mo	Nb	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	Ti
$1 \cdot 10^{-3}$	3	11	140	4	2	9	97834	201	8	67	10	154	140	27
$2 \cdot 10^{-3}$	1	1	108	1	2	23	95884	2118	14	213	2	150	100	87

10.7 Reljefna pepeljara

Primerak reljefne pepeljare pripada privatnoj kolekciji, datiran je početkom dvadesetog veka. Izgled pepeljare pre i posle delimičnog čišćenja laserom, vidi se na slikama 10.61 (lice) i 10.62 naličje. Eksperimentalni uslovi tokom laserskog čišćenja su dati u tabeli 10.29.

Tabela 10. 29. Eksperimentalni uslovi tokom čišćenja pepeljare

Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s	Vlažnost
1	1064	250	5	Suvo
2	1064	350	5	Suvo
3	1064	450	5	Suvo
4	1064	600	5	Suvo
5	1064	750	5	Suvo
6	532	375	5	Suvo
7	532	375	240	Suvo-prebrisavanje
8	532	375	240	Vlažno -prebrisavanje
9	1064	600	240	Vlažno prebrisavanje
10	355	250	240	Vlažno prebrisavanje



Slika 10.61 Pepeljara-lice

10.7.1 Rendgenografska ispitivanja

I na ovom primerku je sprovedena rengenografska analiza, kako bi se videla homogenost strukture. Snimci iz dva dela su dati na slici 10.62. Rengenografski snimak (iz dva dela) je prikazan na slici 10.63.



Slika 10.62 Naličje pepeljare



Slika 10.63 Rendgenografski snimci pepeljare

Na uzorku pepeljare, radiografskim ispitivanjima, detektovane su indikacije koje ukazuju na prisustvo gasnih uključaka, pora zaobljene i izdužene geometrije, kao i skupljanje livenog materijala (u crvenim pravougaoncima).

10.7.2 XRF analiza

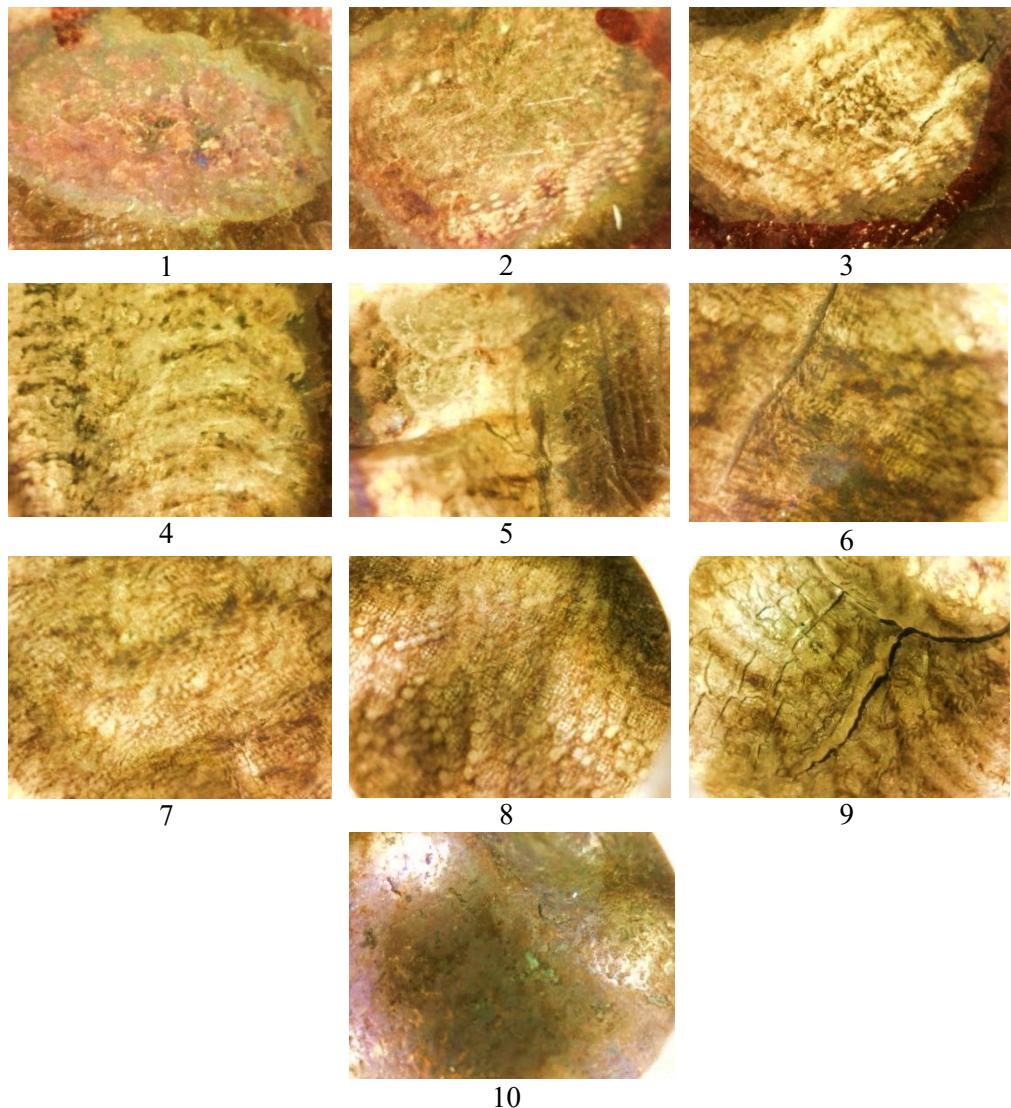
Hemijska analiza (tab. 10.30), odnosno XRF analiza, ukazuje na činjenicu da ne postoji nikakav premaz, na površini uzorka postoji tanak sloj koji je korodiran i koji vrši zaštitu površine od dalje korozije.

Tabela 10.30 Koncentracija detektovanih hemijskih elemenata na uzorku pepeljare

Merenje	Koncentracija %														
	Sb	Sn	Ag	Mo	Nb	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	Ti	
$1 \cdot 10^{-3}$	17	845	159	5	6	2564	35488	59043	755	580	150	140	159	46	
$2 \cdot 10^{-3}$	17	870	159	5	7	2562	33383	59089	754	599	140	164	170	44	

10.7.3 OM analiza

Analiza snimaka optičkim mikroskopom je potvrdila nehomogenost površina koje su čišćene laserom. Oko ozračenih zona 1-3 se pojavljuje tamni prsten, dok kod zona koje se čiste ravnomernim pomeranjem snopa, javljaju se periodični segmenti lučnog oblika, koji se formiraju na periferiji ozračene zone i imaju tamniju boju. Snimci na slici 10.64 su napravljeni USB optičkim mikroskopom, sa uvećanjem od 40 x.



Slika 10. 64 OM Snimci zona čišćenih laserom

S obzirom da je hemijska analiza vršena XRF metodom, koja ne može da detektuje lakše elemente, vrlo je verovatno da na površini pepeljare, osim oksidnog sloja postoji i tanak sloj organskog sastava, koji tokom ozračavanja ugljeniše i ostavlja tamni trag.

10.8 Arheološki predmet iz Dunava

Tokom arheoloških istraživanja dolazi do pronalaženja raznovrsnih predmeta od metala, pretežno od gvožđa, ali ima dosta i predmeta od mesinga, bakra, srebra, cinka i bronce. Imajući u vidu da je prirodno svojstvo metala da oksidira u kontaktu sa vazduhom i drugim reaktivnim sredinama, u zemlji i vodi, proces oštećenja metalnog predmeta započinje praktično nakon njegovog odbacivanja iz aktivne upotrebe, a nastavlja se u postdepozicionim uslovima. Iz tog razloga arheološki metalni predmeti iskopani iz zemlje, ili izvađeni iz morske ili slatke vode, imaju oksidacioni sloj. Klasična konzervatorsko-restauratorska obrada predmeta obuhvata različite mehaničko-hemijske metode čišćenja, konsolidacije i zaštite. Konzervatori koriste i različite tehnike za uklanjanje površinske korozije u cilju otkrivanja površine i osnovne forme predmeta, a potom vrše zaštitu metalnih predmeta uklanjanjem stimulatora korozije i smeštanjem u uslove niske relativne vlažnosti [11,258,274.275].

Površine arheoloških predmeta od metala, nisu idealno ravne, imaju složenu formu i određeni stepen hrapavosti koji utiče na optičke osobine, pa je iz tog razloga veoma kompleksan proces čišćenja ovakvih predmeta. Prisustvo žljebova i udubljenja, na primer, može dovesti do povećanja apsorpcije laserskog zračenja, a prljavština i nehomogenosti u materijalu, menjaju apsorpcionu sposobnost metalnih površina. Optičke osobine oksida razlikuju se od osobina metala ili legura koje se nalaze ispod oksidnog sloja [5], te je bitno poznavati sastav slojeva koji se odstranjuju, kako bi se izabrala odgovarajuća talasna dužina laserskog zračenja.

Oblast Podunavlja bogata je kulturno-istorijskim nasleđem koje datira od ranih perioda praistorije, praktično sve do naših dana. Kada je reč o Srbiji, duž obe obale Dunava nižu se arheološka nalazišta koja svedoče o značaju Dunava kao glavnog tranzitnog pravca Evrope. Brojne naseobine koje su vremenom nastajale i nestajale na obalama reke, ostavila su materijalne tragove, zidane strukture i različite predmete. Najveći korpus nalaza dobijen u toku zaštitnih arheoloških istraživanja neposredno pre izgradnje hidroelektrana Đerdap I i Đerdap II i formiranja akumulacionog jezera šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog veka. Istraživanja u arealu Podunavlja još uvek traju, ali su manjeg intenziteta nego u toj ranoj fazi. Osim u toku arheoloških istraživanja, određena količina nalaza od tada se sporadično pronalazi i izvan arheološkog konteksta, u vodama Dunava, pre svega prilikom građevinskih i drugih radova.

Uzorak koji je predmet istraživanja predstavlja deo tanjira, veličine 7x3 cm, koji je pronađen 80-tih godina prošlog veka prilikom vađenja peska iz Dunava u okolini Beograda, za potrebe građevinskih radova. Površina predmeta je pokrivena debelim slojem oksidacionih produkata i drugog materijala; nema naslage gline i peska. Izgled uzorka pre i posle delimičnog čišćenja laserom je prikazan na slikama 10.65, 10.66 i 10.67.

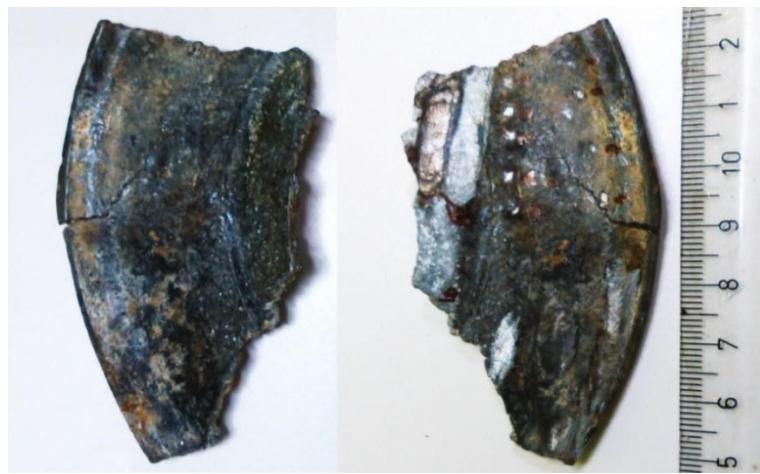
Analiza tipološko-dekorativnih odlike predmeta pokazuje da tanjur ima dekorativno rešen obod sa reljefno izvedenom lozicom i telo ukrašeno plitkim kanelurama, dok je zadnja strana ravna. Usled deformacije nije moguće pouzdano utvrditi njegov prvobitni oblik, ali je po svoj prilici reč o plićoj posudi zaobljenih zidova sa radijalno raspoređenim plitkim kanelurama [276]. Težina sačuvanog komada govori u prilog mišljenju o značajnoj količini olova u njenom sastavu. S obzirom na to da je predmet pronađen izvan njegovog prvobitnog arheološkog konteksta, a u nedostatku direktnih analogija, na

datovanje i umetničko-zanatsku pozadinu upućuju upravo formalne, tehnološke i dekorativne odlike. Ukupan izgled tanjira, pre svega širok vodoravan obod ukrašen lozicom sa lišćem bršljana i grozdovima, ukazuje na zapadnoevropski zanatsko-umetnički krug i proizvodnju koja se odvijala od 16. do 18. veka [277]. Reč je o trpeznim tanjirima, uobičajeno rađenim od bakra ili mesinga, sa olovno-kalajnim premazom; serije ovakvih tanjira rađene su u nekoliko različitih veličina, o čemu svedočanstvo pružaju i likovni izvori, ulja na platnu i minijature [277].

Parametri tokom laserskog čišćenja su promenljivi (tab. 10.31): dve talasne dužine Nd:YAG lasera, energije u opsegu 300-750 mJ, i vreme delovanja od 1 do 60 s. Repeticija laserskog impulsa je bila 20 Hz. Deo površine uzorka je kvašen pre čišćenja.

Tabela 10.31 parametri laserskog čišćenja arheološkog uzorka

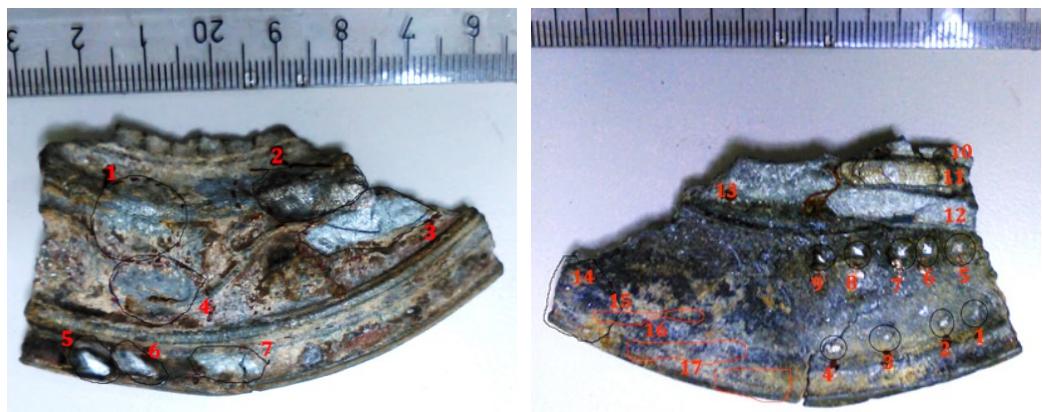
Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s	vlažnost	napomene
naličje					
1	532	375	1		
2	532	375	10		
3	532	300	10		
4	532	300	30		
5	1064	750	1		
6	1064	750	10		
7	1064	600	10		
8	1064	450	10		
9	1064	300	10		
10	1064	600	60		
11	1064	750	60		
12	1064	450	60		Prečnik spota 5 mm
13	532	375	60		Prečnik spota 5 mm
14	532	300	60		
15	1064	450	60		
16	1064	750	60		
17	1064	750	60		
lice					
1	532	375	60	Suvo-prebrisavanje	
2	1064	750	60		
3	1064	450	60		
4	1064	300	60		
5	1064	750	60	statičko -suvo	
6	1064	450	60		
7	532	375	60		



Slika 10.65 Naličje uzorka pre i nakon delovanja laserom



Slika 10.66 Lice uzorka pre i nakon delovanja laserom

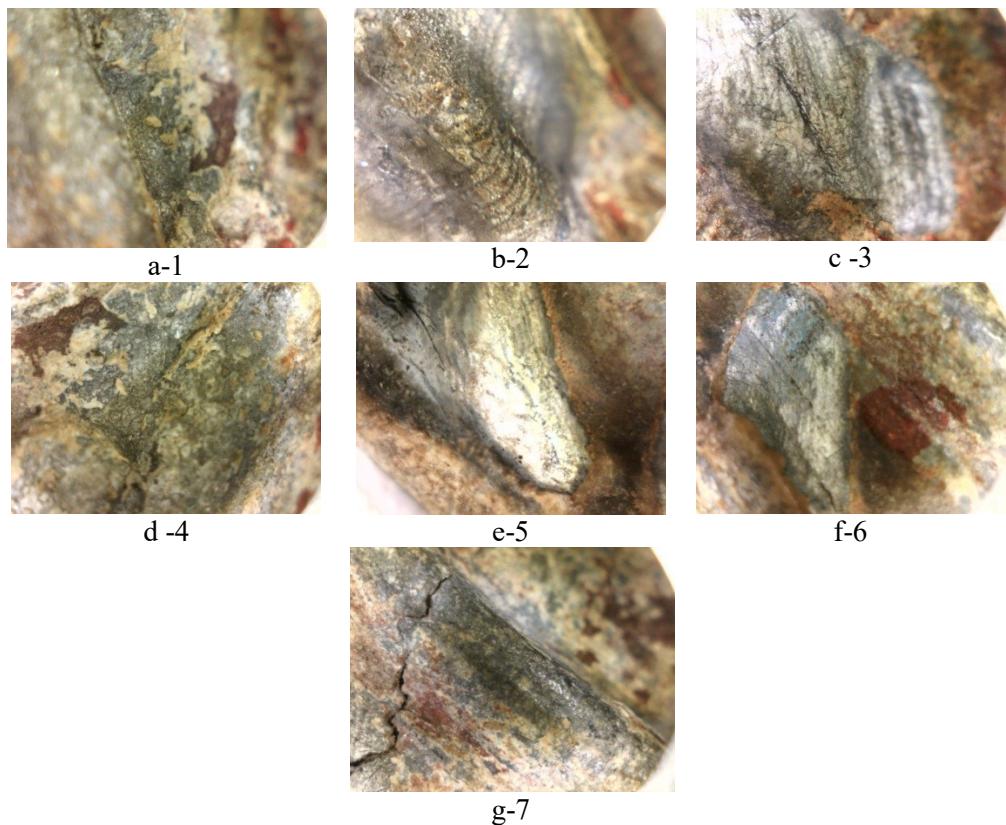


Slika 10.67 Uzorak sa obeležanim zonama čišćenja

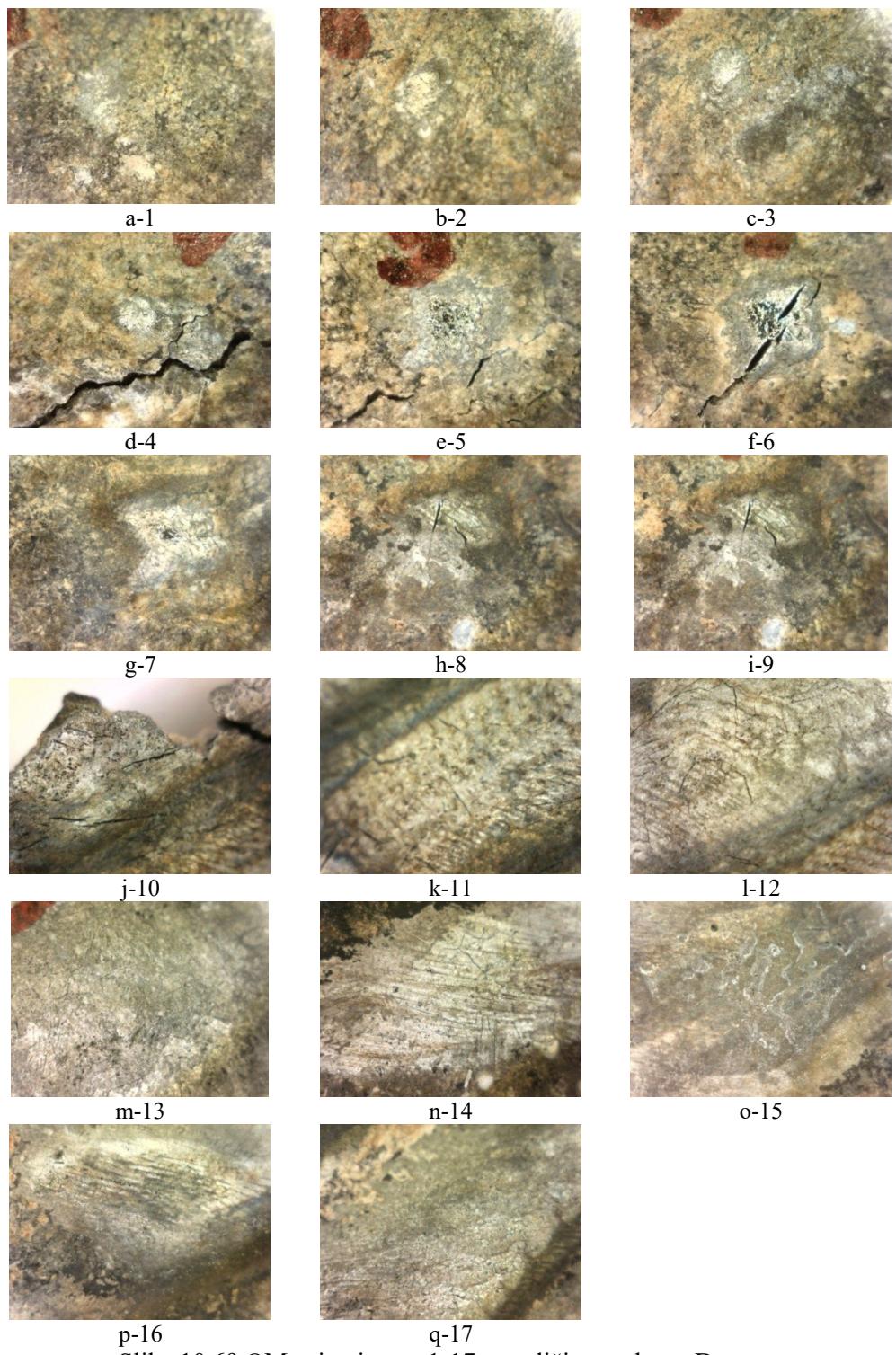
10.8.1 OM ispitivanja

Vizuelni pregled uzorka, koji je mestimično čišćen Nd:YAG laserom, pokazuje da je deo korozionih naslaga odstranjen. Analiza mikro morfoloških modifikacija na površini uzorka sa nalazišta na Dunavu je izvršena USB optičkim mikroskopom u laboratoriji Centralnog instituta za konzervaciju u Beogradu. Snimci zona 1 do 7 sa lica uzorka su prikazani sukcesivno na slici 10.68. Snimci zona tretiranih laserom na naličju uzorka, načinjeni optičkim mikroskopom, prikazani su na slici 10.69. Primjenjene fluenze u zonama 3-7 su bile dovoljne da u velikoj meri uklone površinski sloj i da se pojavi metal, koji je osnovni materijal.

U zoni 5 se vidi lokalno topljenje. U zonama očišćenim sa $\lambda=1064$ nm ima morfoloških promena u centru zone, omešavanja materijala i mestimičnog topljenja. Ne postoji velika razlika rezultata čišćenja između suve i vlažne površine.



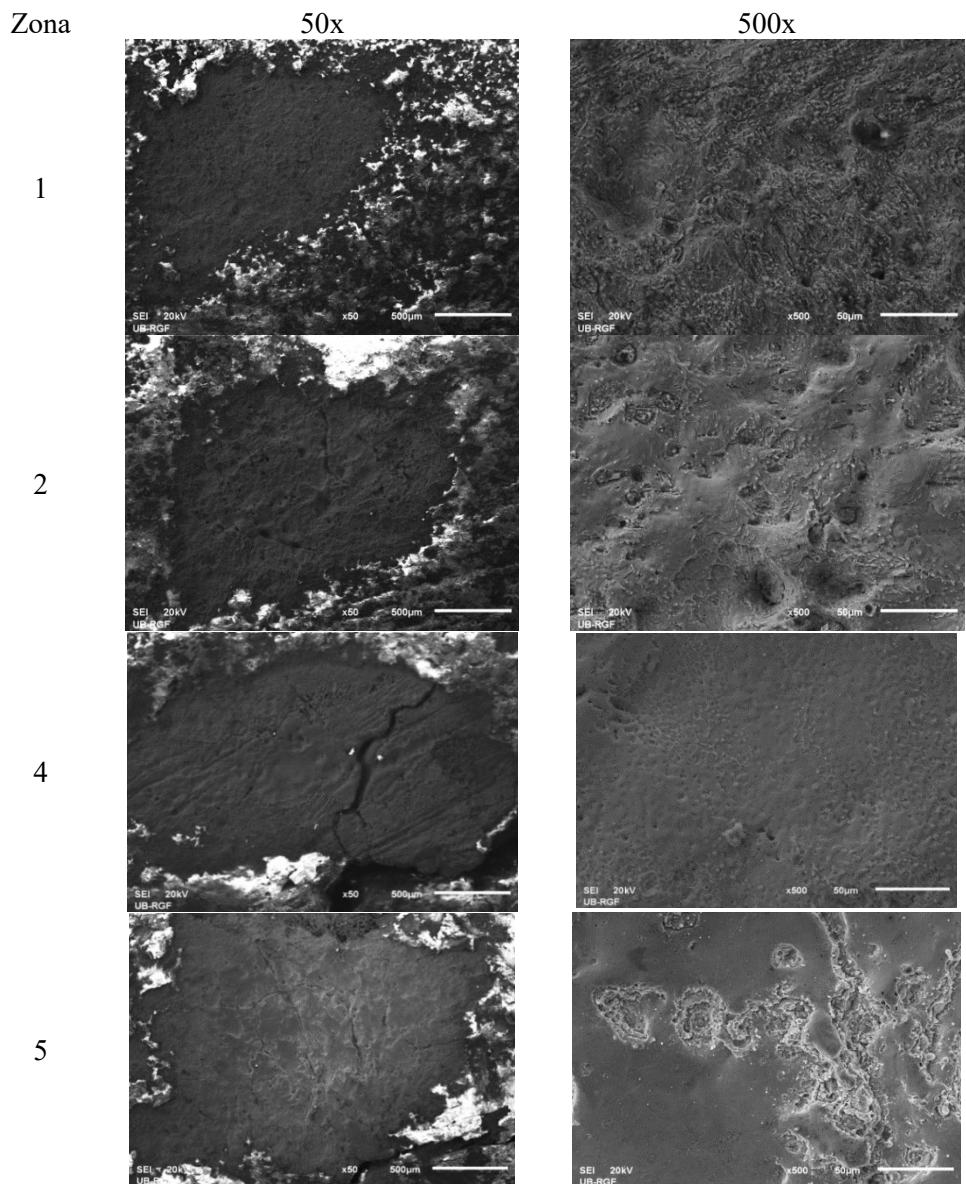
Slika 10. 68 OM snimci zona 1-7 na licu uzorka

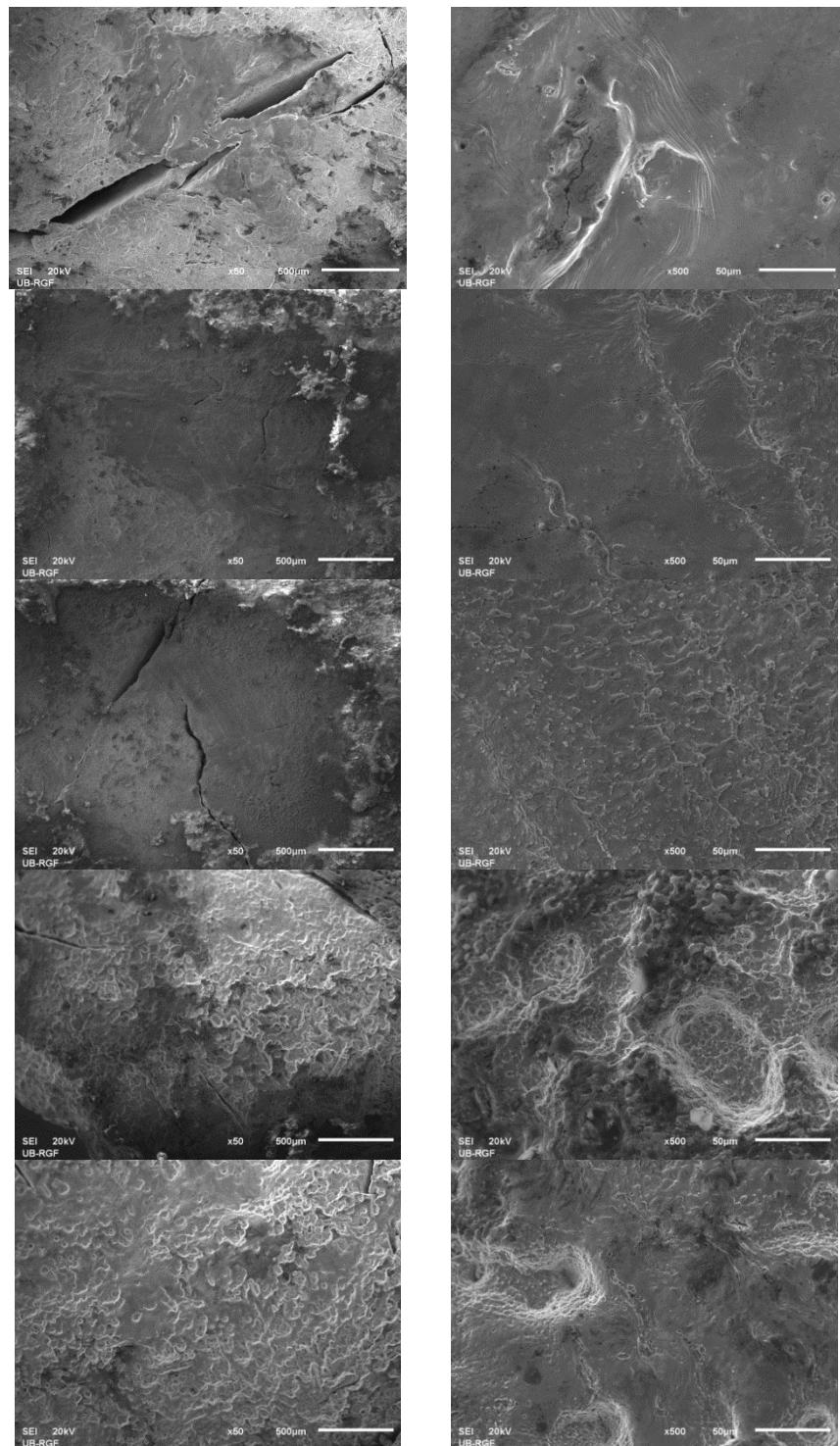


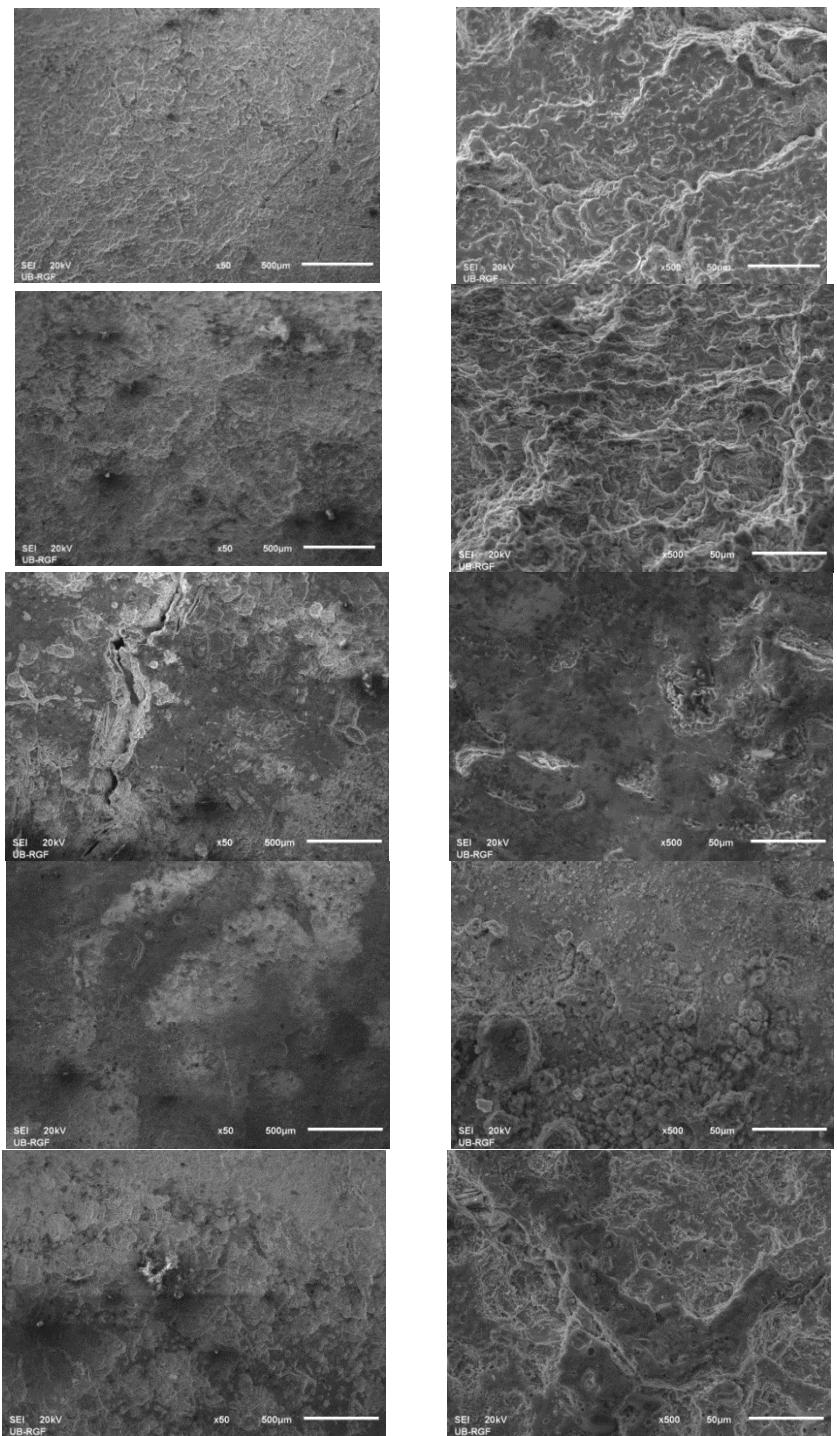
Slika 10.69 OM snimci zona 1-17 sa naličja uzorka sa Dunava.

10.8.2 SEM analiza mikromorfoloških promena

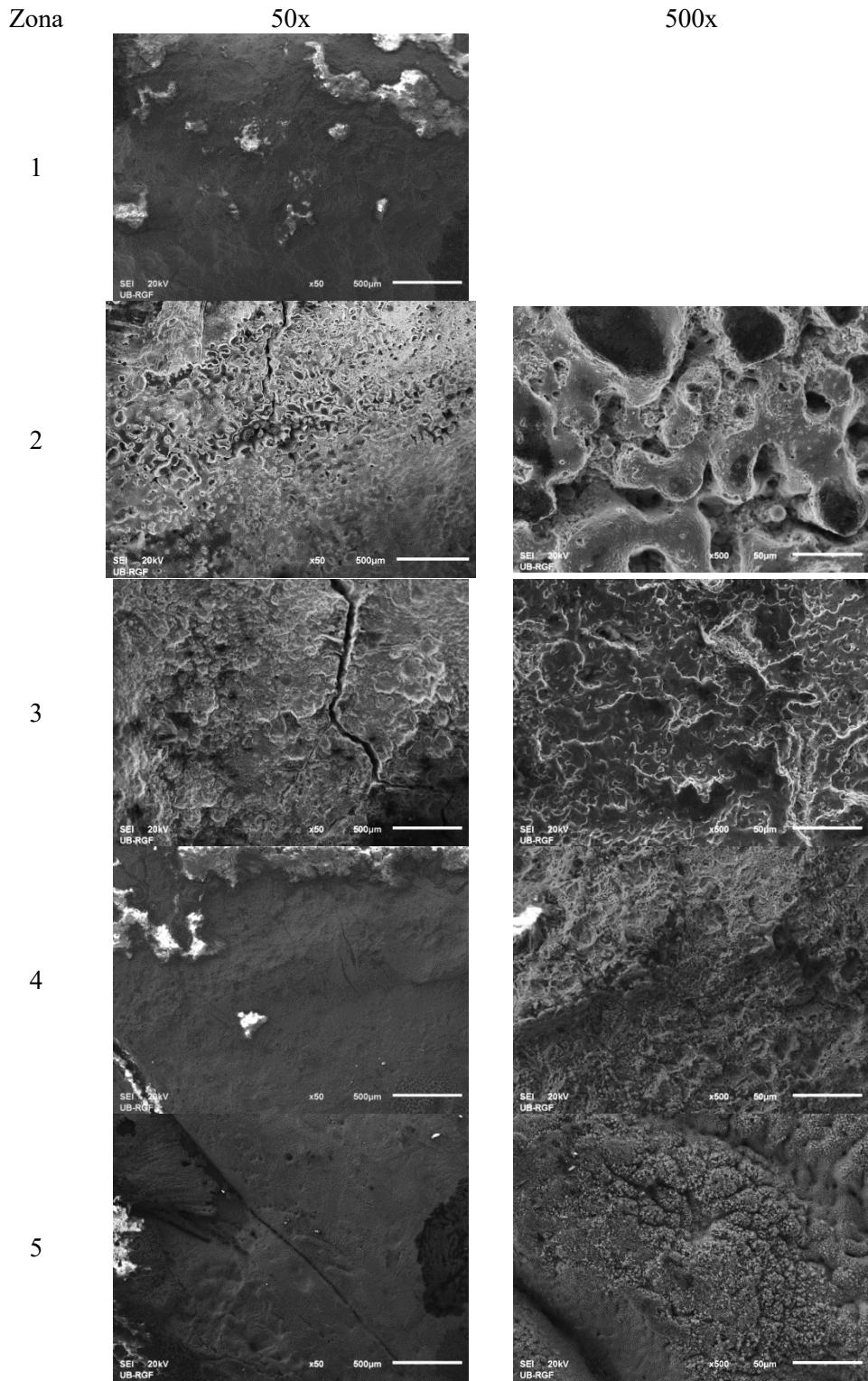
Optička, mikroskopska ispitivanja su pokazala da su postignuti različiti stepeni čišćenja površinskih slojeva na arheološkom uzorku. Zone 1-4 na naličju uzorka (sl. 10.70) su čišćene bez vlaženja površine sa $\lambda=532$ nm. Najbolji rezultati su postignuti u zoni 4, gde je energija lasera bila 300 mJ, a vreme zadržavanja 30 s. Nema znakova topljenja osnovnog materijala SEM analiza je izvršena i na licu uzorka. Snimci zona 1-7 na licu uzorka su prikazani na slici 10.71. SEM analiza pokazuje da su naslage koje su postojale na ovom uzorku efikasnije odstranjene sa $\lambda=532$ nm (zona 14).



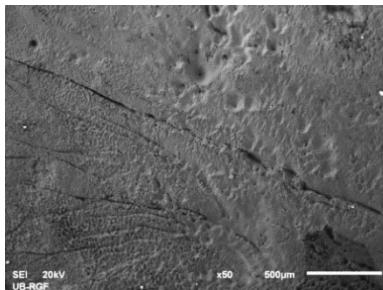




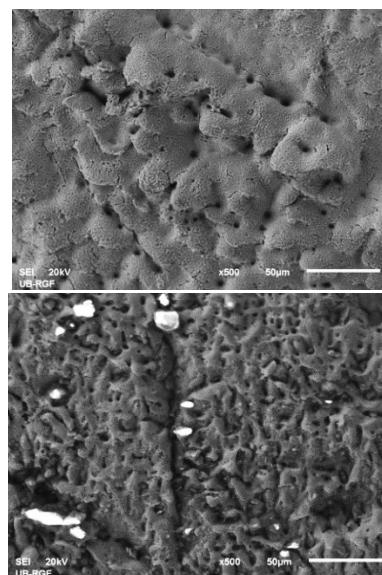
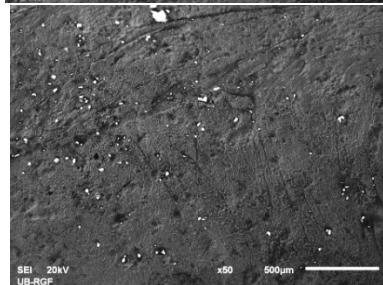
Slika 10.70 SEM analiza zona čišćenih laserom na naličju arheološkog predmeta



6



7

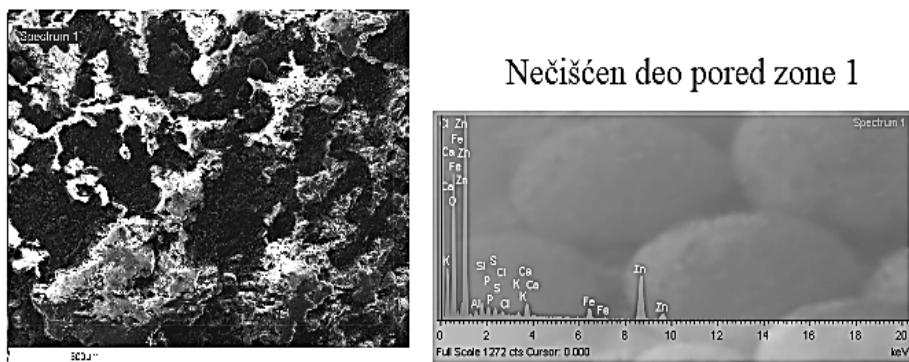


Slika 10.71 Snimci zona 1-7 na licu uzorka

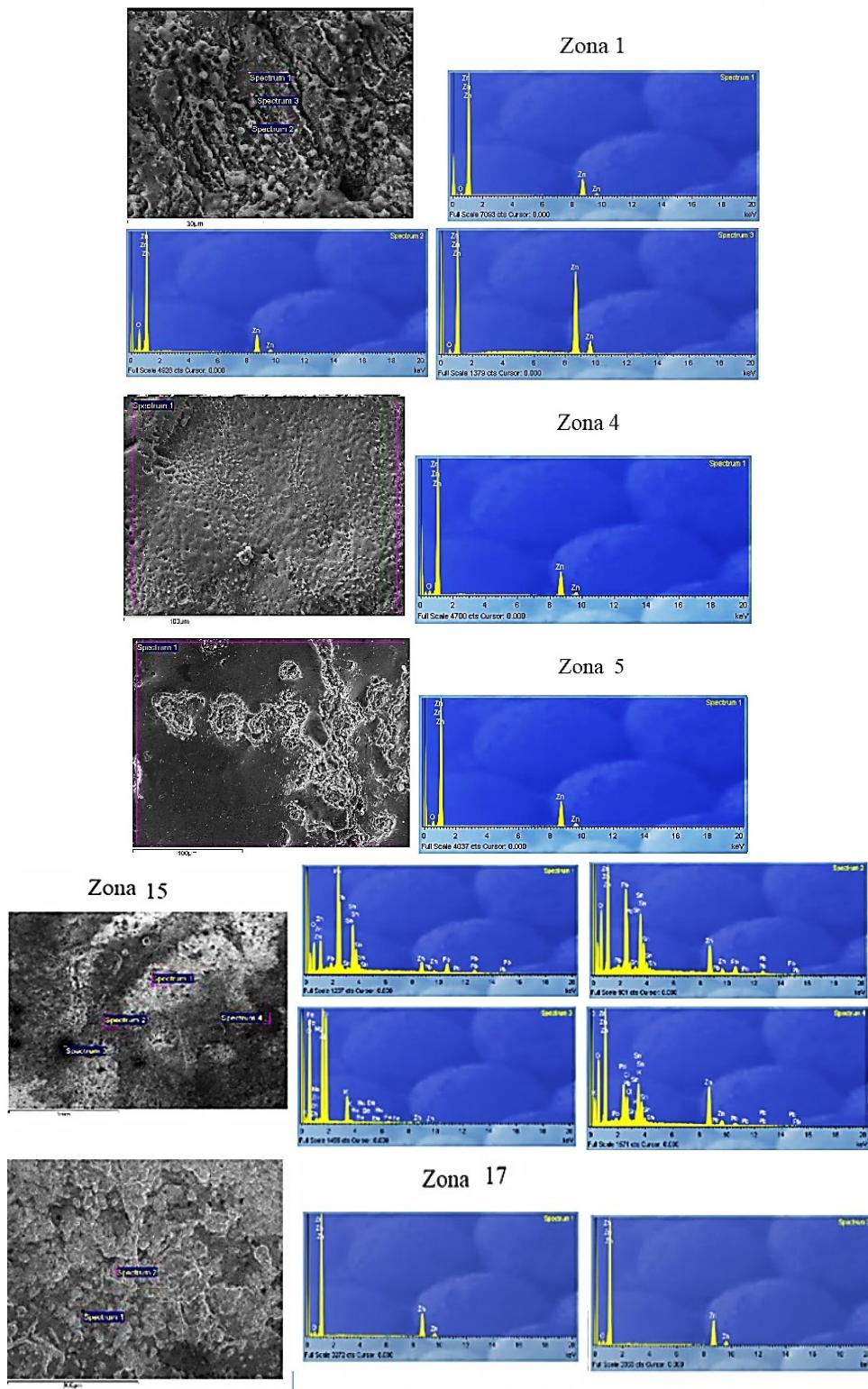
10.8.3 EDX i XRF analiza

Hemijski sastav osnovnog materijala predmeta i sastav površinskih slojeva je određen EDX i XRF analizom. EDX spektrovi su snimani na licu i na naličju uzorka u zonama koje su delimično ili potpuno očišćene od korozionih produkata. XRF analiza je napravljena na površini uzorka, koja je mehanički očišćena do punog metalnog sjaja. (slike 10.72-10.74). Analiza arheloškog uzorka, na naličju, blizu zone 1, neočišćena površina je data u tabeli 10.32.

Pokazalo se da je osnovni materijal cink. Centralni deo zona 1, 4, 5, 11 i 17 je dobro očišćen (tab.10.33), dok spektar snimljen u zoni 15 (tab. 10.34) pokazuje da ima ostataka sloja koji se čisti. Spektar neočišćenog dela sadrži sledeće elemente: Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Zn.



Slika 10.72 EDX analiza neočišćenog dela



Slika 10.73 EDX analza zona na naličju uzorka

Tabela 10.32 Arheološki uzorak, naličje, blizu zone 1 neočišćena površina (maseni %)

Spektar	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
Spektar 1	40,11	0,88	1,84	1,62	0,98	0,70	0,46	2,32	3,85	47,25

Tabela 10.33 Arheološki uzorak, naličje

Spektar	O	Zn	Total
Zona 1			
Spektar 1	3,77	96,23	100,00
Spektar 2	24,45	75,55	100,00
Spektar 3	1,89	98,11	100,00
Zona 4			
Spektar 1	4,86	95,14	100,00
Zona 5			
Spektar 1	5,73	94,27	100,00
Zona 11			
Spektar 1	7,74	92,26	100,00
Zona 17			
Spektar 1	5,17	94,83	100,00
Spektar 2	4,55	95,45	

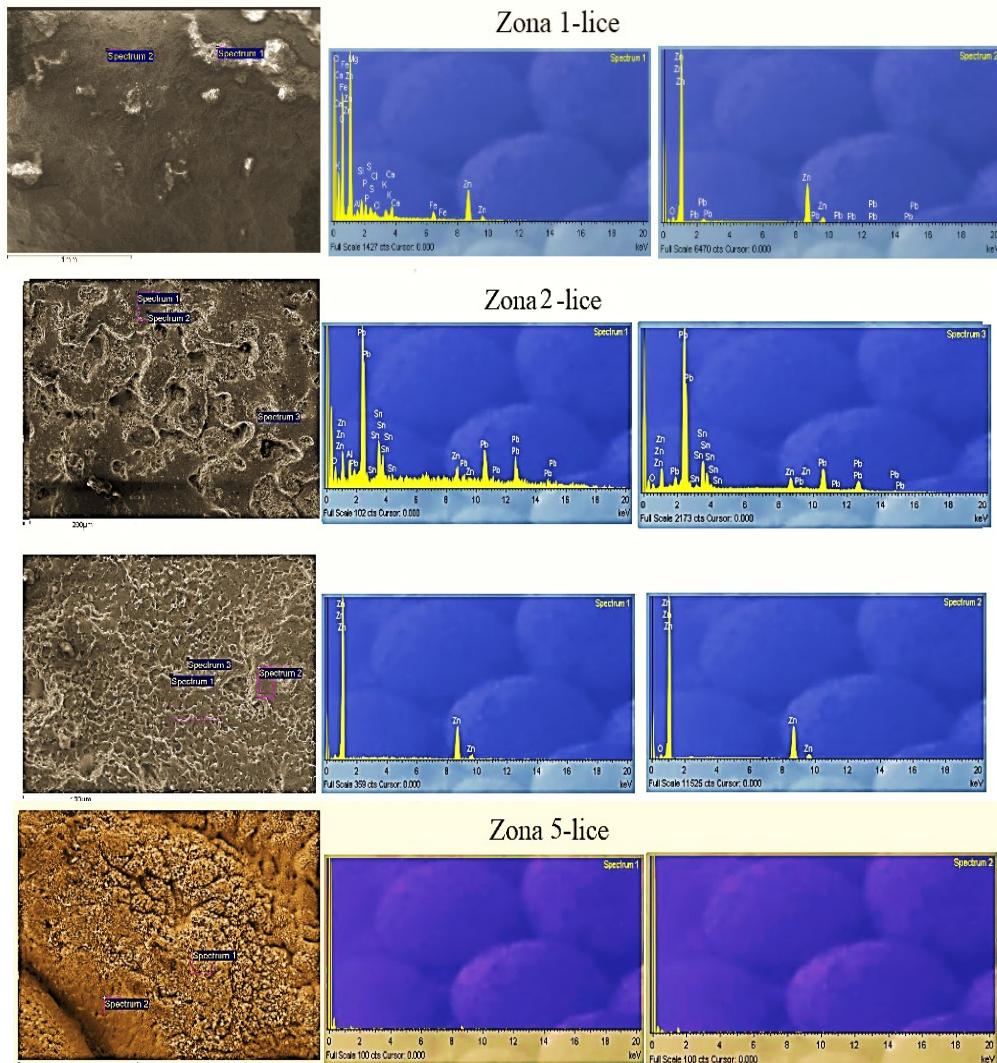
Tabela 10.34 EDX analiza zome 15

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Fe	Zn	Sn	Ba	Pb	Total
Zona 15													
Spektar 1	21,14								12,27	26,29		40,29	100,00
Spektar 2	27,82								25,25	22,25		24,68	100,00
Spektar 3	53,58	0,45	0,36	16,23	19,87		6,62	0,93	0,96		1,00		100,00
Spektar 4	29,99					3,53	1,67		34,31	17,08		13,42	100,00

Na slici 10.74 su prikazani SEM snimci sa pozicijama tačaka gde je vršeno snimanje, kao i spektri za izabrane zone na licu arheološkog uzorka. Brojne vrednosti elemenata u masenim % za zone 1 i 2 su prikazani u tabeli 10.35.

Tabela 10.35 EDX analiza zona na licu uzorka

Spektar	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Sn	Pb	Total
Zona 1														
Spektar 1	42,98	0,88	1,33	2,76	2,20	1,32	0,98	1,27	2,36	3,94	39,97			100,00
Spektar 2	3,67										93,91		2,42	100,00
Zona 1 (drugi segment)														
Spektar 1	10,35		2,37								9,66	23,53	54,09	100,00
Spektar 2	4,65										4,61	26,36	64,38	100,00
Spektar 3	4,82										11,17	19,68	64,34	
Zona 2														
Spektar 1												100,00		100,00
Spektar 2	3,49											96,51		100,00
Spektar 3	36,64	0,87	9,84	12,01				1,51		0,72		38,42		100,00



Slika 10.74 EDX analiza zona na licu uzorka

Zone koje su ozračavane sa $\lambda=1064$ nm imaju sivkastu boju, dok su zone ozračavane sa $\lambda=532$ nm svetlige boje. Dodatna ispitivanja hemijskog sastava su urađena XRF spektrometrom (XL 3t 900He, Thermo Fisher Scientific, Inc.) sa standardnim analitičkim opsegom (tab. 10.36).

Rezultari istraživanja primene lasera u procesu konzervacije arheoloških uzoraka je značajan postupak koji treba da bude prilagođen svakom uzorku posebno. Iz tog razloga, svako istraživanje u ovoj oblasti predstavlja značajan doprinos u povećanju efikasnosti, bezbednosti i standardizaciji metode. Rezultati primene Nd: YAG lasera u odstranjivanju nepoželjnih slojeva, pokazali su da je efikasnije zračenje sa talasnom dužinom $\lambda = 532$ nm u odnosu na $\lambda = 1064$ nm.

Tabela 10.36 XRF analiza zona na licu uzorka [276]

Redni broj merenja	Zn	Pb	Sn	Fe	Cr	V
1	97,599	1,374	-	0,078	0,154	0,155
2	96,767	1,551	-	0,08	0,122	0,153
3	92,863	3,112	0,534	0,115	0,134	0,124
4	89,061	6,671	1,451	0,105	0,185	0,147
5	97,265	1,499	-	-	0,146	0,151

Na osnovu tipološko-dekorativnih karakteristika arheološkog predmeta, pretpostavljeno je da predmet datira s početka novog veka i da je moguća veza sa zapadnoevropskom zanatsko-umetničkom proizvodnjom. Sastav osnovnog metala ispitivanog predmeta nije u saglasnosti sa uobičajenim materijalima koji su se koristili u to doba za izradu tanjira. EDX analizom je određen sastav materijala koji se pojavljuje ispod korozivnih slojeva. Cink je zastupljen sa više od 90% u materijalu. Da bi se sa sigurnošću odredio sastav osnovnog materijala, dodatno je izvršena XRF analiza na mehanički dobro očišćenoj površini. Rezultati su potvrdili da je osnovni metal cink. Dokazano je da je površina uzorka bila premazana sa zaštitnim slojem koji sadrži Pb i Sn. Natrijum je registrovan u veoma malom procentu na delu koji nije laserski očišćen (tab. 5, spektar 3, 0,45%), što navodi na zaključak da je uzorak bio u slatkim vodama.

Rezultati dobijeni analitičkim metodama doveli su do precizne identifikacije materijala i time omogućili pouzdanije datiranje arheološkog predmeta. Cink je otkriven u Indiji ili Kini pre naše ere [278,279]. Tokom kasnog srednjeg veka i na početku novog veka cink je korišćen u legurama, pre svega mesinga, a kao samostalan metal počeo je da se koristi u Kini, za izradu predmeta, tek od 16. veka [279]. U Evropu je donet u 17. veku [280]. Imajući u vidu sve raspoložive podatke, kako arheološke tako i arheometrijske, tanjur izrađen od cinka sa olovno-kalajnim premazom ne bi se mogao datirati pre 18. veka.

Istraživanja obavljena na arheološkom predmetu iz Dunava, pokazuju da je primena lasera u čišćenju nepoželjnih slojeva veoma efikasna, bezbedna i ekološki prihvatljiva. Uz to, potvrđena je kompleksnost identifikacije arheološkog predmeta koja zahteva, ne samo poznavanje istorije arheološkog metala, već i primenu više naučnih, analitičkih metoda.

11. ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMENE LASERA U ČIŠĆENJU PREDMETA SLOŽENOG SASTAVA (METAL-TEKSTIL)

11.1. Vez metalnim nitima na tekstilu

Veoma često predmeti kulturnog nasleđa imaju složenu strukturu i izrađeni su od kombinacija različitih materijala, metal-staklo, metal-keramika, metal-tekstil, i drugo.

Korišćenje veza za ukrašavanje odeće i različitih tekstilnih predmeta je veoma stara tehnika. Vezena odeća je kroz istoriju predstavljala simbol bogastva i socijalnog statusa. Korišćena je uglavnom u kraljevskim i aristokratskim krugovima, crkvenoj odeći, na vojnim uniformama i slično. Do danas je poznato oko 60 vrsta metalnih niti korišćenih na tekstu. One mogu biti u obliku metalne trake, metalne žice, metalne trake obmotane oko svilenog konca i drugo [281,282]. Koriste se različiti materijali: metali (zlato, srebro, bakar) i njihove legure (mesing), kombinacije metala (pozlaćene srebrne, posrebrene bakarne niti i slično), kombinacije metala i organskih materijala (trake od organskog materijala (koža) prevučene metalnim filmom) i slično [281].

U dostupnoj literaturi postoji relativno mali broj radova koji se bavi ovom problematikom. U radu [83] se ističe da većina metala relativno jako apsorbuje svetlost u ultraljubičastoj oblasti spektra. Zbog toga, ozračavanje svetlosnim snopom, čija je talasna dužina iz oblasti ultraljubičastog i infracrvenog zračenja, može dovesti do zagrevanja metala, što može biti problem kada se posmatra složena celina kao što je tekstil u kombinaciji sa metalom. Tekstil koji sadrži metal obično je u lošijem stanju nego onaj deo koji ne sadrži metal. Stanje tekstilnih uzoraka sa metalnim delovima zavisi od kvaliteta materijala i procesa proizvodnje, procesa prirodnog starenja i uslova u kojima su čuvani. Zbog kombinacije metala i organskih vlakana, konzervacija tekstila koji sadrži metalna vlakna predstavlja problem za konzervatore [113]. Tokom čišćenja metalnih niti gotovo je nemoguće izbeći kontakt sa nekim od vlakana.

Čišćenjem korodiranih posrebrenih bakarnih niti Nd:YAG laserom talasne dužine 1064 nm čak i pri fluenci od $0,43 \text{ J/cm}^2$ i delovanju tri impulsa, doveo je do uklanjanja sloja srebra sa površine niti [83].

Uklanjanje tamnog sloja sa metalnih niti uspešno je postignuto Nd:YAG laserom talasne dužine 266 nm, dužine impulsa 10 ns, pri fluenci od $2,6 \text{ J/cm}^2$ i nakon 5 impulsa. Pri ovome ni svilena vlakna unutar niti nisu bila oštećena. Pri većim talasnim dužinama dolazi i do javljanja istopljenih delova srebra na ivicama metalne trake, što je posledica lokalizacije topote. Pored toga, svilena vlakna unutar metalne niti su spaljena [113]. Pri delovanju infracrvenog zračenja (1064 nm) boja niti se menja od tamno braon (srebro sulfid) do narandžaste, crvene, žute i plave, što je posledica termički izazvane oksidacije. Pri talasnoj dužini 532 nm takođe dolazi do promene boje, tako što dolazi do blagog žućenja na ivicama, ali ne kao pri delovanju talasne dužine 1064 nm. Pri delovanju talasne dužine 266 nm nije bilo promene boje površine niti, što ukazuje na to da je termički uticaj pri delovanju ove talasne dužine veoma mali. Efikasnost uklanjanja tamnog sloja raste sa povećanjem fluence lasera i smanjenjem talasne dužine. Prag ablacijske uklanjanje tamnog sloja sa površine srebrnih niti je $0,06 \text{ J/cm}^2$ za 266 nm, $0,2 \text{ J/cm}^2$ za 532 nm i $0,6 \text{ J/cm}^2$ za 1064 nm [113].

Pri korišćenju Nd:YAG lasera talasne dužine 1064 nm, pikosekundnog laserskog impulsa, tamni sloj sa površine srebrnih niti uspešno se uklanja pri fluenci od $1,91 \text{ J/cm}^2$

i delovanju 5 impulsa. Pri većim fluencama i broju impulsa dolazi do topljenja ili beljenja ili nagrivanja površine niti [115].

Delovanjem Nd:YAG lasera talasne dužine 355 nm, fluencem 0,16 J/cm² i 300 impulsa, oštećuje se tekstil (menja se boja). Pri nižim fluencama (0,08 J/cm²), tekstil ne biva oštećen, a postiže se uspešno čišćenje. Povećanjem frekvencije impulsa (sa 2 na 10 p/s) i povećanjem vremena čišćenja može se optimizovati čišćenje. Čišćenje je povezano sa zvučnim pucketanjem koje opada sa povećanjem broja impulsa, da bi nakon nekog vremena isčešezlo, što ukazuje na to da je čišćenje postignuto [83]. Rezultati koji se dobijaju delovanjem ultraljubičastog zračenja ($\lambda=355$ nm) bolji su od onih dobijenih infracrvenim zračenjem ($\lambda=1064$ nm) pri kome se dobija mutna površina.

Uticaj sredine na predmete koji se čuvaju u muzejskim skladištima ili koji su izloženi u izložbenim prostorima, dovodi do strukturalnih oštećenja, promene materijala, korozije i nagomilavanja nečistoća i mikroorganizama. Konzervacija i restauracija predmeta složenog sastava kao što je tekstil sa metalnim vezom, zahteva pažljiv odabir metoda. Primena uobičajenih metoda čišćenja koje obično podrazumevaju mehanička uklanjanja ili hemijske reakcije ili njihove kombinacije, u praksi ne daje očekivane rezultate.

Korozija metalnih vlakana je jedan od najčešćih problema koji dovode do oštećenja vezenih predmeta. Površina metala vremenom gubi sjaj. Ona tamni, što se obično manifestuje kao taman, sivi ili crni film na površini materijala [14,70,283]. U okviru monografije prikazani su rezultati delovanja laserskog zračenja na metalne niti, dok su ispitivanja na tekstuilu predviđena za dalja istraživanja.

Čišćenje korozije i prljavštine metalnih vlakana na muzejskom tekstuilu je delikatan zadatak. Metoda koja se koristi mora se prilagoditi vrsti predmeta i sastavu materijala, kao i stepenu zaprljanosti. Svaki deo uzorka koji se tretira laserom trebalo bi proceniti posebno. Čišćenje metalnih niti na istorijskim tekstuilnim predmetima je komplikovan proces, jer materijali i metode koje su pogodne za čišćenje metalnih niti, mogu biti štetne za organsko vlakno u jezgru metalne niti, platnenu osnovu ili vez rađen koncem. Zbog toga su konzervatori prinuđeni da naprave kompromise i da izaberu materijal i metodu za čišćenje kojima će se na optimalan način sačuvati svi delovi materijala na predmetu. Razmaraanje mogućih prednosti i mana svake od metoda čišćenja je važno kod procesa čišćenja metalnih niti na muzejskom tekstuilu.

Lasersko čišćenje je efikasno jer omogućava veliki stepen kontrole parametara čišćenja složenih predmeta sa velikim brojem detalja. Korišćenje ove tehnike iziskuje obučenog konzervatora, kako bi se postigli zadovoljavajući rezultati.

Konzervacija metalnih niti na muzejskom tekstuilu od kombinovanih materijala, trebalo bi da bude zasnovana na temelnjom i dubokom razumevanju prirode objekta i mehanizmu njegovog propadanja. Određivanje sastava materijala je početni korak za uspešno određivanje efikasnog postupka konzervacije. U tu svrhu mogu se koristiti samo nedestruktivne metode.

Svi uzorci koji su bili predmet analize, ispitivani su vizuelno, optičkim mikroskopom i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) sa EDX analizom (energetska disperzija H zraka), pre i posle čišćenja.

11.2. Čišćenje korozije na metalnim nitima košulje

Etnografski muzej u Beogradu osnivan je početkom 20. veka i skoro 110 godina sakuplja, proučava i vodi brigu o etnografskom nasleđu sa čitavog južnoslovenskog prostora. U depoima muzeja čuva se oko 27 000 tekstilnih predmeta.

Prema navodima konzervatora [283], uslovi prostora u kojima se tekstil čuva, nisu u potpunosti u skladu sa principima preventivne zaštite. Prozori su u vrlo lošem stanju i kroz njih ulaze smog, prašina i insekti. U letnjem periodu, temperatura je ista kao i van muzeja, a u zimskom periodu, u depoima i radnim prostorijama laboratorije za tekstil, temperatura je od 16-19 °C. Procenat relativne vlažnosti, takođe, varira. Česta prokišnjavanja, pucanja radijatora, vodovodnih i kanalizacionih cevi, dodatno pogoršavaju mikroklimu u depoima.

Ispitivani uzorak je ženska košulja sa područja Donje Brnjice, udaljenosti 5km severno od Prištine, na Kosovu i Metohiji, u Srbiji. Pripada zbirci Etnografskog muzeja u Beogradu [283]. Košulja je ručno šivena, datira sa početka XX veka (1914. god.) i predstavlja deo srpske narodne svadbene nošnje. Veoma mali broj sličnih uzoraka je sačuvan do danas.

Košulja je sašivena od pamučnog platna izvezenog pamučnim i metalnim (posrebrenim bakarnim) nitima. Delovi košulje na kojima je urađen vez metalnom niti, ušiveni su između komada tila. Fotografije košulje predstavljene su na slici 11.1.: a) snimljene 1964. godine i b) snimljene 2013. godine.

Posrebreni bakarni ukrasi i staklaste perlice pričvršćeni su za platno pomoću pamučnog konca. Vez na košulji sačinjavaju različita metalna vlakna. Na osnovu SEM snimaka procenjeno je da je debljina niti veza 0,6 mm, a da je širina metalne trake 0,7 mm, a debljina 10 µm. Debljina sloja srebra se ne može odrediti zbog korozije koja ga je oštetila. Debljina korozionih produkata je od 10 µm do 50 µm.

Na slici 11.2 je prikazana karta Srbije sa označenim mestom porekla košulje.

11.2.1 Čišćenje korozije klasičnim metodama

Vez na košulji je bio u odličnom stanju 1964. godine (sl. 11.1a i 11.1b)). Košulja je čuvana u depou muzeja koji je tretiran različitim pesticidima. U periodu od 1968. do 1984. godine, nakon godišnjeg provetrvanja depoa u deo sa tekstilom stavljan je naftalin (na bazi paradihlorbenzola). Nakon 1984. godine do 1999., kontrola insekata i štetočina sprovedena je korišćenjem supstance Nuwan 7 i fosfinom koji spadaju u fumigante. Fumiganti su materije koje se pri određenoj temperaturi i pritisku nalaze u gasovitom stanju u koncentracijama koje izazivaju smrt svih živih organizama.

Nakon toga, zaštita je sprovedena biljnim rastvorom na bazi biljke buhač, vratić (lat. Tanacetum vulgare). Tokom godina javila su se oštećenja koja su posledica korozije i došlo je do propadanja dela košulje na kome se nalazi vez.

Ispitivanja korozije sprovedena su 2000. godine. Ispitivanja na metalnim nitima pokazala su da je pH vrednost bila 3,5, što znači da je reakcija znatno kisela. Oštećeni srebrni uzorci su ispitivani emisionom spektroskopijom i pokazano je značajno prisustvo fosfora (9%).



Slika 11.1 Košulja, Donja Brnjica, Kosovo i Metohija, Srbija, početak XX veka:
a- snimljena 1964. godine i b-snimljena 2013.



Slika 11.2 Selo Donja Brnjica na mapi Srbije

Tablete na bazi fosfida, koje se koriste kao fumiganti u depoima, razvijaju fosfin. U atmosferi gde je sadržaj kiseonika povišen, fosfin teži da pređe u stabilan oblik-fosfornu kiselinu. Fosfin reaguje sa plemenitim metalima i izaziva koroziju. Takođe, kondenzacija vodene pare na abrazivnim i higroskopnim česticama prašine može podstići rast mikroba i ubrzati koroziju.

Čišćenje metalnih vlakana na košulji sprovedeno je klasičnom metodom: vlakna su tretirana 75% vodenim rastvorom fosforne kiseline (H_3PO_4). Nakon pranja destilovanom vodom izvršena je neutralizacija u 1% vodenom rastvoru natrijum bikarbonata, nakon čega su niti ponovo ispirane.

Neki delovi veza su bili zaštićeni Paraloidom B82 (jedna od najčešće korišćenih akrilnih smola u konzervaciji). Tokom čišćenja vez je počeo da se odvaja od platna. Detaljna ispitivanja su sprovedena da se odredi dejstvo ovih hemikalija na tekstil [283].

Mere zaštite koje su prethodno pomenute, nisu dale dobre rezultate. Proces korozije nije zaustavljen. Fotografije koje su snimljene 2013. godine (sl. 11.1.b)) prikazuju delove veza sa odvojenim nitima koje su u veoma lošem stanju.

11.2.2 Preliminarna ispitivanja čišćenja korozije laserom

Tri tipa lasera i četiri talasne dužine su korišćene tokom preliminarnih ispitivanja na jednom od uzoraka veza, otpalog sa košulje (inv.br.2488). Na slici 11.3 vidljive su zone čišćenja. U tabeli 11.1 pretstavljeni su parametri laserskog snopa i broj impulsa.



Slika 11.3 Uzorak metalnog veza sa rukava košulje

Tabela 11.1 Eksperimentalni uslovi preliminarnog čišćenja CO₂ i Nd:YAG laserima

Zona	laser	λ , nm	Φ mJ/cm ²	n
1	TEA CO ₂	10600	55	10
2	TEA CO ₂	10600	55	50
3	Nd:YAG	532	57	200
4	Nd:YAG	532	57	400
5	Nd:YAG	1064	55	100
6	Nd:YAG	1064	55	200
7	Nd:YAG	1064	55	400
8	Ruby	694,3	0,5 J/cm ²	1
9	Ruby	694,3	0,5 J/cm ²	4

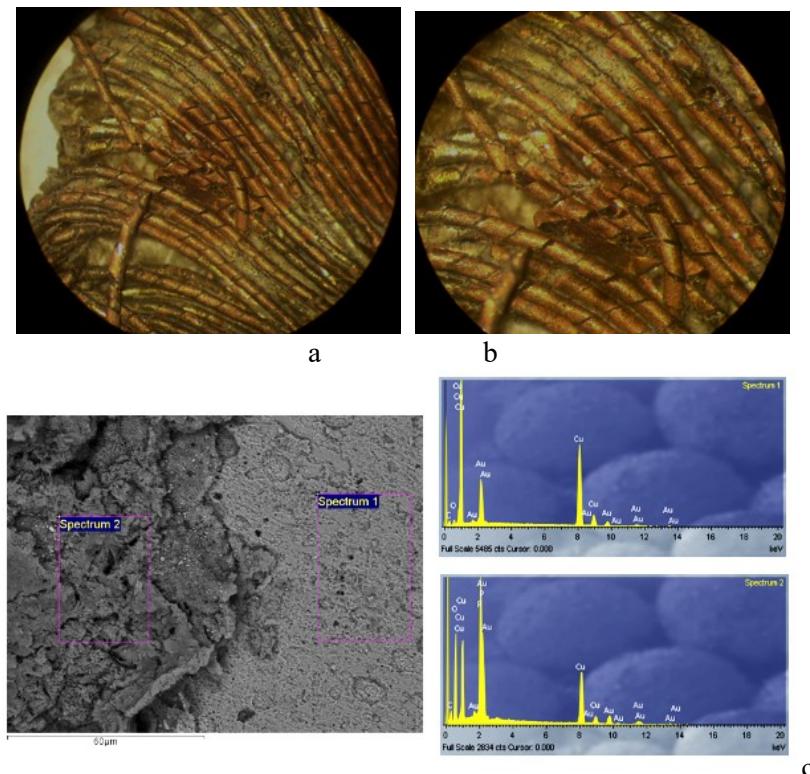
11.2.2.1 OM i SEM analiza

Preliminarna ispitivanja sprovedena na posrebrenim, bakarnim nitima (čišćeni sa različitim talasnim dužinama, brojem impulsa i fluencem) pokazala su, da su efekti laserskog čišćenja korozije vidljivi skoro u svim zonama. Najbolji rezultati su dobijeni upotrebom Nd:YAG lasera. Rubinski laser, iako sa najvećom fluencem, slabo je čistio korozione slojeve. CO₂ laser koji emituje u infracrvenoj oblasti spektra, dovodi do oštećenja pamučne tkanine, odnosno pamučnog konca oko koga je namotana metalna trakica.

