

激光与光电子学进展

激光清洗表面疏松绿锈青铜器的阈值研究

蔡晶芳¹, 周浩², 闫莹¹, 汪敏¹, 唐艺婧¹, 余颖¹, 吴来明², 蔡兰坤^{1*}¹华东理工大学化工过程环境风险评价与控制国家环境保护重点实验室, 上海 200237;²上海博物馆, 上海 200050

摘要 出土青铜器由于常年埋藏地下, 很容易受到外界环境的侵蚀, 生成不同类型的锈蚀。“有害锈”的存在会加速青铜基体的腐蚀。针对常见锈蚀疏松绿锈, 用钕钇铝石榴石激光清洗器在干式、湿式和琼脂凝胶三种状态下, 对其安全清洗阈值展开了研究。显微镜、原位拉曼光谱和能谱仪(EDS)对表面形貌和成分的表征分析结果显示, 在湿式状态短自由运行(SFR)脉冲模式下, 在 2.83~8.49 J/cm²的安全阈值内, 能得到较高的疏松绿锈的去除率, 且符合文物保护的“不改变文物外貌”以及“最小介入”的规则。

关键词 激光光学; 青铜器; 激光清洗; 疏松绿锈; 安全阈值

中图分类号 K876.41

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1114005

Study on Threshold Value of Laser Cleaning Loose Surface Green Rust Bronzes

Cai Jingfang¹, Zhou Hao², Yan Ying¹, Wang Min¹, Tang Yijing¹, Yu Ying¹,
Wu Laiming², Cai Lankun^{1*}¹State Key Laboratory of Environmental Protection for Environmental Risk Assessment and Control of
Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;²Shanghai Museum, Shanghai 200050, China

Abstract Unearthed bronzes are easily eroded by the external environment due to their perennial burial underground and different kinds of corrosion occur. The presence of “harmful rust” accelerates the corrosion of bronze substrates. Aiming at the common corrosion of loose green rust, the safe cleaning thresholds by the neodymium yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) laser cleaner in dry, wet, and agar gel states are investigated in this paper. The surface morphologies and compositions are characterized by the microscope, *in situ* Raman spectroscopy, and energy disperse spectroscopy (EDS). The results show that the cleaning threshold in wet state with short free running (SFR) pulse mode is 2.83–8.49 J/cm². The high corrosion removal rate is obtained, which is conformed to the rule of the “no change in the appearance of cultural relics” and the “minimum intervention” in cultural relics protection.

Key words laser optics; bronzes; laser cleaning; loose green rust; safety threshold

1 引言

青铜器拥有精致的外观及悠久的历史, 其主要

成分为铜、锡、铅^[1]。但是长期埋藏地下, 受到大气、土壤、水、微生物等的影响, 通常会生成各种各样的锈蚀, 常见的有绿色的 CuCO₃·Cu(OH)₂、蓝色的

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2021-07-16; 录用日期: 2021-07-28

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1522502)、文物保护行业标准制修订项目(WW2020-007-T)、大学生创新创业训练计划项目

通信作者: *cailankun@126.com

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、白色的铅矾、碳酸铅等^[2]。锈蚀影响美观、遮挡原有纹饰,一些有害锈如疏松绿锈会使空气、水等腐蚀介质通过介孔侵入青铜基体,加速基体的腐蚀^[3]。因此,选择合适的清洗青铜器锈蚀的方法是保护与修复青铜器文物的重要工作。

传统的清洗方法有机械清洗法、化学清洗法和超声波清洗法^[4]。机械清洗是通过物理摩擦或喷砂手段,将锈蚀强行从器物表面剥离,该方法虽然操作简单,但是清洗力度难以掌握,很容易造成基底的损伤,且清洗效率低^[5]。化学清洗法的清洗效果主要取决于溶液组成、镀液温度和浸泡时间,它可以清洗到机械清洗所不能接触到的微表面,但是化学试剂的使用和储存存在危险,且易造成环境污染^[6]。超声波清洗法是利用强烈的超声波作用,将锈蚀与基体表面分离,清洗效果随超声波频率的增大而增强,但清洗后的干燥仍是一大难题^[7]。

激光清洗凭借其易控制性、高准确性、可选择性、无直接接触、运行成本低、绿色环保等优势^[8-9],逐渐获得文物保护工作者的关注。早在 20 世纪 60 年代,激光清洗这一概念就被提出;70 年代,研究者开始了雕塑艺术品的激光清洗研究工作;80 年代,研究者开展了微纳米颗粒物的激光清洗研究^[10];90 年代,Zapka 等^[11-12]将激光清洗应用到工业领域,并获得了第一个激光清洗相关专利,自此激光清洗得到了较快发展。在国内,激光清洗也获得了越来越多的关注。童懿等^[13]研究了激光清洗脉冲频率对作用机制的影响,发现频率越高,烧蚀机制越弱,剥离机制越强。雷正龙等^[14]用毫秒 CO_2 激光和纳秒光纤激光分别去除铝合金表面锈层,发现前者的主要机制为气化与燃烧效应,后者的主要机制为热弹性振动效应,且能量效率更高。张晓等^[15]通过视觉库实现了工件表面锈迹的智能识别和定点清除,工业除锈实现了智能化和无人化。激光清洗常见方法主要有干式清洗法、湿式清洗法以及琼脂凝胶清洗法。干式清洗指激光直接作用到锈蚀表面,锈蚀吸收光能转化为热能,膨胀气化。湿式清洗通常是在表面涂一层去离子水,激光打到去离子水表面,表面吸收光能产生爆炸性冲击波,使污物与基体分离,去离子水的存在提供了温度的缓冲环境,可以很好地避免基体的高温烧蚀^[16]。琼脂凝胶可以小幅度降低激光能量,保持湿度,清洗掉的污物可以停留在凝胶内部,避免人体吸入,且凝胶易揭下,减轻文物表面结构的损伤^[17]。

