

Olomuodonmuutokset laserpuhdistuksessa

LuK-tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2024
Eter Tourunen
Tarkastajat:
Matti Murtomaa
Antti Salminen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

TOURUNEN, ETER: Olomuodonmuutokset laserpuhdistuksessa

LuK-tutkielma, 19 s.

Fysiikka

Helmikuu 2024

Tutkielman tavoitteena on tutustua joihinkin laserpuhdistuksen aikana tapahtuviin puhdistusmekanismeihin teoreettisten mallien ja kokeellisten tuloksien avulla. Näiden mekanismien aikana tapahtuvilla olomuodonmuutoksilla on oleellinen vaikutus puhdistustuloksiin ja puhdistuksen tehokkuuteen.

Laserpuhdistuksen yleisimmät mekanismit ovat laserablaatio- ja shokkiaaltomekanismi sekä terminen jännitysmalli. Puhdistusmekanismeihin vaikuttavat sekä systeemin materiaalien ominaisuudet että laserin parametrit. Tutkielmassa keskitytään tarkastelemaan nanosekuntipulssilaserin vaikutusta maalipinnoitteiden puhdistamiseen perusaineen pinnalta. Pinnoitteen ja perusaineen absorptiokyky, pinnoitekerroksen paksuus ja laserin energiatiheys ovat tärkeitä tekijöitä, jotka vaikuttavat materiaalien lämpötilojen muutoksiin. Termodynaamisen mallin lisäksi systeemissä voidaan havaita esimerkiksi räjähtävä olomuodonmuutos tai systeemiin voi muodostua ionisoitunut höyrypilvi.

Tutkielmassa tarkastellaan kokeellisten tuloksia punaisen ja sinisen maalipinnoitteen välillä sekä vertaillaan näitä tuloksia teoreettisiin malleihin. Eri väristen pinnoitteiden välillä havaitaan merkittäviä eroja systeemien olomuodonmuutoksissa ja puhdistusmekanismeissa.

Asiasanat: laserpuhdistus, olomuodonmuutos, pulssilaser, laserablaatio, energiatiheys

Sisällys

Johdanto	1
1 Laserpuhdistus	1
1.1 Puhdistukseen soveltuvat lasertyypit	1
1.2 Mekanismit	2
1.2.1 Laserablaatiomekanismi	2
1.2.2 Terminen jännitysmalli	3
1.2.3 Shokkiaaltomekanismi	6
2 Olomuodonmuutokset	7
2.1 Termodynaaminen mallinnus	7
2.2 Räjähävä olomuodonmuutos ja kriittinen piste	10
2.3 Höyrypilven muodostuminen	11
3 Kokeelliset tulokset	11
3.1 Eri väriset maalipinnoitteet	11
3.2 Johtopäätökset	14
4 Yhteenveto	15
5 Kiitokset	17

Johdanto

Hyvin nopeasti ensimmäisten laserlaitteistojen valmistamisen jälkeen syntyi ajatus laserin käytöstä pintojen puhdistamisessa, minkä avulla välttyttäisiin mahdollisilta pintavaurioilta [1, 2]. Laserpuhdistus on menetelmä, jolla pinnoilta saadaan puhdistettua esimerkiksi maalikerroksia, ruostetta tai likaa ilman että vaikutetaan puhdistettavan perusaineen (substraatin) pinnanlaatuun tai muihin materiaalin ominaisuuksiin. Vanhanaikaiset mekaaniset menetelmät pintojen puhdistukseen, kuten hiekkapuhallus, ovat kalliita, aikaa vieviä eivätkä sovellu esimerkiksi pienipiirteisten pintojen puhdistamiseen. [3] Laserpuhdistusta voidaan käyttää esimerkiksi laiva- ja ilmailuteollisuudessa, joissa pintoja suojaavat maalikerrokset täytyy uusida usein [4].

Puhdistuksen mekanismeihin vaikuttavat käytettävän laserlaitteiston lisäksi myös puhdistettavan pinnoitteen ja perusaineen materiaalien ominaisuudet. Materiaalien optiset, termodynaamiset ja mekaaniset ominaisuudet vaikuttavat näiden kykyyn absorboida lasersäteen. Tästä seuraa erilaisia olomuodon muutoksia, jotka vaikuttavat puhdistustuloksiin. Tutkielmassa tarkastellaan laserpuhdistuksen aikana systeemeissä tapahtuvia teoreettisia olomuodonmuutos prosesseja sekä tarkastellaan näihin liittyviä kokeellisia tuloksia.

Tämä kandidaatin tutkielma on tehty osana MALAMA-hankkeen tutkimus- ja kehittämistoimia.

1 Laserpuhdistus

1.1 Puhdistukseen soveltuvat lasertyypit

Puhdistustuloksiin vaikuttavat useat eri laserin parametrit, kuten säteen aallonpituus, pulssin energia ja kesto, skannausnopeus sekä energiatiheys. Tuloksiin vaikuttavat myös pinnoitteen laatu ja kemiallinen koostumus sekä käytetäänkö puhdistuksen aikana suojakaasua, esimerkiksi argonkaasua. Puhdistuksessa on oleellista koh-

distaa systeemille kontrolloitu määrä laserenergiaa, mikä saavutetaan käyttämällä joko pulssilaseria tai jatkuvan tehon (engl. continuous wave, CW) laseria, jonka teho voidaan myös moduloida. [5] Erilaisten lasereiden tehokkuutta voidaan arvioida kokeellisten tuloksien ja teoreettisen tarkastelun avulla.

