

Aplicación de la ablación mediante láser pulsado de nanosegundo a la limpieza y texturizado de materiales

Autora: Maria Paula Fiorucci

Tesis doctoral UDC / Año 2015

Directores: Ana Jesús López Díaz

Alberto Ramil Rego

Programa de doctorado en Fotónica y Tecnologías del Láser

A mis padres, Lidia y Guillermo.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer enormemente a mis directores de Tesis, Dra. Ana Jesús López Díaz y Dr. Alberto Ramil Rego, por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo de investigación de Aplicaciones Industriales del Láser de la UDC, por la confianza y dedicación a lo largo del desarrollo de esta tesis y más aún por su calidad humana.

Además me gustaría reconocer a los organismos que han contribuido a financiar este trabajo

- A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, Secretaría de Estado de I+D+i, por la financiación de un proyecto de investigación sobre protocolos para la limpieza y desalación de costras negras en granitos ornamentales (CTM2010-19584) en la Universidad de Vigo y el contrato de investigación asociado.
- A la Vicerrectoría de Investigación y Transferencia de la UDC por el contrato predoctoral UDC 2012 del que fui beneficiaria.
- Al Ministerio de Economía y Competitividad y los Fondos FEDER por la financiación de un proyecto sobre avances en tecnologías marinas fruto de un convenio de colaboración con la UDC y el contrato de investigación asociado a este proyecto.

Quiero agradecer al director del grupo Dr. Armando Yáñez Casal y demás integrantes del LAIL por su colaboración y apoyo. En particular al Ing. Javier Lamas Vigo por haber compartido los comienzos de este trabajo y su ayuda constante.

Agradecer a la Dra. Teresa Rivas Brea de la Universidad de Vigo por su invaluable aporte al conocimiento del mundo pétreo y su confianza temprana para poder trabajar junto a ella. Asimismo, al Dr. Santiago Pozo Antonio por el valioso tiempo compartido dentro y fuera del laboratorio.

Quiero dar las gracias al Dr. Fabio Vincitorio de la Universidad Nacional de Entre Ríos Regional Paraná, quien fue el nexo conductor para poder realizar esta tesis. Al Ing. Mario Spector, a quien le debo gran parte de mi formación específica en relación a los biomateriales metálicos. También, agradecer a los integrantes de la cátedra de Física I de la misma casa de estudio por su apoyo cuando tuve que volar lejos.

Al grupo de Investigación en Microprocesado de Materiales con Láser, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca donde realicé estancias breves de investigación, que generosamente compartieron su tiempo y conocimiento conmigo. Especialmente al Dr. Pablo Moreno Pedraz y al Dr. Javier Rodríguez Vázquez de Aldana.

Al Ciber de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina, Grupo de Bioingeniería Tisular y Terapia Celular, Instituto de Investigación Biomédica de A Coruña (INIBIC), Complejo Hospitalario Universitario de A Coruña (CHUAC), SERGAS de la UDC por su colaboración esencial en la evaluación biológica de los biometales procesados durante este trabajo y en especial a la Dra. Elena Fernández Burguera.

Al Servicio de Apoyo a la Investigación de la UDC, unidades de microscopía y análisis estructural por su asistencia técnica y en particular a la Dra. Ada Castro Couceiro, por su conocimiento técnico y estupenda compañía.

Especialmente quiero agradecer a mis padres, Lidia y Guillermo y a mis hermanos, Guillermo y Máximo, porque sin su apoyo incondicional y esfuerzo nada de esto hubiera sido posible. Al resto de mi bella familia por tanto afecto al igual que a mi nueva familia alemana. A mis tan preciados amigos, los de allá y los de aquí, no hace falta que los nombre, ellos saben quienes son y lo importantes que son para mí.... Por último, a Diego, porque con su cariño y sentido del humor me ha acompañado pacientemente en esta etapa del camino.

Resumen

Esta tesis presenta el estudio de la viabilidad y optimización de los procesos de ablación generados mediante un láser pulsado de nanosegundo Nd:YVO₄ emitiendo a una longitud de onda de 355 nm en dos campos de aplicación diferentes, el de la restauración y conservación del patrimonio y el de la bioingeniería.

Por un lado, se analiza el proceso de limpieza láser de distintas pinturas en spray (grafiti) sobre granitos para obtener un rango de parámetros de irradiación seguros, que permitan la eliminación de los grafitis con mínimo daño para el sustrato. Se observan diferencias en la eficiencia de remoción de las pinturas que se pueden atribuir a las diferentes propiedades físico-químicas que presentan. No se encuentra evidencia de que las características superficiales del granito afecten a los resultados, más allá del tamaño de grano que determina el grado de penetración de la pintura en el sistema fisural de la roca. A continuación, se determinan las condiciones de irradiación que maximizan la superficie limpia con el mínimo consumo de tiempo a través de un proceso sistematizado de optimización de los parámetros de irradiación.

Por otro lado, se aborda el estructurado láser de dos biometales, 316L y Ti6Al4V, mediante una exploración sistemática de los parámetros de irradiación con el fin de obtener una textura superficial que pueda favorecer la oseointegración de implantes metálicos. Se estableció un rango adecuado de parámetros láser para estructurar la superficie mediante dos patrones geométricos diferentes y se analizaron las diferencias observadas en función del metal considerado.

Resumo

Esta tese presenta o estudo da viabilidade e optimización dos procesos de ablación xerados mediante un láser pulsado de nanosegundo Nd:YVO₄ emitindo a unha lonxitude de onda de 355 nm en dous campos de aplicación diferentes, o da restauración e conservación do patrimonio e o da bioenxeñaría.

Por un lado, analizouse a limpeza láser de distintas pinturas en spray (grafiti) sobre granitos para obter un rango de parámetros de irradiación seguros que non danen o sustrato. Obsérvanse diferenzas na eficiencia de remoción das pinturas que se poden atribuír ás diferentes propiedades fisicoquímicas que presentan. Non hai evidencia do efecto das características superficiais do granito nestes resultados, máis alá do tamaño do gran que determina o nivel de penetración da pintura no sistema fisural da rocha. A continuación, determináronse as condicións de irradiación que maximizan a superficie limpa co mínimo consumo de tempo a través dun proceso sistematizado de optimización dos parámetros de irradiación.

Por outro lado, estudouse o estruturado láser de dous biometais, 316 L e Ti6Al4V, mediante unha exploración sistemática dos parámetros de irradiación para obter unha textura

superficial que favoreza a oseointegración de implantes metálicos. Estableceuse un rango axeitado de parámetros láser para estruturar a superficie mediante dous patróns xeométricos e analizáronse algunhas diferenzas observadas en función do metal considerado.

Abstract

This thesis presents the study of the feasibility and optimization of ablation processes generated by means of a 355 nm Nd:YVO₄ nanosecond laser into two different fields of application: Cultural heritage and Bioengineering.

On the one hand, the laser cleaning of graffiti applied on granite was studied under a selected safe group of parameters that do not damage the substrate. Differences in the efficiency of removing the paints can be mainly attributed to their physicochemical properties. There was no evidence of the effect of surface characteristics of granite in these results, apart from its grain size, which determines the penetration of the paint into the rock fissures. Then, the irradiation conditions that maximize the clean surface in less time were determined through a systematic optimization process of the irradiation parameters .

On the other hand, the laser structuring of two biometals, 316L and Ti6Al4V, was studied by a systematic exploration of the influence of irradiation parameters to obtain a surface texture that promotes osseointegration of metallic implants. An adequate range of laser parameters was established to structure the surface under two geometric patterns and some differences were analysed as a function of the metal considered.

Prólogo

La presente memoria para optar al grado de doctora, que se presenta en la modalidad de compendio de publicaciones, se estructura de la siguiente forma; en primer lugar se hace un introducción y se presentan los objetivos generales y específicos de este trabajo. A continuación, se presentan los fundamentos de la ablación láser, la metodología aplicada, seguida del resumen de los resultados obtenidos y las conclusiones. La continuidad del trabajo aquí expuesto se aborda en el apartado “Trabajos futuros” y finalmente se incluye la bibliografía y los tres artículos de investigación correspondientes a esta modalidad de tesis:

1. T. Rivas, S. Pozo, M. P. Fiorucci, A. J. López, A. Ramil. Nd:YVO₄ laser removal of graffiti from granite. Influence of paint and rock properties on cleaning efficacy. *Applied Surface Science*, 263:563–572, 2012.
2. M. P. Fiorucci, A. J. López, A. Ramil, S. Pozo, T. Rivas. Optimization of graffiti removal on natural stone by means of high repetition rate UV laser. *Applied Surface Science*, 278:268–272, 2013.
3. M. P. Fiorucci, A. J. López, A. Ramil. Comparative study of surface structuring of biomaterials by UV nanosecond Nd:YVO₄ laser. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 75(1-4):515-521, 2014.

Índice general

1	Introducción	1
2	Objetivos	5
3	Fundamentos de la ablación láser	7
3.1	Ablación nanosegundo UV en polímeros	9
3.2	Ablación nanosegundo UV en metales	10
4	Metodología	11
4.1	Sistema láser	11
4.2	Sistema de posicionamiento y control	12
4.3	Sistema óptico	13
4.4	Exploración de parámetros óptimos de procesado	15
5	Resumen de resultados	19
5.1	Limpieza de grafiti sobre granito	19
5.2	Texturizado de biometales	21
6	Conclusiones	23
7	Trabajos Futuros	25
	Bibliografía	32
	Publicaciones	33
	Artículo 1	35
	Artículo 2	47
	Artículo 3	55

Índice de figuras

3.1	Esquema de los mecanismos principales de la ablación fototérmica.	9
4.1	Esquema del sistema de procesamiento por ablación láser implementado. Láser, controlador (MM4006), ordenador (PC), lente (L), soporte de muestra (S) y extracción de aire (E).	11
4.2	(a) Distribución de intensidad y forma de un haz gaussiano en el entorno al plano focal. $2w_0$ es la cintura del haz. La forma del frente de onda se representa con las líneas de puntos. (b) Focalización de un haz gaussiano a través de una lente convergente donde d_f es la distancia focal y $2z_R$ la profundidad del foco	13
4.3	Resultado de la determinación práctica del tamaño del spot láser a partir de las marcas en papel fotográfico realizadas con una lente de 35 mm (a) y ajuste del tamaño del haz, w medido, en función de la distancia z relativa entre la muestra y la lente según ec. 4.2 (b).	14
4.4	Curvas de ablación para los diferentes colores de pintura grafiti resultado del ajuste según ley de Beer-Lambert para la determinación de los umbrales de ablación.	16

Índice de tablas

4.1	Especificaciones técnicas del equipo láser AVIA Ultra 355-200S.	12
4.2	Especificaciones técnicas de las lentes del sistema óptico	14
4.3	Umbral de fluencia, F_{th} , y coeficientes de absorción efectivos, α_{eff} , de los materiales bajo estudio.	16

1. Introducción

El interés actual en la utilización de láseres, tanto en el ámbito de la investigación científica como en el campo del desarrollo tecnológico o industrial, está directamente asociado a las propiedades únicas de la luz láser. La alta coherencia espacial alcanzada con estos dispositivos permite un enfoque muy preciso de la luz y una irradiación direccional con altas densidades de energía. La monocromaticidad de la luz láser, junto con su sintonización, permiten trabajar en una banda de excitación muy estrecha. Además, la excitación mediante pulsos ofrece una alta resolución temporal. La combinación de todas estas propiedades ofrece un rango muy amplio y versátil de aplicaciones de un sistema láser [1].

Esta tesis se enmarca dentro del área de los microprocesos basados en ablación láser que se vienen desarrollando en el Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser de la Universidade da Coruña mediante la utilización de láseres pulsados de baja potencia. La ablación láser es el proceso mediante el cual se produce la eliminación de capas de un material al ser irradiado por un haz láser, generalmente pulsado. Este trabajo se centra en la aplicación de los procesos de ablación en dos ámbitos diferentes; el de la conservación del patrimonio, teniendo en mente su aplicación a la limpieza y restauración de materiales pétreos y el de la bioingeniería, dirigido a la modificación superficial de biometales para implantes. En ambos casos se ha enfocado el estudio desde el punto de vista de su aplicabilidad y transferencia al ámbito industrial y a las empresas y profesionales de la restauración y conservación.

En el campo de la conservación uno de los problemas más serios del patrimonio inmueble es el deterioro derivado de la interacción del ambiente con las superficies pétreas. Esta interacción se manifiesta en la formación de patinas, bien de origen biogénico (costras biológicas, costras negras) o antropogénico (costras sulfatadas) [2]. Otra forma de deterioro derivada de la acción humana son los grafitis, resultado de actos de vandalismo y en los cuales se centra esta tesis dado que, además de reducir el valor histórico y artístico de las obras, pueden degradar la roca química y físicamente comprometiendo su integridad [3].

La eliminación de grafitis por ablación láser puede presentar importantes ventajas frente a otros métodos convencionales como la utilización de reactivos químicos o abrasivos, puesto que no se produce contacto mecánico con la piedra, la contaminación se elimina sin introducir nuevas sustancias ni generar productos secundarios; la limpieza se realiza de forma localizada; su acción es selectiva, es posible eliminar la contaminación minimizando su efecto sobre el sustrato; permite su adaptación a sistemas de control del proceso y tiene un amplio campo de aplicación al poder ser utilizado en la limpieza de materiales muy diversos [3, 4].

Sin embargo, la complejidad de los problemas de la limpieza en la conservación y restau-

ración de objetos de arte requiere que se aborden con cuidado una serie de cuestiones, entre ellas la selección y optimización de los parámetros del proceso para cada tipo de material y un acople adecuado entre la luz láser y las propiedades fisicoquímicas de los materiales a irradiar. Además de las cuestiones de eficiencia y efectividad en la eliminación de la pintura grafiti, lo más importante es el conocimiento de la naturaleza y el grado de extensión de los efectos nocivos que se puedan inducir en el sustrato durante el proceso de limpieza [5, 6].

Existen en la bibliografía trabajos enfocados a la limpieza con láser de grafiti sobre distintos sustratos, sin embargo el caso del granito apenas ha sido estudiado y conlleva una serie de retos y problemas específicos derivados de su naturaleza policristalina, con minerales que presentan una gran variabilidad en cuanto a tamaños y propiedades fisicoquímicas y por tanto unas respuestas diferentes a la radiación láser [7–14]. Esta naturaleza policristalina hace además que exista una gran variedad de granitos con características muy diferentes por lo que se hace necesario abordar un análisis profundo del proceso de limpieza para poder transferir los resultados al ámbito profesional de la restauración y conservación.

Por otra parte, considerando ya el ámbito de la bioingeniería, conviene tener en cuenta que los trastornos músculo-esqueléticos son uno de los principales problemas de salud en la actualidad, representando un coste muy elevado para la sociedad [15]. Las articulaciones sufren enfermedades degenerativas y se ha estimado que el 90 % de la población adulta mayor de 40 años sufre de este tipo de enfermedades [16]. Además, el deterioro de la calidad de los huesos debido al envejecimiento, la demanda creciente de implantes y prótesis por el aumento de la esperanza de vida en los países desarrollados [17], el incremento de accidentes en la población joven y razones simplemente estéticas [18] requieren avances que mejoren las prestaciones de implantes y prótesis en general.

Numerosos estudios han determinado que las características superficiales de un implante constituyen un factor relevante que se debe controlar para mejorar su funcionalidad; estas características al modificarse física, química o topográficamente pueden inducir una respuesta específica del tejido circundante, de manera que muchos de estos trabajos se han enfocado en la ingeniería de la superficie del implante como forma de mejorar la respuesta fisiológica al biomaterial sin degradar sus propiedades y aumentar así las probabilidades de llevar a cabo una oseointegración exitosa [19–22].

En este sentido, se ha demostrado que la topografía a escala tanto micrométrica como nanométrica de la superficie del implante tiene efectos importantes sobre el comportamiento celular [23–25]. Con el fin de encontrar la correlación entre los efectos de la modificación superficial inducida y la respuesta del tejido óseo circundante es de gran importancia disponer de métodos que permitan generar de forma controlada distintas topografías y evaluar sus propiedades fisicoquímicas en función de sus características dimensionales.

En relación a la forma y distribución de la topografía generada, se ha visto que la introducción de una rugosidad preferencial, de características regulares y geométricas podrían aumentar la orientación de las células dando mejores resultados que una distribución aleatoria [26]; de manera que la inducción de una textura topográfica superficial con escala micrométrica a base de surcos, crestas, cráteres para aumentar el área superficie expuesta y proveer más oportunidades para establecer adhesiones focales puede ocasionar que las células se alineen con las estructuras superficiales [27] promoviendo la regeneración del hueso y disminuyendo la formación de tejido cicatrizal durante el sanado óseo [28, 29].

Aunque existen otras técnicas, buena parte de las ventajas de la ablación láser indicadas en el caso de la limpieza de materiales son extrapolables al caso de la modificación superficial de biometales; además, el texturizado láser ha demostrado ser muy apropiado para generar estructuras superficiales con geometrías complejas bajo diferentes escalas [30]. Si bien en los

últimos años ha aumentado la aplicación de los láseres de pulsos ultracortos en este campo [31–33], la tecnología láser nanosegundo es todavía la más ampliamente adoptada en la industria del micromecanizado, debido a sus bajos costes asociados y su efectividad [34].

2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es el estudio de la viabilidad y la optimización de los procesos de ablación mediante un láser de pulsado de nanosegundo, Nd:YVO₄, emitiendo a la longitud de onda de 355 nm, en los dos ámbitos señalados; el de la restauración y conservación del patrimonio y el de la bioingeniería. Se busca obtener procedimientos directamente transferibles de un mismo sistema de procesado láser, simple, compacto y robusto, al ámbito industrial y de la restauración y conservación.

Como objetivos específicos, señalamos:

1. Estudiar la aplicabilidad del sistema láser para la limpieza de pátinas superficiales sobre rocas graníticas, elemento estructural y ornamental básico del patrimonio cultural inmueble de Galicia.

Esta tesis, se centra en la limpieza de grafiti mediante la búsqueda de los parámetros de irradiación adecuados en función de las propiedades de las pinturas y las características de las rocas, para asegurar un grado de remoción de la pintura satisfactorio y la evaluación los posibles daños, si los hubiere, en el sustrato pétreo.

Una vez encontrado un rango seguro de irradiación, se busca determinar las condiciones de irradiación que permitan obtener una amplia superficie limpia con el menor consumo de tiempo de procesado. Así, como segundo paso en el análisis de la aplicabilidad del sistema láser de limpieza se lleva a cabo un proceso sistematizado de optimización de los parámetros de irradiación para limpieza de grafiti maximizando la relación entre la superficie tratada y el tiempo consumido.

2. Estudiar la aplicabilidad del sistema láser para texturizar biomateriales metálicos ampliamente utilizados en dispositivos ortopédicos y dentales, como son la aleación de acero inoxidable 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V.

Se busca producir modificaciones topográficas sobre la superficie de los biometales con el fin de conseguir un tamaño de las estructuras superficiales apropiado para favorecer una respuesta tisular que promueva el proceso de oseointegración.

De esta manera, se lleva a cabo una exploración sistemática de la influencia de los parámetros de irradiación láser en el texturizado de los biometales, bajo la implementación de dos patrones geométricos, y se busca encontrar el rango de parámetros láser óptimo de procesado para esta aplicación biomédica.

3. Fundamentos de la ablación láser

La ablación láser es un proceso físico por el cual un haz de luz láser focalizado es capaz de remover finas capas de material de la superficie de un sustrato sólido. Es un proceso multifactorial que depende tanto de las condiciones de irradiación empleadas (duración del pulso, longitud de onda, densidad de energía, coherencia y polarización del haz láser) como de las condiciones ambientales de irradiación y de las propiedades ópticas, mecánicas y termodinámicas del material [1]. El proceso ablativo tiene diversas aplicaciones; desde aquellas orientadas a la eliminación de material no deseado depositado sobre un sustrato, hasta aquellas aplicaciones donde se busca dar una forma precisa o estructurar el sustrato.

