



Universidad Zaragoza

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER UNIVERSITARIO EN FÍSICA Y TECNOLOGÍAS FÍSICAS

Desarrollo de procesos de limpieza de materiales metálicos con tecnologías láser. Aplicación en patrimonio.

Alejandro Montón Zarazaga

Directores:

Xermán de la Fuente Leis

Luis Alberto Angurel Lambán



icma
Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón



Departamento de
Ciencia y Tecnología
de Materiales y Fluidos
Universidad Zaragoza

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE ARAGÓN (ICMA)
DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES Y FLUIDOS

Zaragoza, junio de 2018

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 2 |
| Objetivos | 3 |
| Esquema del trabajo | 3 |
| I. Limpieza láser en patrimonio | 5 |
| A. Introducción | 5 |
| B. Principios de la conservación láser e interacción láser-material | 5 |
| C. Parámetros de la limpieza láser | 7 |
| D. Corrosión en piezas metálicas de hierro | 8 |
| E. Conservación de metales en patrimonio | 10 |
| II. Equipos y técnicas experimentales | 11 |
| A. Equipos láser | 11 |
| B. Técnicas de caracterización | 13 |
| 1. Difracción de rayos X (XRD) | 13 |
| 2. Microscopio electrónico de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (FESEM-EDS) | 13 |
| 3. Microscopía óptica | 14 |
| 4. Microscopía confocal para la caracterización de materiales | 14 |
| 5. Difracción de rayos X con incidencia rasante | 15 |
| 6. Espectroscopía Mössbauer | 15 |
| III. Resultados experimentales | 16 |
| A. Análisis de la influencia de los parámetros láser IR de picosegundos en el proceso de limpieza | 16 |
| B. Efecto de un láser de pulsos de nanosegundos | 17 |
| C. Diferencias entre el tratamiento láser IR y UV de picosegundos en el proceso de limpieza | 18 |
| D. Estudio de los cambios producidos en las capas de óxido durante el tratamiento láser | 18 |
| E. Tratamientos láser en diferentes atmósferas | 23 |
| 1. Tratamientos con la muestra sumergida en agua | 23 |
| 2. Tratamientos con la muestra sumergida en vaselina | 24 |
| F. Estudio de limpieza láser combinando tratamientos láser | 25 |
| G. Limpieza láser mediante bitmap/burst mode | 28 |
| IV. Conclusiones | 30 |
| V. Agradecimientos | 31 |
| Referencias | 31 |

RESUMEN

La limpieza láser es una técnica moderna que puede utilizarse para eliminar los productos de corrosión y la contaminación en objetos metálicos. Sin embargo, para implantar esta técnica como un procedimiento estándar de limpieza en conservación del patrimonio, todavía es necesario explorar y definir metodologías concretas. En este trabajo, se han desarrollado experimentos de limpieza láser modificando y optimizando parámetros que incluyen la potencia, la frecuencia de repetición de pulsos, el interlineado láser y la velocidad de barrido, empleando láseres pulsados que emiten con diferentes longitudes de onda (infrarrojo y ultravioleta) y diferentes anchuras de pulso (50 ns, 800 ps y 300 ps). También se han definido protocolos de limpieza combinando el uso de varios láseres y en diferentes atmósferas, habiendo realizado tratamientos en aire, con la muestra inmersa en agua o con una capa de hidrocarburos. Utilizando técnicas de caracterización que incluyen difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (FESEM), espectroscopía Mössbauer y microscopía confocal, se ha determinado la composición química y la microestructura resultante y asociada a cada tipo de tratamiento láser realizado. Se ha prestado una especial atención a las transformaciones de los compuestos de Fe inducidas por irradiación láser.

OBJETIVOS

En las últimas dos décadas, se han publicado una gran cantidad de estudios sobre la aplicación del láser en la conservación y la restauración [1]. La interacción entre el láser y los materiales se estudió analizando los resultados de la limpieza con el láser incidiendo en puntos localizados (modo “burst”), mientras que la eficiencia de la limpieza con láser de los objetos culturales se realizó con un láser acoplado con brazos articulados o movido a mano. Las tecnologías láser están evolucionando muy rápido y en este contexto es importante explorar si estas evoluciones pueden usarse para superar los problemas que limitan la aplicación de la limpieza con láser en la conservación y la restauración.

Una de las evoluciones es la posibilidad de utilizar espejos galvanométricos y escanear la superficie con el haz láser con velocidades de escaneo muy rápidas y de una manera muy reproducible. Los sistemas láser, utilizados en este estudio, permiten la limpieza experimental monitorizada, reproducible y aplicable. Para poder diferenciar el enfoque de limpieza utilizado en este estudio con los mencionados anteriormente, se utilizará el término limpieza dinámica con láser. En este trabajo, se hará referencia a la limpieza dinámica con láser cuando el proceso de limpieza se realice a través de un escáner láser de alta velocidad controlado mediante un editor gráfico vectorial.

Los propósitos principales de este estudio son:

1. Comprender las posibilidades de aplicación de la limpieza dinámica con láser.
2. Discernir entre la influencia de los parámetros relevantes en la limpieza dinámica con láser.
3. Analizar las diferencias que se generan al utilizar láseres con diferentes longitudes de onda o diferentes anchuras de pulso.
4. Evaluar los resultados de la limpieza dinámica láser realizada en piezas corroídas de acero y hierro.

La influencia de los parámetros láser se ha estudiado en piezas de acero modernas. Se han estudiado las modificaciones inducidas en la superficie, analizando las composiciones químicas y mineralógicas de muestras pre y post-tratadas con láser, utilizando técnicas de microscopía óptica y confocal, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). Durante esos estudios se han evaluado las alteraciones de la superficie y la tasa de eliminación de los productos de corrosión.

ESQUEMA DEL TRABAJO

En la primera parte de esta memoria se describe la principal fenomenología que se observa al hacer incidir un haz láser sobre la superficie de un material. También se introducen los principales parámetros láser que se utilizan para irradiar las muestras contaminadas y observar la fenomenología asociada a diferentes condiciones experimentales de emisión láser y barrido de muestra seleccionadas.

A continuación, se describe la parte experimental de este trabajo, en la que se han abordado diferentes problemas que surgen al aplicar la tecnología láser en procesos de limpieza. El objetivo de la primera parte del trabajo fue comprender cómo los diferentes parámetros del láser que están involucrados en el proceso podrían afectar el procedimiento de desorción y/o descontaminación superficial inducidos por el láser. Para estos experimentos, se realizaron diferentes tratamientos en varias piezas de acero modernas. En estos estudios se han utilizado tres láseres diferentes: dos sistemas láser infrarrojo cercano con anchuras de pulso de 50 ns y 800 ps, y emisión a 1064 nm de longitud de onda; y un tercer láser con una longitud de onda de 355 nm y emitiendo a 300 ps. Una primera conclusión es que el láser emitiendo a 50 ns no es adecuado para estos tratamientos porque genera mucho calor y daña el material que se está limpiando.

Durante estos trabajos, se estudiaron los efectos de los diferentes parámetros láser sobre el acabado superficial. Estas muestras se estudiaron con microscopía óptica y FESEM-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). A partir de los resultados obtenidos, se eligieron valores de irradiancia aproximados para asegurar la descontaminación superficial en muestras objeto de estudio en este proyecto.

En la segunda parte del trabajo, la limpieza con láser se ha realizado en un conjunto de muestras de piezas de acero en diferentes entornos (aire, agua y vaselina), realizando los experimentos para determinar parámetros óptimos de limpieza. Las muestras tratadas se analizaron con microscopía óptica, FESEM-EDS, XRD, Mössbauer y GIXRD.

Finalmente, se optó por utilizar un método alternativo de tratamiento. Este método consiste en realizar una fotografía de la muestra y modificarla adecuadamente mediante herramientas fotográficas y de edición vectorial (Photoshop y Adobe Illustrator), para eliminar la corrosión localizada que queda sobre la muestra. De este modo, se utilizan parámetros más agresivos sobre estas regiones sin afectar a la superficie original del objeto.

I. LIMPIEZA LÁSER EN PATRIMONIO

A. Introducción

La limpieza con láser como técnica de conservación todavía se considera un método relativamente nuevo e innovador para limpiar objetos de importancia histórica, a pesar de que ha sido un tema de examen académico durante 40 años [1]. La razón de esto yace detrás del desarrollo histórico de la tecnología láser. Poco después de construirse el primer láser, se reconoció el potencial del uso de láser para la eliminación de material y la descontaminación de superficies. La principal limitación para estudios más amplios de la aplicación de limpieza con láser fue debido a los límites tecnológicos, la baja fiabilidad y sus altos costos. A partir de la década de 1980, se informó sobre un pequeño número de trabajos de investigación sobre la limpieza con láser de objetos del patrimonio cultural. Al comienzo de la década de 1990, volvió a resurgir el interés de utilizar tecnología láser en procesos de conservación [2]. Este interés se canalizó a través de diferentes colaboraciones entre diferentes instituciones de investigación, aprovechando las posibilidades de financiación de los Programas Marco Europeos y de varios Programas Nacionales de Innovación para la implantación de tecnologías innovadoras. La piedra angular para articular un mayor desarrollo de la utilización de la tecnología láser fue la creación de la serie de conferencias LACONA (Laser in the Conservation of Artworks), que se organizó por primera vez en Creta en 1995 y a lo largo de este año tendrá lugar la edición número 12.

La mayor parte de esta investigación se ha venido realizando en Europa, que es donde más interés ha generado el uso del láser en la conservación del patrimonio cultural. Una de las razones de esto, es el alto precio de los sistemas de láser y el costo de mantenimiento, que en Europa fue financiado por instituciones de patrimonio cultural respaldadas por fondos gubernamentales nacionales e internacionales. A pesar del amplio progreso que se ha logrado en este campo, parte de la comunidad conservacionista considera el uso del láser en la conservación del patrimonio como una técnica que todavía está en fase experimental y no como una técnica consolidada. Pese a ello, la tecnología láser se ha utilizado en la restauración de numerosos objetos y monumentos con importancia histórica y con gran complejidad de restauración. Algunos de los ejemplos son la limpieza del friso oeste del Partenón [3], Porta del Paradiso en Florencia [4], decoraciones de terracota en la Catedral de Sevilla [5], la mansión Nickerson en Chicago [6] y la Catedral de San Esteban en Viena [7], entre otros.

B. Principios de la conservación láser e interacción láser-material

La palabra LASER es un acrónimo que significa Amplificación de Luz por Emisión de Radiación Estimulada. El láser posee propiedades únicas como la monocromaticidad, direccionalidad y coherencia. El principal fenómeno que interviene en la limpieza con láser es la ablación; eyección de material del área irradiada. Cuando un láser se utiliza para procesos de limpieza, es necesario generar fenómenos de ablación, eyección de material del área irradiada tras la formación de una pluma de plasma. Los mecanismos de interacción entre el láser y el material vienen fijados por los parámetros de emisión láser y las propiedades físico-químicas del material, principalmente las propiedades térmicas (conductividad térmica y capacidad calorífica) ya que determinan el volumen que se ve afectado por la irradiación láser y las temperaturas máximas que se pueden alcanzar durante el proceso. Otro parámetro importante a considerar es la relación entre los tiempos característicos de la deposición de la energía incidente y su relajación a través del material (relacionado con su difusividad térmica).

Cuando la radiación láser interactúa con el material, parte de la energía incidente se refleja, parte se absorbe, parte se dispersa y parte se transmite (Figura 1). La cantidad de cada componente depende de los parámetros de irradiación y de las propiedades de absorción del material. La suma de energía reflejada, absorbida, dispersa y transmitida es igual a la cantidad de energía irradiada incidente. En concreto, la energía absorbida puede desatar múltiples procesos complejos.

Por otra parte, la alteración y eyección del material depende del coeficiente de absorción del material; este coeficiente determina la cantidad de energía que puede inducir modificaciones en la muestra. Además, los fenómenos de absorción y dispersión producen atenuación y difusión espacial de la energía del haz (Figura 2).

En una primera aproximación, estos procesos se clasifican habitualmente en tres tipos, fototérmico, fotoquímico y fotomecánico. Esta división se justifica, aparentemente, cuando la interacción láser-material se produce en condiciones de baja irradiancia, mientras que en los tratamientos con láser desatados en condiciones de alta irradiancia, el acoplamiento de múltiples fenómenos complejos cuestiona estas descripciones, debido a la generación de efectos no lineales intensos.

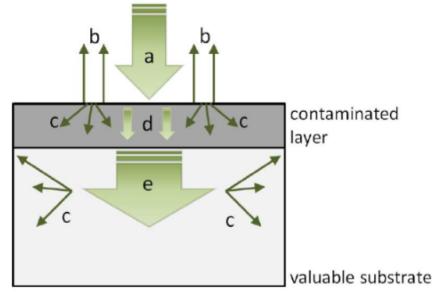


Figura 1. Mecanismo de la interacción láser-material: (a) - luz incidente; (b) - luz reflejada; (c) - luz dispersada; (d) - luz absorbida; (e) - luz transmitida [8]

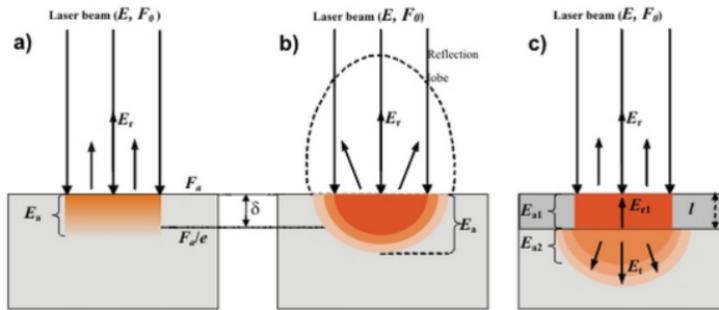


Figura 2. Redistribución de la energía en la interacción láser-material: absorción del material (a), difusión del material (b), absorción y difusión en capas adyacentes del material (c). E_r , E_a = energía reflejada y absorbida. [1]

Generalmente, la energía absorbida produce un calentamiento rápido del material que puede generar la fusión, evaporación o sublimación de un determinado volumen del mismo, dependiendo de la cantidad de energía que se haya absorbido (Figura 3). Una fuerte absorción puede conducir a un calentamiento rápido y la ablación de un determinado volumen del material, que se ve favorecida por la generación de ondas de choque acústicas asociadas con la expansión térmica. Cada material tiene su límite inferior de energía, potencia o potencia por unidad de área que puede inducir la ablación. Este nivel de energía se denomina umbral de ablación. Cuando el umbral de ablación de la capa superior de corrosión es más bajo que el del sustrato original, el material no se verá afectado por la irradiación utilizada para eliminar las capas de corrosión. En el caso de la limpieza con tecnología láser, el proceso de limpieza se puede hacer con más facilidad si el umbral de ablación de la capa superior que se quiere eliminar es inferior a la del sustrato original. De esta forma, es posible encontrar unas condiciones de procesado que permiten eliminar la capa superior sin dañar el sustrato. Estas condiciones se conocen como “proceso de autolimitación”.