激光清洗的工作参数取决于基体本身与污物的性质及清洗要求等,很难有一个统一的标准,且青铜器基体自身脆弱,很容易发生烧蚀现象。因此,寻找不同种类污物对应的安全清洗阈值范围是本文的研究目的,即通过能谱仪(EDS)和原位拉曼光谱仪得到锈蚀层与基体发生分离时的能量密度即清洗阈值起点。当元素含量和化合物的观测结果显示已无有害锈,成分趋于铜氧化物保护膜时,说明锈蚀层完全脱离基体表面,且基体没有明显损伤,此时的能量密度定义为清洗阈值的终点^[18]。此外,利用显微镜观察清洗前后的除锈效果。研究结果为激光清洗技术在文物除锈领域中的应用提供了参考。

2 试验部分

2.1 材料与仪器

2.1.1 试验材料

试验材料主要包括青铜样品和琼脂凝胶。青铜样品选用表面覆盖有块状疏松绿锈的铜镜残片,如图 1 所示。本试验选用上海天莲精细化工有限公司生产的琼脂粉,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下将其完全溶解于水中,在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下冷却,制备成质量分数为 3% 的浅黄色透明凝胶。

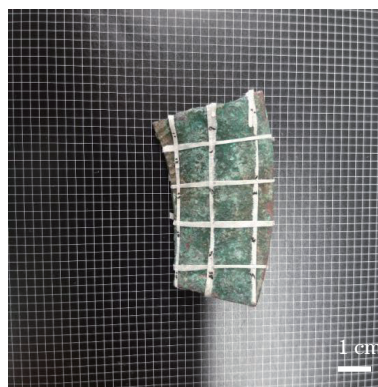


图 1 试验用青铜样品

Fig. 1 Bronze sample for experiment

2.1.2 试验仪器

试验清洗设备选用 Nd:YAG 激光清洗机。在长调 Q(LQS)脉冲模式下,脉宽为 100 ns,脉冲能量有 150, 300, 450 mJ 三个可选;在短自由运行(SFR)脉冲模式下,脉宽为 30~110 μs ,脉冲能量为 200~1400 mJ(每级 100 mJ), 1400~2000 mJ(每级 200 mJ)。这两种脉冲模式下的波长均为 1064 nm,光斑直径为 1.5~6.0 mm。

选用 Dino-lite 显微镜进行清洗阈值的实时筛

选,利用显微镜记录清洗前后的图像,利用原位拉曼光谱仪分析清洗过程中锈蚀层表面特征峰的变化情况,利用能谱仪比较清洗前后表面元素的含量变化。

2.2 试验步骤

使用 EOS Combo 激光清洗机的 LQS 和 SFR 两种脉冲模式,在干式清洗、湿式清洗、琼脂凝胶清洗三种方式下研究青铜样品上疏松绿锈的安全清洗阈值。具体步骤如下。将待清洗样品置于平台,前期对表面进行简单打磨处理,使表面无明显锈蚀凸起;配戴激光护目镜,打开激光清洗机,选择模式后将能量、频率参数调至最小值,随着试验的推进,依次调节光斑直径、激光能量和频率大小。为了得到更精确的试验结果,光斑直径采用 4 mm 和 3 mm 两个常见参数,频率在 1~3 Hz 范围内调节。光斑直径越大,单位面积上的击打强度越小;能量越大,击打强度越强;频率越高,单位时间内的击打次数越多。分别记下锈蚀刚刚脱离物体表面和锈蚀完全脱离物体表面且物体表面没有明显损伤的参数,计算出对应的能量密度,即安全清洗阈值。其中,在干式清洗下,激光直接打在锈蚀表面;在湿式清洗下,用蘸有去离子水的干净毛笔涂抹待清洗锈蚀表面,激光打在去离子水表面;在琼脂凝胶清洗下,将 2 mm 厚的琼脂凝胶涂覆在待清洗锈蚀表面,激光直接照射琼脂凝胶。

在试验过程中,通过 Dino-lite 显微镜观察清洗前后以及清洗过程中的锈蚀表面图像,初步判断清

洗阈值范围;用显微镜比较清洗前后物体表面的形貌变化,利用自动测量面积模式计算去除率;利用原位拉曼光谱仪分析清洗过程中表面特征峰的变化,当表面有害锈已被去除时,确定清洗阈值;利用 EDS 对清洗前后的元素含量进行表征,当表征结果显示表面成分趋向于铜氧化物或合金时,判断达到清洗阈值终点。

3 结果与讨论

样品清洗前的 EDS 图谱如图 2 所示,初始元素含量如表 1 所示。

从图 2 和表 1 可以看出,锈蚀成分主要为铜、锡、铅的氧化物、硫化物、氯化物、氯锈以及无机物。

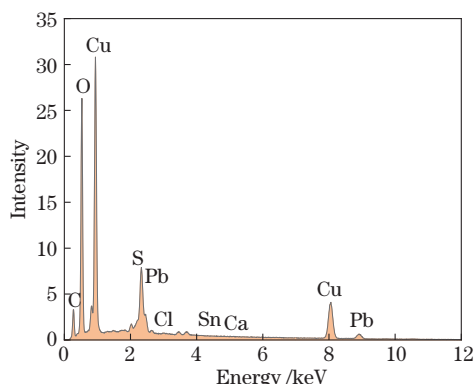


图 2 清洗前表面的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS spectrum of surface before cleaning

表 1 清洗前的元素含量

Table 1 Element contents before cleaning

Element	C	O	Si	Pb	Cl	Sn	Cu	Ca	S
Atomic fraction /%	18.77	46.98	0.19	1.19	0.21	0.34	26.31	0.28	4.75

3.1 干式清洗

如图 3 所示,在 LQS 脉冲模式下,清洗前样品表面存在大量厚实绿锈且夹杂土锈,锈蚀面积占比

为 55%。当初始激光能量为 150 mJ,光斑直径为 4 mm,频率为 1 Hz 且清洗两次时,能量密度为 1.19 J/cm²,锈蚀开始有脱落迹象,此能量密度值为