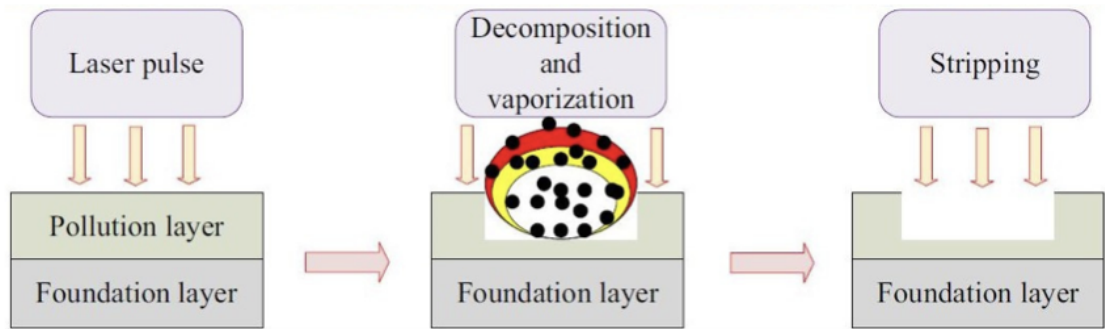
Käytettäessä jatkuvan aallon laseria kokeelliset tulokset osoittavat laserin tehon olevan suoraan verrannollinen käytettyyn skannausnopeuteen, jolloin suuremmalla teholla saavutetaan suurempi nopeus. Kokeellisilla tuloksilla pystytään havaitsemaan minimienergia, joka tarvitaan pinnoitteen puhdistumiseen kokonaan perusaineen pinnalta. Tämän energian suuruus on aineille ominainen optisten ja termodynaamisten ominaisuuksien takia. Myös pinnoitekerroksen paksuus vaikuttaa, millaisia parametreja tulisi käyttää hyvän puhdistustuloksen saavuttamiseksi. [6]

Pulssilaser tuottaa säteilyä äärimmäisen lyhyinä pulsseina [7]. Laserpuhdistuksessa tänä päivänä käytettävien pulssilaserien säteilypulssit ovat nano- ja femtosekuntien luokkaa, mutta on myös kehitteillä pienempipulssisia lasereita, joiden pulssin pituus voi olla jopa attosekunti [8]. Jatkuvan tehon laserin tuottama säde on pitkäkestoinen ja säteen parametrit, kuten intensiteetti ja teho, pysyvät vakioina [7]. Tutkielmassa keskitytään tarkastelemaan nanosekuntipulssilaseria, jonka avulla on erilaisissa tutkimuksissa saatu hyviä puhdistustuloksia aikaiseksi.

1.2 Mekanismit

1.2.1 Laserablaatiomekanismi

Laserpulssin osuessa puhdistettavan systeemin pintaan sen lämpötila nousee nopeasti ja materiaali saavuttaa höyrystymislämpötilan. Sähkömagneettisen säteilyn vaikuttaessa materiaaliin sen molekyyli sidokset katkeavat säteilyn fotonien energian ollessa suurempi kuin materiaalin molekyyli sidoksen energia. Sidosten katketessa materiaali höyrystyy ja laserpuhdistuksessa puhdistettava pinnoite haihtuu perusaineen pinnalta. Tätä prosessia, jossa materiaali saavuttaa höyrystymislämpötilan ja

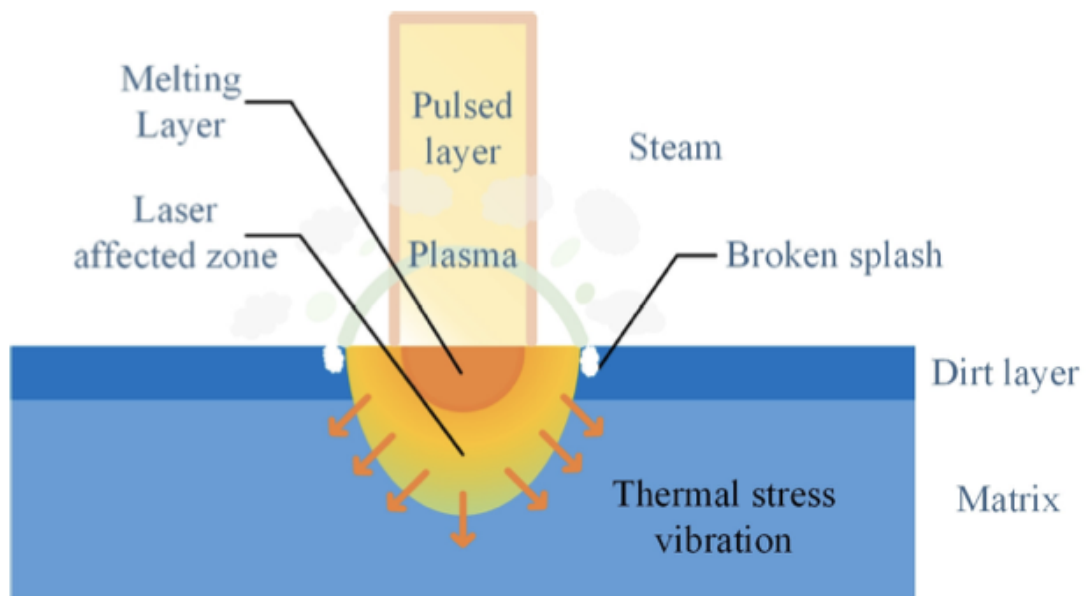


Kuva 1. Laserablaatiomekanismin periaate. Laserpulssi (laser pulse) vuorovaikuttaa puhdistettavan systeemin kanssa, jolloin puhdistettavan pinnoitteen materiaalia (pollution layer) hajoaa ja höyrystyy (decompositiona and vaporization) perusaineen (foundation layer) pinnalta. Tämän seurauksena systeemin pinta puhdistuu (stripping). [4]

alkaa höyrystyä, kutsutaan termiseksi laserablaatiomekanismiksi (engl. laser thermal ablation mechanism). Kuvassa 1 on esitetty laserablaatiomekanismin periaate, jossa perusaineen päällä oleva pinnoitekerros höyrystyy laserpulssin vaikutuksesta ja pinta puhdistuu. Perusaineella ja pinnoitteella on erisuuruiset höyrystymislämpötilat, jolloin puhdistuksessa laserin energiatiheyttä säätelämällä voidaan höyrystää vain pinnoite vaikuttamatta perusaineeseen. [6, 9]

1.2.2 Terminen jännitysmalli

Joissain tilanteissa pinnoite ei saavuta höyrystymislämpötilaa, vaan puhdistuksen mekanismina toimii terminen jännitysmalli (engl. thermal stress model). Mekanismin periaate on esitettyä kuvassa 2, jossa nopea laserpulssi aiheuttaa materiaaliin äkillisen lämpenemisen ja jäähtymisen, jolloin systeemissä tapahtuu lämpölaajenemista. Lämpölaajeneminen aiheuttaa kappaleeseen termisen jännityksen ja venymän. [6] Termisen jännityksen ollessa suurempi kuin systeemin adheesiovoima kahden eri kerroksen välillä irtoaa pinnoite perusaineen pinnasta [11]. Adheesiovoiman suuruus voidaan laskea Litfshitz-van der Waals -yhtälön [12] avulla