Pokazalo se da je čišćenje najefikasnije i najbezbednije Nd:YAG laserom i dalja istraživanja su fokusirana na primenu ovog lasera.

Rezultati OM i SEM analize u zoni 2 su dati na slici 11.4. EDX analiza je vršena na većim zonama, kako bi se dobila usrednjena vrednost zastupljenosti pojedinih elemenata. Spektar 1 je uzet sa površine gde su relativno dobro skinuti korozioni slojevi, a spektar 2 je sa površine korozionog sloja.

Rezultati analize su takođe prikazani u tabeli 11.2, gde su elementi izraženi u težinskim delovima. Korozija je toliko napredovala, da je EDX analizom snimljen samo bakar, a srebro se ne pojavljuje. U spektru 2 registrovan je fosfor, koji je ispario na mestima očišćenim laserom.



Slika 11.4 a,b-OM, c-SEM i EDX analiza zone 2

Tabela 11.2 EDX analiza zone 2

Spektar	C	O	P	Cu	Total
Spektar 1	15,11	4,58		80,30	100,00
Spektar 2	21,74	40,11	10,88	27,27	100,00

11.2.3 Čišćenje korozije na uzorku košulje Nd:YAG laserom

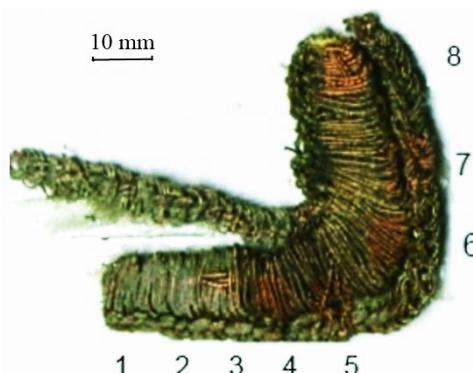
Eksperimenti vezani za lasersko čišćenje korozionih produkata na metalnim nitima ženske košulje sprovedeni su korišćenjem komercijalnog lasera Nd:YAG I. Na ovom uzorku (deo veza na rukavu košulje koji je otpao) ispitivan je uticaj dve talasne dužine 1064 nm i 532 nm (tabela 11.3.), nekoliko fluenci ispod praga oštećenja i različitog broja impulsa i stepena vlažnosti.

Slika uzorka dimenzija oko 50 x 50 mm data je na slici 11.5, sa zonama tretiranim različitim talasnim dužinama, fluencima i brojem impulsa laserskog snopa. Suvo čišćenje je sprovedeno na zonama 1-5, dok su zone 6-8 vlažene pre ozračavanja. Prečnik

fokusiranog laserskog snopa bio je oko 8,0 mm. Laserski snop ima Gausovu raspodelu energije, pa se iz tog razloga efekti čišćenja korozionih produkata vide najbolje u centralnom delu čišćenih zona.

Tabela 11.3 Eksperimentalni uslovi čišćenja metalnih niti veza na uzorku košulje

Zona	Fluенца, mJ/cm ²	Talasna dužina, nm	Vreme ozračavanja, s (i broj impulsa)	vlažnost
1	100	532	5 (100)	suvo
2	200	532	5 (100)	suvo
3	250	532	5 (100)	suvo
4	200	1064	5 (100)	suvo
5	200	1064	15 (300)	suvo
6	200	1064	15 (300)	vlažno
7	290	1064	15 (300)	vlažno
8	380	1064	15 (300)	vlažno

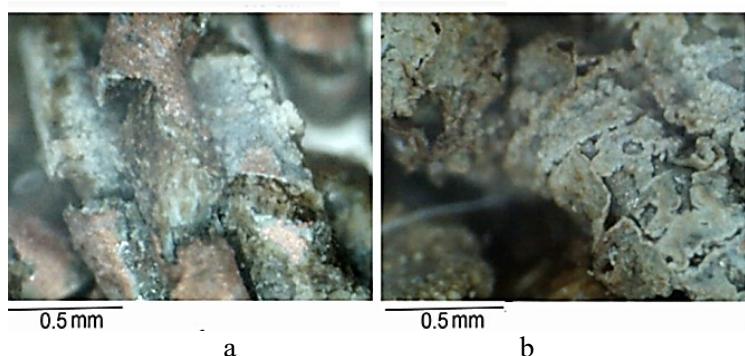


Slika 11.5 Deo veza košulje inv. br. 34065 sa ozračenim zonama

11.2.3.1 OM i SEM analiza

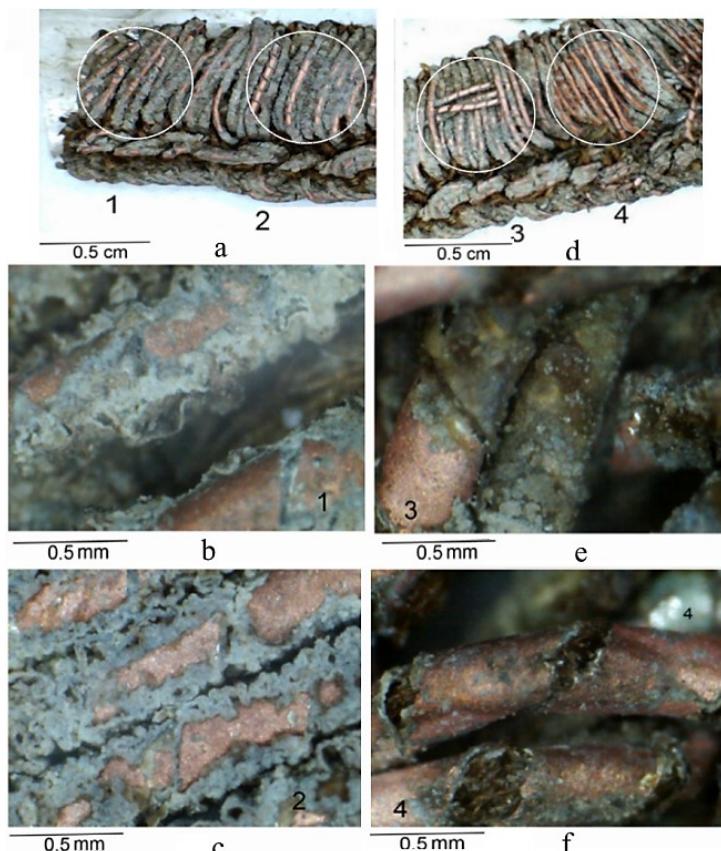
Zone čišćene laserom, na uzorku veza sa ženske košulje, su snimane USB optičkim mikroskopom sa uvećanjem od 20, 200 i 400 puta. Korozioni produkti na delovima gde nije vršeno čišćenje, prikazani su na slici 11.6 sa uvećanjem od 200 i 400 puta. Metalne niti veza su kompletno prekrivene debelim slojevima korozionih produkata.

Zone 1, 2 i 3 su ozračene sa $\lambda=532$ nm, a fluenca je menjana od 100 do 250 mJ/cm². Broj impulsa je bio isti za sve tri zone (100). Kod ovih zona može se primetiti da efikasnost čišćenja raste sa porastom fluenze (sl. 11.7. a-e). Na svakoj slici upisan je broj zone. Efekti čišćenja vidljivi su u centralnom delu ozračene zone u prečniku od oko 5 mm zbog Gausove raspodele energije u laserskom snopu. Slika zone 4 je data na slici 11.7f.



Slika 11.6 Snimci nečišćenih delova uzorka optičkim mikroskopom, a- 200 x, b- 400 x

Poređenje zona 2 i 4 (sl. 11.7) pokazuje da je čišćenje efikasnije sa talasnom dužinom u bliskoj infracrvenoj oblasti spektra u odnosu na čišćenje sa vidljivom svetlošću (532 nm), pri jednakim uslovima.

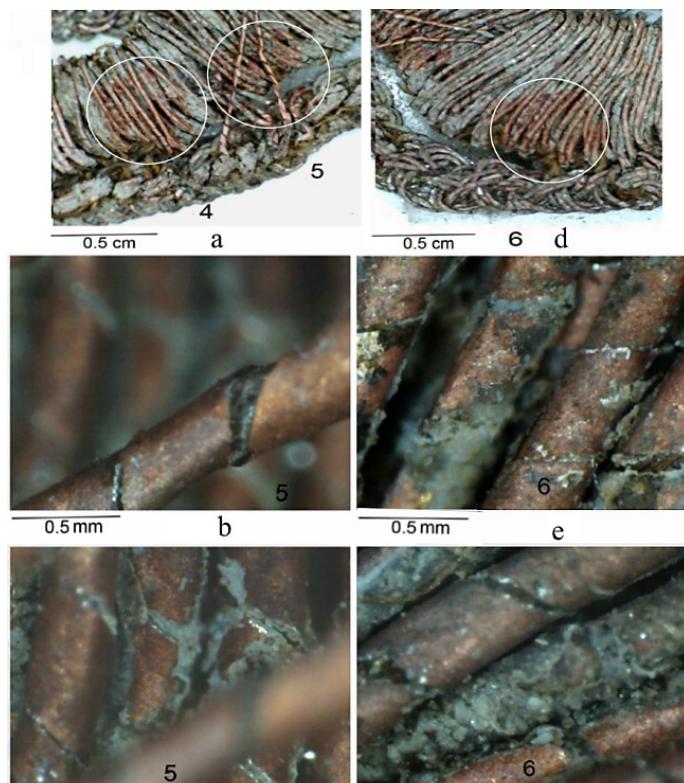


Slika 11.7 Snimci optičkim mikroskopom, zona 1-4

Na slici 11.8, zona 5 je predstavljena sa dve fotografije b i c, (200 puta uvećanje), koje su snimljene na dva različita dela metalnog veza košulje. Vidljivo je da unutrašnji slojevi nisu dovoljno očišćeni i da je potrebno povećati broj impulsa i promeniti ugao

ozračavanja. Vidi se razlika između ravni, gde je laserski snop bio fokusiran i ravni iza, gde fluenca ima nižu vrednost. Zbog apsorpcije i rasejavanja, na unutrašnjim delovima veza, fluenca je značajno manja i efekat čišćenja je slabiji u odnosu na efekat na površinskim slojevima (sl. 11.8).

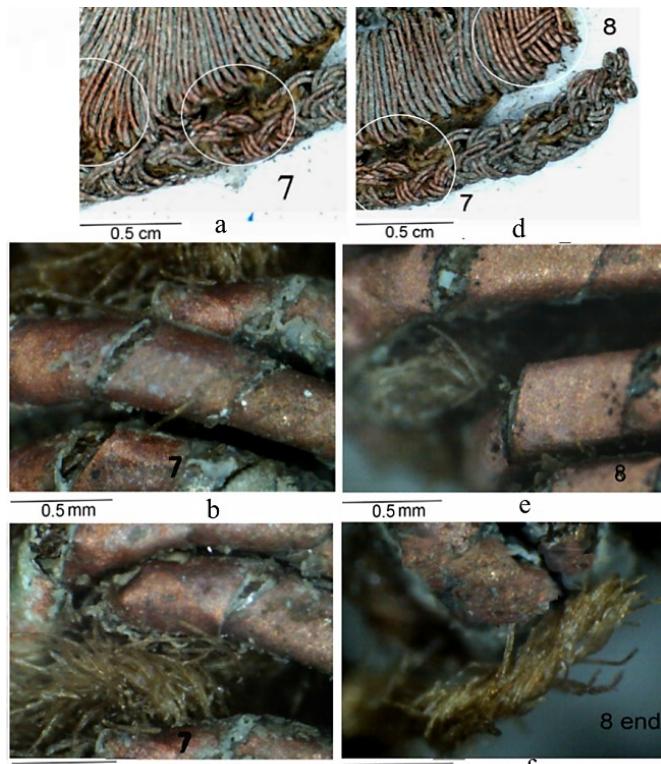
Laserski snop talasne dužine 1064 nm korišćen je za ozračavanje zona 4-8 (sl. 11.8 i slika 11.9.). Fluенca u zonama 4 (sl. 11.7) i 5 (sl. 11.8) bila je ista. Broj impulsa se povećavao i u zoni 5 je postignuto efikasno uklanjanja sloja korozije na metalnim nitima. Na čišćenoj površini mogu se primetiti tamne oblasti izazvane daljom oksidacijom Cu₂O u CuO. Ovaj fenomen je teško izbeći tokom laserskog čišćenja korozije, jer iako se koriste slabe fluence, laserski snop koji pada na uzorak dopire do površine srebra koja je ispod korozionih proizvoda, te zbog toga ostaci srebra oksidiraju [284].



Slika 11.8 Snimci zona 5 i 6 optičkim mikroskopom

Zone 6-8 su ozračavane istom talasnom dužinom, istim brojem impulsa i vrednostima fluenci od 200 do 380 mJ/cm² (sl. 11.8 i 11.9.). Razlika u eksperimentalnim uslovima između zona 5 i 6 je u procentu vlage. Rezultati pokazuju da nema značajnog poboljšanja u čišćenju u prisustvu vlage (zona 6), gde je korišćena manja energija. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima koje su dobili Degrigny i njegovi saradnici [83]. Jedino se povećanjem fluence u kombinaciji sa povećanjem vlage postiže bolji efekat čišćenja, što je potvrđeno slikom zone 8 (sl. 11.9.). Sa druge strane, potrebno je sagledati koliko vlaženje može oštetiti deo tekstila uzorka (tj. kakva je stabilnost boje tekstila).

Izabrani parametri čišćenja korozionih produkata su ispod praga oštećenja [113,285], jer je cilj određivanje tog praga. Dalja optimizacija procesa čišćenja se može postići promenom upadnog ugla laserskog snopa radi ozračavanja delimično sakrivenih delova veza.



Slika 11.9 Snimci zona 7 i 8 optičkim mikroskopom

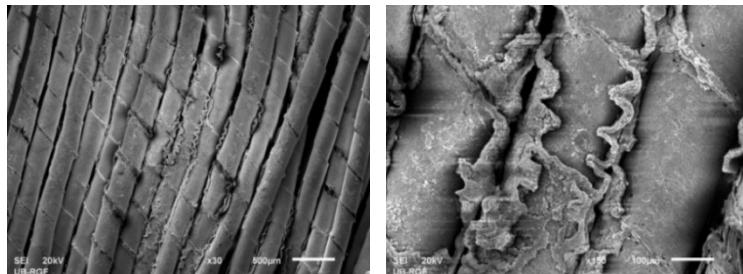
Termički efekti na laserski čišćenim tekstilnim vlaknima, kao što je omekšavanje vlakana (topljenje), promena oblika i vrsta „zavarivanja“ između vlakana, nisu vidljivi za korišćeni opseg energija i broj impulsa. Takođe se može videti da je veliki broj kristala korozionih proizvoda rasut po pamučnom vlaknu (sl. 11.9 i 11.10).



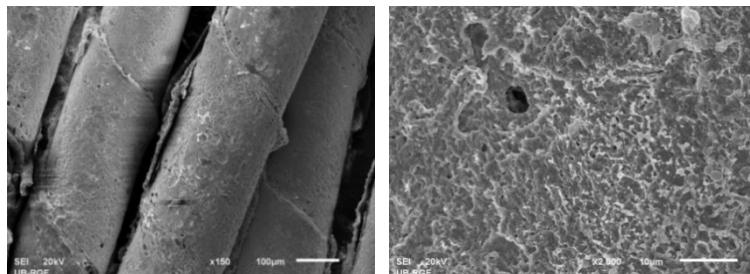
Slika 11.10 Korozioni kristali na pamučnim nitima.

Mikroskopska ispitivanja koja su sprovedena SEM-om daju mogućnost detaljne analize efekata delovanja laserom i određivanje praga bezbednog i efikasnog čišćenja

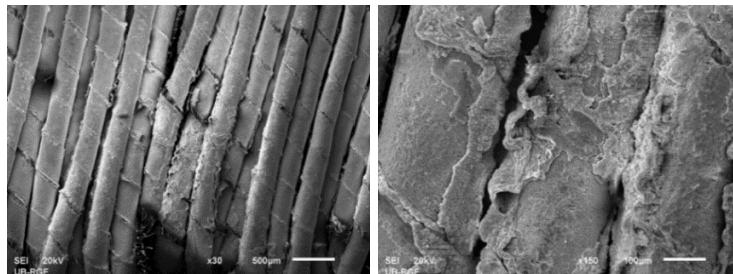
korozionih proizvoda. Deo SEM fotografija je prikazan na slikama 11.12 do 11.17. Analiza pokazuje da su korozioni produkti najbolje očišćeni u zonama 5, 6 i 8, dok su prisutni u ostalim zonama, uglavnom u perifernom delu. Nema pojave topljenja metalnih niti, što potvrđuje da su primenjene energije, odnosno fluenze ispod praga oštećenja.



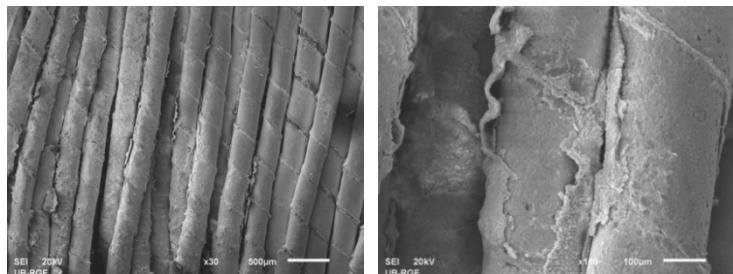
Slika 11.11 SEM nečišćene površine uzorka



Slika 11.12 SEM snimci zone 1



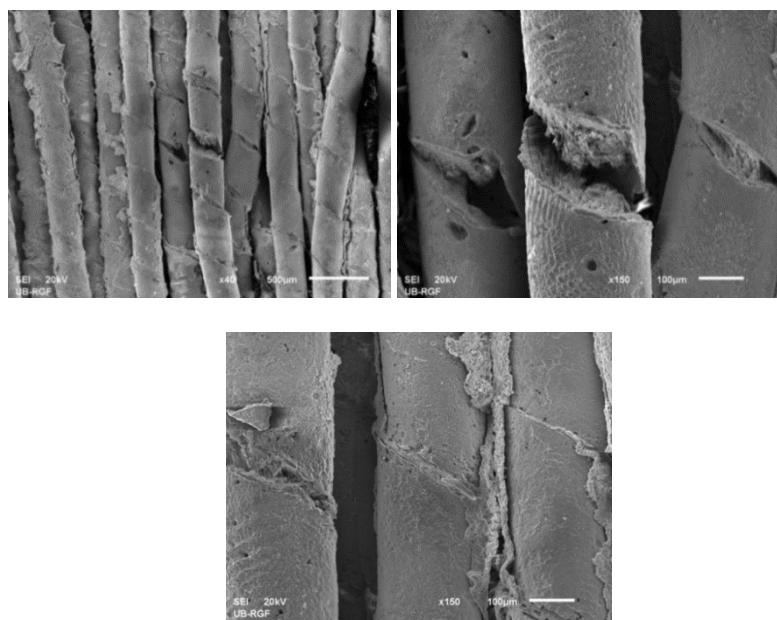
a



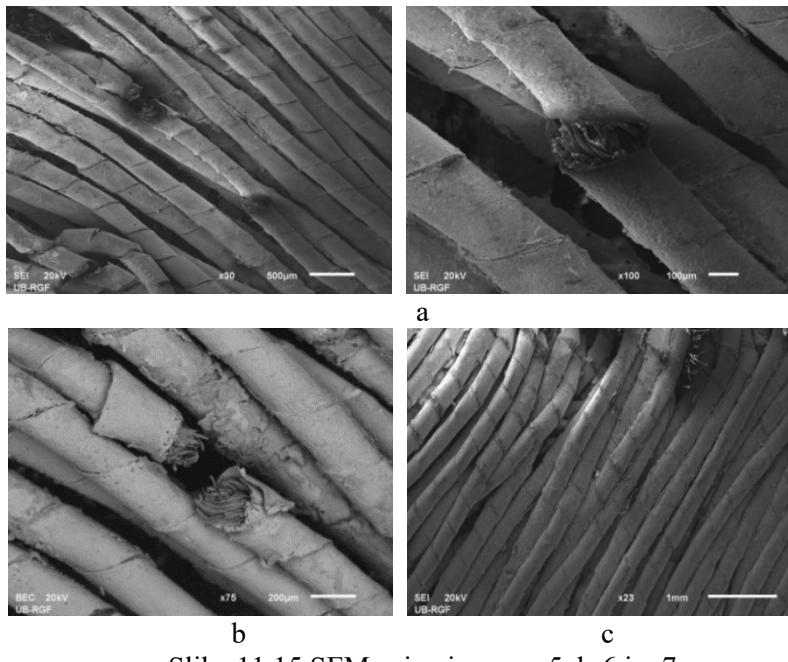
b

Slika 11.13 SEM analiza zona 2 i 3

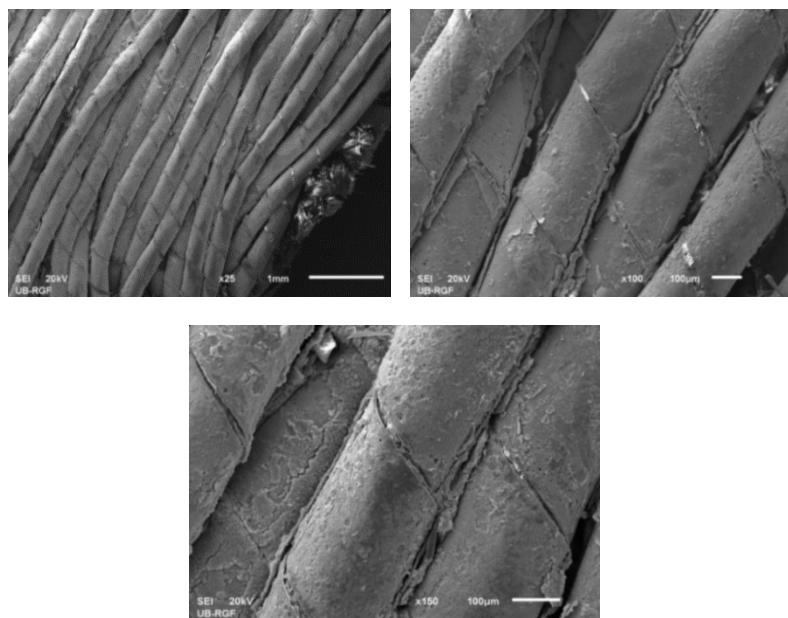
Prag oštećenja je određivan u odnosu na metalne niti, dok je uticaj laserskog snopa na tekstilni deo niti (svilen ili pamučni konac) nedovoljno ispitana. Zbog opšteg stanja metalnih niti ispitivanog uzorka, nije moguće odrediti da li su neki od prekida nastali tokom laserskog čišćenja, ili su posledica korozije.



Slika 11.14 Analiza zone 4



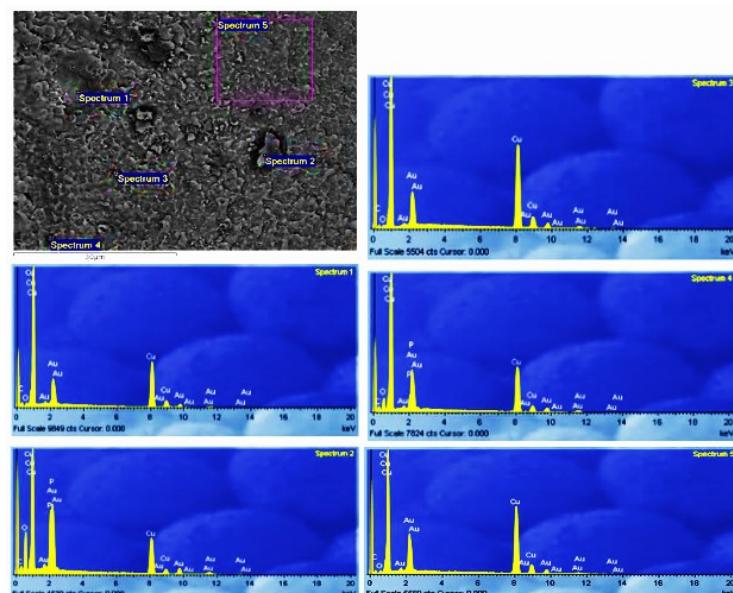
Slika 11.15 SEM snimci zone a-5, b-6 i c-7



Slika 11.16 SEM analiza zone 8

11.2.3.2 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX i XRD analizom

EDX analiza je vršena na delu veza sa korozionim produktima i na delovima koji su čišćeni laserom. Na slici 11.17 je SEM fotografija korozionog sloja sa obeležanim tačkama, gde su snimani spektri, a u tabelama 11.4 i 11.5 su date vrednosti elemenata izražene u atomskim i težinskim procentima.



Slika 11.17 EDX analiza neočišćene površine, korozioni sloj

Ovom analizom je otkriveno prisustvo fosfora, što može biti posledica korišćenja sredstava za dezinsekciju i deratizaciju u depoima gde su čuvani eksponati.

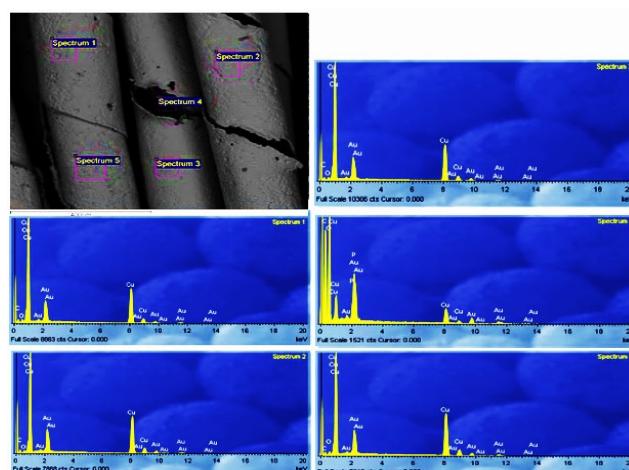
Tabela 11.4 Elementi koji ulaze u sastav korozionog sloja veza izraženi u atomskim %

Spektar	C	O	P	Cu
Spektar 1	58,44	6,67		34,89
Spektar 2	38,10	44,68	5,99	11,23
Spektar 3	40,42	6,39		53,18
Spektar 4	46,47	25,30	2,75	25,48
Spektar 5	43,05	5,56		51,38
Max.	58,44	44,68	5,99	53,18
Min.	38,10	5,56	2,75	11,23

Tabela 11.5 Elementi korozionog sloja veza dati u težinskim delovima %

Spektar	C	O	P	Cu	Total
Spektar 1	23,18	3,52		73,30	100,00
Spektar 2	22,09	34,51	8,96	34,44	100,00
Spektar 3	12,24	2,58		85,18	100,00
Spektar 4	20,93	15,18	3,19	60,70	100,00
Spektar 5	13,36	2,30		84,34	100,00
Max.	23,18	34,51	8,96	85,18	
Min.	12,24	2,30	3,19	34,44	

Osim na korozionom sloju, analiza je izvršena i na pamučnom koncu koji je u unutrašnosti metalne niti, na delu koji je laserski tretiran. Rezultati su prikazani na slici 11.18 i u tabeli 11.6.



Slika 11.18 EDX analiza očišćenog dela vezenog uzorka (zona 8)

U zonama 6, 7 i 8, EDX analizom, registrovano je prisustvo fosfora. U zoni 8 fosfor se u neznatnim količinama javlja u spektru snimljenom na tekstilnim vlaknima (sl. 11.19 i tab 11.6). Ne pojavljuje se u EDX analizi zone 5 koja je čišćena talasnom dužinom $\lambda=1064$ nm, bez vlaženja uzorka. Spektar 2 u zoni 5 (sl. 11.19), koja je čišćena istom fluencom kao i zona 2 samo sa talasnom dužinom 1064 nm i većim brojem impulsa, pokazuje da nema više fosfora na pamučnom vlaknu u jezgru niti.

Tabela 11.6 Elementi prisutni na pamučnom koncu niti dati u težinskim delovima %

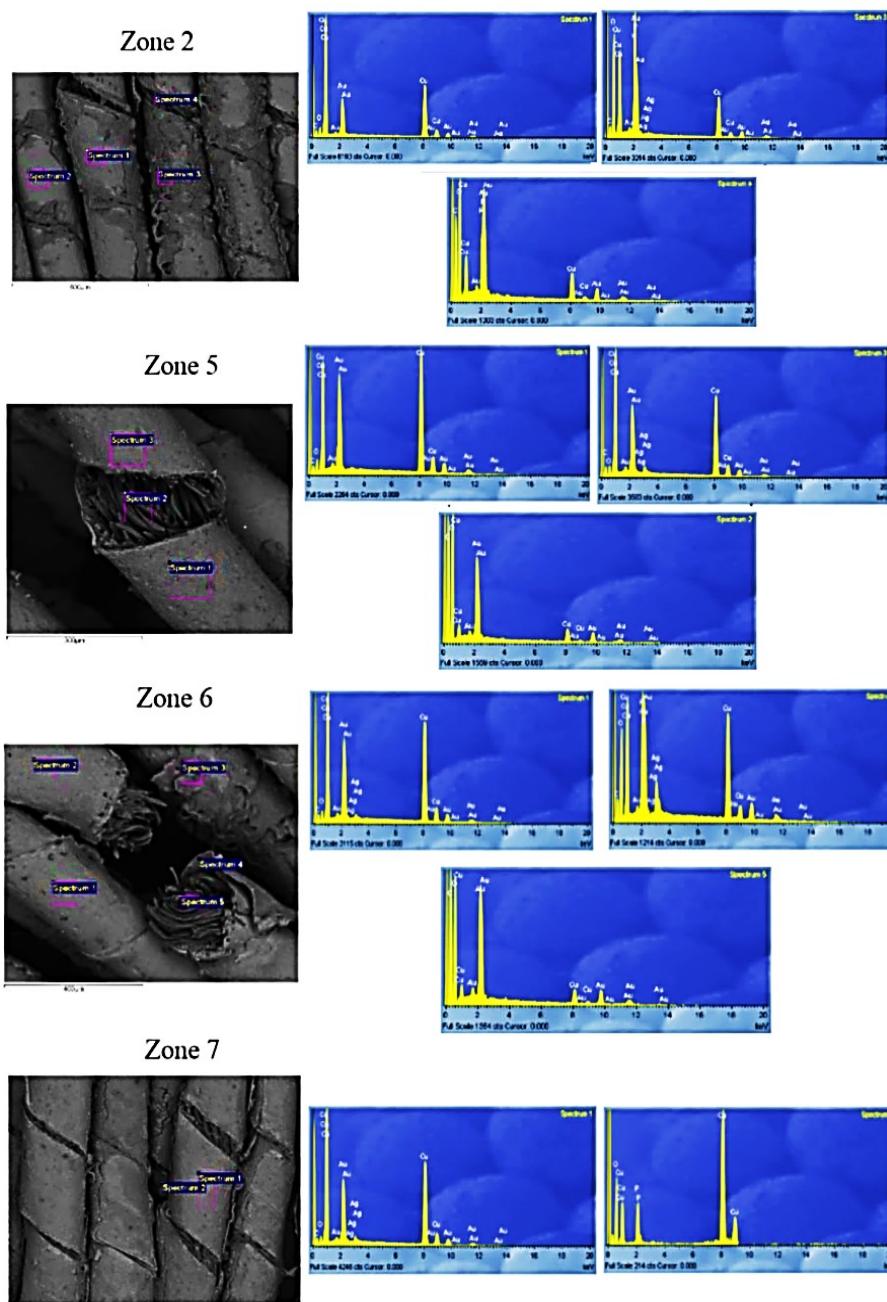
Spektar	C	O	P	Cu	Total
Spektar 1	19,75	4,86		75,40	100,00
Spektar 2	18,68	3,04		78,28	100,00
Spektar 3	19,82	4,51		75,66	100,00
Spektar 4	46,70	46,43	0,79	6,08	100,00
Spektar 5	18,09	4,41		77,50	100,00
Max.	46,70	46,43	0,79	78,28	
Min.	18,09	3,04	0,79	6,08	

Prisustvo fosfora potvrđuje rezultate prethodnog ispitivanja i zaključak da je fosfin koji je korišćen kao fumigant najverovatnije doveo do ubrzavanja procesa korozije na metalnom vezu košulje.

Interesantan rezultat je da su EDX ispitivanja pokazala prisustvo srebra u minimalnom procentu (tab.11.7), što navodi na zaključak da je korozija toliko napredovala da je “pojela“ srebro, koje je godinama otpadalo sa korozionim produktima.

Tabela 11.7 EDX analiza zona 2-7 na metalnim nitima košulje

Spektar	C	O	P	Cu	Ag
Zone 2					
Spektar 1	56,62	17,78		25,60	
Spektar 2	40,96	9,68		49,35	
Spektar 3	30,64	56,13	6,14	6,99	0,10
Spektar 4	55,07	41,53	1,24	2,15	
Zone 5					
Spektar 1	47,23	15,60		37,16	
Spektar 2	56,64	42,36		1,00	
Spektar 3	55,12	15,21		29,00	0,68
Zone 6					
Spektar 1	48,22	14,54		36,81	0,43
Spektar 2	45,90	11,35		42,38	0,36
Spektar 3	38,91	43,27	4,28	12,41	1,14
Spektar 4	53,85	20,73		25,42	
Spektar 5	57,13	41,78		1,09	
Zone 7					
Spektar 1	46,93	14,82		37,58	0,67
Spektar 2		55,22	5,24	39,55	



Slika 11.19 EDX spektri zona čišćenih zona

Uzorci metalnog veza su ispitani i na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710 pod sledećim uslovima:

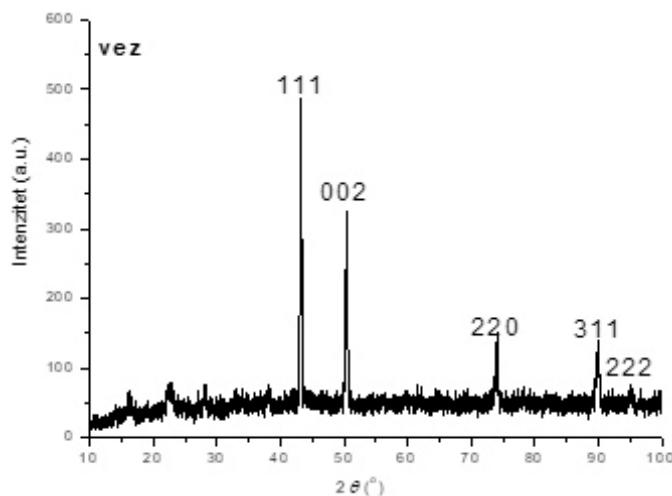
- radni napon: $U = 40$ kV
- jačina struje: $I = 30$ mA
- rendgensko zračenje sa antikatode bakra (Cu), talasna dužina: $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$
- grafitni monohromator

- opseg ispitivanja: $10 - 110^\circ 2\theta$
- korak: $0,02^\circ 2\theta$
- vremenska konstanta: 0,8 s po koraku

Dobijeni podaci položaja difrakcionih maksimuma 2θ ($^\circ$), vrednosti međupljosnih rastojanja d_{hkl} (\AA) za sve hkl refleksije, kao i odgovarajući relativni intenziteti I/I_{\max} dati su grafički i tabelarno. Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta I/I_{\max} i međupljosnih rastojanja d i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS standardima, identifikovane su prisutne kristalne faze.

Analiziran je jedan uzorak veza bakarnim nitima na tkanini. Zbog prirode uzorka nije bilo moguće napraviti savršeno ravnu i glatku površinu na kojoj difraktuju rendgenski zraci i zato su greške u merenju $2\theta^\circ$ nešto veće.

U uzorku je identifikovana samo jedna kristalna faza. To je bakar koji ima strukturu teseralnog najgušćeg pakovanja. Milerovi indeksi pojedinih refleksija ove kristalne faze označeni su na slici 11.20 i u tabeli 10.8.



Slika 11.20 Milerovi indeksi kristalnog bakra

Eksperimentalno određeni parametar jedinične celije a pokazuje malo povećanje ($\Delta a = 0,0053$) u odnosu na a_{Cu} čistog bakra, što ukazuje da se verovatno radi o leguri bakra sa vrlo malim procentom nekog drugog metala većeg radijusa.

Iz veoma slabih i širokih difrakcionih maksimuma na malim uglovima $2\theta^\circ$ može se zaključiti da u uzorku postoji mala količina, najmanje još jedne kristalne faze, ili, što je verovatnije, više kristalnih faza. Vrednosti međupljosnih rastojanja d ukazuju da se verovatno radi o hidratisanim hloridima, hloratima (atakamat, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, JCPDS-78-372, ICSD-61252; Cu-hlorid dihidrat, $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, JCPDS-88-1697, ICSD-40290; Cu-perhlorat heksahidrat, $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)\cdot(\text{ClO}_4)_2$, JCPDS-79-728, ICSD-65683) i sulfatima (brošantit, $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_6$, JCPDS-87-454, ICSD-59288; halkantit, $\text{CuSO}_4\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$, JCPDS-11-646, ICSD-4305) bakra, što se sa sigurnošću ne može odrediti zbog njihove veoma male zastupljenosti i niskog stepena kristaliniteta.

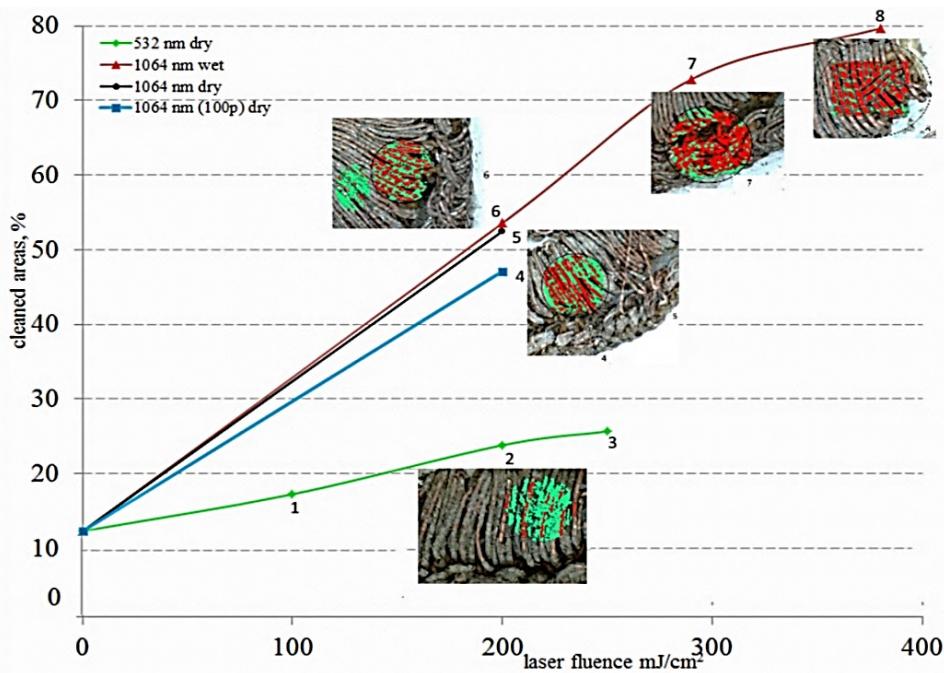
Tabela 11.8 Međupljosna rastojanja d i parametar jedinične čelije a ispitivanog veza ($a_{\text{Cu}} = 3,6149 \text{ \AA}$).

	$d (\text{\AA})$	$2\theta (\text{\\circ})$	$I/I_{\max} (\%)$	$\text{Cu } hkl$
1	6,2805	14,090	3,37	
2	5,4939	16,120	6,29	
3	5,1276	17,280	5,17	
4	4,0082	22,160	6,74	
5	3,5865	24,805	3,82	
6	3,3009	26,990	3,82	
7	3,1680	28,145	7,64	
8	2,7295	32,785	4,72	
9	2,6328	34,025	4,49	
10	2,3660	38,000	6,07	
11	2,0941	43,165	95,28	
12	2,0900	43,255	100,00	111
13	1,8085	50,420	60,45	002
14	1,4448	64,440	2,70	
15	1,2796	74,025	19,78	220
16	1,2273	77,750	2,47	
17	1,0907	89,865	19,10	311
18	1,0440	95,100	5,17	222
$a(\text{\AA})$				3,6202(6)
$\Delta a(\text{\AA})$				0,0053

11.2.4 Numerička analiza zona tretiranih laserom

Za određivanje stepena čišćenja, slike dobijene optičkim mikroskopom analizirane su i obrađene pomoću Image-Pro Plus programa [286]. Označene su zone čišćene laserom, dok su oblasti bakra i korozionih proizvoda unutar ovih zona razdvojene različitim bojama (crvena-bakar, zelena-korozioni proizvodi) i njihovi procenti su automatski izračunati. Prostor između niti nije ulazio u analizu.

Rezultati koji su predstavljeni na dijagramu (sl. 11.21) su ilustrovani slikama dobijenim Image-Pro Plus programom. Vidi se da procenat očišćenih površina raste sa fluencem i talasnom dužinom. Nema značajne razlike u procentima očišćenih površina između čišćenja sa i bez vlaženja vodom, pri istim fluencima i talasnoj dužini od 1064 nm. Najviše korozionih proizvoda uklonjeno je na metama koje su ozračavane talasnom dužinom 1064 nm fluencima 300 i 400 mJ/cm².



Slika 11.21 Analiza laserski očišćenih zona Image Pro Plus programom

11.2.5 Određivanje praga oštećenja

Analiza rezultata čišćenja korozionog sloja metalnog veza košulje pokazuje da je za čišćenje efikasniji i bezbedniji Nd:YAG laser, talasne dužine u bliskoj infracrvenoj oblasti. Zadovoljavajući efekti čišćenja se mogu postići i sa malim gustinama energije (55 mJ/cm^2 , odnosno 360 MW/cm^2), ali u tom slučaju je potrebno veći broj impulsa u jednoj zoni. Dužina laserskog impulsa Nd:YAG III laser je 150 ps, tako da je gatina snage oko 10 puta veća u odnosu na snagu koju razvija komercijalni Nd:YAG laser (primer za gatinu energije 300 mJ/cm^2 , gatina snage je 37 MW/cm^2).

11.3. Čišćenje korizije na metalnim nitima predmeta libade.

Libada je kratki, gornji ženski kaputić svečane ženske nošnje. Libade su šivene od crne ili bele svile, atlasa, somota ili kadife. Boje su uglavnom bile tamne - crna, teget, ljubičasta. Imaju široke rukave, tako da se u njima mogla videti postava crvene ili bordo boje. Ivice libada su bile ukrašene vezom od zlatnih i srebrnih niti u filigranskoj ornamentici i uglavnom su predstavljale floralne motive. Libade su pokrivale samo rameni deo grudi, nisu se zakopčavale. Ispod libade se nosila svilena ili tanja pamučna košulja. U ovim krajevima libada se javlja krajem 19. i početkom 20. veka. Zadržala se u upotrebi sve do pedesetih godina XX veka [287]. Na slici 11. 22 prikazana su dva primerka libade, a na slici 11.23 uzorak dela libade iz studijske zbirke Etnografskog muzeja u Beogradu (ljubaznošću konzervatora - savetnika za tekstil, Danijelke Radovanović).



Slika 11.22 Deo ženske svečane nošnje, libada

Dva uzorka, delovi libade, deo studijske zbirke Etnografskog muzeja u Beogradu, datiraju s početna XX veka (slika 11.23 a i 11.23 b). Metalni vez je u relativno dobrom stanju. Vizuelnim pregledom je konstatovano da postoji tanak sloj korozije, koji štiti metalnu nit od daljeg propadanja. Tekstilni deo uzorka libade 2, je mestimično oštećen.

Uzorak libade 1 ima dimenzije 10x6 cm, dok je uzorak libade 2 dimenzija 8x7 cm. Metalni vez je rađen na somotu tamno crvene boje (libada 1) i svetlo crvene boje (libada 2). Pretpostavka je da su metalne niti izrađene od posrebrene bakarne folije obmotane oko pamučnog konca.

Oba uzorka su čišćena Nd:YAG laserom, a istraživanja su obuhvatila tri talasne dužine, promenu fluence i broja impulsa. Čišćenje je vršeno u laboratorijskim uslovima, na standardnoj atmosferi. U tabeli 11.9 i 11.10 predstavljeni su eksperimentalni uslovi čišćenja uzorka libade 1 i libade 2. Veličina laserskog snopa je prečnika oko 5 mm za libadu 1, i oko 7 mm za libadu 2. Čišćenje je vršeno tako što se laserskim snopom prelazi preko uzorka sa konstantnom brzinom (pet prelaza po visini uzorka libade 1 za 15 s i četiri prelaza za isto vreme 15 s za libadu 2) od oko 2,16 cm/s. Imajući u vidu dimenzije uzorka, dimenzije laserskog spota i vreme prebrisavanja, može se odrediti srednja vrednost vremena zadržavanja laserskog spota.



Slika 11.23 Uzorci pre čišćenja laserom, a-libade1 i b-libade 2

Tabela 11.9 Parametri lasera tokom čišćenja uzorka libade 1

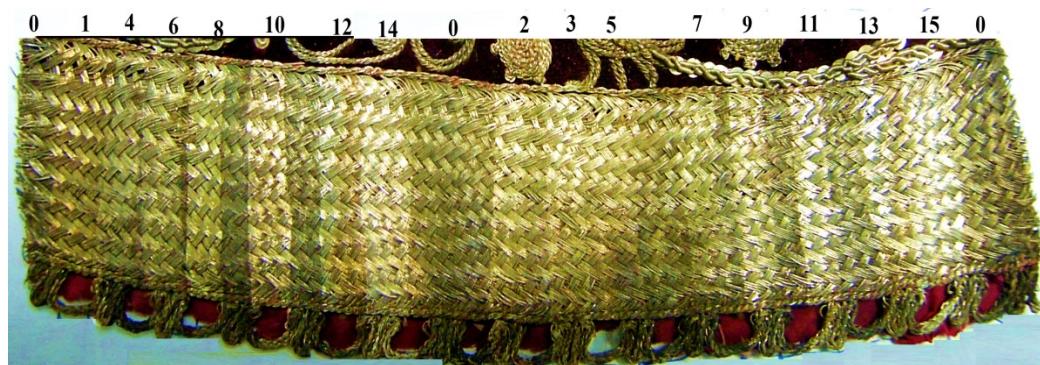
Zona	Energija, mJ	Talasna dužina, nm	Fluенца, J/cm ²	Vlažnost	Vreme delovanja, s	Komentar
0	0	0	0	0	0	Nečišćeno
1	390	1064	1,95	suvo	2	
2	300	1064	1,5	vlažno	3	
3	390	1064	1,94	vlažno	3	
4	200	1064	1	suvo	3	
5	330	1064	1,55	vlažno	3	
6	150	532	0,75	suvo	3	
7	120	532	0,6	vlažno	3	
8	180	532	0,9	suvo	3	
9	150	532	0,75	vlažno	3	
10	220	532	1,1	suvo	3	
11	229	532	1,15	vlažno	3	
12	110	355	0,55	suvo	3	
13	110	355	0,55	vlažno	3	
14	550	1064	2,25	suvo	3	
15	550	1064	2,25	vlažno	3	

11.3.1 OM analiza

Izgled uzorka nakon laserskog čišćenja vidi se na slikama 11.24 i 11.25. Oznaku 0 imaju zone gde nije vršeno čišćenje.

Vizuelnim pregledom čišćenih zona konstatovano je da su nastale makroskopske promene na metalnom vezu i na tkanini. Metalni vez je dobio sjaj, jer je uklonjen korodirani sloj u određenom procentu. Kod tkanine je došlo do promene boje, što je osobito izraženo na uzorku libade 2, za talasnu dužinu $\lambda=1064$ nm (zona 1, sl.11.25).

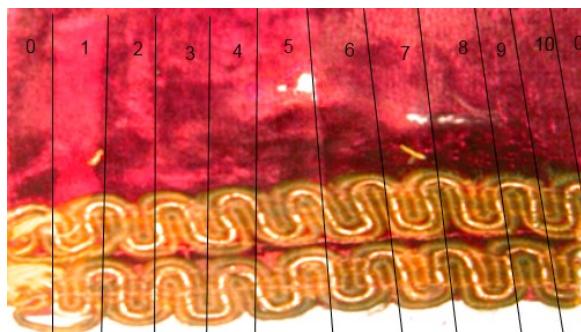
Optičkim i elektronskim mikroskopom je izvršen detaljan pregled uzorka libade 1. USB, optičkim mikroskopom, sa uvećanjem 20 i 200 x, napravljeni su snimci pojedinih delova tretiranih zona i prikazani na slikama 11.26 do 11.32.



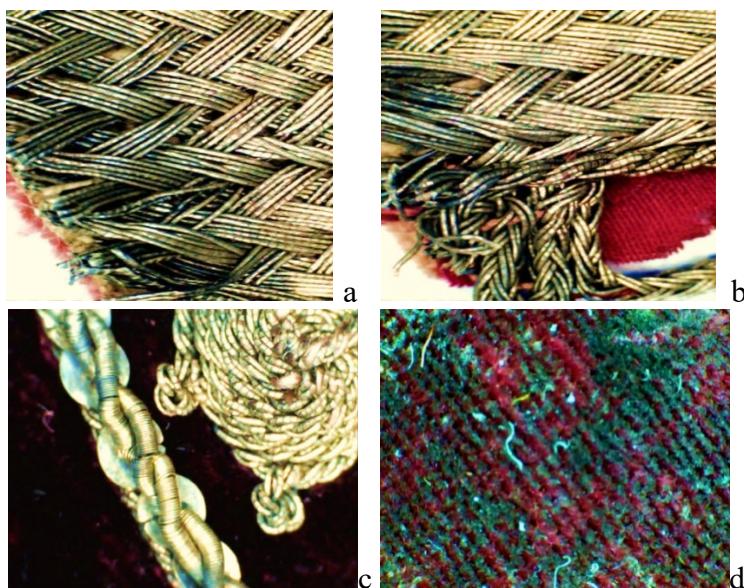
Slika 11.24 Uzorak libade sa zonama delovanja laserske svetlosti prikazanih u tabeli 11.9

Tabela 11.10 Parametri lasera tokom čišćenja uzorka libade 1

Zona	Energija, mJ	Fluенца, J/cm ²	Talasna dužina, nm	Vreme delovanja, s	Vlažnost
1	200	1	1064	2	suvo
2	50	0,25	1064	2	suvo
3	30	0,15	1064	3	vlažno
4	50	0,25	1064	3	vlažno
5	100	0,5	532	3	vlažno
6	200	1	532	3	vlažno
7	200	1	532	3	suvo
8	100	0,5	355	3	suvo
9	125	0,65	355	3	suvo
10	180	0,9	355	3	suvo



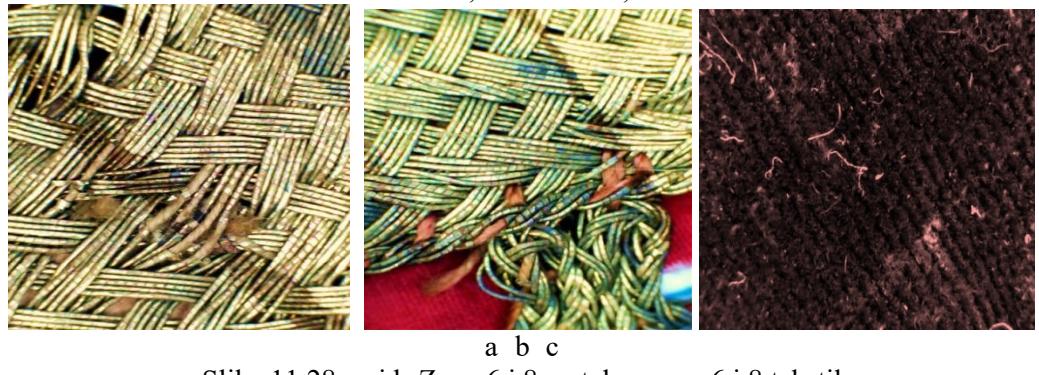
Slika 11.25 Uzorak libada 2 sa laserski čišćenim zonama



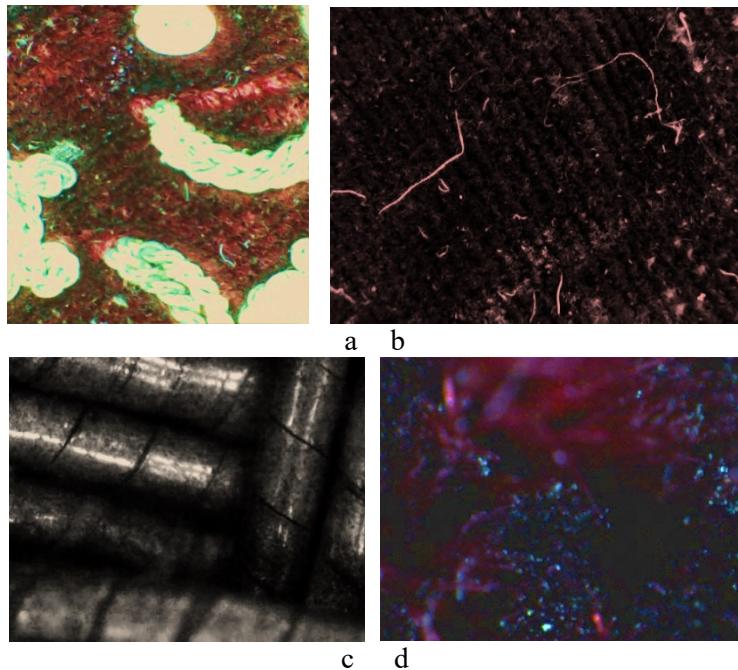
Slika 11.26. a,b i c - kombinacija zona 0 i 1 na metalu, d-zona 1 na tekstilu



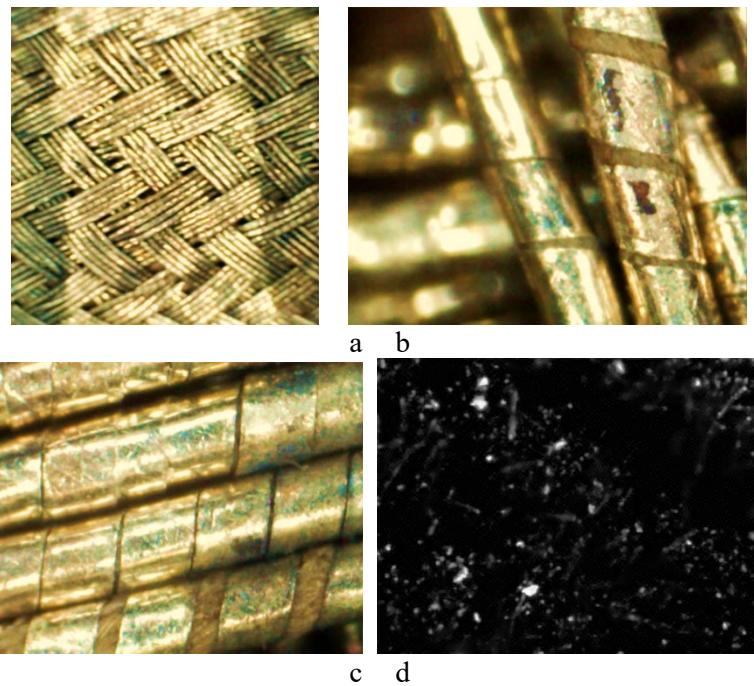
Slika 11.27. a,b- zone 4 i 6, c-zona 6



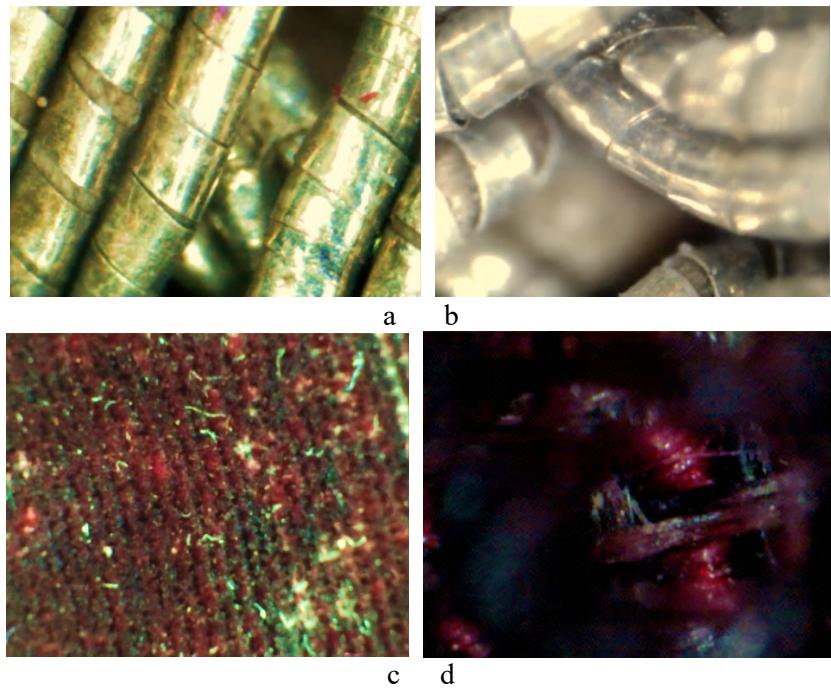
Slika 11.28. a i b-Zone 6 i 8 metal, c-zona 6 i 8 tekstil



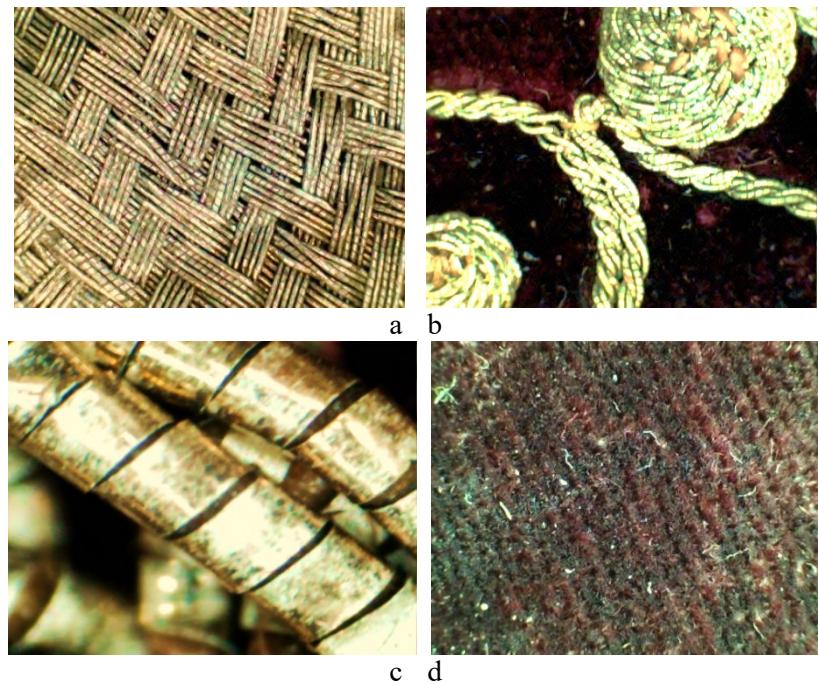
Slika 11.29. Zona 8, a-metal i tekstil, b-tekstil, c-metal (200x), d-tekstil (200x)



Slika 11.30 Zona 10, a-metal, (20x), b,c-metal (200x), d-tekstil (50x)



Slika 11.31 Zona 12, a, b-metal sa različitim uvećanjem, c, d- tekstil (20x i 200x)



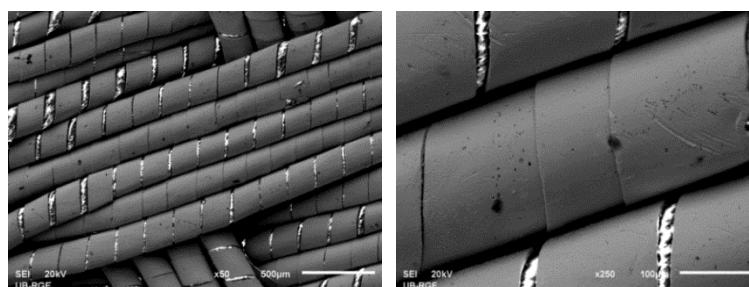
Slika 11.32 Snimci zone 14

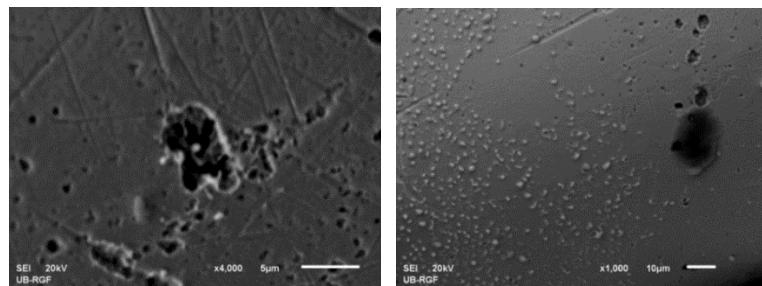
11.3.2 SEM analiza

Rezultati SEM analize predstavljeni su slikama 11.33 do 11.38. Korišćena su uvećanja 50 x i 250 x, osim na izabranim delovima zona, gde su uočeni specifični oblici ili oštećenja. Sniman je centar zona, gde je najveća gustina energije, s ciljem da se otkriju tragovi topljenja na metalnim delovima i oštećenja na pamučnom koncu.

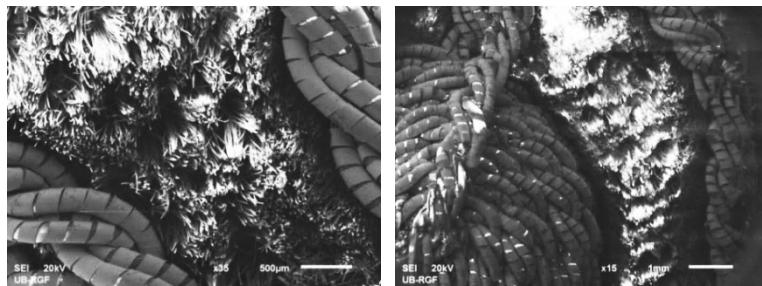
Primenjene fluenze između 150-550 mJ/cm² su bile dovoljne da očiste tanak sloj korozije koji se formirao na metalnim nitima. Ove fluenze su u zoni bezbednog čišćenja. Mnogo efikasnije čišćenje je postignuto sa talasnom dužinom $\lambda=532$ nm, u odnosu na $\lambda=1064$ nm (zone 4 i 10). Ispitivanja pokazuju da i primena talasne dužine $\lambda=355$ nm daje zadovoljavajuće rezultate (zone 12 i 13), što nije bio slučaj sa čišćenjem keramike.

Za sve tri talasne dužine Nd:YAG lasera, bolji rezultati se dobijaju kada je uzorak prethodno ovlažen, raspršivanjem vode po površini.

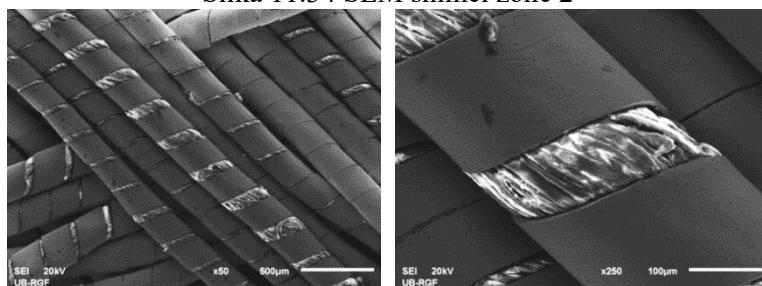




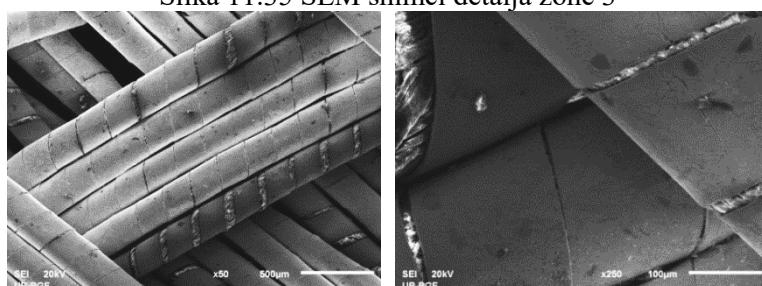
Slika 11.33 SEM snimci zone 1



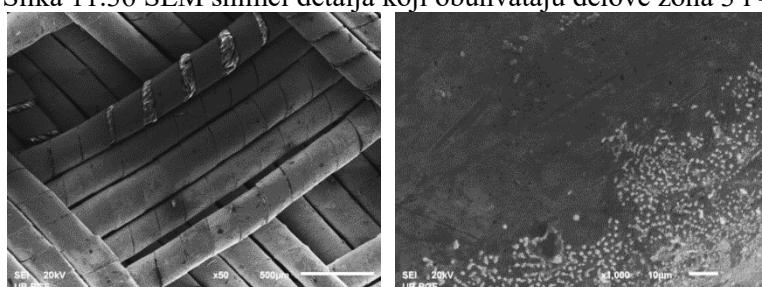
Slika 11.34 SEM snimci zone 2



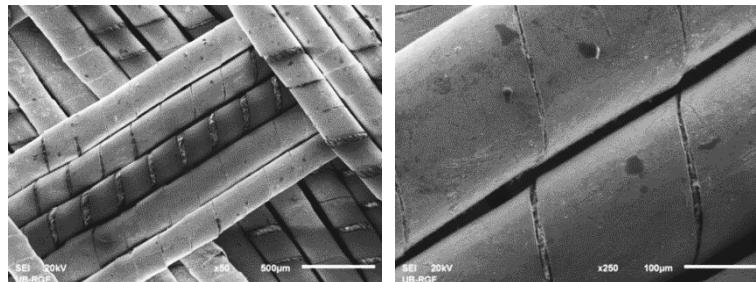
Slika 11.35 SEM snimci detalja zone 3



Slika 11.36 SEM snimci detalja koji obuhvataju delove zona 3 i 4



Slika 11.37 SEM snimci detalja zone 6



Slika 11.38 SEM snimci detalja zone 8

11.3.3 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX analizom

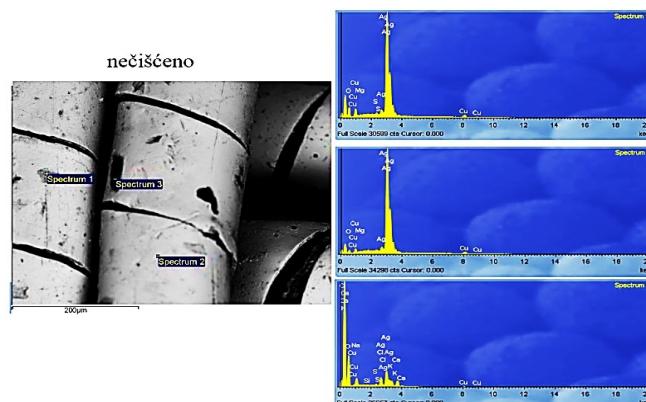
EDX analiza pojedinih zona uzorka libade je sprovedena da bi se odredio uticaj talasne dužine laserskog zračenja na promene mikrohemijskog sastava. Rezultati su prikazani spektrima i tabelarno. Tabela 11.11 i slika 11.39 pokazuju rezultate dobijene ispitivanjem neočišćenog dela uzorka, a tabela 11.12 i slika 11.40, zone 1.

Tabela 11.11 EDX analiza nečišćenog dela metalnog veza

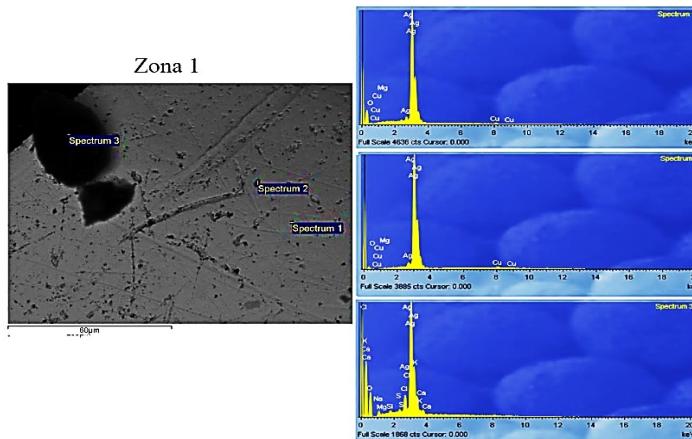
Spektar	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Ag
Spektar 1	22,87		0,31		0,38				3,46	72,98
Spektar 2	10,32		0,35						2,99	86,34
Spektar 3	57,58	6,73		0,31	0,64	4,30	2,50	4,37	1,26	22,31
Max.	57,58	6,73	0,35	0,31	0,64	4,30	2,50	4,37	3,46	86,34
Min.	10,32	6,73	0,31	0,31	0,38	4,30	2,50	4,37	1,26	22,31

Tabela 11.12 Analiza zone 1

Spektar	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Ag
Spektar 1	3,35		0,48						1,86	94,31
Spektar 2	1,72		0,33						2,95	94,99
Spektar 3	30,67	1,66	0,45	0,43	0,62	2,70	1,64	1,26		60,57
Max.	30,67	1,66	0,48	0,43	0,62	2,70	1,64	1,26	2,95	94,99
Min.	1,72	1,66	0,33	0,43	0,62	2,70	1,64	1,26	1,86	60,57

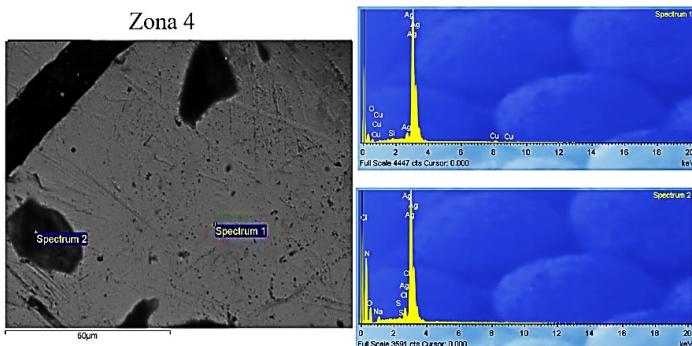


Slika 11.39 SEM i EDX snimci detalja neočišćene zone



Slika 11.40 SEM i EDX snimci detalja zone 1

Spektri zona 4 i 6 su predstavljeni na slikama 11.41 i 11.42, a numeričke vrednosti elemenata u tabelama 11.13 i 11.14. U zoni 1 ima Na i Ca samo u zaostalom korozionom sloju, dok se ovi elementi ne javljaju u spektru snimljenom na očišćenoj površini metalnih niti.