En términos generales, la ablación láser se produce cuando la energía del haz láser absorbida por el material es lo suficientemente intensa como para que se produzca un aumento significativo de la temperatura y con ello fenómenos de sublimación, evaporación y expulsión de partículas del mismo. Estos procesos se disparan a partir de un valor umbral de la irradiancia (W cm^{-2}) y se relacionan con la generación de plasma en la superficie del mismo.

El conocimiento de los procesos físicos que se llevan a cabo durante la interacción del láser con la materia es importante para comprender las capacidades y limitaciones del proceso de ablación y sus aplicaciones.

Inicialmente el proceso de interacción láser-sólido se da principalmente debido a la excitación de electrones desde su estado de equilibrio hasta un estado de mayor energía debido a la absorción de fotones. Por lo general se trata de un proceso de absorción simple. A medida que aumenta la intensidad y disminuye la duración temporal del pulso, aumenta la probabilidad de la absorción multifotónica y las transiciones n -fotónicas [35].

La respuesta de la materia a la radiación electromagnética se caracteriza en términos del índice de refracción complejo, $N = n - ik$, donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción, ambos dependen de la frecuencia de radiación. Para un haz láser de intensidad I_0 y longitud de onda λ que incide perpendicularmente sobre la superficie de un material, parte de esta radiación es reflejada, I_r , y el resto penetra y es absorbida en el material, según la ley de Beer-Lambert:

$$I_{abs}(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (3.1)$$

siendo $I_{abs}(z)$ la intensidad de la radiación a una profundidad z en el medio y α el coeficiente de absorción óptica, que viene dado por $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, válido para efectos lineales de absorción.

De esta manera, la profundidad a la cual la intensidad de luz transmitida se reduce a $1/e$ del valor inicial en la interfase se considera como la penetración característica de la radiación

en el medio y viene dada por α^{-1} , denominada longitud de absorción óptica, l_α [36]. En consecuencia, la absorción de la radiación en el material será más superficial cuanto menor sea su longitud de onda [37].

Conviene tener en cuenta que la absorción no solo depende de λ , sino también del ángulo de incidencia, la rugosidad superficial y la temperatura del sólido; de manera que con el aumento de la rugosidad mejora la absorción debido a reflexiones múltiples y para la mayoría de los metales, la absorción aumenta con la temperatura, observándose un incremento sustancial en el punto de fusión [35].

A continuación, la energía que ha sido absorbida en el material se propaga a través del subsistema electrónico y se transfiere a la red atómica dando lugar a un aumento de la temperatura del material. El modelo desarrollado por Anisimov describe la evolución temporal de la energía de la nube electrónica y la red atómica y así el gradiente de temperatura se distribuye en el sustrato debido a la conducción de calor, actuando como un sumidero [38].

Existen tres escalas de tiempo características definidas por el tiempo de enfriamiento electrónico, τ_e , del orden de 10 fs a 1 ps; el tiempo de calentamiento de la red, τ_i , del orden de 1 fs a 0.1 ns; y el tiempo de duración del pulso láser, τ_L . De esta manera, quedan definidos tres regímenes diferentes de interacción láser-materia en función de τ_L (femtosegundo, picosegundo y nanosegundo) y la ablación láser se podrá llevar a cabo por mecanismos térmicos o no térmicos [39, 40].

Cuando τ_L es del orden de los femtosegundos a picosegundos, $\tau_L \ll \tau_i$, el aumento de la temperatura de los electrones queda determinada por la duración temporal del pulso. La temperatura de la red, por el contrario, muestra cambios despreciables ya que no puede responder en una escala de tiempo tan pequeña y se puede despreciar el proceso de conducción térmica hacia el sustrato. El proceso de ablación se da por medio de un cambio directo sólido-vapor (o plasma) y puede considerarse como ablación no térmica [41].

La situación es diferente cuando la duración del pulso es del orden de los nanosegundos, esto es $\tau_L \gg \tau_e, \tau_i$. En este caso, la interacción láser-materia tiene una duración suficiente para permitir que la energía absorbida por los electrones se transfiera a la red y sea rápidamente disipada como calor en el material. Este aumento de temperatura puede causar fusión, evaporación, expulsión de material en forma de gotas y formación de plasma, creando un cráter en la superficie del material [42, 43].

Es útil definir el parámetro de longitud de propagación térmica l_T dado por

$$l_T \sim 2\sqrt{(D\tau_L)} \quad (3.2)$$

donde $D = K/\rho C_p$ es el coeficiente de difusión térmica, K la conductividad térmica, ρ la densidad y C_p la capacidad calorífica del material, respectivamente. La longitud de propagación térmica l_T permite estimar la distancia de propagación del calor durante un tiempo τ_L en el interior del material; esta región se denomina zona afectada térmicamente, HAZ, por sus siglas en inglés y puede exhibir un número significativo de cambios fisicoquímicos respecto del material original [1, 30].

En el caso de condiciones de irradiación láser moderadas, al alcanzar la temperatura de fusión el sustrato fundirá y si se alcanza la temperatura de vaporización se inducirá la evaporación normal del material. Este vapor está formado por electrones, iones, átomos neutros, moléculas y aglomerados de partículas. Cuando se utilizan intensidades más elevadas, se consigue una vaporización fuerte o estacionaria y una amplia fracción de las especies que se encuentran en el vapor se ionizan y forma un plasma. Según la temperatura que alcance el plasma podrá llegar a absorber fuertemente la radiación láser produciendo un efecto de apantallamiento del haz [44, 45].

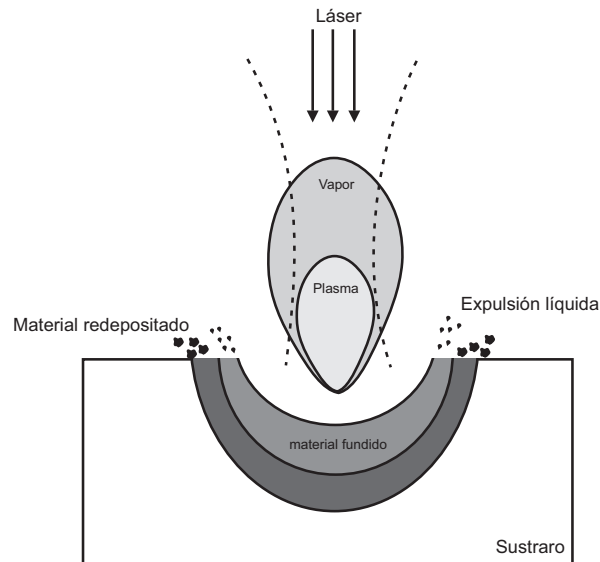


Figura 3.1: Esquema de los mecanismos principales de la ablación fototérmica.

Las descripciones anteriores de los mecanismos de ablación corresponden a la utilización de radiación láser cuya energía de fotón, asociada a su longitud de onda de emisión λ , no excede la energía de los enlaces de unión química del material irradiado. Cuando la energía del fotón es capaz de escindir enlaces químicos se establece otro tipo de ablación, la fotoquímica [1]. Este proceso se da frecuentemente en la interacción de láseres emitiendo en el rango del ultravioleta, UV, con polímeros orgánicos [46].

3.1 Ablación nanosegundo UV en polímeros

Los mecanismos de ablación que se establecen en los polímeros son altamente dependientes de su composición química. Debido a la diversidad y complejidad de los polímeros que existen los mecanismos puestos en juego serán también altamente complicados.

Aunque de manera simplificada se suele considerar que la radiación infrarroja, IR, produce principalmente efectos fototérmicos y en cambio la radiación UV produce fundamentalmente efectos fotoquímicos, ninguno de los modelos por separado es apropiado para describir la ablación de polímeros en el rango UV, siendo ambos mecanismos importantes. Lo que sí está aceptado es que, sin importar la longitud de onda de la fuente láser utilizada, la interacción de la radiación con los polímeros viene acompañada por un substancial aumento de la temperatura y las reacciones fotoquímicas se van a dar sobre una superficie caliente [47].

Estos materiales se caracterizan por una longitud de absorción óptica l_α típicamente del orden de $1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$ [48, 49]. Por otra parte, debido a su baja conductividad térmica, la longitud de propagación térmica l_T es del orden de unas decenas de nanómetros, es decir, $l_T \ll l_\alpha$; por lo cual la zona en la que se produce un aumento de la temperatura está determinada por la zona de absorción óptica y una zona afectada térmicamente muy pequeña [47].

Esta baja conductividad térmica influye también en el efecto que la tasa de repetición de pulso tiene sobre la ablación. En este sentido, con el empleo de láseres pulsados generalmente se opta por la utilización del parámetro de la fluencia, F , definido como la energía óptica entregada por unidad de área (J cm^{-2}). Así a altas tasas de repetición el mínimo valor de fluencia capaz de producir ablación, fluencia umbral F_{th} , disminuye debido a que el tiempo transcurrido entre dos pulsos sucesivos no es suficientemente largo como para que llegue a

enfriarse el material y por tanto la eficiencia de ablación aumenta [48, 50, 51].

Uno de los modelos más utilizados para describir las características de la ablación de los polímeros bajo el régimen nanosegundo es el modelo “blow-off” o “capa-a-capa”. La premisa básica de este modelo es que para un valor dado de fluencia, todo el material que se encuentra a una profundidad para la cual $F_{transmitida} \geq F_{th}$, es removido. Asumiendo la ley de Beer-Lambert (ec. 3.1) para el proceso de absorción de la radiación, la dependencia de la profundidad de ablación (Δz) con la fluencia incidente vendrá dada por [52, 53]

$$\Delta z = (1/\alpha_{eff}) \cdot \ln(F/F_{th}); \text{ para } F \geq F_{th} \quad (3.3)$$

donde α_{eff} es un coeficiente de absorción efectivo que aporta información acerca del mecanismo que se lleva a cabo en el proceso de ablación, a diferencia del α_{lineal} que se obtiene a partir de mediciones realizadas sobre capas delgadas de polímeros sin irradiar [54].

A partir de la ecuación anterior, se pone de manifiesto la necesidad de utilizar una radiación de longitud de onda que sea fuertemente absorbida por el polímero para así obtener una buena tasa de remoción de material con valores intermedios de fluencia. En este sentido cabe señalar que las pinturas comerciales y los recubrimientos poliméricos son buenos absorbentes en el rango UV [55, 56].

3.2 Ablación nanosegundo UV en metales

En general los materiales metálicos presentan altas conductividades térmicas y temperaturas de fusión relativamente bajas. En comparación con los polímeros, la longitud de absorción óptica es muy pequeña, típicamente del orden de 1 nm–10 nm y la longitud de difusión térmica es $l_T \approx 1 \mu\text{m}$ [57], lo que hace que los mecanismos térmicos dominen el proceso de ablación. Como resultado, en el procesado de metales se obtendrá una zona afectada térmicamente relativamente amplia, que dependerá de las condiciones de irradiación utilizadas y las propiedades del material, pudiendo abarcar desde unas pocas micras hasta 40 μm [58, 59].

Además, en estos materiales la formación de plasma es un fenómeno importante; con una vida media superior a 1 μs , irradia sobre el material por un período superior a la duración del pulso. Esta situación hace que se incremente la formación de material fundido y permite llevar a cabo una remoción adicional del metal, más allá del cese del pulso láser, mediante la expulsión del material fundido debido a las altas presiones locales [60].

Las partículas contenidas en la pluma del plasma junto al material expulsado en forma de gotas recondensarán alrededor del cráter de ablación formando una corona (fig. 3.1). Según la aplicación deseada del proceso de ablación, estos efectos podrían limitar la precisión y calidad de las estructuras generadas en el material [34, 61, 62].

La ablación permite alterar la topografía de los metales con la consiguiente formación de una zona afectada térmicamente, HAZ. En ella, los amplios gradientes de enfriamiento establecidos en el material fundido permiten “congelar” las características microestructurales de no equilibrio [63, 64] como así también generar tensiones que resultan en formación de fisuras locales alterando el estado físico de la HAZ [1]. Asimismo, el efecto de las altas temperaturas también favorece reacciones químicas con el gas del ambiente tales como la formación de óxidos y/o nitruros en la superficie tratada que modificarán su estado químico [65–67].

4. Metodología

Las dos aplicaciones prácticas presentadas en esta tesis tienen un denominador común constituido por el sistema experimental y la metodología de trabajo implementados para llevar a cabo el proceso de ablación láser.

A continuación se describen tanto el montaje experimental conformado por el láser, el sistema de posicionamiento, el sistema de control, el sistema óptico y la extracción de aire (fig. 4.1); como la metodología desarrollada para llevar a cabo los procesos de limpieza o texturizado de manera eficiente.

4.1 Sistema láser

El láser utilizado es un láser de estado sólido bombeado por diodos y operado en modo Q-switched (COHERENT[®] modelo AVIA Ultra 355-200S). Se trata de un sistema compacto y totalmente sellado destinado al uso industrial, en el cual se maximiza el tiempo de funcionamiento de máquina y la durabilidad del equipo. Los dispositivos bombeados por semiconductores permiten un mejor rendimiento óptico a bajas temperaturas de trabajo, siendo mayor la eficiencia de conversión electroóptica.

El medio activo está formado por un cristal de ortovanadato de itrio dopado con átomos de neodimio, Nd:YVO₄. Se utiliza además un cristal generador de segundo armónico y un segundo cristal para la generación del tercer armónico. Estos elementos se encuentran montados de

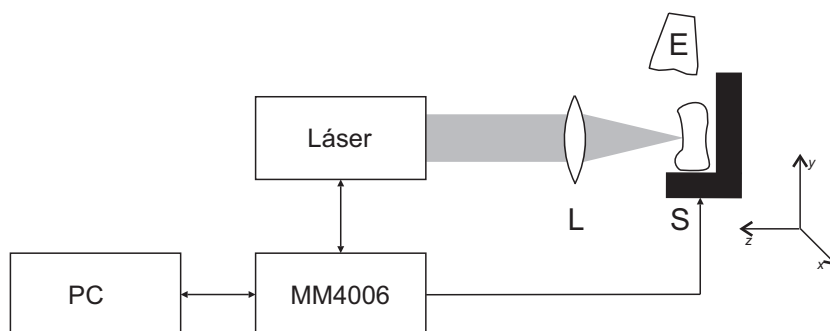


Figura 4.1: Esquema del sistema de procesamiento por ablación láser implementado. Láser, controlador (MM4006), ordenador (PC), lente (L), soporte de muestra (S) y extracción de aire (E).

Parámetro	Especificación
Potencia promedio	2 W a 20 kHz
Longitud de onda	355 nm
Frecuencia de repetición de pulso	pulso único hasta 100 kHz
Duración de pulso	≤ 25 ns
Modo	TEM ₀₀ ($M^2 \leq 1.3$)
Diámetro del haz	2.2 mm \pm 10 %
Divergencia del haz	≤ 0.5 mrad
Estabilidad energética pulso a pulso	≤ 5 % a 30 kHz
Estabilidad de potencia media	± 2 %
Polarización	$\leq 100 : 1$ Vertical

Tabla 4.1: Especificaciones técnicas del equipo láser AVIA Ultra 355-200S.

forma fija y hermética dentro del cabezal, para una mayor resistencia y estabilidad. La longitud de onda de emisión es de 355 nm, en el rango ultravioleta cercano.

La cavidad óptica opera bajo el modo fundamental TEM_{00} , esto es, una distribución espacial de energía gaussiana, con un diámetro de haz a la salida del cabezal de aproximadamente 2.2 mm (criterio $1/e$).

Es un equipo de baja potencia emitida y alta tasa de repetición de pulso, que va desde 1 pulso hasta 100 kHz. La máxima potencia media disponible se alcanza en el rango 10 kHz–20 kHz y es de aproximadamente 2 W. A su vez, la potencia media está determinada por la energía del pulso, E_p , que puede controlarse a través de la intensidad de corriente que se hace circular por los diodos de bombeo del medio activo. El valor máximo de E_p corresponde a 0.1 mJ. La duración del pulso es de unos 25 ns.

Las especificaciones del equipo láser utilizado se enumeran en la Tabla 4.1.

Este dispositivo es un láser de clase 4, según las categorías de riesgo de los estándares de la Comunidad Europea EN 60825, por tanto durante su operación es necesario utilizar protección ocular para resguardarse de las posibles reflexiones difusas que se puedan ocasionar [68].

4.2 Sistema de posicionamiento y control

El sistema de posicionamiento está formado por 3 plataformas lineales motorizadas Newport[®] ILS-CC de 50 mm de longitud, con una resolución de 0.1 μ m en cada eje y repetibilidad de 0.4 μ m. Estas plataformas se encuentran dispuestas ortogonalmente para permitir el desplazamiento de la muestra en las tres direcciones xyz . Un soporte acrílico situado en el eje vertical permite sujetar la muestra. De esta manera, el haz incide perpendicularmente sobre la superficie del material que se va a procesar.

Las plataformas están comandadas por un controlador de movimiento integrado MM4006 Newport[®] conectado a un ordenador a través del puerto serie. Este dispositivo, además, sincroniza el disparo del láser con la trayectoria programada mediante una señal de habilitación externa de funcionamiento del láser.

Para programar las trayectorias en el controlador y configurar los parámetros de funcionamiento del láser se ha desarrollado software específico en el Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser; concretamente el utilizado en los procesos de limpieza fue desarrollado por un integrante del grupo como proyecto fin de carrera [69]. Para la función de estructuración de biometales se utilizó software desarrollado en MATLAB[®] para la programación de la trayectoria, comunicación y sincronización.

4.3 Sistema óptico

El perfil de intensidad de un haz gaussiano en un plano transversal a la dirección de propagación z con una potencia P se puede describir como:

$$I(r, z) = \frac{P}{\pi w(z)^2} \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \quad (4.1)$$

donde $w(z)$ es el radio del haz, definido como la distancia desde el eje hasta donde la intensidad decrece a $1/e$ del máximo (Figura 4.2(a)).

El radio del haz, w , varía a lo largo de la dirección de propagación según

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (4.2)$$

donde z_R se denomina longitud de Rayleigh, $z_R = \pi w_0^2/\lambda$, y determina la distancia sobre la cual el haz se propaga sin diverger significativamente. La posición de $z = 0$ en la ecuación anterior corresponde a la cintura o foco del haz, donde el radio es mínimo, w_0 , y el perfil de fase es plano. En el campo lejano, esto es para $z \gg z_R$, el ángulo de divergencia del haz es $\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}$.

En los procesos de ablación se utiliza una lente convergente para focalizar el haz, tal como se muestra en la figura 4.2(b). Como ya se ha señalado, en la aproximación paraxial ($w_0 \gg \lambda$) cuando el haz gaussiano atraviesa una lente de enfoque de distancia focal d_f permanece gaussiano y su radio en la cintura del haz viene dado por $w_f = \frac{\lambda d_f}{\pi w_0}$ [70].

La configuración de enfoque empleada en esta tesis consta de una lente convergente fija que descansa sobre un riel que se dispone a lo largo del camino óptico (eje z) del haz láser a la salida del cabezal. De esta forma, mediante el desplazamiento de la muestra respecto de la lente, a lo largo del eje z , se puede controlar el tamaño de haz incidente sobre la superficie a tratar según ec. 4.2.