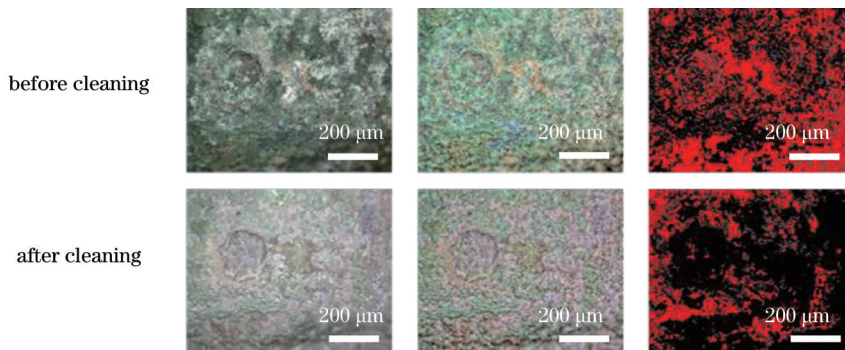


图 3 LQS 脉冲模式下干式清洗前后的形貌对比

Fig. 3 Morphology comparison before and after dry LQS cleaning

清洗阈值起点。当激光能量调为 300 mJ, 光斑直径调为 3 mm, 频率调为 1 Hz 时, 能量密度为 4.25 J/cm², 锈蚀完全脱离基体表面且基体表面未出现明显损伤, 在清洗 4 次后, 样品表面大部分疏松绿锈已被去除, 基底呈现灰红色, 未见明显烧蚀, 清洗后锈蚀面积占比为 25%, 去除率为 54.55%。在清洗过程中, 通过原位拉曼仪分析锈蚀的去除状况, 如图 4 所示, 可以看出, 在清洗初期时, 谱图基线最高, 说明样品表面锈蚀复杂, 153, 206, 704, 1085 cm⁻¹ 处出现 CaCO₃ 特征峰^[19], 说明初始时样品表面有一层无机锈蚀覆盖; 在清洗中期时, 谱图基线明显降低, 218 cm⁻¹ 和 626 cm⁻¹ 处出现 Cu₂O 特征峰^[20]; 在清洗后期, 峰位置几乎不变, 99, 218, 626 cm⁻¹ 处出现 Cu₂O 特征峰, 且谱图曲线趋于平缓, 说明此时样品表面成分简单, 只有 Cu₂O 作为“保护膜”存在, 可判断 4.25 J/cm² 的能量密度为清洗阈值终点。所以定义 LQS 脉冲模式下干式清洗疏松绿锈的安全阈值为 1.19~4.25 J/cm²。

在 SFR 脉冲模式下, 清洗前锈蚀的覆盖率为 84%。当激光能量调至 100 mJ, 光斑直径调至 3 mm, 频率调至 1 Hz 时, 能量密度为 1.42 J/cm²,

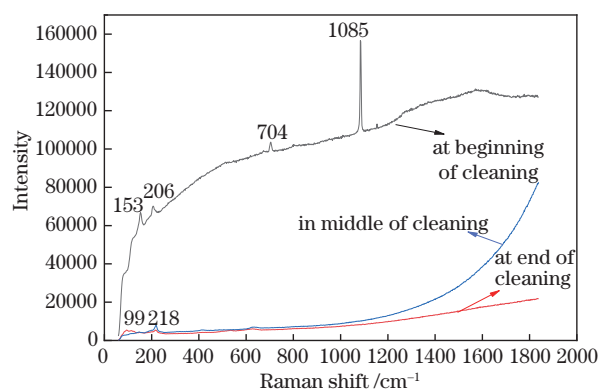


图 4 LQS 脉冲模式下干式清洗过程的拉曼表征
Fig. 4 Raman characterization of dry LQS cleaning process

锈蚀开始有脱落迹象, 此能量密度值为清洗阈值起点。当激光能量调至 200 mJ, 光斑直径调至 3 mm, 频率调至 1 Hz 时, 能量密度为 2.83 J/cm² 时, 锈蚀完全脱离基体表面, 当清洗三次后, 如图 5(a) 所示, 样品表面大部分疏松绿锈已被去除, 清洗后锈蚀面积占比为 7%, 去除率为 91.67%。但是在 SFR 脉冲模式下, 会有明显的烧蚀现象, 如图 5(b) 所示。

两种脉冲模式下干式清洗后的 EDS 图谱如图 6 所示, 元素含量如表 2 所示。

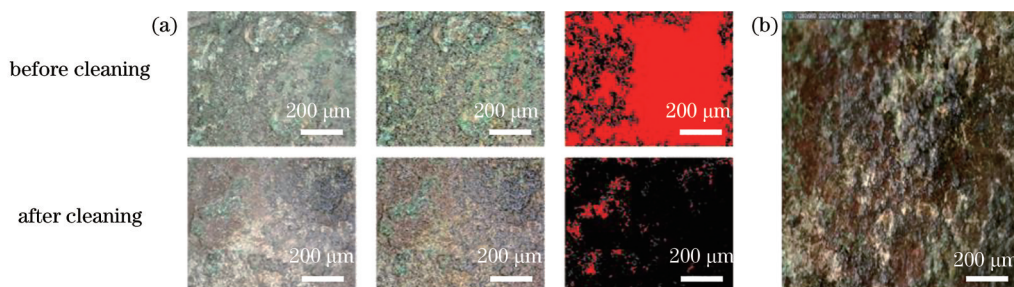


图 5 SFR 脉冲模式下干式清洗前后的形貌。(a) 清洗前后的形貌对比; (b) 烧蚀区域
Fig. 5 Morphology comparison before and after dry SFR cleaning. (a) Morphology comparison before and after cleaning; (b) ablation area