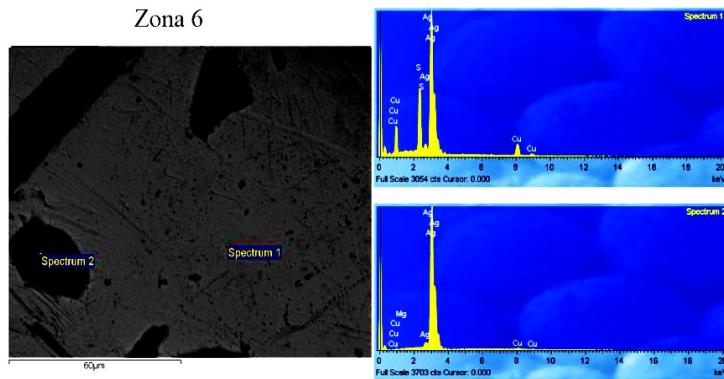
Slika 11.41 SEM i EDX snimci detalja zone 4

Tabela 11.13 EDX analiza zone 4

Spektar	N	O	Na	Si	S	Cl	Cu	Ag
Spektar 1		8,10		0,36			2,13	89,41
Spektar 2	8,29	24,04	1,88		0,32	1,32		64,15
Max.	8,29	24,04	1,88	0,36	0,32	1,32	2,13	89,41
Min.	8,29	8,10	1,88	0,36	0,32	1,32	2,13	64,15

U zoni 4, u spektru snimljenom na metalnoj niti (spektar 1) ima Si, a spektar 2 je snimljen na zaostalom, delimično očišćenom delu površine.

U zoni 8 (sl. 11.43 i tab. 11.15) se takođe vidi ostatak korodiranog sloja (spektar 2). Pored povećanog procenta kiseonika, ima Mg, Cl, Na, Si. SEM slika ove zone pokazuje da su manje zastupljene neočišćene površine, što govori o efikasnijem čišćenju sa talasnom dužinom laserske svetlosti $\lambda=532$ nm.



Slika 11.42 SEM i EDX snimci detalja zone 6

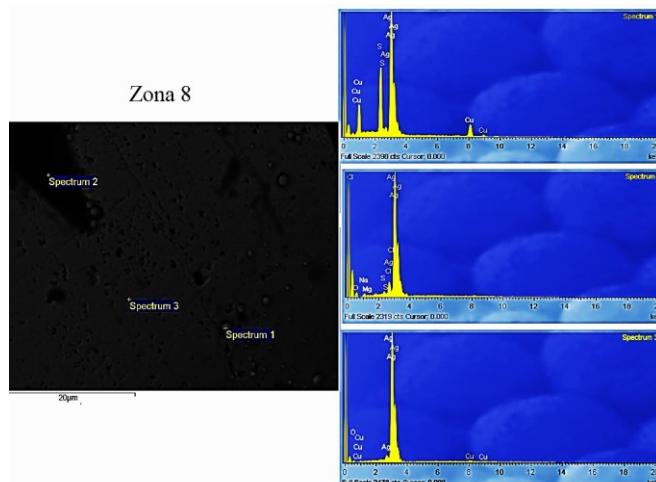
Tabela 11.14 EDX analiza zone 6

Spektar	Mg	S	Cu	Ag	Total
Spektar 1		11,51	13,92	74,57	100,00
Spektar 2	0,41		1,55	98,04	100,00

Tabela 11.15 EDX analiza zone 8

Spektar	O	Na	Mg	S	Cl	Cu	Ag	Total
Spektar 1				13,36		15,03	71,61	100,00
Spektar 2	12,33	1,53	0,46	0,56	2,05		83,07	100,00
Spektar 3	4,25					1,85	93,90	100,00

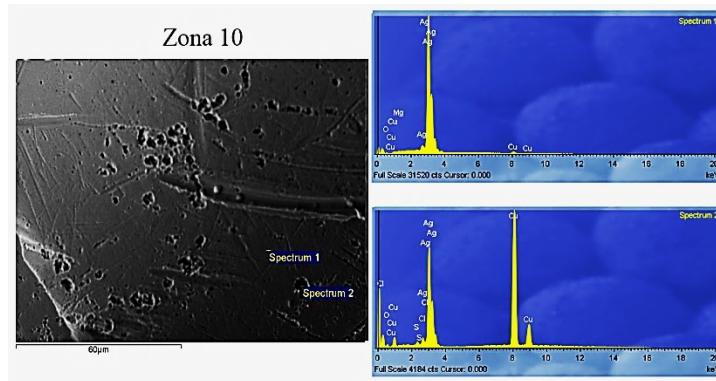
Na zoni 10 su analizirana dva spektra, a rezultati su prikazani na slikama 11.44 i u tabeli 11.16. Spektar 2 je snimljen unutar oštećene površine. U ovom spektru bakar je zastupljen sa skoro 75%, što pokazuje da je korozija uništila srebrnu prevlaku i da je ostala bakarna folija. U zoni 12 (sl.11.45, tab.11.17), koja je čišćena sa $\lambda=355$ nm, ostalo je više delova korozionog sloja, spektri 3 i 4.



Slika 11.43 SEM i EDX snimci detalja zone 8

Tabela 11.16 EDX analiza zone 10 (težinski %)

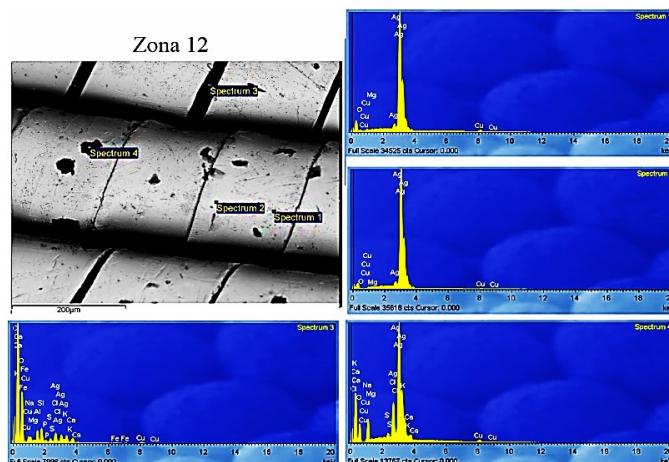
Spektar	O	Mg	S	Cl	Cu	Ag	Total
Spektar 1	1,73	0,34			2,05	95,88	100,00
Spektar 2	0,90		0,31	0,28	74,54	23,97	100,00



Slika 11.44 SEM i EDX snimci detalja zone 10

Tabela 11.17 EDX analiza zone 12

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Ag
Spektar 1	6,05		0,37									3,14	90,43
Spektar 2	2,32		0,35									1,16	96,17
Spektar 3	60,86	3,01	0,74	3,98	5,21	0,77	1,24	4,37	3,30	2,82	1,05	3,84	8,81
Spektar 4	23,41	7,25	0,49				0,65	5,84	2,25	1,40		2,14	56,57
Max.	60,86	7,25	0,74	3,98	5,21	0,77	1,24	5,84	3,30	2,82	1,05	3,84	96,17
Min.	2,32	3,01	0,35	3,98	5,21	0,77	0,65	4,37	2,25	1,40	1,05	1,16	8,81



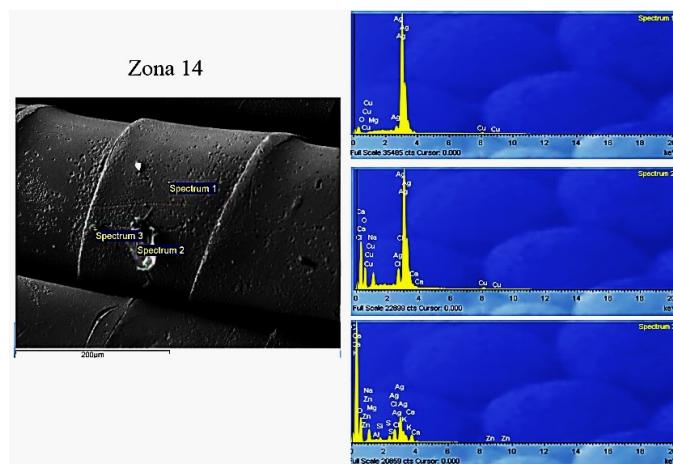
Slika 11.45 SEM i EDX snimci detalja zone 12

Zone 14 i 15 su čišćene sa istom talasnom dužinom i gustinom energije. Vreme ozračavanja je takođe bilo isto. Jedina razlika je u vlažnosti uzorka. Zona 10 je suva, zona

15 vlažna. Obe zone su dobro očišćene, pri čemu je zona 15 malo bolje očišćena. Iako je fluenca visoka, iznad 2 J/cm^2 , nisu primećene zone topljenja. Rezultati za zonu 14 su dati na slici 11.46 i u tabeli 11.18.

Tabela 11.18 EDX analiza zone 14

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn	Ag
Spektar 1	2,28		0,34							2,62		94,76
Spektar 2	24,46	5,36					2,85		0,27	2,10		64,97
Spektar 3	47,34	7,67	0,42	0,43	0,92	1,78	5,10	2,23	4,52		0,54	29,05
Max.	47,34	7,67	0,42	0,43	0,92	1,78	5,10	2,23	4,52	2,62	0,54	94,76
Min.	2,28	5,36	0,34	0,43	0,92	1,78	2,85	2,23	0,27	2,10	0,54	29,05



Slika 11.46 SEM i EDX snimci detalja zone 14

11.3.4 Određivanje praga oštećenja

Uzorak libade 1 je čišćen sa energijama koje nisu veće od 550 mJ iz predostrožnosti da se ne ošteti tekstilni deo. Prestanak pucketanja, koje se čuje dok se odvija proces ablacije korozionih produkata i sagorevanja organskih naslaga, bio je znak da je odstranjen površinski sloj. Makroskopska analiza pokazuje da je došlo do promene boja na tekstilu. EDX analiza je urađena samo u dve tačke i nije pokazala nikakvu razliku između nečišćene i čišćene površine. Detaljna ispitivanja efekata delovanja laserskog zračenja obuhvatila bi analizu i drugih karakteristika tekstila.

Fokus interesovanja su bile metalne niti, i najveći deo analize je obuhvatio zone na metalnom vezu.

Na osnovu rezultata ispitivanja koja su urađena može se zaključiti da je prag oštećenja za ispitivani uzorak iznad 2 J/cm^2 i vreme ozračavanja do 30 s , sa 20 Hz učestalosti impulsa.

11.4. Čišćenje korizije na metalnim nitima suknje bojče

11.4.1 Svečana odeća centralno-balkanske zone

Metalna nit, kojom je izrađen vez na tekstilnim predmetima sa područja Srbije je, u osnovi, bakar ili cink, posrebren ili ređe pozlaćen. Debljina prevlake plemenitim metalom je mikronska. U zavisnosti od toga na kojoj osnovi nastaje vez, pojedine vrste metalnih niti su obavijene oko svilene ili pamučne niti bele ili žute boje. Podloga na vezenim predmetima domaće radnosti je pamučna, lanena, kudeljna, vunena ili kombinovano-melezno platno [288]

U sastavu ženske, svečane odeće centralno-balkanske zone neizostavni deo bila je suknja, oblikovana od dve poprečno sastavljene pole, nabранa i otvorena celom dužinom. Nosile su je devojke, neveste i udate žene. Javlja se u dve osnovne varijante. bojče, zaprega (kratka ženska suknja, otvorena celom dužinom), koja pokriva samo bokove ili dopire do kolena, ukrašena vezom ili pretežno utkanim raznobojnim šarama [289].

U dokumentaciji Etnografskog muzeja pronađeno je, da je suknja bojče poklon Etnografskom muzeju 1950. godine od Slave Tabaković. Suknja bojče je deo svečane ženske nošnje Srpskinja, na prostoru Kosova i Metohije, tokom devetnaestog veka.

Istkana je na domaćem razboju, u dve niti, platneni prepletaj, dužine 29 cm, i širine 150 cm. Geometrijski ornamenti su istkani na nitice. Osnova je od pamučnog, nebojenog prediva. Potka je od vunenog prediva, bojenog postojanom bilnjom bojom, korenom broća, anilinskim nepostojanim bojama, i metalnom niti koja je posrebreni bakar.

Čišćenje metalne niti na suknji bojče, obavljano je po klasičnim metodama i preporuci iskusnih konzervatora. Na predmetima bojenim nepostojanim bojama čišćenje je vršeno samo mehanički – četkicama od prirodnih ili sintetičkih vlakana – uz upotrebu alkohola ili, staklenim četkicama različite numeracije. Predmeti od tekstila postojanih boja su tretirani u vodenom rastvoru „kompleksola“ (od 4 do 10 procenata), u kadi za konzervaciju mokrim postupkom za predmete većih dimenzija i u ultrazvučnoj kadi za predmete manjih gabarita.

Drugi tip je bojče- kratka suknja od sivog sukna (dužine oko 40 cm), spreda nesastavljena, nabranu, pri dnu dekorisana vezenim ornamentima izvedenim i srmenim koncem i šljokicama. Na slici 11.47 su prikazane slike otvorene suknje bojče [290] i suknje bojče sa oštećenim vezom iz fundusa Etnografskog muzeja u Beogradu.

U ženskim nošnjama, koje su imale izdužene forme, zapaža se izuzetno bogatstvo oblika, tkanina, veza i aplikacija. Česta upotreba crvene boje, u kombinaciji sa drugim bojama i zlatnim i srebrnim nitima, doprinosila je još većoj živopisnosti ovih tkanina.

Prvi deo eksperimenta je izvršen u laboratorijskim uslovima, sa Nd:YAG laserom koji je proizvod firme EKSPLA, model SL212/SH/FH. Laser ima dve talasne dužine, 1064 ili 532 nm; dužina trajanja impulsa 150 ps; a energija po impulsu do 150 mJ za $\lambda=1064$ nm i 50 mJ za $\lambda=532$ nm. Laserski snop je bio fokusiran sa kvarcnim sočivom čiji je fokus $f=10$ cm i usmeren normalno na površinu uzorka. Delovanje lasera na uzorak je vršeno u normalnim atmosferskim uslovima. Učestalost impulsa se menjala od 1 do 10 Hz.



Slika 11.47 Suknja bojče

Drugi deo eksperimenta je realizovan pomoću komercijalnog lasera Thunder Art Laser. Morfologija površine uzorka je snimana optičkim i skenirajućim elektronskim mikroskopom.

11.4.2 OM analiza uzorka, suknja bojče 19230

Preliminarna ispitivanja su urađena na uzorku suknje bojče 19230 i uključila su CO₂ i Nd:YAG lasere. U tabeli 11.19. su dati eksperimentalni uslovi čišćenja. Tokom dejstva CO₂ lasera, formirala se plazma beličasto-žute boje dužine oko 5 mm, a Nd:YAG laserom (1064 nm), plavo-beličasta, veoma male dužine, oko 1 mm.

Pored vizuelne kontrole (sl 11.48), rezultati delovanja laserom su ispitani optičkom mikroskopijom i predstavljeni na slikama 11.49 i 11.50, sa uvećanjima 16 x i 40 x.

Metalne niti u zonama koje su tretirane CO₂ laserom su promenile boju, dok to nije slučaj u zonama gde se koristio Nd:YAG laser. Kako je od interesa da se čišćenje korozionih produkata vrši na način da ne utiče na izgled i karakteristike uzorka, dalja istraživanja su skoncentrisana na primenu Nd:YAG lasera.

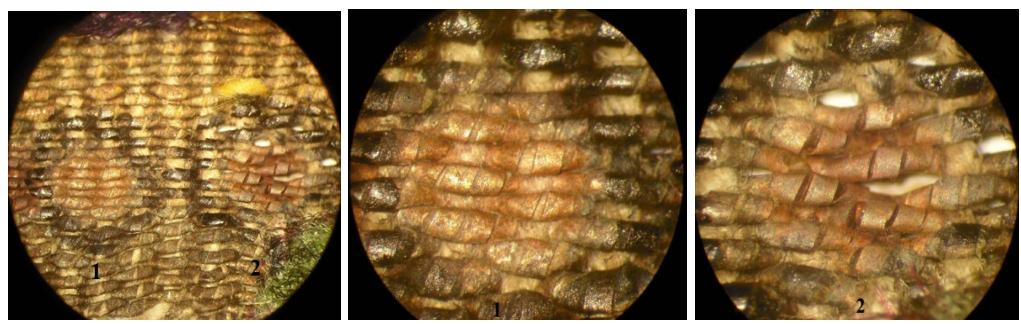
Tabela 11. 19 Eksperimentalni uslovi

Zona	Λ , nm	Φ_m , J/cm ²	n	komentar
1	10600	3	50	plazma l≈5mm
2	10600	3	200	plazma l≈5mm
3	1064	3,3	50	plazma 1mm
4	1064	3,3	200	plazma 1mm

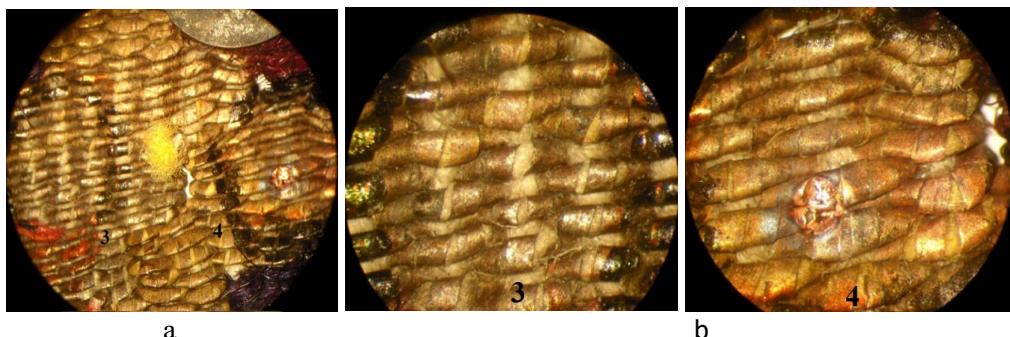
Metalne niti u zonama koje su tretirane CO₂ laserom su promenile boju, dok to nije slučaj u zonama gde se koristio Nd:YAG laser. Kako je od interesa da se čišćenje korozionih produkata vrši na način da ne utiče na izgled i karakteristike uzorka, dalja istraživanja su skoncentrisana na primenu Nd:YAG lasera.



Slika 11.48 Uzorak suknje bojče in.br. 19203



Slika 11.49 Snimci zona 1 i 2 sa uvećanjem a-16x, b-40x

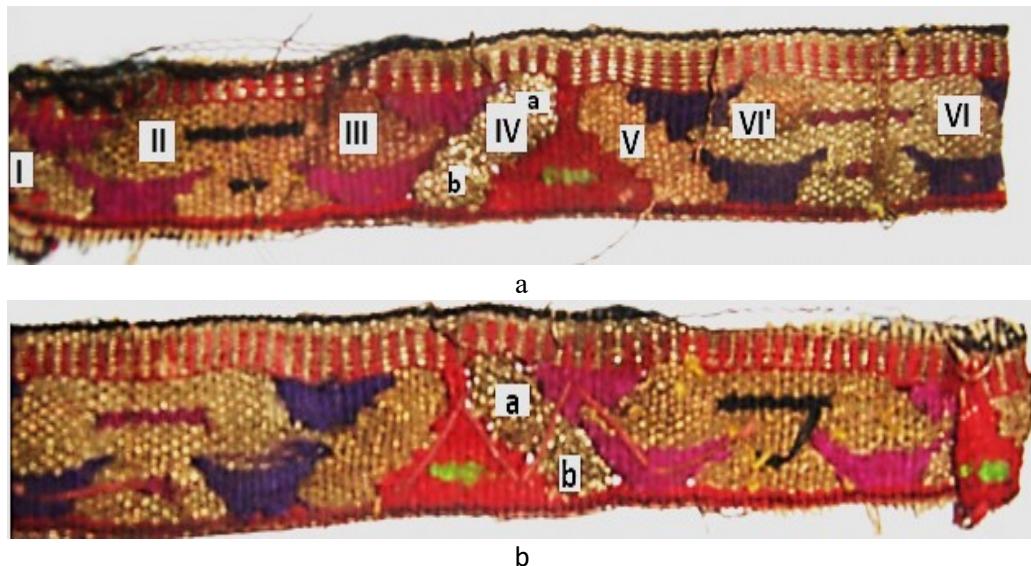


Slika 11.50 Snimci zona 3 i 4 sa uvećanjem a-16x, b-40x

11.4.3 OM analiza uzorka suknje bojče inv. br. 34866

Za istraživanja efikasnosti laserskog čišćenja korodiranog metalnog veza i tkanja, na raspolaganju je bilo nekoliko uzoraka suknje bojče. Uzorak inv. br. 34866 iz studijske zbirke Etnografskog muzeja u Beogradu (zahvaljujući konzervatoru-savetniku tekstila gospodri Danijelki Radovanović). Ispitivanja uzorka sa in. br. 19230, koji je bio čišćen sa CO₂ i Nd:YAG III laserima, pokazala su da je neophodno istraživanja nastaviti tako da se čišćenje korozionih produkata vrši sa Nd:YAG laserom. Komercijalni Nd:YAG laser je korišćen sa talasnim dužinama koje su osnovni i prvi harmonik. Prečnik laserskog snopa u ravni uzorka je bio 0,4 cm. Za svaku talasnu dužinu je izvršeno čišćenje suvog i vlažnog uzorka. Prisustvo vlage u materijalu koji se čisti doprinosi povećanju efikasnosti ablacija sedimenata, bilo da su to prljavštine ili korozioni produkti. Na slici 11.51 dat je uzorak suknje bojče sa obeležanim zonama čišćenja pri uslovima datim u tabeli 11.20.

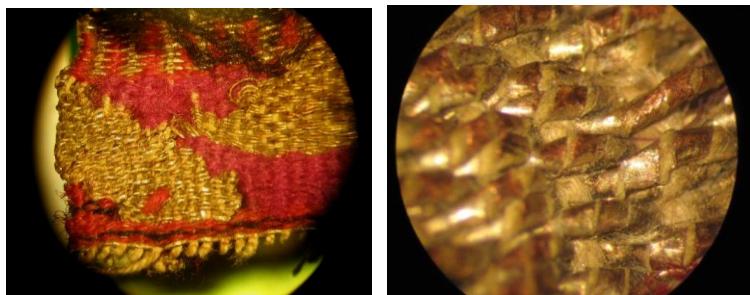
Na slici 11.53 vide se slike zona I-VI, dobijene USB digitalnim optičkim mikroskopom sa povećanjem od 6x i 40x, a na slici 11.54 naličje zona IVa i IVb.



Slika 11.51 Uzorak suknje bojče sa zonama čišćenja, a- lice, b-naličje

Tabela 11.20 Uslovi čišćenja

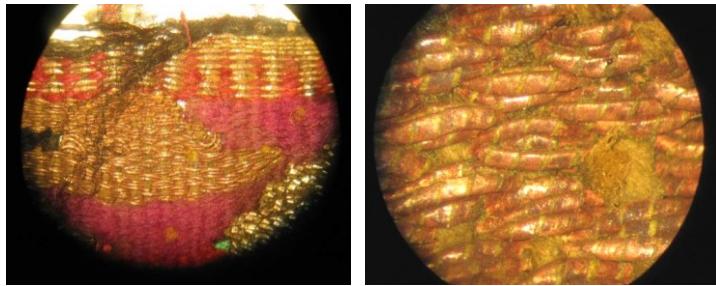
Zona	λ , nm	E, mJ	E, J/cm ²	napomena
I	Nije čišćeno	0	0	
II	1064	300	2,4	Bez vode
III	1064	300	2,4	Sa vodom
IVa	532	250	2	Bez vode
IVb	532	250	2	Sa vodom
V	532	300	2,4	Bez vode
VI	355	75	0,6	Bez vode
VI'	355	250	2	Bez vode
a	532	pozicije IVa		Zadnja strana
b	532	pozicije IVa		Zadnja strana



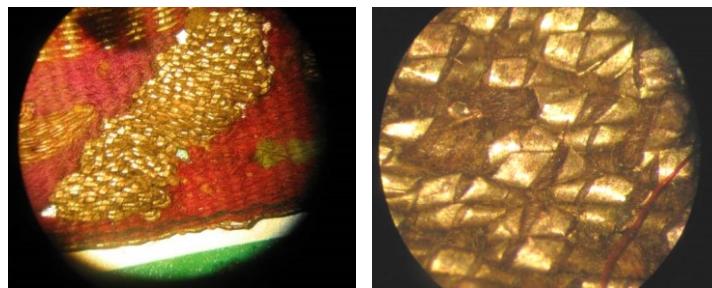
Slika 11.52 OM snimci zone 1 sa lica uzorka suknje bojče



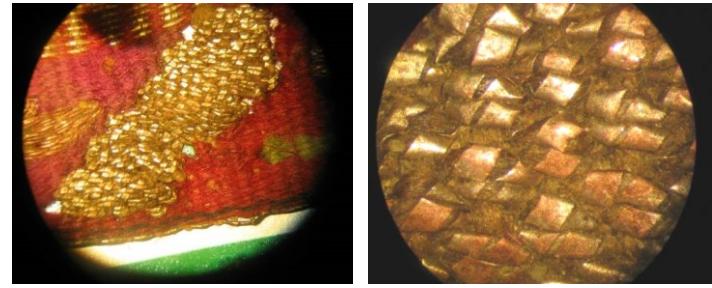
Zona II



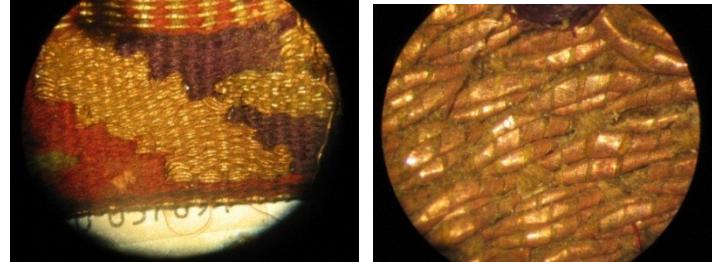
Zona III



Zona IVa



Zona IVb

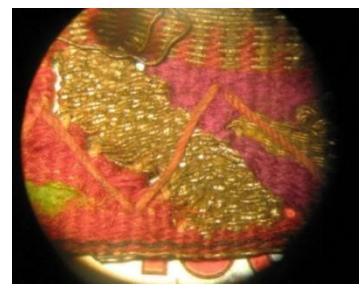


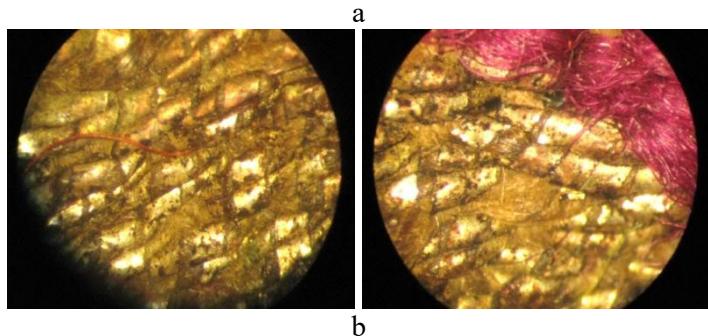
Zona V



Zona VI

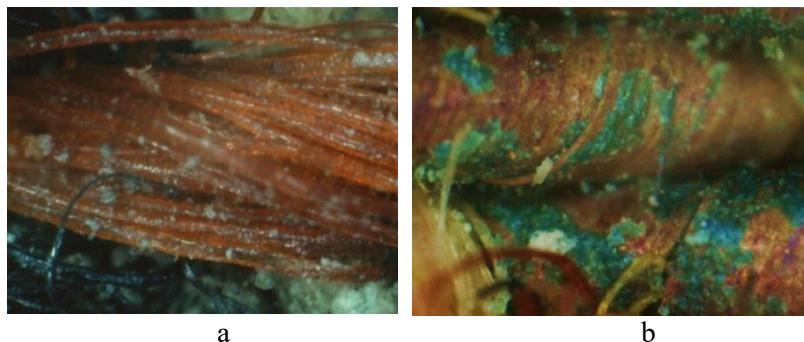
Slika 11.53 OM snimci zona sa lica uzorka suknje bojče





Slika 11.54 Snimci Zona a i b sa naličja uzorka suknje bojče

Snimci korozionih produkata na tekstilnim i metalnim nitima suknje bojče, USB optičkim mikroskopom, sa uvećanjem od 200x, na delu koji nije čišćen laserom, dati su na slici 11.55.



Slika 11.55 Snimak korozionih produkata na tekstilnim i metalnim nitima

Analiza rezultata primene komercijalnog Nd:YAG lasera (Tander) u čišćenju korozionih produkata na metalnim nitima uzorka suknja bojče je pokazala da je ovo metoda koja može da efikasno odstrani korozione produkte i ostale naslage na nitima, a da se pri tome sačuva tekstilni materijal. Izabrane vrednosti fluence ne smeju da budu veće od oko 300 mJ/cm^2 , odnosno ne smeju biti snage veće od 40 MW/cm^2 . Primena lasera je efikasnija ako se deluje na uzorak natopljen vodom.

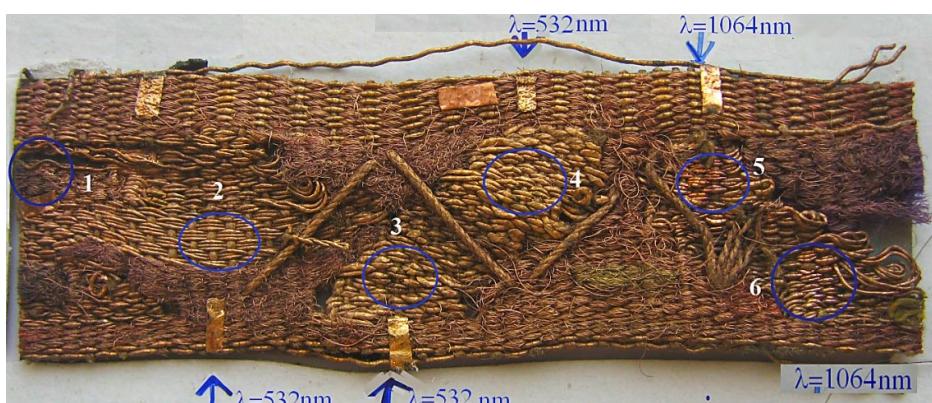
Uzorak sa in. br. 34866 je čišćen sa oba Nd:YAG lasera koji su bili na raspolaganju, sa različitim fluencama i brojem impulsa, sa talasnim dužinama koji su se pokazale kao najefikasnije, $\lambda=1064 \text{ nm}$ i $\lambda=532 \text{ nm}$. Radni uslovi čišćenja sa Nd:YAG III laserom su prikazani u tabeli 11.21, a izgled uzorka nakon naparavanja zlatom u pripremi za SEM analizu na slici 11.56, gde je prikazan raspored zona koje su izložene delovanju laserske svetlosti sa različitom fluencem, talasnom dužinom i brojem impulsa. Izdvajaju se dve zone koje imaju različite talasne dužine, a ostali su parametri isti, zona 4: $\lambda=532 \text{ nm}$, $\Phi=57 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ impulsa, zona 5: $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\Phi=55 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ impulsa.

Tabela 11.21 Uslovi čišćenja uzorka suknje bojče in. br. 34866 Nd:YAG III laserom

Zona	λ (nm)	E (mJ)	Φ (W/cm ²)	n	napomena
1	Nije čišćeno	0	0	0	
2	532	57	3,3	100	suvo
3	532	57	3,3	200	suvo
4	532	57	3,3	400	suvo
5	1064	55	3,2	400	suvo
6	1064	55	3,2	400	vlažno

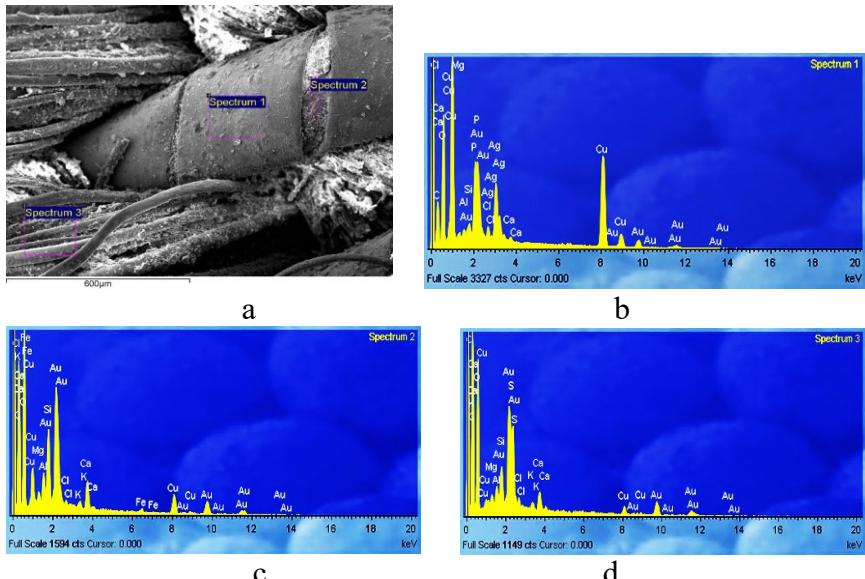
11.4.4 SEM i EDX analiza uzorka suknja bojče inv. br. 34866

SEM i EDX analiza je fokusirana na zone interakcije 4 i 5, s ciljem da se vidi uticaj talasne dužine na čišćenje korozionih produkata na metalnim nitima.



Slika 11.56 Suknja bojče, a - šematski prikaz zone delovanja laserom,
b- izgled uzorka pripremljenog za SEM ispitivanja

Pored SEM i EDX analize ozračenih zona, dati su i snimci na delu uzorka na kojem nije delovano laserom, kako bi se napravila komparacija i procenila efikasnost primene lasera. Rezultati ispitivanja na delu uzorka koji nije izložen laserskom zračenju, prikazani su na slici 11.57. SEM fotografija (sl.11.57a) pokazuje da postoje sedimenti na površini uzorka, odnosno da je površina metalne niti prekrivena kristalima različitih soli. EDX spektri u izabranim površinskim segmentima daju usrednjene vrednosti masenih udela prisutnih elemenata: 11.57b na metalnom delu niti, 11.57c na tekstilu unutar metalnog dela i 11.57d na ostalom tekstilu. U tabeli 11.28 su prikazani maseni udeli elementa izraženi u %. Metalna nit je bakarna sa dodatkom srebrnog tankog sloja. Na svim delovima, posebno na nemetalnim, visok je procenat prisustva C i O, a registrovano je i prisustvo hlora, fosfora i sulfura.



Slika 11.57. SEM fotografija i EDX spektra dela uzorka sa korozionim produktima

Tabela 11.28 Maseni udeli elemenat u %.

Spektar	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Ag
Spektar 1	26,09	37,26	0,33	0,36	0,35	2,80		0,52		0,21		25,21	6,87
Spektar 2	39,10	50,06	0,43	0,99	2,22			0,28	0,26	1,43	0,44	4,78	
Spektar 3	47,17	44,92	0,38	0,54	0,93		2,73	0,45	0,27	0,87		1,75	

Na slici 11.58a je data SEM fotografija centralnog dela zone 4 (zone delovanja laserom sa $\lambda=532$ nm) i nekoliko zumiranih segmenata (11.58a b,c i d). Slika 11.58e pokazuje raspored tačaka za koje je snimljen EDX spektar. Jedan od dobijenih spektara je dat na slici 11.58f. Tabela 11.29 sadrži kvantitativne podatke o hemijskom sastavu dobijenom EDX analizom, izraženom u procentima masenih udela. Očigledno je da se nakon delovanja laserom smanjio udeo kiseonika i ugljenika, a povećao udeo metalnih elemenata. Svi ostali elementi, osim hlora i sulfura su eliminisani.

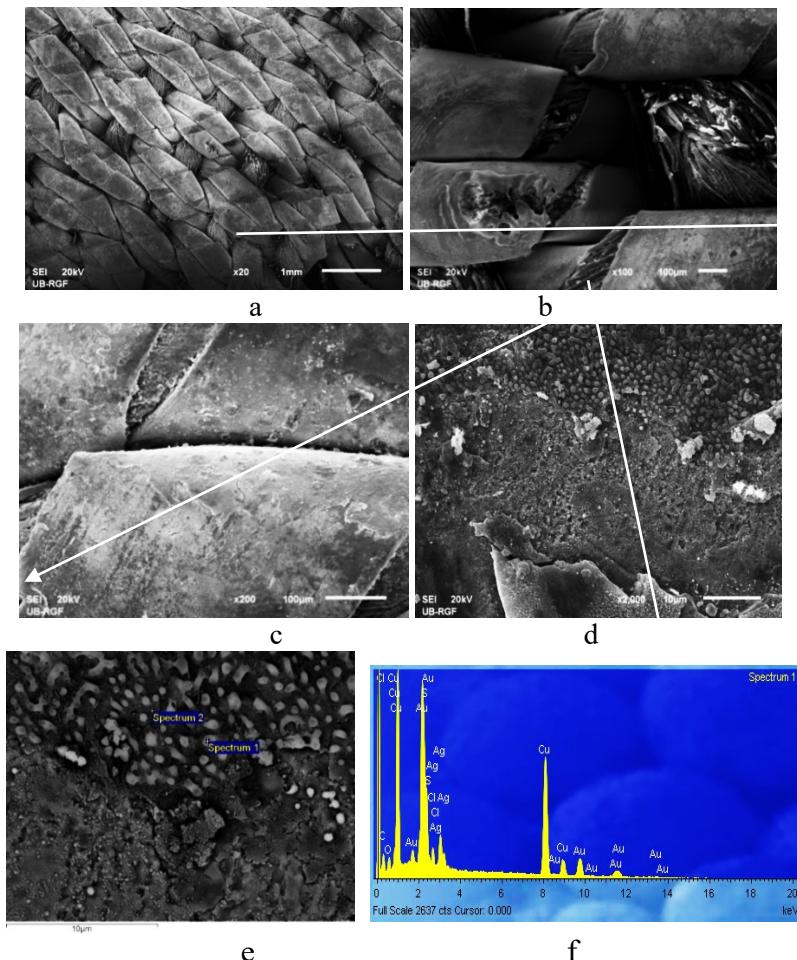
Tabela 11.29. Zona 4, maseni udeli elemenata u %.

Spektar	C	O	S	Cl	Cu	Ag	Total
Spektar 1	27,63	7,65	5,93	1,85	49,65	7,29	100,00
Spektar 2	14,93	2,28		0,74	79,12	2,92	100,00

Zona 5 je deo uzorka izložen delovanju laserske svetlosti sa sledećim parametrima: $\lambda=1064$ nm, $\Phi=55$ mJ/cm², $n=400$ impulsa. Na slici 11.59a je prikazana kompletna zona delovanja, na slikama 11.59b-11.59d zumirani delovi iz centralnog dela zone, a na 11.59e i 11.59f snimci sa periferije zone 5. EDX analiza je sprovedena u centralnom delu zone delovanja laserom.

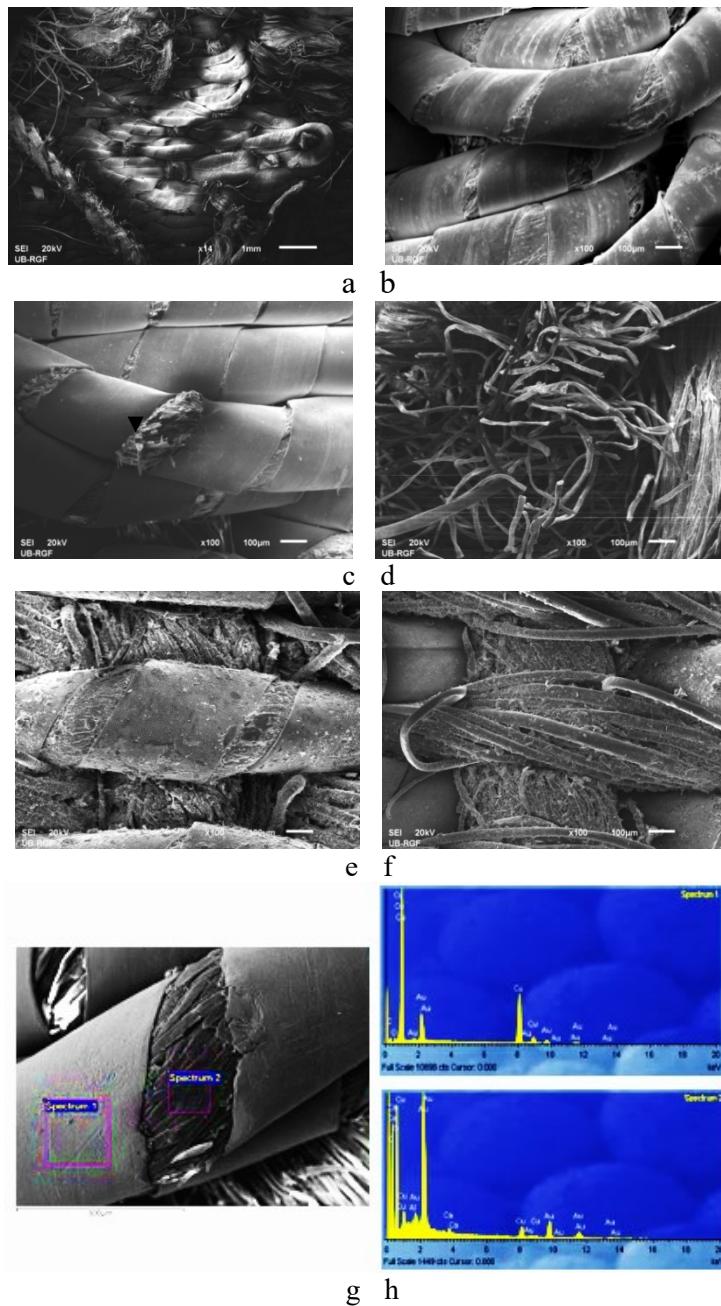
Posicije izabranih površina su date na slici 11.59g, a jedan od spektara na slici 11.59h. Tabela 11.30 pokazuje da je laserski snop eliminisao sve elemente na površini

metalne niti koja je bakarna. Na delu niti koji je od konca zadržali su se kalcijum i aluminijum u veoma malim procentima.



Slika 11.58. Zona 4, $\lambda=532$ nm, $\Phi=57$ mJ/cm², $n=400$ impulsa, a – d : SEM fotografije sa različitim uvećanjima, e - SEM fotografija i lokacija EDX spektara

U skladu sa ovim nalazom, koji se potvrdio u ponovljenim ispitivanjima, može se zaključiti da je efikasnije čišćenje korozionih produkata na metalnim nitima sa talasnom dužinom $\lambda=1064$ nm. Međutim, sa ovom talasnom dužinom se povećao maseni deo kiseonika na tekstilnim nitima, što može da bude posledica dodatne oksidacije ovih delova.

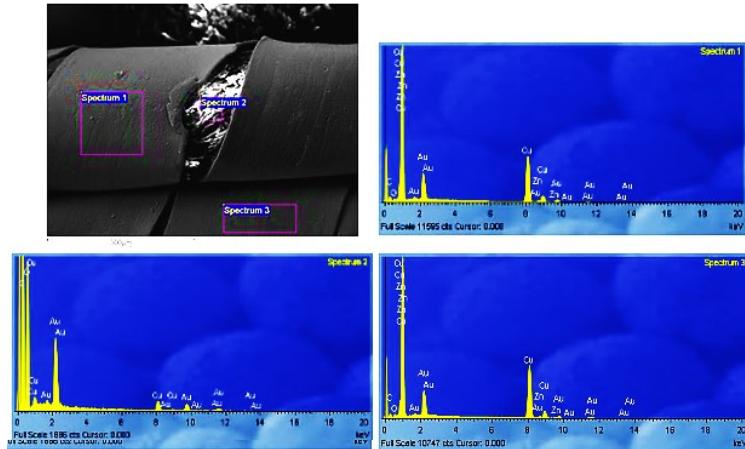


Slika 11.59 Zona 5, Nd:YAG laser, $\lambda=1064$ nm, $\Phi=55$ mJ/cm 2 , n=400 impulsa

EDX analiza je sprovedena i u blizini zone 5. Pozicije tačaka u kojima su snimljeni spektri su raspoređene na metalnim folijama (spektar 1 i spektar 3) i na tekstilnom materijalu u centru metalne niti (sl.11.60).

Table 11.30. Maseni udeli elemenata u zoni 5

Spektar	C	O	Al	Ca	Cu	Total
Spektar 1	24,07	5,23			70,69	100,00
Spektar 2	44,78	50,79	0,33	0,36	3,74	100,00



Slika 11.60 EDX amaliza u blizini zone 5

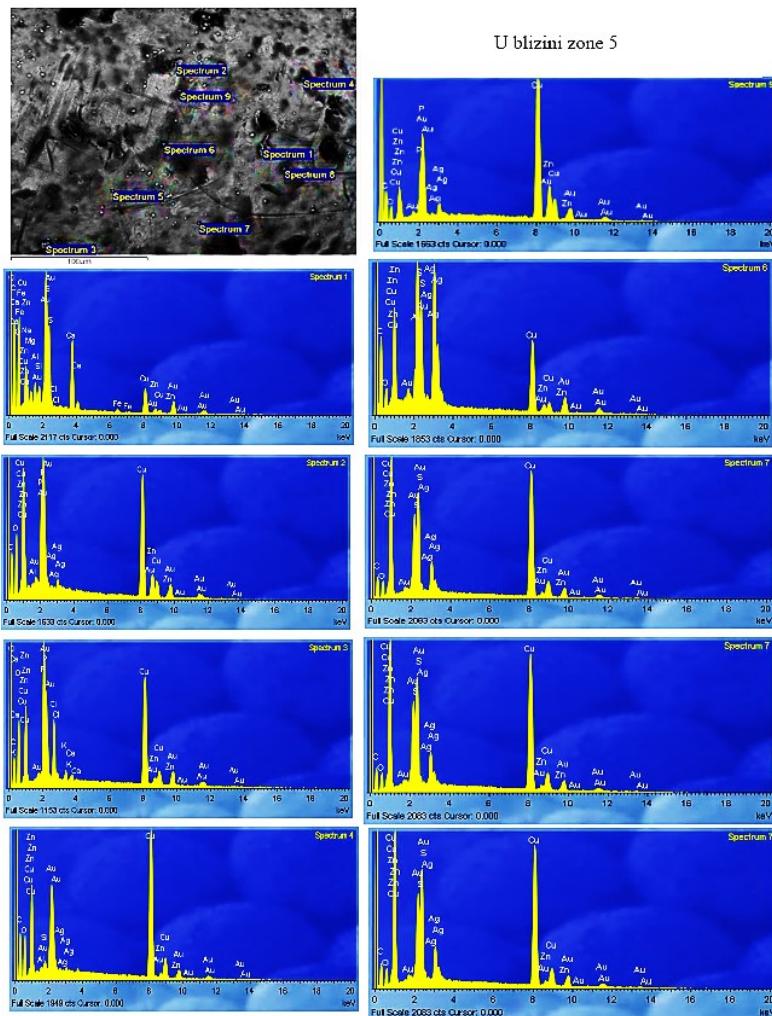
Tabela 11.31 EDX analiza u blizini zone 5

Spektar	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Ag
Spektar 1	26,09	37,26	0,33	0,36	0,35	2,80		0,52		0,21		25,21	6,87
Spektar 2	39,10	50,06	0,43	0,99	2,22			0,28	0,26	1,43	0,44	4,78	
Spektar 3	47,17	44,92	0,38	0,54	0,93		2,73	0,45	0,27	0,87		1,75	

Svojim izgledom se izdvojilo jedno područje u blizini zone 5 (sl.11.61), pa je u tom delu sprovedena detaljna EDX analiza prikazana u tabeli 11.32.

Tabela 11.32 EDX analiza u blizini zone 5

Spektar	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cu	Zn	Ag
Spektar 1	40,87	5,61					9,40			39,48	0,82	3,83
Spektar 2	28,63	7,24					2,67			16,14		45,33
Spektar 3	44,52	6,47					6,76			33,99		8,26
Spektar 4	38,88	9,08					8,43			41,24		2,37
Spektar 5	40,57	32,57		0,64	0,53	1,92		0,24	0,71	20,48	1,58	0,77
Spektar 6	45,06	23,89	0,29	0,53	0,58			0,70		23,75	3,50	1,69
Spektar 7	43,05	25,16	0,24	0,24		1,94		0,67	1,32	18,94	7,22	1,22
Spektar 8	38,21	14,57				1,49				45,73		
Spektar 9	35,51	14,66				1,36				40,59	4,66	3,22

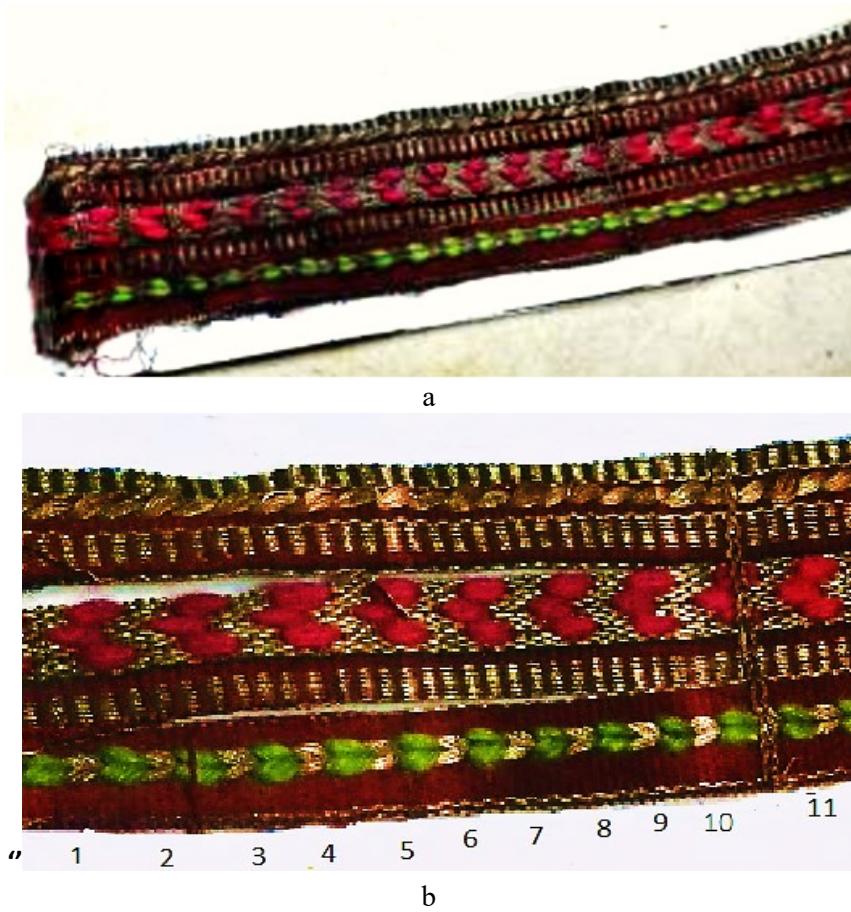


Slika 11.61 Delimično očišćena površina na periferiji zone 5

Uzorak suknje bojče in.br. 34866-2 je čišćen komercijalnim Nd:YAG laserom Tander, pod uslovima za koje je procenjeno da su u opsegu maksimalne bezbednosti, kako za metalne niti, tako i za tekstilni deo. Izgled uzorka pre čišćenja i nakon čišćenja, pod uslovima prikazanim u tabeli 11.33, su dati na slici 11.62a i b. Čišćenje je vršeno tehnikom prebrisavanja. Vreme zadržavanja lasera je oko 3 s, sa repeticijom od 20 Hz i prečnikom snopa od 5 mm. Analiza pokazuje da se efikasnost povećava povećanjem fluence za sve talasne dužine.

Tabela 11. 33 Uslovi čišćenja suknje bojče inv. br. 34866-2

zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
λ (nm)	1064	532	532	532	532	532	355	355	355	1064	1064
E (mJ)	100	80	120	160	220	280	80	140	160	200	80
$\Phi(\text{J/cm}^2)$	0,5	0,6	0,5	0,8	1,1	1,4	0,4	0,7	0,8	1,0	0,4



Slika 11.62 Uzorak suknje bojče inv. br. 34866-2

11.4.5 Izračunavanje praga oštećenja.

Opšti zaključak analize primene Nd:YAG lasera u čišćenju korozionih produkata na uzorcima suknje bojče ukazuje na podatak da je dovoljna fluenca do 1 J/cm^2 da se odstrane korozioni slojevi koji nisu napredovali. Nije neophodno vlaženje uzorka. Sa ovim fluencama nije registrovana pojавa promene boje ili oštećenja pamučnog konca.

11.5. Čišćenje korizije na metalnim nitima nadstolnjaka

11.5.1 Tekstilno pokućstvo

Etnografski muzeji u svetu, pa i kod nas, imaju bogate kolekcije tekstilog pokućstva. Jedan ekponat gradskog tekstilnog pokućstva, koji se često sreće, je nadstolnjak za slave i svečane prilike. Tekstil nadstolnjaka je materijal u najrazličitijim varijantama, prisutan u svakodnevnom životu. Ornamentika na predmetima tekstilnog pokućstva je veoma

raznovrsna. Iako preovlađuju floralni ornamenti, brojne su i kombinacije geometrijskih, antropomorfnih, stilizovanih floralnih i zoomorfnih ornamenata.

Bogatstvo narodne ornamentike sadrži motive iz prirode, u biljnom i životinjskom svetu. Vezila / tkalja je često uzimala osnovni oblik cveta, ptice ili životinje, kojem bi, po svom nahođenju, ponešto dodavala, ili bi ga potpuno menjala i tako dobijala nove ornamente stilizovane cvetove, cvetne grane, razne životinje i ptice.

Nadstoljnac dimenzija 80x80cm, obrubljen je čipkom, a na sva četiri kraja ima bogat vez od upredenih i pločastih niti. Datira sa početka XX veka. Na više mesta ima oštećenja metalnih niti i tekstilne podloge, koja su rezultat korozije.

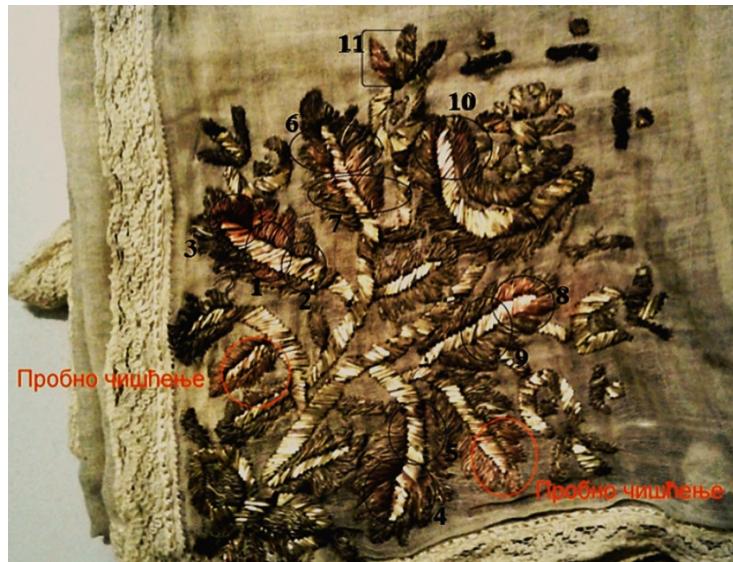
Na slici 11.63 su prikazana četiri kraja nadstolnjaka.



Slika 11.63 Nadstolnjak sa metalnim vezom

Tabela 11.34 sadrži parametre lasera u procesu čišćenja korozionih produkata na jednom delu nadstolnjaka. Zone čišćenja su prikazane na slici 11.64.

Lasersko zračenje $\lambda = 532$ nm i energije oko 250 mJ je korišćeno uz promenu ugla čišćenja, kako bi se dobili bolji rezultati.



Slika 11.64 Nadstolnjak sa zonama čišćenim laserom

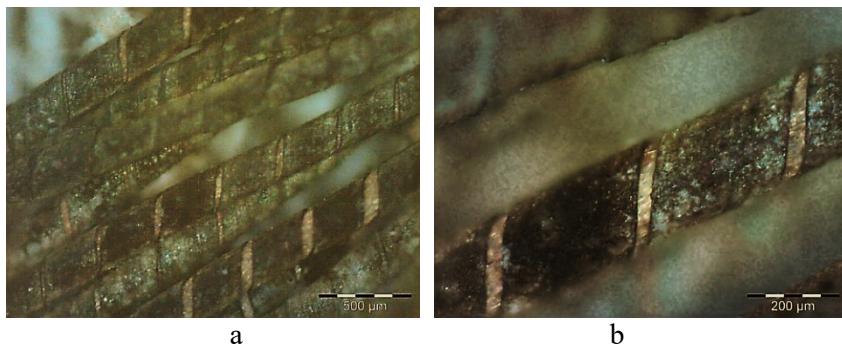
Tabela 11.34 Eksperimentalni parametri čišćenja

Nadstolnjak					
br. mete	λ , nm	E, mJ	t, s		
1	1064	120	10	suvo	
2 (vidi se promena)	1064	300	10	suvo	
3	1064	800	10	suvo	
4	1064	300	10	vlaženje	
5	1064	120	10	vlaženje	
6 (jedva se vidi)	532	120	10	suvo	
7 (promena boje)	532	300	10	suvo	
8	532	300	10	vlaženje	
9	532	120	10	vlaženje	
10	355	130	10	suvo	
11	355	100	≈ 30	suvo	

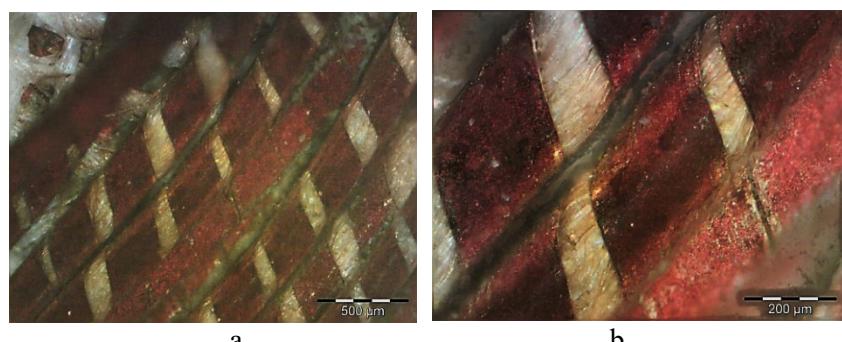
11.5.2 OM, SEM i EDX analiza

Morfološke promene strukture koje su nastale na metalnom vezu i tekstilnoj podlozi su ispitane optičkom i elektronskom mikroskopijom, promena boje kolorimetrijom, a hemijski sastav EDX analizom.

Digitalni, optički USB mikroskop je korišćen za analizu rezultata laserskog čišćenja. Metalni vez na koji se nije delovano laserskim snopom je snimljen sa uvećanjem 40x i 100x (sl. 11.65). Snimak dela upredenih niti u zoni 3 sa uvećanjem 40x je prikazan na slici 11.66a, a sa uvećanjem 100 na slici 11.66b.



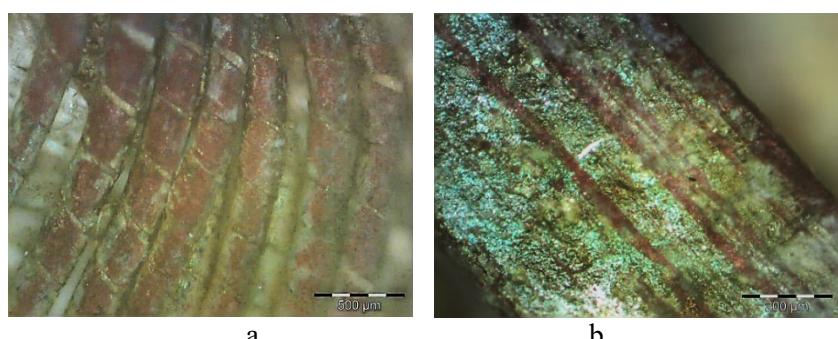
Slika 11.65 Neočišćeni deo metalnog veza nadstolnjaka.



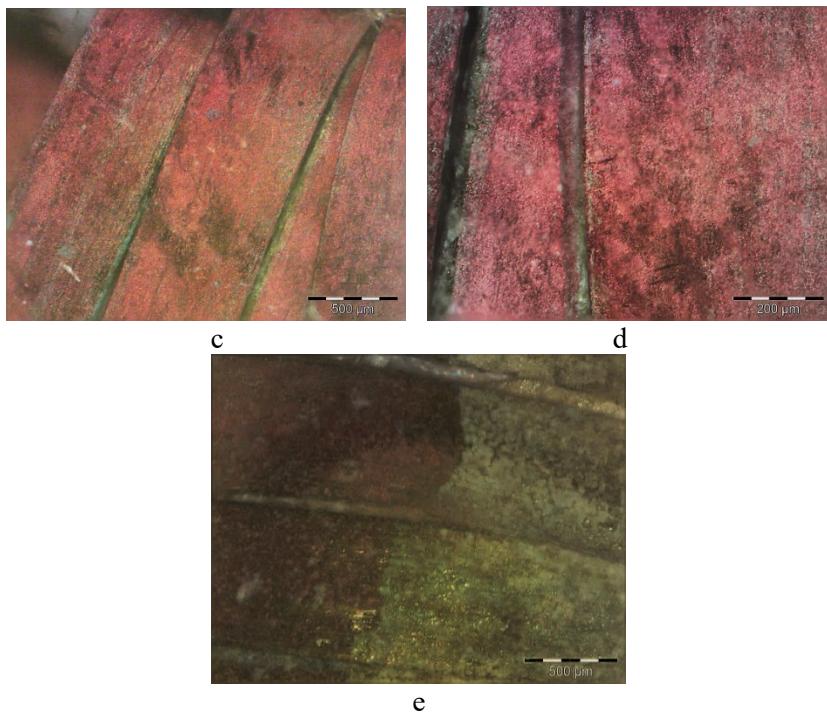
Slika 11.66 Zona 3 nadstolnjaka, snimak optičkim mikroskopom

Snimak zone 5 je dat na slici 11.67a i 11.67b. Upredeni deo je snimljen sa uvećanjem 40x, a pločasti sa 100x. Zona 8 je takođe analizirana i ilustrovana slikom 11.67c, d i e. Platno nadstolnjaka je pamuk. Snimci tekstilnog dela u blizini zone 10 je sa dva uvećanja prikazan na slici 11.68.

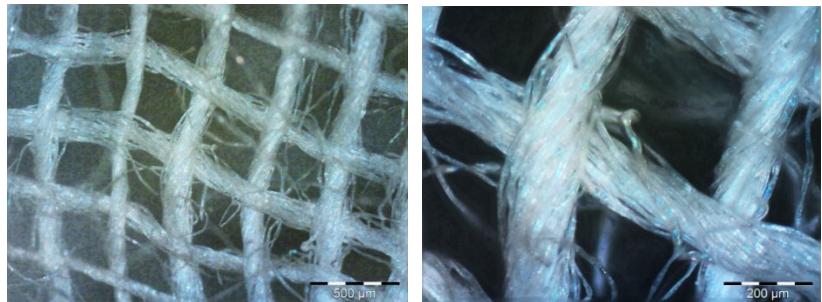
Vizuelni pregled i OM ispitivanja pokazuju da su nastale značajne promene na zonama koje su ozračavane laserom. Korozioni sloj je veoma uspešno uklonjen, ali je vidljiva mestimična promena boje metalnih niti. U pojedinim zonama preovladava zelenkasta nijansa, a u drugim crvenkasta. Promena u boji ima i na tekstilnom materijalu. Iz tog razloga, uzorak nadstolnjaka je ispitivan kolorimetrijski.



Slika 11.67, Zona 5, uvećanje a-40x, b-100x

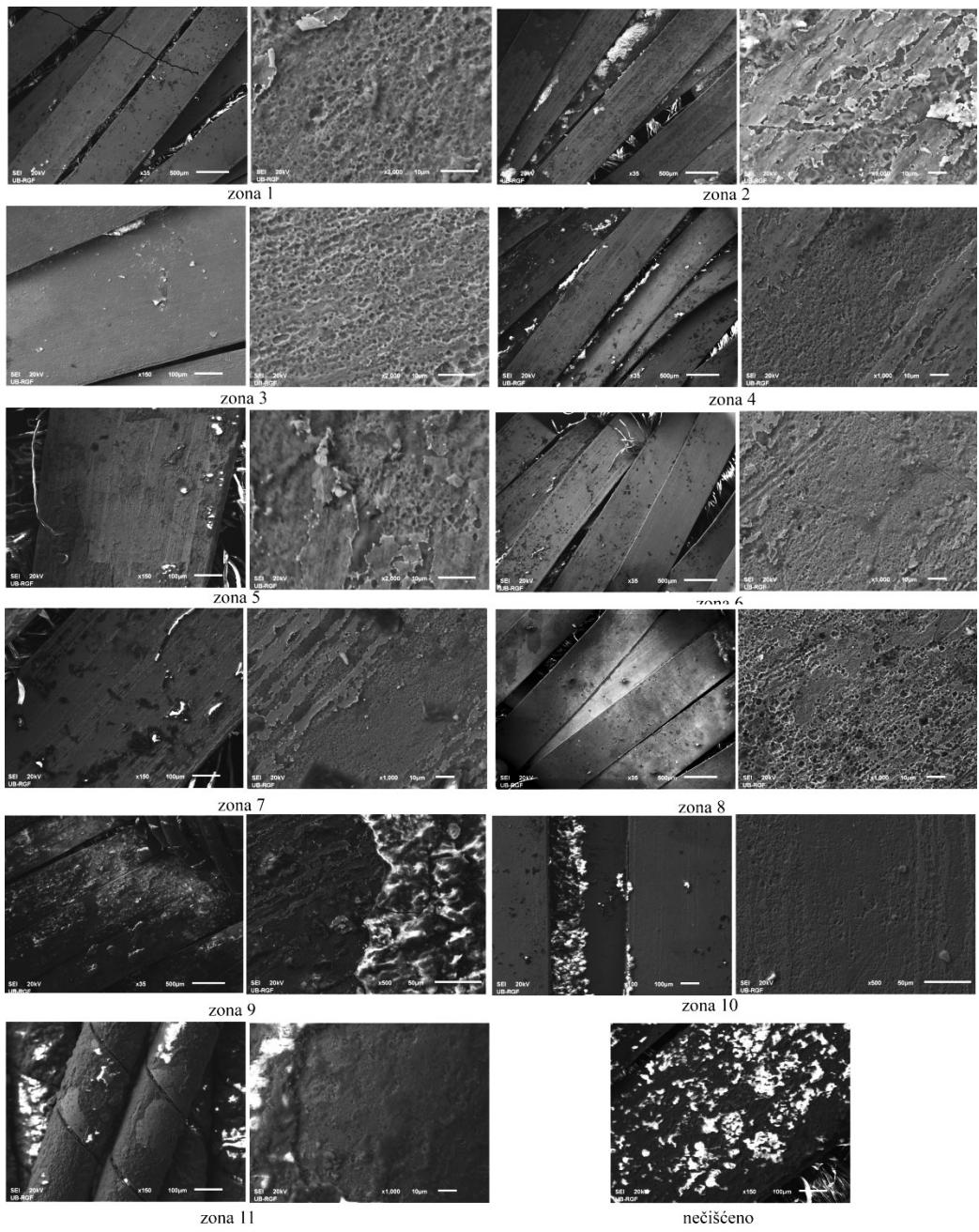


Slika 11.67 Zona 5, uvećanje a-40x, b-100x , Zona 8, uvećanje c-40x, d-100x i e-periferija 40x

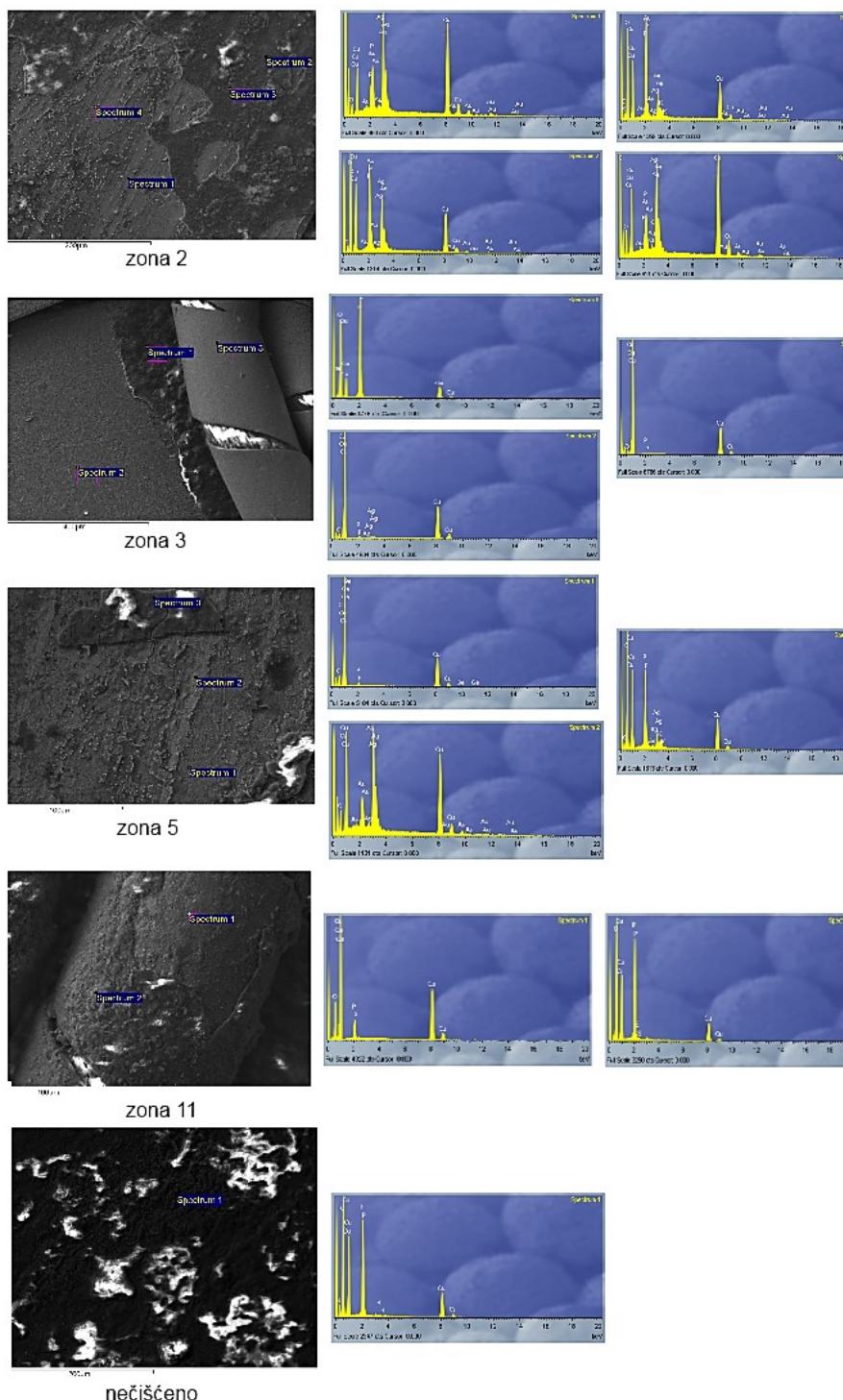


Slika 11.68 Tekstilni deo nadstoljnaka, a- uvećanje 40x, b- 100x

Deo rezultati SEM i EDX analiza su prikazani na sliaka 11.69 i 11.70. Na neocišćenom delu nadstoljnaka vidljivi su slojevi korozije i komadići srebra koji su tokom vremena ispucali i rasuli se i na tekstilnom delu. U svim čišćenim površinama, delimično su odstranjene korozione naslage (sl.11.69). Da postoji malo srebra na metalnim, bakrenim nitima pokazuje i EDX analiza data u tabeli 11.35. Registrovano je prisustvo fosfora (P) i drugih štetnih materija, kao što je hor (Cl), kalijum (K) i drugo.