Kuva 2. Termisen jännitysmallin periaate. Lasersäde (pulsed layer) vaikuttaa systeemiin saaden puhdistettavan materiaali pinnoitteen (dirt layer) ja perusaineen (matrix) kuumenemaan hyvin nopeasti. Tämä lämpötilan muutos aiheuttaa materiaaliin nopean lämpölaajenemisen muodostaen termisen jännityksen (thermal stress vibration). Prosessin aikana laserin vaikutusalue (laser affected zone) myös sulaa (melting layer) ja termisen jännityksen lisäksi ilmenee muun muassa ionisoitunutta höyryä (plasma), höyrystymistä (steam) ja materiaalin säröytymistä (broken splash). [10]

$$f = \frac{h}{8\pi^2 Z^3}, \quad (1)$$

jossa h on Litfshitz-van der Waals -vakio [13] ja Z on atomaarinen etäisyys kahden samansuuntaisen tason välillä. Laserpuhdistuksen aikana perusaine absorboi laserin energiaa, minkä seurauksena perusaineen pinta lämpölaajenee ja terminen jännitys muodostuu. Pinnoitteiden voidaan olettaa olevan isotrooppisia elastomeerejä ja koordinaatisto valitaan siten, että z -suunta on tasojen normaalien suuntainen [6], joten muodostunutta termistä jännitystä σ voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:

$$\sigma = \Upsilon \varepsilon = \Upsilon \frac{\Delta l}{l} = \Upsilon \gamma \Delta T(z, t), \quad (2)$$

jossa Υ on elastinen kerroin, ε on venymä, Δl on lämpölaajemisesta johtuva z -suuntainen pituuden muutos ja γ on pituuden lämpötilakerroin.

Pinnoitteen terminen jännitys σ_p ($z = l$) voidaan täten ilmaista muodossa [14] :

$$\sigma_p = \Upsilon_p \varepsilon = \Upsilon_p \gamma_p \Delta T_p(l, t). \quad (3)$$

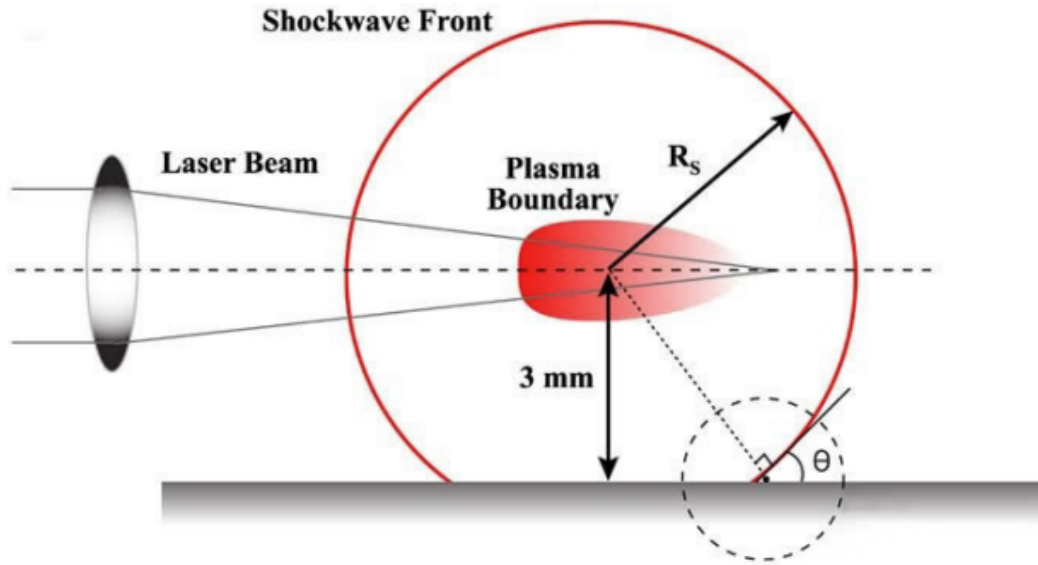
Terminen jännitys perusaineen pinnalla σ_s voidaan ilmaista muodossa:

$$\sigma_s = \Upsilon_s \varepsilon = \Upsilon_s \gamma_s \Delta T_s(0, t). \quad (4)$$

Terminen kokonaisjännitys, joka puhdistaa pinnoitteen perusaineelta, voidaan täten ilmaista muodossa:

$$\Delta \sigma = \sigma_s - \sigma_p = \Upsilon_s \gamma_s \Delta T_s - \Upsilon_p \gamma_p \Delta T_p. \quad (5)$$

Jotta pinnoite irtoaa perusaineen pinnalta täytyy päteä $\Delta \sigma > f$ [6].



Kuva 3. Shokkiaaltomekanismin periaate. Lasersäde (laser beam) vaikuttaa systeemiin yhdensuuntaisesti sen pintaan nähden, saaden systeemin yläpuolella olevan ilman ionisoitumaan (plasma boundary) aiheuttaen R_s säteisen shokkiaallon (shockwave front). Shokkiaallon aiheuttama paine saa puhdistettavan materiaalin irtoamaan perusaineen pinnalta. Kuvassa esitetty kulma θ kuvaa pinnan ja shokkiaallon aiheuttaman voiman välistä kulmaa. [16]

1.2.3 Shokkiaaltomekanismi

Kolmas laserpuhdistuksen mekanismi on shokkiaaltomekanismi (engl. plasma shock wave mechanism), jossa lasersäde ei ole kohtisuorassa puhdistettavaa pintaa vasten, vaan yhdensuuntaisesti sen kanssa säteen ja pinnan välisen etäisyyden ollessa hyvin pieni [15]. Kuvassa 3 on esitetty shokkiaaltomekanismi graafisen kuvaajan avulla, jossa yhdensuuntainen lasersäde kulkee fokusointilinssi läpi ja kohdistuu puhdistettavan pinnan yläpuolelle. Kun laserin energiatiheys on suurempi kuin ympäröivää väliainetta koossa pitävä energia, tapahtuu näiden ionisaatio ja täten muodostuu shokkiaalto.