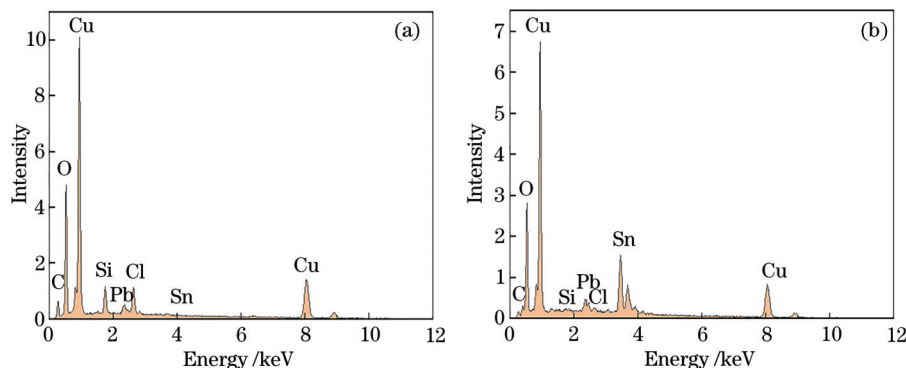


图 6 不同脉冲模式下干式清洗后的 EDS 谱图。(a) LQS; (b) SFR
Fig. 6 EDS spectra after dry cleaning under different pulse modes. (a) LQS; (b) SFR

表 2 干式清洗后的元素含量(原子数分数,%)

Table 2 Element contents after dry cleaning (atomic fraction, %)

Pulse mode	C	O	Si	Pb	Cl	Sn	Cu
LQS	16.67	35.17	4.31	0.63	3.80	0.16	39.25
SFR	3.71	45.79	0.47	1.04	0.72	10.23	38.03

在 LQS 脉冲模式下,干式清洗时,能量密度为 1.19~4.25 J/cm²,相比于激光清洗之前的原始表面,表面碳、氧、硅、铅、锡、铜的含量皆有所降低,氯含量升高,说明除了氯锈的清洗效果较差外,碳酸盐、硅酸盐、氧化物都得到了很好的清洗;在 SFR 脉冲模式下,碳、氧、铅的含量相对于清洗之前有明显降低,说明 PbCO₃或铅的氧化物得到了去除,铜、锡的含量明显上升,说明清洗较干净,表面为铜锡合金。但是干式清洗时,在 SFR 脉冲模式下,激光能量为 200 mJ,光斑直径为 3 mm,频率为 1 Hz 时,表面有烧蚀现象。因为在 SFR 脉冲模式下,激光以热损伤为主,在 LQS 脉冲模式下,激光以机械损伤为主,出现烧蚀现象说明绿色疏松锈蚀不适合 SFR 脉冲模式下的激光直照,所以在 LQS 脉冲模式下,干

式清洗能量密度 1.19~4.25 J/cm²更适用于清洗青铜表面的疏松绿色锈蚀。

3.2 湿式清洗

在 LQS 脉冲模式下,由图 7 可知,清洗前的锈蚀覆盖率为 78%。将激光能量调节至 150 mJ,光斑直径调节至 4 mm,频率调节至 1 Hz 时,能量密度为 1.19 J/cm²,锈蚀开始脱落;将激光能量调节至 450 mJ,光斑直径调节至 3 mm,频率调节至 1 Hz 时,能量密度为 6.37 J/cm²,锈蚀完全脱离基体表面,当清洗 4 次时,锈蚀覆盖率为 28%,清除率为 64.10%。清洗过程中表面锈蚀成分的拉曼分析如图 8 所示。在清洗前期,118,142,367,514,801,894,973 cm⁻¹处出现 Cu₂(OH)₂CO₃和氯盐铜矿特征峰^[17];在清洗中期,特征峰峰位基本未变,但谱图基线大幅降低,说明基体表面的复杂污染物已被有效去除;在清洗后期,拉曼曲线趋于平缓,只在 99,217,628 cm⁻¹处出现 Cu₂O 特征峰,可判断 6.37 J/cm²的能量密度为清洗阈值终点。所以定义 LQS 脉冲模式下湿式清洗疏松绿锈的安全阈值为能量密度 1.19~6.37 J/cm²。

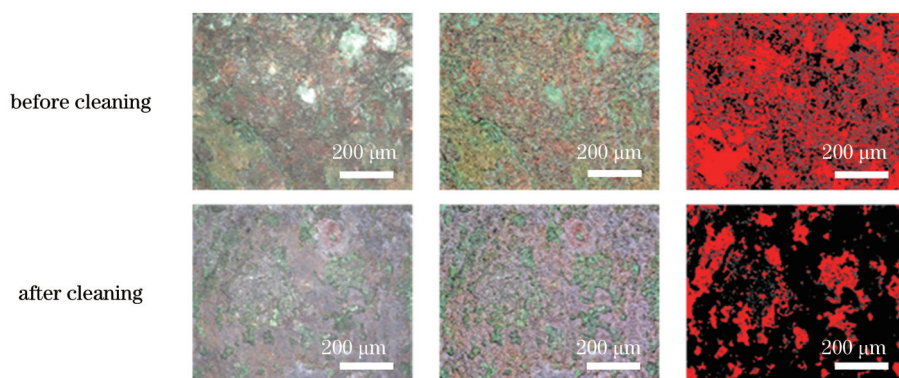


图 7 LQS 脉冲模式下湿式清洗前后的形貌对比

Fig. 7 Morphology comparison before and after wet LQS cleaning

在 SFR 脉冲模式下,当激光参数从 100 mJ(激光能量)、4 mm(光斑直径)、1 Hz(频率)调到 200 mJ(激光能量)、3 mm(光斑直径)、1 Hz(频率)时,能量密度为 2.83 J/cm²,清洗三次后,表面锈蚀开始脱落;当激光参数调至 600 mJ(激光能量)、3 mm(光斑直径)、2 Hz(频率)时,能量密度为 8.49 J/cm²,清洗两次后,锈蚀基本脱离表面。清洗前的锈蚀覆盖率为 67%,清洗后的锈蚀覆盖率为 9%,清除率为 86.57%,基底呈现灰红色,未见明显烧蚀,清洗效果如图 9 所示。清洗过程的拉曼图谱如图 10 所示。在清洗前期,144,359,512,