Slika 11.69 SEM analiza nedstoljnaka



Slika 11.70 EDX analiza izabranih zona čišćeni laserom

Tabela 11.35 EDX analiza izabranih zona nadstoljnaka

Zona 2											
Spectrum	Ge	N	C	O	P	Cl	K	Cu	Ag	Au	Total
Spectrum 1				4,92	2,47			50,69	27,62	14,30	100,00
Spectrum 2			5,20	36,46	9,41			29,12	15,68	4,13	100,00
Spectrum 3			8,07	35,78	13,58		0,72	31,31	8,45	2,09	100,00
Spectrum 4				9,35	1,42	0,41		56,34	21,32	11,16	100,00
Zona 1											
Spectrum 1			7,01	1,11	91,88						100,00
Spectrum 2					52,16			43,11	4,73		100,00
Zona 3											
Spectrum 1		7,20		48,93	23,98			19,88			100,00
Spectrum 2				4,23	0,71			93,84	1,21		100,00
Spectrum 3				4,17	0,78			95,05			100,00
Zona 5											
Spectrum 1	1,28			11,01	2,21			85,50			100,00
Spectrum 2				10,88				49,82	30,13	9,17	100,00
Spectrum 3				45,80	13,00		1,27	33,24	6,69		100,00
Zona 4											
Spectrum 1				9,08	2,02			88,90			100,00
Spectrum 2				9,31	1,31			55,64	23,79	9,96	100,00
Spectrum 3				40,46	10,18		0,51	30,64	12,98	5,24	100,00
Zona 7											
Spectrum 1				3,26	0,57			96,17			100,00
Spectrum 2				10,80				65,18	20,48	3,53	100,00
Zona 11											
Spectrum 1				18,88	5,64			75,48			100,00
Spectrum 2				51,95	21,69	0,35		26,00			100,00
neočišćeno											
Spectrum 1		8,29		55,36	22,89			13,46			100,00

11.5.3 Kolorimetrijska ispitivanja

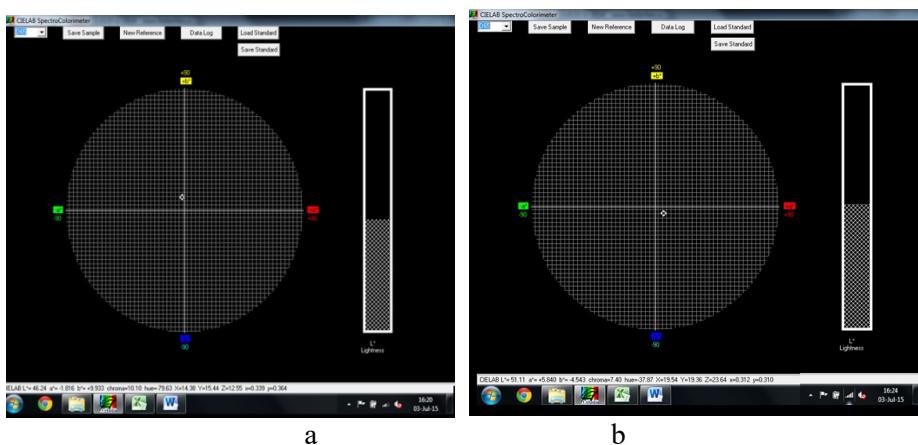
Tokom laserskog čišćenja nadstoljnaka, delovi istog su promenili boju. Rezultati kolorimetrijskih ispitivanja su prikazani dijagramima i tabelarno. U tabeli 11.36, u CIELAB skali su date izmerene, numeričke, vrednosti na uzorku nadstoljnaka koji je čišćen laserom.

Na slici 11.71a je dijagram za originalni tekstilni materijal koji nije tretiran laserom, a na 11. 71b tekstil oko zone 8. Očigledno je da se boja izmenila, iz zeleno-žutog kvadranta, prešla je u crveno-plavi. Takođe se promenila i vrednost L od 46 do 51. Zona 8 je čišćena sa $\lambda=532$ nm (tab.11.34) i energijom 300 mJ, odnosno fluencom od $1,5 \text{ J/cm}^2$.

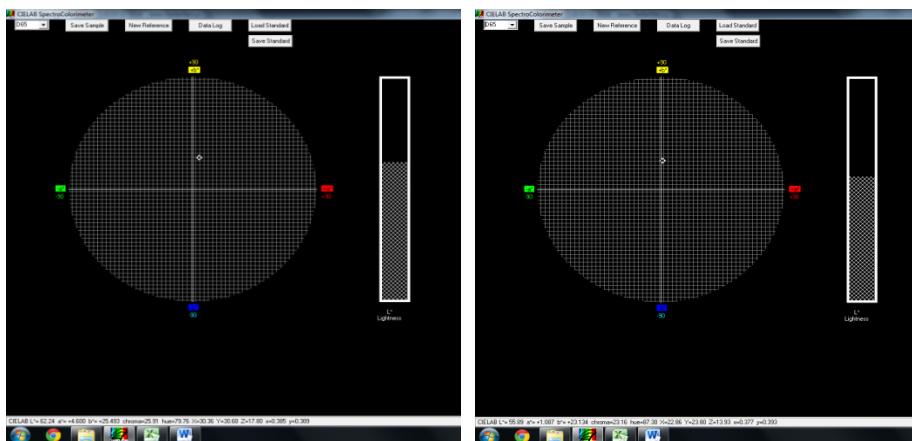
Tabela 11.36 Izmerene vrednosti u CIELAB sistemu u zonama delovanja laserskog zračenja

Zona	L*	a*	b*
2 upredeno	55,9	0,9	23,3
9 plocasto	64,4	5,2	13,7
1 plocasto	51,5	10,5	-0,4
1 upredeno	35,9	8,6	13,4
4 plocasto	57,81	3,2	24,9
4 upredeno	41,4	8,4	15,4
5 plocasto	80,7	5,3	37,1
5 upredeno	47,9	7,4	-3,1
6 plocasto	49,4	12,4	-0,3
6 upredeno	31,7	6,5	11,7
7 plocasto	50,6	7,5	0,5
7 upredeno	38,8	5,8	12,6
10 plocasto	52,5	15,9	20,4
10 upredeno	41,7	9,8	-7,2
zona 11	38,7	10,5	14,1
tekstil nečišćeni	46,2	-1,8	9,9
tekstil oko zone 8	51,1	5,8	-4,5

Rezultati delovanja laserskog zračenja u zoni 2 su ispitani na metalnim pločicama i na upredenim metalnim nitima i prikazani na slici 11.72, dok su rezultati za zone 5, 8 i 10 prikazani pod istim uslovima na slikama 10.73 do 10.75.



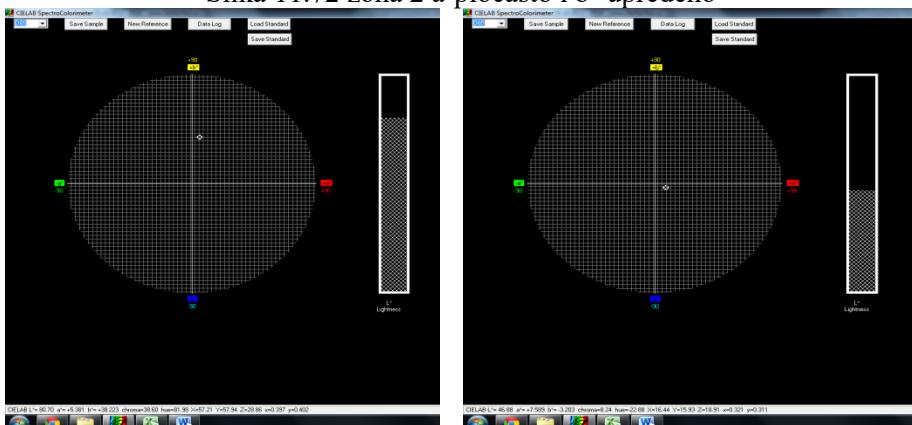
Slika 11.71 a- neočišćeni tekstil, b-tekstil u okolini zone 8



a

b

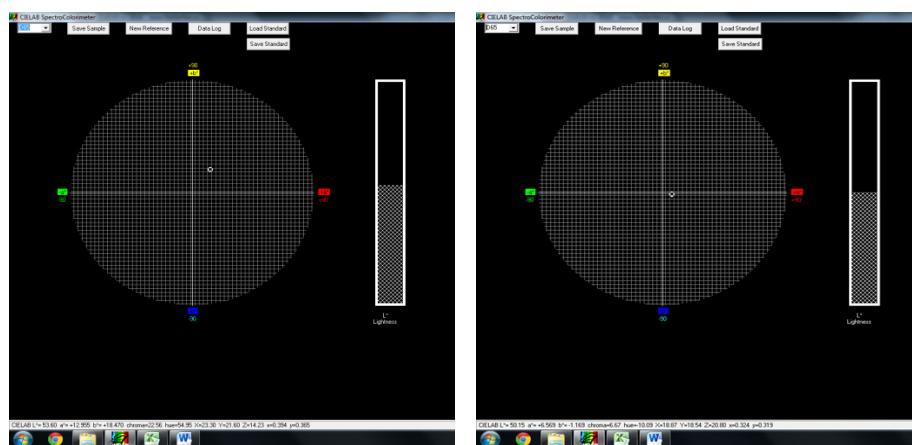
Slika 11.72 zona 2 a-pločasto i b-upredeno



a

b

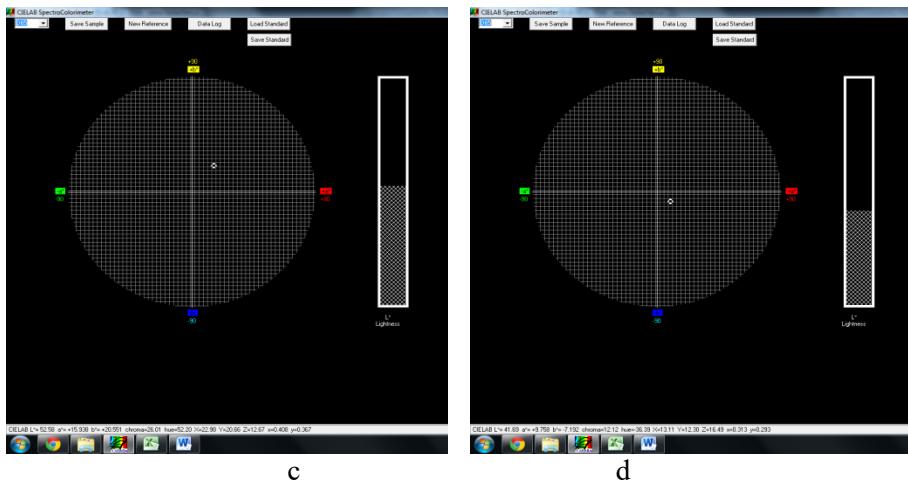
Slika 11.73 zona 5 a-pločasto i b-upredeno



a

b

Slika 11.74 Snimci zone 8, a-pločaste, b-upredene niti



Slika 11.75 Snimci zone 10, a-pločaste, b-upredene niti

11.5.4 Termografska ispitivanja širenja toplote

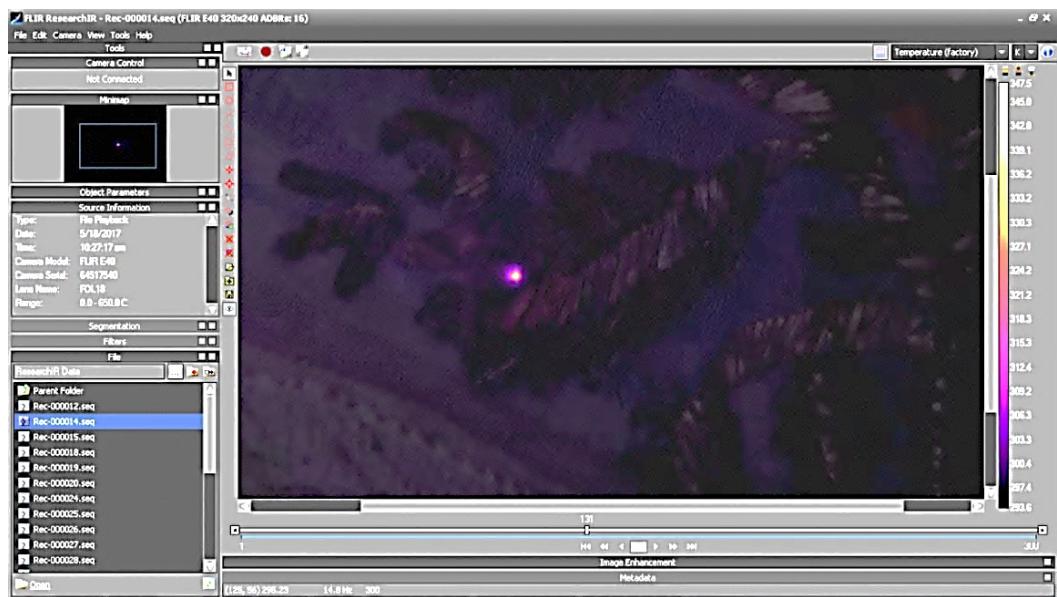
Na slici 11.76 prikazan je snimak radne površine u ResearchIR softveru, gde je korišćen mod snimanja i prikazivanja Picture in picture: slika u slici koji prikazuje infracrvenu, radiometrijsku sliku preko digitalne slike za deo nadstoljnaka, u trenutku čišćenja Nd:YAG laserom.

Maksimalno registrovana temperatura na površini uzorka, u centru zone delovanja laserom, je 347,5 K. Ovo povećanje temperature je na površini metalnih niti, nakon ablacije korozionih naslaga i nije oštetilo tekstil. Tokom procesa ablacije stvara se u gornjim slojevima naslaga i u njenoj neposrednoj blizini mnogo veća temperatura, ali ona traje veoma kratko i ne prenosi se na okolinu. Korozioni produkti su uklonjeni i boja metalnih niti se promenila.

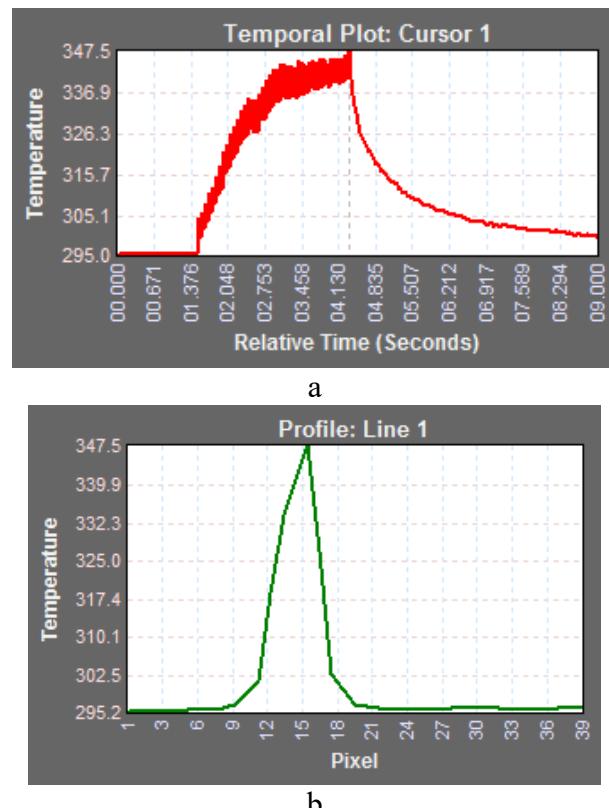
Na slici 11.77 su dati vremenski dijagram maksimalnih, temperaturnih promena i raspodela temperaturi po izabranoj liniji, što prelazi preko zone delovanja.

Širina laserskog snopa je bila oko 5 mm u prečniku i pokrivala je samo deo prekriven vezom. Temperatura na površini metalnih niti je viša u odnosu na temperaturu generisani u metalnoj, mesinganoj pločici, jer su metalne folije, debljine reda veličine desetak μm , a širine manje od 1mm, obmotane oko pamučnog konca, koji slabo provodi toplotu.

Analiza mikromorfoloških promena na metalnim vezom i tekstilnom materijalu biće sprovedena SEMom, a mikrohemiske promene koje su rezultat korozije, EDX analizom.



Slika 11.76 Analiza termograma u slici za uzorak sa metalnim vezom



Slika 11.77 Vremenski dijagram maksimalnih temperaturnih promena i raspodela po izabranoj liniji (termogram 000014)

11.6 Čišćenje uzorka od brokata

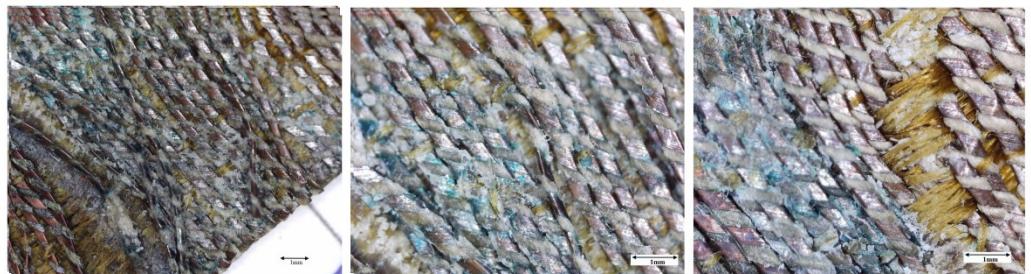


Slika 11.78 Brokat i zone čišćene laserom

Tabela 11. 37 Parametri lasera

Zone	Energija, mJ	Talasna dužina, nm	Vreme delovanja, s	Uslovi
1	200	532	3	Suvo
2	350	532	3	Suvo
3	350	532	3	Vlažno (10s)
4	300	1064	3	Vlažno (10s)
5	550	1064	3	Vlažno (10s)
6	550	1064	3	Suvo

Uzorak brokata ima složenu, trodimenzionalnu strukturu, što je otežavalo čišćenje. Rezultati dobijeni za uslovi čišćenja iz tabele 11.37 su ispitivani optičkom mikroskopijom i prikazani na slikama 11.79a do 11.79 c.



nečišćena površina

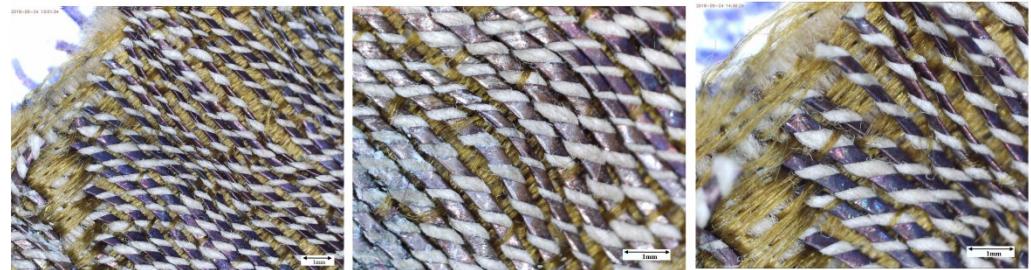
a



Zona 1

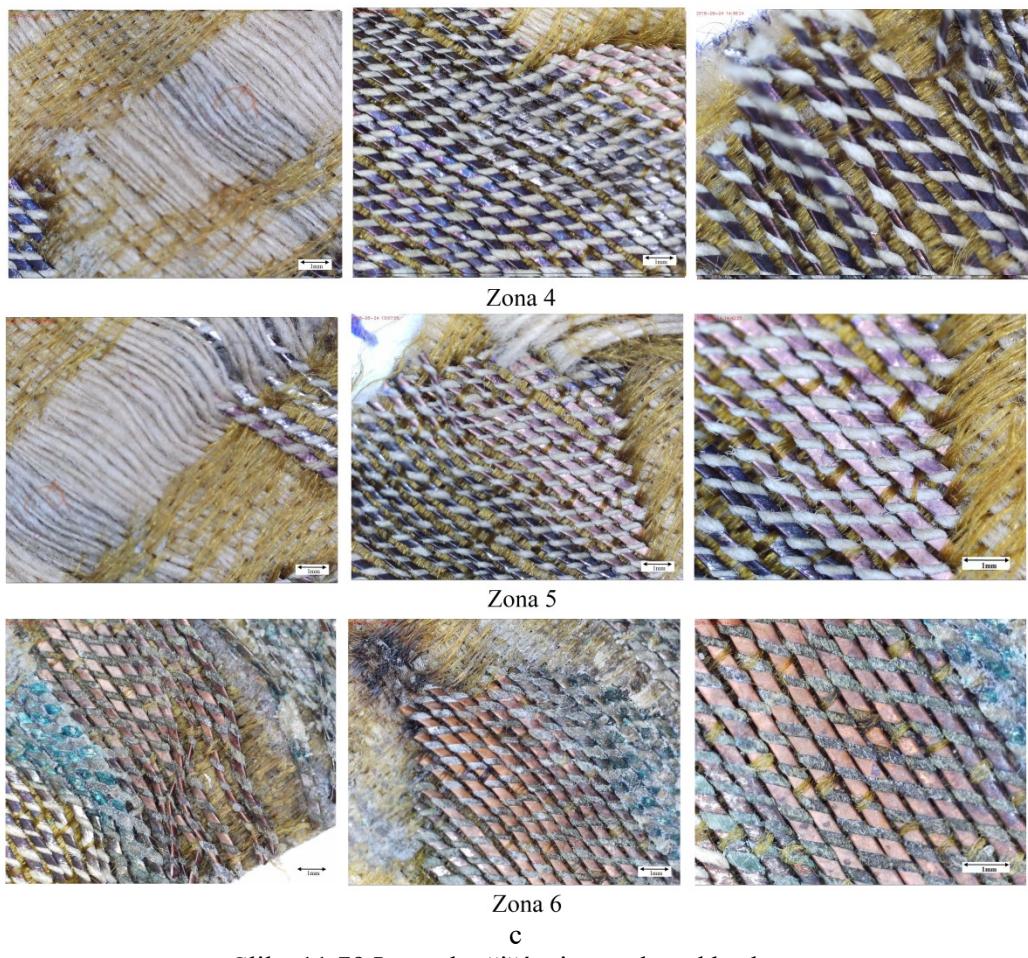


Zona 2



Zona 3

b



Slika 11.79 Lasersko čišćenje uzorka od brokata

Analiza pokazuje da je laserski snop talasne dužine $\lambda=1064$ nm uspešnije čistio naslage voska u odnosu na $\lambda=532$ nm. Komadići voska (slika 11.79a), koji su manje debljine su u celosti odstarnete, dok delova gde je bio vosak u debljem sloju (zona 1), čišćenje je delimično i nepotpuno (slika 11.79b). Uspešnije je čišćenje u delovima koji su prethodno vlaženi, a to su zone 3-5.

U delovima uzorka koji je tretiran laserskim snopom talasne dužine $\lambda=1064$ nm javljaju se promene boje metalmih niti,, one postaju crvenkastije. U ovim delovima dolazi do zagrevanja metalnih delova koji imaju veći koeficijent apsorpcije ove talasne dužine i do oksidacije (slika 11.79, zona 6). U ovoj zoni je itekstilni deo potamneo.

Uspešnije skidanje naslage od voska zahteva veći broj impulsa, odnosno duže vreme delovanja sa manjom fluencom i sa vlaženjem površine.

12 FIZIČKO-MEHANIČKE I MIKROHEMIJSKE PROMENE NA SAVREMENIM MATERIJALIMA TRETIRANIM LASEROM

12.1 Savremeni materijali u umetnosti

Istraživanja mikromorfoloških i mikrohemijskih promena koje nastaju delovanjem laserskog zračenja na različitim savremenim materijalima (metali, legure, keramika, kompozitni materijali) imaju višestruki značaj u mnogim oblastima, kao što su industrija, medicina, transport, građevinarstvo i drugo. Laseri su postali deo novih tehnologija obrade savremenih materijala i koriste se za rezanje, graviranje, zavarivanje i slično.

Navedeni postupci primenjuju se i u savremenoj umetnosti, u kojoj ne postoje granice u upotrebi savremenih materijala kao izražajnih sredstava, u svim disciplinama: slikarstvu, skulpturi, instalaciji, performansu, scenografiji... Stoga za očuvanje predmeta i objekata savremene umetnosti, značajno istraživanje ekvivalentnih savremenih materijala.

12.2 Savremena keramika

Sirovine koje se koriste za izradu keramičkih pločica su glineni minerali iskopani iz zemljine kore, prirodni minerali kao što je feldspat koji snižava temperaturu pečenja i hemijski aditivi koji se dodaju zbog oblikovanja. Minerali se obično oplemenjuju u blizini rudnika pre nego što se dopreme do fabrike.

Sirovine moraju biti samlevene i klasifikovane prema veličini čestica. Primarne drobilice se koriste da bi usitnile velike komade materijala (čeljusna drobilica i kružna drobilica). Sekundarne drobilice (mlinovi) smanjuju manje komade u čestice. Često je potrebno sprovesti i treće mlevenje u mlinovima sa kuglama od keramike.

Glazura je staklasti materijal sintetisan tako da se topi tokom pečenja keramike (na temperaturama od 950 °C do 1250 °C), i nakon tога tokom hlađenja se lepi za njenu površinu. Uloga glazure je da obezbedi otpornost na vlaženje a takođe i dekoracija pločica, budući da mogu biti bojene ili teksturisane.

Dve su osnovne vrste pločica: glazirane i neglazirane.

Za većinu keramičkih proizvoda, uključujući i pločice, sastav je određen količinom i vrstom sirovinskog materijala. Sirovinski materijal takođe određuje boju pločica koje mogu biti crvene, bele ili sive u zavisnosti od sadržaja gvožđa u korišćenom sirovinskom materijalu. Stoga je potrebno pomešati odgovarajuće količine komponenti da bi se doble željene osobine.

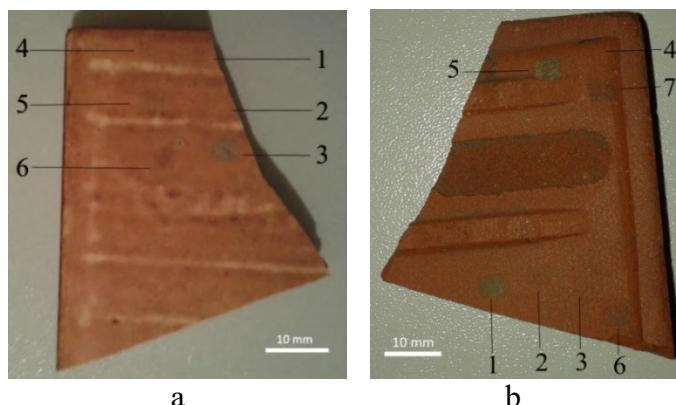
Proces proizvodnje keramičkih pločica obuhvata nekoliko koraka: doziranje, mešanje i mlevenje, sušenje raspršivanjem, oblikovanje, sušenje, glaziranje i pečenje.

U industrijskoj keramici preovladavaju oksidi SiO_2 i Al_2O_3 , pri čemu je obično udeo SiO_2 preko 50%. Udeli Fe_2O_3 i TiO_2 bi trebalo da budu mali, da bi se izbeglo neželjeno bojenje keramike. Alkalni oksidi K_2O i Na_2O su osnova za formiranje tečne faze. Zemnoalkalni oksidi CaO i MgO trebalo bi da budu prisutni u malim količinama zbog mogućnosti preteranog tečenja kao i neželjene promene boje keramike. Pored ovoga, u sastav sirovine ulaze i komponente koje se gube tokom pečenja (*isparavaju*)—*the loss on ignition* (LoI).

Glazura se sastoji od SiO_2 , Al_2O_3 i fluksnog sredstva. SiO_2 je osnovna komponenta stakla. Međutim ona se ne može samostalno koristiti za dobijanje glazure zbog visoke temperature topljenja (oko 1700 °C). Stoga se u sastav glazure dodaju fluksna sredstva-

hemidska jedinjenja (najčešće okidi CaO, MgO, Na₂O, K₂O, ZnO, BaO, PbO i dr.) koja snižavaju temperaturu topljenja SiO₂. Al₂O₃ dobijen iz gline je treća osnovna komponenta glazure koja ima ulogu „učvršćavanja“ glazure tokom pečenja. Ovakva glazura je bezbojna ili bele boje. Za bojenje glazure dodaju se različita bojila-metalni oksidi-gvožđa, bakra, hroma, kalaja, cirkonijuma i drugo.

Ispitivan uzorak je nesimetrični deo podne keramičke pločice, izrađene od alumosilikatne crvene keramike glazirane sa jedne strane. Najveće dimenzije uzorka su 5 x 4,5 x 0,9 cm (sl. 12.1). Ispitivanja su sprovedena i na glaziranoj i na neglaziranoj površini pločice.



Slika 12.1 Ispitivani uzorak savremene keramike a- glazirana i b- neglazirana strana

Uzorak je ozračavan Nd:YAG I (poglavlje 7.1.) laserom-komercijalnim Nd:YAG Thunder Art Laser laserom. Korišćene su sve tri talasne dužine (1064, 532 i 355 nm) sa različitim energijama pri istom vremenu ozračavanja (10 s). Ova ispitivanja su sprovedena kao preliminarna.

Eksperimentalni uslovi ozračavanja predstavljeni su u tabeli 12.1.

Pojedine zone su kvašene pre ozračavanja, da bi se ispitala efikasnost čišćenje pri kvašenju površine, dok su ostale zone čišćenje bez kvašenja. Vreme trajanja ozračavanja svih ispitivanih zona je bilo 10 s. Sva ozračavanja su sprovedena na atmosferskim uslovima, na pritisku 1013 mbar, temperaturi 293 K i standardnoj relativnoj vlažnosti vazduha.

12.2.1 OM I SEM analiza

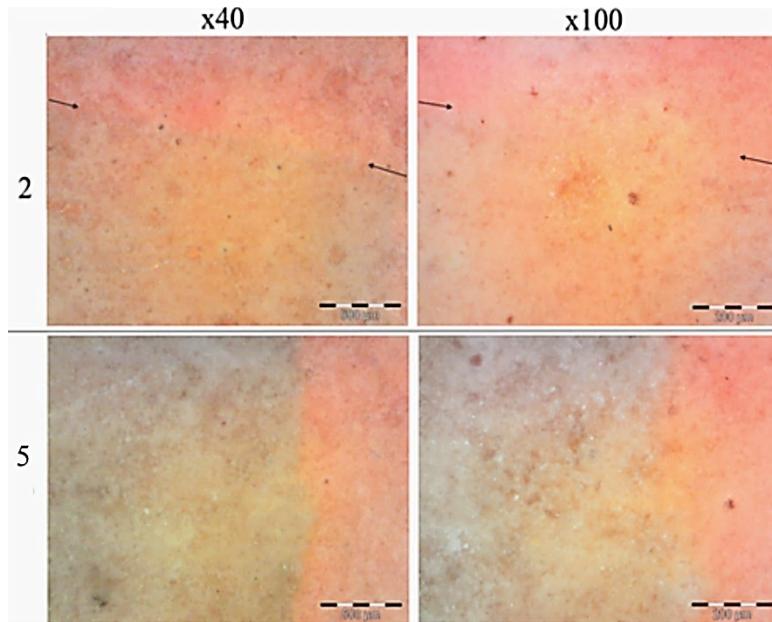
Makromorfološka analiza zona keramičke pločice, koje su ozračene Nd:YAG laserom, sprovedena je optičkom mikroskopijom (sl. 12.2) uvećanjima 40 i 100 puta. Sa snimaka se može videti da ni u jednom slučaju nije došlo do topljenja površine niti do obrazovanja kratera. Na pojedinim zonama došlo je do promene boje-tamnjenja površine usled delovanja laserske svetlosti. Ove promene se javljaju i na glaziranoj i na neglaziranoj površini pri talasnim dužinama $\lambda=532$ nm i $\lambda=1064$ nm. Strelice na slikama ukazuju na granicu između ozračene i neozračene površine.

Tabela 12.1 Eksperimentalni uslovi čišćenja na uzorku savremene keramike

Savremena keramička pločica	zona	$\lambda, \text{ nm}$	E, mJ	t, s	Vlažnost
Glazirana površina	II	355	130	10	suvo
	2I	532	300	10	suvo
	3I	532	130	10	suvo
	4I	1054	130	10	suvo
	5I	1054	300	10	suvo
	6I	1054	800	10	suvo
Neglazirana površina	1III	1054	800	10	suvo
	2II	1054	300	10	suvo
	3II	1054	130	10	suvo
	4II	1054	300	10	vlažno
	5II	1054	800	10	suvo
	6II	532	300	10	suvo
	7II	532	300	10	vlažno

Na glaziranoj površini promene su vidljive samo u dve zone delovanja, i to promene u boji glazure. To su zone 2 i 5. Na zoni 5, koja je ozračena istom energijom kao i zona 2, samo sa $\lambda=1064$ nm, nema vidljivih promena. Ovo ukazuje na to, da je apsorpcija laserske svetlosti $\lambda=532$ nm od strane glazure ispitivanog uzorka veća od apsorpcije laserske svetlosti $\lambda=1064$ nm. Budući da je ova zona ozračena manjom energijom, pri istoj talasnoj dužini kao i zona 5, zaključuje se da je vrednosti energije praga oštećenja glazure za tu talasnu dužinu ($\lambda=1064$ nm) između 300 i 800 mJ. Prag oštećenja za $\lambda=532$ nm je između vrednosti 130 i 300 mJ, budući da u zoni 3 ozračenoj energijom 130 mJ, nije bilo promena.

Na naličju uzorka najveće promene boje su pri delovanju laserskog snopa talasne dužine $\lambda=1064$ nm i energiji E=800 mJ (sl. 12.3, zona 1). Pri manjoj energiji (300 mJ) tamnjenje je prisutno ali u mnogo manjoj meri, kako za talasnu dužinu $\lambda=1064$ nm tako i za $\lambda=532$ nm (sl. 12.3, zone 2 i 6). Među ovim zonama nema značajnije razlike ni u boji ni u morfologiji površine, tako da se može zaključiti da je apsorpcija svetlosti neglazirane strane ispitivane keramike, za ove dve talasne dužine, slična. Kada se, za istu vrednost energije, deluje talasnom dužinom $\lambda=532$ nm na prethodno vodom vlaženu površinu, dolazi do tamnjenja površine za nijansu više nego u slučaju kada je ozračavanje vršeno na suvu površinu (sl. 12.3, zone 4 i 7).



Slika 12.2 OM snimci zona 2 i 5 na prednjoj (glaziranoj strani) uzorka savremene keramike nakon ozračavanja Nd:YAG laserom

Na zonama 3 (glazirana strana) i 4 (neglazirana), nema vidljivih promena ni u boji ni u morfologiji površine. Zona 3 je ozračavana talasnom dužinom $\lambda=1064$ nm pri energiji 130 mJ. Uzevši u obzir da je do tamnjjenja površine došlo pri delovanju energije 300 mJ (sl. 12.2, zona 2) dolazi se do zaključka, da je za ovu talasnu dužinu prag oštećenja pri energiji između 130 i 300 mJ. Zona 4 je ozračena istim parametrima lasera kao i zona 2 ($\lambda=1064$ nm i E=300 mJ), ali sa razlikom da je površina nakvašena vodom pre ozračavanja. Za razliku od zone 2 u zoni 4 nije došlo do tamnjjenja površine, što ukazuje na to da je vlaženjem apsorbovan deo energije laserskog snopa tako da nije došao do keramike.

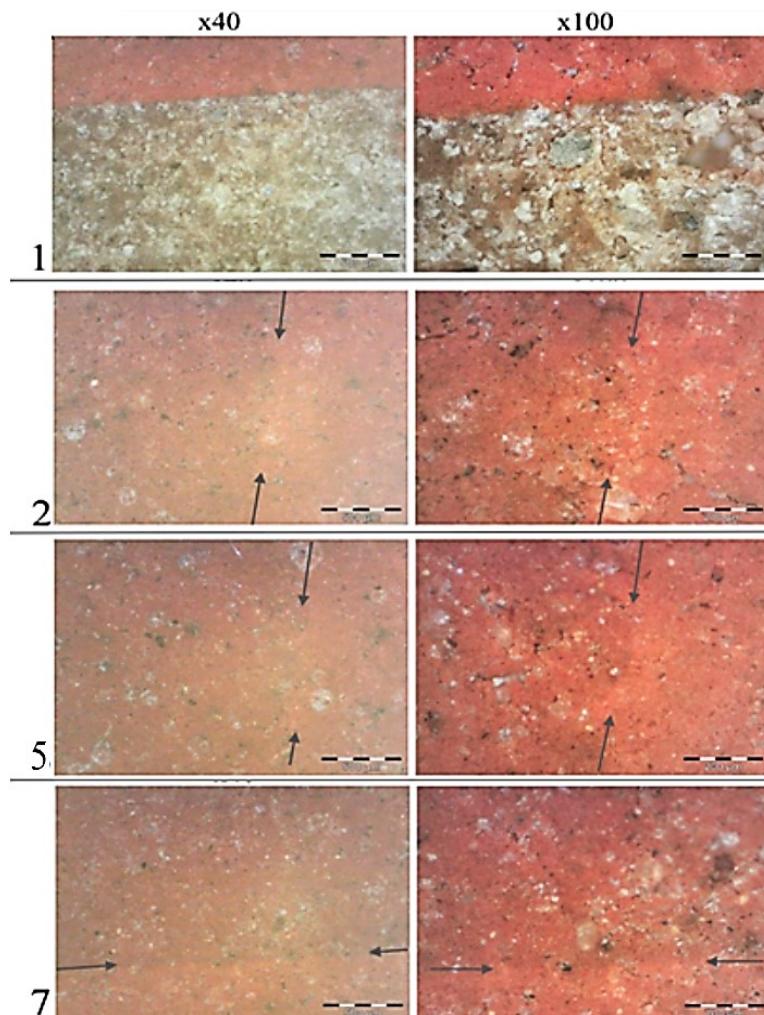
Kvašenjem površine postiže se smanjenje apsorbovane energije snopa u materijalu, jer voda apsorbuje deo energije. Kod mokrog čišćenja, u slučaju kada je apsorptivnost podloge velika, čišćenje će biti efikasno ukoliko se temperatura na graničnoj površini tečnost-podloga jako povisi, tako da eksplozivno isparavanje tečnosti dovodi do efikasnog uklanjanja čestica. Kada je apsorptivnost tečnog sloja velika, efikasnost čišćenja je manja, jer se pik temperature postiže pre na površini tečnosti nego na graničnoj površini tečnost-podloga.

Promena boje bez morfoloških promena na površini mete, ukazuje da je došlo do hemijske promene u pigmentima glazure i keramike [291].

12.2.2. Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona profilometrijom

Metodom profilometrije sprovedena su ispitivanja na površini ozračenih meta, posebno onih kod kojih je došlo do promene boje površine, kako bi se odredilo da li postoje topografske, odnosno mikrogeometrijske promene. Ove promene su ispitivane

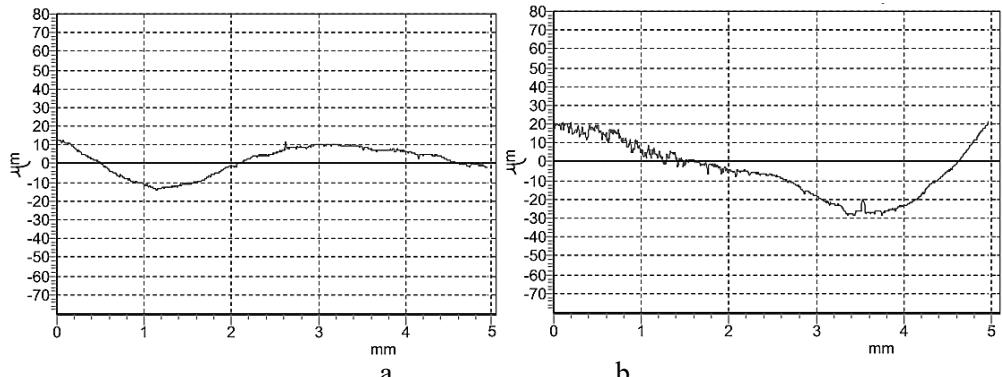
određivanjem parametara hrapavosti: srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra i srednje visine neravnina Rz koji definišu osnovne kriterijume hrapavosti.



Slika 12.3 OM snimci zona 1, 2, 5 i 7 na neglaziranoj strani uzorka savremene keramike nakon ozračavanja Nd:YAG laserom

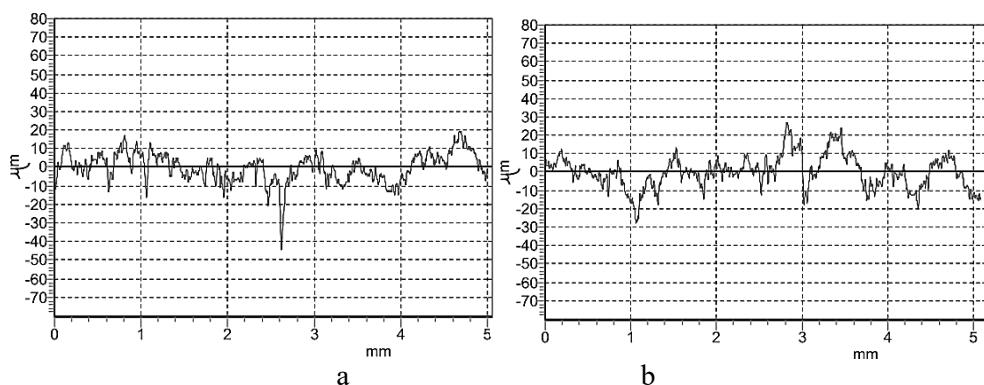
Profilni hrapavosti zona 2 i 5 na glaziranoj strani uzorka dati su na slici 12.4.

Srednje aritmetičko odstupanje profila Ra i srednja visina neravnina Rz zone 2 iznose $7,309 \mu\text{m}$ i $24,33 \mu\text{m}$ respektivno. Ove vrednosti ukazuju da je došlo do topografskih promena. Srednje aritmetičko odstupanje profila Ra i srednja visina neravnina Rz zone 5 iznose $15,43 \mu\text{m}$ i $43,08 \mu\text{m}$ respektivno. Može se zaključiti da je i u ovom slučaju došlo do topografskih promena na površini usled delovanja laserskog snopa. Ove promene su veće u odnosu na one nastale u zoni 2.



Slika 12.4 Profili zona a-2 i b-5 na glazuri ispitivanog uzorka savremene keramičke pločice

Profili hrapavosti zona 1 i 2 na neglaziranoj strani uzorka dati su na slici 12.5.

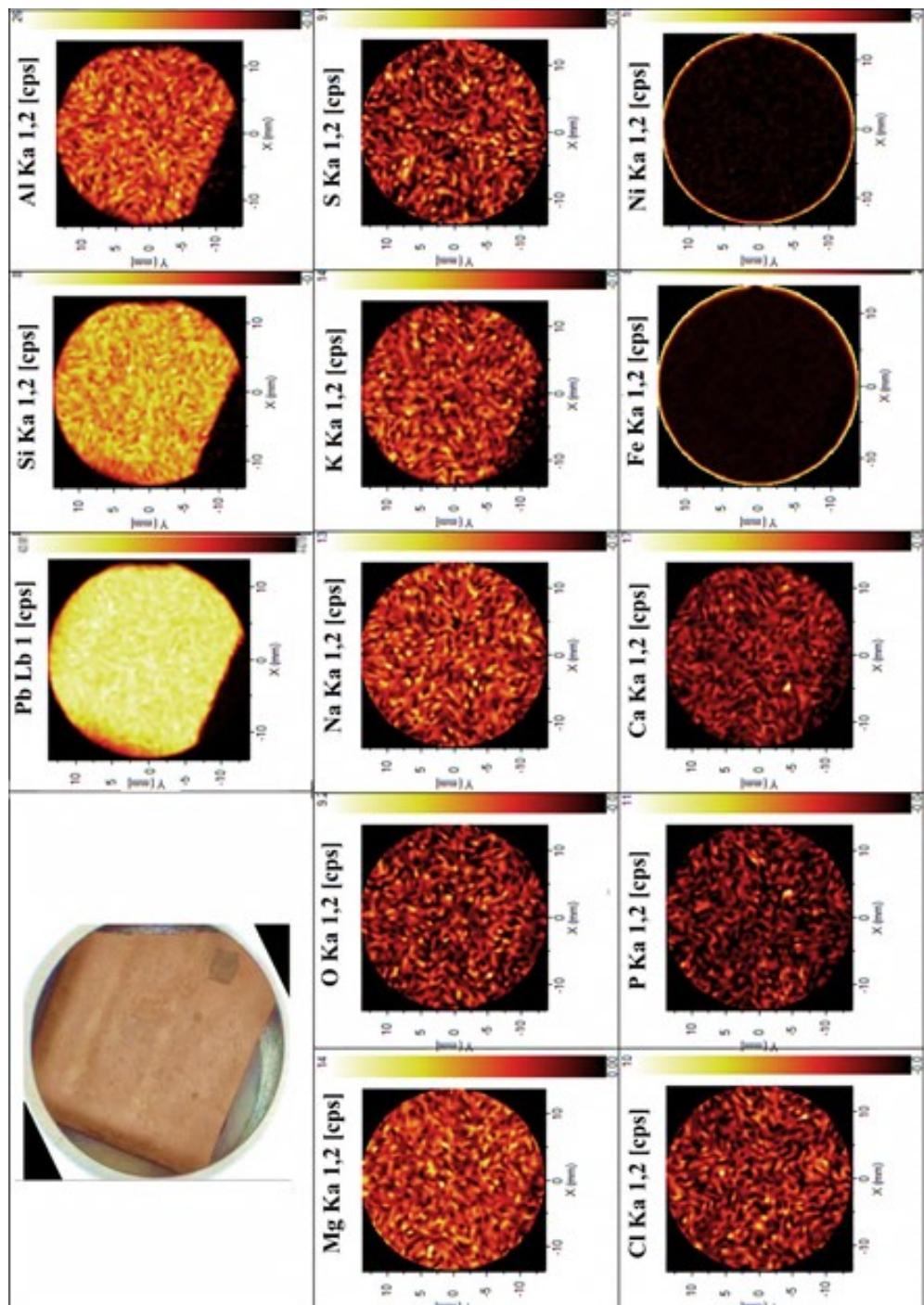


Slika 12.5 Profili zona a-1 i b-2 na neglaziranoj strani ispitivanog uzorka savremene keramičke pločice

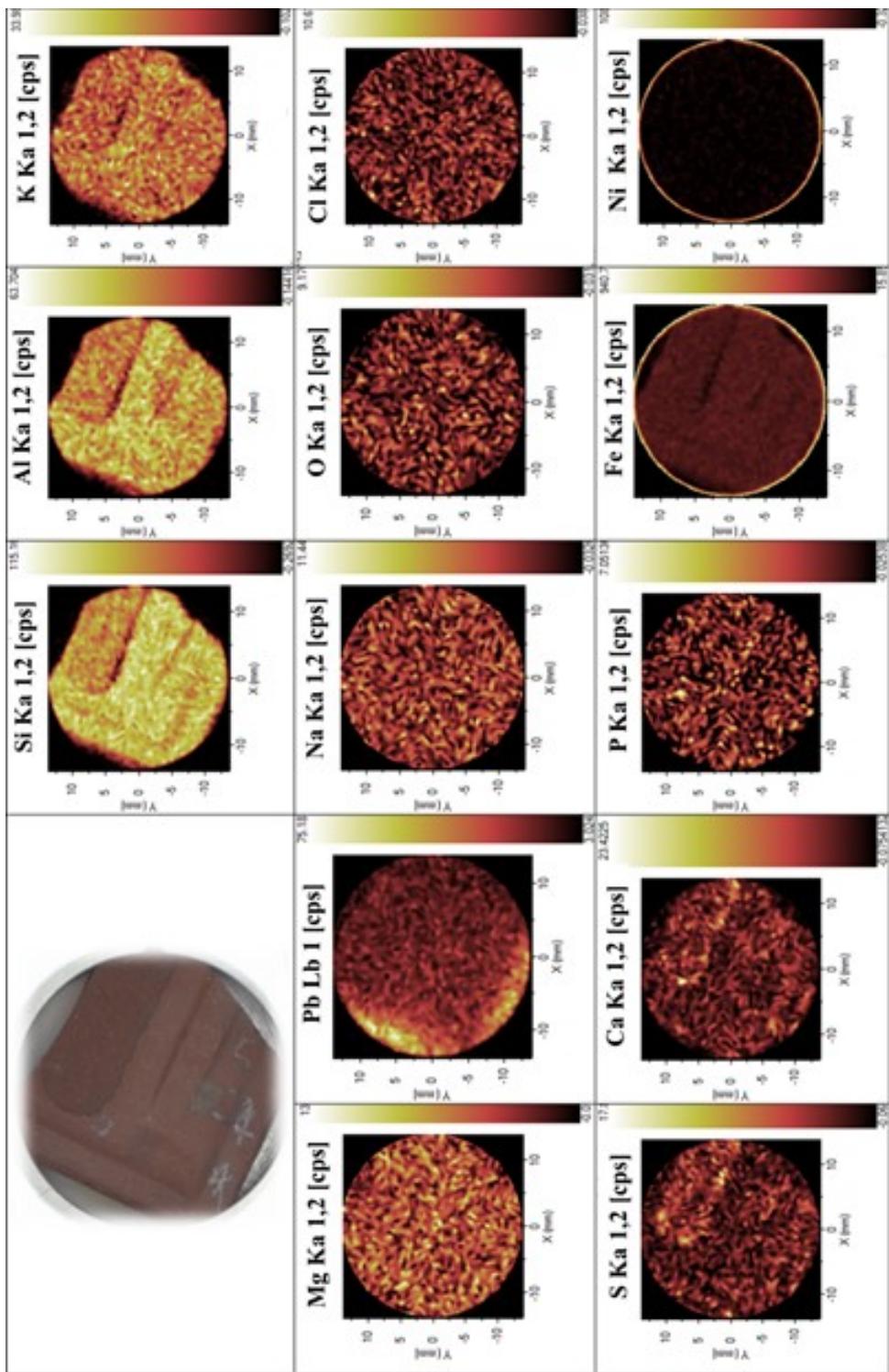
Srednje aritmetičko odstupanje profila Ra i srednja visina neravnina Rz zone 1 iznose $6,021 \mu\text{m}$ i $41,33 \mu\text{m}$ respektivno, dok su ove vrednosti za zonu 2: $6,688 \mu\text{m}$ i $40,49 \mu\text{m}$. Za ove dve zone koje su ozračene različitim energijama (300 i 800 mJ) može se reći da nema topografskih razlika profila iako je razlika u boji znatna. To ukazuje na to da je pri većoj energiji došlo samo do dodatne promene pigmenta površine, ali ne i do morfoloških promena.

12.2.3. Ispitivanje mikrohemijskih promena XRF analizom

Rezultati XRF analize ukazuju da je posmatrani uzorak pločice po sastavu alumino-silikatna keramika sa $62,53$ procenata SiO_2 i $21,95$ procenata Al_2O_3 (tabela 12.2). Pored ova dva oksida u sastavu keramike u većoj količini zastupljen je i oksid gvožđa koji daje crvenkastu boju keramicici. U sastav glazure ulaze oksidi cirkonijuma i olova (ZrO_2 i PbO). ZrO_2 (u obliku $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) glazurama daje neprozirnost, dok PbO ima ulogu fluksnog sredstva. Na slikama 12.6 i 12.7 predstavljeno je mapiranje elemenata na površini uzorka.



Slika 12.6 XRF analiza glazirane strane uzorka savremene keramičke pločice



Slika 12.7 XRF analiza neglazirane strane uzorka savremene keramičke pločice

Tabela 12.2 Rezultati XRF analize glazirane i neglazirane strane uzorka savremene keramičke pločice

jedinjenje	Neglazirana strana, wt%	Glazirana strana, wt%
Na ₂ O	1,17	0,847
MgO	1,34	0,588
Al ₂ O ₃	21,95	5,39
SiO ₂	52,53	39,35
P ₂ O ₅	0,273	0,0794
SO ₃	0,313	0,0
K ₂ O	3,15	1,21
CaO	0,525	0,820
TiO ₂	1,08	3,43
Fe ₂ O ₃	7,13	1,54
NiO	0,0058	0,0
CuO	0,0051	0,0118
ZnO	0,0385	2,22
ZrO ₂	0,0775	23,21
PbO	0,0544	18,50
SnO ₂	0,0	1,00

12.2.4. Ispitivanje mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom, merenjem tvrdoće

Radi utvrđivanja mikromehaničkih promena na ozračenim zonama uzorka glazirane keramičke pločice sprovedena su merenja mikrotvrdoće Vickersovom metodom na ozračenim i neozračenim površinama glazirane i neglazirane strane uzorka. Na glaziranoj strani uzorka korišćeno je opterećenje 1,95 N, dok je na neglaziranoj strani opterećenje iznosilo 9,8 N.

Na glaziranoj površini na zoni 5 je došlo do neznatnog porasta mikrotvrdoće sa vrednosti 551,3 HV (5,404 GPa) na vrednost 598,7 HV (5,855 GPa), što je porast za manje od 10%, a što ukazuje da nema (ili vrlo malo ima) morfoloških promena na površini ove zone. [292] Usled termičkih efekata delovanja lasera može doći do topljenja tankog površinskog sloja keramičke površine i popunjavanja mikropukotina na površini, smanjujući njihovu dubinu i zaobljavajući njihove ivice. Ovo dovodi do povećanja tvrdoće, jer za dati keramički materijal, tvrdoća i čvrstoća rastu, kako opadaju dubina pukotina i oština njihovih ivica. Pored toga, istopljeni površinski sloj keramičkih materijala ima manji koeficijent termičkog širenja od unutrašnjeg materijala, što dovodi do stvaranja pritiska na spoljašnjem sloju, kada se on ohladi. Pritisni napon umanjuje lokalni zatezni napon koji je nastao od primjenjenog opterećenja na površini pukotine,

zbog čega je potrebno veće lokalno opterećenje da pokrene pomeranje pukotine sa spoljašnje površine.

Ukoliko tokom delovanja laserskog snopa i pojave termičkih efekata dođe do povećanja dimenzije čestica (širenje), mogu da se pojave mikropukotine, što dovodi do opadanja tvrdoće keramičkih materijala [260,292].

Na neglaziranoj strani uzorka u metri 1 povećala se tvrdoća sa 479,85 HV (4,705 GPa), kolika je izmerena mikrotvrdoća neozračavane površine neglazirane strane uzorka, na 550,55 HV (5,492 GPa) (tabela 12.3). Ovo povećanje je veće od 10%, što znači da je došlo je do mikromehaničkih promena na ozračenoj zoni. Ova zona je ozračavana laserskim snopom sa $\lambda=1064$ nm i $E=800$ mJ. Sa druge strane, u zoni 5 koja je ozračavana laserskim snopom sa $\lambda=532$ nm i $E=300$ mJ, smanjena je tvrdoća u odnosu na neozračenu površinu na vrednost 393,42 HV (3,854 GPa) što je umanjenje za oko 20%. Ovo ukazuje na to da je i u ovoj metri došlo do mikromehaničkih promena površine.

Tabela 12.3 Rezultati merenja tvrdoće uzorka savremene keramike [260]

Meta	Tvrdoća po Vickers-u, HV	
Glazirana strana, opterećenje 1,95N	Neozračena površina	551,3
	meta 5I	598,7
Neglazirana strana, opterećenje 9,8N	Neozračena površina	479,85
	meta 1II	550,55
	meta 5II	393,42

12.2.5 Numerička simulacija širenja toplote indukovane laserom u uzorcima

Početni parametri numeričke simulacije širenja toplote, programom COMSOL, u uzorku savremene keramike su optičke karakteristike materijala koji se modeluje za talasnu dužinu laserskog zračenja u infracrvenoj oblasti (1064 nm), dimenzije uzorka i karakteristike laserskog snopa.

Mreža konačnih elemenata se sastoji od 3545 tetraedarskih elemenata i 104 ivična elementa i dovoljno je fina da se razloži polje temperature i veličina laserskog snopa. Smatra se da se deo laserskog snopa koji se reflektuje sa površine, ne vraća nazad na površinu. Korišćena je metoda konačnih elemenata (eng. FEM) i modul Heat Transfer in Solid, tj. model za transport toplote u čvrstim telima. Modelovan laserski snop je prostornog oblika Gausove krive standardne devijacije.

Proces interakcije laserskog snopa sa velikom fluencem je nelinearan, te se obrazuje plazma u neposrednoj blizini površine ozračene laserom. Deo laserske energije apsorbuje plazma i do površine uzorka stigne između 10-20% ukupne energije.

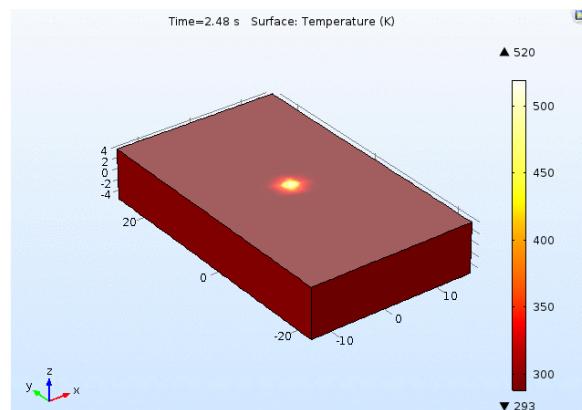
Parametri lasera koji su korišćeni u simulaciji za glaziranu i neglaziranu stranu uzorka savremene keramike, predstavljeni su u tabeli 12.4.

Simulacija je izvedena za 3D prostorne raspodele temperature. Rezultati numeričke simulacije raspodele temperature na glaziranoj i neglaziranoj strani uzorka savremene keramike, predstavljeni su na slikama 12.8 -12.11 respektivno.

Tabela 12.4 Parametri lasera u simulaciji širenja toplote na uzorku savremene keramike [260]

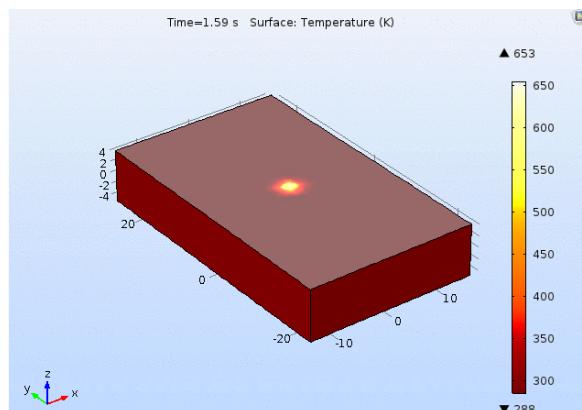
	Talasna dužina, nm	Energija las. snopa, mJ	Repeticija, Hz	Vreme, t,s	Trajanje pulsa,ns
Glaz. strana	1064	750	15	3	8
Neglaz. strana	1064	750	20	3	8

Slika 12.8 prikazuje uzorak savremene keramike - gglazirana strana: prikaz raspodele temperature na uzorku dobijen numeričkim modelovanjem u programu COMSOL u trenutku postizanja maksimalne temperature.



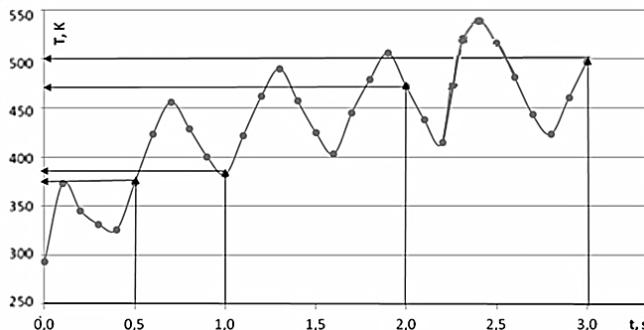
Slika 12.8 Raspodela temperature na glaziranoj strani keramike

Maksimalna temperatura koja se dobija simulacijom na glaziranoj strani uzorka je 520 K, dok je na neglaziranoj strani ova temperatura 653 K (sl. 12.9).



Slika 12.9 Raspodela temperature na neglaziranoj strani keramike

Vremenske raspodele temperature u tačkama u kojima se postiže maksimalna temperatura na glaziranoj strani uzorka predstavljene su na slici 12.10.



Slika 12.10 Raspodela temperature u vremenu ozračavanja na glaziranoj strani keramike

12.2.6 Određivanje zone širenja topote indukovane laserom, primenom IC termografije

Analiza termografskom metodom sprovedena je na uzorku savremene glazirane keramike IC kamerom FLIR E40. Uslovi snimanja i parametri kamere prilikom eksperimenta (tabela 12.5) su birani sa istom talasnom dužinom energijom i vreme ozračavanja, a različita frekvencija impulsa. Na slici 12.11 su prikazani rezultati analize termograma 000020 (sl. 12.11 a) i 000029 (sl. 12.11 b). Razlika u eksperimentu je promene frekvencije laserskog impulsa, što se odrazilo na stepen zagrevanja površine uzorka. Uporedno, vremenske promene temperature dobijene numeričkom simulacijom i termografijom, su procenjene, a vrednosti dati u tabeli 12.6.

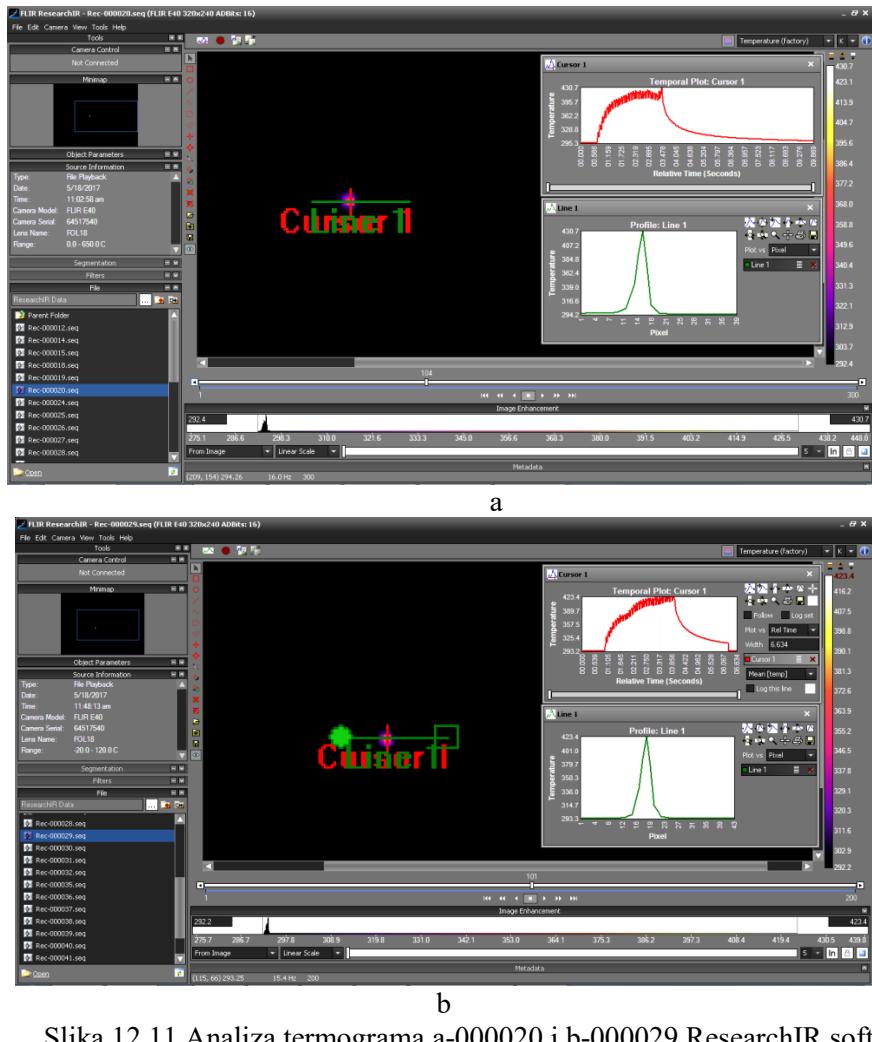
Tabela 12.5 Savremena keramika, snimanje termograma

λ , nm	E, mJ	N, Hz	t, s	T (eksp), K	Oznaka termograma	Opseg kamere	Napomena
glazirana							
1064	750	20	2.48	430.7	000020	0 do 650°C	
1064	750	15	3	423.4	000029	0 do 650°C	Num.simul.
1064	750	15	3	391.1	000030	-20 do 120°C	
1064	750	15	3	356.3	000031	0 do 650°C	
neglazirana							
1064	750	20	3	418,3	000020	0 do 650°C	
1064	750	15	3	375.9	000018	-20 do 120°C	
1064	750	15	3	362.0	000036	0 do 650°C	
1064	750	15	3	347.3	000039	0 do 650°C	Širi spot lasera

Tabela 12.6. Uporedne vrednosti T (°C) (numeričke i eksperimentalne) za keramiku

Vreme (s)	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0
T numerika	290.0	375.0	390.0	470.0	500.0
T termografija	295.3	360.0	380.0	410.0	430.0
$\Delta T, K$	0	15	10	60	70
$\Delta T \%$	0	4	2.5	14.5	16.5

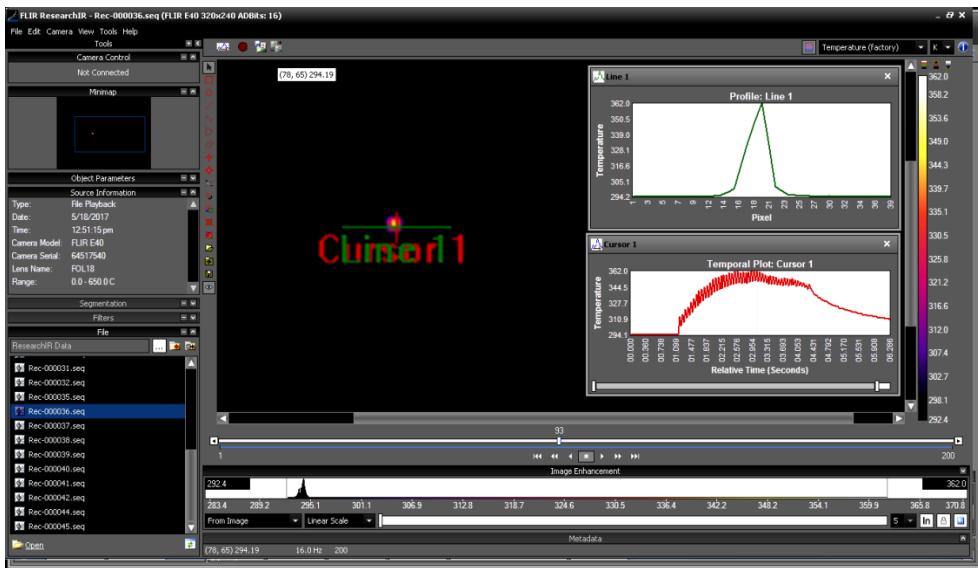
Dobijeni termogrami obrađeni su u softveru FLIR ResearchIR. Snimak raspodele temperature u trenutku postizanja maksimuma i grafički prikaz dobijen pomoću izvezenih podataka, predstavljeni su na slikama 12.12 i 12.13.



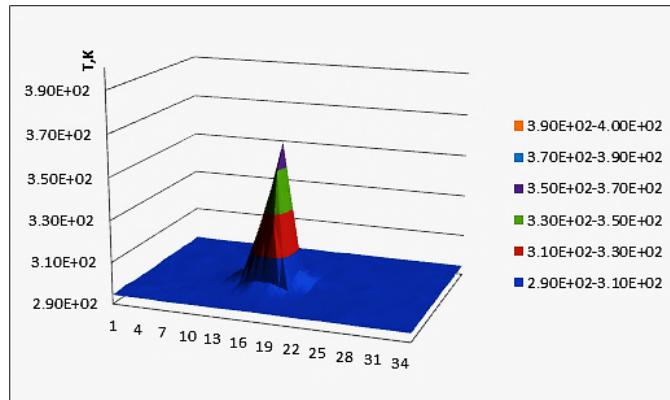
Slika 12.11 Analiza termograma a-000020 i b-000029 ResearchIR softverom

Dobijeni termogrami obrađeni su u softveru FLIR ResearchIR. Snimak raspodele temperature u trenutku postizanja maksimuma i grafički prikaz dobijen pomoću izvezenih podataka predstavljeni su na slikama 12.12 i 12.13.

Raspodela temperature na površini uzorka može biti ispitana i dodatnim potprogramima. Kao primer, analizirana je zona širenja toplove generisane laserskim zračenjem, snimljena na površini keramike za vreme čišćenja neglazirane strane uzorka (000036). Podaci su izabrani alatkom box u neposrednoj blizini zone delovanja, izvezeni kao csv fajl, i u programu Excel je iscrtana raspodela temperature (sl. 12.13), odakle se može tačno odrediti veličina zone uticaja toplove.



a



b

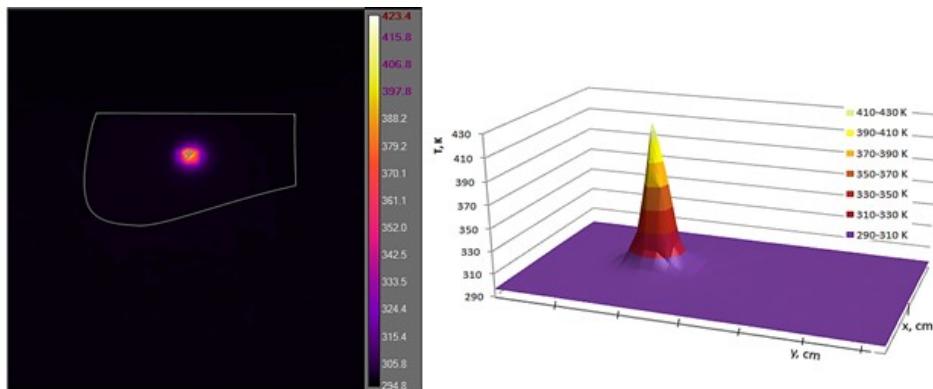
Slika 12.12 Analiza termograma 000036, a- termogram, vremenska zavisnost u tački i prostorna raspodela po limiji, b- prostorni raspored temperature u zoni ozračavanja

Širina zone na površini uzorka je oko 10 piksela, što iznosi veoma mali deo termograma, jer je keramika dobar izolator, pa nema provođenje topline izvan zone delovanja.