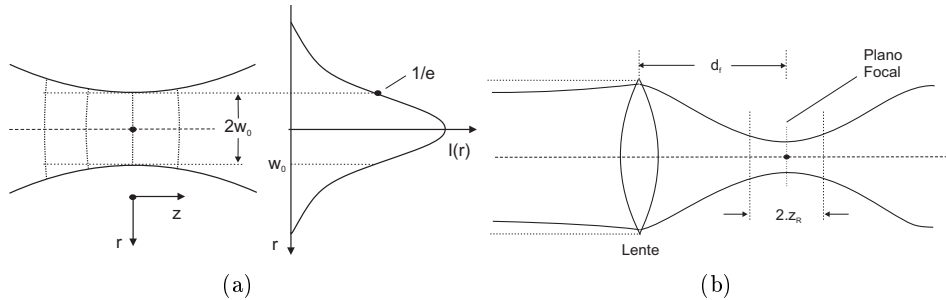
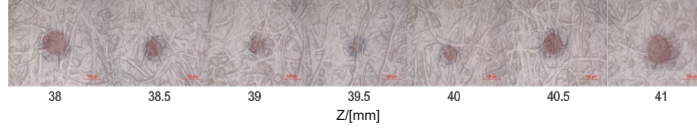
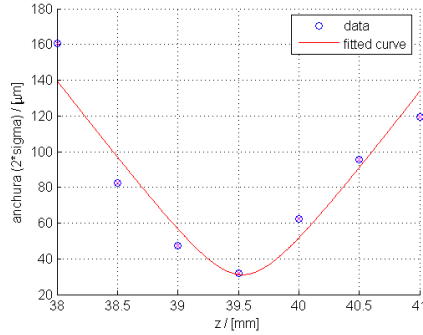


Figura 4.2: (a) Distribución de intensidad y forma de un haz gaussiano en el entorno al plano focal. $2w_0$ es la cintura del haz. La forma del frente de onda se representa con las líneas de puntos. (b) Focalización de un haz gaussiano a través de una lente convergente donde d_f es la distancia focal y $2z_R$ la profundidad del foco

La determinación práctica del tamaño del haz focalizado se realizó midiendo los diámetros de las marcas o spots que deja sobre papel fotográfico al disparar un tren de pulsos a baja tasa de repetición ($f = 100$ Hz), para diferentes distancias lente-muestra en un rango de 3 mm y con un paso de 0.5 mm. Las marcas obtenidas sobre el papel fotográfico de los spots se pueden observar en la figura 4.3(a). Los valores se ajustaron a la función del tipo ec. 4.2 según se muestra en la figura 4.3(b); los coeficientes del ajuste permiten estimar el tamaño del spot en la cintura del haz y la distancia a lo largo del eje z a la cual se establece.



(a)



(b)

Figura 4.3: Resultado de la determinación práctica del tamaño del spot láser a partir de las marcas en papel fotográfico realizadas con una lente de 35 mm (a) y ajuste del tamaño del haz, w medido, en función de la distancia z relativa entre la muestra y la lente según ec. 4.2 (b).

Los requerimientos dimensionales de ablación en cada una de las aplicaciones que se presentan en esta tesis hace necesaria la utilización de lentes con diferentes focales para obtener distintos tamaños de spots. En el caso de la limpieza de grafiti, se busca un haz lo suficientemente ancho para barrer una amplia superficie en el menor tiempo posible, pero a su vez lo suficientemente energético para que se lleve a cabo la ablación eficiente de material; se utilizó por ello un lente de $d_f = 150$ mm. El estructurado de biometales, sin embargo, requiere conseguir la mayor precisión posible; por lo que se utilizó una lente de focal más corta, $d_f = 35$ mm. Ambas lentes están fabricadas en sílice fundida y presentan un recubrimiento para evitar reflexiones en $\lambda = 355$ nm. En la tabla 4.2 se consignan las características más relevantes de estos elementos ópticos.

Lente	Distancia focal /mm	Tipo	Recubrimiento	Diámetro /mm	Límite típico de F (para 355 nm y 10 ns) /J cm ⁻²
Limpieza	150	plano-convexa	antireflectivo AR.10 UV	25.4	1
Estructurado	35	biconvexa	antireflectivo AR UV	12.7	3

Tabla 4.2: Especificaciones técnicas de las lentes del sistema óptico

La fluencia promedio, F , entregada por un haz sobre la superficie del sustrato queda determinada por un lado por el tamaño del haz, w , dada por la posición de la muestra en la dirección del eje óptico y por otro por la energía por pulso, E_p , controlada por la corriente de los diodos de bombeo. De esta manera, asumiendo que el spot es aproximadamente circular, se puede estimar la fluencia promedio entregada como

$$F = \frac{2E_p}{\pi w^2} \quad (4.3)$$

Así, la lente con $d_f = 150$ mm permite obtener un diámetro en la cintura del haz, $2w_0 = (140 \pm 4)$ μm , con una fluencia promedio de 1.2 J cm^{-2} , que se utilizó para la remoción del grafiti sobre granitos. Por su parte, la lente con $d_f = 35$ mm permite conseguir un diámetro $2w_0 = (32 \pm 6)$ μm , con una fluencia promedio de 26 J cm^{-2} , adecuado para el estructurado de metales.

4.4 Exploración de parámetros óptimos de procesado

Como se expuso anteriormente, el proceso de ablación es un proceso multifactorial en el que intervienen tanto las propiedades del material como los parámetros de irradiación láser. De los parámetros del láser hay algunos que son característicos del equipo utilizado y no pueden modificarse, como la longitud de onda o la duración del pulso. Otros parámetros dependerán de las condiciones de irradiación establecidas según los objetivos propuestos, como es el caso de la energía por pulso E_p , el radio del haz w , la tasa de repetición de pulso f , la cantidad de pulsos emitidos N_p , la velocidad de barrido v , que permite controlar la superposición del tren de pulsos a lo largo de una trayectoria.

Dado el elevado número de variables que intervienen en el procesado láser, llevar a cabo un ensayo sistemático de todas las combinaciones posibles es inabordable desde un punto de vista experimental y en cualquier caso poco práctico. Por ello el procedimiento de ajuste de los parámetros de irradiación comienza con un conjunto de pruebas preliminares basadas en la simulación numérica del proceso [71–73] y en un análisis de la influencia de los diferentes parámetros que permita acotar los rangos de trabajo [74, 75]. Según la aplicación del proceso ablativo, sea la limpieza de pátinas superficiales o texturizado de superficies, los distintos parámetros deberán ajustarse específicamente en cada caso; sin embargo, la metodología de trabajo es semejante y se describe brevemente a continuación.

En primer término los parámetros de funcionamiento del láser se ajustan en función de la densidad de energía requerida para superar el umbral de ablación, F_{th} , y de la forma en que se pretende irradiar con el tren de pulsos.

En cuanto a los modos de irradiación, se implementan dos modos de irradiación diferentes; el modo continuo y modo ráfaga. En el primero se utiliza un tren de pulsos disparado continuamente sobre la superficie de la muestra mientras ésta se mueve a lo largo de una trayectoria recta en plano xy ; en el segundo se fija un número determinado de pulsos que se disparan sobre un mismo punto de la muestra. Durante el procesado en modo continuo, la relación entre los parámetros f , v y w determina la distancia entre pulsos consecutivos y el porcentaje de solapamiento longitudinal definido como $S = [1 - (v/f)/w] \times 100$; de manera que para barrer una superficie rectangular se emplean sucesivas trayectorias lineales con un S dado, ajustando la separación lateral o paso transversal (S_t), esto es la distancia que hay entre dos trayectorias lineales paralelas.

La estimación de los valores de fluencia umbral F_{th} se realizó a partir de la ley de Beer-

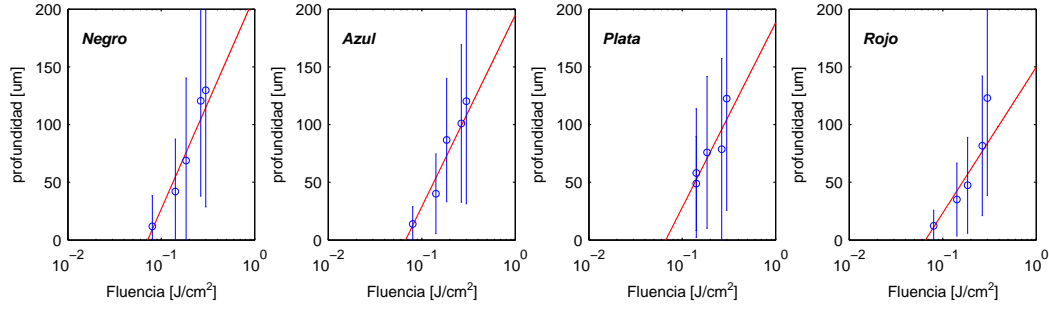


Figura 4.4: Curvas de ablación para los diferentes colores de pintura grafiti resultado del ajuste según ley de Beer-Lambert para la determinación de los umbrales de ablación.

Material	$F_{th}/ \text{J cm}^{-2}$	$\alpha_{eff}/ \mu\text{m}^{-1}$
grafitti negro	0.072 ± 0.010	0.012 ± 0.003
grafitti azul	0.067 ± 0.088	0.014 ± 0.003
grafitti plata	0.067 ± 0.030	0.014 ± 0.006
grafitti rojo	0.065 ± 0.010	0.018 ± 0.006
AISI 316L	1.14 ± 0.29	0.002 ± 0.016
Ti6Al4V	1.08 ± 0.83	0.001 ± 0.010

Tabla 4.3: Umbrales de fluencia, F_{th} , y coeficientes de absorción efectivos, α_{eff} , de los materiales bajo estudio.

Lambert, ec. 3.3, para la absorción de radiación en la superficie, a través de la determinación experimental de la profundidad de ablación, Δz , producida a una fluencia dada F .

En el caso de los grafitis, es prácticamente imposible determinar la profundidad del cráter de ablación producido por un único pulso (o ráfaga de pulsos) ya que la superficie no es totalmente lisa; por ello se realizó la ablación de una pequeña una cata rectangular generada mediante sucesivos barridos paralelos. Los parámetros que se mantuvieron constantes durante esta determinación fueron w , f , v y la distancia entre barridos, mientras que se fue variando la fluencia, F , depositada en la superficie a través de la variación de la energía por pulso, E_p . Con un perfilómetro óptico se obtuvieron los volúmenes de las catas ablacionadas para distintos valores de E_p y a partir de ellos se calculó el volumen ablacionado en función de la fluencia. La profundidad promedio de ablación Δz se determina como el cociente entre el volumen calculado y el área de la cata. Mediante un ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación 3.3 se obtienen tanto F_{th} como el coeficiente de absorción efectivo α_{eff} . Los resultados del ajuste para las distintas pinturas grafiti utilizadas en este trabajo se muestran en la figura 4.4 y en la tabla 4.3.

En los metales que se han utilizado en esta tesis, con un acabado superficial de pulido a espejo, la marca de una ráfaga de pulsos se puede medir directamente y estimar la fluencia umbral a través del ajuste de la ec. 3.3, como se indicó para las pinturas. Los resultados de este ajuste para los dos biometales se muestran también en la tabla 4.3.

Centrando ahora la atención sobre la aplicación de limpieza que se implementa en el *Artículo 1* de esta tesis, la experiencia previa del grupo de investigación sobre la eliminación de otro tipo de pátinas sobre granito permitió adoptar este conocimiento como punto de partida para la limpieza de la pintura grafiti [76–78]. Al mismo tiempo, se realizó una caracterización

fisicoquímica de las pinturas con el fin de estimar el adecuado acoplamiento con a la radiación láser.

El método de limpieza se llevó a cabo mediante barridos paralelos, separados lateralmente una distancia adecuada para generar una zona rectangular limpia. Mediante pruebas preliminares variando los parámetros F , f , v , S_t junto con un control *off-line* bajo microscopio óptico, se determinaron los parámetros más adecuados para la limpieza de la pintura. Con el grupo de parámetros seleccionados, se realizaron sucesivos barridos horizontales y verticales hasta que la zona tratada quedó limpia. El proceso se realizó al aire ambiente y se utilizó el sistema de extracción de aire próximo a la zona de procesado para eliminar gases y partículas generadas durante la ablación.

La evaluación de la eficiencia de la limpieza y de los posibles efectos adversos causados al sustrato granítico se realizó mediante distintas técnicas de exploración superficial, como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier en modo ATR (FTIR-ATR) y colorimetría. Esta evaluación aporta la información necesaria para el rango seguro de operación. En el caso de rocas graníticas, los posibles daños causados por la sobreexposición de los distintos minerales a la radiación láser ya han sido caracterizados previamente en otros trabajos del grupo de investigación [77, 79, 80].

A continuación, en el *Artículo 2* de esta tesis, enfocado ya a la transferencia de esta técnica de limpieza, se realiza un análisis sistemático para la optimización de los parámetros de irradiación empleados con el objetivo de remover la mayor cantidad de pintura en un tiempo reducido. En este sentido, se estudia la dependencia del umbral de ablación con la velocidad de barrido y el efecto de la tasa de repetición de pulso, tamaño del haz y separación transversal en el volumen de ablación para buscar la zona óptima y eficiente de trabajo.

En lo que respecta al estructurado de superficies biometálicas, tal como se describe en el *Artículo 3*, el punto de partida son las especificaciones dimensionales de las estructuras en superficie que se desean obtener. Además, el arreglo geométrico de estas estructuras se implementa bajo diferentes patrones, como una matriz de cráteres o una estructura a base de surcos paralelos. Para la matriz de cráteres, se emplea el modo ráfaga controlando la cantidad de pulsos emitidos e irradiando sobre un mismo punto de la superficie del metal; en cambio, para los surcos, la estrategia es similar a la de la limpieza, donde se dispara una tren continuo de pulsos mientras se desplaza la muestra en una trayectoria recta.

La exploración de los parámetros apropiados comienza una vez más con la determinación del umbral de fluencia F_{th} para cada metal. A continuación, para el caso de los cráteres se explora la influencia del número de pulsos y el tamaño del spot en la geometría de los cráteres obtenidos. En el caso de los surcos, se estudia el efecto del solapamiento de pulso variando la velocidad de barrido, para una tasa de repetición de pulso fija e irradiando en el foco, para obtener la mayor precisión. Las características de las estructuras superficiales obtenidas y su descripción geométrica se obtienen con SEM y perfilometría óptica confocal.

5. Resumen de resultados

5.1 Limpieza de grafiti sobre granito

Las dos primeras publicaciones, como ya se ha indicado, se centran en la viabilidad de la utilización del láser de Nd:YVO₄ para la eliminación de grafitis en granitos; evaluando en primer lugar el impacto del tipo de pintura y las características de la superficie del granito en los resultados de limpieza. Una vez encontrado un rango seguro de parámetros láser se pretende, desde un punto de vista práctico, determinar las condiciones de irradiación que permitan obtener una amplia superficie limpia con el mínimo de tiempo empleado. Para ello se presenta la metodología diseñada para llevar a cabo un análisis sistemático de la influencia de los distintos parámetros, lo cual permitirá diseñar estrategias adecuadas para abordar la limpieza de áreas extensas en tiempos de trabajo razonablemente cortos, permitiendo así la transferencia de la técnica láser a obras reales, fuera ya del ámbito del laboratorio.

Se evaluó la eficacia del sistema láser en la eliminación de cuatro pinturas de grafiti de colores diferentes sobre dos tipos de granitos ampliamente utilizados en el patrimonio cultural inmueble de Galicia denominados Vilachán y Rosa Porriño, respectivamente. La selección de los colores se realizó por un lado en base a las sugerencias de los profesionales en conservación, fundamentada en su experiencia en la remoción de los grafiti por métodos tradicionales de limpieza, y por otro lado teniendo en cuenta que con esta selección se cubren diferentes características de reflectancia en un amplio rango de longitudes de onda.

La caracterización fisicoquímica de las pinturas muestra una composición química mayoritariamente orgánica (resinas alquídicas en el caso de las pinturas roja, azul y negra y polialquídicas, tipo polietileno, en el caso de la pintura plata). Las pinturas azul y roja además de distintos cromóforos contienen extensores y opacificantes, mayoritariamente TiO₂; la pintura plata contiene aluminio metálico y en la pintura negra, en cambio, no se detectó ninguna fase cristalina, atribuyéndose su color probablemente a negro de humo.

Mediante reflectancia difusa en el rango de 200 nm a 2000 nm se encontró que a la longitud de onda $\lambda = 355$ nm las pinturas roja, azul y negra presentan una reflectancia muy baja, en torno al 10 %; el color negro se comporta como un buen medio absorbente (reflectancia muy baja) en todo el rango analizado y finalmente el comportamiento del plata presenta una elevada reflectancia en todo el rango medido, del orden del 90 %. Es importante resaltar el hecho de que a la longitud de onda fundamental de los láseres tipo YAG, 1.064 nm, mayoritariamente utilizada en el ámbito de la conservación del patrimonio, sólo el color negro presenta una alta absorbancia, haciendo de esta longitud de onda una selección muy poco eficiente en función del acoplamiento de la luz láser con la pátina a eliminar. Sin embargo, la alta absorbancia que

presentan las pinturas en el tercer armónico, 355 nm, sugiere, en principio, un acoplamiento eficiente.

Una vez realizados los ensayos de limpieza se encontró que para unas condiciones de irradiación idénticas, la eficacia en la eliminación de grafitis depende de cada pintura; así, las pinturas roja, azul y negra se limpiaron satisfactoriamente pero en el caso de la pintura plata, aunque fue eliminada en gran parte, se observó la permanencia de una película translúcida sobre la roca con algunas partículas de aluminio dispersas por la superficie. Este resultado fue atribuido a la elevada reflectividad de la pintura que reduce sustancialmente la energía útil disponible para la ablación, condicionando así los resultados de la limpieza. Por otra parte, la eficacia del láser en la eliminación de los cuatro colores fue similar para ambos granitos y no se encontraron indicios de que la composición de granito, su textura o el índice de porosidad abierta de la roca tuvieran influencia en el proceso de eliminación de grafiti.

Respecto del grado de rugosidad de los granitos, apuntado por otros autores como un factor de gran influencia en los resultados de limpieza, no se apreció un efecto diferenciado para ambas rocas; sin embargo se encontró que el tipo predominante de fisuras y su distribución (muy influido por el tamaño de grano) determinan el grado de penetración de pintura en la piedra produciendo cambios globales, en algunos casos importantes, en el color medido con las técnicas colorimétricas habituales. Estos cambios no se corresponden con la escasa presencia de restos de pintura en las superficies; por lo cual hemos llegado a la conclusión de que las medidas colorimétricas deben usarse con precaución, especialmente para rocas con porosidad fisural como los granitos, ya que pueden estar muy sesgadas por la cantidad de pintura que queda por debajo de la superficie.

Una vez encontrado un rango seguro de parámetros láser, como segundo paso en el análisis de la aplicabilidad del sistema láser a la limpieza de grafitis en granitos, se llevó a cabo un proceso sistematizado de optimización de los parámetros de irradiación que pasó, en primer lugar, por determinar los umbrales de ablación, que en este caso alcanzan valores un orden de magnitud inferiores a los reportados por otros autores con láseres UV de baja tasa de pulso.

Los valores de fluencia umbral, F_{th} , y coeficiente de absorción, α_{eff} , obtenidos del ajuste a la ley de Beer-Lambert fueron similares para los cuatro colores utilizados, lo cual sugiere que los mecanismos en juego durante la ablación son semejantes. Esta situación no es del todo consistente con los resultados obtenidos, ya que el grado de limpieza del grafiti plata fue notablemente inferior. Los resultados de la composición química de las pinturas, fase mineral y la reflectancia medida permiten especular que una composición rica en aluminio y base polialquídica serían los responsables del comportamiento diferencial la pintura plateada. Por ello, prescindiendo de la singularidad de esta pintura, teniendo en cuenta las similares características de las demás, para la optimización de los parámetros de limpieza se trabajó únicamente con la pintura de color rojo analizando el efecto de la tasa de repetición de pulsos, el diámetro del haz y la separación entre líneas de ablación adyacentes para la obtención de un conjunto de valores que optimicen el proceso de limpieza.

El análisis de la influencia de la tasa de repetición de pulso y diámetro del haz en el tamaño de la región ablacionada muestra que su anchura aumenta con ambas magnitudes. Con respecto a la profundidad, para bajas tasas de repetición de pulso ésta permanece constante a medida que el diámetro del haz crece; sin embargo, a frecuencias más altas, la profundidad pasa por un máximo y luego disminuye.

En un esquema de ablación multilínea se observa que para alcanzar una mayor eficiencia de remoción de pintura, la separación lateral deberá disminuir. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, el valor óptimo surge de un compromiso entre la profundidad del material eliminado y el tiempo empleado para limpiar la superficie.