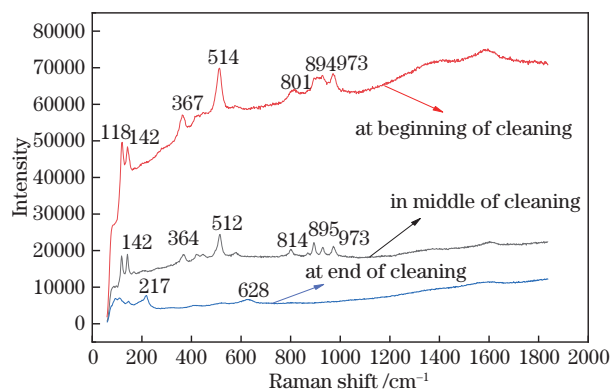


图 8 LQS 脉冲模式下湿式清洗过程的拉曼表征

Fig. 8 Raman characterization of wet LQS cleaning process

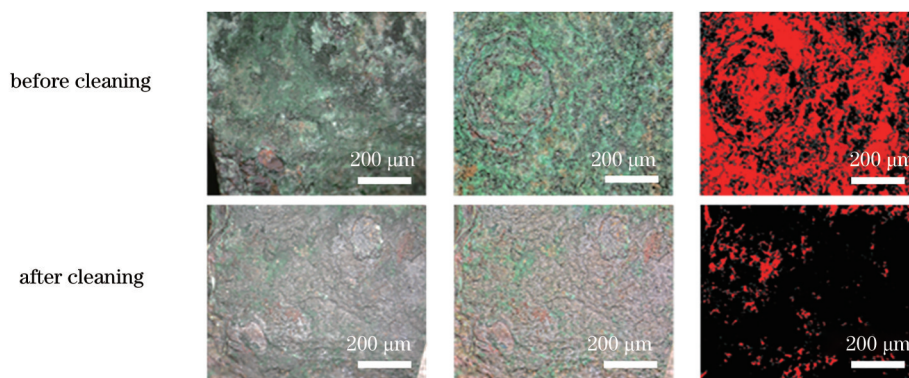


图 9 SFR 脉冲模式下湿式清洗前后的形貌对比

Fig. 9 Morphology comparison before and after wet SFR cleaning

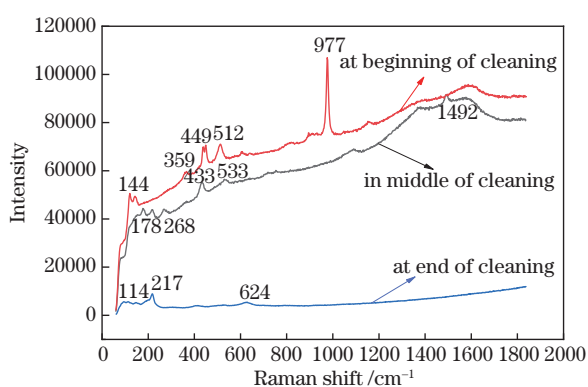


图 10 SFR 脉冲模式下湿式清洗过程的拉曼表征

Fig. 10 Raman characterization of wet SFR cleaning process

977 cm^{-1} 处出现 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 特征峰^[21], 449 cm^{-1} 和 977 cm^{-1} 处出现 PbSO_4 特征峰^[22]; 在清洗中期, 178, 218, 268, 433, 533, 1492 cm^{-1} 处出现 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 特征峰, 说明原表层 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 锈蚀被清洗掉, 露出 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 锈层; 在清洗后期, 只有 114, 217, 624 cm^{-1} 处出现 Cu_2O 特征峰, 可判断此时的能量密度值达到清洗阈值终点。所以定义 SFR 脉冲模式下湿式清洗疏松绿锈的安全阈值为 2.83~8.49 J/cm^2 。

两种脉冲模式下湿式清洗后的 EDS 图谱如图 11 所示, 元素含量如表 3 所示。

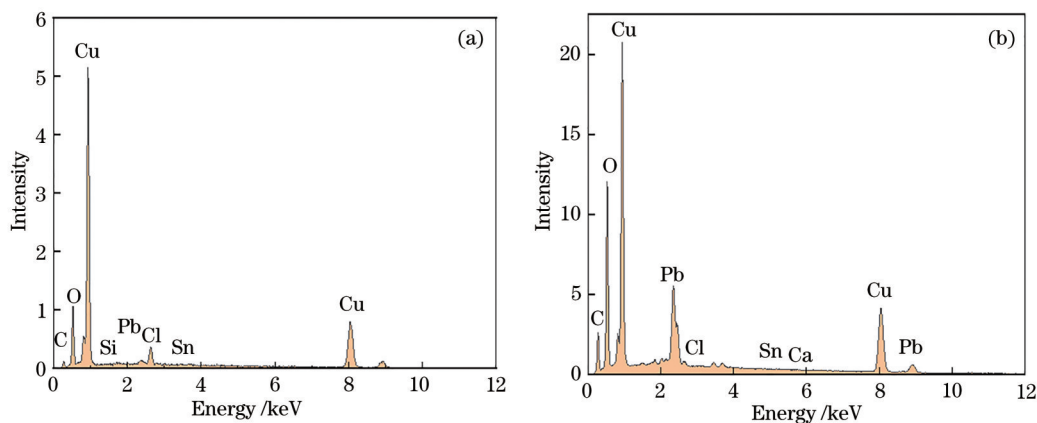


图 11 不同脉冲模式下湿式清洗后的 EDS 谱图。(a)LQS;(b) SFR

Fig. 11 EDS spectra after wet cleaning under different pulse modes. (a) LQS; (b) SFR

表 3 湿式清洗后的元素含量(原子数分数, %)

Table 3 Element contents after wet cleaning (atomic fraction, %)