Na neglaziranoj strani uzorka maksimalna temperatura koja je zabeležena tokom delovanja laserskog snopa talasne dužine $\lambda=1064$ nm, energije $E=750$ mJ, repeticije 20 Hz i za vreme od 3 s je 423,4 K. Oblast površine uzorka koja je pod dejstvom topline je uska kod keramičkih uzoraka u odnosu na metalne, zbog malog koeficijenta provodljivosti topline keramike, te se sva predata toplota koncentriše na malu oblast. Temperatura ravnomerno opada od centra ozračene zone ka periferiji.

Pomoću alatke *temporal plot* dobijena je vremenska raspodela temperature u tački gde se postiže maksimalna temperatura na uzorku. Ove raspodele predstavljene su za glaziranu i neglaziranu stranu uzorka na slici 12.14 i slici 12.15 respektivno.

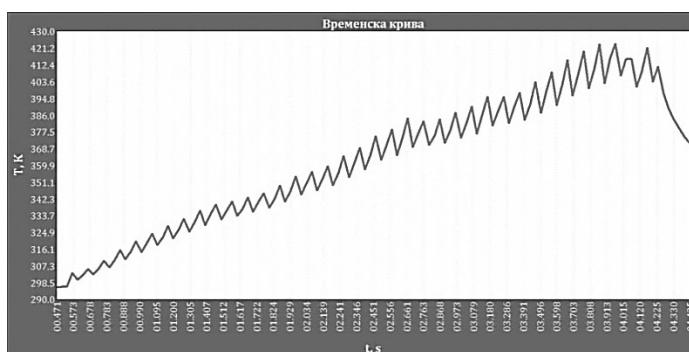
Za preciznije određivanje temperature i zone širenja topote IC termografijom, neophodno je koristiti IC kameru sa većom rezolucijom i većim brojem snimaka u sekundi, kako bi se uspostavila sinhronizacija i snimila temperatura u pikovima svakog laserskog impulsa.



Slika 12.13 Termogram i raspodela temperature u prostoru ozračavanja na neglaziranoj strani keramike



Slika 12.14 Vremenska raspodela temperature na glaziranoj površini uzorka u tački sa maksimalnim vrednostima



Slika 12.15 Vremenska raspodela temperature na neglaziranoj površini uzorka u tački sa maksimalnim vrednostima

12.2.7 Određivanje praga oštećenja

Vrednosti fluence praga oštećenja savremene keramike određene su na osnovu rezultata snimaka optičkog mikroskopa, tako da predstavljaju relativno grubo definisani opseg.

Prema dobijenim rezultatima na glazuri uzorka savremene keramike, za talasnu dužinu $\lambda=1064$ nm i 200 impulsa, vrednost fluence praga oštećenja nalazi se između vrednosti $4,2 \text{ J/cm}^2$ (zona 5) i $11,3 \text{ J/cm}^2$ (zona 6).

Prag oštećenja glazirane strane savremene keramike pri delovanju talasnog dužinom $\lambda=532\text{nm}$ i delovanju 200 impulsa je između vrednosti $1,8 \text{ J/cm}^2$ (zona 3) i $4,2 \text{ J/cm}^2$ (zona 2).

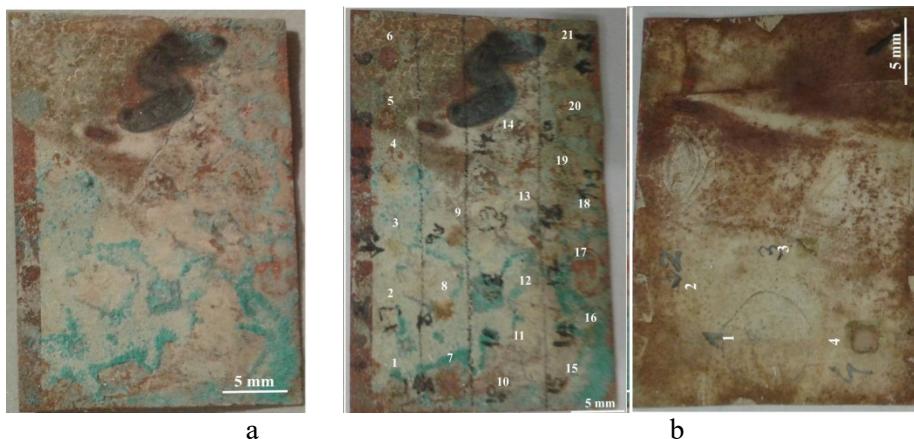
Na neglaziranoj strani pri ozračavanju talasnog dužinom $\lambda=1064$ nm sa 200 impulsa prag oštećenja se nalazi između 1,8 (zona 3) i $4,2 \text{ J/cm}^2$ (zona 2), dok je pri delovanju talasne dužine $\lambda=532$ nm i pri delovanju 200 impulsa ovaj prag ispod $4,2 \text{ J/cm}^2$.

12.3 Posrebrene pločice

12.3.1 Uzorak posrebrene bakarne pločice IGBP 1

Uzorak IGBP 1 (sl. 12.16) je posrebrena bakarna folija dimenzija $2 \times 3,3 \times 0,05 \text{ cm}$. Debljina srebrnog sloja je $5 \mu\text{m}$. Sloj srebra na površinu uzorka nanesen je elektrolitički, metodom galvanizacije. Uzorak je držan u rastvoru NaCl dva meseca radi dobijanja efekata korozije, koji su slični efektima usled delovanja morske vode na artefaktima koji se nalaze u moru ili u njegovojo neposernoj blizini.

U tabeli 12.7 su eksperimentalni uslovi ozračavanja IGBP 1 Nd:YAG I laserom



Slika 12.16 Ispitivani uzorak posrebrene bakarne pločice IGBP 1 sa korozionim produktima: a- pre ozračavanja, b- označene zone na licu uzorka i c- ozračene zone na naličju uzorka

Na uzorku su vidljivi korozioni produkti zelene boje koji su neravnomerno rasporedjeni po površini.

Čišćenje uzorka IGBP 1 izvršeno je Nd:YAG I laserom. Ozračavanje je sprovedeno na licu i naličju uzorka. Pri ozračavanju, korišćene su primarna talasna dužina $\lambda=1064$ nm, i drugi ($\lambda=532$ nm) i treći ($\lambda=355$ nm) harmonik lasera. Eksperimentalni uslovi ozračavanja predstavljeni su u tabeli 12.5. Sva ozračavanja su sprovedena u standardnoj atmosferi.

12.3.1.1 OM i SEM analiza

Analiza optičkim i skenirajućim elektronskim mikroskopom zona na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 1 koje su ozračene talasnom dužinom 1064 nm, prikazana je na slici 12.17. Zona 2 (sl. 12.17) je ozračavana energijom 100 mJ i sa 200 impulsa. Ovi parametri lasera nisu bili dovoljni za potpuno uklanjanje korozionog sloja sa površine. Zona 7 je ozračavana većom energijom (750 mJ) i delovanjem takođe 200 impulsa, što je dovelo do potpunog uklanjanja korozionog sloja sa površine.

Tabela 12.7 Eksperimentalni uslovi ozračavanja IGBP 1 Nd:YAG I laserom [260].

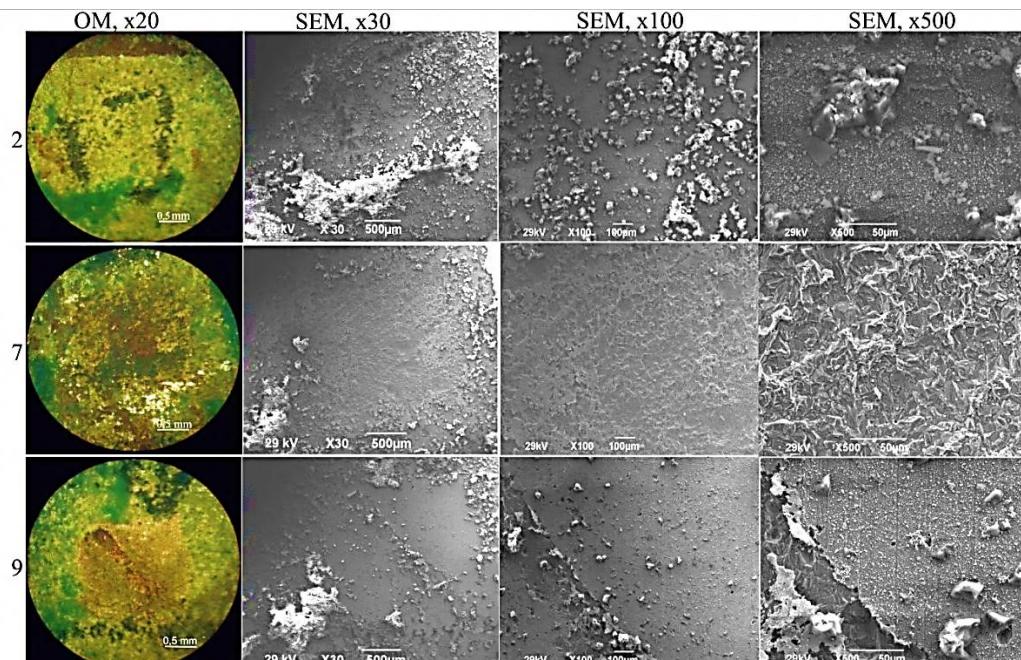
..	Talasna dužina λ , nm	Meta	Energija E, mJ	Vreme ozračavanja, s
LICE	1064	1	50	10
		2	100	10
		3	200	10
		4	300	10
		5	400	10
		6	600	10
		7	750	10
		8	750	20
		9	750	30
	532	10	50	10
		11	100	10
		12	200	10
		13	300	10
		14	375	10
		15	375	20
		16	375	30
	355	17	50	10
		18	100	10
		19	200	10
		20	200	20
		21	200	30
NALIČJE	355	1	200	60
	532	2	200	60
	1064	3	200	60
		4	800	60

Međutim, usled korozije, uništen je sloj srebra koji je tokom delovanja lasera uklonjen zajedno sa korozionim proizvodima. Na zonu 9 je takođe delovano energijom od 750 mJ (sl. 12.17) sa 600 impulsa. Ovim parametrima lasera u velikoj meri je uklonjen sloj korozionih proizvoda sa površine uzorka. U središnjem delu zone vidi se i pucanje

srebrnog sloja. Očigledno da korozija nije oštetila površinu na kojoj se nalazi zona 9 u meri kao u delu zone 7 (sl. 12.16). Efekat čišćenja zavisi od stanja površine. Siatou i njegovi saradnici [260,293] pokazali su da prag ablacije korozionih produkta nije moguće odrediti, jer dolazi do topljenja metala čak i pri fluenci od $0,1 \text{ J/cm}^2$. Žućenje se može javljati usled prekomernog zagrevanja površine, što dovodi do formiranja Ag_2O . U zoni 11 fluenca je iznosila oko $3,8 \text{ J/cm}^2$.

Zone 11, 14 i 16 su ozračavane talasnom dužinom 532 nm. U zoni 11, energija od 100 mJ i 200 impulsa nije dovela gotovo ni do kakve promene. Jasno su vidljivi kristali soli na površini (sl. 12.18). Pri tome, sloj srebra nije oštećen. U poređenju sa zonom 2 koja je ozračena istim parametrima lasera, ali talasnom dužinom 1064 nm, vidi se da je u zoni 11 slabije uklonjen korozioni sloj. Kako je prethodno rečeno, korozioni sloj na površini materijala i povećana hrapavost menjaju njegove apsorpcione osobine.

U zoni 14, pri delovanju energije od 375 mJ i 200 impulsa, korozioni proizvodi su samo mestimično uklonjeni i sloj srebra je oštećen. U centralnom delu zone formiran je krater. Zona 16 se nalazi na delu uzorka koji je u većoj meri prekriven korozionim proizvodima nego zone 11 i 14 (sl. 12.18). Iako je od ove tri zone zona 16 ozračavana sa najvećom energijom (375 mJ) i najvećim brojem impulsa (600 impulsa) korozioni sloj je samo mestimično uklonjen. Pri tome se vidi, da je sloj srebra oštećen usled korozije, tj. da je nagrižen i da ga mestimično nema. U ovakvim slučajevima, kada su korozioni proizvodi neravnomerno raspoređeni po površini uzorka, potrebno je delovati tako da se uklanja sloj po sloj uz menjanje parametara lasera.



Slika 12.17 OM i SEM snimci zona na licu uzorka IGBP 1 ozračenih sa Nd:YAG I laserom, talasnom dužinom $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [260]

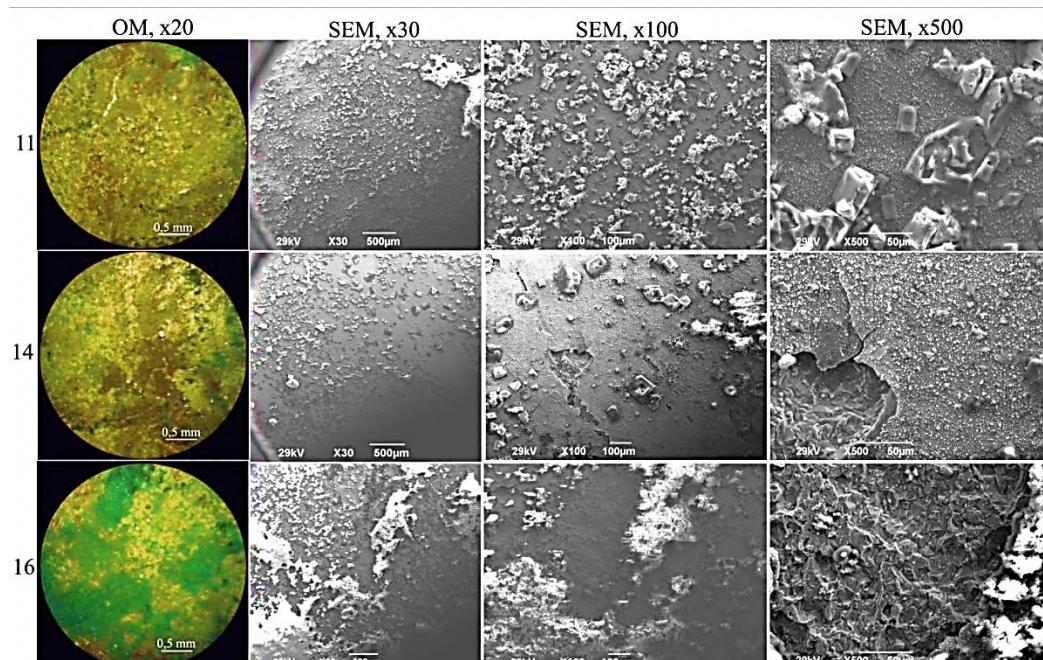
Delovanje talasnom dužinom 355 nm i energijama 100 i 200 mJ u zonama 18 i 19 (sl. 12.19) sa 200 impulsa, bilo je nedovoljno za uklanjanje korozionih proizvoda sa

površine uzorka. Povećanje energije (zona 19) dovelo je samo do blagog topljenja korozionih proizvoda, ali ne i do njihovog potpunog uklanjanja.

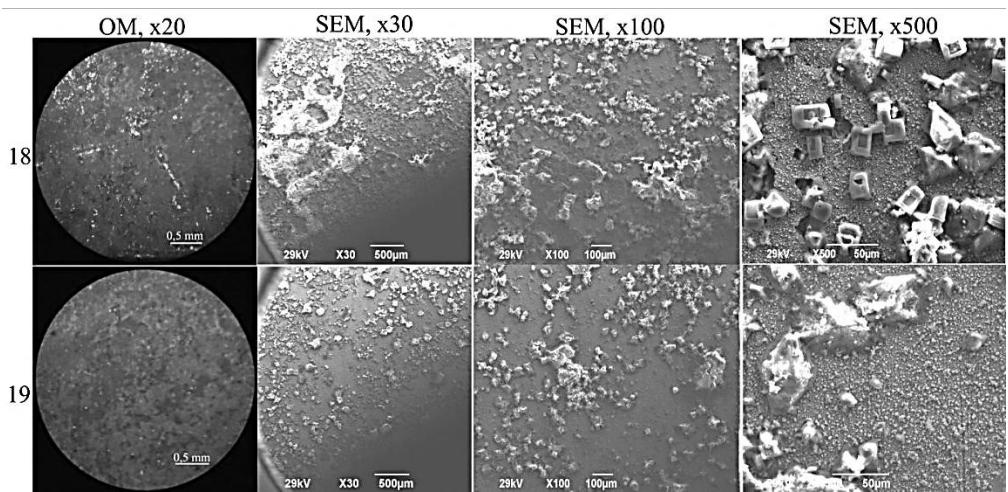
Na naličju uzorka (sl. 12.20) nalaze se zone ozračavane sa 1200 impulsa. Zona 1 je ozračavana talasnom dužinom 532 nm energijom 200 mJ. U ovoj zoni došlo je samo do topljenja kristala korozionih produkata. Zona 4 je ozračavana većom energijom (800 mJ) i većom talasnom dužinom (1064 nm). Ovim parametrima potpuno je uklonjen sloj srebra sa površine. U ovoj zoni nisu značajno prisutni korozioni proizvodi. Nema značajnijeg oštećenja površine bakra.

12.3.1.2 Određivanje geometrijskih parametara, modifikacija ozračenih zona profilometrijom

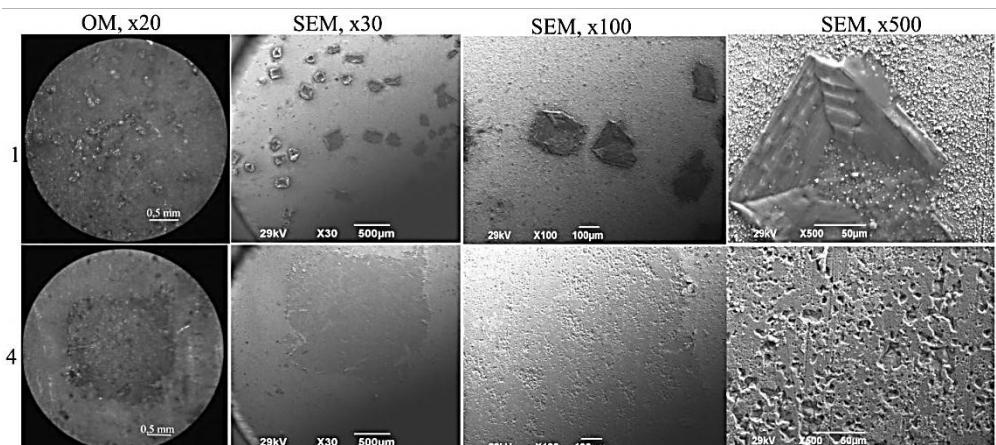
O hrapavosti površine uzorka IGBP1 teško je govoriti s obzirom na to da je površina prekrivena slojem korozionih produkata koji su veoma neravnomerno i u slojevima različite debљine raspoređeni po njoj. Ono što se može reći je, da srednje aritmetičko odstupanje profila u 10 merenja Ra ima vrednosti između 1,283 i 9,431 μm , a srednja visina neravnina Rz vrednosti između 12,11 i 42,92 μm [260].



Slika 12.18 OM i SEM snimci zona na licu uzorka IGBP 1 ozračen sa Nd:YAG I laserom, talasnom dužinom $\lambda = 532 \text{ nm}$



Slika 12.19 OM i SEM snimci zona na licu uzorka IGBP 1 ozračenih sa Nd:YAG I laserom, alasnom dužinom $\lambda = 355$ nm

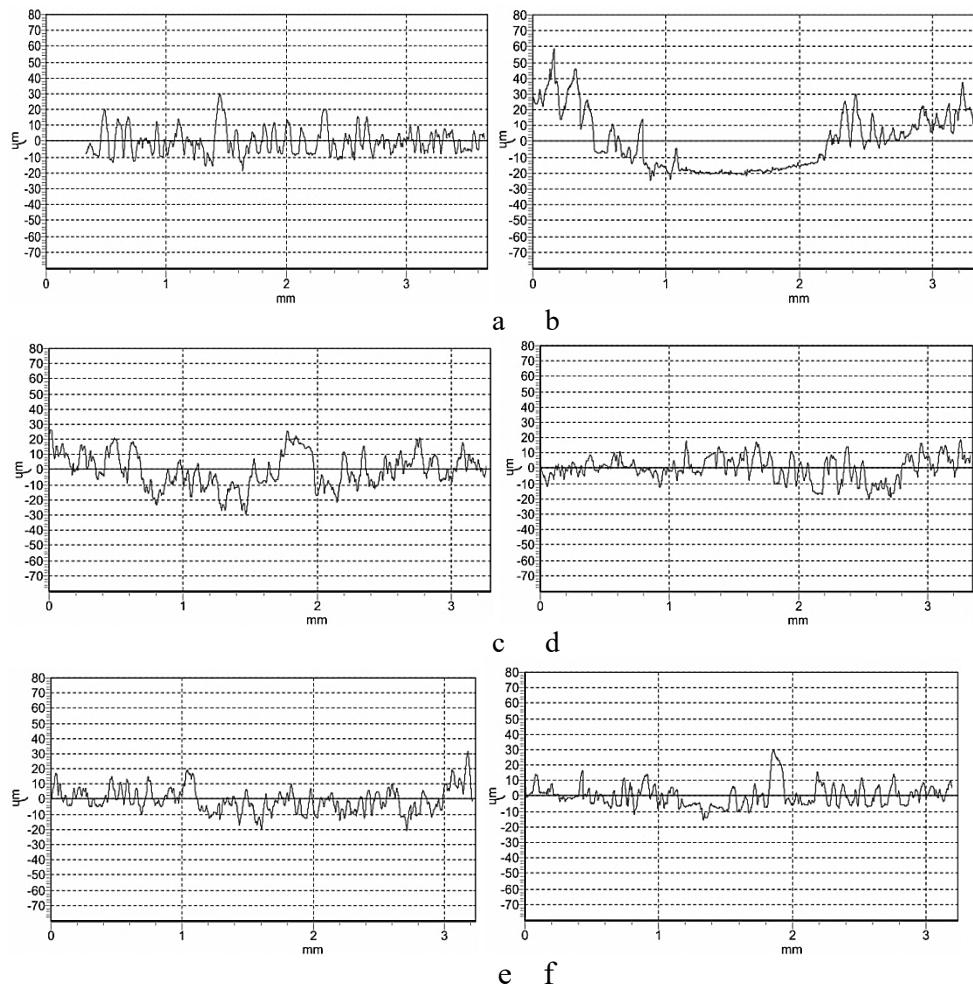


Slika 12.20 OM i SEM snimci zona na naličju uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 1 nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom

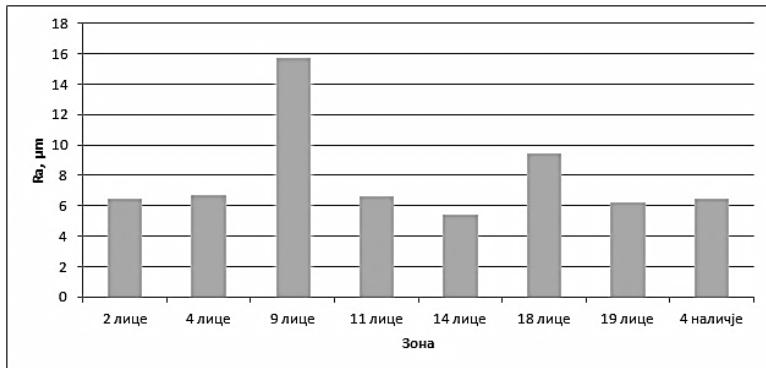
Ispitivanja hrapavosti su izvršena u svim zonama, a rezultati su prikazani na slici 12.21 za zone 2, 4, 9, 11, 14, 18 i 19. Vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra i srednje visine neravnina Rz na ovim zonama date su u tabeli 12.8. Profili ozračenih zona predstavljeni na slici 12.21 potvrđuju zaključke donesene na osnovu snimaka OM i SEM analize. U zoni 2 (sl. 12.21a) profil se ne menja jer korozioni sloj nije uklonjen sa površine. U zoni 9 (sl. 12.21b) gde su uklonjeni korozioni proizvodi vidi se naglo smanjenje hrapavosti pri nailasku na ozračeni deo. Kod zona 11 i 14 (sl. 12.21v i d) nije bilo značajnijeg uklanjanja korozionih proizvoda pa su i profili zona nepromenjeni što je slučaj i kod zona 18 i 19 (sl. 12.21d i f). Poređenje vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra neozračene površine i zona tretiranih laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 1 je prikazano na slici 12.22.

Tabela 12.8 Srednje aritmetičko odstupanje profila Ra i srednja visina neravnina Rz na zonama ozračenim Nd:YAG I laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 1

Zona	Ra, μm	Rz, μm
2 lice	6,406	32,65
4 lice	6,681	38,75
9 lice	15,72	42,94
11 lice	6,564	32,89
14 lice	5,39	29,65
18 lice	9,431	39,15
19 lice	6,17	31,34
4 naličje	6,434	16,98



Slika 12.21 Profili zona a- 2, b- 9, c-11, d-14, e- 18, f-19 na licu ispitivanog uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 1



Slika 12.22 Poređenje vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila R_a neozračene površine i zona tretiranih laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 1[260].

12.3.1.3 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom merenjem tvrdoće

Radi utvrđivanja mikromehaničkih promena na ozračenim zonama uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 1, sprovedena su merenja mikrotvrdće Vickersovom metodom na ozračenim i neozračenim površinama uzorka. Tvrdoća materijala se menja sa dubinom u odnosu na površinu, tako da je tvrdoća površine ili mikrovrvrdće, obično nekoliko puta veća od tvrdoće u unutrašnjosti materijala. Ovakva pojava se može pripisati faktorima kao što su ojačavanje, koje je posledica obrade površine, kao i oksidaciji površine. Deformacije usled hrapavosti zauzimaju nekoliko prvih mikrometara materijala blizu površine. Kako je podloga obično tvrđa od prevlake, podloga ima ojačavajući efekat na prevlaku [260].

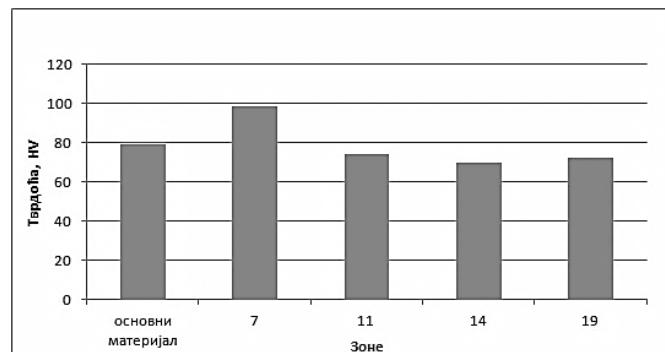
Mikrotvrdće materijala sa prevlakom se menja sa dubinom indentacije: na početku je to uglavnom tvrdoća materijala prevlake, ali se sa dubinom postepeno menja, kako se povećava uticaj podlage. Pri velikoj dubini indentacije mikrotvrdće je ona koja se odnosi na tvrdoću podlage [294].

Pri ispitivanju mikrotvrdće uzorka IGBP 1 je korišćeno opterećenje 2,94 N i igla sa dijamanskim vrhom piramidalnog oblika.

Rezultati merenja predstavljeni su u tabeli 12.9 i na slikama 12.23 i 12.24. U zoni 7 (tabela 12.7 i slika 12.23) tvrdoća je povećana za oko 25%. U ovoj zoni je potpuno uklonjen korozioni sloj i sloj srebra, te je izmerena tvrdoća zapravo tvrdoća površine bakra koja je veća od tvrdoće srebra. U zonama 11 i 19 promene tvrdoće su manje od 10% što se može smatrati kao neznatna promena. Ovi rezultati su u skladu sa zaključcima donesenim na osnovu snimaka OM i SEM mikroskopije, koji ukazuju da nema značajnijih promena na površini zone nakon delovanja laserskog snopa. U zoni 14 tvrdoća je manja u odnosu na osnovni materijal. U ovoj zoni nije uklonjen sloj srebra, ali je oštećen.

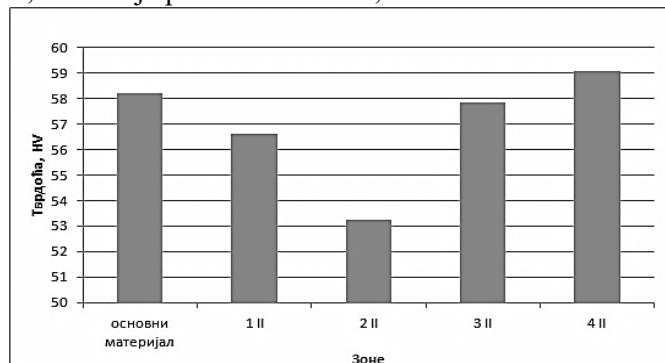
Tabela 12.9 Rezultati merenja mikrotvrdoće uzorka posrebrene pločice IGBP 1

Zona	Tvrdoća po Vickersu	Energija, mJ	Vreme, s	λ , nm
Osnovni materijal lice	79,24	0	0	0
7 lice	98,38	750	10	1064
11 lice	74,15	100	10	532
14 lice	69,88	375	10	532
19 lice	72,27	200	10	355
Osnovni materijal naličje	58,2	0	0	0
1 naličje	56,61	200	60	355
2 naličje	53,22	200	60	532
3 naličje	57,83	200	60	1064
4 naličje	59,09	800	60	1064



Slika 12.23 Poređenje vrednosti mikrotvrdoće po Vickers-u neozračene površine i zona tretiranih laserom na licu uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 1

Analizom rezultata mikrotvrdoće zona na naličju uzorka (tabela 12.7, slika 12.24) vidi se da nema značajnije promene tvrdoće u ozračenim zonama. U zoni 4 gde je potpuno uklonjen sloj srebra, tvrdoća je porasla samo za 1,5%.



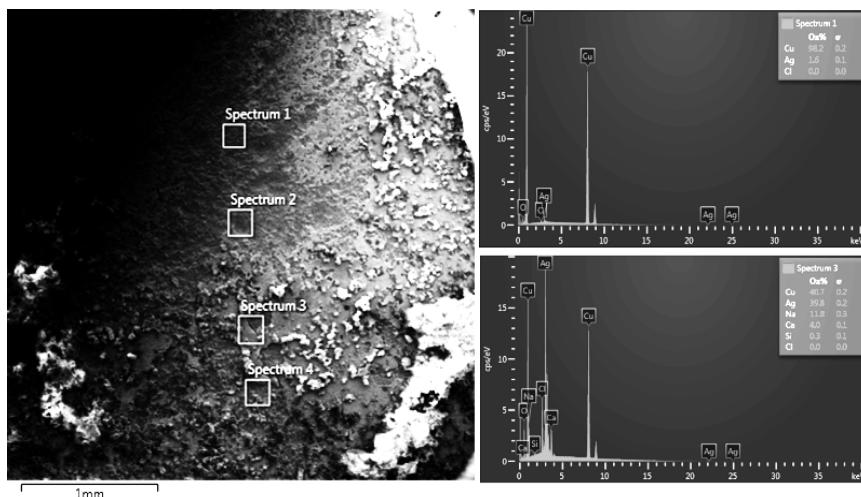
Slika 12.24 Poređenje vrednosti mikrotvrdoće po Vickersu neozračene površine i zona tretiranih laserom na naličju uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 1

Jedini porast tvrdoće vidi se u zonama koje su ozračavane snopom talasne dužine 1064 nm velikom energijom (800 mJ). Prema [284,285,295] povećanje tvrdoće ozračavanog srebra, sa povećanjem broja impulsa pri ozračavanju, može se pripisati pomeranjem kiseonika kroz intersticije u rešetku, što dovodi do smanjenja veličine kristalnih zrna i zaostalog zateznog napona. Manja veličina kristalnih zrana ometa pomeranje dislokacija i tako utiče na povećanje jačine i tvrdoće. Ovo povećanje u vrednosti tvrdoće zavisi od više faktora koji obuhvataju i defekte rešetke, gustinu oksida, fazni sastav, veličinu i raspodelu zrna i kristalnu strukturu.

Opadanje vrednosti tvrdoće ozračavanih zona srebra, sa povećanjem broja impulsa lasera, pripisuje se povećanju zaostalih zateznih napona. Difuzija kiseonika kroz granicu zrna dovodi do veće kristaliničnosti koja je sklonija hrapavosti što dovodi do smanjenja kristalne gustine i manje tvrdoće.

12.3.1.4 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX analizom

EDX analiza u zoni 7 čišćenoj talasnom dužinom 1064 nm, energijom 750 mJ, sa 200 impulsima, predstavljena je na slici 12.25. Spektar 1 pokazuje prisustvo samo elemenata Ag i Cu, odnosno da nema korozionih produkta koji su prisutni van zone (spektar 4). Ovi korozioni proizvodi su jedinjenja Na, Ca i Si. To ukazuje, da je primenjenim parametrima uspešno uklonjen sloj korozionih produkata i da je stanjen sloj srebra (na spektru 1 veći ideo bakra).

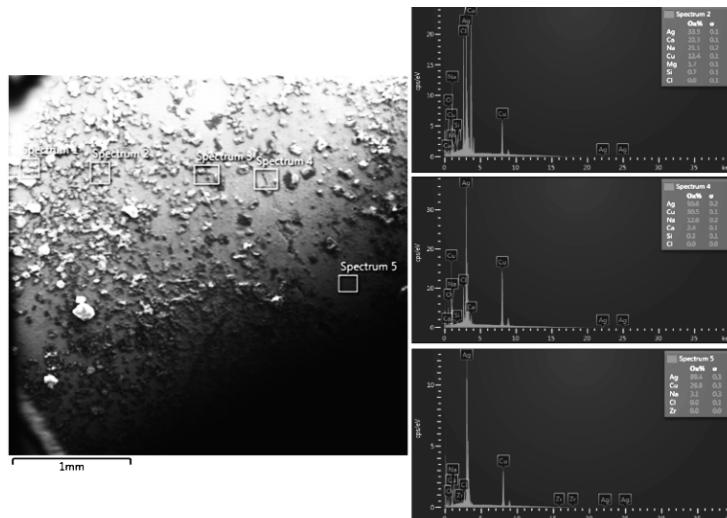


Slika 12.25 EDX analiza, zona 7 na licu uzorka posrebrenog bakarnog placka IGBT 1 ozračene Nd:YAG I laserom talasne dužine 1064 nm [260]

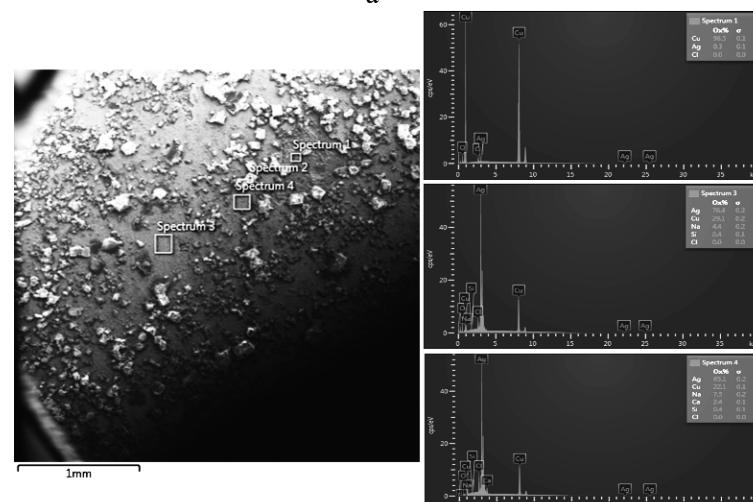
EDX analiza u zoni 14 (sl. 12.26a) čišćenoj talasnom dužinom 532 nm, energijom 375 mJ i sa 200 impulsima, pokazuje da ovi parametri lasera nisu bili dovoljni za potpuno uklanjanje korozionih produkata sa površine uzorka. Udaljavanjem od centra zone (spektar 5) ka periferiji (spektri 4 i 2), smanjuje se ideo srebra i povećava ideo elemenata koji ulaze u sastav korozionih produkata.

Slični rezultati su dobijeni i u zoni 19 koja je čišćena talasnom dužinom 355 nm, energijom 200 mJ i sa 200 impulsa (sl. 12.26b). Spektar 1, koji je snimljen na periferiji zone, ukazuje na prisustvo bakra u najvećoj meri. Sloj srebra je verovatno nestao sa korozionim proizvodima. U centralnom delu zone (spektar 3) vidi se prisustvo sloja srebra, odnosno deo oblasti u kojoj su korozioni produkti uklonjeni.

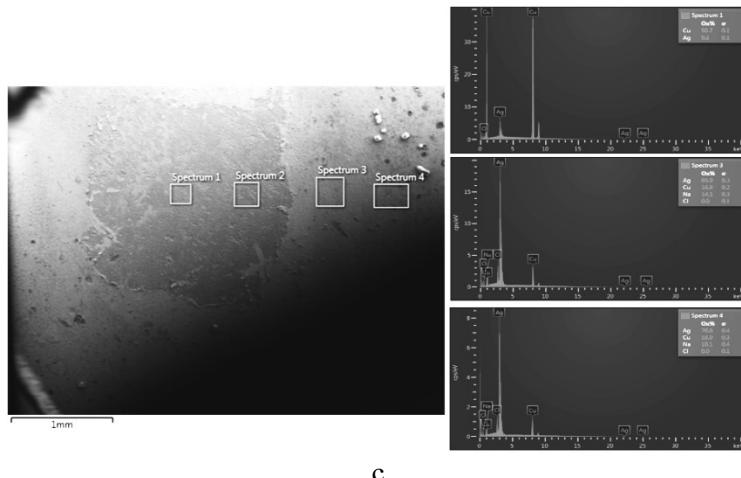
Zona 4, na naličju uzorka, nalazi se u oblasti koja nije bila zahvaćena korozionim proizvodima u meri kao prethodno opisane zone na licu uzorka (sl. 12.27). Primenjeni parametri lasera, talasna dužina 1064 nm, energija 800 mJ i delovanje 1200 impulsata doveli su do uklanjanja korozionih produkata, ali i sloja srebra (spektar 1) u odnosu na neozračeni deo (spektri 3 i 4). Primenjeni parametri su iznad praga oštećenja datog materijala.



a



b

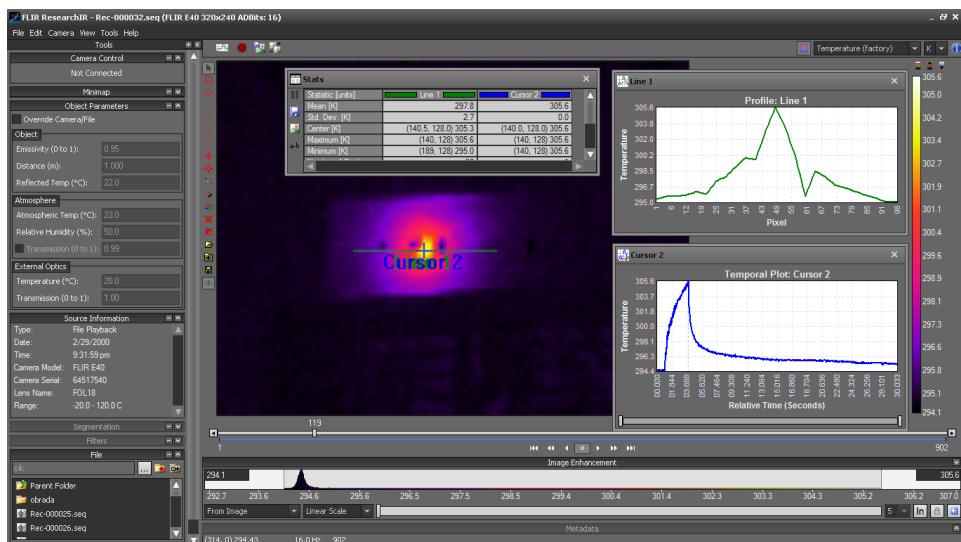


c

Slika 12.26 EDX analiza, zona 14 i 19 na licu i zona 4 na naličju uzorka posrebrenе bakarne pločice IGBP 1 ozračene Nd:YAG I

12.3.1.5 Termografsko praćenje širenja topline

Uzorak posrebrenе bakarne pločice IGBP 1 je bio termografski sniman u toku čišćenja laserom. Talasna dužina snopa Nd:YAG lasera je bila $\lambda=1064$ nm, frekvencija impulsa 15 Hz, energija 750 mJ, a vreme delovanja 3s. Snimak radne stranice u ResearchIR programu je prikazana na slici 12.27. Maksimalna temperatura postignuta na uzorku je 305,6 K, što znači da je porast temperature bio $\Delta T=12$ K. Srebro i bakar su dobri provodnici topline, apsorbovana energija se brzo raširila i zagrejala celu pločicu.



Slika 12.27 Termografsko ispitivanje širenja topline na površini uzorka IGBP1.

Pored termograma, na slici su prikazani i dijagram vremenske zavisnosti u tački gde je postignuta maksimalna temperatura, i plot dijagram raspodele temperature po izabranoj

liniji. Analiza optičkom i SEM mikroskopijom pokazuje da je odstranjen srebreni sloj laserskom ablacijom, a termografija potvrđuje da nije došlo do značajnog zagrevanja osnovnog materijala.

12.3.1.6 Određivanje praga oštećenja

Uzorak IGBP 1 je prekriven slojem korozionih proizvoda debljine oko 50-80 μm , koji nije ravnomerno raspoređen po površini. Ovaj sloj je više od 10 puta deblji od sloja srebra, te je prag oštećenja teško odrediti, jer, prema [188], do topljenja metala dolazi pri malim fluencima. Iz eksperimenta se dolazi do zaključka, da je prag oštećenja pri delovanju lasera talasne dužine 1064 nm veći od 3,17 J/cm² (zona 2) za delovanje sa 200 impulsa a manji od 23,8 J/cm² (zona 7).

Kod čišćenja talsnom dužinom 532 nm i pri delovanju sa 200 impulsa, prema dobijenim rezultatima, prag oštećenja se nalazi u opsegu vrednosti fluence laserskog snopa od 3,17 (zona 11) do 11,9 J/cm² (zona 14).

Za čišćenje talsnom dužinom 355 nm sa 200 impulsa, iz dobijenih rezultata može se reći samo da je prag oštećenja iznad 6,35 J/cm² (zona 19).

12.3.2 Uzorak posrebrene bakarne pločice IGBP 4

Uzorak IG BP 4 je posrebrena bakarna pločica, debljine 0,1 mm. Debljina sloja srebra je 5 μm (sl. 12.28). Dimenzije uzorka su 0,8x3,5x0,01 cm. Pločica je držana u rastvoru PANCID (10% permetrin, 2, 2,5% piperonil butoksid) mesec dana radi dobijanja efekata korozije, koji su slični efektima usled delovanja sredstava za dezinfekciju koja se koriste u muzejskim objektima.

Eksperimentalni uslovi ozračavanja uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4 Nd:YAG I laserom dati su u tabeli 12.10.



Slika 12.28 Ispitivani uzorak posrebrene bakarne pločice IGBP 4 a- pre ozračavanja, b-označene zone na licu uzorka i c-ozračene zone na naličju uzorka

Tabela 12.10 Eksperimentalni uslovi ozračavanja uzorka IGBP 4

	Talasna dužina, nm	zona	Energija, mJ	Vreme ozračavanja, s
LICE	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
NALIČJE	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

12.3.2.1 OM i SEM analiza

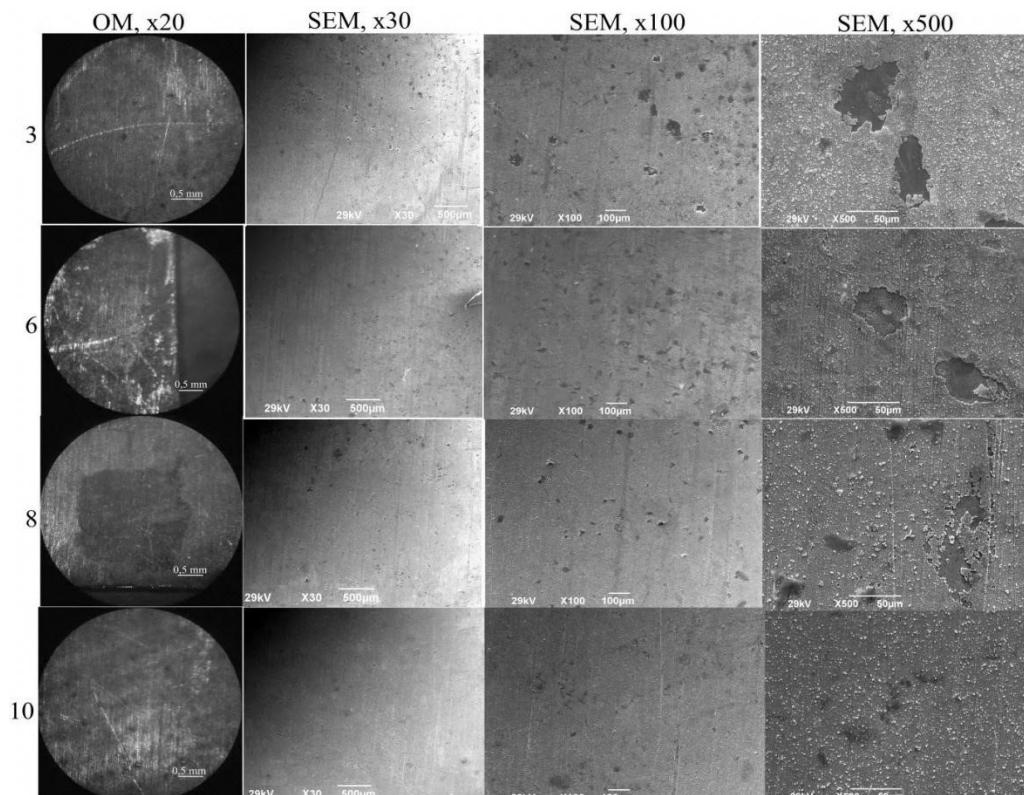
Snimci OM i SEM analize površine uzorka pokazuju da na površini nema vidljivih morfoloških promena usled izlaganja korozionoj sredini. Nema promene boje površine, ali se vidi da površina nema sjaja, što je verovatno posledica formiranog oksidnog sloja. Snimci zona 3, 6, 8 i 10 tretiranih talasnom dužinom 1064 nm predstavljeni su na slici 12.29. Zona 3 je ozračavana energijom 300 mJ i sa 200 impulsa. Nema promene boje na površini zone, ali je povećan sjaj površine. SEM analiza je pokazala da je sloj srebra blago oštećen, vidi se početak njegovog "ljušćenja". U zoni 6, koja je takođe ozračavana sa 200 impulsa, ali sa većom energijom (800 mJ) u odnosu na zonu 3, uočava se promena boje površine. SEM analiza pokazuje slične rezultate kao i u zoni 3, odnosno da je nastalo malo oštećenje sloja srebra. Kada se deluje ovom energijom, a poveća broj impulsa (1200 impulsa), boja površine se značajno menja, tamni (zona 8, slika 12.29). Sloj srebra ni u ovom slučaju nije uklonjen iako je delom oštećen. Prema [296] ovo je posledica termičkog efekta koji izaziva infracrveno zračenje. Ovo ukazuje na mogućnost nastajanja hemijske promene usled delovanja laserskog snopa.

Pri delovanju sa 1200 impulsima, ali manjom energijom (200 mJ), deo površine zone dobija sjaj, odnosno uklonjen je sloj oksida koji je davao mat izgled površini (zona 10, slika 12.29). Pri tome nema oštećenja sloja srebra. Vidljivi su tragovi zaostalih nečistoća.

U zonama na naličju uzorka ozračenim talasnom dužinom 532 nm (zone 4 i 5, slika 12.30) na koje je delovano energijom 375 mJ, uklonjen je oksidni sloj i površina je dobila sjaj, ali je oštećen sloj srebra u vidu otkinutih delića sloja. Sa povećanjem broja impulsata povećava se gustina ovih oštećenja (zona 5, slika 12.30).

Zone 10 i 12 na naličju uzorka (sl. 12.30) ozračavane su talasnom dužinom 355 nm. Pri ovoj talasnoj dužini, pri delovanju energijom 200 mJ i sa 1200 impulsata (zona 12, slika 12.30) nema oštećenja površine sloja srebra. Oksidni sloj je delimično uklonjen i vidljivi su neuklonjeni tragovi nečistoća.

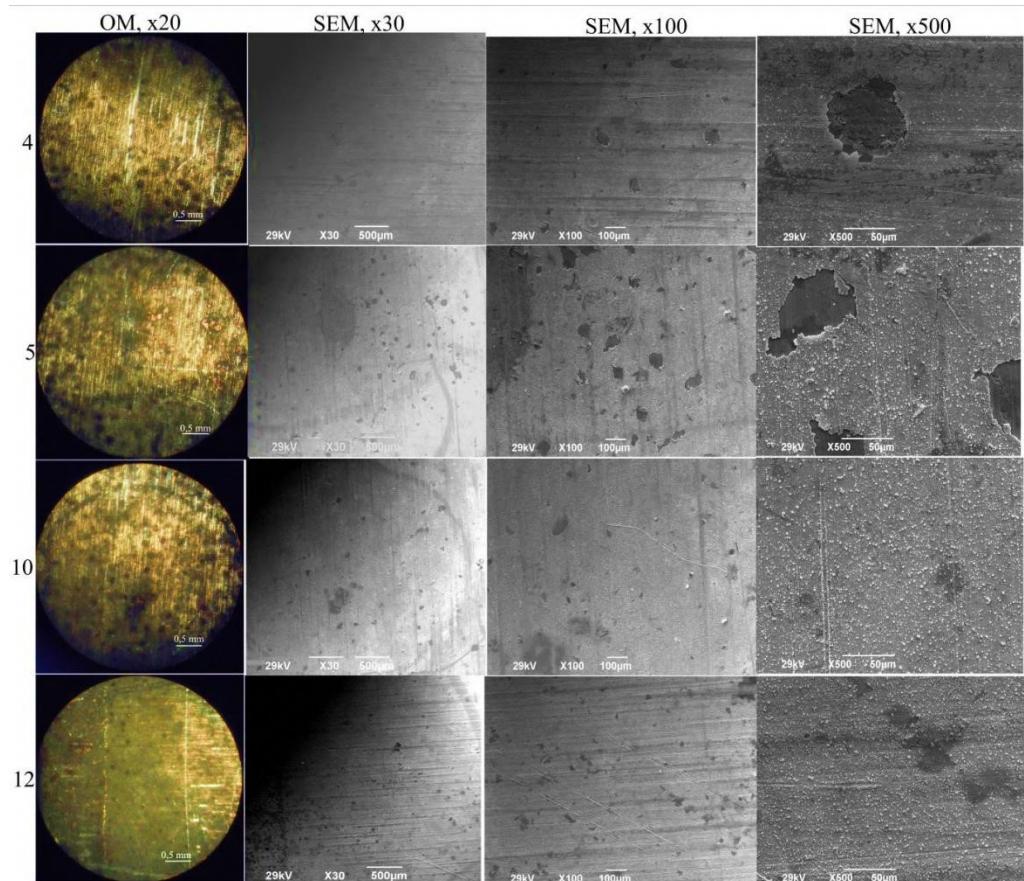
Kada se upoređi delovanje tri talasne dužine na površinu pločice, dolazi se do zaključaka da manje talasne dužine dovode do manjih oštećenja površine i da nema promene boje površine.



Slika 12.29 OM i SEM snimci zona na licu uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4 nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom

Palomar je sa saradnicima pokazao da za čišćenje čistog srebra (*pure silver*) ni jedna od tri talasne dužine (1064, 532 i 266 nm) nije odgovarajuća, jer dolazi do oštećenja na površini srebra, dok je za srebro u koje je dodato malo bakra (ili cinka ili nikla...) (obično 7%) (*sterling silver*), talasna dužina 532 nm najprihvatljivija. Srebro sa dodatim bakrom je tvrđe, ali i sklonije tamnjenu. Manje talasne dužine stvaraju manja oštećenja. Tamni

sloj na legiranom srebru bolje apsorbuje talasne dužine 532 i 266 nm nego talasnu dužinu 1064 nm [297]. Rezultati koje su dobili Palomar i saradnici pokazuju da se pri delovanju talasne dužine 1064 menja boja površine usled termičkog efekta koji izaziva infracrveno zračenje, dok se pri delovanju talasnih dužina 532 i 266 nm boja ne menja. Kod čistog srebra se u sva tri slučaja menja boja. Oni ove promene pripisuju isparavanju i ponovnom položenju metala i smatraju da je boja površine povezana sa debjinom nataloženog metala.



Slika 12.30 OM i SEM snimci zona na naličju uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4 nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom

Ovde se mogu uporediti rezultati ozračavanja pločice IGBP 4 sa rezultatima dobijenim na pločici IGBP 1:

Poređenjem zone 6 na licu uzorka IGBP 4 (sl. 12.29) sa zonom 7 na licu uzorka IGBP 1 (sl. 12.17) vidi se da su primjenjeni parametri lasera (talasna dužina 1064 nm, energija 800 mJ i 200 impulsa) uklonili i veći korozioni sloj sa površine uzorka IGBP 1 i oksidni sloj sa površine uzorka IGBP 4. Kod uzorka IGBP 1 je sloj srebra uništen usled korozije i uklonjen je zajedno sa njom, dok je na uzorku IGBP 4 sloj srebra samo delimično oštećen u vidu otkinutih delova. Ovo ukazuje na to, da parametri čišćenja zavise i od stanja površine, odnosno od naslaga koje se na njoj nalaze.

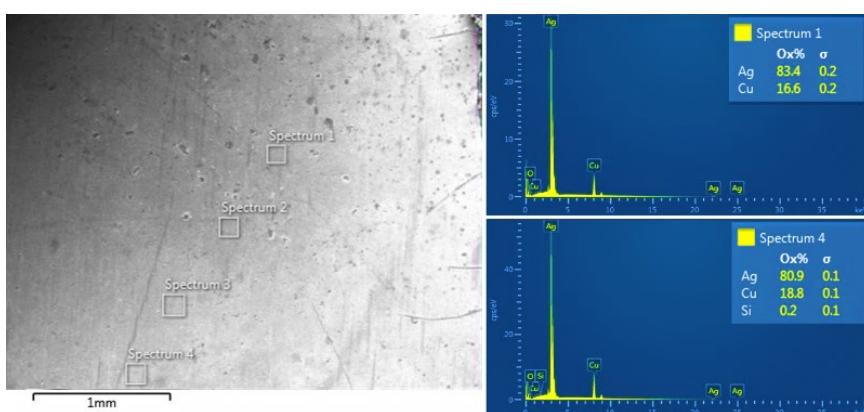
Zona 4 na naličju uzorka IGBP 1 (sl. 12.20) i zona 8 na licu uzorka IGBP 4 (sl. 12.29) su ozračavane istim parametrima lasera (talasna dužina 1064 nm, energija 800 mJ i 1200 impulsa). Kao i u prethodnom poređenju, efekat je isti za oba uzorka-uklanja se korozioni/oksidni sloj i menja se boja zone. Razlika je u tome, što je kod uzorka IGBP 1, sloj srebra uklonjen sa korozionim proizvodima, a kod uzorka IGBP 4, sloj srebra je delimično oštećen u vidu otkinutih delova.

Kada je u pitanju talasna dužina 532 nm mogu se uporediti zona 14 na licu uzorka IGBP 1 (sl. 12.20) i zona 4 na naličju uzorka IGBP 4 (sl. 12.30) koje su ozračavane talasnom dužinom 532 nm, energijom 375 mJ i sa 200 impulsa. Ovi parametri lasera su bili dovoljni za ukanjanje oksidnog sloja, ali ne i za uklanjanje korozionih proizvoda (hlorida i sulfida) na površini uzorka IGBP 1. U oba slučaja oštećen je sloj srebra.

Delovanje talasne dužine 355 nm na ova dva uzorka sa različitim korozionim proizvodima na površini, može se posmatrati poređenjem zone 19 na licu uzorka IGBP 1 (sl. 12.19) sa zonom 10 na naličju uzorka IGBP 4 (sl. 12.30) i zone 1 na naličju uzorka IGBP 1 (sl. 12.20) sa zonom 12 na naličju uzorka IGBP 4 (sl. 12.30). Sve zone su ozračavane energijom 200 mJ, s tom razlikom što je drugi par zona ozračavan sa većim brojem impulsa (1200). Parametri lasera su kod uzorka IGBP 1 bili nedovoljno za potpuno uklanjanje korozionih proizvoda, a kod uzorka IGBP 4 za uklanjanje oksidnog sloja. Ni u jednoj zoni nije oštećen sloj srebra.

12.3.2.2 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX analizom

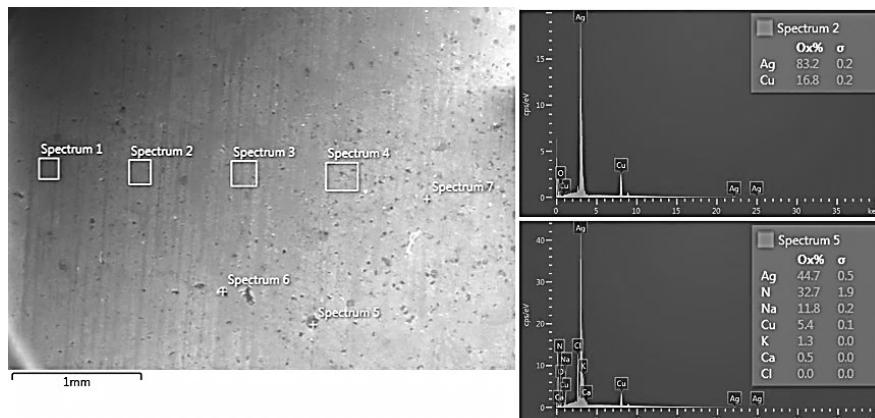
Rezultati EDX analize zone 3 uzorka IGBP 4 predstavljeni su na slici 12.31. Zona 3 je ozračavana energijom 300 mJ i sa 200 impulsa. Vidi se mali porast sadržaja srebra unutar zone u odnosu na neozračeni deo. Ovo može ukazivati na početak uklanjanja oksidnog sloja sa površine, koji je davao mat izgled površini. Drugi elementi nisu prisutni osim silicijuma u tragovima. S obzirom da je SEM analiza pokazala da je sloj srebra blago oštećen, ovi parametri lasera se ne mogu uzeti kao prag ablacije. Potrebno bi bilo ispitati delovanje manje energije sa većim brojem impulsa.



Slika 12.31 EDX analiza, zona 3 na licu uzorka IGBP 4

U zoni 6 (sl. 12.32), koja je takođe ozračavana sa 200 impulsa, ali sa većom energijom (800 mJ) u odnosu na zonu 3, na kojoj je uočena promena boje površine, EDX analiza je potvrdila prisustvo nečistoća (spektar 5, slika 12.32) koje su uočljive na SEM

snimcima pri uvećanju 100 puta (sl. 12.30). Sa spektra 5 se pored osnovnih elemenata materijala Ag i Cu, vidi prisustvo i N, Na, K i Ca. Pancid je tečni koncentrovani insekticid u čiji sastav ulaze: permetrin ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), tetrametrin ($C_{19}H_{25}NO_4$) i piperonil butoksid ($C_{19}H_{30}O_5$). Prisustvo nečistoća pokazuje da je na određenim delovima uzorka počela reakcija površine pločice sa rastvorom Pancida u kome se nalazila. Ovih elemenata nema u centralnom delu zone 6 (spektar 2, slika 12.32). Primjenjenim parametrima lasera oni su delom uklonjeni.



Slika 12.32 EDX analiza, zona 6 na licu uzorka IGBP 4

EDX analiza u zoni 8 u kojoj je delovano istom energijom a većim brojem impulsa (1200 impulsa) u odnosu na zonu 6, pokazala je da i na ovoj zoni ima neuklonjenih čestica nečistoća (spektar 2, slika 12.33) a da je pri tome oštećen sloj srebra (spektar 1, slika 12.33). Iz OM i SEM analize vidi se da se boja površine značajno promenila, potamnela (zona 8, slika 12.29). Sloj srebra ni u ovom slučaju nije uklonjen iako je delom oštećen (spektar 3, slika 12.33). Termički efekat koji izaziva infracrveno zračenje dovodi do promene boje.

Promena boje se može objasniti na sledeći način: Kada se zagreva *sterling* srebro nastaje promena boje [298]. Prilikom prvog zagrevanja, površina menja boju u sivo-tamnu, ali ovaj sloj se može ukloniti stavljanjem u rastvor sirćetne kiseline, gde metal postaje mat bele boje. Međutim, pri sledećem izlaganju površine topotiti, ona ne prelazi u tamnu boju ponovo, već zadržava svoj mat beli izgled. Ovaj mat izgled postaje izrazitiji što se površina više zagreva. Ukoliko se mali deo površine zatrebe, dovoljno da prođe površinski oksidni sloj, i nakon toga se zagreva, ta mala površina ponovo razvija karakterističnu sivo-tamnu boju. Promena boje će imati visoki sjaj, ali će biti sivo-tamna, u poređenju sa poliranim delom nezagrevanog *sterling* srebra.

Razvijanje oksidnog sloja izazvano je reakcijom do koje dolazi pri visokim temperaturama između kiseonika iz atmosfere i elemenata prisutnih u leguri *sterling* srebra. Stepen ove reakcije zavisi od temperature i od vremena.

Oksidni sloj se ne obrazuje na sobnoj temperaturi.

Sa porastom temperature, kiseonik reaguje sa elementima u leguri. Pri povišenoj temperaturi, oksidi srebra su nestabilni i nema spoljnih promena na srebru, kada je izloženo visokim temperaturama. Sa druge strane, bakar oksidiše odmah i ima dva oksida koji su stabilni na povišenim temperaturama: bakar (II) oksid CuO koji je crn, i bakar (I)

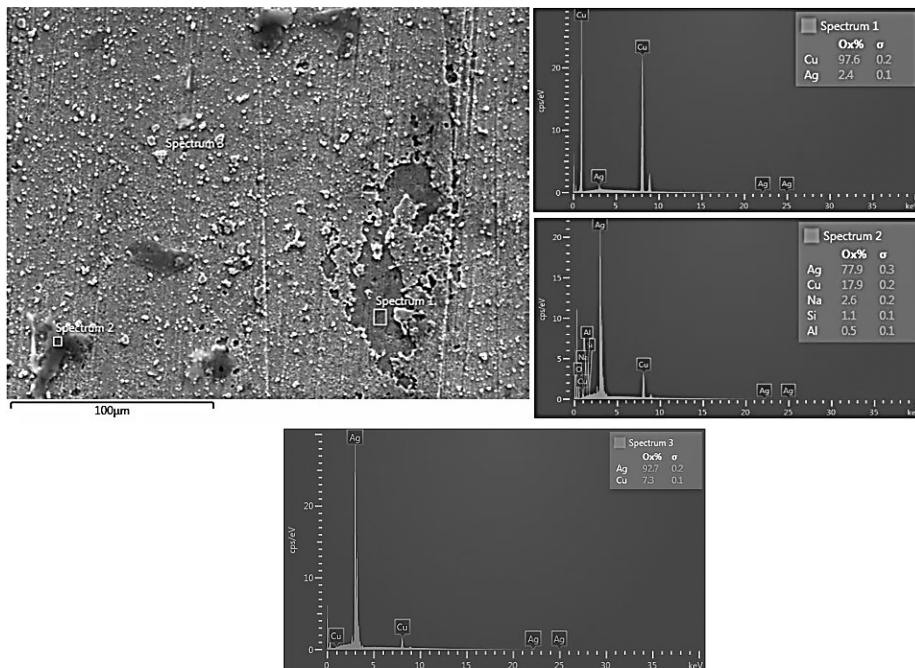
oksid Cu₂O, koji je crvenkast. Promena boje je posledica reakcije kiseonik-bakar. Kombinacija oksida bakra u oksidnom sloju daje mu karakterističnu sivo-tamnu boju.

Srebro ovde ima ulogu nosača kiseonika, donoseći kiseonik u leguru, gde dolazi do reakcije. Srebro ima veliki kapacitet da rastvori kiseonik pri visokim temperaturama. Ovo kretanje kiseonika, poznato je kao difuzija.

Proces difuzije počinje kada srebro na površini legure reaguje sa kiseonikom u atmosferi i gradi srebro-srebro oksid, čvrst rastvor. Koncentracija ovog rastvora zavisi samo od temperature, jer je koncentracija kiseonika u atmosferi konstantna.

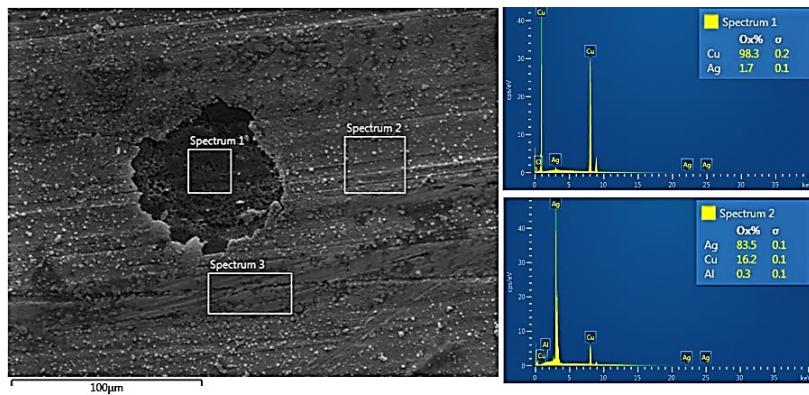
Kako je oksid srebra nestabilan na temperaturi preko 180 °C, jedinjenje odaje kiseonik u unutrašnjost legure, sa ciljem izjednačavanja koncentracije kiseonika u unutrašnjosti legure, sa onom spolja. Sa druge strane, oksid srebra reaguje sa bakrom u leguri i formira stabilan oksid srebra.

Stoga je difuzija kiseonika u *sterling* srebru osnovni mehanizam, usled koga dolazi do promene boje. Stepen prolaska kiseonika zavisi od temperature koja određuje količinu energije i brzinu reakcije [298].

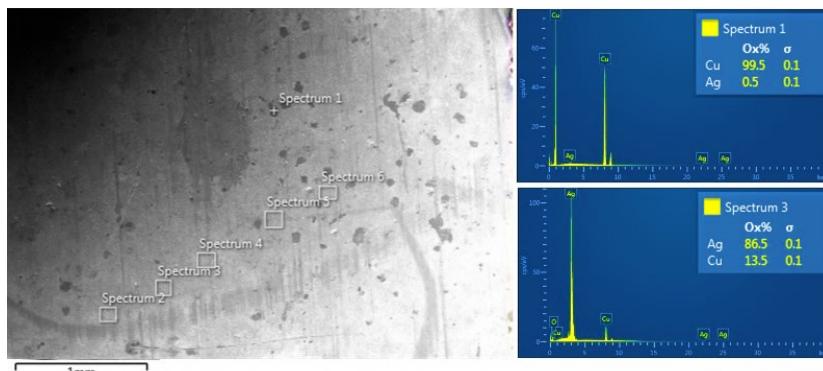


Slika 12.33 EDX analiza, zona 8 na licu uzorka IGBP 4

U zonama na naličju uzorka ozraćenim talasnom dužinom 532 nm (zone 4 i 5, slika 12.34 i slika 12.35) na koje je delovano energijom 375 mJ, uklonjen je oksidni sloj i površina je dobila sjaj, ali je oštećen sloj srebra u vidu otkinutih delića sloja (spektor 1 slika 12.34 i spektor 1 slika 12.35). Kako EDX analiza nije pokazala prisustvo drugih elemenata, dolazi se do zaključka da je povećani sjaj površine posledica smanjenja oksidnog sloja koji je davao mat boju površini. Promena boje nije zapažena, što je verovatno posledica manjeg povećanja toplove usled delovanja vidljive svetlosti. Ne vide se tragovi nečistoća koji su bili prisutni na zonama na licu uzorka.

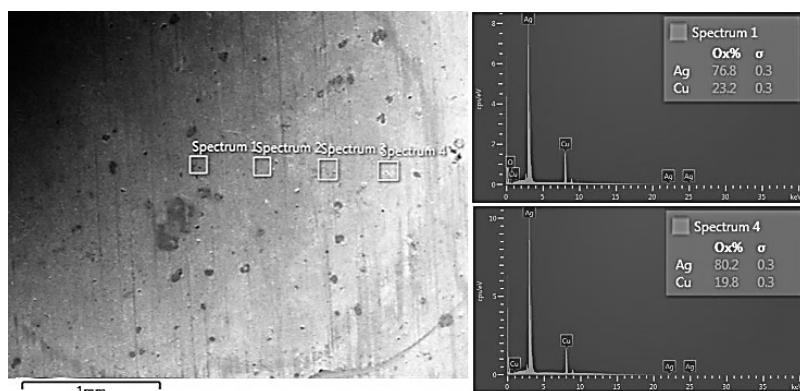


Slika 12.34 EDX analiza, zona 4 na naličju uzorka IGBP 4



Slika 12.35 EDX analiza, zona 5 na naličju uzorka IGBP 4

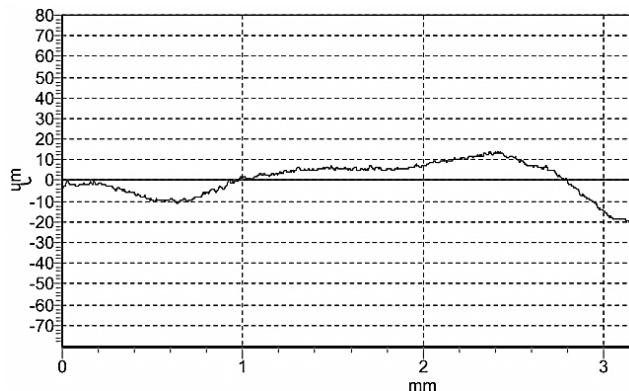
U zoni 10 na naličju uzorka nema prisustva nečistoća (spektar 1 i spektar 4, slika 12.36). Vidi se razlika u udelima srebra i bakra na površini. Ovo može biti i posledica površine koja je obuhvaćena, odnosno, da je u spektru 1 obuhvaćen deo sa koga je uklonjen deo sloja srebra. Kako je SEM analiza pokazala, primenjeni parametri su doveli samo do blagog povećanja sjaja u ovoj zoni.