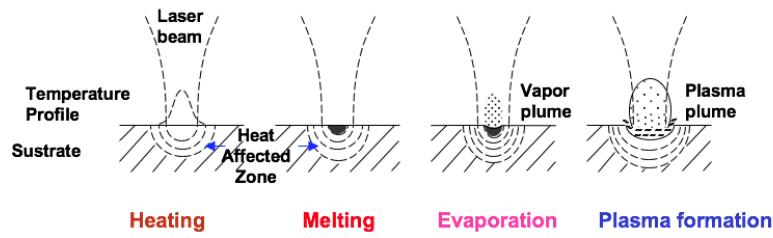


Figura 3. Fenómenos físico-químicos que pueden ser inducidos en una superficie irradiada con láser [9]

C. Parámetros de la limpieza láser

Antes de definir los parámetros láser en un proceso de limpieza, conviene analizar cuál es el efecto de cada uno de ellos. El primero de ellos es la longitud de onda, que en el fondo determina la energía de los fotones incidentes. Cada material presenta una variación de absorbancia con la longitud de onda diferente y además también son distintos los fenómenos que se producen al absorber esta energía. Por ejemplo, la radiación infrarroja calienta más que la radiación UV. Existen numerosos ejemplos que ponen de manifiesto estas diferencias en los comportamientos. Al eliminar los contaminantes superficiales de una pieza de mármol se induce una alteración de la superficie original (“efecto amarillento”) cuando se utiliza un láser de IR cercano, mientras que si se utiliza un láser de UV, $\lambda=355$ nm, este problema se evita. Otro caso es cuando se desea eliminar el barniz envejecido u otros contaminantes de la pintura, para lo cual los mejores resultados se obtienen con láser UV [11]. Para papel, pergamino y otros materiales biogenéticos sensibles, se recomienda la limpieza con láser emitiendo a 532 nm [12]. Existen un gran número de estudios en los que se analizan los efectos que se producen al limpiar con láser una superficie metálica [2]. En este caso, generalmente se desea eliminar los productos de corrosión, que presentan un comportamiento diferente frente a la radiación láser en comparación con el metal. También hay que tener presente que en muchos casos es deseable conservar parte de las patinas que se han formado en los objetos ya que son protectoras y tienen un valor estético. Limpiar un objeto de metal con una corrosión compleja y heterogénea a veces puede requerir el uso de diferentes longitudes de onda.

Otro hecho relevante, es que la radiación láser también se puede emitir en modo continuo o pulsado. En modo continuo la energía se invierte en calentar un volumen del material, pudiendo llegar a producir la fusión del mismo. Por el contrario, si el objetivo es inducir procesos de ablación, la radiación láser deberá incidir sobre la superficie en forma de pulsos rápidos, cortos y altamente energéticos. En los procesos de limpieza, los láseres de pulsos cortos son preferibles a los láseres continuos porque esta configuración maximiza la energía que actúa sobre la capa de la superficie superior, reduciendo el calor que se transfiere al sustrato.

Además, es necesario tener en cuenta la forma del haz y, en consecuencia, el promedio, la energía y la potencia máxima deben considerarse al analizar los efectos del tratamiento con láser. En muchos casos, los sistemas láser se diseñan para obtener un haz con una distribución gaussiana de energía. Es importante tener en cuenta esta distribución de energía porque es posible que los valores promedio sean inferiores al umbral de ablación, pero el máximo puede ser mayor.

La anchura de pulso, también llamada duración del pulso, es otro parámetro del láser que afecta de forma importante a la interacción del láser con nuestro material, ya que define el tiempo en el que se transfiere la energía de los fotones a los electrones, que, al relajarse la transfieren a la red fonónica del material, elevando su temperatura. En los sistemas comerciales, los láseres pulsados emiten habitualmente en el rango de los milisegundos, microsegundos o nanosegundos. La tecnología ha evolucionado rápidamente y ya es habitual encontrar un buen número de láseres comerciales, así como trabajos en los que se utilizan láseres de ps o fs. Al ir reduciendo la anchura del pulso, la energía instantánea crece enormemente pero no da tiempo a transferirla, por lo que el efecto se localiza mucho más en la superficie [10], aumentando el porcentaje de ablación.

Por otra parte, la frecuencia de repetición de pulsos describe la cantidad de pulsos emitidos por segundo, y es el último parámetro de gran relevancia a tener en cuenta. Para dos situaciones en las que se utilice la misma potencia nominal, el hecho de aumentar esta frecuencia significa que la misma energía se reparte entre un número mayor de pulsos y, por tanto, la energía asociada a cada pulso es menor. Por esta razón, si se baja la frecuencia de repetición de pulsos, los fenómenos de ablación son más importante, y al aumentarla se favorecen los fenómenos de calentamiento y fusión.

A la hora de definir un proceso de limpieza de una pieza metálica afectada por la corrosión, es importante determinar la cantidad de energía necesaria para la eliminación de los productos de corrosión específicos, evitando dañar el sustrato original. Algunos de los parámetros más importantes incluyen la irradiancia, I (densidad de potencia por unidad de área durante un pulso); la fluencia, F (la densidad de energía por unidad de área y por pulso) y la energía de incubación (energía depositada por unidad de longitud). La fluencia se calcula como:

$$F = \frac{P}{f_{rep}A}$$

donde P es la potencia nominal de emisión láser, f_{rep} es la tasa de repetición y A área barrida por el haz láser durante un pulso. Mientras que la irradiancia está determinada por la siguiente expresión:

$$I = \frac{P}{f_{rep}At_p} = \frac{F}{t_p}$$

donde t_p es la duración del pulso. Ambas magnitudes se utilizan para poder cuantificar la “intensidad” de un tratamiento láser y poder comparar diferentes tratamientos, pero en el caso de los láseres pulsados es más apropiado usar irradiancia (I) en lugar de fluencia (F). La irradiancia tiene en cuenta la duración del pulso y determina el régimen de interacción láser-materia de manera dominante, ya que es la densidad de potencia por pulso, parámetro fundamental utilizado para definir los umbrales de daño en los componentes ópticos utilizados en los sistemas láser; también tiene en cuenta la amplitud de los pulsos y su energía promedio. Además, si al trabajar con un determinado láser se combinan los parámetros de procesado para obtener condiciones que conducen a valores similares de irradiancia, es de esperar que el efecto sobre la superficie sea similar.

Como ya se ha mencionado, en patrimonio se utilizan muchos sistemas láser que se mueven por medio de brazos articulados o de forma manual. No obstante, hoy en día se dispone también de sistemas galvanométricos de espejos para poder desplazar el haz láser sobre la superficie del material, siendo este proceso mucho más reproducible que los modos de movimiento anteriores. La superposición a lo largo de la dirección de movimiento del haz, Figura 4, se controla teniendo en cuenta el tamaño del haz, su velocidad de desplazamiento y la frecuencia de repetición. Por otro lado, la superposición en la dirección perpendicular se puede controlar definiendo cuál es la distancia entre dos líneas sucesivas descritas por el movimiento del haz láser. En consecuencia, el ajuste de los parámetros geométricos permite una alta precisión y control del tratamiento de limpieza, evitando la irradiación excesiva y la consecuente acumulación térmica.

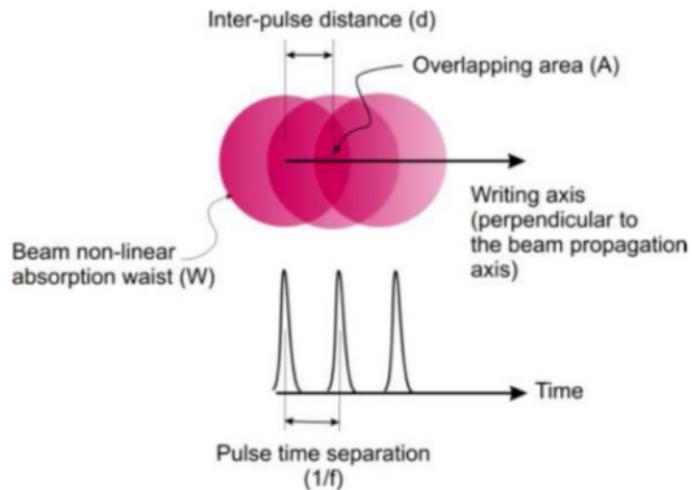


Figura 4. Diagrama que muestra la superposición de los pulsos de láser cuando el haz se mueve a una velocidad v . La frecuencia a la que se emiten los pulsos es f . [13]

D. Corrosión en piezas metálicas de hierro

El tipo de deterioro más habitual que se observa en los objetos metálicos se debe a cambios químicos en lugar de daños físicos. A excepción del oro, en el resto de los metales el óxido es más estable termodinámicamente que el metal a temperatura ambiente. Los compuestos químicos que se generan en la superficie, surgen de la reacción del metal con diversos compuestos y elementos que hay en el ambiente. Estos productos de corrosión reemplazan los metales y también afectan las propiedades físicas del artefacto. En concreto, en el caso de los procesos de corrosión del hierro en ambientes con presencia de agua, oxígeno o cloruros (Figura 5), suelen aparecer una mezcla de varios de los compuestos que se han detallado en la Figura 6).

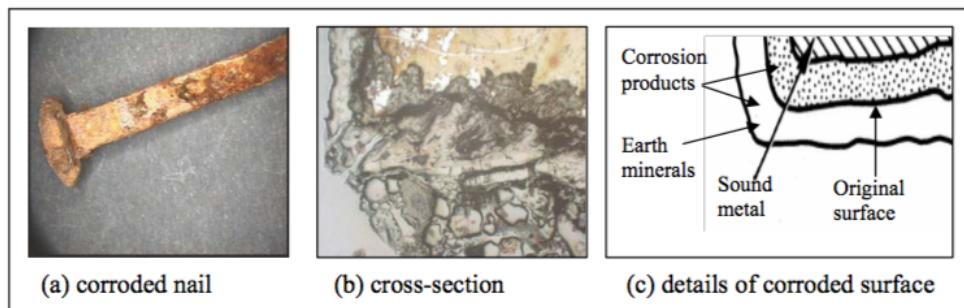


Figura 5. Ejemplo de un típico objeto de hierro arqueológico corroído [14].

| <u>Corrosion products</u> | <u>Chemical formula of compounds</u> | | <u>Colour</u> | <u>Characteristics</u> |
|---------------------------|---|-------------------------|-------------------|--|
| Wuestite | FeO | iron (II)oxide | Black | |
| Magnetite | Fe ₃ O ₄ | iron (II, III)oxide | Black | Magnetic |
| Maghemite | γ-Fe ₂ O ₃ | iron (III)oxide | Dark brown | |
| Hematite | α-Fe ₂ O ₃ | iron (III)oxide | Bright-red | Protective, when heated above 200°C As bulky mass |
| Goethite | α-FeOOH | iron (III)oxyhydroxide | Red/brown/yellow | |
| Akaganeite | β-FeOOH | iron (III)oxyhydroxide | Orange | Metal-rust interface, grows when chloride ions around |
| Lepidocrocite | γ-FeOOH | iron (III)oxyhydroxide | Orange-red | |
| Limonite | FeOOH | iron (III)oxyhydroxide | | Amorphous |
| Siderite | FeCO ₃ | iron (II)carbonate | Grey/yellow/brown | In calcareous soil |
| Pyrite | FeS ₂ | iron (II)disulfide | Yellow | |
| Vivianite | Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | iron (II)orthophosphate | White/blue | Protective |
| Rozenite | FeSO ₄ ·4H ₂ O | iron (II)sulfate | Green | |
| Jarosite | NaFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ | iron (II)sulphate | Pale blue/yellow | Powdery |
| Taconite | | | | Low-grade iron ore, contain about 25% Fe as magnetite |

Figura 6. Productos de corrosión de hierro [14].

Cuando se describen los productos de corrosión del hierro, el término “corrosión” y el término “pátina” se usan de forma indistinta. Ambos términos describen la misma alteración de la superficie. Se suele emplear la palabra corrosión para describir el proceso de ataque químico de un entorno sobre un material, mientras que pátina se emplea como la acumulación de productos de corrosión y otros compuestos del medio ambiente.

A menudo, los objetos de hierro están cubiertos con diferentes capas de corrosión que contienen fibras orgánicas, partículas minerales, suciedad, etc. Así, antes de comenzar con la restauración de una pieza, estas impurezas deben ser eliminadas cuidadosamente. Con los métodos mecánicos y químicos tradicionales existe un riesgo obvio de limpieza excesiva. Además, estos métodos aumentan el riesgo de ruptura de la capa de corrosión oxidada o primaria, lo que provocará la pérdida de información sobre la forma del objeto y otros detalles importantes de la superficie.