Shokkiaalto aiheuttaa materiaaliin jännityksen, joka on suurempi kuin materiaalin adheesiovoima. Shokkiaallon paine P_s ilmassa voidaan ilmaista Rankine-Hugoniot

-yhtälöllä:

$$P_s = \frac{p_1}{\gamma + 1} \frac{2\gamma - (\gamma - 1) M_s^{-2}}{M_s^{-2}}, \quad (6)$$

jossa M_s on shokkiaallon Mach-numero, γ on ilman adiabaattivakio ja p_1 on ilmanpaine. Mach-numero kuvaa shokkiaallon- ja ääniaallon nopeuden suhdetta ilmassa. [6]

Kun shokkiaaltorintaman aiheuttama voima materiaalin pinnalla on suurempi kuin perusaineen ja puhdistettavan materiaalin yhdessä pitävä adheesiovoima, irtoaa tämä perusaineen pinnalta. Kriittisen paineen P_c arvo, jolla materiaali irtoaa perusaineen pinnalta, saadaan ratkaistua kaavalla:

$$P_c = \frac{2a(F + mg)}{A_s(D \cos\theta - 2a \sin\theta)}, \quad (7)$$

jossa a on puhdistettavan materiaalin hiukkasen ja perusaineen välisen kontaktipinnan suuruuden säde, F on adheesiovoiman suuruus, m on puhdistettavan materiaalin hiukkasen massa, g on gravitaatiovakio, A_s on shokkiaallon pintaan vaikuttavan pinta-alan suuruus, D on puhdistettavan materiaalin hiukkasen halkaisija ja θ pinnan ja shokkiaallon voiman välinen kulma. Kun shokkiaallon paineen arvo on suurempi kuin kriittinen paine, irtoaa puhdistettava materiaali perusaineen pinnalta. Shokkiaaltomekanismia käytetään usein puhdistamaan yksittäisiä nanopartikkeleja perusaineen pinnalta. [6, 17]

2 Olomuodonmuutokset

2.1 Termodynaaminen mallinnus

Laserpuhdistuksen mekanismien ymmärtämiseksi paremmin tarvitaan termodynaamista mallia. Lasersäteen ja materiaalin vuorovaikutuksessa osa laserin energiasta

heijastuu systeemin pinnalta ja osa absorboituu materiaaliin [18]. Termodynaamisessa mallissa voidaan olettaa pinnoitteen ja substraatin olevan eristeitä sekä laserin energia jakauman olevan tasainen. Teoreettinen suhde lämpötilan ja energian välillä on

$$E = n \cdot \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \Delta H \right), \quad (8)$$

jossa n on ainemäärä, T_1 on alkuperäinen lämpötila, T_2 on loppulämpötila, c_p on lämpökapasiteetti ja ΔH on energia moolia kohti faasimuutoksessa. [19]

Systeemissä tapahtuva laserin heijastuminen ja absorptio on esitetty kuvassa 4, jossa E_I on laserin alkuperäinen energia, E_R on heijastuneen lasersäteen energia, δ_1 on pinnoitteen paksuus ja δ_2 on perusaineen paksuus. Kuvassa pinnoitteen absorboiman kokonaisenergian suuruus on laserin aiheuttama pinnoitteen absorption E_A ja pinnoitteen läpi tapahtuneen heijastuvan energian E_B summa E_Y . Perusaineen absorboiman energian suuruutta kuvaa E_X . Pinnoitteen ja perusaineen absorptio-energiat ovat

$$E_Y = (1 + (1 - A_1) \cdot (1 - A_2)) A_1 \cdot E_I, \quad (9)$$

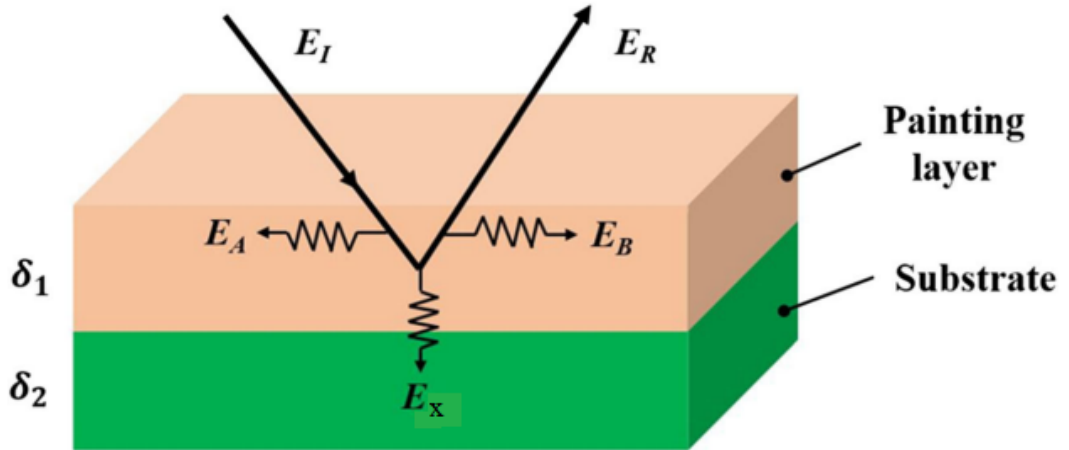
$$E_X = (1 - A_1) \cdot A_2 \cdot E_I. \quad (10)$$

Energioiden suhdetta kuvaavat termit voidaan korvata vakioilla $\alpha_1 = (1 + (1 - A_1) \cdot (1 - A_2)) A_1$ ja $\alpha_2 = (1 - A_1) \cdot A_2$, jolloin saadaan ratkaistua pinnoitteeseen kohdistuva energia lämpötilan funktiona kaavasta (8):

$$\alpha_1 E_I = \frac{\rho_1 \cdot s \cdot \delta_1}{M_1} \left(\int_{T_1}^{T_2} c_{p,Y} dT + \Delta H_{\text{trans},Y} \right), \quad (11)$$

jossa s on lasersäteen pintaan kohdistaman pinta-alan suuruus. [20]

Laserin energiatiheys loppulämpötilan T_2 funktiona pinnoitteelle sekä perusaineelle on tällöin



Kuva 4. Systeemissä pinnoitteessa (painting layer) ja perusaineessa (substrate) tapahtuva laserin heijastuminen ja absorptio. Muokattu viitestä [19].

$$F = \frac{\rho \cdot \delta}{\alpha \cdot M} \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \Delta H_{\text{trans}} \right), \quad (12)$$

jossa ρ on materiaalin tiheys, α on vakio, joka kuvaa laserin absorptiokerrointa materiaalilla, ja M on moolimassa [20].