Slika 12.36 EDX analiza, zona 10 na naličju uzorka IGBP 4

12.3.2.3 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona, profilometrijom

Profilometriju uzorka IGBP 4 je bilo teško realizovati zbog neravne površine uzorka. Uzorak je folija i bio je ispresavijan. Za njegovo ispravljanje bi trebalo sprovesti presovanje, a time bi se narušila postojeća hrapavost i ozračenih zona. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 12.36. Proračuni merenja pokazuju da su : $R_a = 7,5 \mu\text{m}$ i $R_z = 15,5 \mu\text{m}$



Slika 12.37 Profil zone 8 na licu ispitivanog uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4

12.3.2.4 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom merenjem tvrdoće

Merenja mikrotvrdoće Vickersovom metodom na ozračenim i neozračenim površinama, sprovedena su i na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 4. Pri ispitivanju je korišćeno operećenje 0,098 N, igla identatora je bila sa dijamanskim vrhom piramidalnog oblika.

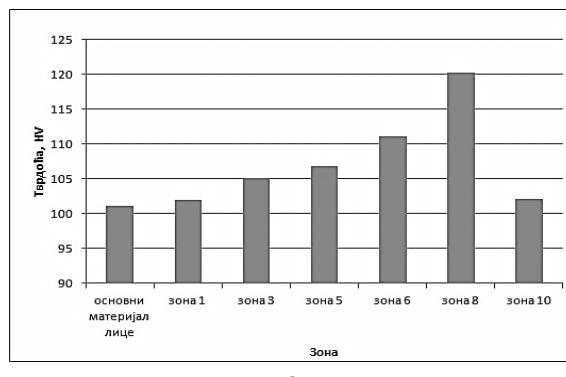
Rezultati merenja predstavljeni su u tabeli 12.9 i na slikama 12.38 i 12.39.

Iz rezultata se vidi da se pri delovanju talasne dužine 1064 nm tvrdoća povećava linearno sa povećanjem energije (zone 1, 3, 5, 6 i 8, tabela 12.9 i slika 12.38). U zoni 6 koja je ozračavana najvećom energijom (800 mJ) i sa 10 impulsa tvrdoća se povećala za 9,8%. Kada je delovano istom energijom i sa većim brojem impulsa tvrdoća se povećala za 18,7% (zona 8, tabela 12.9 i slika 12.38). Pri delovanju manje energije, ali većeg broja impulsa, tvrdoća je ostala konstantna (zona 10, tabela 12.11 i slika 12.38). Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima SEM analize koji ukazuju na morfološke promene u ovim zonama. Kako je opisano kod uzorka IGBP 1, tvrdoća raste usled smanjenja kristalnih zrna.

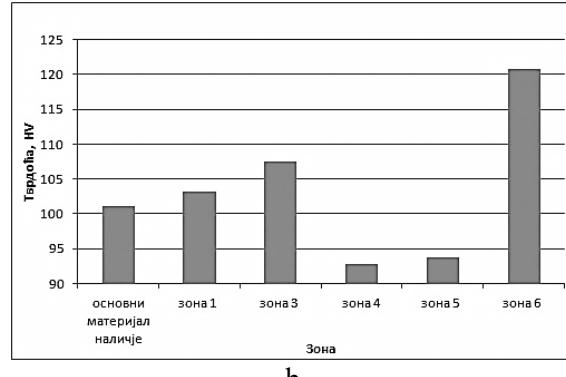
Delovanjem talasne dužine 532 nm tvrdoća se povećala sa porastom energije u zonama 1 i 3 (tabela 12.9 i slika 12.39). U zonama 4 i 5 je manja u odnosu na neozračenu površinu, dok u zoni 6 ima maksimalnu vrednost.

Tabela 12.11 Rezultati merenja mikrotvrdoće uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4

IGBP 4	Tvrdoća, HV
Osnovni material na licu	101,17
zona 1	102,04
zona 3	104,96
zona 5	106,87
zona 6	111,1
zona 8	120,2
zona 10	102,1
Osnovni material na naličju	101,17
zona 1	103,17
zona 3	107,53
zona 4	92,74
zona 5	93,73
zona 6	120,69



a



b

Slika 12.38 Poređenje vrednosti mikrotvrdoće po Vikersu za neozračenu površinu i za zone tretirane laserom na a- licu , b- na naličju uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 4

12.3.2.5 Određivanje praga oštećenja

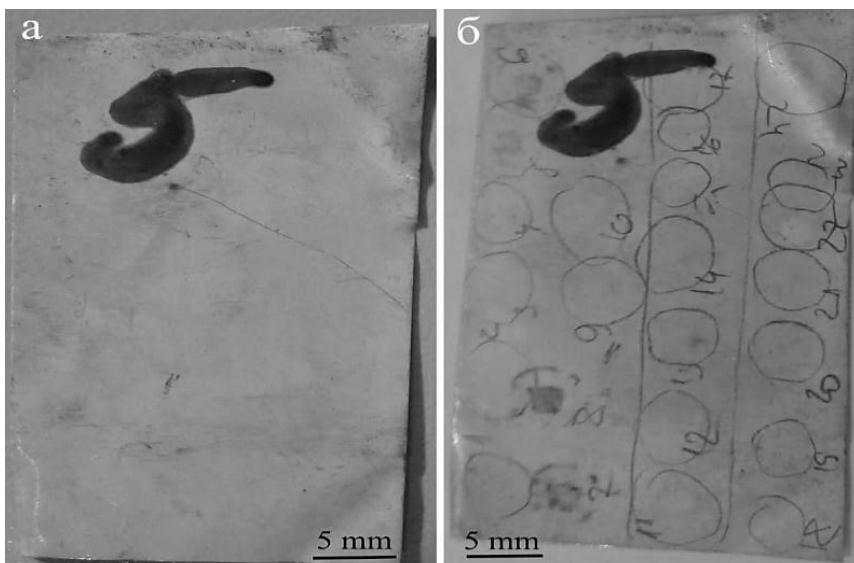
Na uzorku IGBP 4 nema naslaga korozionih proizvoda u meri u kojoj je to bio slučaj kod uzorka IGBP 1. Debljina korozionih produkata je reda nanometra. Pri delovanju talasne dužine 1064 nm i 200 impulsa, oštećen je sloj srebra. Iz toga se zaključuje da je prag oštećenja pri ovim parametrima lasera, za vrednost fluence manju od $9,52 \text{ J/cm}^2$ (zona 3). Na osnovu rezultata koji nisu iz tehničkih razloga ograničenosti prostora predstavljeni, a koji su dobijeni u eksperimentu za zonu 1, na koju je delovano istim parametrima lasera, ali sa fluencom $3,17 \text{ J/cm}^2$, pokazano je, da prag oštećenja nije ispod ove vrednosti, jer sa površine uzorka nisu uklonjeni ni korozioni proizvodi.

Pri delovanju manje talasne dužine (532 nm), oštećenja nastaju pri delovanju najmanje korišćene fluence $3,17 \text{ J/cm}^2$ (zona 1), tako da je prag oštećenja ispod ove vrednosti. Ovi rezultati iz tehničkih razloga ograničenosti prostora nisu predstavljeni u monografiji.

Pri delovanju talasne dužine 355 nm i 200 impulsa, sa fluencem $8,57 \text{ J/cm}^2$, nema oštećenja površine materijala, tako da je fluenca praga oštećenja iznad ove vrednosti.

12.3.3 Uzorak posrebrenе bakarne pločice IGBP 7

Uzorak IG BP 7 je posrebrena bakarna pločica dimenzija $2,5 \times 4,0 \times 0,02 \text{ cm}$, na koju je nanesen sloj srebra debljine $5 \mu\text{m}$ (sl. 12.39). Pločica nije bila izlagana specifičnoj korozionoj sredini. Eksperimentalni uslovi ozračavanja uzorka posrebrenе bakarne pločice IGBP 7 Nd:YAG I, laserom, predstavljeni su u tabeli 12.12.



Slika 12.39 Ispitivani uzorak posrebrenе bakarne pločice IGBP 7, a-pre ozračavanja i b- posle označavanja

Tabela 12.12 Eksperimentalni uslovi ozračavanja uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 7

Talasna dužina, nm	zona	Energija, mJ	Vreme ozračavanja, 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

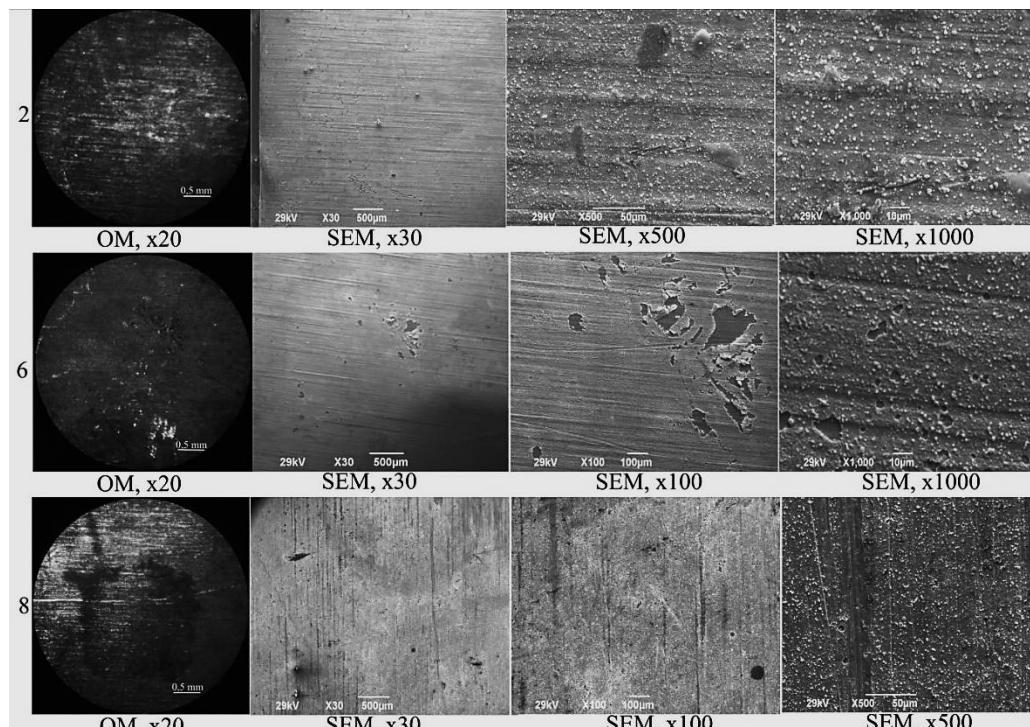
12.3.3.1 OM i SEM analiza

Rezultati OM i SEM analiza zona koje su ozračavane snopom talasne dužine 1064 nm, na uzorku IGBP 7, predstavljeni su na slici 12.40. Na zoni 2 koja je ozračavana energijom 200 mJ i sa 200 impulsa, nema vidljivih tragova ozračavanja površine. Na SEM snimku ove zone (sl. 12.40), sa uvećanjem 500 puta, vidi se prisustvo zaostalih nečistoća. Nema oštećenja sloja srebra.

U zoni 6, koja je ozračavana većom energijom u odnosu na zonu 2 (800 mJ), i sa 200 impulsa vidljiva su oštećenja sloja srebra, u vidu otkidanja malih delova. Oštećenja se javljaju i pri istoj energiji, sa delovanjem većeg broja impulsa (zona 8, slika 12.40), ali su u ovom slučaju ona manje površine. Ova nelogična pojava bi se mogla objasniti manjom debljinom sloja srebra na površini uzorka u okolini zone 6, u odnosu na zonu 8, ili prethodno nastalim oštećenjima u ovoj oblasti, koja su usled delovanja lasera samo povećana. U zoni 8 vidi se promena boje površine nakon delovanja laserskog snopa. Ova pojava se može protumačiti na isti način kao kod zone 4 na naličju uzorka IGBP 1 i zone

8 licu uzorka IGBP 4, odnosno, kao posledica termičkog efekta koji izaziva infracrveno zračenje na površini uzorka, pri kome, usled oksidacije, dolazi do promene boje.

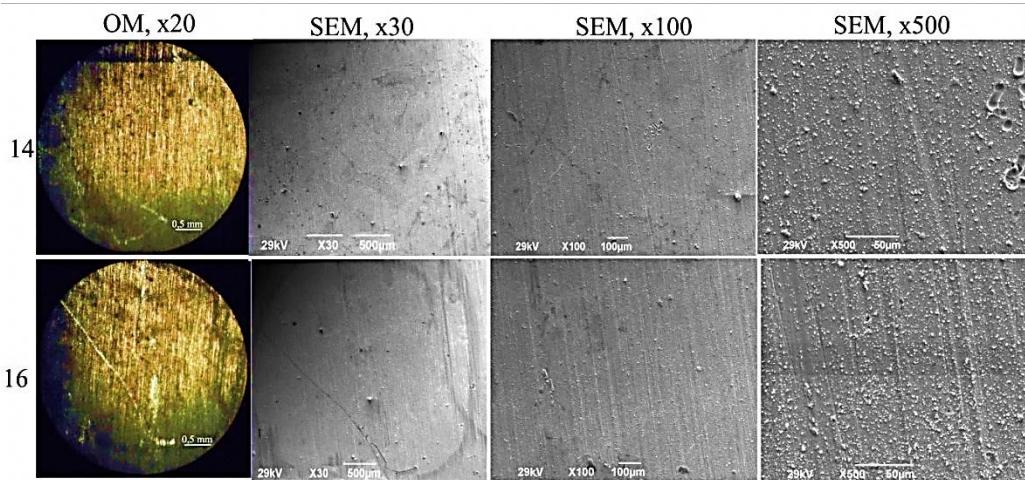
Na zoni 10 (sl. 12.40) ozračenoj manjom energijom (200 mJ) a većim brojem impulsa (1200 impulsa), nema vidljivih promena na površni.



Slika 12.40 OM i SEM snimci zona na licu uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 7 nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom

Na zonama 14, 16 i 17, koje su ozračavane talasnom dužinom 532 nm (sl. 12.41) nisu vidljive promene na površini uzorka. Nema promena ni pri povećanju broja impulsa (zona 16 u odnosu na zonu 14, slika 12.41). Za razliku od zona 14 i 16, na licu uzorka IGBP 1 (sl. 12.18) i 4 i 5, na naličju uzorka IGBP 4 (sl. 12.30), koje su ozračavane istim parametrima snopa i kod kojih je pri delovanju ovih parametara uklonjen korozioni sloj i oštećen sloj srebra, u ovom slučaju na površini uzorka nema nikakve morfološke promene.

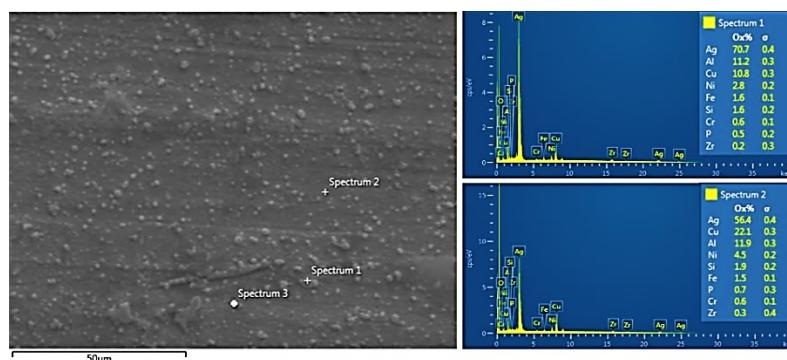
Zona 22 je ozračavana talasnom dužinom 355 nm, energijom 250 mJ i sa 1200 impulsa. Na njoj se vide oštećenja sloja srebra u vidu otkinutih delova (sl. 12.41). Ova zona je ozračavana istim parametrima lasera kao i zona 1, na naličju uzorka IGBP 1 (sl. 12.19) i zona 12 na naličju uzorka IGBP 4 (sl. 12.30). Na zoni 1 uzorka IGBP 1 nastale su promene u vidu otapanja korozionih naslaga, dok na zoni 12 na uzorku IGBP 4 nema promena na površini. U ovoj zoni (zona 22, slika 12.41), vidljiva je promena boje površine u belu. Ovo beljenje je posledica isparavanja materijala sa površine [293].



Slika 12.41 OM i SEM snimci zona na naličju uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 7 nakon ozračavanja Nd:YAG I laserom

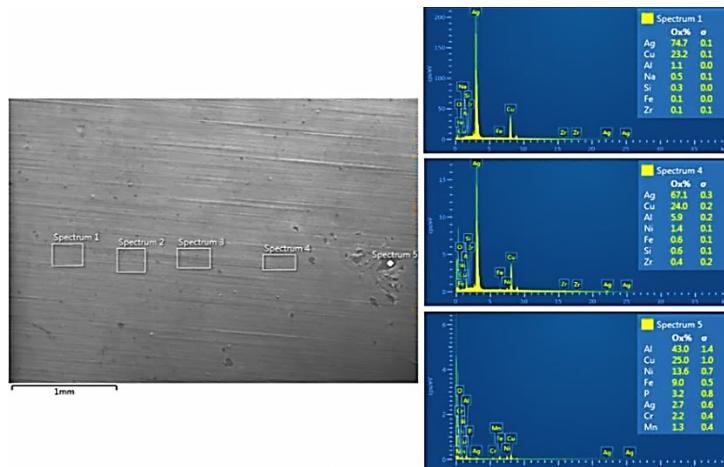
12.3.3.2 Ispitivanje mikrohemijjskih promena EDX analizom

EDX analizom u zoni 2 (sl. 12.42) zabeleženo je prisustvo nekoliko elemenata (Al, Ni, Fe, Si, Cr, P, Zr) koji potiču od mehaničkih nečistoća na površini uzorka s obzirom na to da uzorak nije izlagan specifičnoj korozionoj sredini. SEM analiza je pokazala da su u ovoj zoni prisutni tragovi nečistoća i da nema oštećenja sloja srebra (sl. 12.42).

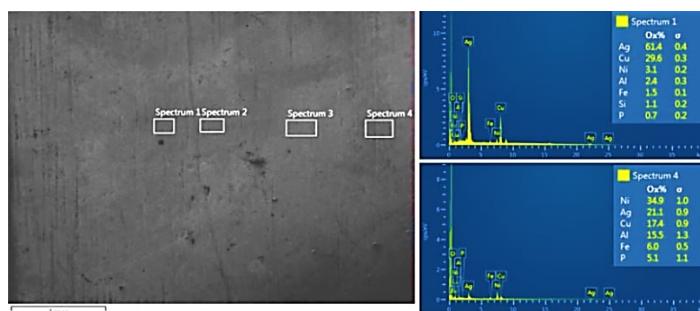


Slika 12.42 EDX analiza zona 2 na licu uzorka IGBP 7

EDX analiza u zoni 6 (spektar 1 i 4, slika 12.43) i zoni 8 (spektar 1, slika 12.44) takođe pokazuje prisustvo elemenata kao što su Na, Al, Ni, Fe, Si, Cr, P, Zr. Iako je oštećen sloj srebra na obe zone nisu uklonjeni tragovi nečistoća. S obzorom na to da i spektar 5 u zoni 6 (sl. 12.43) pokazuje prisustvo svih ovih elemenata, a imajući u vidu da bi nakon delovanja lasera ispitivana površina, koju obuhvata spektar 5, trebalo da bude čist bakar, pretpostavlja se da su sve nečistoće koje se vide na uzorku IGBP 7 (u zoni 2, 6 i 8) nastale nakon sprovedenog eksperimenta.

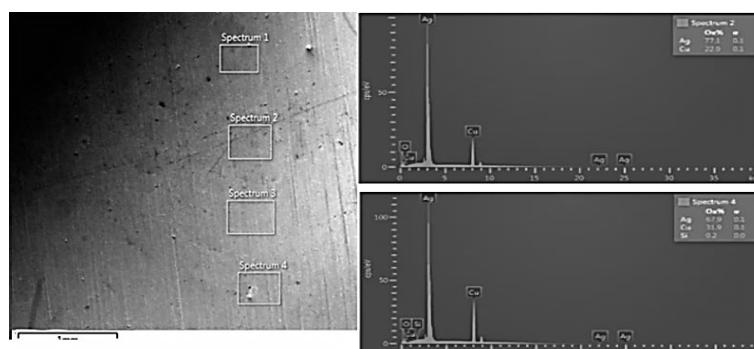


Slika 12.43 EDX analiza zona 6 na licu uzorka IGBP 7



Slika 12.44 EDX analiza zona 8 na licu uzorka IGBP 7

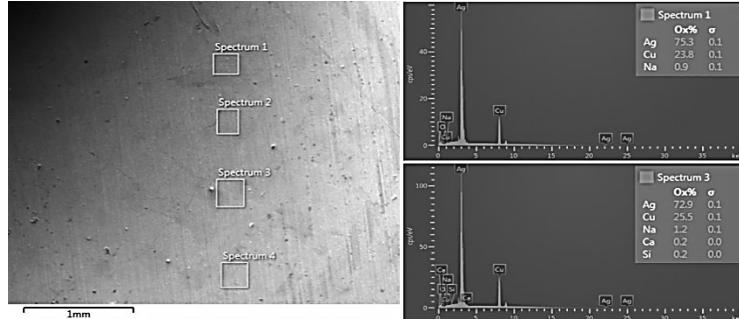
Na zoni 10 (sl. 12.45), ozračenoj manjom energijom (200 mJ), a većim brojem impulsa (1200 impulsa), nema vidljivih morfoloških promena na površni. Nisu vidljiva ni oštećenja sloja srebra. Poređenjem spektra 2 (sl. 12.45) koji je snimljen bliže centru zone u odnosu na spektar 4 (sl. 12.45) vidi se da je sadržaj srebra manji na periferiji zone.



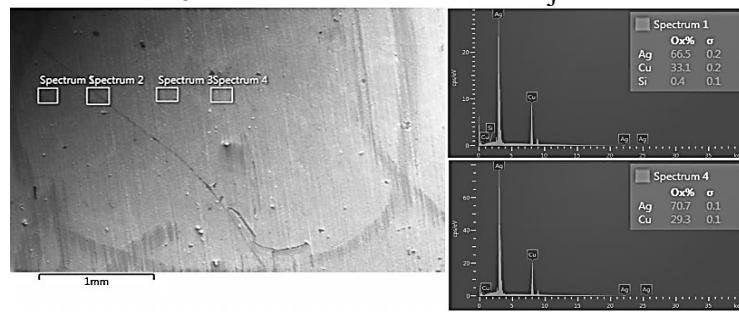
Slika 12.45 EDX analiza zona 10 na licu uzorka IGBP 7

EDX analiza u zonama 14, 16 i 17, koje su predstavljene na slikama 12.46-12.48 respektivno, koje su ozračavane talasnom dužinom 532 nm, ukazuje na prisustvo

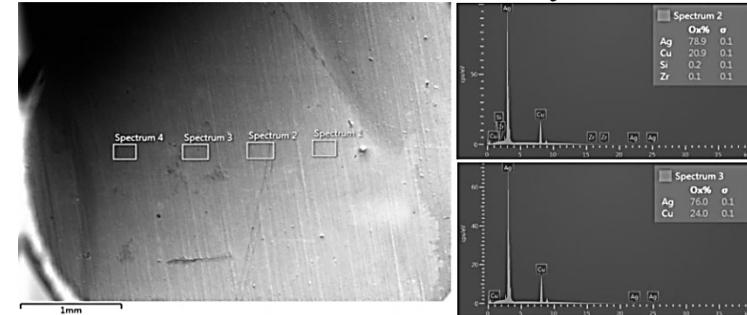
elemenata koji potiču od nečistoća na površini uzorka. Ovde su prisutni elementi Na, Ca, Si i Zr u malom procentu. U zoni 14 pri poređenju spektara 1 i 3 (sl. 12.46) se vidi da je u centru zone (spektar 1) veći ideo srebra nego u zoni 3, koja je na periferiji zone. Do istog zaključka se dolazi kada se uporede spektar 1 i spektar 4 na zoni 16 i spektar 3 i spektar 2 na zoni 17.



Slika 12.46 EDX analiza zona 14 na naličju uzorka IGBP 7

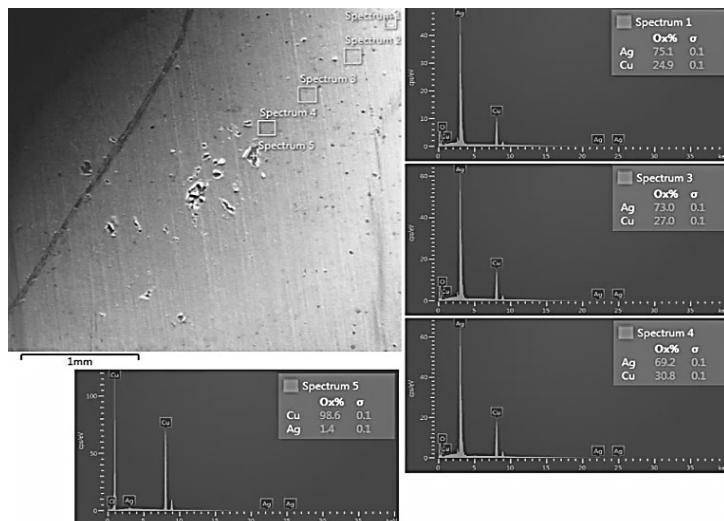


Slika 12.47 EDX analiza zona 16 na naličju uzorka IGBP 7



Slika 12.48 EDX analiza zona 17 na naličju uzorka IGBP 7

EDX analiza zone 22 (sl. 12.49) pokazala je da u ovoj zoni nema elemenata nečistoća koji su prisutni u prethodno ispitivanim zonama na ovom uzorku. Poređenjem spektara 1, 3 i 4 (sl. 12.49), vidi se da sadržaj srebra u zoni opada od periferije ka centru zone. Vizuelnom analizom fotografije uzorka (sl. 12.16) i OM analizom, ustanovljeno je, da je boja jedino u ovoj zoni, u odnosu na sve ostale zone na uzorku, promenjena u belu. Dakle, ovo smanjenje sadržaja srebra prema centru zone moglo bi se protumačiti kao isparavanje sloja srebra.



Slika 12.49 EDX analiza zona 22 na naličju uzorka IGBP 7

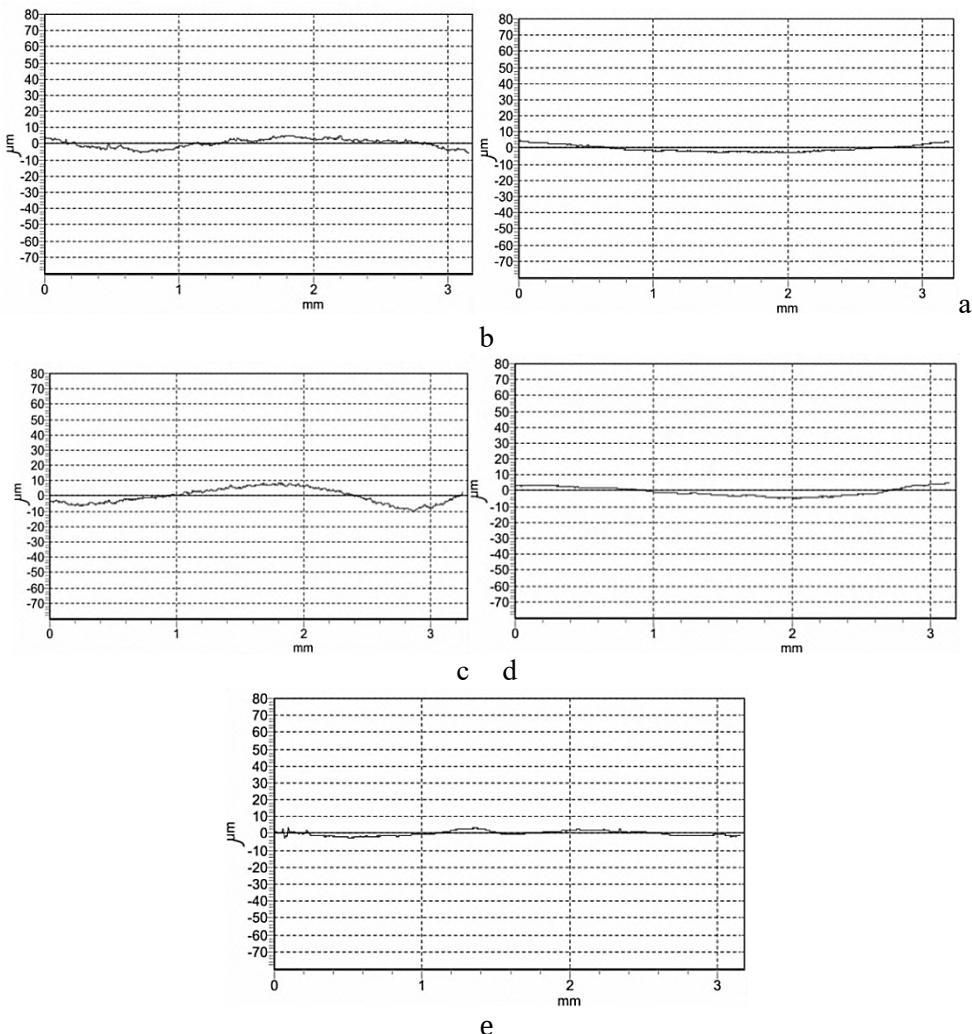
12.3.3.3 Određivanje geometrijskih parametara modifikacija ozračenih zona profilometrijom

Analizom rezultata merenja hrapavosi na ozračenim zonama, koji su predstavljeni na slikama 12.50 i 12.51, kao i u tabeli 12.11, zaključuje se da se hrapavost površine menja nakon delovanju laserskog snopa.

Pri delovanju snopa sa $\lambda=1064$ nm, energijom 800 mJ, i sa povećanjem broja impulsa, što je predstavljeno kroz zone 6, 7 i 8 (sl. 12.50, slika 12.51 i tabela 7.13) hrapavost prvo raste, zatim opada i onda ponovo raste. Vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra su za ove zone: 2,644, 1,948 i 4,431 μm respektivno, a vrednosti srednje visine neravnina su 7,44; 3,672 i 10,59 μm respektivno.

Prema [299] pri zagrevanju srebrnog filma nanesenog na osnovu od stakla, menja se hrapavost površine. Kada temperatura raste na 200 i 250 °C, raste i veličina zrna, čime se povećava i hrapavost. Na 250 °C film srebra ima maksimalnu veličinu zrna i hrapavost. Kako se dalje povećava temperatura na 300, 350 i 400 °C, veličina zrna, kao i hrapavost, prvo naglo opadaju, a onda polako rastu. Kada se temperatura poveća na 350°C na površini se obrazuju oksidi, pri nižoj temperaturi nema oksida. Rast zrna je izazvan nagomilavanjem i kristalizacijom. Oksidi na zrnima obrazuju izolovanu oblast između zrna srebra. Povećanjem hrapavosti površine tokom zagrevanja povećava se i optičko rasejavanje sa površine i smanjuje se optička reflekcija.

Takođe su i Rakočević i njegovi saradnici [300] pokazali da sa porastom veličine zrna raste hrapavost površine srebrnog filma.

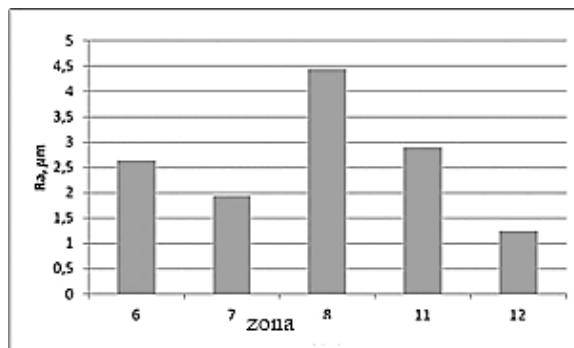


Slika 7.50 Profili zona a-6, b-7, c-8, d-11 i e- 12 ispitivanog uzorka IGBP 7

Tabela 12.13 Ra i Rz na zonama ozračenim Nd:YAG I laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 7.

Zona	Ra, μm	Rz, μm
6	2,644	7,44
7	1,948	3,672
8	4,431	10,59
11	2,889	5,295
12	1,244	4,007

U zonama 11 i 12 koje su ozračavane talasnom dužinom 532 nm, istim brojem impulsa (200 impulsa), a različitom energijom laserskog snopa, hrapavost se smanjuje sa povećanjem energije (sl. 12.50, slika 12.51 i tabela 12.11).



Slika 12.51 Poredenje vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila Ra neozračene površine i zona tretiranih laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 7

12.3.3.4 Karakterizacija mikromehaničkih promena u zonama delovanja laserom merenjem tvrdoće

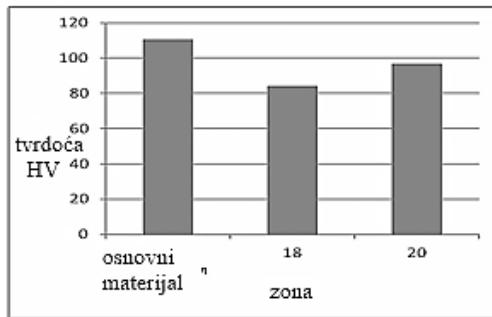
Merenja mikrotvrdoće Vickersovom metodom, na ozračenim i neozračenim površinama uzorka, sprovedena su i na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 7. Pri ispitivanju je korišćeno operećenje 0,098 N, igla identatora sa dijamanskim vrhom piramidalnog oblika. Rezultati merenja predstavljeni su u tabeli 12.14 i na slici 12.52.

Analizirane su zone 18 i 20 koje su ozračavane talasnom dužinom 355 nm, delovanjem 200 impulsa, a različitim energijama (100 i 250 mJ respektivno). Iz rezultata se vidi, da je mikrotvrdoća u ozračenim zonama manja u odnosu na mikrotvrdoću neozračene površine. U zoni 18 mikrotvrdoća se smanjila za oko 24%, dok je u zoni 20, u odnosu na neozračeni deo, mikrotvrdoća manja za oko 12,5%. Smanjenje mikrotvrdoće u ovim zonama se može pripisati povećanju kristaliničnosti koja je sklonija hraptavosti, što dovodi do smanjenja kristalne gustine i manje tvrdoće. [284,295]

Tabela 12.14 Rezultati merenja mikrotvrdoće uzorka posrebrene bakarne pločice IGBP 7

Zona	Tvrdoća, HV
Osnovni materijal	110,5
18	84,23
20	96,73

Kada se uporede tvrdoće uzoraka IGBP 1, IGBP 4 i IGBP 7, dolazi se do zaključka da, površine uzoraka IGBP 1 i IGBP 4, koje su bile pod uticajem korozione sredine, imaju manju tvrdoću u odnosu na površinu uzorka IGBP 7, koja nije izlagana korozionoj sredini i to tako da je kod uzorka IGBP 1, kod kojeg su korozioni proizvodi nastali pod uticajem rastvora NaCl, tvrdoća najmanja.



Slika 12.52 Poređenje vrednosti mikrotvrdoće po Vikersu, neozračene površine i zona tretiranih laserom na uzorku posrebrene bakarne pločice IGBP 7

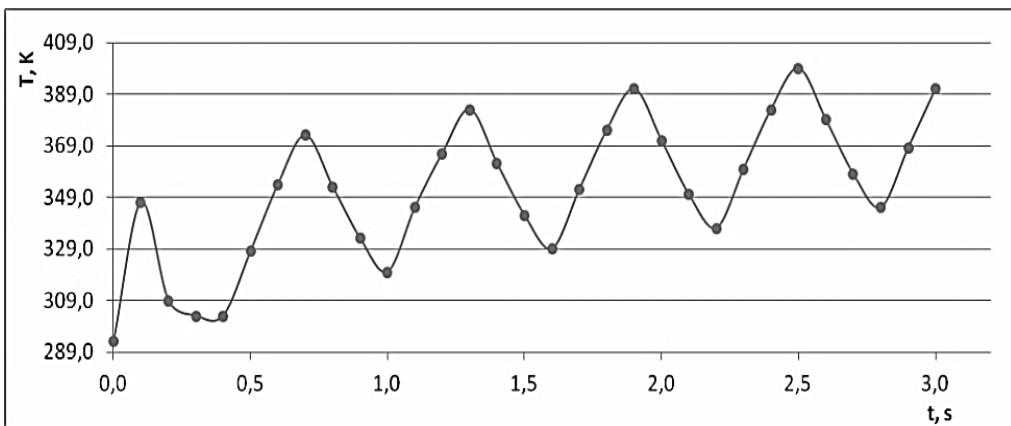
Pri delovanju talasne dužine 1064 nm, tvrdoća je porasla i u zoni 7 na licu uzorka IGBP 1 (tabela 12.8) i u zoni 6, na licu uzorka IGBP 4 (tabela 12.9), koje su ozračavane istim parametrima lasera (energijom 800 mJ i sa 200 impulsima). Poređenjem zone 14 na licu uzorka IGBP 1 (tabela 12.7) i zone 4 na naličju uzorka IGBP 4 (tabela 12.9), koje su ozračavane talasnom dužinom 532 nm, energijom 375 mJ i sa 200 impulsima, vidi se da je i ovde isti način u promeni tvrdoće, odnosno, u oba slučaja dolazi do smanjenja tvrdoće nakon delovanja lasera na površinu. Takođe, tvrdoća se smanjuje i u zoni 19 na licu uzorka IGBP 1 (tabela 12.7) i u zoni 20, na uzorku IGBP 7 (tabela 12.11), koji su ozračavani talasnom dužinom 355 nm, energijom 200 mJ i sa 200 impulsima.

Sa druge strane, dok se kod zone 2, na naličju uzorka IGBP 1 (tabela 12.7), tvrdoća smanjila u odnosu na neozračeni deo površine (za oko 8,5%), kod zone 6 na naličju uzorka IGBP 4 (tabela 12.9), koja je ozračavana istim parametrima (talasna dužina 532 nm, energija 200 mJ i sa 1200 impulsima), tvrdoća je porasla za oko 19,3% u odnosu na neozračenu površinu.

12.3.3.5 Numerička simulacija širenja toplove indukovane laserom

Numerička simulacija širenja toplove indukovane laserom, sprovedena je za uzorak posrebrene bakarne pločice debljine 0,5 mm, sa prevlakom od srebra debljine 0,005 mm. Numerički rezultati raspodele temperature u vremenu u tački u kojoj se postiže maksimalna temperatura tokom ozračavanja uzorka, predstavljen je na slici 12.53.

Na slici 12.54 je data raspodela temperature na modelu ove pločice, za trenutak postizanja maksimalne temperare, kada je ona ozračavana laserskim snopom talasne dužine 1064 nm, energijom 750 mJ, u vremenskom periodu 3 s, dužina pulsa 8 ns i frekvencija 15 Hz. Prema rezultatima numeričke simulacije, maksimalna temperatura koja se postiže je 401 K.



Slika 12.53 Vremenska kriva dobijena numeričkim simulacijama na uzorku posrebrene bakarne pločice

12.3.6 Termografsko određivanje zone širenja toplote indukovane laserom

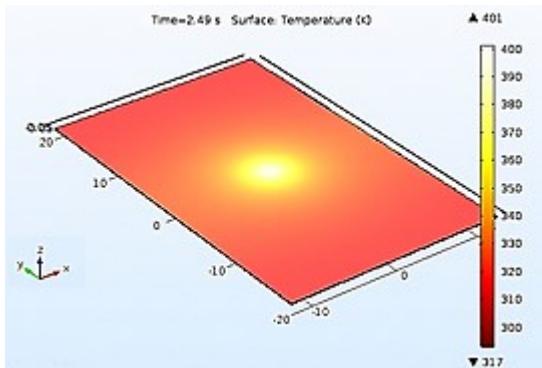
Analiza termografskom metodom sprovedena je na uzorku posrebrene bakarne pločice debljine bakra 0,5 mm i debljine srebrnog sloja 0,005mm IC kamerom FLIR E40. Uslovi snimanja i parametri kamere su prilikom eksperimenta bili isti kako je opisano kod ispitivanja pločice od mesinga.

Radi dobijanja numeričkih vrednosti za temperaturu u pojedinim tačkama termograma, dobijeni snimci obrađeni su u softveru FLIR ResearchIR. Snimak raspodele temperature u trenutku postizanja maksimalne temperature i grafički prikaz dobijen pomoću izvezenih podataka, predstavljeni su na slici 12.55. Maksimalna postignuta temperatura je 305,2 K. Temperatura ravnomerno opada od centra ozračene zone ka periferiji. Na rubovima uzorka temperatura je iznosila oko 296 K.

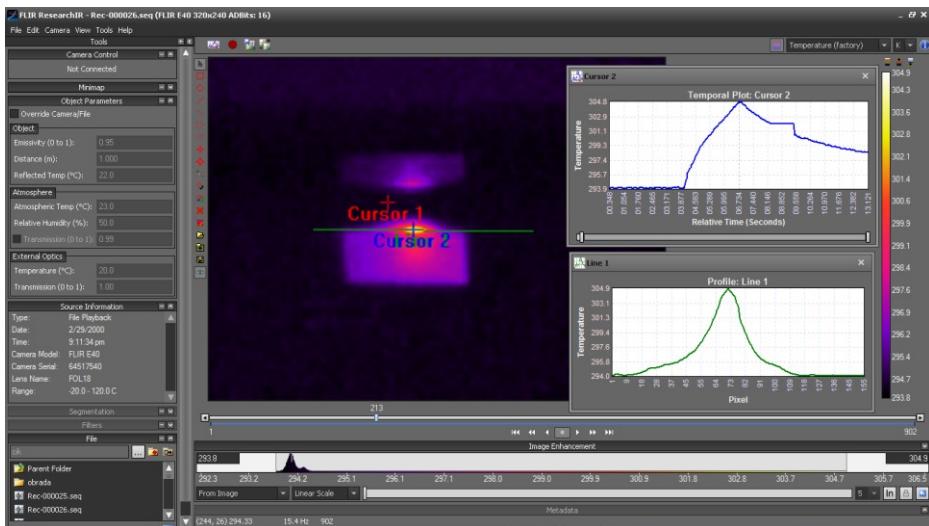
Pomoću alatke *temporal plot*, dobijena je vremenska raspodela temperature u tački gde se postiže maksimalna temperatura na uzorku. Ova raspodela predstavljena je na slici 12.56.

Temperatura postepeno raste sa svakim impulsom do maksimalne vrednosti koju postiže sa poslednjim impulsom.

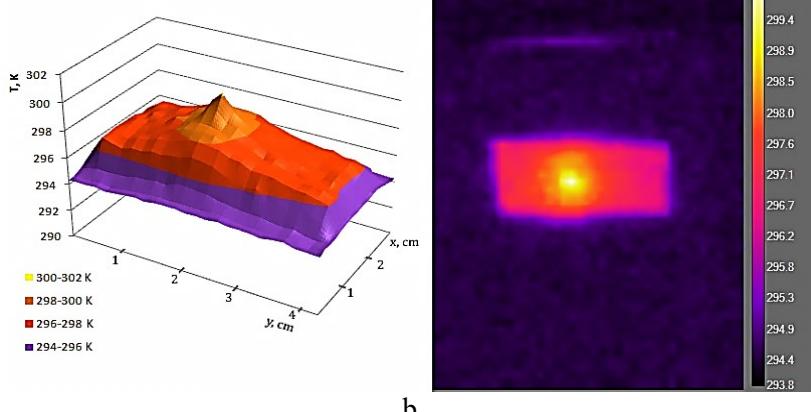
Razlike koje se javljaju u vrednosti maksimalne temperature dobijene numeričkom simulacijom i eksperimentalnim određivanjem, mogu biti rezultat više uticaja. Pre svega, to je nedostatak sinhronizacije, što dovodi do snimanja niže temperature, kada snimak kamere kasni ili ide ispred impulsa, zatim neadekvatno izabrani početni i granični uslovi, korak iteracije u simulaciji, promena optomehaničkih i toplotnih karakteristika uzorka tokom delovanja laserom i drugo.



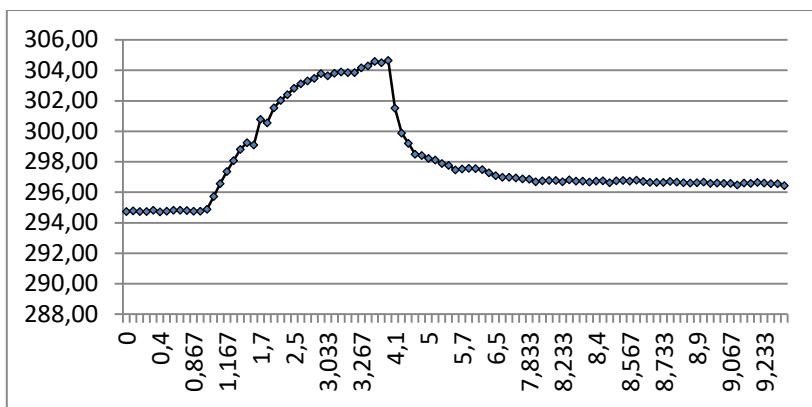
Slika 12.54 Uzorak posrebrene bakarne pločice: numerička raspodela temperature (program COMSOL) u trenutku postizanja maksimalne temperature



a



Slika 12.55 Uzorak IGBP 7: a- slika radne površine za Researcher IR i b-snimak termovizijskom kamerom, raspodele temperature na uzorku u trenutku postizanja T_{\max} .



Slika 12.56 Vremenska kriva dobijena termografskim ispitivanjima na uzorku IGBP 7

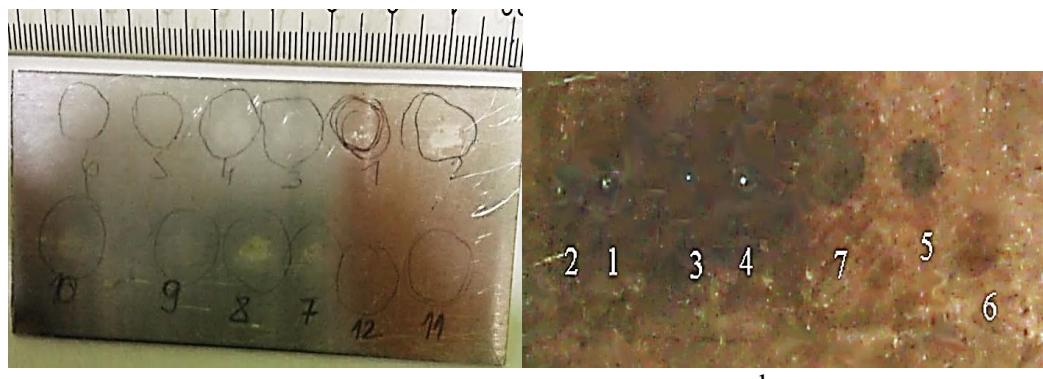
12.3.3.7 Određivanje praga oštećenja

Uzorak IGBP 7 nije izlagan korozionoj atmosferi. Iz rezultata eksperimenta se vidi, da je pag oštećenja za čišćenje talasnom dužinom 1064 nm i sa 200 impulsa u oblasti vrednosti fluence između $6,35 \text{ J/cm}^2$ i $25,4 \text{ J/cm}^2$.

Pri delovanju talasne dužine 532 nm i 200 impulsa, prag oštećenja je veći od $11,9 \text{ J/cm}^2$ (zona 14). Pri delovanju talasnom dužinom 355 nm i 1200 impulsa, prag oštećenja je manji od $7,9 \text{ J/cm}^2$.

12.4 Aluminijum

Aluminijum i aluminijumske legure su metali koji se veoma često čiste laserom od naslaga oksida ili hidroksida, posebno kao priprema za lasersko zavarivanje [81,173, 271,301,302]. Najčešće korišćeni laseri su Nd:YAG i CO₂.



Slika 12.57 Izgled površine uzorka Al sa zonama tretiranim a-Nd:YAG i b-rubinskim laserom

Za čišćenje i obradu aluminijuma (zavarivanje, bušenje), koriste se laseri velike snage, jer je visoki koeficijent refleksije laserskog zračenja u oblasti vidljivog i infracrvenog dela spektra. Eksperimentalna istraživanja čiji su rezultati prikazani u ovoj monografiji je obuhvatila primenu Nd:YAG i rubinskog lasera. Na slici 12.57a je fotografija uzorka aluminijumske legure sa zonama koji su čišćeni Nd:YAG laserom. Na površini uzorka je bio oksidacioni sloj, koji je uklanjan laserom.

U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podaci o primeni rubinskog lasera u čišćenju i obradi aluminijuma i njegovih legura. U naučnoistraživačkim laboratorijama, u industriji, umetnosti i u drugim sferama, moguće je da različiti predmeti i proizvodi od aluminijuma (na primer ogledala) budu izloženi zračenju rubinskog lasera. Zbog toga je od interesa ispitati promene koje nastaju na površinama ozračenim laserskim snopom talasne dužine $\lambda=694.3\text{nm}$.

Rubinski laser korišćen u eksperimentu radio je u TEM_{00} modu, u režimu Q prekidanja. Žižna daljina sočiva za fokusiranja laserske svetlosti je bila $f = 0,1 \text{ m}$. Ispitivani uzorak aluminijuma je bio postavljen na specijalnom nosaču, pod pravim uglom u odnosu na snop lasera. Promenom udaljenosti površine uzorka u odnosu na sočivo, menjala se gustina energije kojom se delovalo [303].

Na slici 12.57b je prikazana površina uzorka od aluminijuma nakon delovanja rubinskim laserom i nanošenja tankog filma od zlata za potrebe mikroskopskih ispitivanja.

U tabeli 12.15 su prikazani parametri laserskog snopa i zona interakcije za ispitivane uzorce aluminijuma. Delovanje Nd:YAG laserom u zonama 7-12 je ponovljeno sa istim parametrima kao u zonama 1-6, sa razlikom što je površina bila premazana zaštitnim slojem nakon ozračavanja, kako bi se dodatno ispitala otpornost na koroziju. Laser je radio sa frekvencijom od 20 Hz.

12.4.1 SEM analiza

Rezultati delovanja laserske svetlosti na uzorak aluminijumske pločice ispitani su na JEOL JSM-5510LV skenirajućem elektronском mikroskopu (SEM), povezanom sa INCA350 EDX jedinicom. Za ubrzanje elektrona je izabran napon od 20 kV. EDX opremom izvršena je hemijska analiza sastava zone čišćenja i taloga, odnosno, površina predmeta pokrivenih sedimentom organskog porekla.

Tabela 12.15 Parametri laserskog snopa za zone tretirane laserom

Parametri laserskog snopa	Rubinski laser ($\lambda=694.3\text{nm}$)						
	1	2	3	4	5	6	7
D_E, cm	0,15	0,2	0,06	0,06	0,25	0,3	0,35
E, J	0,9	0,8	1,0	1,1	0,9	0,9	0,9
$\Phi_w = P/S, \text{MW/cm}^2$	1700	850	11967	12967	611	423	240
$\Phi = E/S, \text{J/cm}^2$	34	17	239	259	12	8,64	4,8
	Nd:YAG laser						
	1	2	3	4	5	6	
λ	1064	1064	532	532	355	355	
D_E, cm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
E, J	0,75	0,75	0,375	0,375	0,250	0,250	
T, s	5	25	5	25	5	25	
Broj impulsa	100	500	100	500	100	500	
$\Phi = E/S, \text{J/cm}^2$	3,82	3,82	1,91	1,91	1,27	1,27	

Površine interakcije pre analize su prevučene jonskim postupkom tankim slojem zlata, debljine 20 nm i gustine $19,32 \cdot 10^{-3} \text{kg/m}^3$, s ciljem povećanja elektroprovodljivosti, odnosno, postizanja kvalitetnije slike strukture.

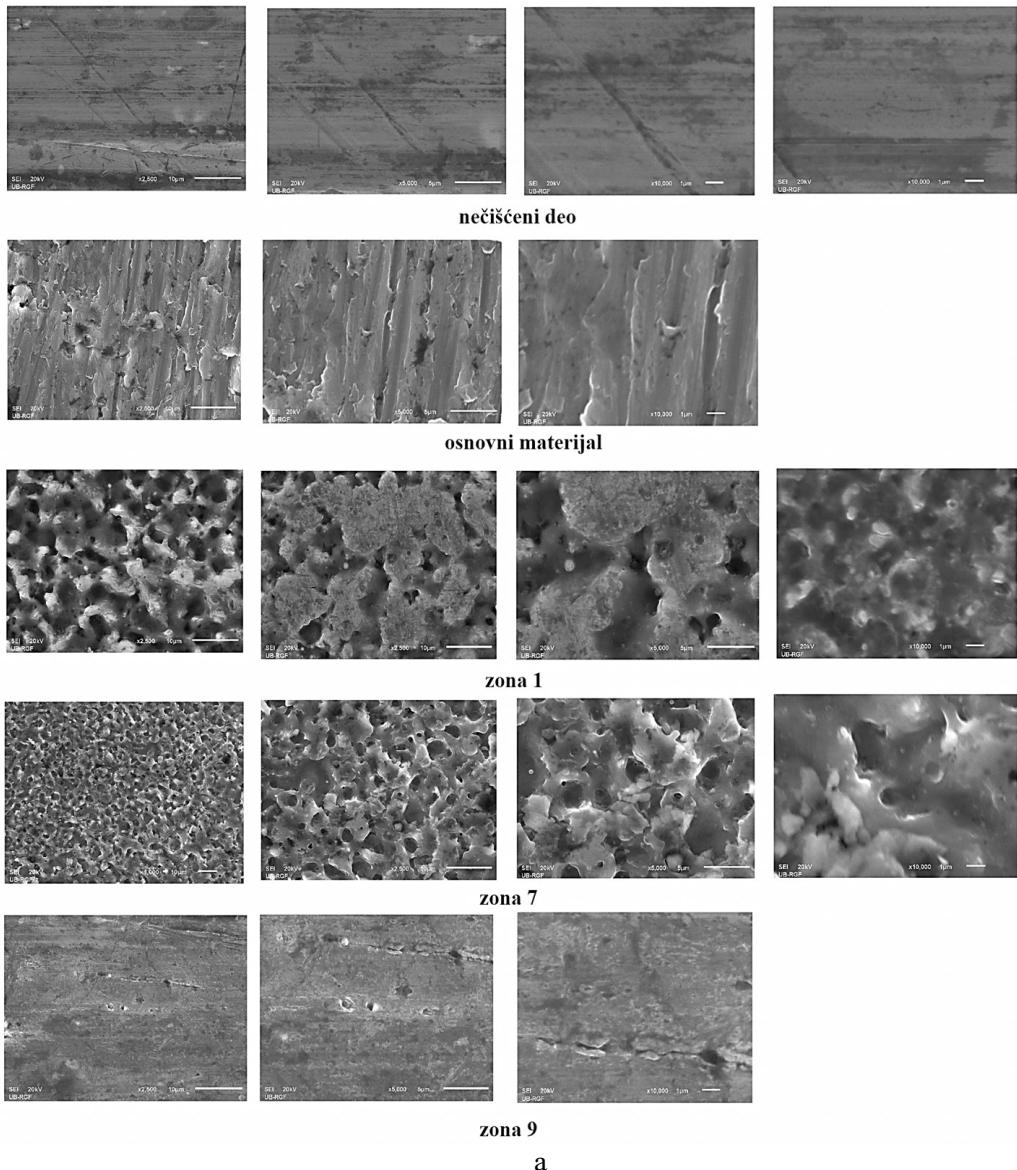
Makroskopska (vizuelna) analiza ispitivanih metalnih uzoraka (sl. 12.58) pokazuje da su primenjene gustine energije laserske svetlosti tokom interakcije izazvale manje ili veće promene na površini.

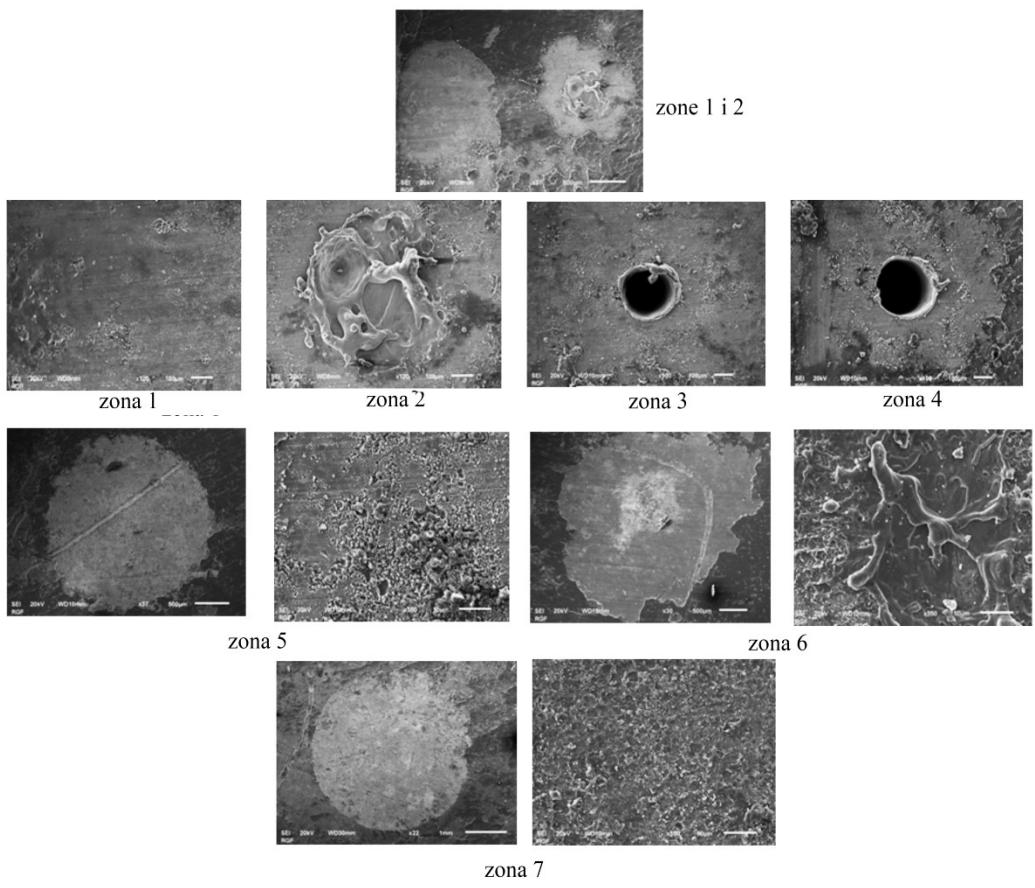
Površina Al pločice je tretirana sa snažnim snopom rubinskog lasera. Oštećenja površine se pojavljuju za fluence iznad 200 MW/cm^2 , odnosno javlja se topljenje površinskog sloja. Značajnija oštećenja se javljaju za fluence već iznad 400 MW/cm^2 (zona 6, sl.12.58, tab.12.15). U ovoj zoni značajna količina rastopljenog materijala se razlila i ponovo očvrsnula u zoni topljenja. U zonama 3 i 4 laserski snop pravi krater pravilnog oblika, jer su fluence reda veličine 11 i 12 GW/cm^2 , respektivno. Uočava se pojava oboda na ivicama kratera, kao posledica preraspodele aluminijuma u tečnoj fazi, usled eksplozivnog ključanja na većim vrednostima gustine energije laserskog zračenja.

Ako se uzme u obzir da je koeficijent refleksije Al za talasnu dužinu zračenja rubinskog lasera $R \approx 90\%$ [304], samo deseti deo energije se absorbuje u pločici, ako nije formirana plazma, a ako se pojavi plazma, onda energija koja dođe do površine je manja za deo koji apsorbuje plazma i iznosi 20% od izlazne snage lasera. Imajući ove podatke u vidu, od izlazne snage lasera (primer 1 J ili 33 MW) do površine tretirane zone, stigne samo oko 0,02 J ili 0,66 MW. Energija koja se apsorbuje u tretiranoj zoni, Φ_a je prikazana u tabeli 12.13. Centralni deo zone je zbog Gausove raspodele energije unutar snopa kritičan, što ukazuje na činjenicu da treba koristiti lasersku svetlost sa gustom energije ispod 5 J/cm^2 .

Aluminijum je poznat kao materijal koji ima izrazito visok koeficijent refleksije elektromagnetskog zračenja i u drugom delu vidljivog dela spektra, primer za $\lambda=594,3 \text{ nm}$,

je preko $R=91\%$, skoro ogledalna refleksija. [304]. Koeficijent apsorpcije laserske svetlosti raste sa povećanjem temperature, tako da sve ukazuje na nelinearnost procesa interakcije laser-aluminijum. Predmeti od aluminijuma su veoma nepogodni, kako za dijagnostiku, tako i za obradu laserskom svetlošću.



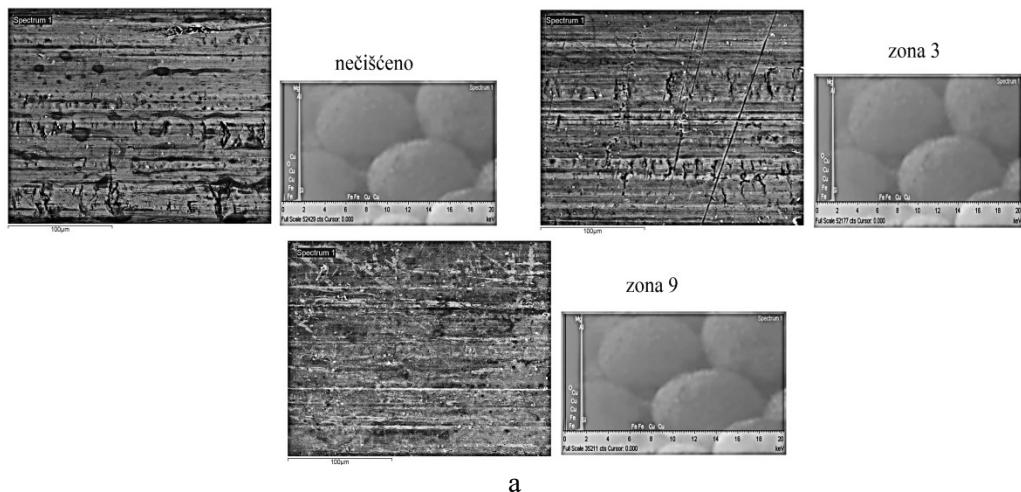


Slika 12.58 SEM snimci zona tretiranih laserom [303]

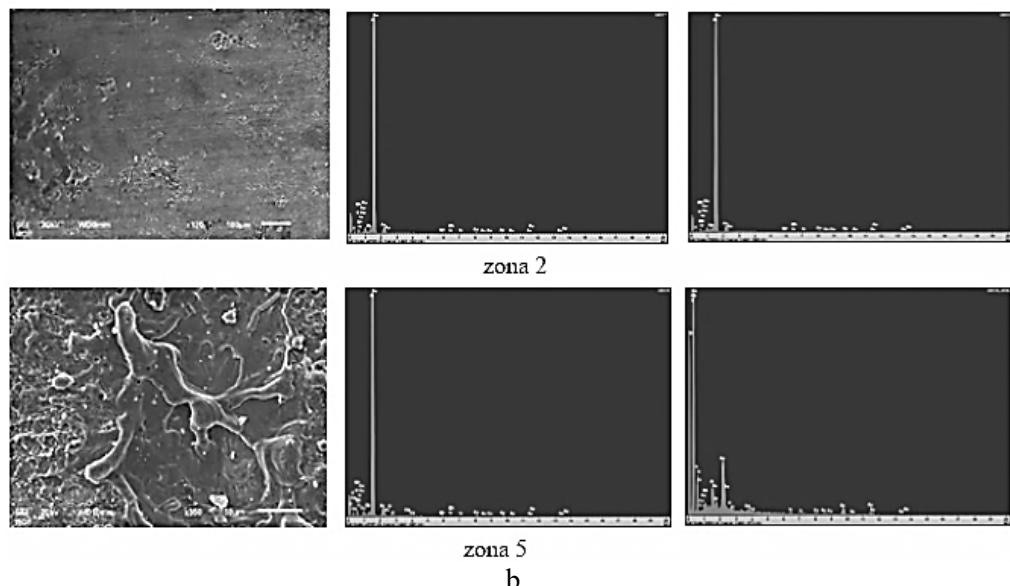
12.4.2. EDX analiza

Mikroskopska ispitivanja izvršena primenom SEM i EDX, omogućila su određivanje sastava uzorka, mikro morfoloških i mikrohemijskih promena, kao i granične gustine energije laserske svetlosti, koja je otklonila sedimente sa površine uzorka, bez degradacije površine. Rezultati su prikazani na slikama 12.59a (Nd:YAG) i 12.59b (rubinski laser).

U tabelama 12.16a i 12.16b. dat je hemijski sastav, mas %, osnovnog materijala uzorka od aluminijuma i 12.16a i uzorka od legure aluminijuma tab 12.16b, gde EDX analiza ukazuje na prisustvo određenih elemenata u zoni gde je došlo do interakcije: potpuno čišćenje u centru zone interakcije i prisustvo taloga u perifernom delu.



a



b

Slika 12.59 EDX analiza zona na uzorku tretiran a- Nd:YAG i b-rubinskim laserom

Tabela 12.16a Hemijski sastav dobijen EDX analizom za zonama 2 i 5(Nd:YAGi laser)

elementi	O	Mg	Al	Si	Fe
Osnovni materijal	0,00	0,52	98,83	0,40	0,25
nečišćeno	3,00	0,62	96,23	0,00	0,15
Zona 3	2,70	0,53	96,52	0,00	0,26
Zona 9	4,15	0,63	94,68	0,15	0,39

Tabela 12.16b Hemijski sastav dobijen EDX analizom za zonama 2 i 5 (rubinski laser)

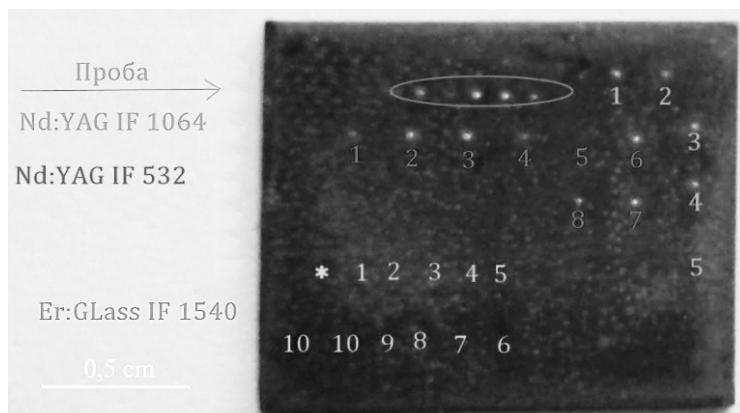
Spektar	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu
Laser2 (centar)	18,12	11,93	0,00	0,57	55,04	0,17	0,00	0,00	0,08	0,41	0,33	3,27
Laser2 (atalog)	59,54	28,59	0,24	0,00	0,45	0,00	0,15	0,15	0,21	0,00	0,23	0,32
Laser5 (centar)	31,01	15,45	0,17	0,58	48,95	0,17	0,18	0,11	0,27	0,19	0,25	2,55
Laser5 (atalog)	57,47	29,11	0,45	0,17	1,03	0,25	0,31	0,14	0,31	0,00	0,34	0,41

Kada se laser koristi sa frekvencijom većom od 5 Hz, prag oštećenja površine je znatno niži.

Prema podacima u literaturi, prag gustine znatno pada kada se koriste laseri koji imaju talasne dužine u infracrvenom ili ultraljubičastom delu spektra. Za ekscimer lasere [12,305], sa $f=5$ Hz, prag oštećenja za bakar se spušta ispod $5 \cdot 10^3$ J/m².

12.5 Bakarna pločica II

Postoji brojna literatura koja obrađuje efekte delovanja laserske svetlosti na površinu bakra i njegovih legura [116,188,306-309]. U ovom istraživanju, pločica je od čistog bakra koji se koristi u savremenoj industriji. Dimenzije pločice su 15,5 mm x13,5 mm x 1 mm (sl. 12.60). Pločica je stajala 15 dana u rastvoru NaCl, kako bi se izazvala ubrzana korozija i ispitala efikasnost čišćenja korozionih produkata laserom. Primećen je neravnomerni taman sloj na površini, koji je na pojedinim delovima bio i zelene boje.



Slika 12.60 Bakarna pločica II sa korozionim slojem i zonama tretiranim laserom (u boji data na slici 10.41)

S obzirom da se pokazalo, da je rubinski laser neekonomičan za čišćenje metalnih površina, u eksperimentu je pločica ozračena Er:Glass i Nd:YAG II nekomercijalnim laserima razvijenim u Centru za fotoniku Instituta za Fiziku u Beogradu, po uslovima predstavljenim u tabeli 12.17.

Tabela 12.17 Uslovi ozračavanja bakarne pločice II.