5.2 Texturizado de biometales

En este caso, se evaluó la aplicabilidad del sistema láser en la modificación superficial de dos biometales, ampliamente utilizados en implantes biomédicos como son el acero inoxidable 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V, a través de una exploración sistemática de la influencia de los parámetros de irradiación para la obtención de estructuras superficiales que puedan favorecer su oseointegración. La metodología seguida fue en esencia la misma que la implementada para el caso los grafitis, pero enfocada ahora en la obtención de un texturizado con características dimensionales determinadas.

Se determinaron en primer lugar los umbrales de ablación para ambos metales obteniéndose para el acero un valor levemente más alto que el encontrado para la aleación de titanio (tabla 4.3). Estos valores son cercanos al valor mínimo del rango dado en la literatura para metales [1].

A continuación, se implementaron dos patrones geométricos a partir de la programación de la trayectoria descrita por el sistema de posicionamiento para obtener por un lado cráteres dispuestos en una matriz ordenada y por el otro surcos paralelos. Las dimensiones finales de estos patrones se establecieron en base a la bibliografía, buscando alcanzar una modificación superficial a escala micrométrica comparable con el tamaño celular (osteoblasto), por tanto en un rango aproximado de 20 μm –30 μm de ancho y aproximadamente 10 μm de profundidad.

Las estructuras resultantes presentan algunas diferencias geométricas dependiendo del metal considerado; así, en términos generales para el acero se obtienen estructuras más profundas y estrechas que en la aleación de titanio. Además, estas estructuras exhiben características típicas de ablación fototérmica: formación de rebabas y material redepositado en la vecindad de la zona ablacionada.

En el caso del patrón de cráteres, estos exhiben una superficie interior relativamente lisa y su profundidad crece linealmente con el número de pulsos, aunque con una tasa de ablación superior en el acero que en la aleación de titanio. Un análisis más detallado de su geometría muestra que el diámetro aumenta rápidamente con la profundidad para luego permanecer prácticamente constante; este cambio de tendencia se produce a una profundidad de aproximadamente 10 μm .

En el caso del patrón de surcos, obtenidos mediante la superposición longitudinal de cráteres, el grado de superposición depende de tanto la tasa de repetición de pulso como de la velocidad de barrido. Esta superposición de pulsos genera microestructuras que, a diferencia del interior de los cráteres, revisten el interior del surco aumentando así la superficie expuesta. A partir de los resultados obtenidos para los cráteres, la tasa de repetición de pulso se fijó en $f = 10 \text{ kHz}$, porque para este valor el láser emite su máxima potencia y además la alta tasa permite tratar una mayor superficie en un menor tiempo, optimizando el proceso desde un punto de vista práctico.

En relación a la velocidad de barrido, se seleccionó un rango de trabajo mediante una solución de compromiso entre la precisión de las mesas de traslación y el tiempo de procesado requerido. También se tuvo en cuenta la separación lateral entre surcos, para obtener un patrón periódico en el sentido transversal, estableciéndose además un criterio adecuado para asegurar un acabado suave en la superficie tratada en todo el rango de velocidades de trabajo. Se observó sin embargo que existe un valor de la velocidad por debajo del cual los surcos se vuelven mucho más profundos y los elementos producidos durante la ablación quedan atrapados dentro, obturándolo.

Por último, se estudió la dependencia del tamaño del surco con los parámetros de irradia-

ción, y se observó que su relación de aspecto fue ligeramente mayor en el acero inoxidable que en la aleación de titanio. La profundidad es la característica más sensible, y disminuye con la velocidad de barrido, mientras que el ancho permanece casi constante. Asimismo, la altura total, esto es, la medida desde el fondo del surco hasta el extremo de la rebaba, muestra una dependencia lineal con el cociente f/v , es decir, el número de pulsos por unidad de longitud.

Del análisis realizado se pueden extraer los parámetros de irradiación más adecuados para diseñar el procesado de biometales para implantes con una alta precisión, reproducibilidad y versatilidad de patrones superficiales.

6. Conclusiones

- En esta tesis se ha estudiado la viabilidad y optimización de los procesos de ablación mediante un láser pulsado de nanosegundo Nd:YVO₄ emitiendo a 355 nm. Los procesos implementados con un mismo sistema de procesado láser, simple, compacto, robusto y de baja potencia son directamente transferibles a distintos campos de trabajo del ámbito de la restauración y conservación y del ámbito industrial. La metodología de trabajo seguida fue similar en ambos casos, adaptándose a las características específicas de cada material y a los objetivos propuestos en cada situación.
- Se estudió la aplicabilidad del sistema láser para la limpieza de pátinas superficiales desarrolladas sobre rocas graníticas. Específicamente, se evaluó la eficacia de limpieza de cuatro colores diferentes de grafiti pintados sobre dos tipos de granito ornamental Rosa Porriño y Vilachán, a través de la búsqueda de los parámetros de irradiación apropiados considerando las propiedades de las pinturas y las características superficiales de las rocas, para asegurar un grado de remoción de la pintura satisfactorio evaluando los posibles daños en el sustrato pétreo.
- Los resultados indicaron que bajo idénticas condiciones de irradiación, la eficacia de remoción dependió de las características fisicoquímicas de la pintura. Así, aunque para el color plata existió remanencia de material en forma de película translúcida y partículas metálicas, no fue el caso para el resto de colores donde se alcanzó una limpieza satisfactoria; este comportamiento diferencial del color plata fue atribuido a un acoplamiento ineficiente láser-pintura debido a su alta reflectividad a la longitud de onda de trabajo.
- La eficacia láser en la eliminación de los cuatro colores fue similar para ambos granitos y no se encontraron indicios de que la composición de granito, su textura o el índice de porosidad abierta de la roca tuvieran influencia en el proceso de eliminación de grafiti. Sin embargo, el tipo predominante de fisuras y su distribución, influido por el tamaño de grano, determinan el grado de penetración de pintura en la piedra produciendo cambios globales, en algunos casos importantes, en el color medido. Estos cambios no se corresponden con la escasa presencia de restos de pintura en las superficies sino con restos de pintura que hay en las fisuras por debajo de la superficie donde el láser no es capaz alcanzar.
- A partir del rango de parámetros seguros y efectivos encontrados previamente, se determinaron las condiciones de irradiación que permitieron obtener una amplia superficie limpia con el mínimo de tiempo consumido. El análisis sistematizado de optimización de los parámetros de irradiación para limpieza de grafiti mostraron que el ancho de la línea ablacionada aumenta linealmente con el tamaño del haz y tasas crecientes de

repetición de pulso, mientras que su profundidad se mantiene constante a bajas tasas de repetición y en cambio a altas tasas la profundidad exhibe un máximo y luego vuelve a decaer. En esquemas multilíneas, la separación lateral queda definida por una relación de compromiso entre su reducción para alcanzar una remoción más efectiva pero sin aumentar significativamente el tiempo consumido. Esta optimización de parámetros es de gran interés desde un punto de vista práctico del procesamiento láser ya que permite maximizar la amplitud de la superficie tratada en un menor tiempo consumido.

- Se estudió la aplicabilidad del sistema láser para producir modificaciones topográficas sobre la superficie de biomateriales metálicos, ampliamente utilizados en dispositivos implantables como son el acero inoxidable 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V, mediante la exploración de la influencia de los parámetros de irradiación en el proceso de texturizado láser. El rango dimensional establecido de las estructuras superficiales a conseguir busca favorecer la respuesta tisular que promueva la oseointegración sobre el material.
- Se implementaron dos patrones geométricos superficiales: matriz de cráteres y surcos paralelos. En el caso de los cráteres, se consiguió una tasa de ablación similar para los dos biometales aunque se observan cambios en la geometría del cráter. En términos generales, se evidencia que los cráteres en el acero inoxidable son más estrechos y más profundos que los de la aleación de titanio. En el caso de los surcos, para una alta tasa de repetición y separación lateral de líneas fija se observó que la profundidad de los surcos es la característica más sensible a la variación de velocidad de barrido siendo proporcional a ésta, mientras que el ancho se mantuvo constante.
- Los resultados obtenidos permiten establecer un rango adecuado de parámetros de irradiación láser para texturizar la superficie de biomateriales metálicos. Este conocimiento puede ser transferible a los procesos de fabricación y manufactura de implantes con alta precisión, reproducibilidad y versatilidad de patrones superficiales.

7. Trabajos Futuros

Siguiendo la línea de estudio de los procesos de ablación generados con el sistema láser descrito en esta tesis, se está trabajando en la remoción de otro tipo de pátinas que afectan a los granitos, como costras antropogénicas de composición sulfatada producidas por la interacción del substrato rocoso con la contaminación atmosférica, analizando una vez más los posibles efectos secundarios sobre el substrato y en particular el daño producido sobre cada uno de los minerales constituyentes.

Asimismo, en el último año la inclusión de técnicas multiespectrales ha permitido implementar un sistema de evaluación no destructiva del grado de remoción de pátinas superficiales. Además, estas técnicas están siendo utilizadas para discriminar la naturaleza, biogénica ó antropogénica de la costra negra desarrollada en granitos mediante el análisis de ciertas bandas de los espectros obtenidos y mejorar el ajuste de los parámetros de irradiación para cada caso en concreto. Además con el objetivo a más largo plazo de conseguir la monitorización *in situ* de los procesos de limpieza de grafiti y demás pátinas sobre rocas graníticas.

En la aplicación de estructurados de biomateriales, se está caracterizando de forma más profunda la topografía resultante, ya que es requerimiento primordial para poder correlacionar las características de la superficie del biomaterial con los efectos inducidos sobre tejido biológico durante ensayos *in vivo/in vitro*. Se ha visto que además de las estructuras a escala micrométrica generadas con el sistema láser, en el caso de los surcos paralelos se puede observar el desarrollo estructuras más pequeñas revistiendo el interior de los surcos; estas estructuras secundarias, que aumentan aún más la rugosidad, podrían ser beneficiosas para los procesos de adhesión celular en la interfase del biometal, por lo que se ha iniciado su análisis.

De la misma forma, se han caracterizado los cambios fisicoquímicos inducidos por el tratamiento láser, ya que es otro aspecto relevante de la superficie del biometal. Para este fin se han utilizado técnicas de caracterización superficial como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para describir la composición y estado de oxidación de la superficie modificada y difracción de rayos X (XRD) para la descripción de los posibles cambios de la estructura cristalina de la superficie, que es uno de los parámetros determinante en la resistencia a la corrosión de los metales.

Complementariamente, se está trabajando en la evaluación biológica de los biometales estructurados con este sistema láser. Los ensayos *in vitro* utilizan células derivadas de hueso humano aisladas de hueso trabecular mediante cultivo en explante y están a cargo del Ciber de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN) perteneciente al Grupo de Bioingeniería Tisular y Terapia Celular (GBTTC-CHUAC) del Instituto de Investigación Bio-

médica de A Coruña (INIBIC) (Complejo Hospitalario Universitario de A Coruña (CHUAC), SERGAS, UDC). Los ensayos en curso estudian la viabilidad celular sobre superficie de ambos biometales y a su vez se analiza la influencia del tipo de aleación, el patrón superficial texturizado y la densidad del patrón (separación entre cráteres/surcos). Se ha encontrado diferencias significativas en la viabilidad celular en función del tratamiento láser. Estos resultados indicarían el potencial del tratamiento láser UV nanosegundo como una herramienta relevante para el microestructurado superficial de implantes metálicos y su influencia positiva en la respuesta celular. En un futuro próximo, se realizarán ensayos de adhesión celular, diferenciación celular mediante la determinación de proteínas específicas y descripción de la morfología celular mediante técnicas de microscopía electrónica e inmunofluorescencia para completar la descripción de la influencia de los biometales texturizados con láser en cultivos *in vitro*.

Por otra parte, la adquisición por parte del laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser de un láser de femtosegundos permitirá ampliar el rango de trabajo a los mecanismos de ablación ultrarápida, cada vez más demandados por la industria.

Bibliografía

- [1] D. W. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, 2011.
- [2] T. Rivas. *Mecanismos de alteración de las rocas graníticas utilizadas en la construcción de edificios antiguos de Galicia*. PhD thesis, Universidad de Santiago de Compostela, 1996.
- [3] P. Sanmartín, F. Cappitelli, and R. Mitchell. Current methods of graffiti removal: A review. *Construction and Building Materials*, 71(0):363–374, 2014.
- [4] S. Pozo. *Eficacia de métodos químicos, físicos y mecánicos en la limpieza de costras y grafitis en granitos*. PhD thesis, Universidad de Vigo, 2014.
- [5] S. Georgiou, V. Zafropulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari, and C. Fotakis. Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects. *Applied Surface Science*, 127–129(0):738–745, 1998.
- [6] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafropulos, S. Georgiou, and V. Tornari. *Lasers in the preservation of cultural heritage: Principles and applications*. CRC Press, 2007.
- [7] K. Liu and E. Garmire. Paint removal using lasers. *Applied Optics*, 34(21):4409–4415, 1995.
- [8] S. Chapman. Laser technology for graffiti removal. *Journal of Cultural Heritage*, 1:S75–S78, 2000.
- [9] A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gómez, O. Caballero, and R. Sastre. Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study. *Applied Surface Science*, 207(1):86–99, 2003.
- [10] C. Gómez, A. Costela, I. García-Moreno, and R. Sastre. Comparative study between IR and UV laser radiation applied to the removal of graffiti on urban buildings. *Applied Surface Science*, 252(8):2782–2793, 2006.
- [11] G. Daurelio, E. S. Andriani, A. Albanese, I. M. Catalano, G. Teseo, and D. Marano. Removal of graffiti paintings from the Mansion de Mattis site in Corato (Bari), Italy: Laser deveiling or complete cleaning? *Proceeding of SPIE*, 7131:713129–7, 2008.
- [12] G. Daurelio, I. M. Catalano, and P. Bassi. Laser paint removal on the outside walls of the Church Abbey Saint Adoeno in Bisceglie (BAT), Italy: a case study. *Proceedings of SPIE*, 7751:77511S–10, 2010.
- [13] P. Ortiz, V. Antúnez, R. Ortiz, J. M. Martín, M. A. Gómez, A. R. Hortal, and B. Martínez-Haya. Comparative study of pulsed laser cleaning applied to weathered marble surfaces. *Applied Surface Science*, 283(0):193–201, 2013.

- [14] J. Penide, F. Quintero, A. Riveiro, A. Sánchez-Castillo, R. Comesaña, J. del Val, F. Lusiños, and J. Pou. Removal of graffiti from quarry stone by high power diode laser. *Optics and Lasers in Engineering*, 51(4):364–370, 2013.
- [15] R. Crowninshield, A. Rosenberg, and S. Sporer. Changing demographics of patients with total joint replacement. *Clinical Orthopaedics & Related Research*, 443:266–272, 2006.
- [16] Datamonitoring Helth Care. <http://www.datamonitorhealthcare.com/>. Consulta: 05 de Enero de 2015.
- [17] S. Kurtz, K. Ong, E. Lau, F. Mowat, and M. Halpern. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the united states from 2005 to 2030. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 89(4):780–785, 2007.
- [18] J. B. Brunski. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2nd ed. Elsevier Academic Press, 2004.
- [19] K. Anselme. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, 21(7):667–681, 2000.
- [20] S. R. Frenkel, J. Simon, H. Alexander, M. Dennis, and J. L. Ricci. Osseointegration on metallic implant surfaces: effects of microgeometry and growth factor treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*, 63(6):706–713, 2002.
- [21] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons. *Biomaterials Science, Third Edition: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, 2012.
- [22] Q. Chen and G. A. Thouas. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87(0):1 – 57, 2015.
- [23] A. Wennerberg and T. Albrektsson. Effects of titanium surface topography on bone integration: A systematic review. *Clin. Oral Implant. Res.*, 20(SUPPL. 4):172–184, 2009.
- [24] K. Anselme and M. Bigerelle. On the relation between surface roughness of metallic substrates and adhesion of human primary bone cells. *Scanning*, 36(1):11–20, 2014.
- [25] R. A. Gittens, R. Olivares-Navarrete, Z. Schwartz, and B. D. Boyan. Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: Lessons for spine implants. *Acta Biomaterialia*, 10(8):3363–3371, 2014.
- [26] K. Anselme and M. Bigerelle. Role of materials surface topography on mammalian cell response. *International Materials Reviews*, 56(4):243–266, 2011. cited By 43.
- [27] A. Curtis and C. Wilkinson. Topographical control of cells. *Biomaterials*, 18(24):1573–1583, 1997.
- [28] A. Khakbaznejad, B. Chehroudi, and D. M. Brunette. Effects of titanium-coated micro-machined grooved substrata on orienting layers of osteoblast-like cells and collagen fibers in culture. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 70A(2):206–218, 2004.
- [29] W. O. Soboyejo, B. Nemetski, S. Allameh, N. Marcantonio, C. Mercer, and J. Ricci. Interactions between MC3T3-E1 cells and textured Ti6Al4V surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62(1):56–72, 2002.
- [30] M. S. Brown and C. B. Arnold. Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification. In *Laser Precision Microfabrication*, pages 91–120. Springer, 2010.
- [31] A. Y. Vorobyev and C. Guo. Femtosecond laser structuring of titanium implants. *Applied Surface Science*, 253(17):7272–7280, 2007.

- [32] E. Fadeeva, A. Deiwick, B. Chichkov, and S. Schlie-Wolter. Impact of laser-structured biomaterial interfaces on guided cell responses. *Interface Focus*, 4(1):20130048, 2013.
- [33] K. M. Ahmmed, C. Grambow, and A.-M. Kietzig. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining. *Micromachines*, 5(4):1219–1253, 2014.
- [34] M. R. H. Knowles, G. Rutterford, D. Karnakis, and A. Ferguson. Micro-machining of metals, ceramics and polymers using nanosecond lasers. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 33(1-2):95–102, 2007.
- [35] P. Schaaf, editor. *Laser Processing of Materials. Fundamentals, Applications and Developments*, volume 139 of *Springer Series in Materials Science*. Springer, 2010.
- [36] M. von Allmen and A. Blatter. *Laser-Beam Interactions with Materials. Physical Principles and Applications*, volume 2 of *Series: Springer Series in Materials Science*. Springer, 2nd edition, 1995.
- [37] W. W. Duley. *UV Lasers: effects and applications in materials science*. Cambridge University Press, 1996.
- [38] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Soviet Physics-JETP*, 39(2):375–377, 1974.
- [39] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, and A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2):109–115, 1996.
- [40] M. Stafe, A. Marcu, and N. Puscas. *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications.*, volume 53 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer, 2014.
- [41] E.G. Gamaly and A.V. Rode. Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations. *Progress in Quantum Electronics*, 37(5):215 – 323, 2013.
- [42] C. Körner, R. Mayerhofer, M. Hartmann, and H. W. Bergmann. Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation. *Applied Physics A*, 63(2):123–131, 1996.
- [43] N. M. Bulgakova and A. V. Bulgakov. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion. *Applied Physics A*, 73(2):199–208, 2001.
- [44] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, and I.N. Mihailescu. Influence of irradiation conditions on plasma evolution in laser-surface interaction. *Journal of Applied Physics*, 74(5):3071–3079, 1993.
- [45] B. Wu and Y. C. Shin. Modeling of nanosecond laser ablation with vapor plasma formation. *Journal of Applied Physics*, 99(8):084310, 2006.
- [46] N. Bityurin, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, and T. C. Chong. Models for laser ablation of polymers. *Chemical reviews*, 103(2):519–552, 2003.
- [47] P. E. Dyer. Excimer laser polymer ablation: twenty years on. *Applied Physics A*, 77(2):167–173, 2003.
- [48] F. Brygo, C. Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, and J. M. Weulersse. Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation. *Applied Surface Science*, 252(6):2131–2138, 2006.