La principal ventaja de utilizar láseres pulsados para limpiar piezas arqueológicas metálicas es que la eliminación de la corrosión se puede hacer de forma muy controlada y puede llevarse a cabo capa por capa. La eliminación de los productos de corrosión en piezas de hierro es un tratamiento seguro, que puede llevarse a cabo en aire utilizando sistemas láser que emiten en el rango de los nanosegundos o microsegundos, o bien utilizando los procesos mecánicos

de limpieza tradicionales. Una ventaja del hierro es que como este metal tiene una alta temperatura de fusión, el tratamiento láser de la superficie es más controlable que cuando se realiza, por ejemplo, sobre objetos de cobre o de metales preciosos. Por estas razones, la aplicación de la tecnología láser es más fiable en comparación con otras tecnologías tradicionales basadas en micro ablación de arena y cepillado ya que no requiere ninguna configuración especial, lo que permite operar *in situ*.

La característica principal del tratamiento láser en piezas de hierro es el oscurecimiento drástico irreversible de la superficie descubierta, independientemente de la duración del pulso y la longitud de onda. Entender por qué se produce este efecto de ennegrecimiento en el hierro es fundamental antes de promover la aplicación de la limpieza láser a objetos antiguos y modernos. Una explicación, según las aportaciones bibliográficas, supone la “deshidratación” del óxido como proceso responsable, de acuerdo con las siguientes reacciones [2]:

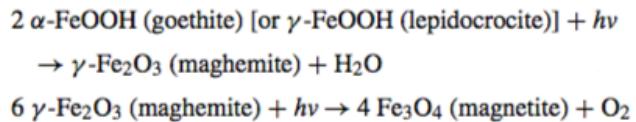


Figura 7. Reacción química de “deshidratación” del óxido [2].

Por otra parte, el predominio de la hematita después del tratamiento con láser es compatible con la transformación documentada de magnetita, wustita y maghemita en hematita. Por lo tanto, en particular, para la magnetita:

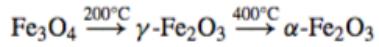


Figura 8. Transformación en hematita [2].

Diferentes experimentos de tratamientos con láser muestran la formación de una capa de óxidos estables sobre la superficie tratada, que protege al sustrato de los ataques de agua y lluvias ácidas, lo que favorece su conservación a largo plazo. Esta formación de capas de óxido depende, en gran medida, del tipo de muestra y el tratamiento láser de restauración, pero indudablemente la limpieza con láser puede proporcionar apariencias finales similares a la muestra original con la adición de efectos químico-físicos, que aumentan la efectividad y durabilidad del tratamiento de conservación. Además, estas modificaciones pueden ser también de gran interés cuando se aplican en objetos modernos.

E. Conservación de metales en patrimonio

El desarrollo de procesos de conservación del patrimonio cultural es una disciplina en constante evolución, lo que requiere una continua reevaluación. En el pasado, los métodos de limpieza se realizaban de forma tal que los objetos metálicos se limpiaban y se descontaminaban hasta que se alcanzaba el sustrato desnudo y no corroído. Hoy en día, no es posible realizar intervenciones sin respetar la superficie original de un objeto [15]. Determinar cuál es la superficie original puede ser un desafío ya que la mayoría de los objetos tienen un proceso particular de deterioro. Berholon [16] enfatiza que se debe tener en cuenta la relación metal / ambiente y que, en algunos casos, las características originales de la superficie son reconocibles en las regiones donde se unen las capas de superficie original / corrosión. Por tanto, la preservación de la superficie original es necesaria para obtener información importante y para conservar la integridad del objeto metálico.

Sin embargo, no existen técnicas de limpieza que puedan resolver todos los problemas de conservación de los objetos metálicos. Cada objeto se trata y se limpia con respecto a la naturaleza del metal y al medio del cual se encuentra. La clasificación más común de los métodos de limpieza se basa en el tipo de limpieza (mecánico, químico, electroquímico, ultrasónico y láser).

La limpieza mecánica utiliza técnicas abrasivas y de raspado para eliminar las capas de corrosión. La microlimpieza con chorro de arena, bisturí, raspador, cepillo de acero, taladros o chorro de agua son otros métodos comunes de limpieza. Sin embargo, la limpieza mecánica no tiene un factor de riesgo tan grande como el tratamiento químico; ya que la eliminación mediante el tratamiento químico es irregular e imprecisa, por tanto, puede alterar la superficie original del objeto o incluso eliminar el valor cultural perdiendo información sobre la composición química.

La limpieza química consiste en aplicar una solución específica a temperatura constante sobre la superficie corroída de un objeto. El área tratada se enjuaga posteriormente para que se pueda eliminar la solución. El objetivo de la limpieza química es eliminar selectivamente los productos de corrosión sin dañar el objeto en sí. Al igual que con la limpieza mecánica, existe el riesgo de limpiar en exceso o modificar el sustrato del objeto de forma impredecible, lo que puede reactivar la corrosión tras el tratamiento. Otro tipo de limpieza similar, la limpieza electroquímica, se utiliza comúnmente para estabilizar, limpiar e invertir la oxidación adicional de la superficie. Sin embargo, como en este método es necesario la aplicación de un disolvente, presenta un riesgo similar al de los métodos de limpieza química tradicionales.

Por consiguiente, un análisis de los productos de corrosión puede proporcionar la información necesaria sobre cómo debe tratarse y conservarse el objeto de valor cultural, así como identificar si el artefacto en cuestión es original o falso o para determinar la composición original aunque no quede metal.

Lo mismo puede decirse de los tratamientos de limpieza con láser. A pesar de los cambios en la tendencia de los trabajos de investigación, algunos de los tratamientos de limpieza con láser no consideran la heterogeneidad de la capa de corrosión cuando se aplica una longitud de onda diferente, así como las consecuencias de los cambios fotoquímicos o fototérmicos que se pueden producir. Para evitar resultados no deseados, es importante reconocer la complejidad de la corrosión de los objetos arqueológicos.

II. EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A. Equipos láser

En este trabajo se han utilizado tres equipos láser diferentes, Figura 9. Los láseres operan en modo Q-switch y con diferentes longitudes de onda. En particular, se ha empleado la frecuencia fundamental (1064 nm) y ultravioleta A¹ (355 nm). También emiten con diferentes anchuras de pulso, en un caso en el régimen de los ns y en los otros dos en régimen subnano. Las características se han detallado en la Tabla II A.

| Tipo Láser | Potencia máxima | Ancho de pulso |
|----------------|-----------------|----------------|
| Nanosegundo IR | 20 W | 50 ns |
| Picosegundo IR | 8 W | 800 ps |
| Picosegundo UV | 3 W | 300 ps |

Tabla I. Potencia máxima y anchura de pulso de los sistemas láser utilizados en este trabajo.

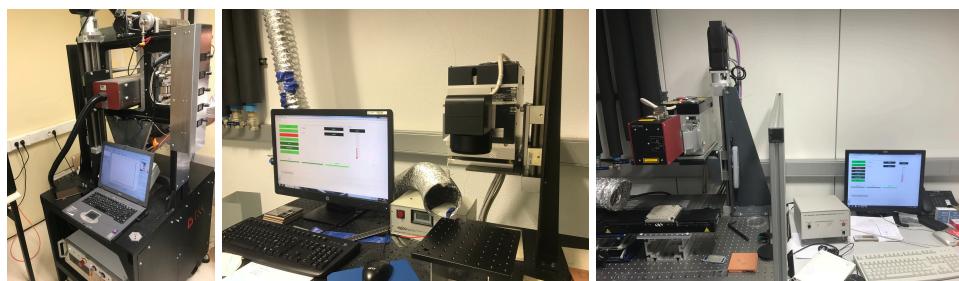


Figura 9. Equipo láser IR con anchura de pulso de nanosegundos (izquierda), equipo láser IR con anchura de pulso de picosegundo (centro) y equipo láser UV con anchura de pulso de picosegundo (derecha).

¹ Según la norma ISO 21348 la longitud de onda comprendida en el rango entre 400-315 nm se define como ultravioleta A (onda larga).

Se comenzó a trabajar con el equipo que emitía en el rango de los nanosegundos. Los primeros resultados mostraron que se producían fuertes calentamientos en la superficie y no se detectaban mejoras. Además existen ya numerosos trabajos en la literatura utilizando este tipos de láser. Por estas razones, en este trabajo hemos utilizado en el análisis de los procesos de limpieza los láseres emitiendo en el rango de los pico segundos.

Estos equipos láser están acoplados a través de un ordenador con un editor gráfico vectorial, que permite al usuario realizar tratamientos superficiales rápidos, precisos y complejos. Es posible cargar una imagen en formato BMP² con el software y proyectar sobre una superficie con alta precisión y velocidad, lo que permite controlar el área donde se debe realizar la limpieza con láser.

El objeto elegido para la limpieza está sujeto a un soporte o en algún caso en un objeto más grande, colocado en una superficie de trabajo plana. Después, la distancia entre la lente del láser y la superficie del objeto se ajusta de forma tal que la ablación opera en el punto focal del haz láser. Dependiendo del objeto, el área de limpieza se puede definir con o sin imagen BMP precargada de la superficie del objeto sometida a limpieza. En el caso de que la limpieza se realice con una imagen, después de que la imagen se cargue, las dimensiones de la imagen se adaptan a las dimensiones de la superficie; el área deseada sujetada a la limpieza se perfila mediante el software. Mediante esta opción el único parámetro modificable del láser es la resolución en DPI (Dots Per Inch), la cantidad de puntos, y por tanto de disparos láser, que la imagen tendrá.

También existe la opción de dibujo vectorial, pudiendo realizar cualquier tipo de forma geométrica. Con este método, después de delinear el área para la limpieza se define la potencia de salida, la frecuencia de repetición de pulsos, el interlineado láser y la velocidad de barrido. El software también ofrece una opción para repetir el tratamiento las veces que se requiera. Para evitar la acumulación térmica, es mejor aplicar estas repeticiones con un lapso de tiempo entre ellas.

Adicionalmente, el software láser permite emplear el modo “burst”. En este método, al igual que con la opción de dibujo vectorial, se delinea el área para la limpieza y a continuación, se define la potencia, frecuencia, el número de disparos en cada posición y la distancia entre cada disparo (spot láser).

Previamente a realizar el tratamiento láser con los parámetros adecuados, las piezas se han limpiado en un baño de ultrasonidos con agua y jabón (Figura 10). De esta forma se elimina una parte importante de la capa de óxido que no está firmemente unida a la superficie metálica y hace más efectivo el tratamiento láser posterior.



Figura 10. Equipo de limpieza de ultrasonidos.

² Windows bitmap (.BMP) es un formato de imagen de mapa de bits, propio del sistema operativo Microsoft Windows. Puede guardar imágenes de 24 bits (16,7 millones de colores), 8 bits (256 colores) y menos. Puede darse a estos archivos una compresión sin pérdida de calidad: la compresión RLE (Run-length encoding).

B. Técnicas de caracterización

1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X utiliza rayos X de longitud de onda monocromática para determinar el espaciado de la red cristalina y, por lo tanto, identificar directamente los compuestos químicos. Cambiando continuamente el ángulo de incidencia del haz de rayos X, el difractograma actúa como una grabadora. El conjunto de ángulos en el que aparece un máximo en la intensidad de rayos X proporciona información relacionada con la estructura cristalina de la muestra. En consecuencia, esta técnica se utiliza para el análisis de la estructura cristalina de la muestra analizada y su identificación mediante la comparación con una base de datos de difractogramas cristalinos.

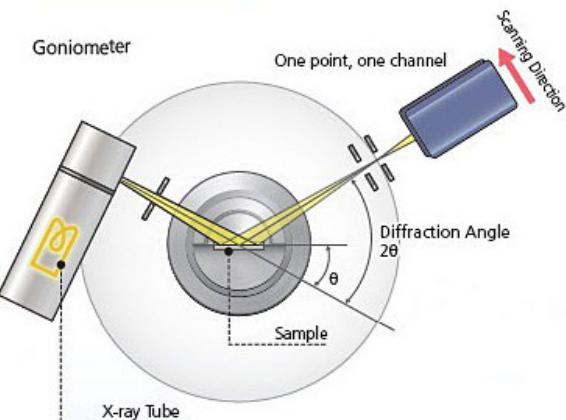


Figura 11. Distribución geométrica e un difractómetro de rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del SAI-Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro RIGAKU, modelo "D-Max /250" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40KV y 80mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación K_{α} . Se ha realizado un barrido en 2θ desde 5° a 80° con un espaciado de 0.03° y con un paso de 1s/step. Para la determinación de fases se ha utilizado la base de datos JCPDS-International Centre for Diffraction Data- 2000. La cuantificación de fases se realiza utilizando el método RIR (Proporción Relativa de la Intensidad).

2. Microscopio electrónico de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (FESEM-EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico en el que la obtención de imágenes de la superficie del material se realiza mediante el barrido de la superficie de una muestra con un haz de electrones enfocado. El SEM proporciona una resolución mucho mayor que otros tipos de microscopía y una profundidad de campo mucho mayor. Una característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Un microscopio electrónico de barrido es capaz de obtener imágenes con 100.000 aumentos y proporciona información de la topografía aunque no permite obtener información de la altura en cada punto. Además, es posible obtener información de la composición química en distintos puntos de la superficie si el microscopio está equipado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX) es una técnica analítica utilizada para identificar elementos basados en la detección de rayos X provenientes de las muestras. En este caso, el EDS se combina con el SEM. Cuando una superficie de la muestra se irradia con un haz de electrones de alta energía (SEM), una de las señales producidas por la muestra irradiada son los rayos X característicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona produciendo un haz de electrones en el vacío. Cuando la superficie de una muestra se escanea con un haz de electrones energéticos, se producen varias señales. Las posibles señales

detectadas se deben a electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger y fluorescencia de rayos X. A través de electrones secundarios, el SEM construye una imagen topográfica muy detallada de la superficie analizada, mientras que los electrones retrodispersados permiten obtener imágenes sobre la composición química.