Termodynaamisen mallin mukaisesti tapahtuviin lämpötilan ja olomuodon muutoksiin vaikuttavat laserin säteilyntiheyden lisäksi myös materiaalien ominaisuudet. Materiaalin absorptiokykyyn vaikuttaa muun muassa sen tiheys ja lämpökapasiteetti. Laser ensin lämmittää materiaalin pintaa tälle ominaiseen sulamispisteeseen asti, jonka jälkeen materiaaliin kerääntynyt lämpö nostaa nesteen lämpötilan höyrystymispisteeseen asti. [21] Koska eri materiaaleilla on erilainen kyky absorboida lasersäteilyä, voivat pinnoite ja perusaine muuttaa olomuotoaan eri tavalla.

Laserpuhdistuksessa on oleellista tutkia materiaalien, erityisesti pinnoitteiden, kyky absorboida laseria. Tämän avulla voidaan selvittää, miten esimerkiksi erilaiset pigmentit pinnoitteissa vaikuttavat laserpuhdistuksen termisiin ominaisuuksiin ja sen mekanismiin.

Materiaalin absorptiokyky voidaan kuvata Beer-Lambertin kaavan avulla

$$I_z = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (13)$$

jossa I_z on läpäisseen lasersäteen intensiteetti, I_0 on laserin intensiteetti, α absorptiokerroin ja z materiaalin paksuus [7]. Käyttäen energian säilymlakia materiaalin absorptiokyvyille reflektiivisyyden ja läpäisykyvyn suhteen saadaan kaava (13) muotoon

$$\frac{I_z}{I_0} = \frac{T_p}{1 - R_p} = (1 - R_p) e^{-\alpha z}, \quad (14)$$

jossa T_p on materiaalin läpäisykyky ja R_p on materiaalin reflektiivisyys [18].

2.2 Räjähävä olomuodonmuutos ja kriittinen piste

Laserin vaikuttaessa systeemiin on havaittu erityislaatuinen ilmiö, räjähtävä olomuodonmuutos (engl. phase explosion), kun materiaali lähestyy termodynaamista kriittistä pistettä [22]. Kriittinen piste termodynamiikassa kuvaa aineen paineen ja lämpötilan arvojen pistettä, jossa neste- ja kaasufaasit eivät ole enää erotettavissa toisistaan. Ilmiötä, jossa systeemin lämpötila nousee hyvin nopeasti ja materiaali saavuttaa kiehumispistettä korkeamman lämpötilan, kutsutaan ylikuumenemiseksi. Ylikuumennettu systeemi pyrkii termodynaamiseen tasapainotilaan, jolloin homogeenisen nukleaation määrä lisääntyy. Homogeeninen nukleaatio tarkoittaa uuden termodynaamisen faasin syntymistä supersaturoituneeseen kaasufaasiin [23]. Kasvaneen nukleaation määrän seurauksena systeemistä muodostuu kaasun ja pisaroiden seos. Uuden faasin muodostuminen johtuu systeemin tiheyden paikallisista nousuista, joiden seurauksena ylikuumennettuneen systeemin termodynaaminen stabiilius heikkenee ja pisarat muodostuvat. Tämä olomuodonmuutos muodostaa korkean paineen, jonka avulla pinnan materiaa saadaan puhdistettua. [24] Metallien räjähtävää olomuodonmuutosta voidaan puhdistuksen lisäksi myös hyödyntää kriittisten parametrien, kuten kriittisen lämpötilan, tutkimisessa [6].

2.3 Hörypilven muodostuminen

Pulssilaseria käytettäessä muodostuu usein matalalämpöinen ionisoitunut hörypilvi, joka koostuu elektroneista, ioneista, sekä neutraaleista ja virittyneistä hiukkasista [25]. Laserpuhdistuksessa muodostuvan hörypilven syntyminen voidaan jakaa kahteen vaiheeseen, jolloin ensimmäisessä vaiheessa muodostuu alkutilan ionisoitunut hörypilvi ja toisessa vaiheessa muodostunut hörypilvi laajenee. Termodynaamisen mallin mukainen höyrystynyt materiaali kuumenee nopeasti, minkä seurauksena muodostuu alkutilan ionisoitunut hörypilvi. Systemin absorboiman energian seurauksena hilan vapaat elektronit ionisoituvat, ja johtuen elektronien törmäyksistä ja fotoionisaatiosta viritystilassa materiaalin atomit ja molekyylit ionisoituvat. Muodostunut alkutilan ionisoitunut hörypilvi laajenee ensin isotermisesti, jolloin käsiteltävältä pinnalta höyrystynyt materiaali ja sironneet hiukkaset yhdistyvät hörypilveen saaden sen laajenemaan. Isotermisen laajenemisen lisäksi alkutilan hörypilvi laajenee adiabaattisesti, kun laser ei enää vaikuta systeemiin. Adiabaattisen laajenemisen aikana energiaa ei siirry ionisoituneeseen hörypilveen, mutta tämän paineen ollessa suurempi kuin sitä ympäröivän ilman paine hörypilvi jatkaa laajenemista. Lopuksi ionisoituneen hörypilven tiheys pienenee ja sen lämpötila laskee. [18]

3 Kokeelliset tulokset

3.1 Eri väriset maalipinnoitteet

Zhang et al. on tehnyt tutkimuksia punaisen ja sinisen polyuretaanimaalikerroksen laserpuhdistuksesta alumiinisekoitteen pinnalta nanosekuntipulssilaserin avulla. Maalipinnoitteiden kemiallista koostumasta ei tiedetä tarkasti, mutta näihin voidaan soveltaa teoreettisia menetelmiä, kun prosessia tarkastellaan sen jokaisessa vaiheessa erilaisin menetelmin. Laserpuhdistuskokeissa tarkastelun kohteena on laserin erilais-

ten energiatiheiden arvojen ja pinnoitteiden värien vaikutus olomuodon muutokseen ja tästä seuraaviin erilaisiin puhdistusmekanismeihin. Jotta vertailu maalien eri pigmenttien vaikutuksesta tuloksiin voitaisiin suorittaa, täytyy laserparametrit eri systeemien välillä pitää identtisinä. Myös näytteiden käsittely ennen prosessia ja sen aikana täytyy suorittaa mahdollisimman tarkasti, jolloin ulkoisten muuttujien mahdollinen vaikutus tuloksiin saadaan minimoitua ja virherajat pysyvät mahdollisimman pieninä. Taulukossa I on esitetty kokeissa käytettävän IPG Photonics yhtiön valmistaman laserin parametrit. [26]

Taulukko I. Laserpuhdistus kokeissa käytettävän nanosekuntipulssilaserin (IPG Photonics) laserparametrit, parametrien yksiköt ja arvot [26].