- [49] L. V. Zhigilei and B. J. Garrison. Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. *Journal of Applied Physics*, 88(3):1281–1298, 2000.
- [50] F. C. Burns and S. R. Cain. The effect of pulse repetition rate on laser ablation of polyimide and polymethylmethacrylate-based polymers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(5):1349, 1996.
- [51] K. C. Yung, D. W. Zeng, and T. M. Yue. High repetition rate effect on the chemical characteristics and composition of Upilex-S polyimide ablated by a UV Nd:YAG laser. *Surface and Coatings Technology*, 160(1):1–6, 2002.
- [52] R. Srinivasan and B. Braren. Ablative photodecomposition of polymer films by pulsed far-ultraviolet (193 nm) laser radiation: Dependence of etch depth on experimental conditions. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22(10):2601–2609, 1984.
- [53] R. Srinivasan and B. Braren. Ultraviolet laser ablation of organic polymers. *Chemical Reviews*, 89(6):1303–1316, 1989.
- [54] T. Lippert. UV laser ablation of polymers: From structuring to thin film deposition. In Antonio Miotello and Paolo M. Ossi, editors, *Laser-Surface Interactions for New Materials Production*, volume 130 of *Springer Series in Materials Science*, pages 141–175. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [55] S. Georgiou. Laser cleaning methodologies of polymer substrates. In *Polymers and Light*, pages 1–50. Springer, 2004.
- [56] G. Bounos, A. Nevin, S. Georgiou, and C. Fotakis. Laser restoration of painted artworks. In *Laser Ablation and its Applications*, pages 549–577. Springer, 2007.
- [57] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, and E. Neske. The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films. *Applied Physics A*, 58(2):129–136, 1994.
- [58] A. Luft, U. Franz, L. Emsermann, and J. Kaspar. A study of thermal and mechanical effects on materials induced by pulsed laser drilling. *Applied Physics A*, 63(2):93–101, 1996.
- [59] R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, and R. Fortunier. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(21):3886–3888, 2002.
- [60] A. Semerok, B. Sallé, J.-F. Wagner, and G. Petite. Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation. *Laser and Particle Beams*, 20:67–72, 2002.
- [61] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of the Optical Society of America*, 14(10):2716–2722, 1997.
- [62] B. Sallé, C. Chaléard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, and A. Semerok. Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses. *Applied Surface Science*, 138–139(0):302–305, 1999.
- [63] A. Kurella and N. B. Dahotre. Review paper: Surface modification for bioimplants: The role of laser surface engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, 20(1):5–50, 2005.

- [64] J. Ion. *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*. Butterworth-Heinemann, 2005.
- [65] M. Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóh, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, and A. Fazekas. Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material. *Biomaterials*, 24(23):4197–4203, 2003.
- [66] D. S. Milovanović, S. M. Petrović, M. A. Shulepov, V. F. Tarasenko, B. B. Radak, S. S. Miljanić, and M. S. Trtica. Titanium alloy surface modification by excimer laser irradiation. *Optics & Laser Technology*, 54(0):419–427, 2013.
- [67] D.P. Adams, V.C. Hodges, D.A. Hirschfeld, M.A. Rodriguez, J.P. McDonald, and P.G. Kotula. Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304L: Oxide growth and effects on underlying metal. *Surface and Coatings Technology*, 222:1–8, 2013.
- [68] UNE–EN 60825-1:2008. Seguridad de los productos láser. parte 1: Clasificación de los equipos y requisitos.
- [69] J. Lamas Vigo. Desarrollo de un software en código abierto para la ayuda del mecanizado (corte y marcado) de materiales con láser. Trabajo fin de carrera. EPS, Universidade da Coruña. Dpto. de Ingeniería Industrial II. Recurso Electrónico, 2006.
- [70] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley-VCH, 2008.
- [71] A. Yáñez, J.C. Álvarez, A. J. López, G. Nicolás, J.A. Pérez, A. Ramil, and E. Saavedra. Modelling of temperature evolution on metals during laser hardening process. *Applied Surface Science*, 186(1–4):611–616, 2002.
- [72] J.M. Amado, M.J. Tobar, A. Ramil, and A. Yáñez. Application of the laplace transform dual reciprocity boundary element method in the modelling of laser heat treatments. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 29(2):126–135, 2005.
- [73] E. Saavedra, A. J. López, J. Lamas, M. P. Fiorucci, A. Ramil, and T. Rivas. Finite element model of granite ablation with UV laser. *Materials Science Forum*, 730–732:519–524, 2012.
- [74] A. Ramil, A. J. López, M. P. Mateo, C. Álvarez, and A. Yáñez. Colour changes in galician granitic stones induced by UV Nd:YAG laser irradiation. In M. Cattlejo, P. Moreno, M. Ouija, R. Radvan, and J. Ruiz, editors, *Laser in the Conservation of Artworks*, pages 199–202. CRC Press, 2008.
- [75] A. Ramil, J. Lamas, J.C. Álvarez, A.J. López, E. Saavedra, and A. Yáñez. Micromachining of glass by the third harmonic of nanosecond Nd:YVO₄ laser. *Applied Surface Science*, 255(10):5557–5560, 2009.
- [76] A. J. López, T. Rivas, J. Lamas, A. Ramil, and A. Yáñez. Optimisation of laser removal of biological crusts in granites. *Applied Physics A*, 100(3):733–739, 2010.
- [77] M. P. Fiorucci, J. Lamas, A. J. López, T. Rivas, and A. Ramil. Laser cleaning of graffiti in rosa porriño granite. *Proceedings of SPIE*, 8001:80014A–8, 2011.
- [78] A.J. López, J. Lamas, A. Ramil, A. Yáñez, T. Rivas, and J. Taboada. Optimization of laser cleaning parameters for the removal of biological black crusts in granites. In *Lasers in the Conservation of Artworks VIII - Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII, LACONA VIII*, pages 105–109, 2011.
- [79] S. Pozo, P. Barreiro, T. Rivas, P. González, and M. P. Fiorucci. Effectiveness and harmful effects of removal sulphated black crust from granite using Nd:YAG nanosecond pulsed laser. *Applied Surface Science*, 302(0):309–313, 2014.

- [80] E. Saavedra, A. J. López, M. P. Fiorucci, J. Lamas, A. Ramil, and T. Rivas. Laser cleaning of granitic stones: Modelling the heat-affected zone by means of a finite elements method. In Capucine Korenberg Naomi Luxford David Saunders, Matija StrliC and Karen Birkholzer, editors, *Lasers in the Conservation of Artworks IX*, pages 243–245. Archetype Publications Ltd, 2013.

Publicaciones

Artículo 1



Nd:YVO₄ laser removal of graffiti from granite. Influence of paint and rock properties on cleaning efficacy

T. Rivas^{a,*}, S. Pozo^a, M.P. Fiorucci^b, A.J. López^b, A. Ramil^b

^a Dpto. Ingeniería de los Recursos Naturales y Medio Ambiente. Universidad de Vigo, Lagoas-Marcosende s/n, 36310 Vigo, Spain

^b Centro de Investigaciones Tecnológicas (CIT), Universidade da Coruña, 15403 Ferrol, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2012

Received in revised form

20 September 2012

Accepted 21 September 2012

Available online 2 October 2012

Keywords:

Laser cleaning

Granite

Graffiti

Cultural heritage

Ablation threshold

ABSTRACT

This paper presents the cleaning efficiency results for four differently coloured graffiti paints applied to two types of granitic stone by Nd:YVO₄ laser at 355 nm. The paints were characterized in terms of mineralogy and chemistry using x-ray fluorescence, X-ray diffraction, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscope (SEM); paint absorbance in the ultraviolet–visible–infrared range (200–2000 nm) was also assessed. The studied granites had different mineralogy, texture and porosity properties. Cleaning efficiency was evaluated by polarized microscopy, SEM, FTIR spectroscopy and spectrophotometer colour measurements. The results indicate differences in the effectiveness of surface cleaning for the blue, red and black paints as opposed to the silver paint, mainly attributed to chemical composition. No evidence was found that the granite properties had a bearing on laser effectiveness, although the degree, type and spatial distribution of transgranular fissures in the stone affected the overall assessment of cleaning effectiveness. Polarized light microscopy observations and colour measurements showed that the intensity and distribution of fissures affect the depth of paint penetration, ultimately affecting the cleaning efficiency for both granites.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graffiti on monuments and historic buildings is not just an aesthetic problem; it also represents a threat to conservation efforts. Conventional methods for removing graffiti paint can have undesirable side effects as they are often difficult to control. They are typically based on the application of chemicals or mechanical abrasion, each method with its drawbacks: in the former, the possibility of chemical contamination with consequences for future conservation, and in the latter, the risk of removing the natural or artistic surface patina (see [1,2] and references therein).

These circumstances have resulted in the need for effective approaches to cleaning stone and removing graffiti that also preserve historical and artistic values. Laser cleaning is considered to be a well established alternative cleaning technique (see, e.g., [3,4]) in the cultural heritage field, with advantages as follows: there is no mechanical contact or abrasion, it allows precision removal of thin layers of material (contamination, paint, corrosion, etc.), the method is automated and self-controlled and the technique is environmentally friendly.

The use of laser to remove graffiti has been reported by several authors who mostly use different harmonics of the Nd:YAG laser (the 1604 nm, 532 nm and 355 nm wavelengths). In one study [5], the first and second harmonics (1064 nm and 532 nm, respectively) were used to remove graffiti from neolithic sandstone; however, paint removal was not uniform and a treatment based on organic solvents was necessary prior to use of the laser. Another study [6] compared the effectiveness of the second (532 nm) and third (355 nm) harmonics for removing different coloured spray paints from standard construction substrates (glass, steel, timber, marble and concrete); it was concluded that better results were obtained with the third harmonic, as it fully removed the pigment and polymer base of the paints without damaging the substrate, whereas the second harmonic left traces of the polymer base. Yet another study [7] compared the cleaning results obtained using laser radiation at 308 nm (XeCl excimer laser) and at 1064 nm (Nd:YAG laser), finding that the XeCl ultraviolet radiation fully removed the paint, whereas the infrared Nd:YAG removed the pigment but frequently left traces of the polymer base and also damaged the substrate. The same authors, in the case of the 1064 nm laser, also observed differences in ablation thresholds and absorbance for the same paint applied to different substrates, suggesting, as possible explanations, different surface absorbance rates or substrate–paint interactions. Other authors [4] have recently reported satisfactory results for graffiti removal using the second harmonic, but point to problems with metallic paints.

* Corresponding author. Tel.: +34 986 811922.
E-mail address: trivas@uvigo.es (T. Rivas).

Further studies [8] have described strategies for removing graffiti from limestone using the three Nd:YAG laser harmonics and both the N-mode and Q-switching mode, concluding that the results depend both on the nature of the graffiti and the lithotypes. The nature of the substrate was found to clearly influence cleaning efficacy. Two studies—one that evaluated the impact of the microstructure (roughness and porosity) and moisture content on graffiti removal from mortars using the Nd:YAG fundamental wavelength [9] and another that analysed the influence of rock microstructure on the removal of dark encrustations from marble [10] – highlighted the crucially important issue of adjusting laser exposure conditions to the microstructure characteristics of each stone type when considering which laser cleaning method to apply.

We present a study on the effectiveness of removing different colour graffiti from two different granites using the third harmonic (355 nm) of an Nd:YVO₄ laser with a high repetition rate. This kind of laser emits very low energy pulses (0.1 mJ) with a repetition rate that can be set in the kHz range; these features allow better control of the layer-by-layer ablation process and more uniform treatment over the whole surface than with the Nd: YAG laser.

Described in previous works [11–15] was the use of this kind of laser to remove different coating layers from granites, along with the associated problems. In the research described in this article we evaluated different responses to laser cleaning by different coloured spray paints and assessed whether the granite properties conditioned the cleaning process. Granite, which has been widely used in the construction of historical buildings and monuments in Spain, especially in the northwest, is a lithotype whose textural peculiarities condition its response to different kinds of conservation interventions [16–20]. For the purpose of the study we selected two internationally known commercial quality granites, Vilachán and Rosa Porriño, similar in terms of roughness but different in terms of porosity, grain size and mineralogy. To our knowledge, no studies exist that analyse laser cleaning of graffiti from different granites. To achieve our objectives, prior to cleaning, the paints and granites were characterized and the laser irradiation parameters for the ablation process were determined.

2. Materials and methods

2.1. Graffiti characterization

We selected four commercial colours – Montana Mtn® Classic brand [21] – identified by their RAL codes [22] as ultramarine blue (R-5002), devil red (R-3027), graphite black (R-9011) and silver chrome. These colours were recommended by cultural heritage professionals due to their different responses to conventional cleaning procedures. The paints were characterized using the following equipment:

- (1) An X-ray fluorescence spectrometer (Siemens SRS 3000), to determine the chemical composition of the major and trace elements. For this analysis, the paint was applied to nitrocellulose supports and measurement was made directly, with the results expressed as a percentage of the element (expressed as oxide) after subtraction of the signal from the nitrocellulose support.
- (2) A Fisons EA-1108 elemental analyser, to analyse the elemental composition (CHNS) of residue scraped from the paints applied to an aluminium support.
- (3) An X-ray diffractor (SIEMENS D-5000), to characterize mineralogical composition using the random powder (grazing incidence) method.
- (4) A Fourier transform infrared (FTIR) spectroscope (Thermo Nicolet® 6700), to characterize the functional groups for each

paint. The paints applied to aluminium supports were analysed (i.e., whole samples) and also the soluble fraction in universal organic solvent (acetone). The references provided in Socrates [23] were used to identify the functional groups.

- (5) A UV–vis/NIR spectrometer (PerkinElmer Lambda 900) with an integrating sphere (Spectralon® of 150 mm), to measure the diffuse reflectance of the paints in the range 200–2000 nm. Paint absorbance was calculated from diffuse reflectance as $ABSORBANCE = 1 - REFLECTANCE$. The technique was applied to dried paint on different surfaces (granite and metal).

2.2. Granite selection and paint application

Two commercial quality ornamental granites from quarries in northwest Spain were selected, called Vilachán and Rosa Porriño. Vilachán is a fine-grained panalotriomorphic heterogranular adamellite [24], composed of quartz (47%), potassium feldspar (10%), plagioclase (15%), biotite (7%), muscovite (18%) and zircon and other mineral accessories (3%). The grain sizes of the different minerals range between 2 mm and 0.3 mm. Open porosity (accessibility to water following [25]) is 2.82%. Rosa Porriño is a two-mica calc-alkaline coarse-grained granite with a panalotriomorphic heterogranular texture, composed of quartz (40%), potassium feldspar (27%), plagioclase (14%), biotite (8%), muscovite (2%) and chlorite and opaques as accessories (5%). Open porosity (following [25]) is 0.84%. Grain sizes range through 10 mm (potassium feldspar grains), 3.8–1.2 mm (quartz grains) and 2.0–0.3 mm (biotite grains).

Samples measuring 4 cm × 4 cm were prepared from 2 cm thick honed slabs of the two granites. Mean roughness measured with a Wyko NT1100 in PSI mode was 3.20 μm for Vilachán granite and 4.29 μm for Rosa Porriño granite. The samples were painted with the four colours. Painting was performed in two phases separated by an interval of 24 h. The graffiti was sprayed onto the stone for 3 s at an angle of 45° and from a distance of 30 cm. After painting, samples were left to air-dry in the laboratory during seven days.

In order to characterize the morphology, continuity, thickness and penetration depth of the paints, cross-sections of the granite surfaces painted with the four colours were viewed using petrographic microscopy (NIKON Eclipse LV100 POL) and scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-6700F) with energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) (Oxford Inca Energy 300 SEM).

2.3. Laser cleaning

Samples underwent laser irradiation with the aim of fully removing the spray paint while causing minimal damage to the stone surface. The laser used was an Nd:YVO₄ (Coherent AVIA Ultra 355–2000) at the 355 nm wavelength and with 25 ns pulse duration. The intensity profile at laser output was Gaussian TEM₀₀ and beam diameter at the 1/e² intensity level was about 2.2 mm. The pulse repetition rate could be selected from single-shot to 100 kHz with energy per pulse of around 0.1 mJ.

The beam impinged perpendicularly onto the target surface of the specimen placed on a motorized XYZ-translation stage (Newport ILS-CC), with a controller (Newport MM4006) to manage movement of the stage and to start/stop the laser using digital transistor–transistor logic output. The specimen surface was precisely positioned at the beam waist of the focused beam using the Z-direction stage. Customized software was used to program the controller in any arbitrary trajectory and to synchronize the laser with specimen displacement.

Homogeneous irradiation of the target within 10 mm × 10 mm was achieved by scanning the sample along a grid of linear trajectories. Owing to the number of parameters involved in laser treatments, decisions regarding the most suitable values for graffiti cleaning purposes were based on previous studies of granites

[11,13]. A number of exploratory experiments were carried out in which the processing parameters (frequency, fluence, scan speed and laser trajectories) were changed to optimize the removal of relatively large surface areas of spray paints. As a consequence of these preliminary tests, visually evaluated under an optical microscope, repetition frequency was set to $f = 10$ kHz and scanning speed was set to $v = 25$ mm s⁻¹ [15]. These conditions were tested with fluence values in the range 0.1–0.5 J/cm² while varying the beam diameter. Taking into account the preliminary cleaning test results, working threshold fluence was established at $F_{th} = 0.3$ J/cm². Scan speed v , frequency f and beam diameter D combined determined the percentage overlap pulse (Op), where overlap – the distance between two consecutive pulses in the same direction – is given by $Op = [1 - (v/f)/D] \times 100$ [26]. The fluence of 0.3 J/cm² corresponded to a laser beam diameter of $D = 280$ μm and thus to $Op = 99.1\%$. Finally, to ensure even coverage of the surface to be cleaned, the lateral distance between consecutive scans was fitted to 0.1 mm in both transversal X and Y directions. Laser cleaning was repeated as described, with no more than four perpendicular scans.

2.4. Ablation thresholds

The ablation thresholds for the different paints were identified by measuring the ablated volume for different energy-per-pulse values [27]. Crater topography was determined by means of confocal microscopy (Sensofar® PLμ 2300) with 10× magnification and 0.1 μm Z-scan resolution. Crater depth was calculated as the ratio between the ablated volume and the irradiated area (0.5 mm × 0.5 mm). Assuming that the irradiation absorption process in polymers is governed by Beer's law, for a given incident fluence F , the premise that all material to a depth of $F_{transmitted} > F_{threshold}$ is removed is valid. This dependence of etching depth Δz on incident laser fluence was $\Delta z = (1/\alpha_{eff}) \ln(F/F_{th})$, where α_{eff} is the effective absorption coefficient. Finally, threshold fluence F_{th} was found for an etching depth versus fluence plot in a semi-logarithmic scale by extrapolating the fitted line to zero ablated thickness. The inverse value of the slope of this plot was α_{eff} and this inverse gave us an estimate of the effective penetration depth δ_{eff} [28].

2.5. Cleaning effectiveness

Optic microscopy viewing of the cleaned surfaces provided an initial qualitative evaluation of laser efficacy in removing the graffiti from the granite surfaces. Cross-sections of the cleaned surfaces were also viewed using polarized microscopy and SEM–EDS in order to characterize paint removal efficiency and the effects of the laser on the granite-forming minerals. FTIR spectroscopy in attenuated total reflectance (ATR) mode was also used to evaluate the existence of traces of paint on the granite surfaces.

The cleaning efficiency and the impact of the laser on the original colour of the rocks were also assessed by means of colour spectrometry; this technique has been used in several studies [1,29,30] to evaluate the effectiveness of cleaning operations. Colour in the 4 cm × 4 cm samples used in our study was characterized using a Minolta CM-700d/600d spectrophotometer. A total of 15 random measurements were made for each surface before paint application and after laser cleaning. Colour was expressed in the CIE Lab and CIELCH colour spaces [31]. The measurements were made in specular component included (SCI) mode, for a spot diameter of 8 mm, using illuminant D65 at observer angle 10°. CIE Lab ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* and ΔH^* colour differences and global colour change ΔE_{ab} were calculated, taking the original colour of the stone as the reference value. Also evaluated were colour changes caused by the laser

in both kinds of granite left unpainted, with the laser applied in the same conditions as when removing the graffiti.