Estas medidas se han realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales del SAI-Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El equipo empleado es un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLINTM, permitiendo una observación con resolución espacial hasta 0.8 nm y acoplado con un voltaje de aceleración en el rango de 0.02 - 30 kV. El FESEM Carl Zeiss MERLINTM tiene acoplado un EDS INCA 350 fabricado por Oxford Instruments con una resolución en energía que oscila entre 127 eV y 5,9 keV.

3. Microscopía óptica

Las superficies de los materiales se han estudiado con una lupa óptica portátil antes y después del tratamiento con láser. Más específicamente, el microscopio empleado, modelo Dino-Lite Edge, cuenta con una capacidad de ampliación máxima de 230x aumentos con una opción de iluminación LED.

Dino-Lite Edge y el software operativo DinoCapture 2.0 se utilizaron durante la limpieza con láser, lo que proporcionó una caracterización rápida en la modificación de la superficie de los materiales debido al tratamiento láser.

4. Microscopía confocal para la caracterización de materiales

El microscopio confocal, Figura 12, permite obtener imágenes de elevada resolución debido a que únicamente la parte del objeto que está bien enfocada se trasmite a través del sistema óptico. Esto se logra al excluir la mayor parte de la luz de la muestra que no proviene del plano focal del microscopio. La imagen tiene mejor contraste que la de un microscopio óptico convencional y representa una sección transversal delgada de la muestra. Además, el microscopio confocal permite al usuario obtener reconstrucciones tridimensionales (3D) de un volumen de la muestra mediante el ensamblaje de una serie de cortes delgados tomados a lo largo del eje vertical.

En este tipo de microscopio la fuente de luz es un láser o un LED que ilumina la superficie de la muestra a diferentes alturas, generando secciones ópticas. Uno de sus componentes fundamentales es el pinhole, que filtra la luz proveniente de planos fuera de foco. El pinhole es una apertura localizada delante del fotomultiplicador que evita el paso de fluorescencia de las regiones de la muestra que no están en foco. La luz que proviene de regiones localizadas por encima o por debajo del plano focal no converge en el pinhole y no es detectada por el fotomultiplicador.

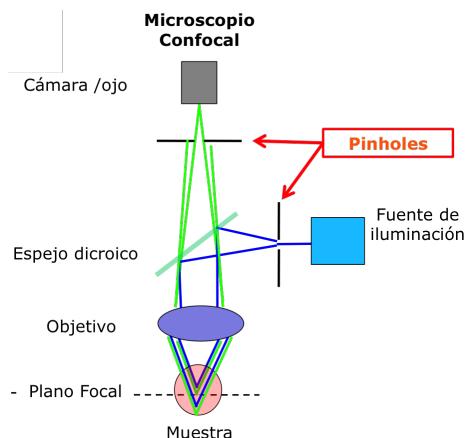


Figura 12. Esquema de la microscopía confocal.

En este estudio, se ha utilizado el microscopio dual Sensofar PLmu 2300 confocal para la caracterización de la superficie de materiales, teniendo disponibles los siguientes objetivos: 10x / 0.935, 20x / 0.623, 50x / 0.350 y 100x / 0.175.

5. Difracción de rayos X con incidencia rasante

La difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD), usa pequeños ángulos de incidencia para los rayos X incidentes, de modo que la difracción puede hacerse sobre la superficie de la muestra. Se usa para estudiar superficies y capas porque la penetración del haz de rayos X es limitada. Las distancias son del orden de nanómetros. Por debajo (típicamente 80 %) del ángulo crítico del material de la superficie estudiada se crea una onda evanescente para una distancia corta y se amortigua exponencialmente. Por lo tanto, las reflexiones de Bragg solo provienen de la estructura de la superficie.

Una ventaja de GIXRD es que el campo eléctrico en el ángulo crítico se amplifica localmente por un factor cuatro, lo que hace que la señal sea más fuerte. Una desventaja es la resolución espacial limitada en el plano (huella del haz).

Las medidas de difracción de rayos X con incidencia rasante se han realizado por el Dr. José Ángel Pardo Gracia de la Universidad de Zaragoza (Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos) en el servicio que ofrece el Instituto de Nanociencia de Aragón. El equipo empleado es un difractómetro Empyrean de la compañía Panalytical.

6. Espectroscopía Mössbauer

En su forma más habitual, en la espectroscopía de absorción de Mössbauer una muestra sólida es expuesta a radiación gamma, mientras un detector mide la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra. Debido a la alta energía y a los extremadamente estrechos anchos de línea de los rayos gamma, es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución de energía que tiene la capacidad de detectar cambios de apenas algunas partes por 10^{11} .

Los átomos en la fuente que emite los rayos gamma deben ser del mismo isótopo que los átomos en la muestra que los absorbe. De acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa (dada por el factor Lamb-Mössbauer) de los rayos gamma emitidos no perderá energía para retroceder y por lo tanto tendrá aproximadamente la energía correcta a ser absorbida por los átomos del blanco, las únicas diferencias son atribuibles al entorno químico del blanco, que es lo que se desea observar. La energía del rayo gamma de la fuente se modifica con el efecto Doppler, acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal.

En los espectros resultantes, la intensidad del rayo gamma se dibuja como una función de la velocidad de la fuente. En las velocidades correspondientes a los niveles de energía resonante de la muestra, algunos de los rayos gamma se absorben, produciendo una caída en la intensidad medida y una correspondiente inmersión en el espectro. El número de picos, sus posiciones, y las intensidades de las inmersiones proporcionan la información sobre el entorno químico de los núcleos absorbentes y permiten caracterizar la muestra.

La espectroscopía Mössbauer tiene una resolución extremadamente fina en energía y puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas, desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético, que pueden ser usados para identificar un compuesto particular. Además de la identificación, las intensidades relativas de los picos reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para el análisis semicuantitativo.

Las medidas de espectroscopía Mössbauer han sido realizadas por el Dr. Javier Rubín Llera del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. La fuente empleada para las medidas es ^{57}Fe .

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A. Análisis de la influencia de los parámetros láser IR de picosegundos en el proceso de limpieza

Se ha trabajado con varias muestras de acero al carbono S235, suministradas por la empresa Integración Y Control S.L., que habían estado expuestas a la intemperie durante varios años y que presentaban una gruesa capa de óxido en su superficie, como puede observarse en la Figura 13. En primer lugar se han realizado tratamientos de limpieza utilizando diferentes matrices de parámetros láser. Por ejemplo, en el caso de la muestra de la Figura 13 se ha analizado la influencia de velocidad de barrido de haz láser desde 25 mm/s hasta 800 mm/s en una serie realizada con el láser de n-IR a 400 kHz, con una potencia de 8 W y una distancia entre líneas de 15 micras.

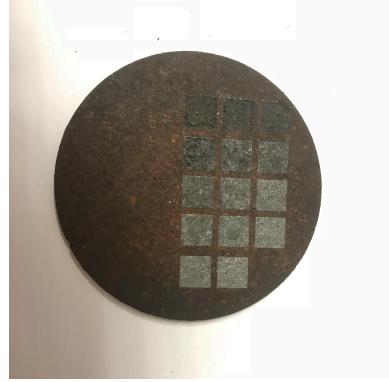


Figura 13. Influencia de los parámetros láser.

En las Figuras 14, 15 y 16 se muestra en detalle el aspecto tras cada uno de los tratamientos observado mediante microscopía óptica. Se observa que cuando la velocidad de barrido del haz láser ha sido baja, se llega a fundir una capa de acero. En los ensayos realizados con velocidades superiores a 800 mm/s se observó que ya no se podía arrancar completamente la capa de óxido. En estas situaciones se comenzó a analizar qué ocurría si el tratamiento láser se repetía varias veces. Esta forma de abordar el problema es interesante en los procesos de restauración del patrimonio porque permite ir eliminando la capa de forma mucho más controlada y decidir en qué momento es conveniente finalizar el proceso de limpieza, seguramente dejando una ligera capa de pátina sobre la superficie.



Figura 14. Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s) 25, 50, 75 y 100, de izquierda a derecha.



Figura 15. Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s) 150, 200, 300 y 400, de izquierda a derecha.

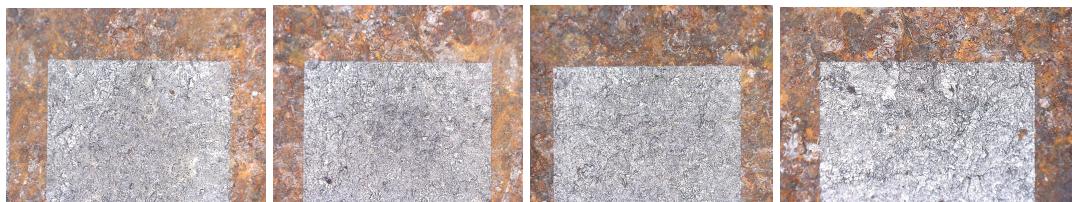


Figura 16. Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s)) 500, 600, 700 y 800, de izquierda a derecha.

Como se ha mencionado anteriormente, las mejores condiciones para usar la limpieza con láser se producen cuando el umbral de ablación de la capa que se necesita eliminar es menor que el umbral de ablación del sustrato. Esta condición permite definir un conjunto de parámetros de limpieza láser que es capaz de eliminar la superficie exterior sin afectar al sustrato cuando se llega a él. En otras condiciones, será mucho más difícil eliminar la capa superior sin dañar al sustrato y los resultados pueden ser peores. Por esta razón, es importante determinar el umbral de ablación del hierro metálico y compararlo con el de los productos de corrosión que se encuentran en las muestras.

Utilizando la secuencia que se acaba de mostrar y observando el aspecto de la superficie con microscopía electrónica se pudo determinar que utilizando las siguientes condiciones; frecuencia $f = 400$ kHz, potencia $P = 8$ W, interlineado láser $15 \mu\text{m}$ y velocidad de barrido $v = 750$ mm/s era posible ir eliminando la capa de óxido sin dañar la superficie del metal. Estas condiciones establecen que el umbral de daño en el Fe, cuando se utiliza un láser de n-IR está asociado a una irradiancia de 4711 MW/cm^2 . Este valor ha supuesto un límite para todos los experimentos que se han realizado con este láser.

B. Efecto de un láser de pulsos de nanosegundos

Como se explica en la sección II A, al utilizar un láser de nanosegundos se modifica drásticamente la superficie y se consideró que no era el más adecuado para realizar el proceso de limpieza. Como puede observarse en la Figura 17, se produce un intenso ennegrecimiento de la superficie, que tal y como se refleja en la literatura [2] corresponde a la transformación irreversible en magnetita. En la siguiente Figura se muestran las pruebas realizadas con el láser IR de nanosegundos, con una frecuencia de 400 kHz, una velocidad de barrido de haz de 1000 mm/s y una distancia entre líneas de 100 micras, con una variación de la potencia entre 10 y 20 W y una anchura de pulso entre 4 y 20 ns.

Los resultados muestran el ennegrecimiento asociado a la transformación en magnetita. De hecho, con condiciones extremas, potencia = 20 W y anchura de pulso = 20 ns, la magnetita se mantiene en la superficie, tal y como se observa en la Figura.

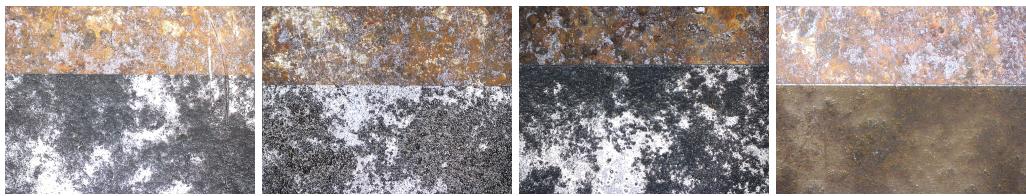


Figura 17. Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de nanosegundos con una frecuencia de 400 kHz, una velocidad de barrido 1000 mm/s, un interlineado de 100 micras y a diferentes potencias (W) y ancho de pulso (ns): 20 W y 4 ns; 15 W y 4 ns; 20 W y 8 ns; 20 W y 20 ns; de izquierda a derecha.

C. Diferencias entre el tratamiento láser IR y UV de picosegundos en el proceso de limpieza

Para entender la diferencia de interacción láser-materia que existe entre el láser IR de picosegundos y el láser UV de picosegundos con las piezas de acero, se trataron dos muestras³. Los parámetros escogidos para el tratamiento ultravioleta se escogieron siguiendo las mismas pautas que para el láser IR, eliminando la corrosión sin afectar a la superficie metálica; sin embargo, como se verá a continuación, al aplicar el tratamiento de limpieza con este láser de UV sobre la superficie original no se obtenían buenos resultados, ya que se producía un ennegrecimiento masivo sobre la superficie.

Como se observa en la Figura 18, el aspecto de la superficie tras el tratamiento con láser es completamente diferente según la longitud de onda empleada. Evidentemente, se comprueba como el tratamiento láser con el IR da lugar a una muestra aparentemente más limpia. Esto se debe a que la interacción láser-materia con el láser IR es de origen fototérmico. Sin embargo, como se verá más detalladamente en posteriores resultados, sección III F, la interacción del láser UV tiene un origen además de fototérmico, físico-químico, que resultará muy interesante y útil a la hora de diseñar tratamientos que combinan el uso de los dos láseres.



Figura 18. Muestra sin tratar (izquierda), tratada con láser IR (centro) y con láser UV (derecha).

D. Estudio de los cambios producidos en las capas de óxido durante el tratamiento láser

Una vez que se han identificado las condiciones de procesado en las que se puede hacer el tratamiento de limpieza sin dañar la superficie del hierro, explicado en la sección III A, se analizaron los cambios químicos generados en la superficie del material. Como ya se ha mencionado, las muestras originales tienen el aspecto que se muestra en la Figura 19.

Utilizando la microscopía electrónica de barrido, FESEM, se ha hecho un estudio inicial que ha permitido caracterizar el aspecto y las fases presentes en la superficie del material, tal y como se muestra en la Figura 20.