Parametri	Yksikkö	Arvo
Keskiteho	[W]	1000
Aallonpituus	[nm]	1064
Energiatiheys	[J/cm ²]	1,2-8,0
Lasersäteen halkaisija	[mm]	1,2
Pulssin nopeus	[ns]	100
Toistotaajuus	[kHz]	10
Skannausnopeus	[mm/s]	5000

Puhdistuksen mekanisme ja täten myös olomuodon muutoksia voidaan tarkastella prosessin aikana suurnopeuskameroiden avulla, jotka taltioivat prosessin kulun visuaalisesti. Syntynyttä emissiospektriä voidaan tarkastella spektrografin avulla ja pinnan muotojen ja karheuden muutosta laser-pyyhkäisymikroskooppien ja elektromikroskoopin (engl. scanning electron microscope, SEM) avulla. Näiden tuloksien avulla saadaan selville prosessissa tapahtuneiden olomuotojen muutoksien lisäksi myös muun muassa systeemin kemiallinen koostumus. [26]

Sinisen maalin puhdistuksessa suurin tuloksiin vaikuttava parametri on havaittu

olevan laserin energiatiheys, jonka suuruus on suoraan verrannollinen puhdistettavan maalikerroksen paksuuteen. Puhdistuksessa pinnoitteen pinta absorboi laserin energiaa saaden maalin lämpötilan nousemaan. Tällöin energiatiheyden kasvaessa myös laserin vaikutussyvyys pinnoitteessa kasvaa, jolloin pinnoite saavuttaa kiehumispisteen syvemmältä ja paksumpi kerros pinnoitetta höyrystyy. Kokeellisten tutkimuksien avulla voidaan selvittää materiaalille ominainen energiatiheyden raja-arvo, jossa pinnoite saavuttaa kiehumispisteen koko sen paksuudelta, jolloin pinnoite saadaan puhdistettua kokonaan. Jos systeemiin vaikuttavan laserin energiatiheys on pieni, prosessi voidaan kuitenkin joutua toistamaan, jotta haluttu puhdistustulos saavutettaisiin. [27]

Punaisen maalin puhdistusmekanismi eroaa sinisestä maalista huomattavasti yhtäläisiä laserparametrejä käytettäessä. Suurin osa laserin energiasta ei absorboidu maalipinnoitteeseen vaan vaikuttaa suoraan perusaineeseen saaden sen lämpötilan nousemaan, jolloin punaisessa maalipinnoitteessa ei havaita merkittävää sulamista. Pinnoite irtoaa perusaineen pinnalta kokonaisuena termisen jännitysmekanismien seurauksena. Irronnut pinnoite hajoaa osiin, jonka jälkeen se voidaan puhdistaa mekaanisesti. [26]

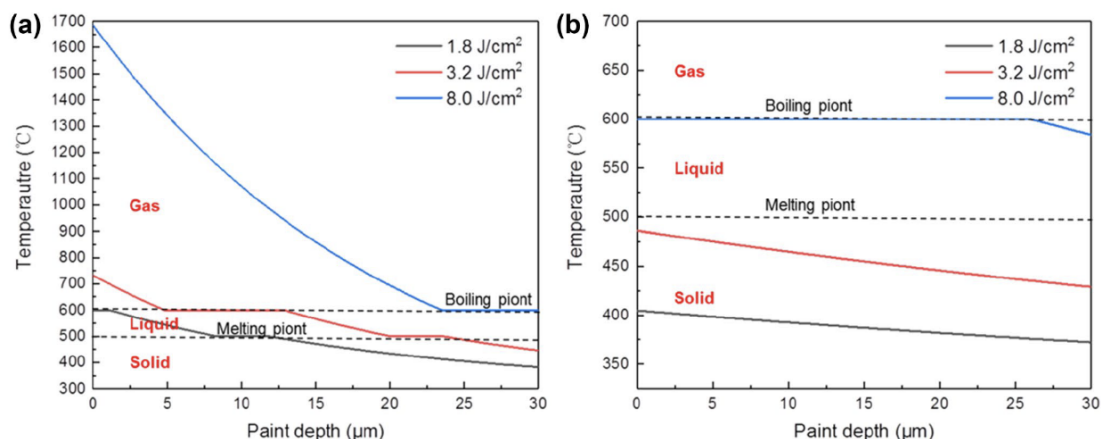
Lasepuhdistuskokeissa havaitaan suuria eroja puhdistusprosessissa sinisen ja punaisen polyuretaanimaalikerroksen välillä laserparametrien pysyessä molemmissa prosesseissa yhtäläisinä. Sininen maalipinnoite saavuttaa huomattavasti korkeamman lämpötilan kuin punainen maalipinnoite laserin energiatiheyden ollessa sama. Myös prosessissa muodostuvan termisen jännityksen suuruus perusaineessa eroaa näiden välillä merkittävästi. Systemin perusaineen terminen jännitys on suoraan verrannollinen systemin laserin energiatiheyteen. Punaisen maalipinnoitteen tapauksessa laserin energia absorboituu pinnoitteen läpi perusaineeseen aiheuttaen korkean termisen jännityksen, kun taas suurin osa laserin energiasta absorboituu siniseen maalipinnoitteeseen vaikuttamatta juurikaan perusaineeseen. [26]

3.2 Johtopäätökset

Kokeissa havaitaan eri väristen maalipinnoitteiden puhdistusprosesseissa ja -mekanismeissa eroja, jotka selittyvät maalien erilaisista absorptiokertoimista. Absorptiokerroin kuvaa materiaalille ominaista kykyä vaimentaa säteilyn intensiteettiä materiaalin sisällä eli se kertoo, kuinka paljon säteilyn energiasta absorboituu materiaaliin. Kokeissa käytettävien eri väristen maalien absorptiokykyä voidaan laskennallisesti tarkastella kaavojen (12) ja (13) avulla, joissa absorptiokerroin siniselle maalille $\alpha_s = 49,0 \text{ mm}^{-1}$ on huomattavasti suurempi kuin punaiselle maalille $\alpha_p = 12,3 \text{ mm}^{-1}$. Sinisen maalipinnoitteen pääasiallisena puhdistusmekanismina toimii laserablaatiomekanismi ja vastaavasti punaisen maalipinnoitteella terminen jännitysmalli. Molemmissa systeemeissä puhdistukseen vaikuttaa kuitenkin samanaikaisesti myös muita mekanismeja, kuten materiaalin hajoamista ja pirstoutumista [26].