3. Results

3.1. Paint characterization

The only mineral phases identified by X-ray diffraction in the graffiti were rutile (TiO₂) in the red and blue paint and small traces of barite (BaSO₄), but only in the red paint. Both mineral phases are usually used as extenders and opacifiers in paints [32]. Only aluminium was detected in the silver chrome paint, while no crystalline phase was detected in the black paint. From the chemical point of view, all the paints were primarily organic (the percentage of carbon varied from 70.36% in the silver paint to 53.5% in the red paint). Chemically speaking, the silver paint was the least complex: in addition to carbon, only aluminium (19.43%) and, to a much lesser extent, iron and zinc were detected, thus corroborating the X-ray diffraction results and confirming aluminium as the main constituent of the inorganic fraction. Aluminium seems to be typically present in paint of this colour, irrespective of the brand, as is clear from other studies in which different colours were analysed [6,7]. In the red and blue paints, the second most representative element after carbon was titanium, corroborating the X-ray diffraction identification of titanium oxide. Sulphur was also detected in the red and black paints, although barite was only identified by diffraction in the red graffiti. Silicon was also present in significant quantities in the blue, black and red paints. Copper, whose oxides and salts are used as blue chromophores [32], was detected in the blue paint in amounts slightly higher than in the black and red paints. No element was detected in the red paint that could be associated with chromophores responsible for redness.

FTIR spectra obtained from direct measurement of paint samples (whole samples, Fig. 1, left) indicate that the red, blue and black paints were composed of alkyd and polyester resins or varnishes. The detected signals indicate the presence of C–H and ester functional groups. Effects at 2854 cm⁻¹ and 2925 cm⁻¹ corresponded to C–H asymmetric stretching vibrations of alkanes. From 1039 cm⁻¹ to 1730 cm⁻¹ there were a number of effects that suggested the existence of esters: those at 1729 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration C=O and those between 1300 and 1000 cm⁻¹ corresponding to COC group vibration stretching. The detection of a strong effect at 1265 cm⁻¹ and several profound effects around 1200–1100 cm⁻¹ indicated the possible presence of esters of unsaturated aliphatic fatty acids [23]. Also detected were effects attributable to the primary alcohol group (705–740 cm⁻¹) and a broad band around 3409 cm⁻¹ that potentially corresponded to the O–H stretching vibration of water. The three paints were similar, except in the range 510–705 nm. Detected along this band in the red paint was a shoulder that may be associated with the presence of TiO₂, corroborating the X-ray diffraction and X-ray fluorescence results. Fig. 1 (right), depicting the FTIR spectra of the acetone-soluble fraction of the paints, confirms the detection of titanium in the red paint, given the disappearance of the 510–710 cm⁻¹ band in the acetone-soluble fraction. The silver paint could only be studied by analysing the organic soluble fraction via FTIR spectroscopy, due to the high reflectance caused by this paint under infrared radiation. The spectrum obtained indicates that the functional groups C=O and C–O are far less represented in the silver than in the other three paints. The most intense effects were those for C–H asymmetric stretch vibrations of alkanes (Fig. 1, right), indicating a predominance of polyethylene-type polymers in this paint.

The absorbance spectrum for the four paints in the range 200–2000 nm is shown in Fig. 2. At 355 nm (the Nd:YVO₄ laser

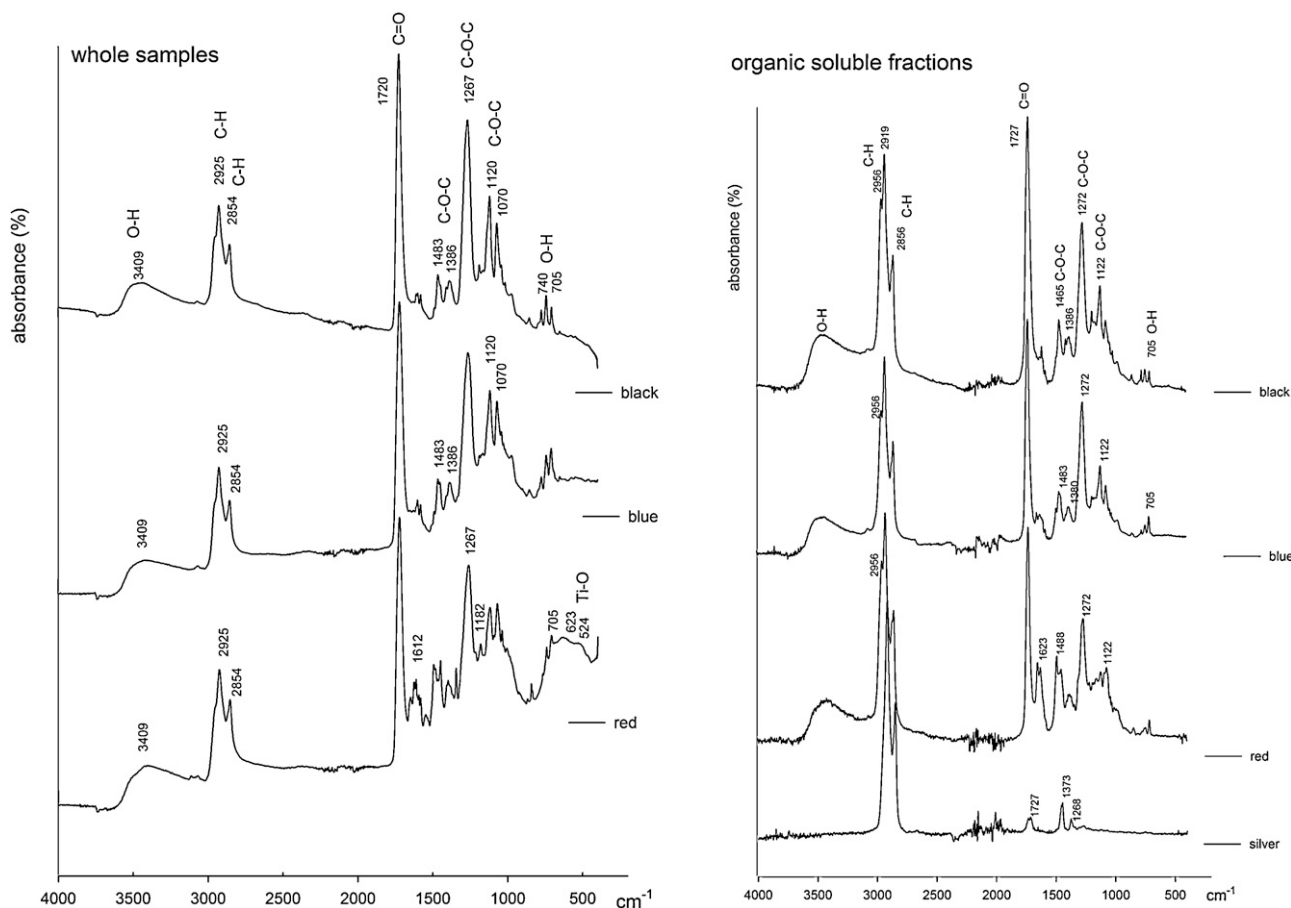


Fig. 1. Fourier transformed infrared (FTIR) spectra (absorbance) for the studied paints. Left: FTIR spectra of whole samples. Right: FTIR spectra of the organic soluble fraction of the studied paints.

wavelength used in this study), red, blue and black had similar absorbance values of around 90%. The black paint behaved as a good absorber in the entire range analysed, and absorbance for the red and blue paints increased towards the visible range, with

absorption bands at around 500–700 nm, and in the near ultraviolet part of the spectrum. The behaviour of the silver paint was markedly different, with much lower absorbance (around eight times less than the other paints). Note that at the fundamental wavelength of

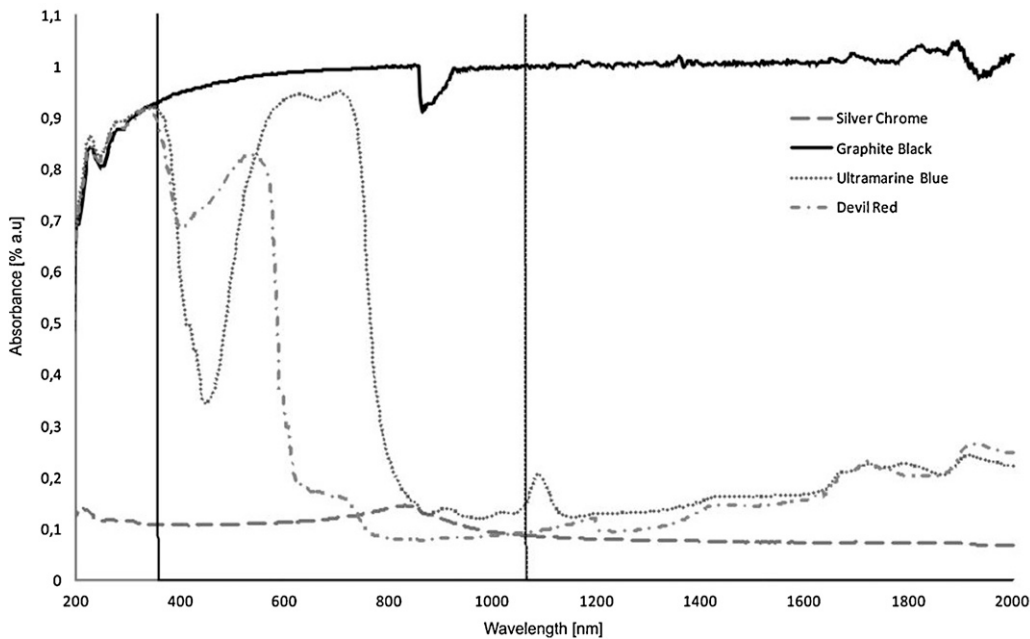


Fig. 2. Absorption spectrum of the studied graffiti paints in the range 200–2000 nm.

the Nd-based lasers (1064 nm), the absorbance values for red and blue decreased significantly, achieving, in the case of red, a very low value comparable to that for silver.

3.2. Ablation thresholds

The values of the fluence threshold F_{th} – the minimum laser fluence required to initiate ablation – was calculated from Beer's law as indicated earlier (Table 1). It can be observed that the ablation thresholds for the four paints, in the range 0.06–0.07 J/cm², are very similar. The F_w/F_{th} ratio, with $F_w = 0.3$ J/cm² as the fluence delivered by the laser, remained between 4.2 and 4.6. However, given the high reflectance of the silver paint (approximately eight times greater than that of the other paints in the 355 nm wavelength), the energy density available for the ablation process, $F_{available}$ would be a fraction of that delivered by the laser, $F_{available} = (1-R) \times F_w$, where R is the silver chrome reflectance [4]. Bearing this in mind, the threshold fluence value for this paint would be $F_{th, corrected} = 0.007$ J/cm². Hence, whereas the fluence threshold decreased by one order of magnitude, the F_w/F_{th} ratio remained unchanged at 4.63.

Table 1 also shows the values for the effective absorption coefficient α_{eff} and its inverse, the effective penetration depth δ_{eff} . No differences were found in the values for the effective absorption coefficients ranging between 0.012 μm^{-1} and 0.018 μm^{-1} , with effective penetration depths of 80 μm and 60 μm , respectively. It is important to remember that these absorption coefficients are estimated values, given that during laser–paint interaction in the irradiation process, the products of ablation may cause non-linear processes or screening that could render effective ablation different from calculated ablation [33].

3.3. Graffiti characterization

Observation of cross-sections of the graffiti-painted rock surfaces using petrographic microscopy and SEM revealed similar thicknesses for the four paints in both granites, with mean values of 54 $\mu\text{m} \pm 15$. SEM viewing of these sections corroborated the existence of different paint morphologies and compositions. The back-scattered electron (BSE) detector revealed the black paint to be a continuous, homogeneous and very low contrast film composed exclusively of carbon. In contrast, the composition of the red, blue and silver paints was mixed (Fig. 3a), with different sized grains (3–10 μm), high BSE contrast and high concentrations of titanium (red and blue paints), barium (red paint) and aluminium (silver paint). The granules were observed to be within a very low contrast matrix that was rich in carbon.

Petrographic microscopy revealed that the continuity of the layers for the four paints was similar in both granites; this was not the case, however, for paint penetration into the rock, which was greater in Vilachán than in Rosa Porriño granite. This was partly due to the greater open porosity of the Vilachán granite. However, penetration was more affected by the distribution and type of fissures than by open porosity. Paint can penetrate granites through the three types of fissures that characterize granitic stone [16,34], namely, transgranular, intergranular and intragranular (the latter mainly affecting mica and feldspar). The fine-grained Vilachán admitted greater penetration of the paints through its fissures; the paints penetrated to a depth of up to 200 μm at some points, depending on how the longer (transgranular) fissures and the minerals with intergranular fissures (Fig. 3c) were arranged with respect to the painted surface. Paint primarily penetrated the Rosa Porriño granite through transgranular and intergranular fissures. The frequency of fissures whose sub-perpendicular arrangement favoured penetration was much lower in Rosa Porriño than in Vilachán, due to the coarser grain size of the former; this explains why little paint penetration was observable in Rosa

Porriño (Fig. 3b). When paint did penetrate (although very infrequently observed), it could do so to a depth of up to 5 mm; this was because the intergranular fissures were longer as a consequence of the coarse grain size. In both granites, paint penetration was very similar for the four paints (red, blue, black and silver).

3.4. Cleaning efficacy

The first qualitative analysis of cleaning, via optic microscopy, revealed differences in results for the different colours and granites. Regarding the colours, the red, blue and black paints fell into one category and the silver paint belonged to a second category. Removal of the paint layer for the first group—under the conditions previously described was satisfactory. The same could not be said of the silver paint, as an acceptable level of cleanliness was not achieved for any of the granite samples. After cleaning, the silver-painted granite samples acquired an opaque film that notably modified the appearance of the stone; also observed were silver particles scattered over the surface.

A more detailed analysis via SEM–EDS detected paint remains on the surface of the granite. In the samples painted red, blue and black, these remains were minimal or even non-existent and only to be found in fissures below the surface, almost exclusively in Vilachán granite (Fig. 3d). In the red- and blue-painted samples, these residues were rich in titanium and barium. In the silver-painted samples, the paint residues were much more abundant (Fig. 3e), with the SEM–EDS detecting remains rich in aluminium.

In all the samples, low-contrast particles consisting exclusively of carbon were observed by SEM in BSE mode (Fig. 3f). There were few of these particles in the samples painted red, blue and black but they coated almost the entire treated surface in the silver-painted samples. The fact that the distribution coincided with the laser passes suggests that ablation was only possible in the zone subjected to the most intense beam (Fig. 3e).

The SEM also revealed that the laser treatment could alter the granite minerals, causing biotite grains to merge (Fig. 3d) and, in some cases, causing quartz crystals to fracture (as previously reported for the same granites subject to the same kind of laser treatment [13,15]).

Efficacy in removing paint from the surface of the rock samples was evaluated using FTIR spectroscopy. Fig. 4 shows the most representative spectra for samples of both rocks, unpainted and painted/laser-cleaned. The areas where FTIR spectra were collected corresponded to apparently clean areas under optical microscopy.

Detected in the spectra of the unpainted rocks were the characteristic effects of the silicates, which appeared mainly in the 590–730 cm^{-1} , 1180–860 cm^{-1} and 1100–900 cm^{-1} regions [23].

After cleaning the blue and red from both granites, only the peak characteristics of silicates were detectable. FTIR spectroscopy indicated the absence of traces of these paints on the surfaces and, hence, their satisfactory removal by laser.

However, detected in the samples painted black and silver—in addition to the effects of silicates—were effects attributable to organic functional groups present in the paint spectra (Fig. 1). These effects were C–H stretching asymmetrical C–H vibrations of alkanes detected at 2925–2856 cm^{-1} and, less intensely, shoulders at 1400 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} . The intensity of these effects was slightly higher for the samples painted silver.

Note that after cleaning the stone samples painted black and silver, an effect appeared at around 3700 cm^{-1} that was absent in both the unpainted and painted rocks. A band at this frequency is usually attributed to O–H groups in coordination with metals [23] and could perhaps indicate that the hydration of the iron oxyhydroxides (which in these rocks usually cover the fissures) was modified by the laser.

Table 1
Fluence threshold (F_{th}), relationship between transmitted F and threshold F (F_w/F_{th}), effective absorption coefficient (α_{eff}) and effective penetration depth (δ_{eff}) for the spray paints.

Spray paint	F_{th} [J/cm ²]	F_w/F_{th}	α_{eff} [1/ μ m]	δ_{eff} [μ m]
Graphite black	0.07 ± 0.01	4.2 ± 0.2	0.012 ± 0.003	80 ± 20
Ultramarine blue	0.067 ± 0.008	4.5 ± 0.2	0.014 ± 0.003	70 ± 20
Devil red	0.06 ± 0.01	4.6 ± 0.2	0.018 ± 0.006	60 ± 20
Chrome silver	0.07 ± 0.03	4.5 ± 0.6	0.014 ± 0.006	70 ± 30
Chrome silver corrected ^a	0.007 ± 0.003	4.63 ± 0.06	0.014 ± 0.006	70 ± 30

^a Values corrected according to the reflectance of the silver paint.

Table 2 shows the colorimetric differences and global colour change (ΔE_{ab}) after cleaning both rocks. For all the cases except blue-painted Rosa Porriño, the colour change mainly affected the L coordinate. Likewise, the chroma (ΔC_{ab}) decreased in all the cases except in black-painted Rosa Porriño. In general terms, therefore, it can be concluded that, after cleaning, the rocks darken in colour and

become greyish in tone (Fig. 5). Only in the case of black-painted Rosa Porriño did the colour appear to intensify slightly, with the observed increase in the chroma (ΔC_{ab}). With respect to the a^* coordinate after cleaning the red, an increase (enhanced reddish hues) was observed in Vilachán, while the opposite occurred in Rosa Porriño (reduced reddish hues).