³ El tratamiento con el láser IR emplea los parámetros mencionados en la sección III A. En el tratamiento láser ultravioleta de este trabajo se han empleado los parámetros de frecuencia $f = 400\text{kHz}$, intensidad $P = 3\text{W}$, interlineado láser $15\ \mu\text{m}$ y velocidad de barrido $v = 750\text{mm/s}$, obteniendo una irradiancia de $2755\ \text{MW/cm}^2$.



Figura 19. Muestras de acero para los tratamientos.

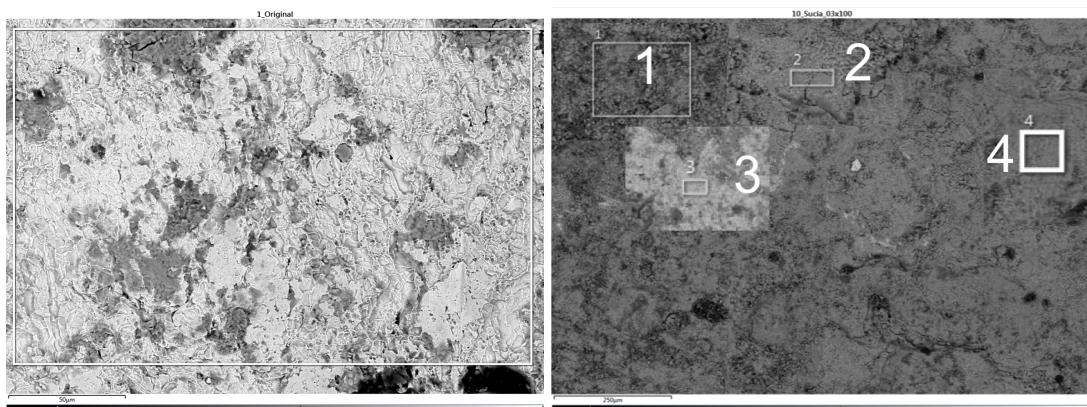


Figura 20. Microestructura de la superficie de la muestra sin tratar mostrando las regiones en donde se han hecho los análisis que se detallan en la Tabla II.

Los resultados resumidos en la Tabla II, muestran la composición química de las piezas de acero donde se puede observar un bajo contenido de impurezas típicas del acero cuyo origen se asocia al proceso de fabricación, y la presencia de oxígeno debido a la oxidación de estas piezas que han estado durante más de 20 años a la intemperie.

En la Figura 21 se muestra el aspecto de la superficie de una muestra después de haber sido sometida a un proceso de limpieza utilizando el láser de IR de picosegundos con las siguientes condiciones: potencia 8 W, frecuencia 400 kHz, velocidad de barrido 750 mm/s y distancia entre líneas 5 micras.

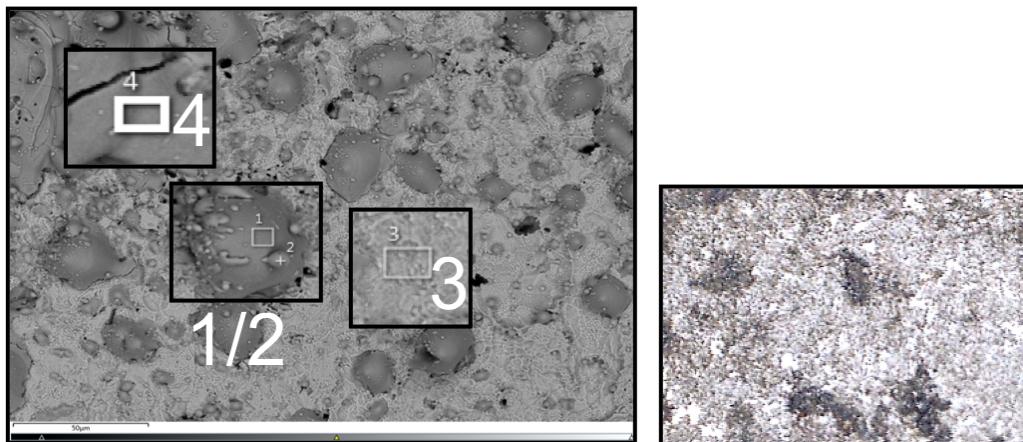


Figura 21. Aspecto de la superficie tratada en aire con el láser de IR.

| Región | O | Mg | Al | Si | P | Cl | K | Ca | Fe | Total %atm |
|--------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------------|
| Global | 24,65 | | 0,67 | 0,97 | 0,45 | | 0,17 | 0,23 | 72,86 | 100 |
| 1 | 61,68 | 0,75 | 2,82 | 5,34 | 1,38 | | 0,5 | 1,37 | 26,16 | 100 |
| 2 | 66,19 | | | 0,49 | 0,34 | | | 0,36 | 32,61 | 100 |
| 3 | 8,81 | | 0,45 | 0,75 | | | | | 89,99 | 100 |
| 4 | 61,45 | | 0,67 | 0,79 | 0,58 | 0,26 | 0,24 | 0,55 | 35,46 | 100 |

Tabla II. Análisis mediante FESEM-EDS (en %at) de las diferentes regiones mostradas en la Figura 20.

| Región | O | Fe | Total %atm |
|--------|-------|-------|------------|
| 1 | 48,81 | 50,57 | 100 |
| 2 | 46,39 | 52,88 | 100 |
| 3 | 14,56 | 85,44 | 100 |
| 4 | 39,74 | 58,94 | 100 |

Tabla III. Composición de las distintas regiones observadas en la muestra tratada en aire.

Tal y como se muestra en la Tabla III, se observa que en la superficie hay amplias regiones en donde el contenido mayoritario es Fe (región 3 en la Figura 21), alcanzando niveles de oxígeno de aproximadamente un 15 %. También es importante la presencia de partículas con una cierta esfericidad y que el análisis muestra que corresponden a FeO. Este resultado concuerda con que el Fe es un elemento muy reactivo y muestra que en contacto con el aire, las salpicaduras de hierro formadas debido a la ablación láser forma rápidamente FeO. La región 4 corresponde al área gris oscuro (“ennegrecimiento”) que permanece en las piezas después del tratamiento con láser, el análisis de XRD/Mössbauer corrobora que es magnetita.

Para un conocimiento cuantitativo de las fases cristalinas presentes en las muestras tratadas con el láser IR se realizó una medida de difracción de rayos X:

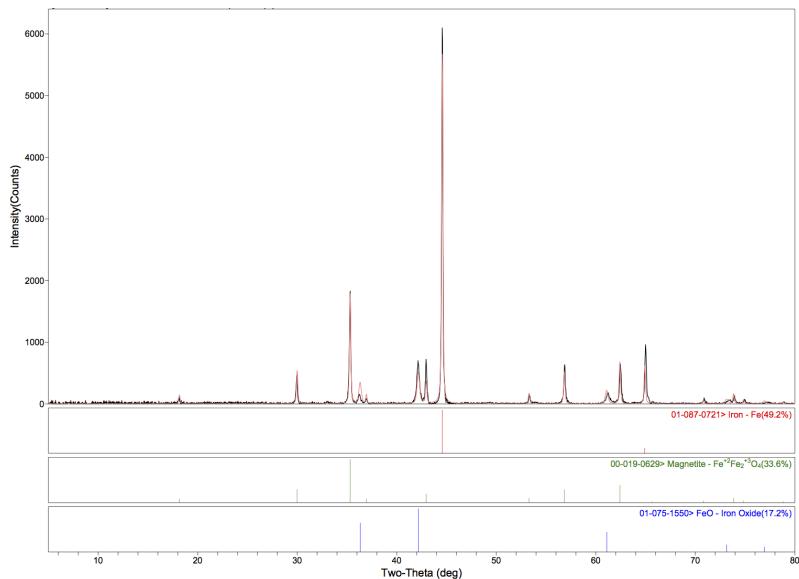


Figura 22. Análisis de XRD.

En la Figura 22 se observa la aparición de óxido de hierro (FeO) 17.2 %, magnetita (Fe_3O_4) 33.6 % y hierro (Fe) 49.2 %. Estos porcentajes atómicos son susceptibles de modificarse según la muestra, sin embargo, confirman la aparición de magnetita como consecuencia del tratamiento láser, la presencia de óxido de hierro debido a la oxidación que se produce tras el tratamiento láser, originado por la reoxidación del hierro que produce la ablación láser y un contenido de hierro. Esta aparición de hierro en tan alto porcentaje podría darse porque la técnica de XRD, a diferencia de la GIXRD, no mide exclusivamente las fases sobre la superficie, por lo tanto este hierro se debe a la penetración del haz de rayos-X en la muestra.

Así, para conocer la composición cualitativamente sobre la superficie, las fases presentes tras los tratamientos láser se obtuvieron mediante una medida de difracción de rayos X con indicencia rasante, Figura 23, donde la línea IRUV corresponde a un tratamiento inicial con el láser IR y uno posterior sobre la misma región con el láser UV. Este último tratamiento se detalla posteriormente en la sección III F.

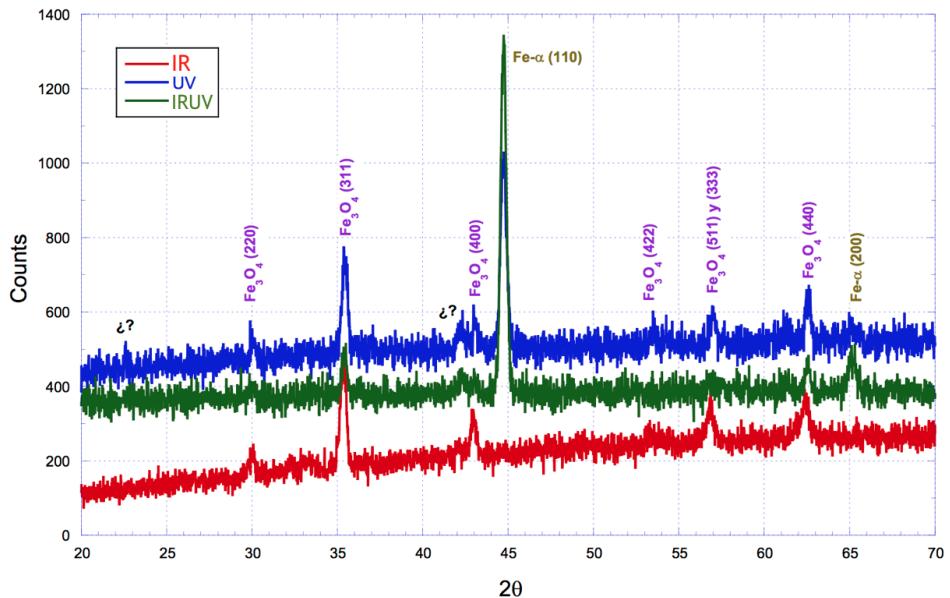


Figura 23. Análisis de GIXRD.

Con estos resultados se puede deducir la siguiente información:

- Los picos que no están asociados al Fe metálico se indexan muy bien como magnetita (Fe_3O_4) o bien como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ambas fases son casi indistinguibles por GIXRD, si bien la primera es más estable.
- No se aprecian otros óxidos como FeO (wüstita) o alfa- Fe_2O_3 (hematita).
- En las muestras UV e IRUV se observa Fe y óxido. En cambio, en la IR sólo se detecta óxido y no se ven restos de hierro.
- En la muestra UV quedan un par de picos residuales que no se han logrado identificar.
- A diferencia del análisis de XRD, tras el tratamiento láser IR no se observa hierro metálico en la superficie. Este resultado está en concordancia con la hipótesis de que la aparición de hierro en tan alto porcentaje con el análisis XRD, se debe a que no se miden exclusivamente las fases sobre la superficie.

Sin embargo, para identificar cualitativamente y cuantitativamente con más detalle las fases presentes en las muestras no tratada y tratada con láser IR, se realizó una medida de espectroscopía Mössbauer, ya que, por ejemplo, la anteriores técnicas no son capaces de detectar el contenido de hidrógeno.

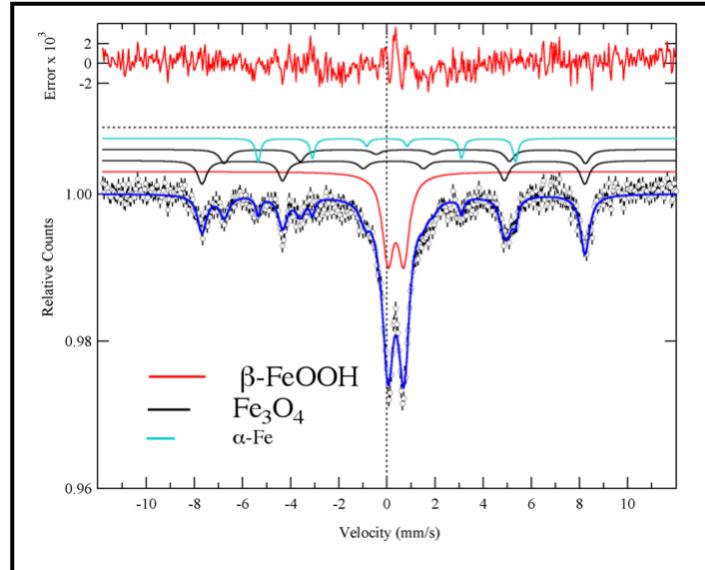


Figura 24. Espectroscopía Mössbauer de la muestra no tratada.

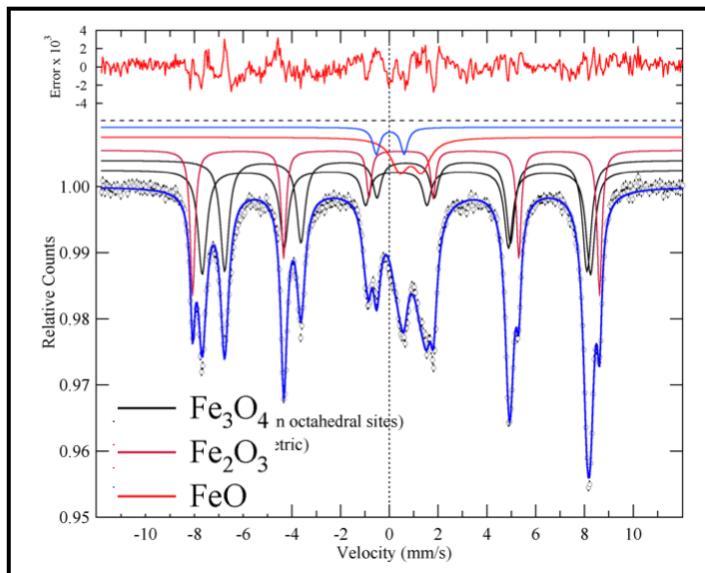


Figura 25. Espectroscopía Mössbauer de la muestra tratada con láser IR.