Pulse mode	C	O	Si	Pb	Cl	Sn	Cu	Ca
LQS	7.10	22.49	0.53	0.45	3.91	0.33	65.19	—
SFR	21.68	34.01	—	3.59	0.13	0.47	39.22	0.27

在 LQS 脉冲模式下, 湿式清洗时, 能量密度为 1.19~6.37 J/cm^2 , 碳、氧、铅的含量相比清洗前明显下降, 说明 PbCO_3 锈蚀以及氧化物被有效清洗, 但是氯元素仍然存在; 在 SFR 脉冲模式下, 能量密度为 2.83~8.49 J/cm^2 , 氧和氯的含量相比清洗前明显下降, 铜、锡、铅的含量上升, 说明氧化物和氯锈被清洗, 且清洗较干净, 露出铜锡铅合金。综合显微能谱

以及去除率,判断湿式清洗条件下 SFR 脉冲模式更
适合清洗青铜表面的疏松绿色锈蚀。

3.3 琼脂凝胶清洗

在 LQS 脉冲模式下,如图 12 所示,清洗前样品
表面有坚硬锈蚀,覆盖率为 79%,当清洗参数调为
150 mJ(激光能量),3 mm(光斑直径),2 Hz(频率)
时,能量密度为 2.12 J/cm²,样品表面锈蚀有脱落迹
象;当激光能量为 450 mJ,光斑直径为 3 mm,频
率为 3 Hz 且清洗 4 次时,能量密度为 6.37 J/cm²,样
品表面锈蚀基本完全脱落,清洗掉的锈蚀覆于琼脂层

底部,不会迸溅到空气中,清洗后的锈蚀覆盖率为
26%,去除率为 67.09%。清洗过程中锈蚀层的拉
曼分析如图 13 所示。在清洗初期,178,218,268,
433,533,1492 cm⁻¹处出现 Cu₂(OH)₂CO₃特征峰;
清洗一段时间后,218 cm⁻¹和 627 cm⁻¹处出现 Cu₂O
特征峰,1054 cm⁻¹处出现 PbCO₃特征峰^[23],表明表
层锈蚀已被清洗,里层锈蚀露出;在清洗后期,仅
在 217 cm⁻¹和 623 cm⁻¹处出现 Cu₂O 特征峰且曲
线平稳,可判断此时的能量密度达到清洗阈值终
点。所以定义 LQS 脉冲模式下琼脂凝胶清洗疏松
绿锈的安全阈值为 2.12~6.37 J/cm²。

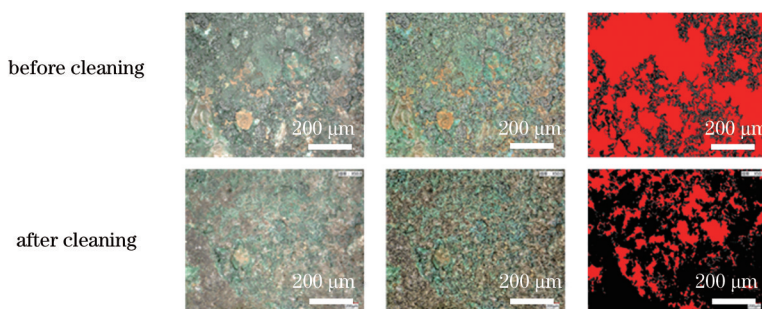


图 12 LQS 脉冲模式下琼脂凝胶清洗前后的形貌对比

Fig. 12 Morphology comparison of agar gel before and after LQS cleaning

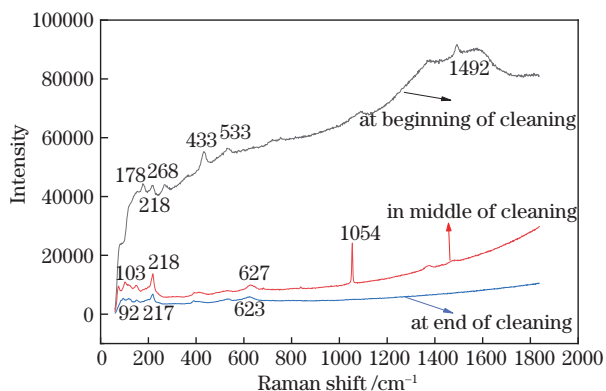


图 13 LQS 脉冲模式下琼脂凝胶清洗过程的拉曼表征

Fig. 13 Raman characterization of LQS cleaning process of
agar gel

在 SFR 脉冲模式下,如图 14 所示,清洗前锈蚀
坚硬且夹杂土锈,锈蚀覆盖率为 64%。当清洗参
数调为 200 mJ(激光能量)、3 mm(光斑直径)、1 Hz
(频率)时,能量密度为 2.83 J/cm²,表面小且轻的
锈蚀开始有脱落迹象;当清洗参数调为 800 mJ(激
光能量)、3 mm(光斑直径)、1 Hz(频率)时,能量
密度为 11.32 J/cm²,表面锈蚀基本完全脱落,且
脱落的锈蚀层粘附于琼脂表面,未四处飞散,灰红
色基底露出。清洗后的锈蚀覆盖率降为 13%,去
除率为 79.69%。清洗过程锈蚀层的拉曼分析如
图 15 所示。在清洗前期,119,362,513,818,911,
974 cm⁻¹处出现 Cu₂(OH)₂CO₃和氯盐铜矿的特
征峰;清洗一