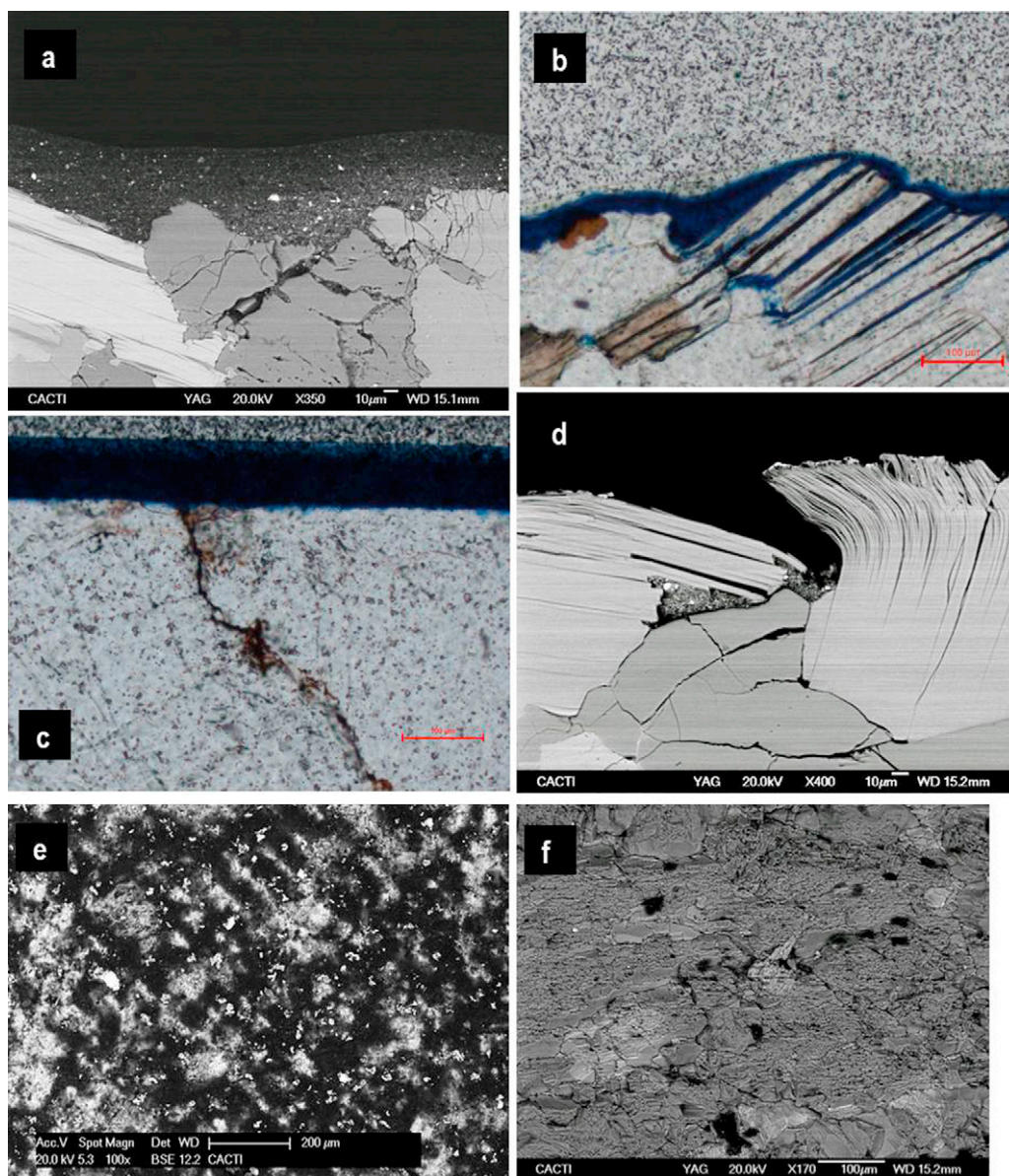


Fig. 3. (a) Perpendicular section of red-painted Vilachán (back-scattered electron image), showing high-contrast TiO₂ granules. (b) and (c) Petrographic microscopy micrographs of cross sections of blue-painted Vilachán (parallel nicol) (b) and red-painted Rosa Porriño (c). Scale bar: 100 μ m. (d) Perpendicular section of red-painted Vilachán surface after laser cleaning, with paint remnants between biotite and quartz grains composed of carbon and TiO₂ granules. Note the molten biotite surface. (e) Silver-painted Rosa Porriño surface after laser cleaning. (f) Blue-painted Vilachán surface after laser cleaning. Note dark carbon remnants scattered over the surface. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

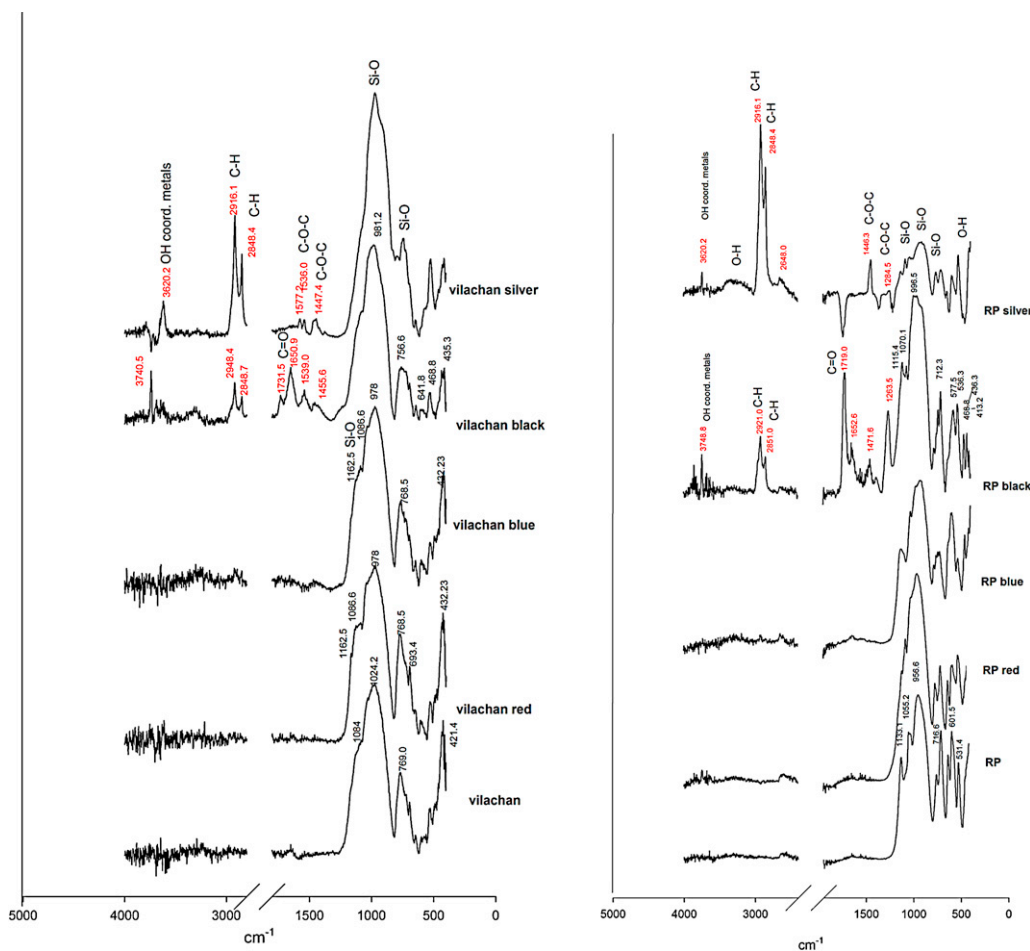


Fig. 4. Fourier transform infrared (FTIR) spectra (absorbance) for Vilachán (left) and Rosa Porriño (RP, right) granites. Shown for each granite are spectra for the unpainted stone samples (Vilachan, RP) and for the painted (Vilachan/RP silver, black, blue, red) stone samples after laser cleaning. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Colour change tendencies after cleaning the paint from both rocks were quite similar. However, the intensity of the colour changes was much higher in Vilachán, with very high global colour changes values (ΔE_{ab}) of above 10 for all four colours; only red-painted Rosa Porriño samples achieved this value (Table 2).

Note that the colour changes were very different for unpainted rocks undergoing laser, as evidenced by the corresponding values in Table 2. In Rosa Porriño granite, L^* , a^* , and b^* colorimetric differences and chroma variation (ΔC_{ab}) showed very low values and an opposite sign to those for the painted surface. The overall colour change for this rock, accordingly, was also very low. In Vilachán, the

variation in L^* was significantly lower than for the painted surfaces and the a^* coordinate had the opposite sign to that for the painted surface. As in the case of Rosa Porriño, overall colour change in unpainted Vilachan was very low and did not exceed 4.

4. Discussion

The results point to different paint responses to treatment with Nd:YVO₄ operating at a wavelength of 355 nm. Two scenarios can be defined, one referring to the red, blue and black paints and the other to the silver paint.

Table 2

Colorimetric differences (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC_{ab} , ΔH) and global colour changes (ΔE_{ab}) determined after laser cleaning of painted and unpainted Rosa Porriño and Vilachán granites.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC_{ab}	ΔH	ΔE_{ab}
Rosa porriño						
Devil red	-11.912	-0.222	-0.301	-0.390	-0.888	11.918
Ultramarine blue	-1.548	-2.114	-0.708	-1.430	14.428	2.714
Graphite black	-5.882	-1.130	1.937	1.365	10.886	6.295
Silver chrome	-8.679	-1.583	-0.655	-1.234	8.422	8.847
Unpainted granite	1.962	0.169	0.226	0.310	0.922	1.982
Vilachán						
Devil red	-12.06	0.37	-1.99	-1.85	-6.59	12.23
Ultramarine blue	-14.01	-0.97	-3.18	-3.30	3.23	14.40
Graphite black	-10.62	-0.03	-1.99	-1.95	-3.21	10.81
Silver chrome	-12.7	0.25	-1.52	-1.43	-4.53	12.80
Unpainted granite	-0.32	-0.13	-3.84	-3.77	-7.80	3.86

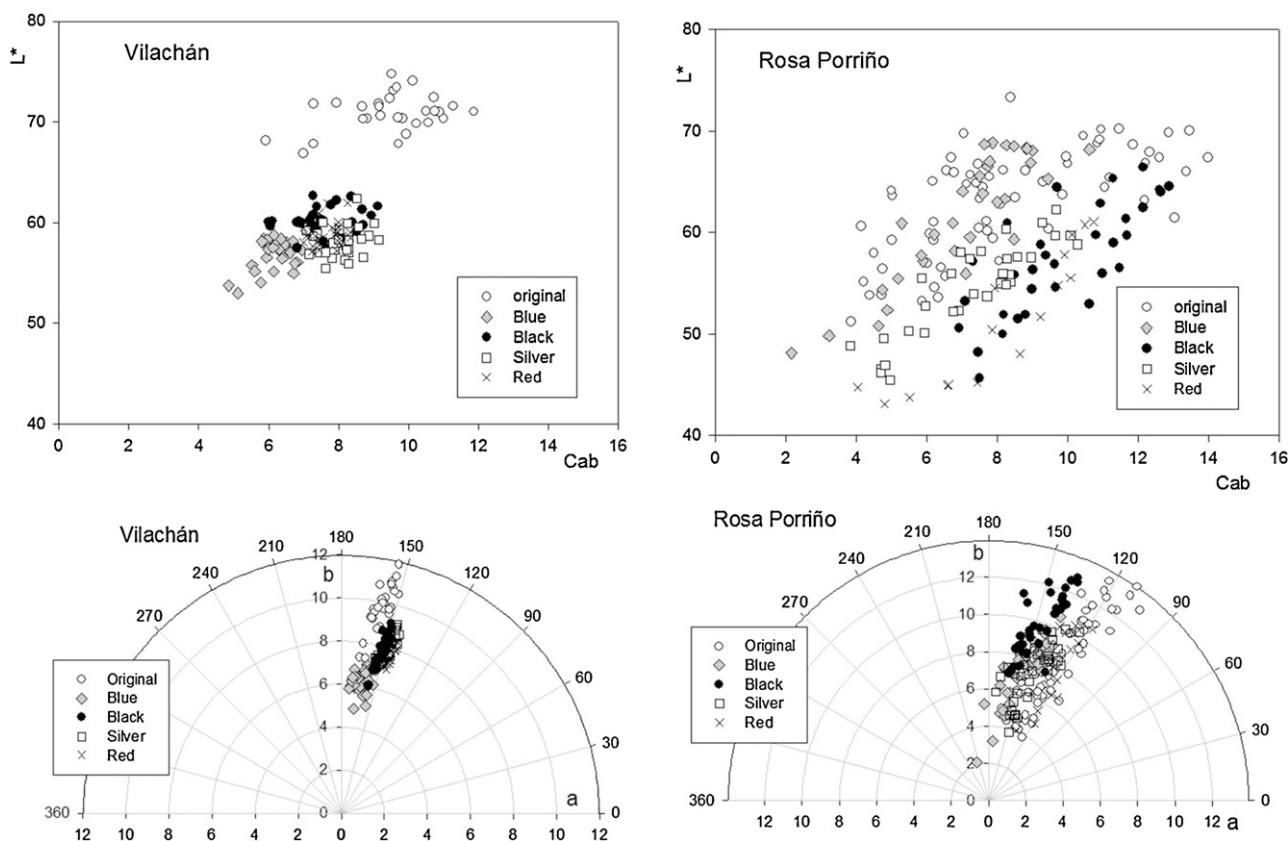


Fig. 5. L^* – C_{ab} graph (above) and a^* – b^* polar graph (below) representing original colour data for the Vilachán (left) and Rosa Porriño (right) granites and colour data after cleaning of the red, black, blue and silver graffiti paints. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The methods used to evaluate cleaning efficacy indicate that less silver paint was removed than any other paint. Given the irradiation parameters used, in fact, it was not possible to completely remove the silver paint, as a translucent film remained that was visible to the naked eye. The other three colours were completely removed. SEM–EDS analysis did detect occasional remnants for all the paints other than the silver paint, but only in inaccessible recesses of the surface of the stone. The translucent film visible to the naked eye in the case of the silver paint was the result of carbon traces coating the surface and of aluminium particles distributed over the surface.

In the same vein, FTIR spectroscopy confirmed complete removal of the red and blue paint layers from the surface of the stones. For the silver paint, FTIR – coinciding with the SEM and optical microscopy observations – indicated abundant organic remains. For the black paint, light microscopy indicated cleaning to be optimal, whereas FTIR spectrometry indicated the existence of traces of some of the organic functional groups characteristic of the paint. It should be noted that cleanliness assessment of the black paint under optical microscopy was difficult due to the fact that small traces of black paint can be easily confused with mineral components in granite (biotite and opaque inclusions). The FTIR-detected effects attributable to paint residues could also correspond to solid remains re-deposited after ablation (as suggested by other authors, e.g., [35]), since for the black (and red and blue) paint, no traces were observed in fissures under optical microscopy.

As mentioned previously, for black- and silver-painted specimens, FTIR spectroscopy revealed a possible change in the degree of hydration of the iron oxides and oxyhydroxides that tend to cover fissures. A more-in-depth investigation of the possible effects of overexposure to laser for these mineral phases would therefore be useful.

The Beer model results provided insights into the mechanisms brought into play in the paint ablation process, which, in theory, were the same for all the four colours analysed here, given the fluence threshold (F_{th}) and effective absorption coefficient (α_{eff}) values obtained. This situation is not entirely consistent with observations regarding the cleaned silver samples, for which paint removal results were not entirely satisfactory. The results obtained by different analytical techniques suggest that the different behaviours of the silver paint are due to its composition rich in metallic aluminium. These Al-rich particles would be responsible for the high reflectivity in the 355 nm wavelength [36], which, in turn, would produce a significant reduction in the laser energy available for the ablation process. But even taking this fact into account and applying the necessary Beer law corrections, it was observed that the absorption coefficients (α_{eff}) remained unchanged. Hence, the ablation rate for this paint was comparable to those for the other colours. The fact that F_{th} decreased by one order of magnitude, from 0.07 J/cm² to 0.007 J/cm², suggests that an ablation mechanism may prevail in this case that was different from that for the other colours. Further studies are needed, however, to corroborate this statement. The red, blue and black colours, with the same polymer base (alkyd and polyester) even if with different extenders, were removed to a very satisfactory degree: these three colours had high absorbance (approximately 90%) in the 355 nm wavelength and yielded similar fluence threshold and effective absorption coefficient values.

As regards the influence of the granites on laser efficacy in removing the graffiti, optical microscopy revealed clean surfaces for the red-, blue- and black-painted specimens and unclean surfaces for the silver-painted specimens. It can be concluded that laser effectiveness in removing paint was similar for both rocks

and that it was the nature of the paints that determined the degree of removal. FTIR spectroscopy indicated that the intensities of some of the silver paint (1700 cm^{-1}) and black paint (1410 cm^{-1}) effects on the cleaned surfaces were not reduced in the same way in both rocks. This could indicate the existence of a possible paint–substrate interaction, as has been suggested by other authors in regard to graffiti removal by means of 1064 nm Nd:YAG laser [7]. However, noteworthy is the fact that the two paints for which remains were found were the same for both rocks, i.e., the black and silver paints. This fact would support the hypothesis that the extent of paint removal is independent of the particular characteristics of the studied granites.

Nevertheless, the colour data suggest that rock properties did affect the ultimate post-cleaning appearance. Microscopic techniques indicated very satisfactory removal (no remains identified on the surface) of the black, blue and red graffiti in both rocks; FTIR spectroscopy also indicated maximum efficiency in terms of the removal of the blue and red paints. However, after cleaning the four colours, ΔE_{ab} was very high in the Vilachán granite (values above 10 in all four cases); in the Rosa Porriño granite, ΔE_{ab} was very high only for the red paint, with values for the remaining colors well below those observed for Vilachán. These high ΔE_{ab} values can be considered as evidence of the existence of paint traces in deeper rock levels that were not accessible to the laser beam. This was evident in the case of the red paint in Vilachán granite: changes in the a^* coordinate (which indicated enhanced reddish hues) suggest that a shade of graffiti colour remained in the rock after cleaning, even when optical microscopy revealed no traces of paint on the cleaned surface. Also, the greater variations in the L^* coordinate after cleaning the four paints from Vilachán granite in comparison with the slight variation in this coordinate after the irradiation of unpainted granite is undoubtedly further evidence of the presence of paint remnants under the surfaces. In Vilachán, given its smaller grain size and higher porosity, there was more access points so graffiti paint penetration was much more frequent. Rosa Porriño, on the other hand, had lower open porosity and the main fissure type was transgranular and spatially much less frequent; these features favoured lower paint penetration and, therefore, the lesser influence of the paint penetration rate on stone colour after graffiti removal. Other authors [9] have suggested that the porosity of the material has a bearing on laser cleaning results, given that it determines the depth of paint penetration. Porosity therefore affects not so much surface removal as the overall assessment of the cleaning intervention.

The finding that supports these observations is the colour change produced in irradiated unpainted specimens (Table 2): the colorimetric differences have opposite signs to (or are smaller than) those obtained for painted specimens and ΔE_{ab} values lie between 2 and 4. These values are similar to those obtained by other authors using the first harmonic of an Nd:YAG laser on the same kind of rock (Rosa Porriño) without any patina or crust [37,38]. In regard to the studied paints, there is substantial evidence that the high ΔE_{ab} values obtained after laser cleaning were due to the presence of paint at depths beyond the laser's reach. The evidence is as follows: (1) ΔE_{ab} values in the unpainted rock subjected to laser were much lower; (2) there were no traces of paint on the surface; and (3) perpendicular cross-sectional observations of painted rock specimens revealed paint penetration to depths of up to $200\text{ }\mu\text{m}$ in Vilachán granite.

5. Conclusions

We evaluated the efficacy of an Nd:YVO₄ laser operating at a wavelength of 355 nm in removing four differently coloured graffiti paints from Vilachán and Rosa Porriño granites, with the ultimate

aim of determining the impact, if any, of paint type and granite surface characteristics on the cleaning results.

For identical stone irradiation conditions, we found that effectiveness in removing graffiti depended on the colour: red, blue and black paints were removed satisfactorily but silver paint remained in the form of a translucent film, with the aluminium-rich composition making the silver paint highly reflective. This reflectivity substantially reduced the useful energy available to the laser for ablation, thereby conditioning the paint removal process and laser cleaning results.

Laser efficacy in removing the four colours was similar for both granites and there was no indication that granite composition, texture or open porosity rate had a bearing on the surface graffiti removal process. The degree of roughness, considered by other authors to greatly influence the cleaning process, was similar for both the studied granites. We found that the predominant fissure type and distribution (much influenced by grain size) determined the degree of paint penetration in the stone. The resulting changes in hue produced global colour changes in the stones (in some cases very high) that did not correspond to the presence of traces of paint on the surfaces.

Colorimetric change measurements as a method for evaluating the effectiveness of laser paint removal should be cautiously used, especially for rocks with fissural porosity like the granites, because colour are very influenced by the amount of paint remaining below the surface.

Acknowledgements

This research was funded by the Ministerio de Ciencia, Spanish Government under Project CTM2010-19584. S. Pozo's work is supported by the University of Vigo through a PHD grant. X-ray diffraction, XRF, SEM and FTIR analyses were performed in the Centro de Apoyo Científico y Tecnológico of the University of Vigo. Ailish M J Maher provided assistance with the English in a version of this manuscript.