	Br. mete	E, mJ	λ, nm	Broj impulsa	Vreme trajanja impulsa
Er:Glass laser	1	8,1	1540	1-10	50ns
	2	8,1	1540	8	50ns
	3	8,1	1540	5	50ns
	4	8,1	1540	3	50ns
	5	8,1	1540	1	50ns
	5	5,55	1540	1	50ns
	7	5,35	1540	1	50ns
	8	5,5	1540	1	50ns
	9	4,7	1540	1	50ns
	10	2,0	1540	1	50ns
Nd:YAG II 532nm,	1	10,2	532	10	80ns
	2	10,2	532	20	80ns
	3	10,2	532	40	80ns
	4	10,2	532	5	80ns
	5	10,2	532	1	80ns
	5	8,0	532	20	80ns
	7	5,0-5,2	532	20	80ns
	8	2,0	532	20	80ns
Nd:YAG II 1054nm,	1	10	1054	20	80ns
	2	10	1054	50	80ns
	3	10	1054	100	80ns
	4	5	1054	20	80ns
	5	2	1054	10	80ns

12. 5.1 OM i SEM analiza

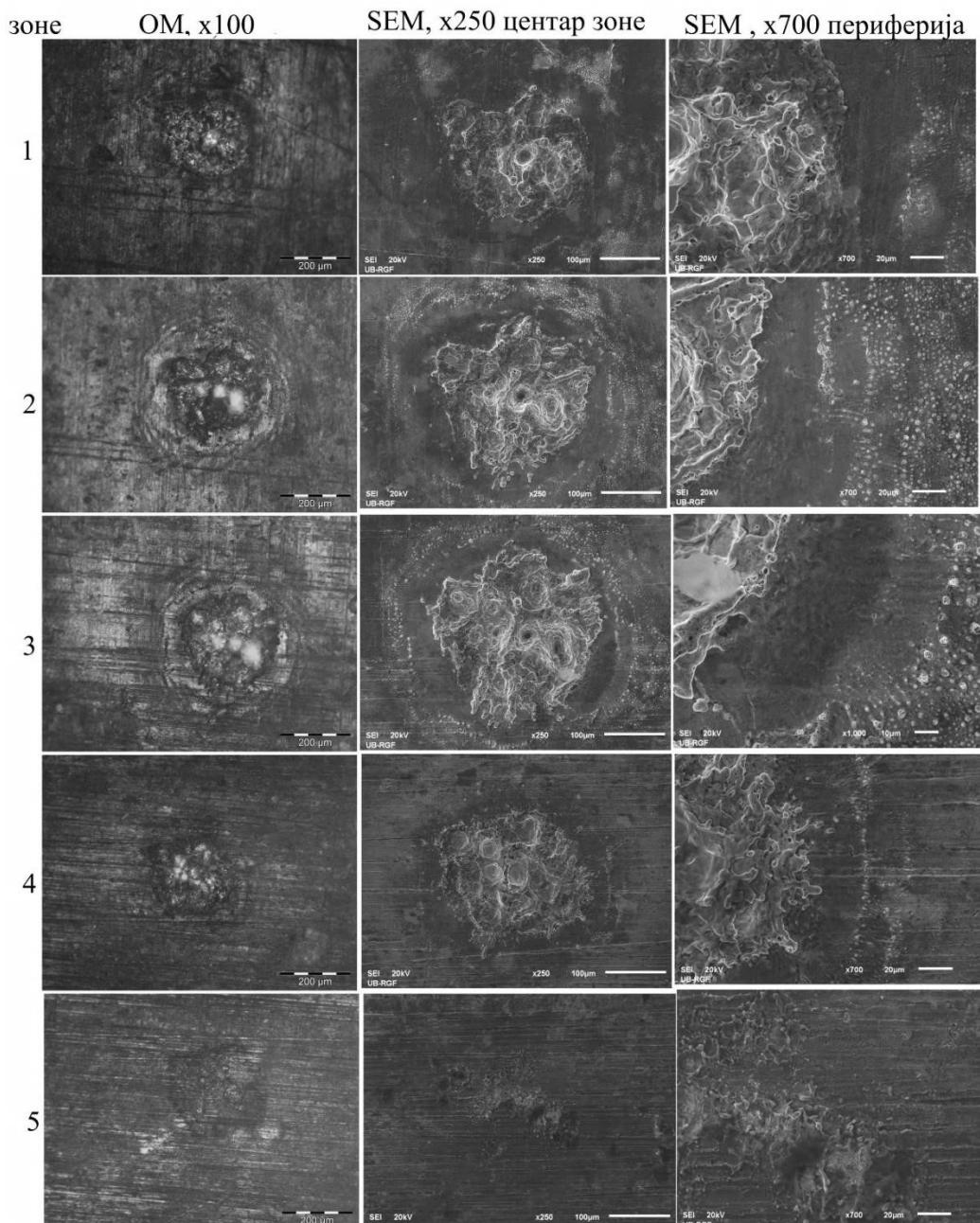
Na slici 12.61 predstavljeni su rezultati optičke i SEM analize zona nastalih delovanjem Nd:YAG II lasera talasnom dužinom $\lambda=1064 \text{ nm}$, na uzorak korodirane bakarne pločice. Sve zone koje su nastale imaju diferenciran centralni deo i periferni deo. Sa opadanjem energije prečnik zona opada. Na svakoj zoni se vidi promena boje od crvenkasto-braon, koja je karakteristična za oksid bakra, do sjajne crvenkasto-pink boje, koja se u prstenovima od centra ka periferiji preliva u zlatno-zelenu i žuto-braon. Zona 1 (sl.12.61) ozračavana energijom 10 mJ sa 20 impulsima je prečnika oko $500 \mu\text{m}$. U centru zone je nastao krater prečnika oko $25 \mu\text{m}$. U centralnom delu zone oko kratera se vidi, da je materijal istopljen i ponovo očvrstno obrazujući nepravilne oblike. Promena boja može biti posledica mikrostrukturnih promena površine usled delovanja laserskog snopa. Boja centralnog dela je sjajna crvenasta, što je karakteristično za čist bakar [117,263, 310,

311]. U reakciji sa kiseonikom nastaju oksidi i druga jedinjenja bakra koji se razlikuju u boji. Cu₂O je žute, žuto-narandžaste ili crvenkaste boje, CuO taman, crn, Cu(OH)₂ plavo zelen [117,312].

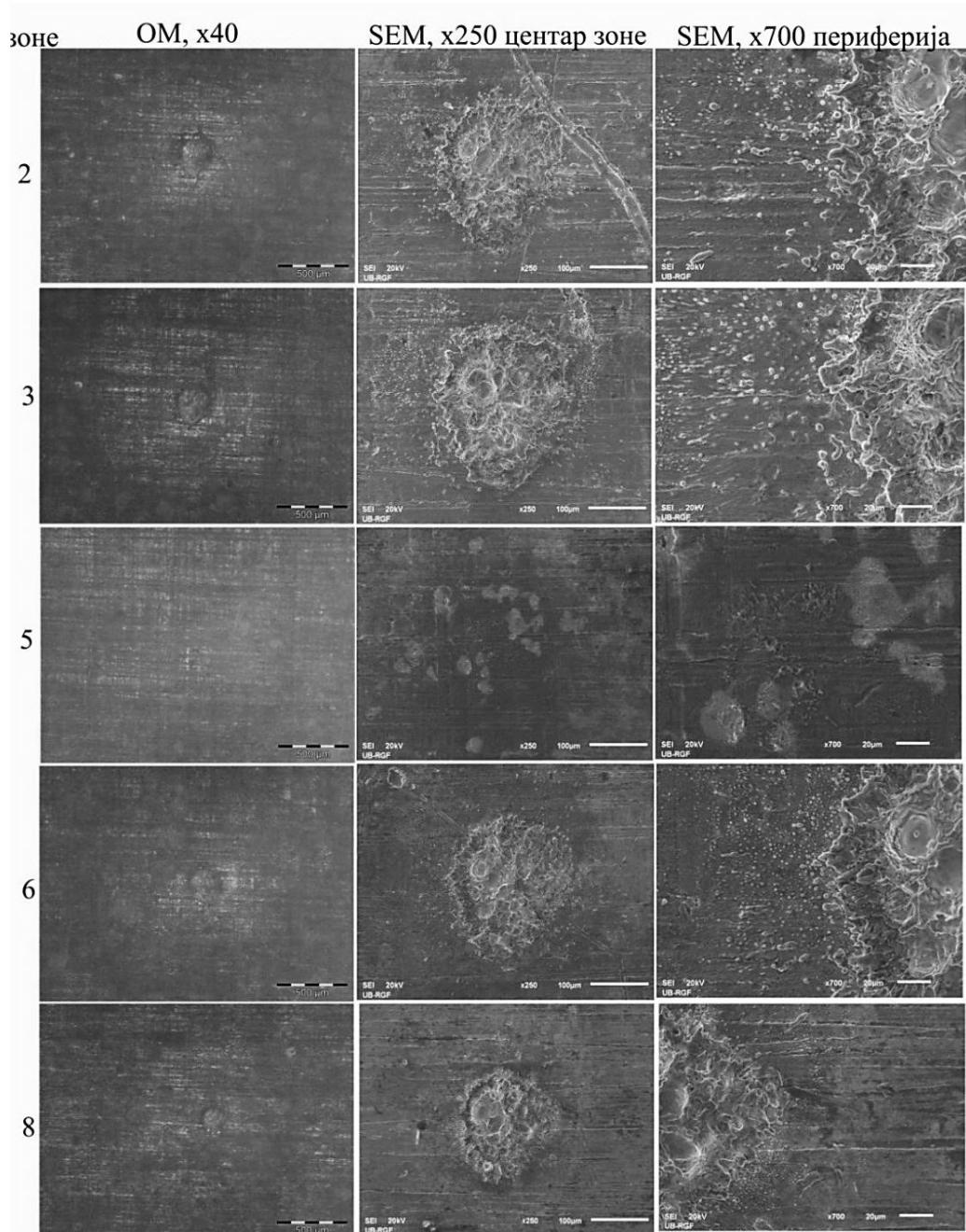
Kod delovanja energijama od 5 i 10 mJ vidljivo je obrazovanje talasastih prstenova oko ivice zone. Ovo može ukazivati na to, da proces ablacije nastaje makroskopskim mehaničkim procesom do koga dolazi usled prisustva oblaka plazme, a ne direktnom interakcijom laserskog snopa sa površinom. [117]. Sa porastom broja impulsa ovi prstenovi su jasniji i izrazitiji, mada se ukupan prečnik mete malo menja (zone 2 i 3, sl. 12.61). Delovanjem manje energije (zona 4, sl. 12.61) takođe je istopljena površina materijala u centru zone, ali nema formiranja dubokog kratera. Talasasti prstenovi su znatno slabiji. Pri delovanju energije 2 mJ (zona 5, sl. 12.61) ovih prstenova uopšte nema. Dolazi do promene boje površine zone, jer dolazi i do blagog površinskog topljenja centralnog dela zone. Zona je prečnika oko 300 μm.

Pri delovanju talasnom dužinom $\lambda=532$ nm nastaju zone koje se razlikuju od zona nastalih delovanjem snopa talasne dužine $\lambda=1064$ nm (sl. 12.62.). Kod ovih zona nema formiranja talasastih prstenova. Promene boje oko zona su neznatne, iako je došlo do mikrostrukturnih promena na pojedinim zonama u vidu topljenja površine. Delovanjem energijom 10,2 mJ i jednim impulsom dolazi do blagog topljenja površine zone (zona 5, sl. 12.62). Povećavanjem broja impulsa (zone 2 i 3, sl. 12.62) centralni deo zone se topi i ponovo očvršćava uz taloženje izbačenih čestica. Nastali oblici ukazuju da je mehanizam interakcije snopa sa površinom-spalacija. Prečnik zona je oko 250 μm. Smanjenjem energije laserskog snopa prečnik zona se smanjuje (zone 6 i 8, sl. 12.62), gde se u zoni 8 ozračenoj energijom 2 mJ, vidi samo topljenje površine, a ne i rasprskavanje materijala.

Kada se uporede zone koje su ozračavane istim parametrima lasera, ali različitim talasnim dužinama: zona 1 ozračena talasnom dužinom 1064 nm (sl. 12.61) i zona 2 ozračena talasnom dužinom 532 nm (sl. 12.62), vidi se da je delovanje talasnom dužinom 1064 nm intenzivnije. Ovo na prvi pogled nije logično, jer je veća apsorptivnost bakra za talasnu dužinu 532 nm. Međutim, koeficijent površinskog sloja, koji je mešavina oksida i nečistoće, bolje apsorbuje veće talasne dužine, što doprinosi većem zagrevanju površine metal-a i njegovo topljenje u momentu kada očišćeni metal apsorbuje zračenje sa $\lambda=532\text{nm}$.

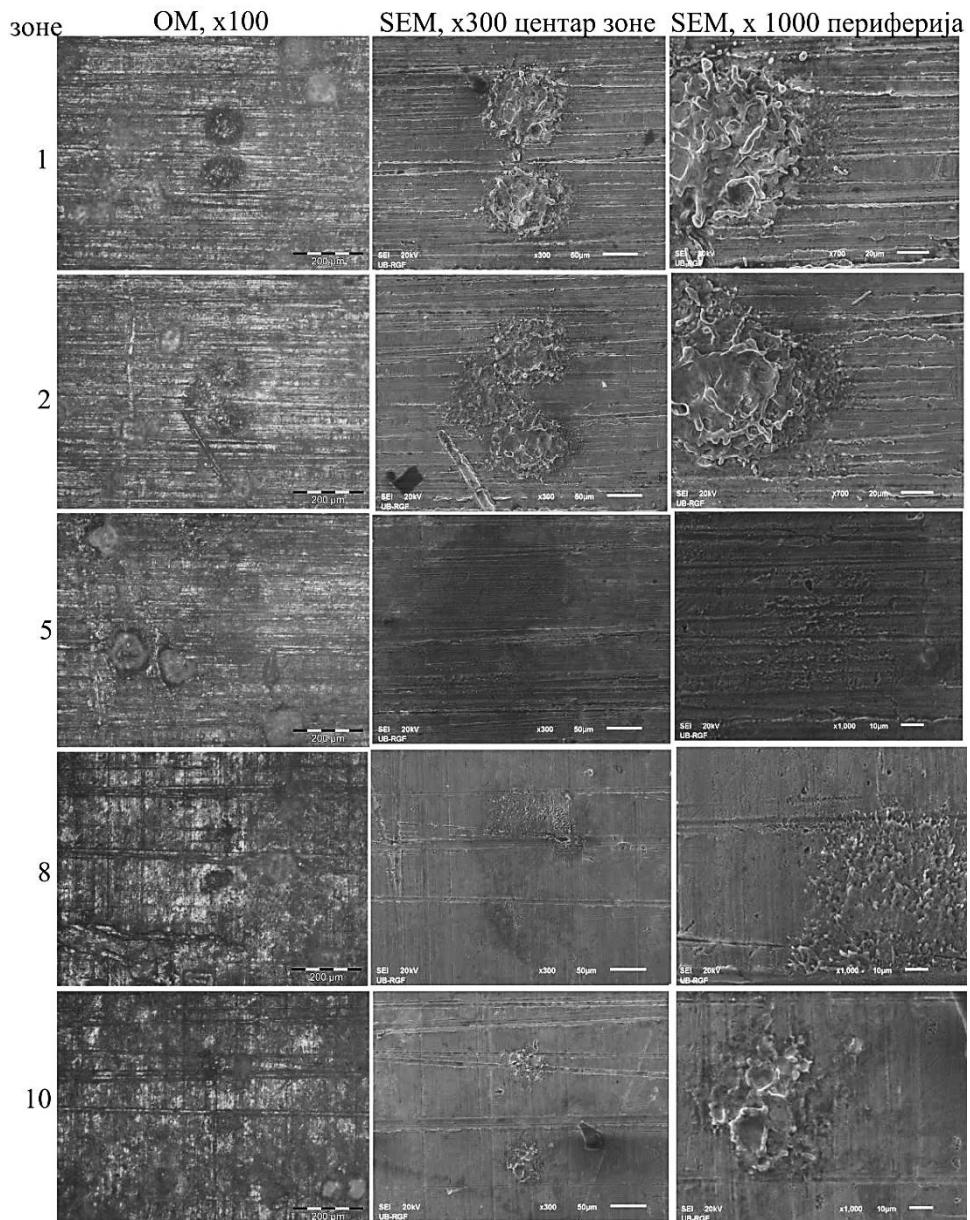


Slika 12.61 OM i SEM snimci zona na uzorku bakarne pločice, Nd:YAG II laser
 $\lambda=1064$ nm; 100, 250 i 700 puta uvećanje u centru i na periferiji zone



Slika 12.62 OM i SEM snimci zona na uzorku bakarne ploćice II nakon ozračavanja Nd:YAG II laserom talasnom dužinom 532 nm; 40, 250 i 700 puta uvećanje u centru i na periferiji zone

Zone ozračene Er:Glass laserom (sl. 12.63) imaju oblik zrna kafe, zbog rada lasera u transverzalnom modu TEM_{01} . Pri energiji od 8,1 mJ i delovanju 10 impulsa, dolazi do lokalnog topljenja površine metala i ponovnog očvršćavanja.



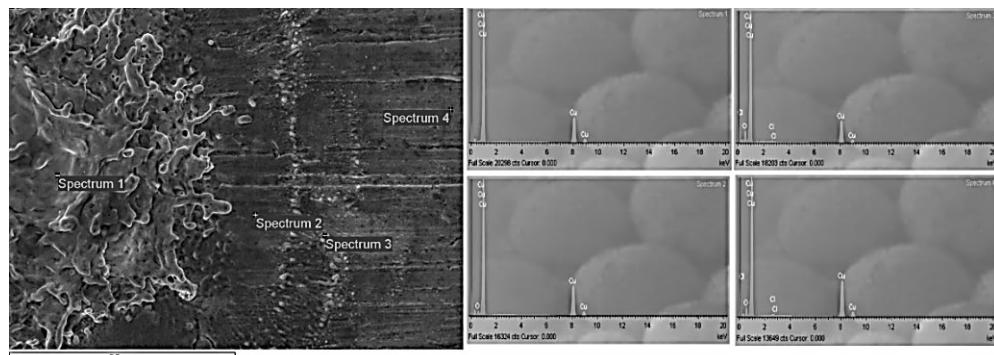
Slika 12.63 OM i SEM snimci zona na uzorku bakarne pločice nakon ozračavanja Er:Glass laserom; 100, 300, 700 i 1000 puta uvećanje u centru i na periferiji zone

Nastali oblici kao da su posledica "eksplozije", što se može pripisati izbacivanju ionizovanog materijala ili udarnom efektu koji je izazavan brzim širenjem plazme. Zona je ukupnog prečnika oko $300\text{ }\mu\text{m}$. U koncentričnim krugovima oko spotova vidi se promena boje površine, što znači da je i ovde prisutna oksidacija površine usled povišene temperature. Takođe, kao i u prethodnim slučajevima, boja se menja i zbog

mikrostrukturnih promena na površini materijala. Sa smanjenjem broja impulsa (zone 2 i 5, sl. 12.63) ne dolazi do smanjivanja prečnika mete, već je samo efekat topljenja površine manji. Tako da pri delovanju jednog impulsa (zona 5), dolazi samo do blagog topljenja oksidnog sloja. Delovanjem manjih energija (zone 8 i 10, sl. 12.63) nastaju spotovi manjeg prečnika nego pri delovanju veće energije, vidi se da je zagrevanje površine bio lokalno. Površina materijala je istopljena. Čak i pri delovanju energije od 2,0 mJ došlo je do topljenja površine. Kada se ove zone uporede sa zonama nastalim delovanjem Nd:YAG II lasera talasne dužine 532 nm koje su ozračavane sličnim parametrima lasera (zone 1 i 5, sl. 12.62) vidi se da su efekti delovanja ova dva lasera slični, gotovo isti.

12.5.2 Ispitivanje mikrohemijskih promena EDX analizom

EDX analizom utvrđene su mikrohemijiske promene na zonama tretiranim laserima. EDX analiza zone 4 koja je tretirana Nd:YAG II laserom talasnom dužinom 1064 nm, energijom 5 mJ i sa 20 impulsa predstavljena je na sl. 12.64. Istopljeni materijal u centralnom delu zone je čist bakar (spektar 1). Na periferiji zone prisutni su oksidi bakra (spektar 2) i jedinjenja bakra sa hlorom (spektri 3 i 4). Poređenjem ovih rezultata sa slikom dobijenom optičkom mikroskopijom u ovoj zoni (zona 4, sl. 12.61) i boja korozionih produkata bakra [312] zaključuje se da crvenasta boja prstena sa tamnim prelivima na ivici centra zone može biti posledica prisustva bakar (I) oksida Cu_2O i bakar (II) oksida CuO . Isto tako zaključuje se da zelena boja prstena oko zone u kojoj se nalaze posmatrani spektri 3 i 4, može pripadati bakar (II) hlorid hidroksidu $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ili siva bakar hloridu CuCl .



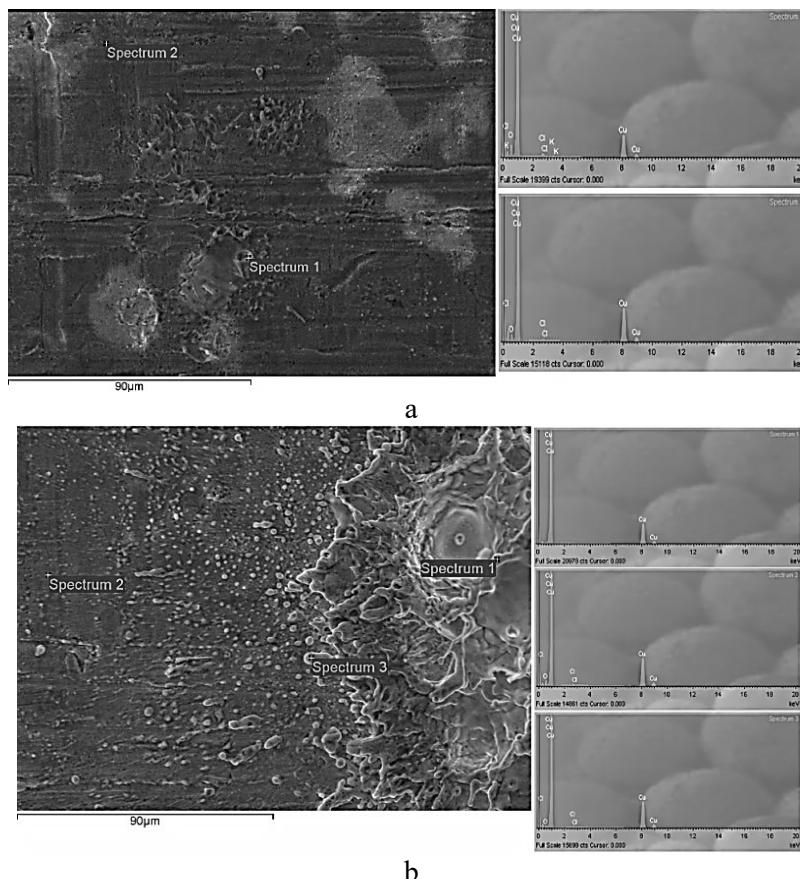
Slika 12.64 EDX analiza, zona 4 na bakarnoj pločici ozračenoj Nd:YAG II laserom, $\lambda=1064$ nm

Posmatrajući zone ozračene Nd:YAG II laserom, talasnom dužinom 532 nm, rezultati EDX analize u zoni 5 su pokazali da su primenjeni parametri bili nedovoljni za uklanjanje površinskog sloja korozionih produkata. U ovoj zoni nema ni obojenih prstenova koji se javljaju u drugim zonama. Međutim, vidljivo je blago topljenje površine i porast sadržaja bakra u centru zone (spektar 2, sl. 12.65a, tabela 12.18) u odnosu na periferiju, gde se vidi prisustvo O, Cl, i K (spektar 1).

Tabela 12.18 Maseni udeli elemenata u %, zona 4 na bakarnoj pločici ozračenoj Nd:YAG II laserom talasnom dužinom 1064 nm

Spectrum	O	Cl	Cu
Spectrum 1			100
Spectrum 2	5,19		94,81
Spectrum 3	14,15	0,89	84,96
Spectrum 4	7,78	0,67	91,55

EDX analizom u zoni 6 pokazano je, da je u centru zone došlo do uklanjanja korozionih produkata i da je istopljeni materijala po sastavu čist bakar (spektar 1, sl.12.65b, tabela 12.19). Spektri 2 i 3, snimljeni na periferiji zone, pokazuju da su na ovim delovima prisutni oksidi i hloridi bakra. OM snimak zone 6 (zona 6, sl. 12.62) pokazuje da i ovde na periferiji na površinama gde su snimljeni spektri 2 i 3 ima promene boje površine [260].

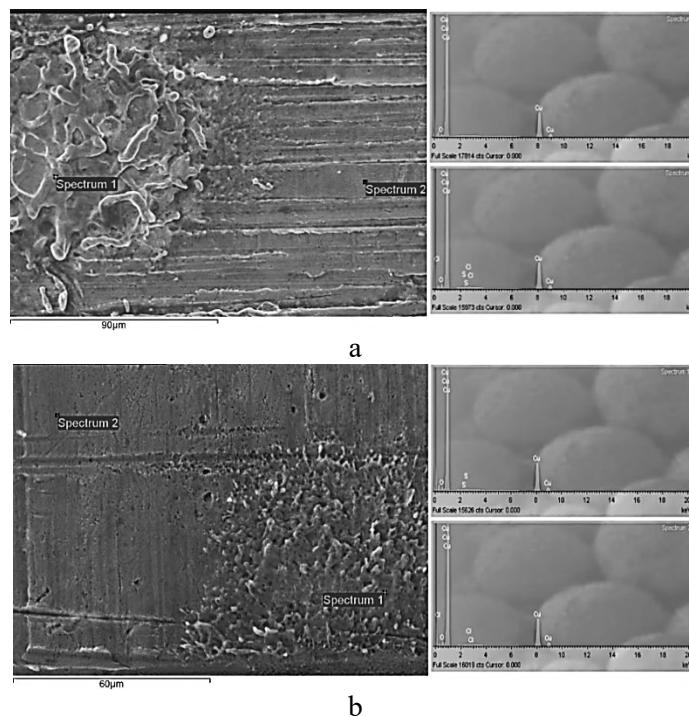


Slika 12.65 EDX analiza, zone a-5 i b-6 na bakarnoj pločici ozračene Nd:YAG II laserom talasnom dužinom 532 nm

Tabela 12.19 Maseni udeli elemenata u %, zone 5 i 6 na bakarnoj pločici ozračene Nd:YAG II laserom talasnom dužinom 532 nm

Spectrum	O	Cl	K	Cu
Зона 5				
Spectrum 1	15,19	2,16	0,34	82,32
Spectrum 2	6,77	0,77		92,46
Зона 6				
Spectrum 1				100
Spectrum 2	6,6	0,62		92,77
Spectrum 3	2,42	0,4		97,18

EDX analiza na zonama 1 i 8 ozračenim Er:Glass laserom, predstavljena je na slikama 12.66a i 12.66b i u tabeli 12.20. U zoni 1, spektar 1 (sl.12.65a) pokazuje da iako je došlo do znatnog topljena materijala u centru, ipak su prisutni oksidi Cu. Na periferiji zone (spektar 2) prisutna su jedinjenja Cu sa S i Cl, korozioni proizvodi. U zoni 8 koja je ozračena manjom energijom i 1 impulsom u centru zone, vidi se prisustvo jedinjenja Cu sa S (spektar 1, sl.12.66b). Na periferiji zone (spektar 2) prisutna su jedinjenja Cu i Cl. S obzirom da nisu uklonjeni korozioni produkti, može se pretpostaviti da bi trebalo delovati manjom energijom snopa ali sa većim brojem impulsa.



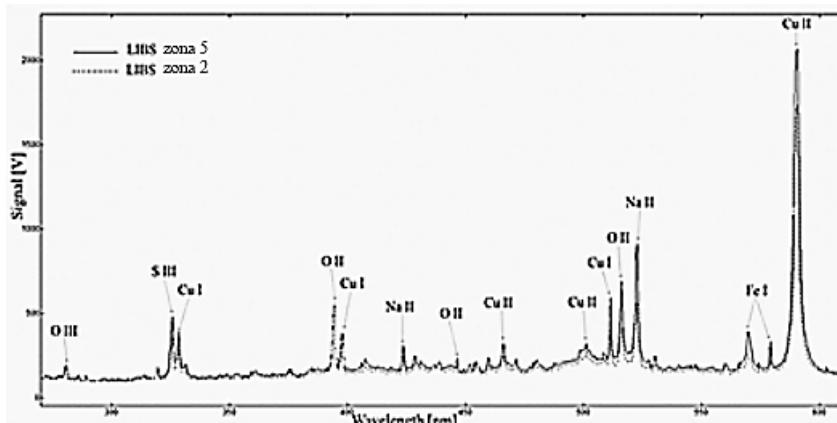
Slika 12.66 EDX analiza, zona a-1 i b-8 na bakarnoj pločici ozračena Er:Glass laserom

Tabela 12.20 Maseni udeli elemenata u %, zone 1 i 8 na bakarnoj pločici ozračene Er:Glass laserom

Spectrum	O	S	Cl	Cu
Zona 1				
Spectrum 1	3,63			96,37
Spectrum 2	5,76	0,47	0,51	93,25
Zona 8				
Spectrum	O	S	Cl	Cu
Spectrum 1	4,96	0,35		94,69
Spectrum 2	4,76		0,36	94,88

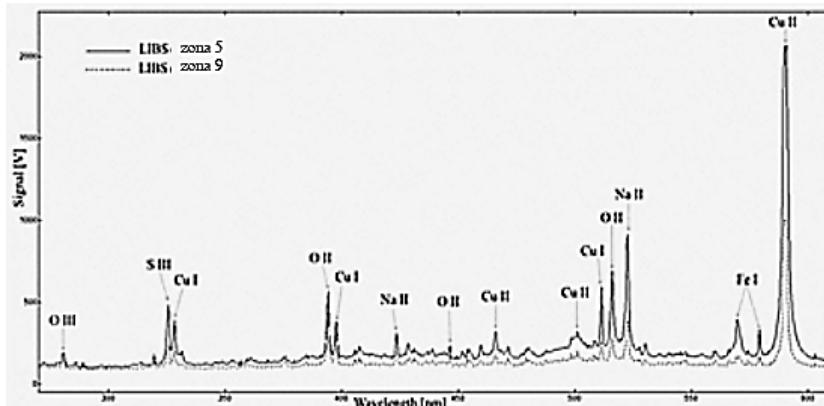
12.5.3 LIBS analiza

LIBS analizom potvrđeni su rezultati EDX analize. Potvrđeno je prisustvo O, S, Cl, Cu, Na. Na spektrogramu prikazanom na slici 12.67 dato je poređenje spektara dobijenih u zonama 2 i 5 tretiranim Er:Glass laserom nakon 8 i 1 impulsa respektivno, pri konstantnoj energiji laserskog snopa od 8,1 mJ. Vidi se da su pikovi elemenata neznatno oslabili nakon 8 impulsa, što je poznata pojava pri višeimpulsnom tretiranju metalnih površina laserom [313,314].



Slika 12.67 Poređenje grafika rezultata LIBS analize dobijenih u zonama 2 i 5 ozračenim Er:Glass laserom na uzorku bakarne pločice nakon delovanja 1 impulsa[260]

Na spektrogramu na slici 12.68 dato je poređenje spektara dobijenih u zonama 5 i 9. Na ove dve zone je delovano jednim impulsom, ali različitim energijama laserskog snopa. Vidi se, da su pri delovanju laserskim snopom manje energije, dobijeni pikovi manjeg intenziteta od onih pri delovanju veće energije. Pri tome nije se pojavio ni jedan novi element.



Slika 12.68 Poređenje grafika rezultata LIBS analize dobijenih u zonama 5 i 9 ozračenim Er:Glass laserom na uzorku bakarne pločice nakon delovanja jednog impulsa

12.6 Gvožđe

Gvožđe je mekan metal srebrnkastog sjaja, koji je poznat od davnih vremena. Arheološki dokazi upotrebe „meteoritskog gvožđa“ za izradu sitnog nakita i oružja i oruđa, ukazuju na podatak da se koristilo pet milenijuma p.n.e. Danas, gvožđe je jedan od najvažnijih tehničkih metala, koji nalazi mnoštvo primena u industriji. Gvožđe se prvenstveno koristi u obliku čelika, u kojem je ugljenik zastupljen sa do 2,06%, i u manjoj meri, kao sirovo ili liveno gvožđe [11].

Gvožđe je hemijski reaktivni metal i rastvara se u neoksidirajućim kiselinama. Na vazduhu je vrlo nestabilno i relativno brzo korodira. U oksidirajućim kiselinama (koncentriranoj sumpornoj i azotnoj kiselini) površina gvožđa se ne rastvara, nego se pasivizira stvaranjem zaštitnog sloja.

Koriste se različite metode čišćenja i zaštite gvožđa od korozije i brzog propadanja. Primena lasera je aktuelna zadnjih desetak godina [11,81,188,256,301,315-320]. Koriste se Nd:YAG, Er-staklo i CO₂ laser. Aktuelna su ispitivanja efekata čišćenja korozije i promene korozionih karakteristika u periodu nakon čišćenja [319].

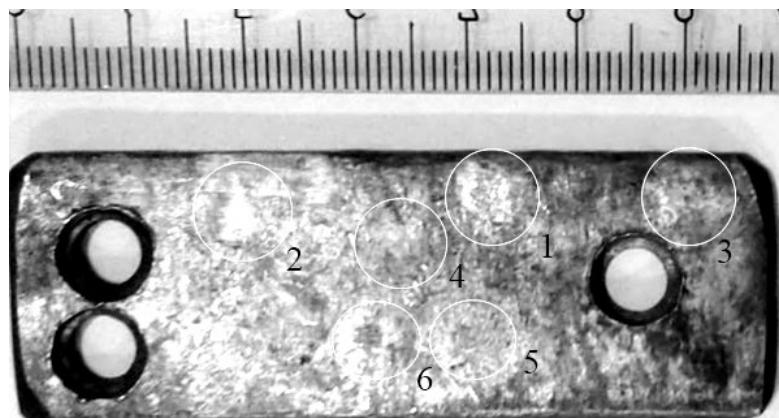
Fotografija uzorka od gvožđa, koji je čišćen sa Nd:YAG laserom, prikazana je na slici 12.68. Uslovi čišćenja korozionih produkata dati su u tabeli 12.21.

Tabela 12.21 Eksperimentalni uslovi laserskog čišćenja gvožđa

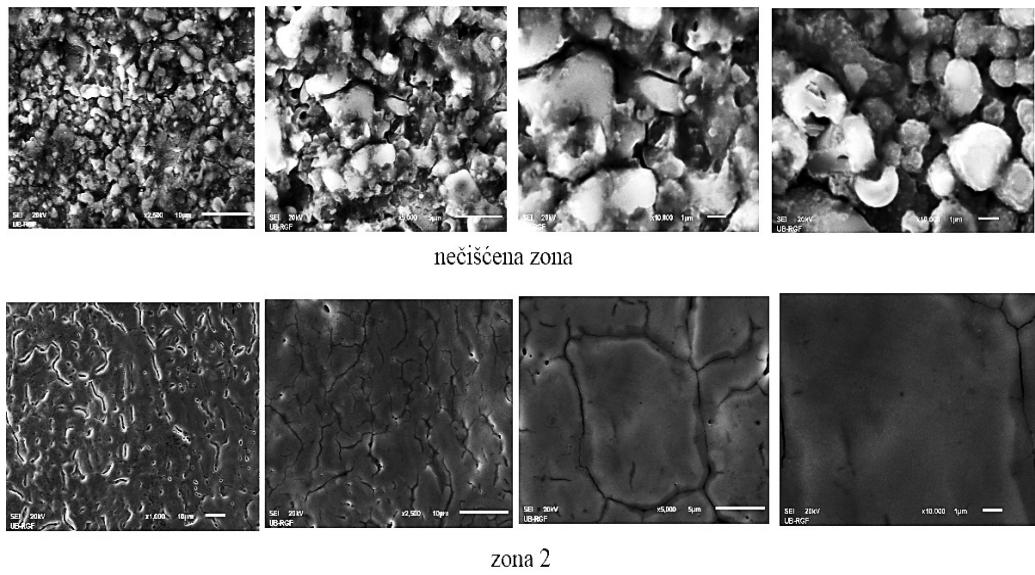
Бр.	Таласна дужина, nm	Енергија, mJ	Време, s
1	1064	750	5
2	1064	750	25
3	532	375	5
4	532	375	25
5	355	250	5
6	355	250	25

Analizirana je morfologija površine čelika pre i posle laserskog čišćenja, a rezultati su prikazani na slici 12.70 (snimci nečišćene površine i zone 2 su sa različitim

uvečanjima). Hemijski sastav u delu sa korozijom i u zoni 2 su dati u tabeli 12.22 i na slici 12.71.



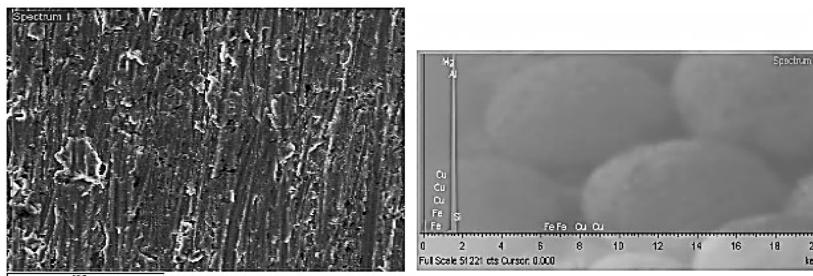
Slika 12.69 Površina gvozdene pločice sa zonama čišćenim Nd:YAG laserom



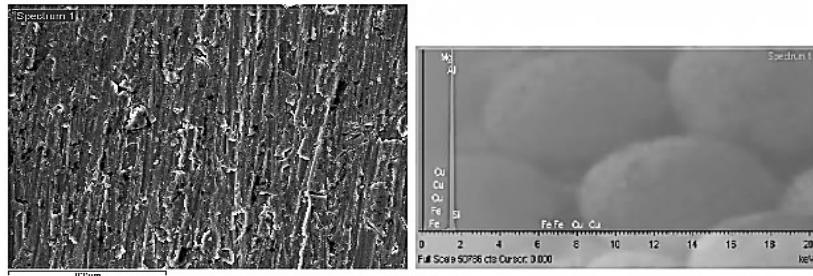
Slika 12.70 SEM analiza nečišćene i čišćene površine gvozdene pločice

Tabela 12.22 EDX analiza

zona	Spectrum	C	O	Si	Mn	Fe
1	Spectrum 1	2,76	0,79	0,16	0,33	95,97
2	Spectrum 1	2,72	0,89	0,22	0,36	95,81



zona 1



zona 1

Slika 12.71 EDX analiza gvožđa

Ispitana je otpornost prema koroziji čelika koji je laserski tretiran i čelika pripremljenog standardnim postupkom brušenja brusnim hartijama različite finoće. Ispitivanja su izvedena u rastvoru hlorida i sulfata, pomoću tri nezavisne elektrohemiske tehnike (linearna polarizaciona otpornost, elektrohemiska impedansna spektroskopija i voltametrija sa linearnom promenom potencijala).

Sve tri elektrohemiske tehnike su pokazale da je brzine korozije čelika tretiranog laserom približno 50 % veća od brzine korozije čelika pripremljenog standardnim postupkom brušenja i odmašćivanja.

12.7 Aktivna ugljenična pletenina

Ugljenični tekstilni materijali u različitim oblicima (tkanina, pletenina, file) interesantni su za proučavanje zbog velikog broja dobrih osobina: termički su postojani, hemijski stabilni, mogu da imaju veliku električnu provodnost, lako se seku i oblikuju. Našli su veliku primenu u izradi savremenih odevnih predmeta specijalnih namena, kako u ličnoj zaštiti, zaštiti životne sredine, tako i u izradi delova opreme najrazličitije namene u industriji, umetnosti i medicini. Svojstva ovih materijala mogu da se programiraju izborom parametara procesa modifikacije. Ovi materijali se odlikuju velikom specifičnom površinom od preko $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Uglavnom su mikroporozni, sa porama $< 2 \text{ nm}$, i mezoporozni, sa porama od 2 do 50 nm, što predstavlja pogodnu raspodelu pora za procese apsorpcije [321-329].

Kako je već istaknuto, oblast primene lasera vrlo je raznovrsna. Interakcija lasera sa materijalima izdvojila se kao posebna oblast proučavanja. Laseri se mogu koristiti i za obradu ugljeničnih pletenina, te je od velikog interesa ispitati efekte delovanja laserske svetlosti na ove materijale [330].

Za ugljenične materijale karakteristično je da izdržavaju visoke temperature. Međutim, zbog izuzetno kratkog trajanja laserskog impulsa zanimljivo je videti kako će se ponašati materijal. Prepostavlja se da se neke reakcije odvijaju po drugačijem mehanizmu nego pri klasičnom povećavanju temperature.

U literaturi [322] je utvrđeno, da rubinski laser ima interesantno dejstvo na ugljenične vlaknaste materijale, odnosno da dovodi, u manjoj ili većoj meri, do sređivanja njihove mikrokristalne strukture. Proučavanje dejstva rubinskog lasera na makro i mikrostrukturu nanoporoznih aktivnih ugljeničnih tekstilnih materijala je takođe od velikog interesa. Ispitane su promene u sorpcionim karakteristikama, kao i difrakcioni efekti. Rezultati ovih i budućih eksperimenata trebalo bi da omoguće poređenje sa klasičnim metodama i ukažu na prednosti i nedostatke primene lasera u ovoj oblasti. Očekuje se da će se primenom laserskih metoda skratiti vreme modifikacije materijala i da će se izbegići neželjene reakcije pri dobijanju materijala određenih osobina drugim metodama.

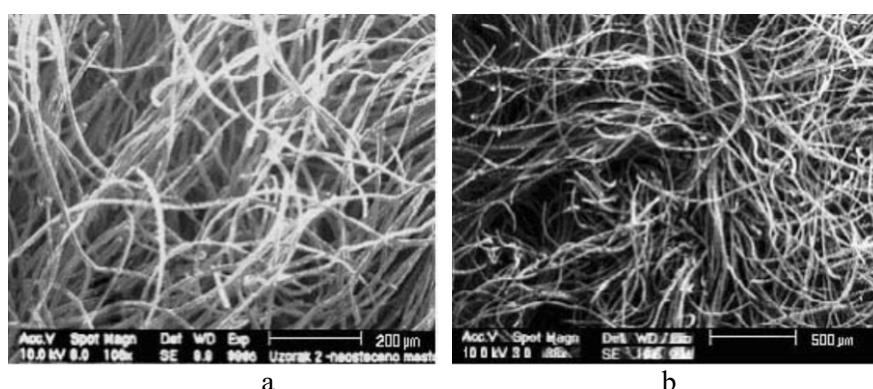
Za dobijanje ugljeničnog tekstilnog materijala korišćena je karbonizovana pletenina. Proces dobijanja ugljeničnog tekstilnog materijala obuhvata predtretman, karbonizaciju i aktivaciju. Karbonizacija je proces termičke obrade materijala do temperature od 1000 °C. U procesu predtretmana pletenina je potapana u 5-8% vodenim rastvor smeši ZnCl₂ i NH₄Cl. Sve operacije su vršene u inertnoj atmosferi azota. Proces aktivacije odvija se u prisustvu CO₂ na 800 - 900°C.

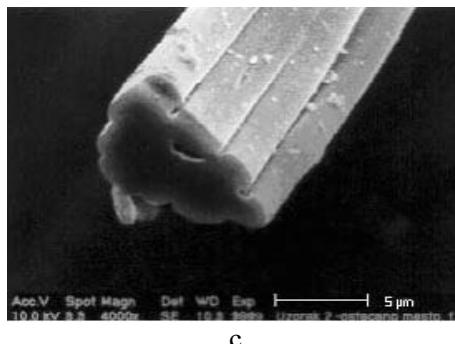
Dobijeni materijal je aktivna (sorpciona) ugljenična pletenina. Aktivni ugljenični vlaknasti materijali su izuzetni adsorpcioni materijali, jer imaju vrlo veliku površinsku aktivnost, koja potiče od jakih sila koje povezuju molekule adsorbata i ugljenika, i velike specifične površine [322].

Korišćen je fokusiran i nefokusiran snop rubinskog lasera i različiti položaji uzoraka u odnosu na položaj žiže sočiva. U slučaju interakcije sa nefokusiranim snopom, uzorci su, u zavisnosti od veličine, gađani jednom ili više puta, kako bi se približno pokrila celu površinu uzorka. Uzorci su stavljeni pod pravim углом u odnosu na snop lasera.

12.7.1 SEM analiza

Na slikama 12.72a-12.72c prikazane su SEM fotografije zone ne koje je delovano zračenjem rubinskog lasera: a- $\Phi=0.54 \text{ J/cm}^2$, b- $\Phi=24.0 \text{ J/cm}^2$ [322].





Slika 12.72 SEM snimci ozračenih zona na aktivnoj ugljeničnoj tkanini

12.7.2 Analiza sorpcionih karakteristika

Sorpcione karakteristike materijala određivane su iz adsorpcionih izotermi, tako što se određivala količina adsorbovanog gasa po masi adsorbensa, u zavisnosti od relativnog pritiska [323]. Korišćena je vaga poznata kao *McBain*-ova vaga. Analiza rezultata vršena je BET (*Brunauer, Emmet i Teller*) metodom za određivanje specifične površine i ukupne zapremine pora, kao i korišćenjem *Dubinin-Radushkevich*-eve (DR) jednačine za proračun zapremine mikropora V [322]. Na osnovu dijagrama zavisnosti $\log V$ od $\log^2(p_0/p)$, se određuje širina i specifična površina mikropora.

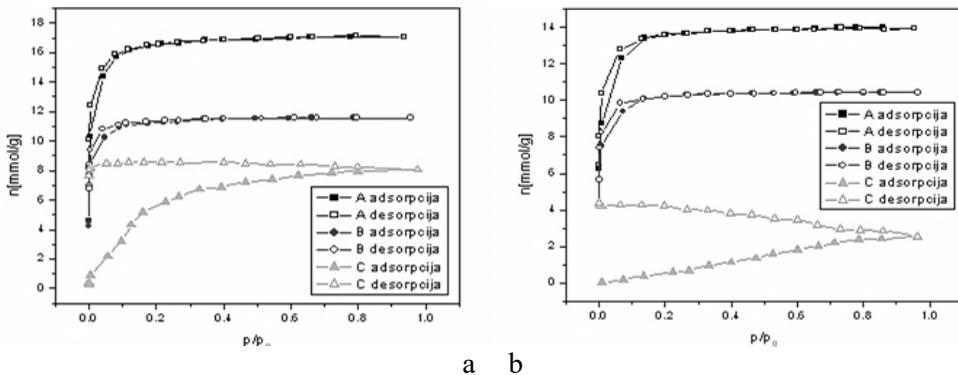
Izoterme adsorpcije i desorpcije azota na 77 K, određivane su za aktivne ugljenične pletenine različitih površinskih karakteristika i ti uzorci su obeleženi sa A, B i C. Sva tri uzorka ozračena su nefokusiranim snopom gustine energije $\Phi = 0,088 \text{ J/cm}^2$.

Na slici 12.73 prikazane su izoterme adsorpcije i desorpcije N_2 za osnovni i ozračeni materijal.

Sve dobijene izoterme odgovaraju Tipu I po IUPAC-u, uz manje ili veće anomalije. Izoterme Tipa I su karakteristične za adsorpciju gasa na mikroporoznom adsorbensu. Početni deo izoterme predstavlja popunjavanje mikropora, a nagib platoa pri visokim relativnim pritiscima je usled višeslojne adsorpcije na spoljašnjoj, nemikroporoznoj površini (mezopore, makropore i slobodna površina). Najviše izraženu mikroporoznost, samim tim i specifičnu površinu, ima uzorak označen sa A, zatim slede B pa C (sl. 12.73). Sve izoterme pokazuju neku vrstu histerezisa pri niskim relativnim pritiscima. To znači da jedan deo adsorbata zaostaje u mikroporama. Anomalije zavise od specifične površine polaznog materijala, kao i od laserskog zračenja. Postaju izraženije sa smanjenjem specifične površine, kao i sa delovanjem laserskog zračenja.

Kod uzorka sa većom površinom, A i B, dolazi do smanjenja ukupne zapremine pora, ali se ne narušava mikroporozna struktura materijala (sl. 12.73). Uzorak sa najmanje izraženom površinom, C, pretrpeo je vidne promene (sl. 12.73b). Dolazi do smanjenja ukupne, kao i mikroporozne zapremine materijala. Koleno izoterme se širi, što ukazuje na promenu strukture pora. Jasno je da dolazi do stvaranja mezopora.

Rezultati BET analize kvantitativno potvrđuju podatke dobijene na osnovu izotermi. Najveće vrednosti specifične površine, totalne zapremine pora i zapremine adsorbovane u monosloju, ima uzorak označen sa A, zatim sa B, i na kraju sa C. Kod sva tri uzorka dolazi do smanjenja sorpcionih karakteristika pri dejstvu laserskog zračenja. Ovaj pad je najdrastičniji kod uzorka C sa najmanjom specifičnom površinom.

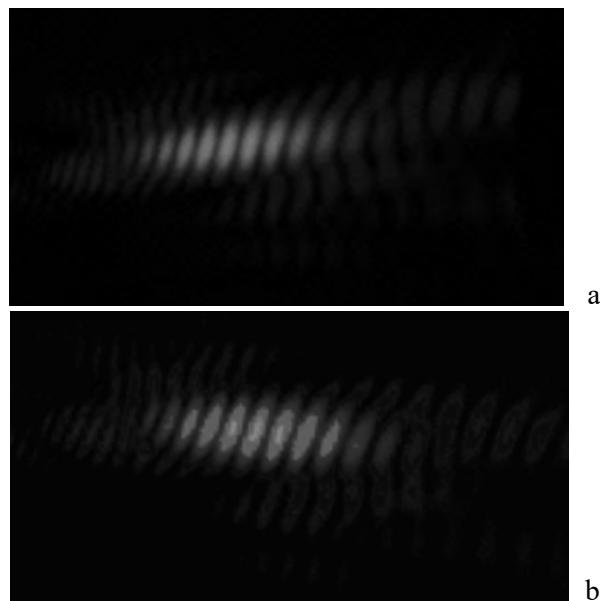


Sl. 12.73 Izoterme adsorpcije i desorpcije N₂ za a-osnovni, b- ozračeni materijal

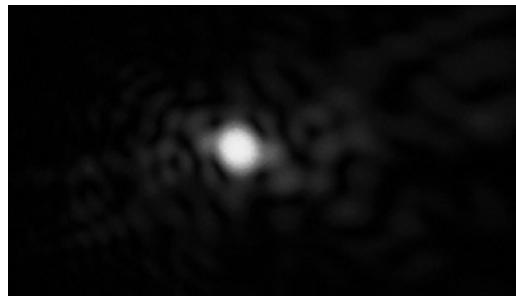
12.7.3 Ispitivanje karakteristika difrakcijom svetlosti

Difrakcioni efekti ispitivani su za uzorke ozračene nefokusiranim snopom ($\Phi = 0,088 \text{ J/cm}^2$), kao i za uzorke ozračene fokusiranim snopom energije $E=1 \text{ J}$, na rastojanju od žiže $r=3 \text{ mm}$. Gustina energije lasera od $0,088 \text{ J/cm}^2$ izaziva promene u mikrostrukturi materijala. Međutim, ova energija ne utice na makrostrukturu, i difrakcione slike ovih uzoraka pre i nakon interakcije se ne razlikuju. Na slici 12.74 prikazani su snimci difrakcionih efekata za uzorak pre gađanja, koji je tokom snimanja osvetljavan pod različitim uglovima.

U slučaju delovanja fokusiranog snopa, na $r=3 \text{ mm}$, dolazi do oštećenja materijala, što je vidljivo i na slici 12.75.



Sl. 12.74 Difraktogrami uzorka pre ozračavanja laserom



Sl. 12. 75 Difraktogram uzorka nakon ozračavanja fokusiranim snopom energije $E=1$ J,
na $r=3$ mm

Nepravilnost difrakcione slike ukazuje na činjenicu da su pojedina vlakna oštećena, istopljena ili prekinuta.

Pri delovanju fokusiranog laserskog snopa na $r=1$ cm, vidljiva je promena boje na materijalu, tačnije gađana oblast je tamnija od okoline. Difrakcioni efekti u ovom slučaju ne mogu da se registruju, a pretpostavlja se da dolazi do topljenja materijala, odnosno usled njegove homogenizacije ne mogu da se vide difrakcioni efekti na vlknastim strukturama.

Analiza ovih fotografija pokazuje da je difrakcija veoma složena pojava koja zavisi od više faktora (zategnutost materijala u okviru, ugao pod kojim se postavlja uzorak, da li je laserski snop "pogodio" vlakno ili međuprostor, pravac sečenja uzorka itd.). Interpretacija difrakcione slike je ovim mnogo složenija.

Prikazani rezultati upućuju na zaključak, da se rubinski laser može uspešno koristiti za modifikaciju ugljeničnih vlknastih materijala [322, 328, 329]. Odgovarajućim izborom uslova interakcije moguće je na željeni način promeniti strukturu materijala i na taj način uticati na najznačajnija svojstva aktivne ugljenične pletenine – adsorpciona svojstva. Prednost ove tehnike u odnosu na druge metode je, što se laserskim snopom može delovati na jako male, kao i na veće površine, pa se karakteristike materijala mogu menjati samo na nekim njegovim delovima. Zbog naglog povećanja temperature pri delovanju laserskog snopa, izbegnute su mnoge neželjene reakcije koje nastaju zagrevanjem materijala drugim metodama.

12.8 Kompozitni materijali

Kompozitni materijali se veoma često koriste za izradu komponenata tehničkih sistema u vazduhoplovstvu, automobilskoj industriji, brodogradnji, mašinskoj industriji, građevinarstvu, a u zadnje vreme se koriste i za izradu umetničkih skulptura [324]. Postoje različite vrste kompozitnih materijala u zavisnosti od vrste matrice i laminatnih vlakana. Veoma često u upotrebi su kombinacije epoksidne ili aramidne smole sa staklenim ili ugljeničnim vlaknama, unidirekcionali ili bidirekcionali laminati, kod kojih su vlakna postavljena pod različitim uglovima.

Specifične osobine laserske svetlosti otvaraju nove mogućnosti primene lasera u ispitivanju, čišćenju i obradi materijala [322, 325-332]. Najčešće korišćeni laseri u navedene primene su Nd:YAG, Er:YAG i CO₂. Primena rubinskog lasera se uglavnom odnosi na oblast dijagnostike, odnosno primenu intererometrijskih i holografiskih tehnika.

Poznate su mnogobrojne primene u dermatologiji, za izbeljivanje tetovaža ili drugih fleka na koži. Međutim od interesa je da se ispita kako rubinski laser velike snage deluje na različite materijale, posebno na materijale sa visokim koeficijentom apsorpcije svetlosti talasne dužine 694,3 nm.

Mnogi materijali, među kojima i ugljenični, podnose visoke temperature. Međutim, zbog kratkog trajanja impulsa rubinskog lasera i velike gustine energije, mnoge reakcije se odvijaju po drugačijim mehanizmima nego pri klasičnom povećanju temperature.

Aktivna termografija je poslednjih godina postala tehnika koja se veoma često koristi za nedestruktivnu analizu i otkrivanje unutrašnjih defekata tehničkih sistema *in situ* [331].

Deo eksperimentalnih istraživanja, čiji su rezultati prikazani u ovom poglavlju, realizovan je sa ciljem da se pomoću termografije snimi proces interakcije svetlosti rubinskog lasera, na dva tipa kompozitnih materijala i da se istovremeno prati širenje topote i detektuju eventualni defekti u materijalu. Rezultati ovih eksperimenata mogu biti osnova za koncipiranje procesa čišćenja površinskih slojeva, boja ili prljavština na savremenim, umetničkim skulpturama, koji imaju kompozitne materijale u svom sastavu.

Eksperimentalna postavka je prikazana na slici 12.76. Uzorci od kompozitnih materijala (1) postavljeni u specijalne nosače, izlagani su delovanju rubinskog lasera (2). Talasna dužina lasera je u vidljivom delu spektra $\lambda = 594,3$ nm. Energija laserskog zračenja se menjala u opsegu 0,1-1,5 J. Proces interakcije je praćen termovizijskom kamerom (3). Oštećenja koja nastaju kao rezultat interakcije su ispitivana skenirajućim elektronskim mikroskopom [322,325].



Slika 12.76 Eksperimentalna postavka

Za snimanje procesa interakcije kao i širenje unete topote laserskim snopom korišćena je kamera tip ThermaCAM SC540. Osetljivost kamere je 80 mK , prostorna rezolucija $0,55\text{ mrad}$, spektralna osetljivost $7,5$ do $13\text{ }\mu\text{m}$, temperaturno područje -40 do $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, tačnost 2% od izmerene vrednosti, $1,3\text{ Mpiksela}$, frekvencija snimanja 30 Hz , sa mogućnošću audio i video zapisa. Osnovni nedostatak eksperimentalne postavke je nemogućnost sinhronizovanog rada lasera i kamere, što bi omogućilo precizno vremensko praćenje pojave interakcije i širenja topote. Postojeća postavka omogućava analizu pojava u odnosu na prvi snimak za koji se uslovno uzima vreme $t=0\text{ s}$.

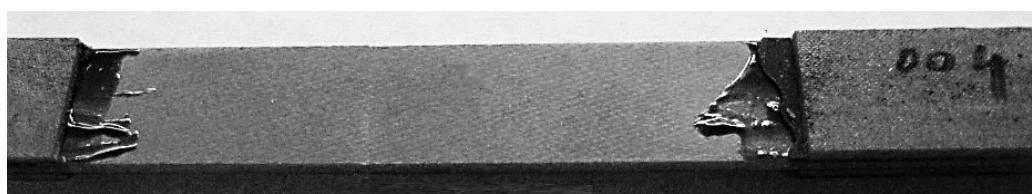
Kako je već istaknuto, procesi interakcije laserske svetlosti sa materijalima su veoma složena pojava, zavisna od niza faktora; karakteristike laserskog snopa, fizičke i hemijske

osobine materijala i ambijenta. U osnovi svakog procesa se nalazi prenos svetlosne u termičke energije na materijal, za što je potrebno da postoji visoki koeficijent sprege. Optičke i toplotne karakteristike materijala su od presudnog značaja za efekte interakcije. Kompoziti na bazi epoksi smole i grafitnih vlakana imaju visoki koeficijent apsorpcije svetlosti, a koeficijenti refleksije i transmisije su zanemarljivi za talasne dužine iznad 500 nm. Sa te strane veoma su pogodni za primenu svetlosti rubinskog lasera. Struktura kompozitnih materijala, uslovljava anizotropiju termičkih osobina u zavisnosti od orijentacije grafitnih vlakna, jer se bitno razlikuju karakteristike epoksi smole i ugljeničnih vlakana.

Za razliku od ugljeničnih, kompoziti sa staklenim vlaknima imaju manji koeficijent sprege, manju apsorpciju, a veću refleksiju laserske svetlosti sa $\lambda = 694,3$ nm. Njihove termičke osobine su takođe anizotropne.

Ispitana je serija epruveta od kompozita staklo-epoksi. Kompozitni materijali, zbog svoje lakoće oblikovanja, male mase, visoke čvrstoće i modula elastičnosti, zatim male gustine, dobre udarne žilavosti i dinamičke čvrstoće i otpornosti, kao i dobroj postojanosti prema oksidaciji i koroziji, sve više se primenjuju, kako u industrijskim postrojenjima koja se koriste u složenim uslovima eksploatacije, tako i u mnogim umetničkim skulpturama savremenih autora. Kombinacijom velike čvrstoće i krutosti ojačavajućih vlakana sa plastičnošću matrice, omogućava se dobijanje materijala visokih zahteva.

Na slici 12.77 je prikazana ispitivana epruveta. Epruveta je napravljena od 58% podužnih staklenih vlakana upotprenih u epoksi smolu.



Slika 12.77 Epruveta kompozit sa staklenim vlknima

Koeficijent sprege se menja tokom procesa, zbog sekundarnih efekata, kao što su višestruke refleksije u stvorenom krateru ili promene strukture materijala zbog zagrevanja. Kod visokoenergetskih procesa dolazi do formiranja plazmenog oblaka koji takođe menja koeficijent sprege. Ovaj momenat je posebno važan kod materijala koji pokazuju veoma izraženo sagorevanje, kao što su kompozitni. Na promenu termičkih i optičkih osobina materijala na mestu interakcije utiče i uklanjanje materijala koji se stvara u krateru i plazmenog oblaka ispred mesta interakcije, koji zaklanja laserski snop. Analizirane osobine uzorka se značajno menjaju sa promenom njegove temperature. Kompozitni materijali su veoma dobri izolatori. Međusobno, znatno se razlikuju osobine matrice i armature.

Kod ovih materijala neophodno je razmatranje efekata rasejavanja svetlosti na vlaknima koji imaju prečnik uporediv sa talasnom dužinom svetlosti, kao i pojava difrakcije koja znatno menja raspodelu intenziteta na ozračenoj povrsini. Mora se spomenuti još jedan veoma značajan mehanizam. To je udarani talas koji nastaje kada se koristi impulsni laser velike snage. Na površini materijala nastaje naglo lokalno

povećanje temperature. Dolazi do isparavanja materijala koji se brzo udaljava (brzinom većom od zvuka), stvarajući pri tome udarni talas koji se širi kroz materijal i razara ga.

Pažljiva analiza uzorka na koje se delovalo laserskom energijom, može da da informacije o mehanizmu interakcije. Na primer, ako je laserski snop relativno male gustine snage i duže deluje na površinu uzorka, doći će do otapanja određene količine materijala, pre svega smole. Veliki površinski napon vuče otopinu i formiraju se sferne kuglice. Takve kuglice su lako pokretljive i padaju na osnovni materijal i na njegovu omešanu, plastičnu zonu. Ako pak laserski snop ima veliku gustinu, dolazi do nelinearnih procesa koji se manifestuju kroz razaranje materijala.

12.8.1 Termografska analiza procesa interakcije

Analiza rezultata eksperimenta je sprovedena sa ciljem da pruži odgovor na pitanje, da li je isti mehanizam interakcije laserske svetlosti sa kompozitima na bazi ugljeničnih i staklenih vlakana i da li njihova termička anizotropija značajno utiče na procese širenja termalne energije [332].

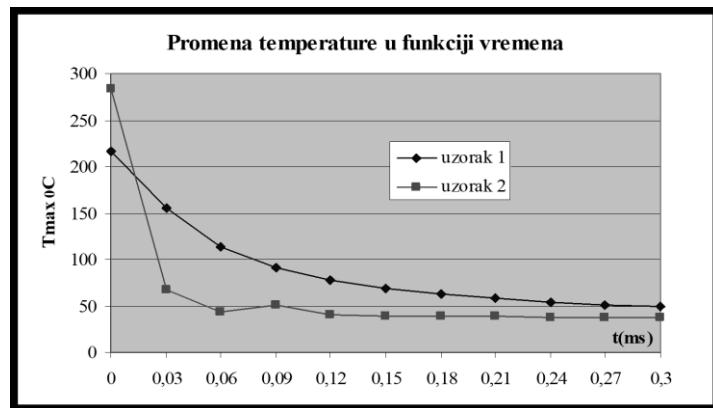
Na slici 12.78 su date vrednosti maksimalne temperature izmerene termografijom u području delovanja laserske svetlosti. Uzorak 1 je kompozit sastavljen od epoksidne smole i staklenih vlakana, a uzorak 2 kompozit od epoksidne smole i ugljeničnih vlakana. Kod oba uzorka vlakna su postavljena pod uglom od 0° .

Na slici 12.79 i 12.80 dati su termogrami interakcije laserske svetlosti sa kompozitnim uzorcima. U oba slučaja energija lasera je bila 1 J, dijametar fokusiranog snopa oko 1,0 mm, a raspodela energije Gausovog tipa. Početni snimci pokazuju postojanje plazmenog oblaka kod oba uzorka. Izraženiji oblak je kod uzorka s ugljeničnim vlaknima (sl. 12.80). Zagrejane površine kod oba uzorka imaju pravilan oblik laserskog spota i dijametar oko 2 mm. Tokom perioda od 0,3 s, nije došlo do značajnog širenja termičke energije u uzorku, što je u skladu sa činjenicom da su ovi kompoziti dobri izolatori. Temperatura opada brže kod drugog uzorka, odnosno kod kompozita sa ugljeničnim vlaknima.

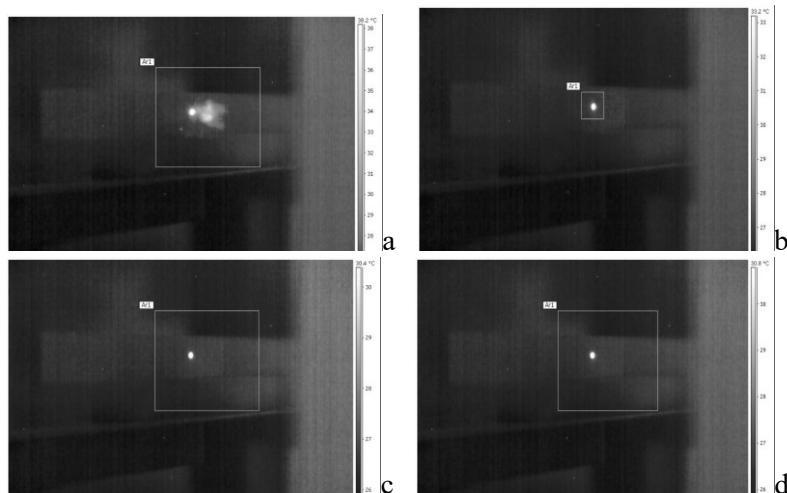
Sa temrmograma prikazanih na slikama 12.79 i 12.80, određene su vrednosti temperature i prikazane u tabeli 12.23 (sukcesivno).

Tabela 12.23 Vrednosti minimalne i maksimalne temperature

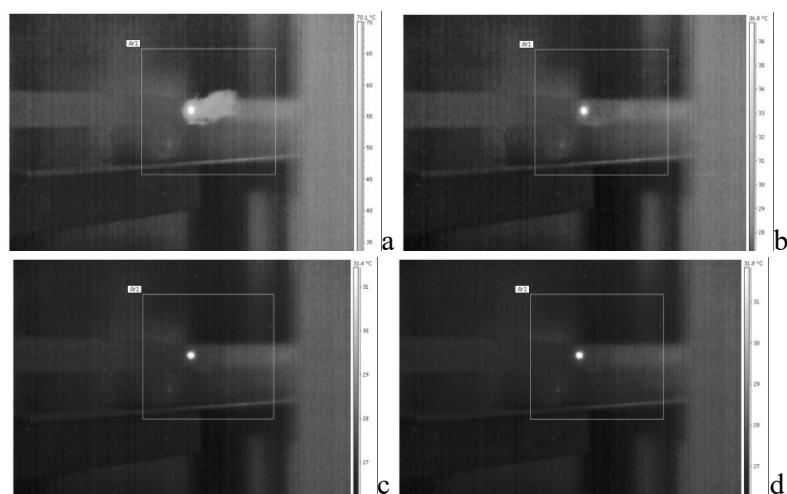
uzorak	Tmin, °C	Tmax, °C	T, s	
1_1	25,4	215,2	0,001	Slika 12.79
1_2	25,3	155,3	0,03	
1_5	25,4	58,5	0,15	
1_11	25,4	49,4	0,30	
2-1	25,3	283,9	0,001	Slika 12.80
2-2	25,3	55,9	0,03	
2_5	25,4	38,5	0,15	
2_7	25,3	38,5	0,18	



Slika 12.78 Promena maksimalne temperature T_{\max} u funkciji vremena t



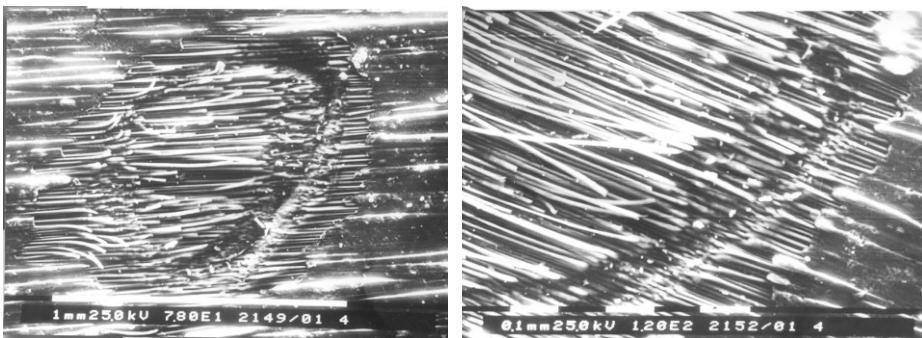
Slika 12.79. Termogrami za kompozit epoksi smola-staklo



Slika 12.80. Termogrami za kompozit epoksi smola-ugljenična vlakna, ugao 0°

12.8.2 SEM analiza rezultata

Na slici 12.81 dati su snimci otisaka laserskog snopa na kompozitnom materijalu sa ugljeničnim vlaknima. Zbog energije lasera koja je iznad praga oštećenja, došlo je do topljenja epoksidne smole, odnosno matrice i do kidanja ugljeničnih vlakana.



Slika 12.81. Snimak (SEM) zone interakcije laserskog snopa i kompozita epoksi smola-ugljenična vlakna

Analiza rezultata pokazuje interesantne efekte delovanja laserskog zračenja na kompozitne materijale različitog tipa. Zbog većeg koeficijenta sprege kod kompozita sa ugljeničnim vlaknima, došlo je do stvaranja izraženije plazme i do dubljeg prodiranja u materijal. Zona topljenja matrice na površini i zona u kojoj dolazi do kidanja vlakana su sličnih dimenzija. Pri većem broju impulsa dolazi do kompletног probijanja, bušenja materijala.

Pokazano je da termička anizotropija kompozitnih uzoraka ne utiče bitno na proces širenja topotne energije u materijalu. Kao dobri izolatori, slabo sprovode energiju koja je unesena laserskim snopom. Za nedestruktivna ispitivanja materijala, laserska energija treba da bude ispod praga oštećenja, što znači da će biti veoma mala zona u kojoj će se ta energija proširiti. Zbog toga se ne preporučuje tačkasto unošenje energije, s ciljem da se uz pomoć termografije vrši detekcija unutrašnjih defekata u materijalu, ili, ako se ipak ova metoda koristi, neophodno je da se unos energije izvrši u neposrednoj blizini očekivanog defekta.

13. ZAKLJUČAK

Istraživanja realizovana u okviru ove monografije, pokazala su da su savremena nauka i tehnologija jedan od značajnijih faktora očuvanja kulturnog nasleđa. U tom cilju, uvođenje novih metoda i tehnologija je uslov da se održi korak sa svetom u ovoj oblasti i da se obezbedi održivi razvoj zaštite kulturnog nasleđa za buduće generacije.

Istraživanja u oblasti konzervacije i očuvanja kulturnog nasleđa su sa aspekta nauke i tehnologije veoma interesantna i spadaju u domen multidisciplinarnih izazova, za čije je uspešno rešavanje potrebna integracija znanja iz više oblasti.

Analizom rezultata višegodišnjih istraživanja, prikazanih u monografiji, može se zaključiti da su realizovani postavljeni ciljevi istraživanja. Definisani su pragovi bezbedne primene lasera, ali su proučavane i posledice, koje su rezultat delovanja laserskog zračenja sa fluencem iznad granice oštećenja. Detaljno su ispitivane fizičko-mehaničke i hemijske promene na površinama keramičkih i metalnih, staklenih i tekstilnih materijala, tretiranih laserom. Dobijeni rezultati svakako predstavljaju doprinos naporima koji se čine u svetu za optimizaciju primene savremenih tehnologija u zaštiti kulturnog nasleđa, odnosno u čišćenju površina artifakata od različitih naslaga: prljavštine, oksidacionih i korozionih slojeva, različitih premaza, kao što su boje, lakovi i različiti zaštitni materijali.

U istraživanjima su korišćena četiri tipa lasera: Nd:YAG, Er:Glass, CO₂ i rubinski laser, što je omogućilo variranje velikog broja laserskih parametara u procesu čišćenja. Fenomenološki i teorijski aspekti interakcije laser-materijal su opisani u obimu koji može da edukuje čitaoca i omogući osnovna znanja iz ove oblasti.

Najsavremenije metode analize, mikromorfoloških i mikrohemografskih promena na površinama čišćenih laserom, koje su omogućile kompletну dijagnostiku, su: SEM, OM, EDX, XRF, XRD, LIBS, merenje hrapavosti, određivanje mikrotvrdoće, termografija i kolorimetrija. Rezultati dobijeni ovim metodama su sistematizovani u bazu podataka koja uključuje relevantne informacije o najčešće korišćenim laserima i njihovoј primeni kod bezbednog čišćenja različitih materijala primenjivanih u izradi predmeta kulturnog nasleđa.

Rezultati istraživanja su pokazali da lasersko čišćenje nepoželjnih slojeva na površini metalnih predmeta izrađenih od bronce, mesinga, srebra, bakra i gvožđa, bilo da su to korozioni produkti ili nečistoće, daje odlične rezultate. Od korišćenih lasera Nd:YAG laser je bio najefikasniji. Primena lasera je efikasnija ako se deluje na uzorak natopljen vodom.