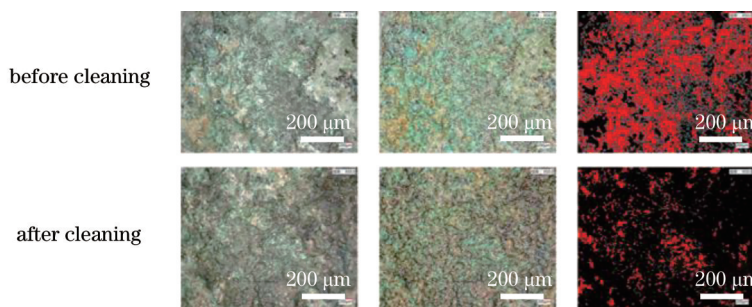


图 14 SFR 脉冲模式下琼脂凝胶清洗前后的形貌对比

Fig. 14 Morphology comparison of agar gel before and after SFR cleaning

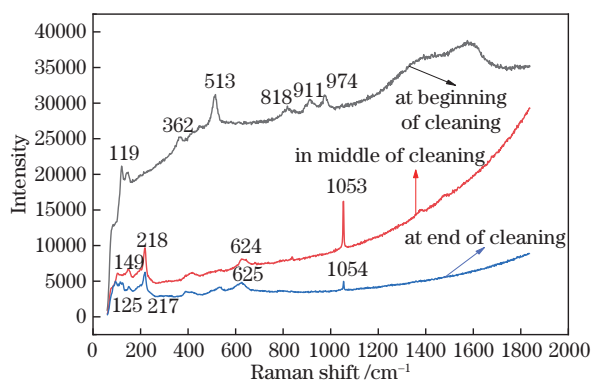


图 15 SFR 脉冲模式下琼脂凝胶清洗过程的拉曼表征
Fig. 15 Raman characterization of SFR cleaning process of agar gel

段时间后,在 218, 624, 1053 cm^{-1} 处出现 Cu_2O 和 PbCO_3 特征峰;在清洗后期,峰位置几乎不变,但 PbCO_3 峰高显著降低,其晶型被破坏,含量减小,且谱线趋于平缓,可认为此时已接近清洗阈值终点。

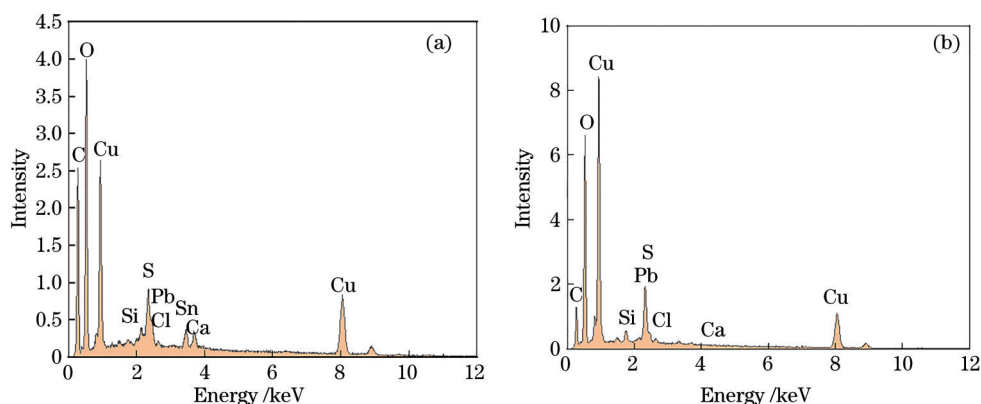


图 16 不同脉冲模式下琼脂凝胶清洗后的 EDS 谱图。(a) LQS; (b) SFR
Fig. 16 EDS spectra of agar gel after cleaning under different pulse modes. (a) LQS; (b) SFR

表 4 琼脂凝胶清洗后的元素含量(原子数分数,%)

Table 4 Element contents of agar gel after cleaning (atomic fraction, %)

Pulse mode	C	O	Si	Pb	Cl	Sn	Cu	Ca	S
LQS	46.22	31.08	0.26	0.73	0.14	0.85	18.90	0.48	1.12
SFR	25.73	40.66	1.25	0.70	0.44	—	24.01	0.28	4.33

4 结 论

通过干式、湿式、琼脂凝胶清洗三种方式下的清洗锈蚀试验,得出各种状态下的清洗阈值:干式清洗 LQS 脉冲模式下的能量密度为 1.19~4.25 J/cm^2 ,干式清洗 SFR 脉冲模式下的能量密度为 1.42~2.83 J/cm^2 ,湿式清洗 LQS 脉冲模式下的能量密度为 1.19~6.37 J/cm^2 ,湿式清洗 SFR 脉冲模式下的能量密度为 2.83~8.49 J/cm^2 ,琼脂凝胶清洗 LQS

所以定义 SFR 脉冲模式下琼脂凝胶清洗疏松绿锈的安全阈值为 2.83~11.32 J/cm^2 。

两种脉冲模式下琼脂凝胶清洗后的 EDS 图谱如图 16 所示,元素含量如表 4 所示。

在 LQS 脉冲模式下,琼脂凝胶清洗时,能量密度为 2.12~6.37 J/cm^2 ,氧、氯、硫、铜、铅的含量相比清洗前明显降低,说明氧化物、氯锈、硫化物已被大量去除,锡、硅、碳的含量略微升高,说明清洗之后表面仍然有硅酸盐或碳酸盐。在 SFR 脉冲模式下,能量密度为 2.83~11.32 J/cm^2 ,氧、铅、铜、硫的含量相比清洗前有所降低,其他元素含量升高,说明 SFR 脉冲模式下可以清洗掉铜、铅氧化物,但氯锈、硫化物等的清洗效果并不显著。结合清洗前后的显微图谱可知,两种脉冲模式对青铜基体均无明显损伤。综上所述,琼脂覆盖后,LQS 脉冲模式更适合清洗青铜疏松的绿色锈蚀。

脉冲模式下的能量密度为 2.12~6.37 J/cm^2 ,琼脂凝胶清洗 SFR 脉冲模式下的能量密度为 2.83~11.32 J/cm^2 。其中,湿式清洗 SFR 脉冲模式更适合清洗青铜器表面的疏松绿锈。Nd:YAG 激光器的 LQS 脉冲模式清洗是以脉冲机械损伤为主,SFR 脉冲模式清洗是以热损伤为主,疏松绿色锈蚀表面凹凸不均,靠近基体的锈蚀与基体接触紧密,增大能量密度有助于锈蚀的完全去除。但当能量密度达到一定强度后,机械损伤和热损伤都会对基体造成