Con los resultados de la espectroscopía Mössbauer, Figuras 24 y 25, a diferencia de los resultados de GIXRD, no se puede afirmar que no se detecta hematita (Fe_2O_3). En Mössbauer hay una diferencia clara entre hematita y maghemita (Fe_2O_3) o magnetita. La maghemita es cúbica y la hematita es romboédrica, por lo que la primera no presenta desplazamiento cuadrupolar y la segunda sí; además la hematita tiene un campo hiperfino de 1 T más que la maghemita, lo que es claramente diferenciable en Mössbauer. En Mössbauer se observa un sexteto con campo hiperfino que es típico de la hematita y con desplazamiento cuadrupolar claramente no nulo. En la difracción, lo que no es fácilmente diferenciable son la magnetita y la maghemita, ambas cúbicas.

Además, cuantitativamente, con la la espectroscopía Mössbauer, se obtuvieron los resumidos en la Tabla IV:

| Fases muestra no tratada | % atm | Fases muestra tratada IR | % atm |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| α -Fe | 6.3 % | FeO | 18.6 % |
| Fe ₃ O ₄ | 37.5 % | Fe ₃ O ₄ | 64.6 % |
| β -FeOOH | 56.2 % | Fe ₂ O ₃ | 14.0 % |

Tabla IV. Composición de las fases por espectroscopía Mössbauer

Con estas medidas, se confirma, como se indica en la sección ID [2], la aparición de hematita debido al tratamiento láser, que con las anteriores técnicas de caracterización no ha sido posible observar. Además, se observa la presencia de la Akaganeita (β -FeOOH). Observando los tipos de óxido de hierro que se mostraron en la Tabla 6, el color naranja / negro, previo al tratamiento láser, se debe a la presencia de la Akaganeita y la magnetita respectivamente. Tras el tratamiento, el color negro se debe a la presencia de magnetita y el color grisáceo al óxido de hierro.

E. Tratamientos láser en diferentes atmósferas

Durante un tratamiento láser se pueden alcanzar temperaturas muy elevadas en la superficie del material, lo que facilita la generación de óxidos en presencia de oxígeno. Por ello es interesante analizar cómo se modifican estas reacciones superficiales cuando el tratamiento de limpieza láser se realiza en diferentes atmósferas. En lugar de hacer el tratamiento en cámaras con la atmósfera controlada, en este trabajo se ha estudiado la posibilidad de realizar el tratamiento con la muestra recubierta de líquido. En particular, se ha comparado lo que ocurre cuando en lugar de hacer el tratamiento en aire se realiza con la muestra recubierta con agua y aceite de vaselina y utilizando un láser de ps con emisión en el IR cercano.

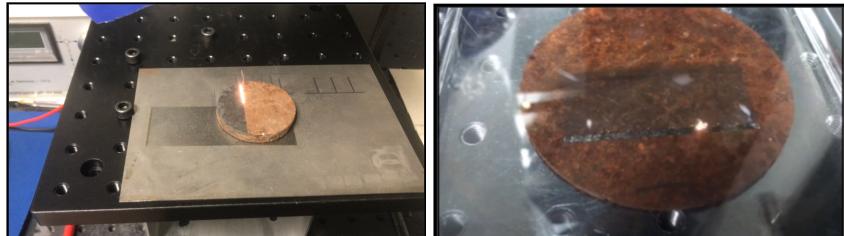


Figura 26. Tratamientos de limpieza láser (1064 nm, 800 ps) en aire y vaselina.

1. Tratamientos con la muestra sumergida en agua

Existen estudios [14] en donde si se realizan tratamientos de limpieza con láser, con la muestra sumergida en agua, se obtienen mejores resultados. Estos estudios explican este comportamiento asumiendo que el agua actúa como un medio absorbente de energía, reduciendo la temperatura que se alcanza en la superficie.

| Región | O | Ca | Fe | Total % atm |
|--------|-------|------|-------|-------------|
| 1 | 35,06 | 0,67 | 64,27 | 100 |
| 2 | 8,15 | | 91,85 | 100 |

Tabla V. Composiciones de las regiones observadas en la superficie de una muestra tratada en agua.

Los tratamientos de limpieza láser realizados en el presente trabajo dan lugar, según los resultados de análisis EDS resumidos en la Tabla V, y la observación mediante SEM (Figura 27), a dos zonas de aspecto claramente distinto.

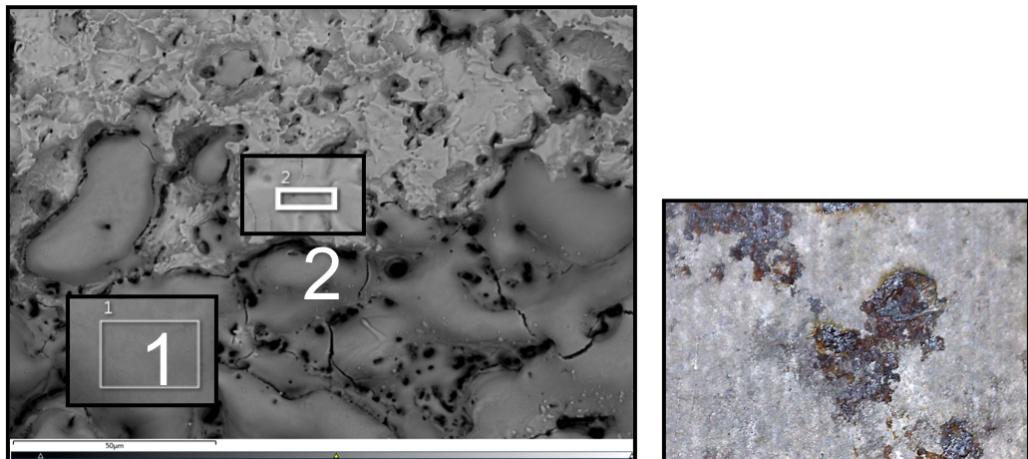


Figura 27. Aspecto de la superficie tratada en agua con el láser de IR (1064 nm, 800 ps).

Se observa una región de magnetita, que, como ya se ha indicado, es muy resistente a posteriores tratamientos láser (Región 1), y otra (Región 2) con un contenido en oxígeno significativamente menor. En consecuencia, en este caso, utilizando láseres con anchura de pulso más corta que los descritos en la literatura, el tratamiento de limpieza en agua no presenta ventajas adicionales en comparación con los realizados en aire.

2. Tratamientos con la muestra sumergida en vaselina

La vaselina es una mezcla de hidrocarburos saturados y facilita realizar el tratamiento láser sin que la superficie a limpiar esté en contacto con la atmósfera. Este hecho se ve reflejado en la presencia de un porcentaje importante de la superficie (región 1 en Figura 28), en donde el análisis EDS indica una composición del Fe del 100% (tabla VI). Se ha observado que en esas regiones, la señal del C aumenta considerablemente, indicando que puede estar produciéndose cierto grado de carburación de la superficie. Por otra parte, en la región 3 se deduce la presencia de magnetita y en la región 2 de partículas con una cierta esfericidad cuyo análisis sugiere que corresponden a FeO, tal y como se ha observado en los tratamientos en aire.

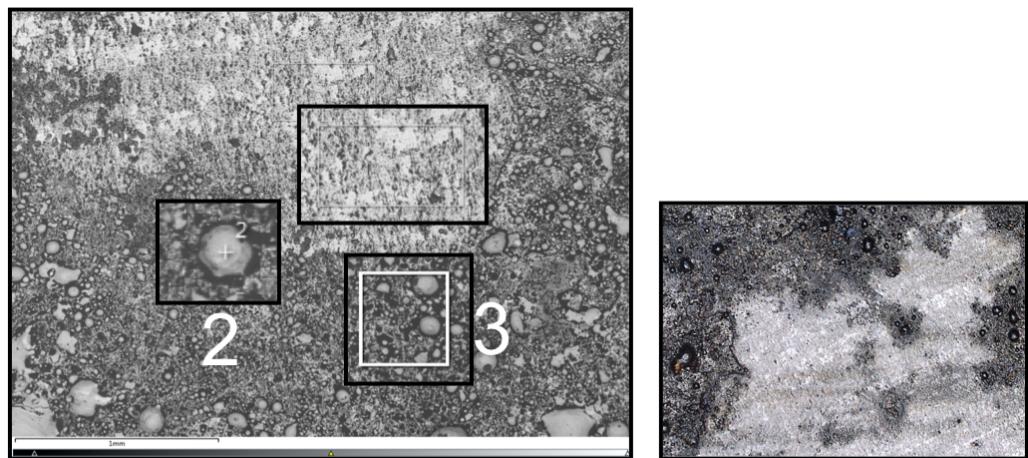


Figura 28. Aspecto de la superficie de la muestra tratada en vaselina con el láser de IR (1064 nm, 800 ps).

| Región | O | Fe | Total %atm |
|--------|-------|-------|------------|
| 1 | | 100 | 100 |
| 2 | 42,77 | 51,39 | 100 |
| 3 | 28,22 | 61,81 | 100 |

Tabla VI. Composiciones de las regiones observadas en la superficie de una muestra tratada en vaselina.

F. Estudio de limpieza láser combinando tratamientos láser

Finalmente, como se menciona en la sección III C, se han realizado algunos tratamientos combinando la acción de los dos láseres de emisión en ps. Inicialmente se ha comprobado que la configuración más efectiva consiste en realizar un primer tratamiento con el láser de IR y finalizar con el láser de UV en la misma zona.

En la Figura 29 se muestra una fotografía de una pieza en la que se ha dejado una región sin tratar (derecha), después se ha realizado el tratamiento de limpieza con el láser de infrarrojo de 800 ps (frecuencia $f = 400$ kHz, potencia $P = 8$ W, interlineado láser 15 micras y velocidad de barrido $v = 750$ mm/s) y finalmente (izquierda), sobre esta zona ya tratada se ha realizado un segundo tratamiento con el láser de UV de 300 ps ($f = 400$ kHz, intensidad $P = 3$ W, interlineado láser 15 micras y velocidad de barrido $v = 750$ mm/s).



Figura 29. Tratamiento láser IR+UV (izquierda), tratamiento láser IR (centro) y región sin tratamiento (derecha).

En la Figura 30 se observa la frontera entre la zona no tratada y el tratamiento con láser IR. Se puede ver la línea láser que separa a ambas regiones y una diferencia en altura de 4 micras entre ambas. En consecuencia, se demuestra que el tratamiento láser utilizando un láser de infrarrojo, elimina al menos parte de la capa de corrosión. En un análisis posterior observaremos con más detalle lo que elimina este tratamiento. En cualquier caso, se puede deducir que, durante este tratamiento láser de limpieza se desatan procesos de ablación.

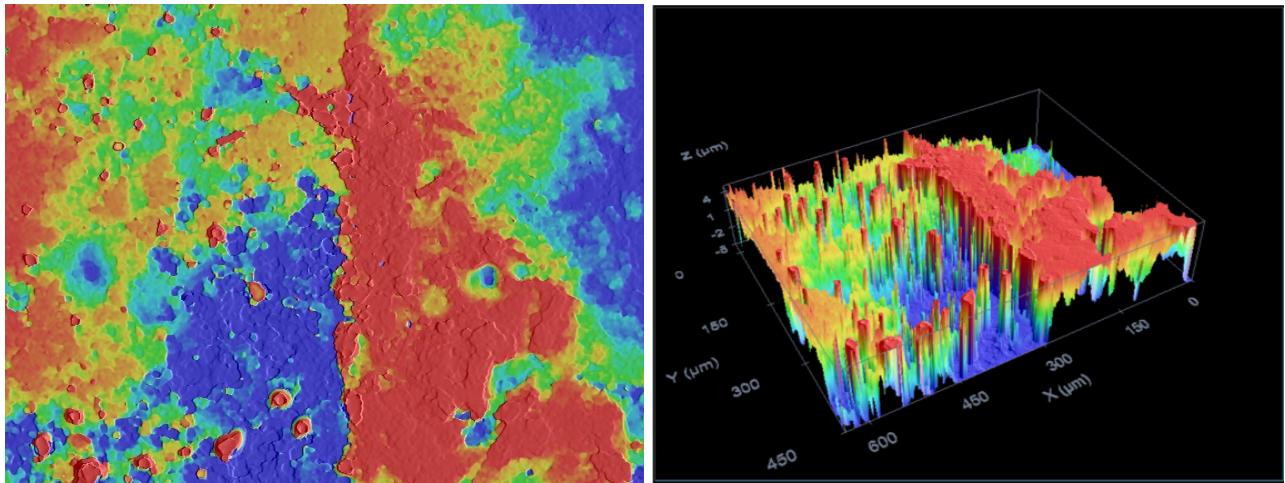


Figura 30. Topografía obtenida con microscopía confocal de la frontera entre la zona original (derecha) y la tratada con el láser de IR.