Pinnoitekerroksien paksuuden pysyessä eri värisiä maaleja tarkasteltaessa yhtäläisenä vaikuttaa absorptiokykyyn vain materiaalin absorptiokerroin. Sinisen maalin absorptiokertoimen ollessa korkea maalin pinta absorboi suurimman osan laserenergiasta, jolloin maalin lämpötila nousee kiehumispisteeseen ja höyrystyy. Absorptiokerroin punaisella maalilla on matala, jolloin laserin energia läpäisee pinnoitekerroksen ja vaikuttaa perusaineeseen nostoen sen lämpötilaa. Lämpötilan äkillinen muutos aiheuttaa systeemiin termisen jännityksen. Termisen kokonaisjännityksen saavuttaessa suuremman arvon kuin kerroksia yhdessä pitävä adheesiovoima maalipinnoite irtoaa ja kuoriutuu perusaineen pinnalta.

Kaavan (11) perusteella havaitaan laserin energiatiheyden arvon, materiaalin paksuuden ja lämpötilan suhde. Kuvassa 5 on esitetty siniselle ja punaiselle maalipinnoitteelle tämä suhde, jonka avulla havaitaan pinnoitteiden olomuodonmuutokset eri laserin energiatiheyksillä. Tarkasteltaessa sinistä maalipinnoitetta, jossa laserin energia absorboituu pinnoitteeseen, pienillä energiatiheyden arvoilla paksu pinnoitekerros ei saavuta kokonaan kiehumispistettä (kuva 5a), jolloin optimaalisen



Kuva 5. (a) Sinisen ja (b) punaisen maalipinnoitteen lämpötila pinnoitteen syvyyden funktiona laserin eri energiatiheyksillä. Kuvajissa on esitettyä materiaalien sulamis- ja kiehumispisteet, sekä olomuodot. [26]

puhdistustuloksen saavuttamiseen tarvitaan useampi käsittelykerta. Hyvin suurilla energiatiheyden arvoilla osa laserin energiasta pääsee vaikuttamaan perusaineeseen ja sen pinnanlaatuun. Pinnoitteen absorptiokyvyn ollessa matala pienillä energiatiheyden arvoilla termisen jännityksen seurauksena irtoava pinnoite voi pudota hyvin nopeasti takaisin perusaineen pinnalle ja osittain tarttua takaisin kiinni sen pintaan. Suurilla energiatiheyden arvoilla pinnoite irtoaa perusaineen pinnalta osan energiasta kuitenkin ionisoidessa perusaineen pintaa vaurioittaen sitä. Hyvin suurillakaan energiatiheyksien arvoilla punainen maali ei höyrysty vaan pysyy nesteinä (kuva 5b).

4 Yhteenveto

Laserpuhdistusta voidaan käyttää puhdistamaan perusaineen pinnalta esimerkiksi ruostetta, epäpuhtauksia ja maalipinnoitteita. Puhdistusmekanismeja on useita, ja ne määräytyvät systeemin materiaalien ominaisuuksien ja käytettävän laserin parametrien mukaan. Puhdistuksen aikana systeemiin kohdistuva laserenergia vaikuttaa pinnoitteeseen ja perusaineeseen, joiden ominaisuudet määrittävät pääsääntöisen

puhdistusmekanismin termodynaamisen mallin mukaan. Jotta olomuodonmuutokset prosessien aikana tunnettaisiin, on tärkeää tietää niiden teoreettinen tausta.

Kokeellisissa tutkimuksissa on havaittu eroja puhdistusmekanismeissa eri väris-ten maalipinnoitteiden välillä. Maalien materiaalit ja väriä antavat pigmentit määrittävät niiden absorptiokyvyn, joka vaikuttaa oleellisesti puhdistuksen mekanismeihin. Myös pinnoitekerroksien paksuudella on havaittu olevan vaikutusta puhdistustuloksiin. Ohuiden maalikerroksien puhdistaminen voidaan suorittaa esimerkiksi käyttämällä hyväksi termistä jännitysmallia. Maalin absorptiokyvyn perusteella voidaan valita laserille aallonpituus, jolla laserin energia absorboituu pinnoitteen sijasta perusaineeseen. Paksujen maalikerroksien puhdistamiseen voidaan sen sijaan käyttää laserablaatiomekanismia, joka puhdistaa pinnan ilman termistä jännitystä. Tämän avulla voidaan välttää perusaineen pinnan vaurioittamista.

Tutkielmassa vertailtiin kokeellisia tuloksia teoreettisiin malleihin, ja niiden havaittiin vastaavan toisiaan. Erivärisien maalipinnoitteiden puhdistusmekanismit eroavat toisistaan huomattavasti punaisen maalin puhdistuessa termisen jännitysmallin mukaan ja sinisen höyrystymällä laserablaatiomekanismin mukaisesti. Molemmissa systeemeissä havaitaan teorian mukaisia olomuodonmuutoksia, joiden seurauksena pinnoite puhdistuu perusaineen pinnalta. Kokeellisissa tuloksissa havaittiin myös laserin energiatiheyden muuttuessa eroavaisuuksia, joiden perusteella on mahdollista löytää optimaaliset laserparametrit ottaen huomioon materiaalien ominaisuudet ja puhdistuksen tavoitteet. Parametrien optimoinnilla voidaan minimoida perusaineeseen kohdistuva rasitus ja lisätä puhdistustehokkuutta.

Tutkittaessa laserpuhdistuksen aikana tapahtuvia olomuodonmuutoksia on otettava huomioon se, ettei usein ole tiedossa puhdistettavan aineen tarkka kemiallinen koostumus. Tämän lisäksi puhdistusprosessi koostuu lähes aina useasta eri mekani- nismista, joista yhdellä tai useammalla on dominoiva vaikutus puhdistustuloksiin. Monimutkaiset systeemit ja prosessit tuovat haasteita laserpuhdistuksen olomuo-

donmuutoksien tutkimuiseen.