不同程度的伤害。湿式清洗下去离子水的降温作用很好缓解了 SFR 脉冲模式的副作用,使得在较高能量密度下仍然可以安全清洗锈蚀。故对于青铜器表面疏松绿锈的去除,湿式清洗 SFR 脉冲模式可以获得更好的去除效果。

参 考 文 献

- [1] Li Y, Fu H T, Zhu Y F, et al. Study on the inhibiting behavior of AMT on bronze in 5% citric acid solution[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(3): 407-411.
- [2] 樊豪成. 青铜器锈蚀机理的探究[J]. 现代商贸工业, 2019, 40(8): 197-198.
Fan H C. Study on mechanism of corrosion of bronze ware[J]. Modern Business Trade Industry, 2019, 40(8): 197-198.
- [3] Nandakumar M B, Sudhakar K G, Natu H, et al. Experimental investigation of slurry erosion characteristics of laser treated nickel aluminum bronze [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 2641-2649.
- [4] 万壮, 杨学锋, 夏国峰, 等. 激光频率对激光干式清洗机理及表面性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 70-77.
Wan Z, Yang X F, Xia G F, et al. Effect of laser frequency on the mechanism and performance of laser dry cleaning[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 70-77.
- [5] Lu Y, Yang L J, Wang M L, et al. Simulation of nanosecond laser cleaning the paint based on the thermal stress[J]. Optik, 2021, 227: 165589.
- [6] Li Z C, Zhang D H, Su X, et al. Removal mechanism of surface cleaning on TA15 titanium alloy using nanosecond pulsed laser[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 139: 106998.
- [7] 张陈. 激光清洗青铜类文物试验研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
Zhang C. Experimental study on the cleaning cultural relics of bronze using the laser[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [8] 刘函, 衣蕊, 李延祥. 不同波长激光清洗技术在考古金属器物清洗中的应用[J]. 激光杂志, 2019, 40(4): 149-153.
Liu H, Yi R, Li Y X. Application of different wavelength laser cleaning technology in archaeological metal objects cleaning[J]. Laser Journal, 2019, 40(4): 149-153.
- [9] 李宇强, 郭玲玉, 蒋平, 等. 铝合金激光清洗表面形貌变化的实验研究及工艺参数优化[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202016.
Li Y Q, Guo L Y, Jiang P, et al. Experimental study on surface morphology changes of aluminum alloy using laser cleaning and optimization of process parameters[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202016.
- [10] 马玉山, 王鑫林, 何涛, 等. 金属表面腐蚀层及涂层的激光干式清洗研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 124-134.
Ma Y S, Wang X L, He T, et al. Research progress in dry laser cleaning on corrosion and coating layers of metal surfaces[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 124-134.
- [11] Zapka W, Ziemlich W, Tam A C. Efficient pulsed laser removal of 0.2 μm sized particles from a solid surface[J]. Applied Physics Letters, 1991, 58(20): 2217-2219.
- [12] Zapka W, Tam A C, Ziemlich W. Laser cleaning of wafer surfaces and lithography masks[J]. Microelectronic Engineering, 1991, 13(1/2/3/4): 547-550.
- [13] 童懿, 邱太文, 易俊兰, 等. 脉冲频率对油漆层激光清洗作用机制的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1914009.
Tong Y, Qiu T W, Yi J L, et al. Effect of pulse frequency on laser cleaning mechanism of paint coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1914009.
- [14] 雷正龙, 孙浩然, 田泽, 等. 不同时间尺度的激光对铝合金表面油漆层清洗质量的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602103.
Lei Z L, Sun H R, Tian Z, et al. Effect of laser at different time scales on cleaning quality of paint on Al alloy surfaces[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602103.
- [15] 张晓, 王明娣, 刘金聪, 等. 基于机器视觉的激光智能去除锈蚀的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0814001.
Zhang X, Wang M D, Liu J C, et al. Laser intelligent rust removal based on machine vision[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0814001.
- [16] 柏艺萌, 韩雪. 激光清洗技术在铜器表面清理中的初步实验研究[J]. 辽宁省博物馆馆刊, 2019, (1): 168-175.
Bai Y M, Han X. Preliminary experimental study on laser cleaning technology for copper surface cleaning [J]. Journal of Liaoning Provincial Museum, 2019,

- (1): 168-175.
- [17] 沈依嘉, 周浩, 沈敬一. 琼脂凝胶在青铜文物激光清洗中的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(3): 1-13.
Shen Y J, Zhou H, Shen J Y. Applied research on the agar gel-mediated laser cleaning of bronze objects [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2018, 30(3): 1-13.
- [18] 张若楠, 韦朋余, 蒋泽, 等. 船舶建造领域激光除锈技术研究与应用现状[J]. 激光杂志, 2021, 42(5): 1-9.
Zhang R N, Wei P Y, Jiang Z, et al. Research and application status of laser derusting technology in shipbuilding field[J]. Laser Journal, 2021, 42(5): 1-9.
- [19] Kontoyannis C G. Quantitative determination of CaCO_3 and glycine in antacid tablets by laser Raman spectroscopy[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1995, 13(1): 73-76.
- [20] 李涛, 秦颖, 罗武干, 等. 古代青铜器锈蚀产物的拉曼和红外光谱分析[J]. 有色金属, 2008(2): 146-152.
Li T, Qin Y, Luo W G, et al. Analysis of corrosion products on ancient bronzes with combined use of Raman spectroscopy, FTIR, and other analytical techniques[J]. Nonferrous Metals, 2008(2): 146-152.
- [21] Frost R L. Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003, 59(6): 1195-1204.
- [22] Falgayrac G, Sobanska S, Laureyns J, et al. Heterogeneous chemistry between PbSO_4 and calcite microparticles using Raman microimaging[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 64(5): 1095-1101.
- [23] Wallace T C. The Miguel Romero Sanchez Mexican mineral collection[J]. Rocks & Minerals, 1999, 74(1): 16-19.