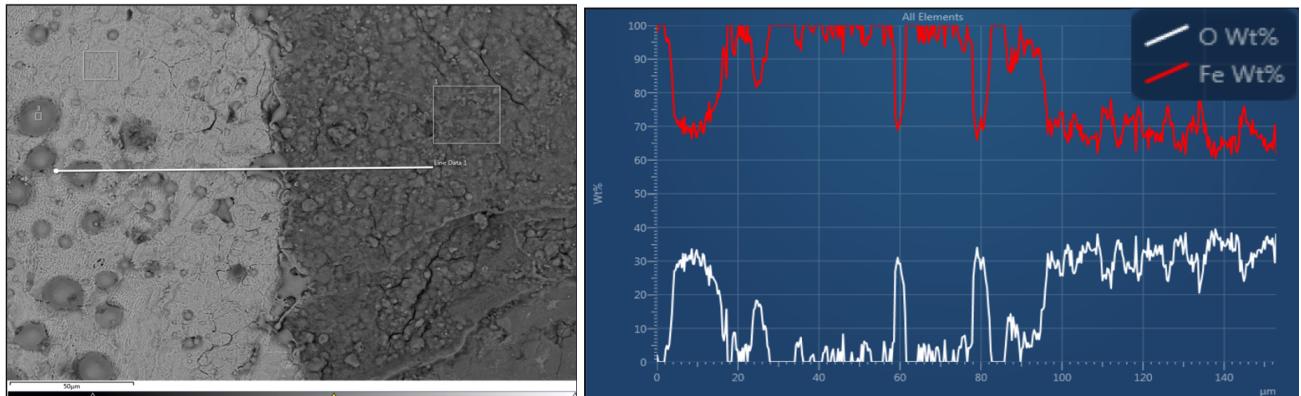


Figura 31. Modificación química en la frontera entre la superficie original (derecha) y la tratada con el láser de infrarrojo (izquierda).

A través de un análisis EDS de la región tratada con láser IR y la zona original, que corresponde con la línea de barrido blanca de izquierda a derecha, Figura 31, se observa una disminución del contenido de oxígeno para la zona donde se ha realizado la limpieza láser, y como se pudo observar anteriormente, un contenido atómico de Fe y O muy parecido sobre las partículas esféricas presentes, que los análisis corroboraron como FeO.

Sin embargo, al analizar la frontera donde comienza el tratamiento con el láser de UV, se puede observar ésta con microscopía óptica (Figura 29); no obstante, al estudiar la topografía de la misma muestra con microscopía confocal es indetectable (Figura 32). Esto permite deducir que el láser de UV ha producido modificaciones físico-químicas en la superficie del metal, sin llegar a producir ablación.

Analizando de nuevo la variación de composición a través de una línea que corta la frontera entre las dos regiones (Figura 33), se observa que hay una ligera disminución de contenido de oxígeno al pasar de la zona tratada con el IR (8-9 % at) a la zona con los dos tratamientos (3-4 % at). Este estudio del efecto de la combinación de tratamientos láser con diferentes láseres se ha completado analizando la sección transversal de la muestra (Figura 34) con microscopía electrónica.

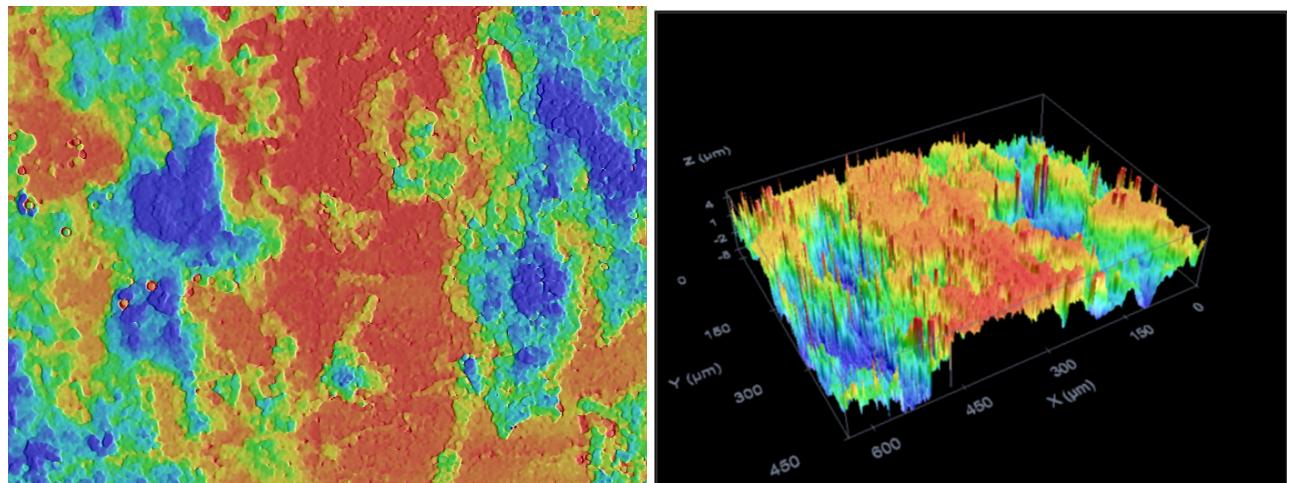


Figura 32. Topografía obtenida con microscopía confocal de la frontera entre la zona tratada con el láser ultravioleta (izquierda) y la tratada con el láser de infrarrojo (derecha).

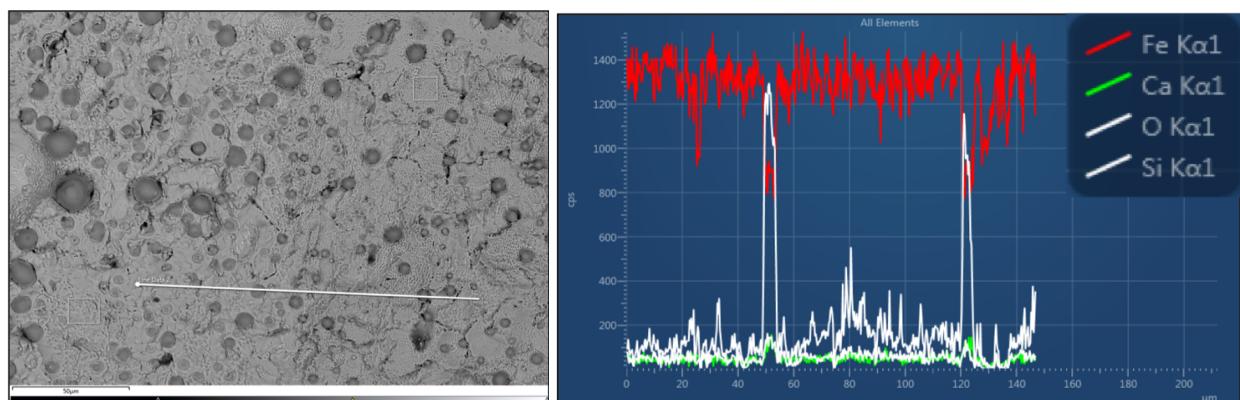


Figura 33. Modificación química en la frontera entre la superficie tratada con el láser ultravioleta (izquierda) y la tratada con el láser de infrarrojo (derecha).

Así, por tanto, se confirma como la combinación de ambos láseres para el tratamiento láser resulta muy útil y mejora los resultados. En la Figura 35, se corrobora como el tratamiento láser IR elimina la capa de corrosión y que el posterior tratamiento UV reduce la capa de FeO generada mediante una interacción fototérmica durante el tratamiento con láser IR.



Figura 34. Sección del material para su estudio en el FESEM.

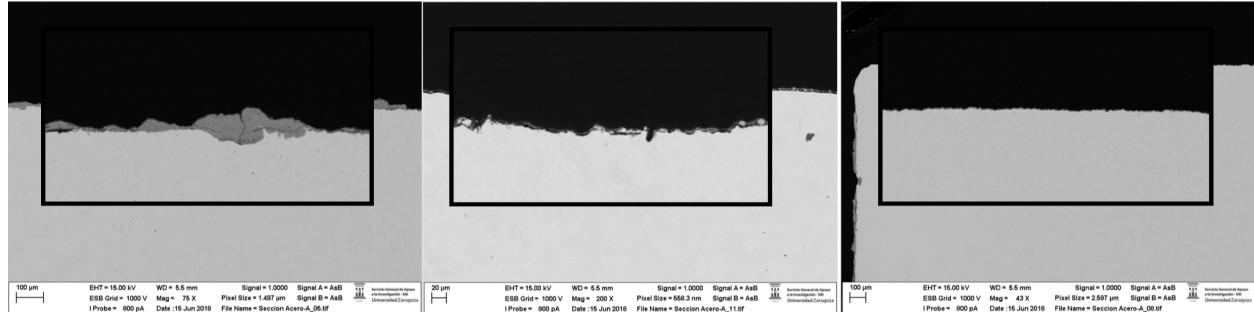


Figura 35. Secciones del material sin tratamiento láser (izquierda), tratamiento IR (centro) y tratamiento IR+UV (derecha); detalle ampliado de la superficie.

G. Limpieza láser mediante bitmap/burst mode

Un problema de la limpieza del hierro, como se ha explicado, es la aparición de la magnetita. En la literatura, empleando un tratamiento láser de nanosegundos se considera irremovible, y como se ha visto, con el tratamiento del láser IR de nanosegundos, pese a utilizar condiciones extremas no se consigue arrancar la magnetita. Sin embargo, el láser de picosegundos IR, como tiene un anchura de pulso mucho más corta, en el tratamiento no penetra tanto sobre la muestra como con el láser de nanosegundos; es decir, el tratamiento es más superficial. Ante esta situación es necesario definir nuevos protocolos que permitan realizar tratamientos localizados para eliminar la magnetita sin afectar las regiones circundantes en donde ya se han eliminado los restos de óxido.

A continuación se define un protocolo de limpieza que se ha diseñado para afrontar estos procesos de limpieza localizada utilizando la configuración bitmap que ofrece el software de control del equipo. Para ello, se toma una fotografía de la muestra tratada y se manipula con Photoshop para dejar exclusivamente niveles en negro (zona con magnetita) y zonas en blanco (zona sin magnetita), tal y como se observa en la Figura 36. Así, sin mover la pieza, se carga la fotografía en formato BITMAP al software láser, se ajusta a la posición de la muestra y se modifican los DPI, único parámetro modificable con este método, detallado en la sección II A. Sin embargo, se observó como a pesar de utilizar el máximo de DPI permitido por el software, no se obtenía ninguna mejora apreciable. En consecuencia esta opción de bit-map no proporciona suficiente energía para poder eliminar la magnetita.

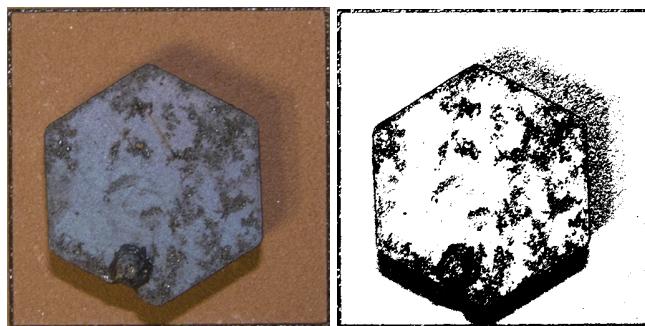


Figura 36. Transformación de foto de la muestra a escala de blanco y negro.

Seguidamente se analizó una nueva posibilidad basada también en manipular la fotografía para delimitar las regiones con magnetita y realizar tratamientos localizados en formato vectorial (Figura 37). Así, se decidió que de nuevo mediante el empleo de Photoshop delimitar el área de magnetita que se quiere tratar y mediante Adobe Illustrator convertir la foto en formato vectorial. De esta forma, con el formato de archivo vectorial, el software permite modificar más parámetros, la potencia, la frecuencia de repetición de pulsos, el interlineado láser y la velocidad de barrido.

Con esta última técnica de transformación en formato vectorial, ajustando los parámetros láser, se observó como fue posible eliminar la magnetita sin afectar a la superficie original gracias al tratamiento del láser IR de picosegundos.

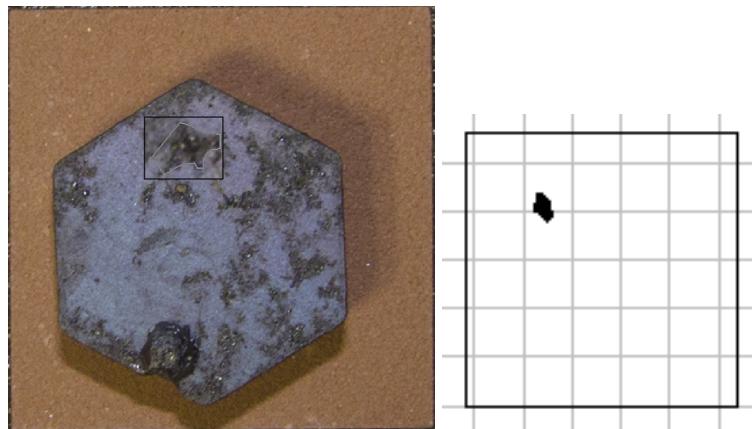


Figura 37. Área delimitada de la muestra para procesarla en formato vectorial.

Aunque la diferencia entre ambas regiones, Figura 38, a priori, no parece muy apreciable, en la muestra tratada (derecha) se observan marcas de fundido de la magnetita y sin embargo la superficie original sigue intacta.



Figura 38. Comparación en la zona superior derecha en ambas muestras, sin tratar (izquierda) y con tratamiento (derecha); frecuencia $f = 400$ kHz, potencia $P = 8$ W, interlineado láser 15 micras y velocidad de barrido $v = 500$ mm/s.

Por último, se decidió explorar una opción adicional del software láser llamada modo burst, sección II A. Con esta opción, el láser en lugar de trazar una línea, describe una matriz de puntos sobre la superficie de la muestra (Figura 39).

Como se ve en la Figura 40, con este método la magnetita se ha eliminado casi completamente en la región tratada, sin embargo, la superficie original se ha visto afectada, incluso pudiendo observar los puntos en donde ha incidido el láser, pero al poder controlar el número de pulsos se puede llegar a definir unas condiciones de procesado que permitan afectar a la magnetita sin modificar el sustrato de hierro.