Keramičkim uzorcima i staklu je posvećena odgovarajuća pažnja, jer su arheološka nalazišta bogata predmetima izrađenim od ovih materijala, koji su oštećeni, te su zbog toga često u procesu restauracije i konzervacije. Pojedini uzorci keramike datiraju još iz neolita, takođe čišćeni su uzorci iz srednjeg veka i novijeg datuma. Geografski potiču sa lokaliteta u našoj zemlji, iz Irana i Libana. Stakleni uzorci su iz rimskog i turskog perioda. Na površini keramičkih i staklenih uzoraka u zavisnosti od primenjenih parametara lasera vidljive su različite fizičko-mehaničke promene. Ispitivanje pokazuje da je CO₂ laser pogodan za uklanjanje površinskih defekata, dok je Nd:YAG laser pogodan za čišćenje površine keramike.

Najzahtevnija istraživanja su čišćenje korozionih naslaga laserom na predmetima složenog sastava, kakvi su muzejski eksponati tekstila sa metalnim vezovima. Zaključak

ispitivanja je da CO₂ laser nije prihvativ. Tekstil ima visok koeficijent apsorpcije zračenja u infracrvenoj oblasti, te dolazi do oštećenja i pri malim fluencama. U zavisnosti od karakteristika korozionih slojeva, uspešno mogu da se koriste sve tri talasne dužine Nd:YAG lasera. Izabrani parametri za čišćenje korozionih proizvoda su ispod granice oštećenja metalnih niti i tekstila. Optimizacija procesa se može postići promenom upadnog ugla laserskog snopa u cilju ozračavanja delimično sakrivenih delova.

Pored čišćenja različitih arheoloških i uzoraka koji su deo studijskih zbirki, lasersko čišćenje je izvršeno i na određenom broju savremenih materijala kao što su keramika, posrebrene pločice, aluminijum, aktivna ugljenična pletenina i kompozitni materijali.

Veoma korisne metode u ispitivanju mikromehaničkih efekata delovanja laserom na površini metalnih i keramičkih uzoraka su merenja mikrotvrdće i mikrohrapavosti.

Promena boje osnovnog materijala može da ukaže na stepen čišćenja i na druge procese, na primer oksidacione procese koji se javljaju kod laserskog čišćenja, pa su rezultati dobijeni kolorimetrijom korišćeni za procenu efikasnosti laserskog čišćenja.

Eksperimenti realizovani u okviru istraživanja su pokazali da infracrvena termografija daje kvalitativne i kvantitativne informacije o zoni širenja toplove tokom laserskog čišćenja, što omogućava da se u daljem ispitivanju posebna pažnja posveti delovima objekta koji su zagrejani. Precizniji monitoring širenja toplove treba da se vrši sa termografskim kamerama koje imaju mogućnost da snimaju veliki broj termograma u sekundi (nekoliko hiljada) i koji imaju više temperaturnih opsega (od sobne temperature do nekoliko hiljada stepeni), kako bi se uspešno pratilo proces stvaranja plazme, ablacija površinskog sloja i zagrevanje osnovnog materijala.

Metoda analize slike zona čišćenih laserom, primenjena je na uzorku metalnih niti na tekstu. Pomoću softvera je izvršena vizualizacija zona, što omogućava procenu efikasnosti i stepena čišćenja.

Numeričke metode simulacije širenja toplove, koje generiše laserski impuls tokom čišćenja, korišćene su za verifikovanje eksperimentalnih rezultata dobijenih termografijom. U simulaciji, za potrebe ovih istraživanja, u okviru COMSOL Multiphysics softverskog paketa korišćena je metoda konačnih elemenata i modul Heat Transfer in Solid. Pokazalo se da je veoma korisno unapred, okvirno, znati koje se temperature mogu očekivati i unapred planirati eksperiment, kako bi bio efikasan i bezbedan. Za realnu simulaciju neophodno je dobro poznavati mehanizam interakcije laser-materijal i pravilno izabrati ulazne, početne i granične parametre.

Ispitivanja koja su analizirana u ovoj monografiji, pokazala su da su laserske tehnologije ekološki prihvativije od klasičnih, hemijskih metoda, gde se kao otpad koji se javlja u ovom procesu, javljaju samo nečistoće koje se uklanjaju sa površine uzorka. Rezultati istraživanja koji su obuhvaćeni ovom monografijom su prezentovani na više domaćih i međunarodnih naučnih skupova i objavljivani u eminentnim međunarodnim i domaćim časopisima, što svakako predstavlja naučni doprinos i afirmaciju primene savremenih laserskih tehnika u zaštiti kulturnog nasleđa.

Rezultati i stečena iskustva imajući veći značaj kada posluže daljim naučnim istraživanjima i transferu znanja u oblasti konzervacije, u primeni savremenih laserskih tehnika čišćenja predmeta i objekata kulturnog nasleđa.

14. LITERATURA

1. S. Polić-Radovanović, Skulptura, restauracija i konzervacija, obrada laserom i metode spektralne analize - odabrani srpski, jugoslovenski i svetski izvori (1856 - 2006), YUBIN, Beograd, 2006.
2. S. Polić-Radovanović, Antičko, srednjevekovno i savremeno staklo, laseri i materijali, restauraciji konzervacija, odabrani srpski, jugoslovenski i svetski izvori (1908 - 2004), YUBIN, Beograd, 2006.
3. S. Polić-Radovanović, Keramika u umetnosti i arheologiji, obrada laserom i metode spektralne analize - odabrani srpski, jugoslovenski i svetski izvori (1924 - 2004), YUBIN, Beograd, 2006.
4. S. Polić, Influences on Cultural Heritage: Laser Cleaning and Monitoring. Selected Scientific Sources (1880 -2016), Central institute for conservation & Society for ethics and evaluation in the arts and sciences, Belgrade, 2018.
5. S. Polić - Radovanović, Research unfavorable environmental Impact to the Cultural heritage in Light of International heritological Practice, International Scientific Conference on Environment and biodiversity, ECOLOGICA, Beograd, 2010, pp. 161.
6. S. Polić, Ka integritetu umetničkog dela, u: Renata Samardžić, Umetnost i kriminal, Platoneum, Novi Sad, 2017, str. 21-25.
7. M. Halbwachs, On collective memory, 1992, 254 pages , Heritage of Sociology Series., <http://web.mit.edu/allanmc/www/hawlbachsspace.pdf>.
8. S. Polić, D. Simeunović, The importance of multidisciplinary research in the protection of cultural heritage, Conference of the International Journal of Arts and Science, Ca' Foscari University of Venice, Venice, Italy, 20 to 23 june 2017, CD – ROM, 2017, pp.333-334.
9. S. Polić, B. Nikolić, O. Kovačević, Multispektralne analize i tehnologija konzervacije, studija dela akademika Miće Popovića iz kolekcije Jovana i Vesne Popović, Centralni institut za konzervaciju, 2017.
10. H. G. Gadamer u: Wahrheit und Methode, Grundzüge einer philosophischen Hermeneutik, Gessammelte Werke, J.C.B. Mohr (Paul Siebeck), Tübingen 1990.
11. Č. Brandi, Teorija restauracije, 2007, Ministarstvo kulture Republike Srbije, ISBN: 978-86-910937-0-9.
12. N. Morgan, Excimer lasers restore 14th century icons, Opto and Laser Europe 7, 1993, pp. 36-37.
13. S. Polić, U civilizacijskom hodu, u: Otvoreni pristup muzejskoj dokumentaciji u Srbiji, Centralni institut za konzervaciju, 2016, pp. 9-11.
14. S. Polić-Radovanović, S. Ristić, B. Jegdić, Z. Nikolić, Metodološki i Tehnički Aspekti Primene Novih Tehnika U Zaštiti Kulturne Baštine, Institut GOŠA i Centralni institut za konzervaciju, Beograd, 2010, 307 str., ISBN 978-85-85917-12-5.
15. S. Polic-Radovanovic, Primena lasera u obradi, zaštiti i dijagnosticiranju materijala predmeta kulturne baštine, Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2007, doktorska disertacija.

16. C. Innocentia, et al., Application of laser welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, supp. 1 (2003) pp. 352–355.
17. G. Satoh, Caian Qiu, Syed Naveed, Y. Lawrence Yao, Strength and Phase Identification of Autogenous Laser Brazed Dissimilar Metal Microjoints, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, vol. 137, no. 1 (2015) pp. 011012 (12 pages). Paper No: MANU-14-1035; doi: 10.1115/1.4028778.
18. C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropoulos, S. Georgiou, V. Tornari, *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*, CRC Press, 2005, 335 pages.
19. 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, 2015.
20. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-5 (PB), 2004.
21. P.J. Dagdigian, Fundamentals of optical spectroscopy, *Laser Spectroscopy for Sensing, Fundamentals, Techniques and Applications*, M. Baudelet (Ed.), 2014, pp. 3–33.
22. A. Nevin, et al. Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging: New Approaches to the Analysis of Cultural Heritage and Its Degradation , *Sensors* vol. 14, no. 4 (2014) pp. 5338-5355.; doi:10.3390/s140405338.
23. D. Anglos, et al., Laser induced fluorescence spectroscopy in artwork diagnostics, *Applied Spectroscopy* vol. 50, no. 10 (1995) pp. 1331-1334.
24. 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*, vol. 573–574 (2005) pp. 341–345.
25. <http://www.science4heritage.org/COSTG7/booklet/chapters/lif.htm>.
26. V. Tornari, V. Zafiropoulos, 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*, vol. 34 (2000) pp. 309 – 325.
27. S. Musazzi and U. Perini (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, ISSN 0342-4111, 555 pages.
28. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2013, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, United Kingdom, 407 pages.
29. J. P. Singh, S. N. Thakur (Ed.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2007, Elsevier, Oxford OX2 8DP, UK, 429 pages.
30. T. Čtvrtníčková, Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy, Doctoral thesis, Masaryk University, Faculty of Science, Brno, 2008, 149 pages.
31. D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, United Kingdom, 2013, 407 pages.
32. 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.*, vol. 197-198 (2002) pp. 155-153.

33. V. Lazic, et al., Characterization of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser-induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4 (2003) pp. 303-308.
34. S. Kleina, J. Hildenhaben, K. Dickmann, T. Stratoudaki, Vassilis Zafiropulos, 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.
35. K.A.Haines, B.P.Hildebrand, Interferometric Measurements of Diffuse Surface by Holographique Technique, *IEEE Transaction on Inst. and Meas.*, vol.15, no.4, 1955, pp.149-150.
36. C.M.Vest, *Holographic Interferometry*, Wiley, New York, 1979.
37. Y.I. Ostrovsky, M.M. Butusov and G.V. Ostrovskaya, *Interferometry by Holography*, 1980, Springer Verlag, New York, 330 pages, ISBN 978-3-662-13489-4.
38. S.Dimitrovska, S.Bahčevandiev and A.Budziak, Holografska registracija na anizotropijata kaj providni objekti, *Godišnji zbornik na Fakultetot za fizika*, Skopje, knjiga 27 (1977) pp.45-53.
39. S.Ristić, Flow visualization techniques in wind tunnels, Part II-Optical Methods, *Scientific Technical Review*, vol.LVII, no.1 (2007) pp.38-49.
40. K.Patorski, *Handbook of the Moiré Fringe Technique*, 1993, Elsevier, Amsterdam, 432 pages, ISBN: 9780444888235.
41. P.Targowski, B.Rouba, M.Góra, L.Tymińska-Widmer, J.Marczak and A.Kowalczyk, Optical coherence tomography in art diagnostics and restoration, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol.92, no.1, 2008, pp.1-9.
42. S.Ristić, Nedestruktivne metode ispitivanja i kulturna baština, Okrugli sto „Doprinos nauke i tehnologije konzervaciji i očuvanju kulturnog nasleđa“, Nacionalni komitet ICOMOS Srbija, Beograd, 2009.
43. V.Tornari, E.Tsiranidou, Y.Orphanos, C.Falldorf, R.Klattenhof, E.Esposito, A.Agnani, R.Dabu, A.Stratan, A.Anastassopoulos, D.Schipper, J.Hasperhoven, M.Stefanaggi, H. Bonnici and D.Ursu, Multi-Tasking Non-Destructive Laser Technology in Conservation Diagnostic Procedures, *Lasers in the Conservation of Artworks Lacona IV Springer proceedings in physics*, vol 116.(2005) pp.601-610.
44. S. Ristić, Prilog razvoju metoda vizualizacije strujanja primenom laserskih tehnika, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu, 1993.
45. S. Ristić, Holografska interferometrija i njena primena u beskontaktnim ispitivanjima, *Integritet i vek konstrukcija*, vol.5, no. 1-2 (2005) pp. 7-14.
46. V. Tornari, Laser interference-based techniques and applications in structural inspection of works of art, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 387, no. 3 (2007) pp. 761–780.
47. T. Kreis, *Handbook of Holographic Interferometry Optical and Digital Methods*, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 542 pages, ISBN: 3-527-40545-1.
48. P. Hariharan, *Basic Principles in Holographic Interferometry Principles and Methods*, 1994, P. K. Rastogi (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 329 pages, ISBN 978-3-552-13990-5.
49. P. Hariharan, *Basics of interferometry*, Second Edition, 2007, Elsevier Inc., 225 pages, ISBN 13: 978-0-12-373589

50. <https://www.researchgate.net/publication/267236437> OPTICAL NON DESTRUCTIVE TESTING METHODS USING CONTINUOUS WAVE PULSED OR DIODE TYPE LASERS, last accessed 4th December 2017.
51. P. Theodorakeas, C. Ibarra-Castanedo, S. Sfarra, N.P. Avdelidis, M. Koui, X. Malague, D. Paoletti and D. Ambrosini, NDT inspection of plastered mosaics by means of transient thermography and holographic interferometry, NDT&E International vol. 47 (2012) pp. 150–155.
52. D. Dirksena, J. Gettkantb, G. Bischoffb, B. Kemperb, Z. Boroch and G. von Ballyb, Improved evaluation of electronic speckle pattern interferograms by photogrammetric image analysis, Optics and Lasers in Engineering, vol. 44 (2005) pp. 443–454.
53. J. Moore, D. P. Hand, J. S. Barton and J. D. Jones, Transient deformation measurement with electronic speckle pattern interferometry and a high-speed camera, Applied Optics, vol.38, no.1 (1999) pp.1159-1152.
54. G. A. Slettemoen, Electronic speckle pattern interferometric system based on a speckle reference beam, Applied Optics, vol.19 (1980) pp.515-523.
55. C. Lucia, P. M. Zanetta and M. Facchini, Electronic speckle pattern interferometry applied to the study and conservation of paintings, Optics and Lasers in Engineering, vol.25 (1997) pp.221-223.
56. Y. Y. Hung, Shearography for Non-destructive Evaluation of Composite Structures, Optics and Lasers in Engineering vol. 24 (1995) pp. 151-182.
57. S. Ristić, Beskontaktno ispitivanje forme i dimenzije objekata pomoću moare (moire) tehnike, NTP, vol.41, br.5 (1991) str. 9-13.
58. K. Creath and J. C. Wyant, Moiré and Fringe Projection Techniques Optical Shop Testing, 1992, Daniel Malacara (Ed.), Second Edition, John Wiley & Sons, inc. pp. 653-685, ISBN 0-471-52232-5.
59. S. S. Gorthi and P. Rastogi, Fringe Projection Techniques: Whither we are, Optics and Lasers in Engiering, vol. 48, no. 2, (2010) pp.133-140.
60. Marie and H. Qasrawi, Virtual assembly of pottery fragments using moire' surface profile measurements, Journal of Archaeological Science vol. 32 (2005) pp. 1527-1533.
61. J. Harizanova, Ventseslav Sainov Three-dimensional profilometry by symmetrical fringes projection technique, Optics and Lasers in Engineering, vol. 44 (2006) pp. 1270–1282.
62. G. Pavlidis, Methods for 3D digitization of Cultural Heritage, Journal of Cultural Heritage, vol. 8 (2007) pp. 93-98.
63. R. Scopigno, M. Callieri, P. Cignoni, M.Corsini, M. Dellepiane, F. Ponchio, and G. Ranzuglia, 3D Models for Cultural Heritage: Beyond Plain Visualization, Computer, june 2011, pp. 48-55, http://www.v-must.net/sites/default/files/CNR-ISTI_IEEE.pdf on the web 20th May 2018.
64. D. Miyazaki, T. Ooishi, T. Nishikawa, R. Sagawa, K. Nishino, T.Tomomatsu, Y. Takase, K. Ikeuchi, The Great Buddha Project: Modelling Cultural Heritage through Observation,
https://www.researchgate.net/profile/Ryusuke_Sagawa/publication/225877798_The_great_Buddha_Project_Modeling_Cultural_Heritage_Through_Observation/links/0fcfd50adbe3ce35fe000000.pdf last accessed 20th May 2018.

65. <http://web3.cs.columbia.edu/~allen/PHOTOPAPERS/ikeuchibuddha.pdf>, last accessed 20th May 2018.
66. <https://www.youtube.com/watch?v=gDTbFhFZl9I>, last accessed 11th November 2015.
67. G. Tucci, D. Cini and 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/W15, 2011, ISPRS Trento 2011 Workshop, 2-4 March 2011, Trento, Italy, pp. 413-420.
68. <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/1/558/htm>
69. <https://www.google.rs/Zgrada stare sodare Ruski Krstur> (pristupljeno 11.02.2018)
70. Z. Sokolović, Metode preventivne zaštite tekstilnih predmeta u muzeju, Glasnik Etnografskog muzeja u Beogradu, vol. 72 (2008) pp. 159-154E.
71. S. Alterio, S. Barbaro, F.C. Campione, A. Campodonico and E. Nicastri, Microclimate management for the preservation of cultural heritage, Conservation Science in Cultural Heritage, vol. 10 (2010), pp. 71-100.
72. M. A. Rogerio-Candela, M. Lazzari and E. Cano, Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, 2013, CRC Press, Taylor and Francis Group, London, UK, 446 pages.
73. Conservation Principles, Policies and Guidance, <https://content.historicengland.org.uk/images-books/publications/conservation-principles-sustainable-management-historic-environment/conservationprinciplespoliciesguidanceapr08web.pdf/>, last accessed 20th May 2018.
74. http://knjiznica.sabor.hr/pdf/E_publikacije/EU_research_cultural_heritage.pdf, last accessed 20th May 2018.
75. Conservation Science in Context, CROM Forum on Conservation Science, 15-18 October 2013, <https://www.iccrom.org/wp-content/uploads/ICCROM-Forum-2013-on-Conservation-Science-Full-Report-final.pdf>, last accessed 16th March 2018.
76. <http://www.historicplaces.ca/media/18072/81458-parks-s+g-eng-web2.pdf>
77. https://www.getty.edu/conservation/our_projects/field_projects/china/tsinghua_con_f.pdf, last accessed 5th May 2018.
78. E. May and M. Jones (Eds.), Conservation science heritage materials, 2005, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF, UK, 375 pages.
79. L. Ellis, Archaeological Method and Theory: An Encyclopedia, 2000, Taylor & Francis, 500 pages, ISBN 0203801553.
80. Cooper, Laser Cleaning in Conservation: An Introduction, 1998, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 98 pages, ISBN-10: 0750631171.
81. Y. S. Koh, Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts, 2005, Doctoral Thesis, Luleå, Sweden, December 114 pages.
82. 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.
83. C. Degrigny, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafiroopoulos and G. Marakis, Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles, Journal of Cultural Heritage, vol. 4, supplement 1 (2003) pp.152-155.

84. Nikolov, T. Popmintchev, T. Todorova, I. Buchvarov, M. Surtchev and 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.
85. M.P. Casaletto, G.M. Ingo, C. Riccucci, T. De Caro, G. Bultrini, I. Fragala and M. Leoni, Chemical cleaning of encrustations on archaeological ceramic artefacts found in different Italian sites, *Applied Physics A*, vol. 92 (2008) pp. 35–42.
86. 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.
87. W. Al Sekhaneh, A. El Serogy and M. El-Bakri, YAG laser cleaning of archaeological materials in Jordanian museums, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 15, no. 3 (2015) pp. 157-164.
88. E. Drakaki, M. Kandyla, E. Chatzitheodoridis, I. Zergioti, A.A. Serafetinides, A. Terlixí, E. Kouloumpi, A.P. Moutsatsou, M. Doulgerides, V. Kantarelou, A. Karydas and C. Vlachou-Mogire, Laser studies of metallic artworks, *Applied Physics A*, vol. 101 (2010) pp. 349–355.
89. 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*, vol. 358, no. 22 (2012) pp. 3048–3055.
90. R. A. Ganeev, *Laser—Surface Interactions*, 2014, Springer Science+Business Media Dordrecht, 254 pages.
91. K. M. Kent and E. M. Graber, Laser tattoo removal: a review, 2011 by the American society for dermatologic surgery, *Dermatol Surg*, vol. 38, no. 1 (2012) pp. 1–13.
92. LACONA I : Lasers in the Conservation of Artworks : 4-5 October 1995, Heraklion, Crete, Greece, proceedings
93. J. Asmus, M. Seracini and M.J. Zetler, Surface morphology of laser-cleaned stone, *Lithoclastia*, vol. 1975, no. 1 (1975) pp. 23-45.
94. V. Verges-Belmin, Comparison of three cleaning methods — microsandlasting, chemical pads and Q-switched YAG laser — on a portal of the cathedral Notre-Dame in Paris, France, LACONA I Proceedings, *Restauratoreblatter*, vol. 1 (1997) pp. 17.
95. <http://spie.org/newsroom/4913-multiple-temporal-regime-laser-for-art-conservation>, last accessed 9th January 2018
96. R. Salimbeni, R. Pini and S. Siano, A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, no.1, (2003) pp. 72-76.
97. 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, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, supplement 1, (2003) pp. 362-366.
98. S. Barcikowski, A. Menéndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas and G. Račiukaitis, Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow, *Applied Physics Letters* vol. 91, no.8, (2007) pp. 083113.

99. A.V. Rode, K.G.H. Baldwin, A. Wain, N.R. Madsen, D. Freeman, Ph. Delaporte and B. Luther-Davies, Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008) pp. 3137–3145.
100. D. M. Kane, *Laser Cleaning II*, 2005, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 289 pages.
101. A. Andreotti, P. Bracco, M. P. Colombini, A. de Cruz, G. Lanterna, K. Nakahara, and F. Penaglia, Novel applications of the Er:YAG laser cleaning of old paintings, *Lasers in the Conservation of Artworks LACONA VI Proceedings*, Vienna, Austria, Sept. 21–25 (2005) pp. 239-247.
102. R. Bordalo, P. J. Morais, H. Gouveia and C. Young, *Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview*, *Laser Chemistry*, vol. 2005 (2005), article ID 90279, 9 pages.
103. J. Nimmrichter and R. Linke, Laser cleaning of a renaissance epitaph with traces of azurite, *Proceedings of LACONA VI*, Vienna (2005) pp. 75-82.
104. I. Gobernado-Mitre, A.C. Prieto, V. Zafiroopoulos, Y. Spetsidou and C. Fotakis, Online monitoring of laser cleaning of limestone by laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, vol. 51, no. 8, (1997) pp. 1125-1129.
105. P.V. Maravelaki, V. Zafiroopoulos, V. Kilikoglou, M. Kalaitzaki, and C. Fotakis, Laser induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, no. 1, (1997) pp. 41-53.
106. E. Hontzopoulos, C. Fotakis and M. Doulgeridis, Excimer laser in art restoration, *Proceedings of SPIE*, vol. 1810 (1993) pp. 748-751.
107. N. Huet, E. Tanguy, A. Vincotte and V. Zaropoulos, Using lasers for cleaning ceramic and plaster patrimonial objects, *Proc. SPIE 4829*, 19th Congress of the international commission for optics: optics for the quality of life, 2003, Florence, Italy, pp. 83.
108. J. Hildenbrand, K. Dickmann and H.-G. Hartke, Removal of strong sinter layers on archaeological artworks with Nd:YAG laser, *Lasers in the conservation of artworks* vol. 115 of the series Springer proceedings in physics- *LACONA VI Proceedings*, Vienna, Austria, Sept. 21–25, 2005 pp. 177-183.
109. S. Chlouveraki, P. Pouli, K. Melessanaki, K. Zervaki and M. Yiannakaki, Laser cleaning studies of hard insoluble aluminosilicate crusts on Minoan (LM IIIC) pottery, *Lasers in the conservation of artworks*, vol. 100 of the series Springer Proceedings in Physics, 2005, pp. 143-148.
110. D. Renzelli, S. Veltri, F. Stranges, P. Barone, M. Barberio, F. Xu and A. Bonanno, Laser ablation cleaning effects on thermoluminescence dating technique, *Archaeological Discovery*, vol. 2, no. 3 (2014) pp. 58-64.
111. C.A. Cottam and 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).
112. 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.
113. J. Lee, J. Yu and 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.
114. 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) pp. 230s–235s.
115. A. Elnaggar, P. Fitzsimons, A. Nevin, I. Osticioli, M. Ali and 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), vol. 12 (2015) pp. 14-19.
 116. C. Korenberg and A. Baldwin, Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser, *Laser Chemistry*, vol. 2005, Article ID 75831, 7 pages.
 117. 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 1054 nm, 532 nm and 255 nm, *Applied Surface Science* vol. 127–129 (1998) pp. 773–780.
 118. H. Garbacz, E. Fortuna-Zalesna, J. Marczak, A. Koss, A. Zatorska, G. Z. Zukowska, T. Onyszczuk and K. J. Kurzydlowski, Effect of laser treatment on the surface of copper alloys, *Applied Surface Science* vol. 257 (2011) pp. 7359–7374.
 119. 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*, vol. 42, (2010) pp. 571–574.
 120. A. Lorusso, et al., Laser ablation threshold of cultural heritage metals, *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 153, no. 4–5, (2008) pp. 325–329.
 121. M.P. Mateo, T. Ctvrnickova, E. Fernandez, J.A. Ramos, A. Yanez and G. Nicolas, Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass, *Applied Surface Science* vol. 255 (2009) pp. 5579–5583.
 122. S. Ristic, S. Polic-Radovanovic, B. Katavic, Z. Nikolic, O. Ristic and A. Pacevski, Some experimental results of ruby laser beam interaction with neolithic ceramics from Stubline, Serbia, *Lasers in engineering*, vol. 23, no. 5-6, (2012) pp. 403-412.
 123. S. Ristic, S. Polic-Radovanovic, B. Katavic, M. Kutin, Z. Nikolic and M. Puharic, Ruby Laser Beam Interaction with Ceramic and Copper Artifacts, *Journal of Russian Laser Research*, vol. 31 br. 4, (2010) str. 380-389.
 124. S. Ristić, S. Polić, B. Radojković and J. Striber, Analysis of ceramics surface modification induced by pulsed laser treatment, *Processing and application of ceramics*, vol. 8, no. 1 (2014) pp. 15-23.
 125. 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* vol. 41 (2015) pp. 85–100.
 126. Radojković, S. Ristić and S. Polić, Studies of pulsed tea CO₂ and Nd:YAG lasers applicaton in the ceramics surface conservation, *Ecologica*, vol. 21, no. 75, (2014) pp. 555-552.
 127. M. Radojković, S. S. Ristić, R. M. Jančić-Hainemann and S. R. 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.,
 128. B.Radojković, S.Ristić and S.Polić-Radovanović, Study of Ruby Laser Beam Interaction With Glass, *FME Transactions*, vol. 41 (2013) pp. 109-113.
 129. http://www.liverpoolmuseums.org.uk/conservation/departments/sculpture/laser_cleaning.aspx, on the web 20th May 2018.

130. M. Bass, *Laser Material Processing*, North Holland, Amsterdam, 1983, 558 pages.
131. H. Hügel and F. Dausinger Chapter 1.1 Fundamentals of laser-induced processes in *Laser Physics and Applications: Laser Applications*, 2004, 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) 978-3-540-35120-5 (Online), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
132. Gas Dynamic Laser, *Laser History*, www.gasdynamic.com
133. 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. 50, no. 4 (2012) pp. 711–728.
134. J. D. Majumdar and I. Manna, *Laser processing of materials*, *Sadhana*, vol. 28, Parts 3 and 4 (2003) pp. 495–552.
135. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 1983, Pergamon press, Oxford, 808 pages.
136. C. Webb and J. Jones, *Handbook of Laser Technology and Applications (Three-Volume Set)*, 2003, Taylor & Francis, 2752 pages.
137. Advanced Lasers, Editors: Shulika Oleksiy, Sukhoivanov Igor], Springer, ISBN 978-94-017-9481-7 (eBook), 2015
138. Н. Собольев, *Ласери и њихова будућност*, 1972, Војноиздавачки завод, Београд, 192. стр.
139. K. Thyagarajan and A.K. Ghatak, *Lasers, theory and application*, 1982, Plenum Press, New York, 431 pages.
140. W. Silfvast, *Laser Fundamentals*, 2004, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 542 pages.
141. 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 and Co. KGaA, 777 pages.
142. <https://sr.wikipedia.org/sr-el//laser>
143. S. Ristić, M. Pušarić i 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.
144. <https://en.wikipedia.org/wiki/Laser> on the web 20th May 2018.
145. J. F. Asmus, Non-divestment laser applications in art conservation, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4 (2003) pp. 289s–293s
146. <https://www.slideshare.net/Abybenz700/introduction-to-lasers>, last accessed 30th November 2017.
147. http://www.globalspec.com/learnmore/optical_components_optics/lasers/carbon_dioxide_lasers, last accessed 16th May 2018.
148. <http://escoptics.com/blogs/news/84277891-what-determines-the-wavelength-of-a-laser>, last accessed 4th February 2018.
149. <http://www.worldoflasers.com/laserproperties.htm>, last accessed 25th April 2018.
150. <http://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=515>, last accessed 29th April 2018.
151. N. Vorobiev, L. Glebov1 and V. Smirnov, Single-frequency-mode Q-switched Nd:YAG and Er:glass lasers controlled by volume Bragg gratings, *Optics Express*, vol. 16, no. 12, (2008) pp. 9199-9204.

152. A. Levoshkin, A. Petrov and J.E. Montagne, High-efficiency diode-pumped Q-switched Yb:Er:glass laser, Optics Communications vol. 185 (2000) pp. 399–405.
153. V. Boutchenkov, I. Kuchma, A. Levoshkin, A. Mak, A. Petrov and G. Hollemann, High efficiency diode-pumped Q-switched Yb:Er:Glass lasers, Optics Communications, vol. 177 (2000) pp. 383–388.
154. https://www.rp-photonics.com/erbium_doped_gain_media.html, last accessed 29th April 2018.
155. T.H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, Nature, vol. 187, (1960) pp. 493–494.
156. <http://www.drdo.gov.in/drdo/data/Laser%20and%20its%20Applications.pdf>, last accessed 12th May 2018.
157. Energy Dispersive Spectroscopy, Second edition 2015, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, Microscopy EKB Series Editor: Dr Julian Heath Spectroscopy and Separations EKB Series Editor: Nick Taylor.
158. https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy, last accessed 20th May 2018.
159. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>, last accessed 25th May 2018.
160. https://www.laburk.ch/wp-content/uploads/XL3_GOLDD_Min_LODs_low_2009Jul21.pdf, last accessed 12th May 2018.
161. <http://lawnandgarden.manualsonline.com/manuals/mfg/phillips/pw1710.html>, last accessed 26th April 2018.
162. <http://www.timeinstrumentindonesia.com/products/106/TH710-Micro-Vickers-Hardness-Tester>, last accessed 14th April 2018.
163. https://www.salutron.de/fileadmin/redakteure/dokumente/InnovaTest/Manual_TR-200.pdf, last accessed 17th March 2018.
164. M. Brown and C. Arnold, Chapter 4: Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, in Laser Precision Microfabrication 2010, Volume 135 of the series Springer Series in Materials Science, Publisher Springer Berlin Heidelberg, pp 91–120.
165. <https://gd-geo.ru/pdf/flir/E40-Manual.pdf>, last accessed 12th May 2018.
166. http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-36120-6_1, last accessed 29th April 2018.
167. B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tunnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, Applied Physics A, vol. 63 (1996) pp. 109—115.
168. W. M. Steen, K. Watkins, Laser Material Processing, 2003, Springer-Verlag London, 408 pages, ISBN 1852336986.
169. Kruusing, Underwater and water-assisted laser processing: Part 2—Etching, cutting and rarely used methods, Optics and Lasers in Engineering, vol. 41 (2004) pp. 329–352,
170. S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev and F. Bozon-Verduraz, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, Applied Surface Science, vol. 186, no. 1 (2002) pp. 546–551.

171. V. Simakin, V. V. Voronov , N. A. Kirichenko and G. A. Safeev, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied Physics A*, vol. 79, no. 4-6 (2004) pp. 1127-1132.
172. S. Mullick, Y. K. Madhukar, S. Roy, and A. K. Nath, Development of a water-jet assisted underwater laser cutting process, *International scholarly and scientific research and innovation*, vol. 7, no. 4 (2013) pp. 577-583.
173. N. Krstulović, S. Shannon, R. Stefanuk and C. Fanara, Underwater-laser drilling of aluminum, *The international journal of advanced manufacturing technology*, vol. 69, no. 5–8 (2013) pp. 1765–1773.
174. H.Golnabia and M.Baharb, Investigation of optimum condition in oxygen gas-assisted laser cutting, *Optics and Laser Technology*, vol. 41, no. 4 (2009) pp. 454-460.
- 175.<https://www.asminternational.org/c/portal/pdf/download?articleId=AMP17009P24&groupId=10192>
176. N. Muhammad, D. Whitehead, A. Boor and L. Li, Comparison of dry and wet fibre laser profile cutting of thin 316L stainless steel tubes for medical device applications, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210 (2010) pp. 2261–2267.
177. Y. F. Lu, Y. W. Zheng, and W. D. Song, Characterization of ejected particles during laser cleaning, *Journal of Applied Physics*, vol 87 (2000) pp. 549-552.
178. 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.
179. 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 Volumen 130, Springer New York, pp. 43-79.
180. O. Benavides, V. Golikov and O. Lebedeva, Reflection of high-intensity nanosecond Nd:YAG laser pulses by metals, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* vol. 112 (2013) pp. 113–117.
181. O. Benavides, O. Lebedeva and V. Golikov, Reflection of nanosecond Nd:YAG laser pulses in ablation of metals, *Optics Express*, vol. 19, no. 22 (2011) pp. 21845-21848.
182. O. Abdel-Kareem, A. Al-Zahrani, A. Khedr and 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, no. 2 (2016) pp. 511-522.
183. https://www.plasma-universe.com/Debye_length. last accessed 23rd May 2018.
184. J.D Callen, Fundamentals of Plasma Physics, chapter 1. Collective plasma phenomena, 2003. <https://www.scribd.com/document/340490592/Fundamentals-of-Plasma-Physics-pdf>, last accessed 19th February.
185. G. Hammett, Program in plasma physics, Princeton University, AST541: Seminar in Theoretical Astrophysics, Sept. 21, 2010.
186. D.R.Nicholson, Introduction to plasma theory, 1983, John Wiley and sons, New York, 304 pages.

187. https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779578793170/Nicholson_Introduction_to_Plasma_0Theory.pdf, last accessed 17th May 2018.
188. 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.
189. G. Plohl, Pulsed laser ablation, Seminar, University of Ljubljana, Physics department, 2010, 19 str.
190. B. Salatić, Laserska modifikacija aluminijum-titaniskih i nikl-titaniskih tankih slojeva, doktorska disertacija, 2017, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu.
191. E. May, M. Jones (Eds), Conservation Science Heritage Materials, 2006, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF, UK, 376 pages.
192. G. Gladush and I. Smurov, Physics of laser materials processing: theory and experiment, 2011, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 534 pages.
193. J. Vuković, 2011, Neolitska grnčarija – tehnološki i socijalni aspekti, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu – Filozofski fakultet.
194. O. Shepard, Ceramics for the archaeologist, 1956, Carnegie Institution of Washington, Washington, 414 pages.
195. S. Buys and V. Oakley, The Conservation and Restoration of Ceramics, 1993, Butterworth-Heinemann, Oxford, 243 pages.
196. A. Moncrieff, G. Weaver, Conservation Unit Museums and Galleries Commission, The Science For Conservators Series: Volume 2: Cleaning, Taylor & Francis Ltd, 1992, ISBN 9780415071659
197. M. S. Tite, Ceramic production, provenance and use-a review, Archaeometry, vol. 50, no. 2 (2008) pp. 216–231.
198. R. Casasola, J. M. Rincón and M. Romero, Glass-ceramic glazes for ceramic tiles – a review, Journal of Material Science, vol. 47 (2012) pp. 553-582.
199. N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov, M. Sawczak and G. Sliwinski, Ablation of ceramics with ultraviolet, visible and infrared nanosecond laser pulses. Proc. of SPIE Volume 5120, (2003) pp. 703 – 708.
200. D. Srejović, Die Lepenski Vir - Kultur und der Beginn der Jungsteinzeit an der mittleren Donau, Fundamenta Band 3 (11), Köln 1971, pp. 1-19.
201. Crnobrnja, Neolitsko naselje na Crkvinama u Stublinama, istraživanja 2008. godine, 2009, Muzej grada Beograda, Obrenovac, 20 str.
202. N. Crnobrnja and Z. Simić, Archaeological survey of the eneolithic settlement Crkvine at Stubline, Serbia, In: Circumpontica in prehistory: Western Pontic studies, L. Nikolova (Eds.), BAR International Series. Oxford: J&E Hedges, pp. 221-227.
203. <http://www.blic.rs/vesti/beograd/lokalitet-crkvine-dobio-status-arheoloskog-nalazista/92h1gqd>, last accessed 5th May 2018.
204. <http://www.vreme.com/cms/view.php?id=911228>, on the web 20th May 2018.
205. D. Antonović i J. Šarić, Kameno oruđe sa lokaliteta Crkvine u Stublinama, Starinar LXI (2011) pp. 61–79.
206. <http://cdn.c.photoshelter.com/img-get/I0000Mh1favvRYYQ/s/860/860/Yazd-QJEL-03.jpg>, last accessed 19th February 2018.

207. https://www.shutterstock.com/search?search_source=base_landing_page&language=en&searchterm=aqueduct+qanat+deserted+village+kharanaq&image_type=all
last accessed 13th November 2017.
208. <https://www.irantourismcenter.com/yazd-water-museum/>, last accessed 13th November 2017.
209. <http://www.ancient-origins.net/ancient-places-asia/4000-year-old-abandoned-mud-brick-town-kharanaq-iran>, last accessed 13th November 2017.
210. P. W. English, Qanats and lifeworlds in Iranian Plateau villages, Transformations of Middle Eastern natural environments, Bullten vol. 103 (1997) pp. 187-205.
211. K. Shiraazi, M. Milani, A. Sadeghi, E. Azami and A. Azami, Qanat (Subterranean Canal) role in traditional cities and settlements formation of hot-arid regions of Iran, Engineering and Technology, vol. 67 (2012) pp. 385-39.
212. R. Mason and L. Golombok, The Petrography of Iranian Safavid Ceramics, Journal of Archaeological Science, vol. 30 (2003) pp. 251–261.
213. R. Abouei, Conservation of badgirs and qanats in Yazd, Central Iran, in Proc. the 23th Conference on Passive and Low Energy Architecture, 2006, Geneva, Switzerland, pp. 38-47.
214. Z. Al-Saad, chemical composition and manufacturing technology of a collection of various types of Islamic glazes excavated from Jordan, Journal of Archaeological Science, vol. 29, no. 8, (2002) pp. 803-810.
215. 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 , vol. 46, no. 4 (2004) pp. 585–605.
216. A. Eslamizadeh, S. Samanirad , 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, International Journal of Geological and Environmental Engineering, 4(11) 2010, 536-539
217. Z. al-Saad, Chemical composition and manufacturing technology of a collection of various types of Islamic glazes excavated from Jordan, Journal of Archaeological Science, vol. 29 (2002) pp. 803–810.
218. D.V. Hill, Chemical and mineralogical characterization of sasanian and early islamic glazed ceramics from the Deh Luran plain, southwestern Iran, Archaeometry, vol. 46 (2004) pp. 585–605.
219. A. Eslamizadeh, S. Samanirad, Land Subsidence and Fissuring Due to Ground Water Withdrawal in Yazd-Ardakan Basin, Central Iran, World Academy of Science, Engineering and Technology, 4 (2010) 489-492.
220. <https://sr.wikipedia.org/sr-el/Sidon>, last accessed 17th January 2018.
221. L. Zheng, Process control of applied laser system for enhanced glass production, PhD dissertation, 2000, Department of Mechanical and Aerospace Engineering Morgantown. West Virginia.
222. T. Rehrena and I. C. Freestoneb, Ancient glass: from kaleidoscope to crystal ball, Journal of Archaeological Science, vol. 55 (2015) pp. 233–241.
223. M. R. Kasaai , V. Kacham, F. Theberge, S. L. Chin, The interaction of femtosecond and nanosecond laser pulses with the surface of glass, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 319 (2003) pp. 129–135.

224. J. Wang, Y. Li, J. Han, Q. Xu, Y. Guo, Evaluating subsurface damage in optical glasses, *Journal of the European Optical Society – Rapid Publications* vol. 5 (2011) pp. 11001-1-1101-16.
225. R. A. Lindley, R. M. Gilgenbach, and C. H. Ching, Resonant holographic interferometry of laser-ablation plumes, *Applied Physics Letters* vol. 53, no. 7, (1993) pp. 888-890.
226. G.V. Dreiden, I.V. Semenova, Correlation holographic interferometry applied for studies of laser-induced erosion, *Optics Communications* vol. 118 (1995) pp. 21-24.
227. J.S. Yahng, J.R. Nam, S.C. Jeoung, The influence of substrate temperature on femtosecond laser micro-processing of silicon, stainless steel and glass, *Optics and Lasers in Engineering* vol. 47 (2009) pp. 815–820.
228. S. Y. Lim and C. R. Chatwin, Spatial chaos aspects of laser-material interaction, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 20, no.5 (1994) 341-356.
229. A. Nahal, Laser-induced dendrite microstructures on the surface of Ag⁺-doped glass, *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no.5 (2005) pp. 053503.
230. E. G. Gamaly et al., Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: Confined microexplosion and void formation, *Physical Review B* vol. 73, (2005) pp. 214101.
231. R.Qindeel, N. Bidin, Y. Mat Daud, IR Laser Plasma Interaction With Glass, *American Journal of Applied Sciences*, vol. 4 no. 12, (2007) pp. 1009-1015.
232. P. Mazzinghia and F. Margher, A short pulse, free running, Nd:YAG laser for the cleaning of stone cultural heritage, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 39 (2003) pp. 191–202.
233. P.G. Kazansky, W. Yang, M. Beresna, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Hirao, J. Qiu, Y.P. Svirko, New phenomena in ultrafast laser interaction with matter, *Progress In Electromagnetics Research Symposium Abstracts*, Beijing, China, March 23-27, 2009, pp. 601.
234. N. I. Min'ko and V. M. Nartsev, Nanotechnology in glass materials (review), *Glass and Ceramics* vol. 65, no. 5-6 (2008) pp. 148–153.
235. B. Radojković, S. Ristić, S. Polić-Radovanović, Ruby laser beam interaction with glass, 12th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2011, Proceedings of abstracts, BP.2, pp.155-158.
236. E. Chmel, Cumulative effect in laser-induced damage of optical glasses: a review, *Glass Physics and Chemistry*, vol 25, no. 1, (2000) pp. 49-58.
237. <http://www.beogradskatvrjava.co.rs/> last accessed 14th January 2018.
238. <http://sr.wikipedia.org/sr> Istoriја Beograda, last accessed 25th May 2018.
239. M.A. Ruzic, Roman glass in Serbia, University of Belgrade-Faculty of Philosophy-Centre for Archaeological Research, Belgrade, 1994. (in Serbian).
240. S. Nikolic-Djordjevic, Roman glass vessels from the Belgrade Fortress, in: *Annuaire de la Ville de Belgrade*, vol. XXXVII, Musée de la Ville de Belgrade, 1990, pp. 39–55.
241. L. Damjanovic , I. Holclajtner-Antunovi, U.a B. Mioc, V. Bikic, D. Milovanovic, I. Radosavljevic, Archaeometric study of medieval pottery excavated at Stari (Old) Ras, Serbia, *Journal of Archaeological Science* 38 (2011) 818e828
242. Evans d N. Schibille, Supply routes and the consumption of glass in first millennium CE Butrint (Albania), *Journal of Archaeological Science*, vol. 38, no. 11 (2011) pp. 2939-2948.

243. G. Allcock, Experimental observations and analysis of CO₂ laser-induced microcracking of glass, *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no.12 (1995) pp. 7295.
244. E. Würzberg and A. Marmur, Laser cleaning of glass surfaces: The effect of thermal diffusion, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 119, no. 2 (1987) pp. 352-370.
245. M. Ueda, R. Makino, K. Kagawa and B. Nishiyama, Laser cleaning of glass, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 15, no. 4 (1991) pp. 275-278.
246. D. Curran, J.M. Lee and K.G. Watkins, UV laser removal of small metallic particles from silicon wafers, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 38, no. 6, (2002) pp. 405-415.
247. D.M. Kane, A.J. Fernandes and D.R. Halfpenny, Pulsed laser cleaning of particles from surfaces and optical materials, Part 3 Steam laser cleaning in *Laser Cleaning*, 2002, B. Luk'yanchuk (Ed.) pp. 181-228.
248. A. Elnaggar, H. Mohamed, G. Mahgoub and M. Fouad, Laser cleaning of excavated Greco-Roman glass: removal of burial encrustation and corrosion products, *Studies in Conservation*, vol. 55, no. supplement 2 (2010) pp.80-84.
249. T. Weng and C. Tsai, Laser-induced backside wet cleaning technique for glass substrates, *Applied Physics A*, vol. 115, no. 2 (2014) pp. 597–504.
250. W. Al Sekhaneh, A. El Serogy and M. El-Bakri, Yag-laser cleaning of archaeological materials in Jordanian museums, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 15, no. 3 (2015) pp. 157-154.
251. P.A. Bingham and C.M. Jackson, Roman blue-green bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling, *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, no. 2 (2008) pp. 302-309.
252. M. Ganio, S. Boyen, T. Fenn, R. Scott, S. Vanhoutte, D. Gimeno and P. Degryse, Roman glass across the Empire: an elemental and isotopic characterization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 27 (2012) pp. 743-753.
253. I. Freestone, The provenance of ancient glass through compositional analysis, Volume 852 (Symposium OO – Materials Issues in Art and Archaeology VII) P. Vandiver, J. Mass, A. Murray (Eds.), 2004 , pp. OO8.1.1–OO8.1.13.
254. Foster and C. Jackson, The composition of ‘naturally coloured’ late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply, *Journal Of Archaeological Science*, vol. 36, no. 2, (2009) pp. 189-204.
255. C. M. Jackson, D. Greenfield and L. A. Howie, An assessment of compositional and morphological changes in model archaeological glasses in an acid burial matrix, *Archaeometry*, vol. 54, no. 3, (2012) pp. 489–507.
256. D. Bergström, The absorption of laser light by rough metal surfaces, Doctoral thesis, 2008, Division of Manufacturing Systems Engineering, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, ISSN:1402-1544.
257. Y. Wan, Y. Li, Q. Wang, K. Zhang and Y. Wu, The relationship of surface roughness and work function of pure silver by numerical modeling, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7 (2012) pp. 5204 – 5216.
258. P. Mottner, G. Wiedemann, G. Haber, W. Conrad, A. Gervais, Laser cleaning of metal surface—laboratory investigations in lasers in the conservation of artworks, *Lasers in the Conservation of Artworks LACONA V Proceedings*, Osnabrück,

- Germany, Sept. 15–18, 2003, K. Dickmann, C. Fotakis and J. Asmus (Eds.), pp. 79–86.
259. A. Lorussoa, V. Nassisia, A. Buccolierib, G. Buccolierib, A. Castellanob, L.S. Leob, M. Di Giulio, L. Torrisic, F. Caridic and A. Borrielic, Laser ablation threshold of cultural heritage metals, *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 163, no. 4–6, (2008) pp. 325–329.
 260. B. Radojković, Fizičko-mehaničke i mikrohemijiske promene na površinama keramičkih i metalnih artefakta tretiranih laserom, doktorska disertacija, 2017, Tehnološko-metalurski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
 261. M. E. Shaheen, J. E. Gagnon B. and J. Fryer, Femtosecond laser ablation of brass in air and liquid media, *Journal Of Applied Physics* vol. 113 (2013) pp. 213106.
 262. V.J. Keasta, J. Ewald, K.S.B. De Silva, M.B. Cortie, B. Monnier, D. CusKelly and E.H. Kisi, Optical properties and electronic structure of the Cu–Zn brasses, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, no. 25 (2015) pp. 129–135.
 263. 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* vol. 114 (2013) n. 8, p083518. 5p
 264. S. Bashir, H. Vaheed and K. Mahmood, Nanosecond pulsed laser ablation of brass in a dry and liquid-confined environment *Applied Physics A*, vol. 110 (2013) pp. 389–395.
 265. H. Garbacz, A. Koss, J. Marczak, J. Mróz, T. Onyszczuk , A. Rycyk, A. Sarzyski, W. Skrzeczanowski, M. Strzele and A. Zatorsk, Optimized laser cleaning of metal artworks – evaluation of determinants , *Physics Procedia* vol. 5, part A (2010) pp. 457–466.
 266. N. M. Shaikh, S. Hafeez, M. A. Kalyar, R. Ali, and M. A. Baig, Spectroscopic characterization of laser ablation brass plasma, *Journal of Applied Physics*, vol. 104 (2008) pp. 103108.
 267. S. Ahmad, S. Bashir, D. Yousaf, N. Ali and T. Hussain, Surface analysis correlated with structural and mechanical properties of laser irradiated brass materials sciences and applications, *Materials Sciences and Applications* vol. 06, no. 01 (2015) pp. 23–32.
 268. K. Gujba and M. Medraj, Laser peening process and its impact on materials properties in comparison with shot peening and ultrasonic impact peening, *Materials* vol. 7, no. 12 (2014) pp. 7925–7974.
 269. H. Kadhim, I. Ghazi and A. Hussein, Surface modification of red brass alloy by using laser technique, *Engineering & Technology Journal*, vol.34, Part A, no.7 (2016) pp. 1439.
 270. 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, no. 10 (2012) pp. 1888–1893.
 271. 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*, vol. 2014, Article ID 842062, 5 pages.
 272. R. H. Patil, Thermal modeling of laser drilling and cutting of engineering materials, 1997, Bachelor of Engineering Government College of Engineering University of Pune Pune, India.

273. S. Polić, S. Ristić, B. Radojković, B. Jegdić and M. Janičijević, Optimizacija laserskog čišćenja metalnih artifakta, *Tehnika*, vol. 68, no.6 (2017) pp. 834-844.
274. B. Schmutzler, G. Eggert and C. F. Kuhn-Wawrzinek, Copper (II) hydroxide on artefacts: corrosion, conservation, colourants, *Studies in Conservation*, vol. 62, no. 2 (2017) pp. 61-67.
275. S. Siano and J. Agresti, Archaeometallurgical characterisation of Donatello's Florentine copper alloy masterpieces using portable laser-induced plasma spectroscopy and traditional techniques, *Studies in Conservation*, vol. 60, no. S1, (2015) pp. S106-S119.
276. S. Ristić et al. Istraživanje mogućnosti primene lasera u čišćenju arheoloških metalnih predmeta, *Zaštita materijala* 2018, 59 (2018) 3, pp.408-421
277. U. Rafaelli (1998) La lavorazione tecnica ed artistica del rame fra la fine del Medioevo e l'inizio del XX secolo. Tracce di una storia, in: *Rame d'arte – Dalla preistoria al XX secolo nelle Alpi centro-orientali*, a cura di U. Rafaelli, Provincia autonoma, Servizio beni culturali Castello del Buonconsiglio, Monumenti e collezioni provinciali: Trento, 139-186, (Fig. 1, 10, 12).
278. S. Selwyn, Corrosion of metal artifacts in buried environments, 2006, ASM Handbook, vol. 13C, Corrosion: Environments and Industries, Ohio, pp. 306-322.
279. J. S. Kharakwal, L. K. Gurjar, Zinc and brass in archaeological perspective, *Ancient Asia* vol. 1 (2006) pp. 139-159.
280. P.T. Craddock, The early history of zinc, *Endeavour*, vol. 11, no. 4 (1987) pp. 183-191.
281. 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*, I. Eri (Ed.), ICCROM, Rome, Italy, 2009, pp. 68-76, ISBN 92-9077-218-2.
282. A. Karatzani, Metal threads: the historical development, in *Textiles and Dress in Greece and the Roman East: a Technological and Social Approach*, 2012, I. Tzachili, and Z. El (Eds.), Ta pragmata Publications, Athens, pp. 55-65.
283. D. Radovanović: Degradacija metalne niti na tekstilnim predmetima u etnografskom muzeju u Beogradu, 2008, Etnografski muzej u Beogradu.
284. N. Ali, S. Bashir, U. 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 and Laser Technology*, vol. 92 (2017) pp. 173–181.
285. Abdel-Kareem and M. Harith, Evaluating the use of laser radiation in cleaning of copper embroidery yarns on archaeological Egyptian textiles, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008) pp. 5854-5860.
286. <https://sr.wikipedia.org/wiki/Libade>, last accessed 25th April 2018.
287. Култура одевања између Истока и Запада - зборник 64. годишње конференције, 25-30. септембар 2011. - Београд, Етнографски музеј, 2012.
288. M. Stojanović, Ethnographic museum exposition as a function of communication process: An example of the permanent exposition in the Ethnographic museum in Belgrade, *Glasnik Etnografskog instituta SANU*, vol. 55, no. 1 (2007) pp. 157-170.
289. S. Zlatanović, Wedding, traditional women's costume and identity discourses of the Serb community of southeast Kosovo, *Glasnik Etnografskog instituta SANU*, vol. 60, no. 2 (2012) pp. 89-105.

290. <http://www.riznicasrpska.net/likovnaumetnost/index.php?topic=121.0>, on the web 17th February 2018.
291. 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, no. 4 (2013) pp. 134–136.
292. R. Mohammed Abdallah, I. Mohammed Hammouda, M. Kamal, O. Badie Abouelatta and A. Abd El-Salam, Evaluation of hardness, surface morphology and structure of laser irradiated ceramics, *Journal of Ovonic Research*, vol. 5, no. 5 (2010) p. 227 – 238.
293. 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*, vol. 79 (2004) pp. 263–272
294. C. Merrill and S V. Garimella, Measurements and prediction of thermal contact resistance across coated joints, 2011, CTRC Research Publications. Paper 235.
295. http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_06.pdf, on the web 23rd December 2017.
296. T. Palomar, M. Oujja, I. Llorente, B. Ramírez Barat, M.V. Cañamares, E. Cano and M. Castillejo, Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts, *Applied Surface Science*, vol. 387, no. 30 (2016) pp. 118–127.
297. V. Krylova and L. Samuolaitienė, Investigation of optical and electrical properties of silver sulfide films deposited on polyamide substrates, *Materials Sciences (Medžiagotyra)*. vol. 19, no. 1 (2013) pp. 10-14.
298. J. A. Hall, High temperature oxidation of sterling silver, Doctoral thesis, 1981, Rochester Institute of Technology.
299. J. Lv, F. Lai, L. Lin, Y. Lin, Z. Huang and R. Chen, Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation, *Applied Surface Science*, vol. 253 (2007) pp. 7036–7040.
300. Z. Rakocevic, R. Petrovic and S. Strbac, Surface roughness of ultra-thin silver films sputter deposited on a glass, *Journal of Microscopy*, vol. 232, no. 3 (2008) pp. 595–600.
301. Leontyev, Laser decontamination and cleaning of metal surfaces : modelling and experimental studies. Other [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
302. I.A. Jones and S.T. Riches, Laser welding aluminium alloys, *TWI Bulletin*, vol. 4 (1992) pp. 76-78.
303. B. Katavic, S. Ristic, S. Polic-Radovanovic, Z. Nikolic, M. Puharic and M. Kutin, The analysis of damage threshold in the ruby laser interaction with copper and aluminium, *Hemjiska industrija*, vol. 64, no. 5 (2010) pp. 447-452.
304. <https://laserbeamproducts.wordpress.com/2014/06/19/reflectivity-of-aluminium-uv-visible-and-infrared/> on the web 15th July 2017.
305. A. Koss and J. Marczak, Application of lasers in conservation of monuments and works of art, 2005, Scientific reports IAICR 1, 50 pages, ISBN 83-922954-0-4.
306. J. M. Lee and K. G. Watkins, Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication, *Optics Expresses*, vol. 7, no. 2, pp. 68-75.
307. <https://www.researchgate.net/publication/266056211>, on the web 11 May 2018
308. G. Buccolieria, V. Nassisia, A. Buccolierib, F. Vonac and A. Castellano, Laser cleaning of a bronze bell, *Applied Surface Science*, vol. 272 (2013) pp. 55– 58.

309. H. Garbacz, E. Fortuna, J. Marczak, M. Strzelec, A. Rycyk, A. Koss, J. Mróz, A. Zatorska, K. J. Kurzydłowski, Laser cleaning of copper roofing sheets subjected to long-lasting environmental corrosion, vol. 100 (2010) pp. 693–701.
310. M. Froidevaux, P. Platt, M. Cooper and 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 Lacona VIII, 2008, M. Castillejo, P. Moreno, M Oujja, R. Radvan and R Juiz (Eds.), Taylor and Francis Group, London, pp. 277-284, ISBN 978-0-415-47596-9.
311. N. Fredj and T. D. Burleigh, Transpassive dissolution of copper and rapid formation of brilliant colored copper oxide films, Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, no. 4 (2011) pp. C104-C110.
312. K. Leyssens, Monitoring the conservation treatment of corroded cupreous artefacts: The use of electrochemistry and synchrotron radiation based spectroelectrochemistry, Doctoral thesis, 2006, Faculty of Science Department of Analytical Chemistry, Ghent.
313. J. Ciganovic, S. Zivkovic, M. Momcilovic, J.Savovic, M. Kuzmanovic, M. Stoiljkovic and M. Trtica, Laser-induced features at titanium implant surface in vacuum ambience, vol. 48 (2016) pp. 133.
314. K. Labuschagne and S. Pityana, Laser induced damage threshold on metallic surfaces during laser cleaning, Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2005,Munich, pp.1-5.
315. Meja, M. Autric, P. Alloncle, P. Pasquet, R.Oltra and J.P. Boquillon, Laser leaning of oxidized iron samples: The influence of wavelength and environment, Applied Physics A, vol. 69 [Suppl.] (1999) pp. S687–S690.
316. J. Marczak, A. Koss, P. Targowski, M. Góra, M. Strzelec, A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, R. Ostrowski and A. Rycyk, Characterization of Laser Cleaning of Artworks, Sensors, vol.8 (2008) pp. 6507-6548.
317. A.L. Thomann, A. Basillais, M. Wegscheider, C. Boulmer-Leborgne, A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis and T. Sauvage, Chemical and structural modifications of laser treated iron surfaces: investigation of laser processing parameters, Applied Surface Science vol. 230 (2004) pp. 350–363.
318. C. Korenberg, A. Baldwin, Laser cleaning of iron: Surface appearance and re-corrosion of model systems, Lasers in the Conservation of Artworks VIII (2011) pp. 123-128.
319. G. Pingitorea, Structural characterization of corrosion product layers on archaeological iron artifacts from Vigna Nuova, Crotone (Italy), Journal of Cultural Heritage vol. 16 (2015) pp. 372–376.
320. B. V. Jegdić, B. Radojkovic, B. Bobic, S. Ristic, S. Polic, Corrosion characteristics of laser-cleaned surfaces on iron artefact, (u štampi).
321. J. Stašić, M. Srećković, B. Kaluđerović and S. Ristić, Interaction of ruby laser with carbon fibrous materials, Chemical Industry, vol. 51, no. 2 (2007) pp. 5 pp. 0-55.
322. J.W. McBain and A.M. Bakr, A new sorption balance., vol. 48, no. 3 (1924) pp. 590-595.
323. D. Mowla and D.D. Do, Chemistry and physics of carbon, Lj. Radovic (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2003.

324. S. Ristić, M. Puhamić, P. Jovanić and Z. Buržić, Ispitivanje delovanja laserske svetlosti na kompozitne materijale, Scientific Technical Review, vol.44, br.3 (1994) st. 35-40.
325. M. Srećković, S. Bojanović, Lj. Vulićević, A. Kovačević, S. Ristić, T. Jokić and V. Rajković, Some laser interaction with composites and opaque and transparent materials, 18th SPIG, 2-5 septembar 1995, Kotor, Contributed papers and Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports, pp. 233-235.
326. M. Srećković, Lj. Vulićević, Bojanović S., Rajković V., Ristić S., Contribution to Prognoses of Laser Treatments Efficiency for Different Materials, Journal of Optics, vol.27, no.1(1998) pp.13-25.
327. S. Ristić and M. Srećković, Laser application possibilities in production and control of aircraft industry, II International symposium, Light metals and Composite Materials, 19-20 may 2004, Belgrade, Proceedings, pp. 151-154.
328. J. Stasic, M. Srećković, B. Kaludjerovic and S. Ristic, Characterisation of carbon fibers materials modified by ruby laser radiation, YUCOMAT 2007, Hetrcg Novi, 3-4, septembar 2007, pp. 75.
329. J. Stašić, M. Srećković, B. Kaluđerović and S. Ristić, Interaction of ruby laser with carbon fibrous materials, Chemical Industry, vol. 51, no. 2 (2007) pp. 50-55.
330. J.F. Ready, Effects of high power laser radiation, 1971, Academic, Press, New York, 448 pages, ISBN 978-0-12-583950-1.
331. N. Rykalin, A. Uglov, I. Zuev and A. Kokora, Laser and electron beam material processing handbook, English translation, Mir, Moscow, 1988, ISBN 10: 5030000232.
332. X. Maldague: Nondestructive evaluation of materials by infrared thermography, London, Springer-Verlag, 1993.

INDEKS POJMOVA

A

- Ablacija** 85, 20, 26, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 109, 194, 208, 226, 402
Akvadukt..... 103, 123
Analiza slike..... 56, 79
Apsorpcija.... 22, 41, 57, 61, 62, 71, 72, 98, 187, 225, 327
Arheološki predmeti..... 80, 2, 188
Artefakt 4, 6, 19

E

- Eksperiment**..... 216, 402
EKSPLA..... 78, 105, 148, 157, 298
Energija.. 13, 36, 40, 60, 61, 69, 71, 77, 78, 106, 107, 132, 133, 236, 286, 287, 322, 335, 341, 347, 352, 362, 375, 396

B

- Bakar** 104, 125, 187, 188, 189, 190, 265, 271, 282, 283, 294, 297, 350, 357, 365, 379, 380, 385, 386
Brokat..... 80, 322
Bronza 80, 231

F

- Fluенца** . 80, 2, 20, 22, 24, 26, 27, 57, 66, 70, 71, 74, 75, 76, 84, 88, 90, 91, 93, 96, 107, 108, 117, 122, 176, 177, 179, 208, 217, 220, 232, 272, 274, 296, 310, 342, 361
Frekvencija 41, 55, 57, 60, 66, 67, 69, 71, 88, 336, 350, 371, 396
Freske 13

C

- Cink** 189, 191, 260, 264, 297
CO₂ laser 80, 81, 84, 2, 22, 26, 31, 34, 35, 40, 41, 73, 78, 83, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 105, 107, 117, 118, 124, 125, 126, 132, 134, 136, 148, 149, 150, 151, 156, 157, 158, 159, 160, 173, 176, 177, 179, 180, 186, 188, 270, 299, 300, 373, 389, 392, 395, 401, 402, 409, 411, 412, 419
COMSOL..... 53, 54, 210, 334, 335, 372, 402

G

- Glass laser** 81, 84, 2, 37, 38, 47, 78, 148, 150, 151, 152, 157, 161, 163, 164, 193, 197, 199, 203, 204, 205, 218, 379, 380, 383, 384, 387, 388, 389, 401, 412, 414, 416, 418, 419
Glazura..... 25, 84, 85, 104, 117, 124, 131, 132, 133, 136, 138, 144, 148, 158, 160, 326
Gvožde..... 88, 389

D

- Digitalizacija** 12
Dubina optičkog prodiranja 61, 63
Dubina toplotnog prodiranja..... 64

H

- Hrapavost**..... 51, 190, 207, 209, 342, 359, 367, 368, 369

I

- Impuls.** 36, 38, 62, 67, 72, 73, 76, 157, 158, 190, 212, 402
Industrijsko nasleđe 5
Interferometrija 16, 17, 173, 407
Iran 80, 104, 105, 124, 125, 417, 418
Istorijsko nasleđe 2

K

- Kalemegdan** 86, 80, 173, 176, 180
Kamen 85, 167
Kanati 102
Keramika ... 80, 82, 85, 87, 3, 80, 81, 82, 84, 85, 90, 104, 105, 117, 123, 132, 133, 135, 142, 147, 148, 149, 153, 163, 265, 325, 330, 336, 338, 402
Kolorimetrija 84, 55, 209
Kompozitni materijali 89, 80, 395, 397
Konzervacija 1, 2, 4, 6, 81, 265, 404
Korozija 188, 266, 271
Korozioni produkti... 22, 69, 70, 187, 276, 300, 340, 349, 387, 401
Kulturna baština 82, 84, 8, 9, 405

L

- Laser**... 81, 82, 84, 2, 4, 8, 12, 13, 14, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 33, 34, 35, 36, 38, 40, 41, 43, 44, 57, 64, 65, 69, 78, 79, 83, 88, 96, 101, 108, 109, 117, 118, 134, 137, 139, 149, 150, 151, 159, 162, 172, 173, 176, 177, 178, 186, 194, 195, 197, 202, 205, 218, 226, 270, 284, 299, 300, 307, 374, 375, 377, 378, 379, 380, 382, 392, 395, 396, 398, 401, 402, 405, 406, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425

- Laserska plazma** 85, 65
Liban 80, 130, 131, 149, 156
LIBS 81, 84, 85, 86, 88, 3, 11, 12, 13, 14, 15, 47, 75, 77, 85, 97, 100, 102, 151, 155, 156, 166, 167, 180, 191, 205, 388, 389, 401, 406

M

- Mesing** 189, 191, 199, 203, 211, 265
Meta 42, 66, 68, 193, 328, 334
Metal....81, 82, 3, 188, 189, 231, 253, 264, 265, 288, 289, 356, 381, 389, 406, 411, 416, 420, 421, 422, 423
Metalni vez 80, 285, 286, 312
Mikrohemski promene 8, 151, 221, 226, 227, 320, 385, 420
Mikromehaničke promene 79, 191
Mikrotvrdoća 50, 208, 209, 346
Morfološke promene ... 161, 162, 219, 360, 364

N

- Numerička simulacija** 84, 86, 88, 53, 210, 211, 334, 370

O

- Obrenovac** 80, 87, 416
OM85, 86, 87, 88, 93, 96, 108, 117, 132, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142, 151, 152, 153, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 180, 193, 194, 196, 197, 198, 199, 216, 219, 220, 227, 228, 232, 233, 234, 235, 241, 244, 245, 246, 249, 250, 253, 254, 255, 270, 271, 272, 286, 299, 300, 301, 303, 312, 313, 326, 328, 329, 341, 342, 343, 344, 346, 352, 353, 354, 356, 363, 364, 367, 380, 382, 383, 384, 386, 401
Optička Mikroskopija 84, 45

P

- Posrebrene pločice** 88, 340
Površinski sloj 68, 168, 178, 194, 197, 227, 246, 253, 297, 333
Prag ablaciјe ..3, 20, 73, 74, 189, 190, 205, 217, 342, 355
Prag oštećenja.....3, 25, 28, 44, 76, 88, 91, 142, 162, 180, 189, 190, 191, 216, 218, 328, 340, 351, 361, 373, 379

Q

Q switched 79

R

Raspodela temperature .. 86, 55, 212, 213, 215, 337, 338, 339, 371, 372

Refleksija 18, 282, 375

Restauracija 4, 6, 81, 266, 404

Rubinski laser 2, 22, 34, 43, 44, 78, 173, 186, 377, 379, 392, 395, 396, 401

S

Savremene metode 80, 3

Savremeni materijali 87, 80, 325

SEM 80, 81, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 3, 45, 47, 79, 85, 88, 90, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 108, 109, 117, 123, 132, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142, 167, 168, 173, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 185, 189, 192, 193, 195, 196, 197, 198, 199, 207, 216, 218, 219, 220, 222, 223, 224, 226, 227, 229, 231, 234, 235, 236, 238, 255, 258, 262, 266, 267, 270, 271, 272, 276, 277, 278, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 304, 305, 306, 312, 314, 315, 326, 341, 342, 343, 344, 346, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 358, 360, 363, 364, 374, 377, 380, 382, 383, 384, 390, 392, 393, 400, 401

Sidon 130, 131, 418

Skulpture 18, 28, 172, 175, 243, 244, 246

Spekle 16, 17

Spektroskopija 11, 12, 15, 47, 391

Srebro 27, 188, 189, 265, 271, 280, 353, 356, 357

Staklo 80, 82, 86, 3, 34, 37, 38, 41, 80, 117, 170, 171, 172, 173, 175, 176, 178, 180, 191, 265, 389, 397, 399, 404

Stubline ... 85, 86, 80, 86, 93, 173, 180, 412, 416

Suknja bojče 87, 297, 299, 304

T

Talasna dužina. 80, 2, 15, 16, 24, 27, 36, 38, 47, 57, 60, 67, 69, 71, 78, 96, 187, 190, 191, 212, 226, 250, 265, 281, 341, 349, 354, 355, 370

Tekstil... 80, 82, 3, 265, 266, 267, 269, 284, 288, 289, 317, 318, 320

Tekstilno pokuštvo 87, 310
TEM₀₁ mod 78
Termografija... 80, 54, 212, 213, 216, 336, 351, 396, 401, 402
Thunder art laser 30, 78, 148, 157, 298, 326
Tir 130, 131

U

Ugljenična pletenina..... 88, 80, 391, 392, 402

X

XRD 80, 81, 84, 87, 3, 49, 50, 79, 278, 401
XRF 80, 81, 84, 85, 86, 87, 88, 3, 48, 49, 79, 85, 123, 129, 130, 151, 153, 154, 155, 163, 166, 241, 242, 246, 248, 250, 260, 263, 264, 330, 331, 332, 333, 401

Y

YAG laser 81, 84, 87, 2, 8, 14, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 73, 78, 83, 84, 85, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 108, 109, 126, 132, 133, 137, 139, 140, 142, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 156, 157, 158, 160, 161, 162, 165, 173, 177, 178, 179, 180, 186, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 205, 206, 207, 212, 217, 232, 234, 235, 239, 251, 253, 263, 265, 266, 270, 271, 284, 285, 290, 298, 299, 300, 304, 307, 309, 310, 320, 326, 328, 329, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 348, 350, 351, 353, 354, 361, 363, 364, 369, 373, 374, 375, 377, 378, 379, 380, 382, 383, 385, 386, 388, 390, 395, 401, 402, 409, 410, 411, 412, 413, 415, 418, 422

Yazd 85, 80, 85, 102, 103, 104, 106, 107, 117, 123, 124, 125, 129, 130, 417, 418