Tutkielman tavoitteena oli tarkastella teoreettisesti ja kokeellisten tuloksien avulla laserpuhdistuksen aikana tapahtuvia olomuodonmuutoksia sekä miten eri materiaalien ominaisuudet ja laserin parametrit vaikuttavat näihin. Laserpuhdistusta hyödynnetään esimerkiksi erilaisilla teollisuuden aloilla, joissa laserpuhdistus on osoittautunut muun muassa kustannustehokkaammaksi ja ympäristöystävällisemmäksi tavaksi verrattuna vanhoihin mekaanisiin puhdistusmenetelmiin. Tulevaisuudessa jatkotutkimuksia suorittamalla voidaan tarkentaa laserpuhdistuksen teoriaa ja mekanismeja sekä lisätä puhdistusprosessien ja -tuloksien tehokkuutta.

5 Kiitokset

Tämä kandidaatintyö on toteutettu osana Maalattun ja maalattavan pinnan esivalmistelu laserilla Marine-kontekstissa (MALAMA) - *The surface preparation of the surface to be painted in the Marine context (MALAMA)* -hanketta (A80056). Hankkeen rahoittajana toimii Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR) ja Satakuntaliitto rahoitusohjelman Uudistuva ja osaava Suomi 2021–2027 - EU:n alue- ja rakennepoliittikan ohjelma puitteissa. Hankkeen kestoajaksi on 1.5.2023-30.4.2025. Osapuolina toimii UTU/Teknillinen tiedekunta/Konetekniikan osasto ja Turun kauppakorkeakoulu Porin yksikkö ja hankkeessa on mukana teollisia kumppaneita. Tässä hankkeessa päätavoitteena on tuoda laserpohjainen pinnan puhdistus laivanrakennuksen sekä pakkausteollisuuden sovellusten edellyttämälle tasolle niin, että tekniikan mahdollisuudet taloudellisesti ja ympäristön kannalta tunnetaan. Hankkeen tuloksena muodostuu kokonaiskuva käytettävistä olevista teknologioista (sekä raepuhallus että laserteknologia) laivanrakennuksen kontekstissa erityisesti taloudellisten ja ympäristöllisten mahdollisuuksien näkökulmasta.

Viitteet

- [1] M. Lu, M. Zhang, J. Zhang, Z. Gao ja X. Hao, *Advances in Research and Application of Laser Processing of Nonmetallic Composites*. (Aerosp. Mater. Technol, 2022).
- [2] S. M. Bedair ja H. P. Smith, Jr., *Journal of Applied Physics* **40**, 4776 (2003).
- [3] J. Deng, G. Zhao, J. Lei, L. Zhong ja Z. Lei, *Materials* **15**, 5469 (2022).
- [4] Y. Liu, W. Liu, D. Zhang, Z. Tian, X. Sun ja Z. Wei, *Applied Physics A* **126**, 866 (2020).
- [5] S. Ream, *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics* (Laser Institute of America Anaheim, California, USA, 2012), pp. 574–580.
- [6] Z. Zhou, W. Sun, J. Wu, H. Chen, F. Zhang ja S. Wang, *Processes* **11**, 1445 (2023).
- [7] B. K. H. D. Poprawe, Reinhart, *Tailored Light 1, RWTH Edition* (Springer Berlin Heidelberg, 2018).
- [8] E. M. E. Constant, *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments, Advanced Texts in Physics* (Springer New York, 2005).
- [9] D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte ja M. Sentis, *Applied Surface Science* **253**, 8309 (2007).
- [10] G. Zhu, Z. Xu, Y. Jin, X. Chen, L. Yang, J. Xu, D. Shan, Y. Chen ja B. Guo, *Optics and Lasers in Engineering* **157**, 107130 (2022).
- [11] Lu, Yang, Wang, Chen, Guo ja Tian, *Coatings* **9**, 488 (2019).
- [12] *Particles on Surfaces 1*, toimittanut K. L. Mittal (Springer US Boston, MA, 1989).
- [13] Y. Lu, W. Song, B. Ang, M. Hong, D. Chan ja T. Low, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **65**, 9 (1997).
- [14] Y. Lu, L. Yang, M. Wang ja Y. Wang, *Optik* **227**, 165589 (2021).
- [15] W. M. Steen ja J. Mazumder, *Laser Material Processing* (Springer London, 2010).
- [16] T.-G. Kim, Y.-S. Yoo, S.-H. Lee ja J.-G. Park, *Microelectronic Engineering* **86**, 145 (2009).
- [17] A. Kumar, M. Prasad, R. Bhatt, P. Behere ja D. Biswas, *Optics & Laser Technology* **100**, 133 (2018).
- [18] X. Li ja Y. Guan, *Nanotechnology and Precision Engineering* **3**, 105 (2020).

- [19] Y. Lu, Y. Ding, M. Wang, L. Yang ja Y. Wang, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **116**, 1989 (2021).
- [20] G. Zhang, X. Hua, Y. Huang, Y. Zhang, F. Li, C. Shen ja J. Cheng, *Applied Surface Science* **506**, 144666 (2020).
- [21] W. T. Arkin, *Advances in laser and optics research Volume 3, Advances in Laser and Optics Research ; v.3* (Nova ScienceNew York, 2010).
- [22] N. Bulgakova ja A. Bulgakov, *Applied Physics A Materials Science & Processing* **73**, 199 (2001).
- [23] J. H. Seinfeld ja S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change, New York Academy of Sciences*, third edition. ed. (John Wiley & Sons, IncorporatedHoboken, New Jersey, 2016).
- [24] P. Frank, F. Lang, M. Mosbacher, J. Boneberg ja P. Leiderer, *Applied Physics A* **93**, 1 (2008).
- [25] A. V. Bulgakov ja N. M. Bulgakova, *Quantum Electronics* **29**, 433 (1999).
- [26] D. Zhang, J. Xu, Z. Li, Y. Jin, X. Su, D. Shan ja B. Guo, *Applied Physics A* **128**, 170 (2022).
- [27] D. Zhang, J. Xu, Z. Li, K. Li, C. Wang, D. Shan ja B. Guo, *Optics & Laser Technology* **149**, 107882 (2022).