A pesar de que con estos métodos no se ha llegado a eliminar completamente la magnetita, se puede ver el gran potencial de estas técnicas de limpieza. Por otra parte, el burst mode es muy efectivo ya que elimina la magnetita, sin embargo, afecta a la superficie original. En un futuro, estudiando más a fondo ambas técnicas y acoplando una cámara al sistema láser, podría convertirse en una opción satisfactoria en la eliminación de la magnetita de las muestras de hierro que hasta la fecha se consideraba, según la literatura, irremovible.

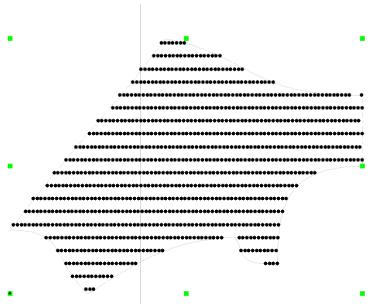


Figura 39. Herramienta burst mode del software del láser.

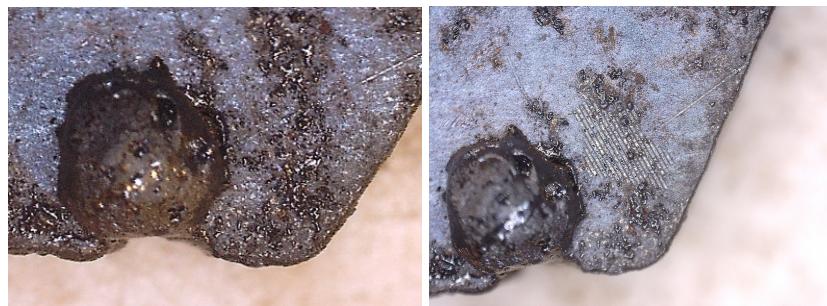


Figura 40. Muestra sin tratar (izquierda) y muestra tratada (derecha), tratamiento burst mode esquina derecha inferior (potencia P = 8 W, frecuencia = 400 kHz, distancia entre disparos 10 micras y 100 disparos por posición).

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han realizado estudios basados en la irradiación láser de muestras representativas de Fe y acero, anteriormente expuestas a la intemperie y con una fuerte componente de corrosión en la superficie. El objetivo principal del trabajo ha sido el desarrollo de una técnica láser apta para la descontaminación superficial de la tipología de muestras objeto de estudio, por su representatividad en materiales de patrimonio histórico-artístico y museístico.

Se han utilizado láseres pulsados en régimen de ns y ps, y con emisión en el IR cercano al visible, a 1064 nm, y en el UV, a 355 nm. Los láseres de ps se han empleado por primera vez, ya que no existían láseres similares anteriormente, que pudiesen ser empleados en los resultados publicados en la literatura científica. Estos láseres han permitido observar fenómenos no reportados hasta el momento, y por lo tanto, avanzar en el estado del arte.

Los trabajos de caracterización han hecho uso de técnicas adecuadas para explorar las modificaciones generadas por el láser en la superficie de las muestras objeto de estudio. Por una parte, las modificaciones topológicas de la superficie se han estudiado utilizando un microscopio confocal. Los cambios morfológicos y la composición elemental se han observado con un microscopio electrónico de barrido con filamento de emisión de campo. Los compuestos de Fe se han caracterizado con espectroscopia Mössbauer, y las fases cristalinas mediante difracción de rayos-X, tanto en incidencia normal, como en incidencia rasante.

Un análisis de los resultados experimentales, permite concluir que la limpieza de una pieza de acero oxidada se consigue de manera eficaz cuando se combina un tratamiento inicial con un láser IR, con un segundo tratamiento utilizando un láser de UV. El tratamiento con láser IR es capaz de eliminar la capa de corrosión de la muestra con éxito, aunque genera una capa de óxido en la superficie del substrato, mientras el tratamiento con láser UV reduce los óxidos de hierro presentes en la superficie del material, dando una mejor apariencia a la superficie, sin modificar la topografía de la muestra.

Por otro lado, en el estudio de la limpieza con láser en diferentes atmósferas, se ha visto que la limpieza en agua no es una buena opción en comparación con la limpieza en aire. Por otra parte, la limpieza con láser con la muestra sumergida en vaselina se convierte en una buena opción porque minimiza la oxidación de la superficie del substrato.

Finalmente, se han definido diferentes protocolos de limpieza para conseguir elementos de oxidación localizados, especialmente en el caso de la magnetita. Estos métodos se basan en definir las regiones a limpiar a partir de la manipulación de una foto de la muestra y en la selección de los parámetros de limpieza de cada región de forma independiente, adaptados a las características del material a limpiar.

De todo esto, se puede incidir en el hecho de que este trabajo ha contribuido al desarrollo de una metodología para la descontaminación superficial de materiales de patrimonio histórico-artístico basados en Fe y en tecnología láser actualizada, previamente inaccesible, y versátil para aplicar en el laboratorio o in-situ. Además, por primera vez, se han demostrado efectos de reducción de óxidos de Fe, generalmente un problema irresoluble, mediante el uso de un láser de ps con emisión en el rango UV del espectro electromagnético.

V. AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer la colaboración del personal del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI de la Universidad de Zaragoza y a los profesores Javier Rubín Llera y José Ángel Pardo por la ayuda recibida con las medidas de la espectroscopía Mössbauer y GIXRD respectivamente.

- [1] S. Siano, "Principles of Laser Cleaning in Conservation", in *Handbook on the use of lasers in conservation and conservation science*, chapter 2, 2007.
- [2] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascalchi, I. Osticioli, A. A. Mencaglia, "Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers", in *Applied Physics A*, vol. 106, 2011, pp. 419-446.
- [3] K. Frantzikinaki, G. Marakis, A. Panou, C. Vasiliadis, E. Papakonstantinou, P. Pouli, T. Ditsa, Vassilis Zafiropoulos, Costas Fotakis "The Cleaning of the Parthenon West Frieze by Means of Combined IR- and UV-Radiation", in *Lasers in the Conservation of Artworks*, 2007, pp 97-104.
- [4] M. Matteini, R. Slimbeni, R. Pini, S. Siano, "Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti", in *Journal Cultural Heritage*, vol. 4, 2003, pp. 140-146.
- [5] Mohamed Oujja, Esther Rebollar, Marta Castillejo, Concepción Domingo, Concepción Cirujano, Fernando Guerra-Librero, "Laser cleaning of terracotta decorations of the portal of Palos of the Cathedral of Seville", in *Journal of Cultural Heritage*, vol. 6, 2005, pp. 321-327.
- [6] A. Dajnowski, "Laser cleaning of the Nickerson Mansion: The first building in the US entirely cleaned using laser ablation", in *Lasers in the Conservation of Artworks*, 2008, pp. 209-214.
- [7] Calcagno, Koller, Nimmrichter, "St. Stephen's Church in Vienna: criteria for Nd:YAG laser cleaning on an architectural scale", in *Journal of Cultural Heritage*, 2000, pp. S111-S117.
- [8] Atanassova, Grozdeva, Dimitrov, Krasimirska, "Laser cleaning in conservation: principles and possibilities", in *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 2014, pp. 75-84.
- [9] R. Lahoz, L. A. Angurel, U. Brauch, L. C. Estepa, G. F. de la Fuente Leis, "Laser application in the preservation of cultural Heritage: an overview of fundamentals and applications of laser in the preservation of cultural heritage", in *Conservation Science for Cultural Heritage*, 2012, pp. 294-328.
- [10] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropoulos, S. Georgiou, V. Tornari, "Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications", in *Series in Optics and Optoelectronics, Taylor and Francis Group*, USA, 2007, pp. 14-19.
- [11] R. Bordalo, P. Morais, H. Gouveia, C. R. T. Young, "Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview" in *Laser Chemistry*, 2006.
- [12] Simileanu, Radvan et al., "Study of the effect of laser cleaning on collagenous structures" in *9th International Conference on NDT of Art*, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008.
- [13] Sheeba Rajesh and Yves Bellouard "Towards fast femtosecond laser micromachining of fused silica: The effect of deposited energy", in *Optics Express*, 2010, pp. 21490-21497.
- [14] Y.S. Koh, I. Sárády, "Cleaning of corroded iron artifacts using pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-lasers" in *Journal of Cultural Heritage* vol. 4 Supplement 1, 2003, pp. 129-133.
- [15] C. Degrigny, "Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review" in *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010.
- [16] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dilmann, Régis Bertholon, "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms", in *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, 2004, pp. 739-745.

Lista de figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Mecanismo de la interacción láser-material: (a) - luz incidente; (b) - luz reflejada; (c) - luz dispersada; (d) - luz absorbida; (e) - luz transmitida [8] | 6 |
| 2. | Redistribución de la energía en la interacción láser-material: absorción del material (a), difusión del material (b), absorción y difusión en capas adyacentes del material (c). E_r , E_a = energía reflejada y absorbida. [1] | 6 |
| 3. | Fenómenos físico-químicos que pueden ser inducidos en una superficie irradiada con láser [9] | 6 |
| 4. | Diagrama que muestra la superposición de los pulsos de láser cuando el haz se mueve a una velocidad v. La frecuencia a la que se emiten los pulsos es f. [13] | 8 |
| 5. | Ejemplo de un típico objeto de hierro arqueológico corroído [14]. | 9 |
| 6. | Productos de corrosión de hierro [14]. | 9 |
| 7. | Reacción química de “deshidratación” del óxido [2]. | 10 |
| 8. | Transformación en hematita [2]. | 10 |
| 9. | Equipo láser IR con anchura de pulso de nanosegundos (izquierda), equipo láser IR con anchura de pulso de picosegundo (centro) y equipo láser UV con anchura de pulso de picosegundo (derecha). | 11 |
| 10. | Equipo de limpieza de ultrasonidos | 12 |
| 11. | Distribución geométrica e un difractómetro de rayos X. | 13 |
| 12. | Esquema de la microscopía confocal. | 14 |
| 13. | Influencia de los parámetros láser. | 16 |
| 14. | Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s) 25, 50, 75 y 100, de izquierda a derecha. | 16 |
| 15. | Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s) 150, 200, 300 y 400, de izquierda a derecha. | 17 |
| 16. | Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de n-IR con una frecuencia de 400 kHz, una potencia de 8 W y un interlineado de 15 micras y a diferentes velocidades de barrido (mm/s) 500, 600, 700 y 800, de izquierda a derecha. | 17 |
| 17. | Aspecto de la superficie de la pieza de acero tras haber sido tratada con el láser de nanosegundos con una frecuencia de 400 kHz, una velocidad de barrido 1000 mm/s, un interlineado de 100 micras y a diferentes potencias (W) y ancho de pulso (ns): 20 W y 4 ns; 15 W y 4 ns; 20 W y 8 ns; 20 W y 20 ns; de izquierda a derecha. | 18 |
| 18. | Muestra sin tratar (izquierda), tratada con láser IR (centro) y con láser UV (derecha). | 18 |
| 19. | Muestras de acero para los tratamientos. | 19 |
| 20. | Microestructura de la superficie de la muestra sin tratar mostrando las regiones en donde se han hecho los análisis que se detallan en la tabla II. | 19 |
| 21. | Aspecto de la superficie tratada en aire con el láser de IR. | 19 |
| 22. | Ánálisis de XRD. | 20 |
| 23. | Ánálisis de GIXRD. | 21 |
| 24. | Espectroscopía Mössbauer de la muestra no tratada. | 22 |
| 25. | Espectroscopía Mössbauer de la muestra tratada con láser IR. | 22 |
| 26. | Tratamientos de limpieza láser en aire y vaselina. | 23 |
| 27. | Aspecto de la superficie tratada en agua con el láser de IR. | 24 |
| 28. | Aspecto de la superficie de la muestra tratada en vaselina con el láser de IR. | 24 |
| 29. | Tratamiento láser IR+UV (izquierda), tratamiento láser IR (centro) y región sin tratamiento (derecha). | 25 |
| 30. | Topografía obtenida con microscopía confocal de la frontera entre la zona original (derecha) y la tratada con el láser de IR. | 25 |
| 31. | Modificación química en la frontera entre la superficie original (derecha) y la tratada con el láser de infrarrojo (izquierda). | 26 |
| 32. | Topografía obtenida con microscopía confocal de la frontera entre la zona tratada con el láser ultravioleta (izquierda) y la tratada con el láser de infrarrojo (derecha). | 26 |
| 33. | Modificación química en la frontera entre la superficie tratada con el láser ultravioleta (izquierda) y la tratada con el láser de infrarrojo (derecha). | 27 |
| 34. | Sección del material para su estudio en el FESEM. | 27 |
| 35. | Secciones del material sin tratamiento láser (izquierda), tratamiento IR (centro) y tratamiento IR+UV (derecha); detalle ampliado de la superficie. | 27 |
| 36. | Transformación de foto de la muestra a escala de blanco y negro. | 28 |

| | |
|---|----|
| 37. Área delimitada de la muestra para procesarla en formato vectorial. | 28 |
| 38. Comparación en la zona superior derecha en ambas muestras, sin tratar (arriba) y con tratamiento (abajo); frecuencia $f = 400$ kHz, potencia $P = 8$ W, interlineado láser 15 micras y velocidad de barrido $v = 500$ mm/s. | 29 |
| 39. Herramienta burst mode del software del láser. | 30 |
| 40. Muestra sin tratar (izquierda) y muestra tratada (derecha), tratamiento burst mode esquina derecha inferior (potencia $P = 8$ W, frecuencia = 400 kHz, distancia entre disparos 10 micras y 100 disparos por posición) | 30 |

Lista de tablas

| | | |
|------|--|----|
| I. | Potencia máxima y anchura de pulso de los sistemas láser utilizados en este trabajo. | 11 |
| II. | Ánálisis mediante FESEM-EDS (en %at) de las diferentes regiones mostradas en la Figura 20..... | 20 |
| III. | Composición de las distintas regiones observadas en la muestra tratada en aire. | 20 |
| IV. | Composición de las fases por espectroscopía Mössbauer..... | 23 |
| V. | Composiciones de las regiones observadas en la superficie de una muestra tratada en agua..... | 23 |
| VI. | Composiciones de las regiones observadas en la superficie de una muestra tratada en vaselina. | 24 |