References

- [1] P. Gaspar, C. Hubbard, D. McPhail, A. Cummings, A topographical assessment and comparison of conservation cleaning treatments, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 294–302.
- [2] A. Moropoulou, S. Kefalonitou, Efficiency and counter effects of cleaning treatment on limestone surfaces—investigation on the Corfu Venetian Fortress, *Building and Environment* 37 (2002) 1181–1191.
- [3] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafropoulos, S. Georgiou, V. Tornari, *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage. Principles and Applications*, Taylor & Francis, London, 2007.
- [4] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascalchi, I. Osticioli, A. Mencaglia, Laser cleaning in the conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers, *Applied Physics A* 106 (2) (2012) 419–446.
- [5] S. Chapman, Laser technology for graffiti removal, *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) S75–S78.
- [6] A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Caballero, R. Sastre, Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study, *Applied Surface Science* 207 (2003) 86–99.
- [7] C. Gómez, A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, Comparative study between IR and UV laser radiation applied to the removal of graffiti on urban buildings, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2782–2793.
- [8] G. Daurelio, A bronze age pre-historic dolmen: laser cleaning techniques of paintings and graffiti (The Bisceglie Dolmen case study), in: *Proceedings LACONA 5th, International Conference on Laser in Conservation of Artwork*, 2003, pp. 199–205.
- [9] P. Sanjeevan, A. Klemm, P. Klemm, Removal of graffiti from the mortar by using Q-switched Nd:YAG laser, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8543–8553.
- [10] C. Rodríguez-Navarro, A. Rodríguez-Navarro, K. Elert, E. Sebastian, Role of marble microstructure in near-infrared laser-induced damage during laser cleaning, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 3350–3358.
- [11] J. Lamas, A.J. López, A. Ramil, B. Prieto, T. Rivas, Monitoring the laser cleaning process of ornamental granites by means of digital image analysis, in: *Proceeding Lasers in the Conservation of Artworks LACONA 8th*, 2010, pp. 99–103.

- [12] E. Urones-Garrote, A.J. López, A. Ramil, L.C. Otero-Díaz, Microstructural study of the origin of color in Rosa Porriño granite and laser cleaning effects, *Journal of Applied Physics A* 104 (2011) 95–101.
- [13] A.J. López, T. Rivas, J. Lamas, A. Ramil, A. Yáñez, Optimisation of laser removal of biological crusts in granites, *Journal of Applied Physics A* 100 (3) (2010) 733–739.
- [14] A.J. López, T. Rivas, M.P. Fiorucci, S. Pozo, J. Lamas, A. Ramil, Evaluation of the effectiveness of UV laser for the removal of graffiti from ornamental granite, in: *Proc. Lasers in the Conservation of Artworks LACONA 9th*, 2011.
- [15] M.P. Fiorucci, J. Lamas, A.J. Lopez, T. Rivas, A. Ramil, Laser cleaning of graffiti in Rosa Porriño granite, in: *Proc. SPIE 8001, International Conference on Applications of Optics and Photonics*, 80014A, 2011, <http://dx.doi.org/10.1117/12.892158>.
- [16] M. Mosquera, T. Rivas, B. Prieto, B. Silva, Capillary rise in granitic rocks: interpretation of kinetics on the basis of pore structure, *Journal of Colloid and Interface Science* 222 (2000) 41–45.
- [17] T. Rivas, E. Alvarez, M.J. Mosquera, L. Alejano, J. Taboada, Crystallization modifiers applied in granite desalination: the role of the stone pore structure, *Construction and Building Materials* 24 (5) (2010) 766–776.
- [18] C. Cardell, T. Rivas, M.J. Mosquera, B. Prieto, J.M. Birginie, B. Silva, A. Moropoulou, R. Van Grieken, Patterns of damage in igneous and sedimentary rocks under conditions simulating sea-salt weathering, *Earth Surface Processes and Landforms* 28 (2003) 1–14.
- [19] M.J. Mosquera, B. Rivas, B. Prieto, B. Silva, Microstructural changes in granitic rocks due to consolidation treatments; their effects on moisture transport, in: *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice, 2000, pp. 601–607.
- [20] T. Rivas, B. Prieto, B. Silva, Permeability to water vapour in granitic rocks. Application to the study of deleterious effects on conservation treatments, *Building and Environment* 36 (2000) 239–246.
- [21] Montana Colours®, <http://www.montanacolors.com/productos.php?id=1>
- [22] RAL Colours, <http://www.ral-farben.de>
- [23] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, third edition, John Wiley and Sons, 2001.
- [24] IGME-Mapa Geológico de España E 1:50000, Hoja 261 Tui, Segunda Edición, Servicio de Publicaciones, Ministerio de Industria y Energía, 1981.
- [25] RILEM Recommendations provisoires, Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres, Test n. II.1 Open Porosity, Commission 25 PEM, Protection et Erosion des Monuments, 1980.
- [26] I. Saklakoglu, K. Sefika, Investigation of micro-milling process parameters for surface roughness and milling depth, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 54 (5) (2011) 567–578.
- [27] F. Brygo, Ch Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J.M. Weulersse, Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation, *Applied Surface Science* 252 (6) (2006) 2131–2138.
- [28] G. Bounos, A. Nevin, S. Georgiou, C. Fotakis, Laser restoration of painted artworks: fundamentals, modelling and advances, in: *Laser Ablation and its Applications*; Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin/Heidelberg, 2007, pp. 549–577, ISBN: 978-0-387-30452-6.
- [29] S. Klein, F. Fekrsanati, J. Hildenhagen, F. Dickmann, H. Uphoff, Y. Marakis, V. Zafiropoulos, Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths, *Applied Surface Science* 171 (2001) 242–251.
- [30] P. Pouli, C. Fotakis, B. Hermosin, C. Saiz-Jimenez, C. Domingo, M. Oujjad, M. Castillejo, The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies, *Spectrochimica Acta A* 71 (2008) 932–945.
- [31] CIE S014-4/E:2007, Colorimetry Part 4: CIE 1976 L*A*b* Colour Space, Commission Internationale de l'éclairage, CIE Central Bureau, Vienna, 2007.
- [32] A. Abel, Pigments for paints, in: R. Lambourne, T.A. Strivens (Eds.), *Paints in Surface Coatings: Theory and Practice*, Woodhead Publishing, Cambridge, 1999.
- [33] D. Riedel, M.C. Castex, Effective absorption coefficient measurements in PMMA and PTFE by clean ablation process with a coherent VUV source at 125 nm, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (4) (1999) 375–380.
- [34] J. Ordaz, R.M. Esbert, L.M. Suárez del Río, Análisis del sistema poroso en materiales graníticos, *Boletín geológico y minero*, T. XCIV-III, 1983, pp. 236–243.
- [35] R. Srinivasan, B. Braren, Ultraviolet laser ablation of organic polymers, *Chemical Reviews* 89 (1989) 1303–1316.
- [36] Fundamentals, Techniques and Design, in: M. Bass (Ed.), *Handbook of optics*, Vol. 1, second edition, McGraw-Hill, Orlando, 1995.
- [37] C.M. Grossi, F.J. Alonso, R.M. Esbert, A. Rojo, Effect of laser cleaning on granite, *Color Research and Application* 32 (2) (2007) 152–159.
- [38] R.M. Esbert, C.M. Grossi, A. Rojo, F.J. Alonso, M. Montoto, J. Ordaz, M.C. Pérez de Andrés, C. Escudero, M. Barrera, E. Sebastián, C. Rodríguez-Navarro, K. Elert, Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements, *Journal of Cultural Heritage* 4 (1) (2003) 50s–55s.

Artículo 2



Optimization of graffiti removal on natural stone by means of high repetition rate UV laser

M.P. Fiorucci^{a,b}, A.J. López^{a,*}, A. Ramil^a, S. Pozo^b, T. Rivas^{b,1}

^a Centro de Investigaciones Tecnológicas, Universidade da Coruña, 15403 Ferrol, Spain

^b Dpto. Enxeñaría dos Recursos Naturais e Medio Ambiente, E.T.S.E. Minas, Universidade de Vigo, 36200 Vigo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 23 October 2012

Keywords:

UV laser
Ablation
Graffiti
High repetition rate
Optimization

ABSTRACT

The use of laser for graffiti removal is a promising alternative to conventional cleaning methods, though irradiation parameters must be carefully selected in order to achieve the effective cleaning without damaging the substrate, especially when referring to natural stone. From a practical point of view, once a safe working window is selected, it is necessary to determine the irradiation conditions to remove large paint areas, with minimal time consumption. The aim of this paper is to present a systematic procedure to select the optimum parameters for graffiti removal by means of the 3rd harmonic of a high repetition rate nanosecond Nd:YVO₄ laser. Ablation thresholds of four spray paint colors were determined and the effect of pulse repetition frequency, beam diameter and line scan separation was analyzed, obtaining a set of values which optimize the ablation process.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graffiti is a major, increasing danger to architectural heritage materials. Apart from aesthetic aspects, interactions of graffiti with substrate, as well as cleaning procedures, threaten the conservation of built heritage. Nowadays, laser is a well-established cleaning tool in the field of cultural heritage [1,2]. In this sense, laser cleaning does not require the addition of abrasive materials or the use of chemical agents; it is a minimum invasive technique owing to the absence of mechanical contact with the target object and provides a high degree of control, selectivity and precision to the cleaning process. It must be kept in mind that these advantages strongly depend on the adequate selection of the irradiation parameters for each specific problem.

It has been investigated the use of laser to remove graffiti as an alternative to more conventional methods [3], even though extensive applications are still missing [4,5]. Experimental tests concerning a comparative between the different harmonics of Nd:YAG laser and other sources (XeCl excimer laser) have been reported [6,7], other authors have analyzed the influence of the substrate characteristics in the effectiveness of cleaning [8].

The laser ablation process depends on several laser parameters (wavelength, fluence, pulse repetition frequency and pulse duration) and material properties. In the previously mentioned studies, the laser emits pulses at low repetition frequency and the threshold fluence term (i.e., the critical energy density value which must interact with the material to ablate it) is the parameter considered. However, during pulsed laser cleaning, the ablation craters must overlap each other to achieve the line structure which allows the removal of large areas of paint. In order to attain an even cleaning treatment, high repetition rate lasers can be used. Some authors reported that mechanisms involved in the polymer ablation are different depending on whether the laser operates at low or high pulse repetition rate [9]. In the latter case, knowing the fluence threshold is not enough, but also the accumulative effect due to the pulse repetition frequency and the scanning movement of the laser beam onto the target surface [10–12]. In this sense, other authors have studied the ablation rate decrease in multiple-pulse laser ablation application, both in UV and IR regime, which imposes severe restrictions on the scanning speed; physical mechanisms proposed allow the laser parameters to be optimized, to improve the ablation process [13].

In previous works, we have studied the capability of a 355 nm Nd:YVO₄ laser source, at high pulse repetition frequency (10 kHz) to remove biological crusts and graffiti from granitic stones [14–16]. In these studies we have mainly focused on the harmful effects caused by overexposure of the stone substrate to laser irradiation in order to establish safe process windows for laser removal of specific paints or crusts and also to compare them with other conventional graffiti cleaning methods [17]. Once the safe range

* Corresponding author. Tel.: +34 981 337400; fax: +34 981 337410.

E-mail addresses: m.p.fiorucci@udc.es (M.P. Fiorucci), ana.xesus.lopez@udc.es (A.J. López), alberto.ramil@udc.es (A. Ramil), ipozo@uvigo.es (S. Pozo), trivas@uvigo.es (T. Rivas).

¹ Fax: +34 986 811924.

has been established, it is of great interest, from a practical point of view, to determine the irradiation conditions which allow us to attain an even cleaning of a large surface with minimal time consumption.

The aim of this paper is to present a systematic procedure for the analysis of the different irradiation parameters in order to optimize the cleaning process, i.e. removing a greater amount of paint in a shorter time.

2. Materials and methods

2.1. Samples description and characterization

The spray paints used in this work correspond to trademark Mtn® classic [18], the colors selected were ultramarine blue (RAL code R-5002) [19], devil red (R-3027), graphite black (R-9011) and silver chrome which were suggested by professionals in the field of cultural heritage who found different responses to conventional cleaning treatments.

Composition of the graffiti paints was previously characterized by different analytical techniques [15]; the main component of these sprays is a polymeric base (alkyl resin or polyolefin) with different charges or fillers. It is important to highlight the case of silver chrome paint which contains a significant amount of aluminium particles, which give it a metallic lustre. Details of the particular paint formulations are proprietary of the manufacturer and not available.

Samples were prepared by spraying the paint uniformly onto the surface of polished granite slabs. The thickness of the coating was $\sim 250 \mu\text{m}$, high enough to prevent possible effects of the substrate characteristics in the ablation measurements. Painted samples were dried at open air for several weeks. After being dried, diffuse reflectance of the painted surface was determined by means of a UV/Vis/NIR Spectrometer (PerkinElmer Lambda 900) equipped with an integrating sphere (Spectralon® of 150 mm). Fig. 1 depicts the reflectance spectra of the four paints, black, red, blue and silver in the range of 200–2000 nm. As it can be noticed from the plot, silver paint displays a high reflectance, around 90%, throughout the wavelength range, probably due to the metallic Al content. Conversely, the black paint presents low reflectance, $\sim 10\%$ in this spectral range. At the wavelength of 355 nm, diffuse reflectance of black, red and blue colors is similar ($\sim 10\%$). It is noticeable that at 1064 nm, fundamental wavelength of the Nd-based lasers and the

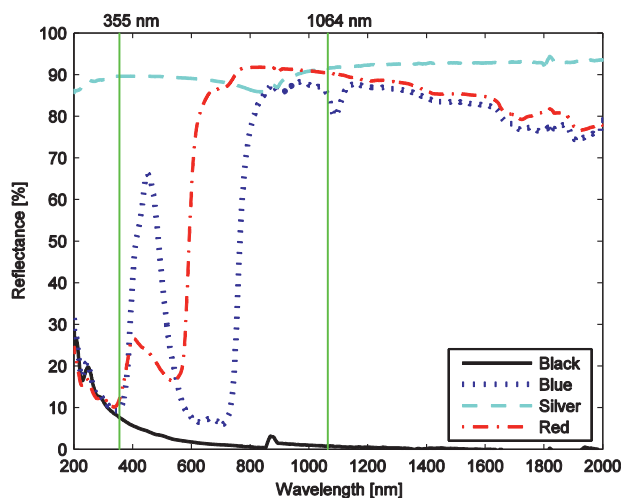


Fig. 1. Reflectance spectra of the spray graffiti paints in the range 200–2000 nm. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article).

most commonly used for cleaning in the field of cultural heritage [2], the reflectance of red paint is very high, close to the value of silver paint.

2.2. Laser irradiation

The laser used was a Nd:YVO₄ (Coherent AVIA Ultra 355–2000) at the wavelength of 355 nm and pulse duration 25 ns. The intensity profile at the laser output was near-Gaussian ($M2 < 1.3$) and the beam diameter at $1/e^2$ intensity level was ~ 2.2 mm. The pulse repetition rate can be selected from single-shot to 100 kHz with energy per pulse around 0.1 mJ. A convex lens with focal length of 150 mm was used in order to improve the focalization, producing as a result a diameter of $70 \mu\text{m}$ at the beam waist.

Samples were set on a 3D translation stage Newport ILS-CC. Newport MM4006 controller was used for the movement of the stages and to start/stop the laser by using a digital TTL output. The beam impinges perpendicularly onto the target surface which was precisely positioned using the z-direction stage. All the processing experiments were performed in ambient air and off-line control of the ablation process was accomplished by optical microscopy (Nikon Eclipse L150) and digital image processing software.

Topography of the ablated areas was obtained by means of Confocal Microscopy PLμ 2300 Sensofar® at a $10\times$ magnification and $0.1 \mu\text{m}$ resolution z-scan. Customized software was developed to analyze the profiles.

3. Results and discussion

3.1. Ablation thresholds

Determination of the ablation thresholds of the graffiti paints was performed through the Beer's law for the absorption of radiation in polymers, so the etching depth Δz at a given fluence F is $\Delta z = 1/\alpha_{\text{eff}} \ln(F/F_{\text{th}})$, the effective absorption coefficient of the paint is α_{eff} and the threshold fluence is F_{th} .

Taking into account our previous experience on graffiti removal [14–16], the etching data was obtained at a pulse repetition rate $f = 10$ kHz and by scanning the beam at a speed of $v = 25 \text{ mm s}^{-1}$ to produce a crater in the paint surface of $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$. Different values of fluence were obtained by varying the pulse energy at fixed beam diameter, $D = 1$ mm. The crater depth Δz was calculated as the ratio of ablated volume and irradiated area [10]. Fig. 2 depicts the etching curves in the range 0.01 – 1 J/cm^2 and Beer's law fits. Extrapolation to zero ablated thickness gives the fluence threshold F_{th} and the effective absorption coefficient α_{eff} can be obtained through the slope [20].

Table 1 summarizes the values of F_{th} and α_{eff} . It can be noticed that fluence thresholds are in the range 0.065 – 0.072 J/cm^2 , which is one order of magnitude lower than values reported for ablation of acrylic paints with a low pulse repetition rate UV laser [6,7]. This result is in accordance with that of other authors which have reported that high repetition rate ablation diminishes the threshold fluence, so it allows the increase of the ablation efficiency [10]. Due to the high reflectance of silver paint, the fluence available for

Table 1
Threshold ablation (F_{th}) and effective absorption coefficient (α_{eff}) for spray paintings.

Spray painting	F_{th} [J/cm^2]	α_{eff} [$1/\mu\text{m}$]
Graphite black	0.072 ± 0.010	0.012 ± 0.003
Ultramarine blue	0.067 ± 0.008	0.014 ± 0.003
Devil red	0.065 ± 0.010	0.018 ± 0.006
Chrome silver	0.067 ± 0.030	0.014 ± 0.006
Chrome silver corrected ^a	0.0067 ± 0.0030	–

^a Corrected value in function of silver reflectance.

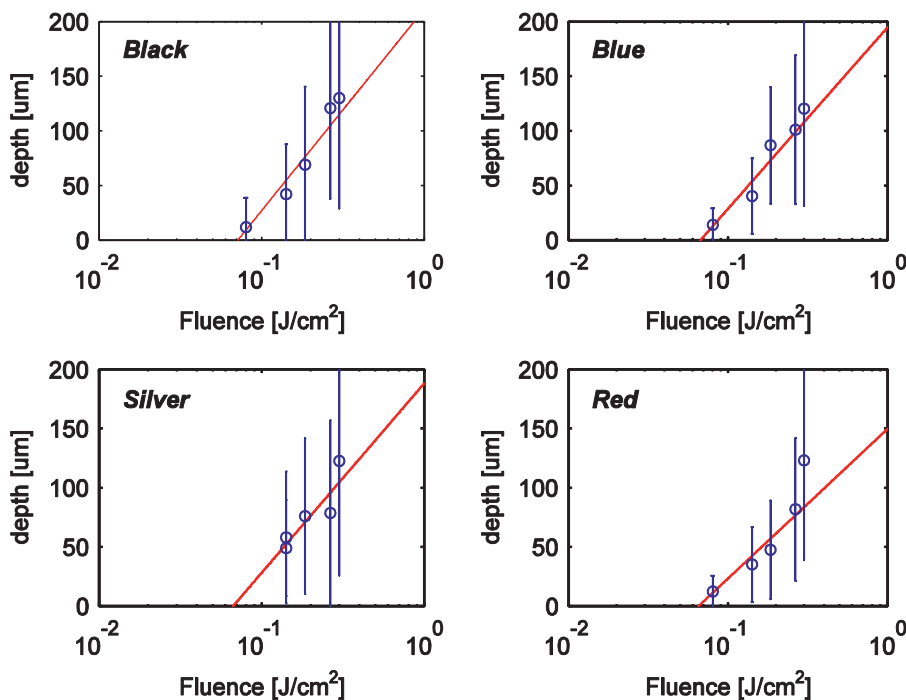


Fig. 2. Etching curves of the different paint colors by Beer's Law fit.

ablation, $F_{available}$, can be assumed as $F_{available} = (1 - R) \cdot F$, being R the reflectance of the paint [2] and thus a corrected value for fluence threshold of silver paint would be $F_{th\ corrected} = 0.0067\text{ J/cm}^2$, which is 10 times lower than the value above, while the ratio F/F_{th} remains constant. With regards to the effective absorption coefficients α_{eff} , they are in the range $0.012\text{--}0.018\ \mu\text{m}^{-1}$, which result in an effective penetration depth, $\delta_{eff} = 1/\alpha_{eff}$ between $60\ \mu\text{m}$ and $80\ \mu\text{m}$.

Owing to the fact both values of fluence threshold and absorption coefficient at 355 nm are close for the four paints, we only consider one of the paintings for the optimization analysis that follows. We have selected the red color because of its high reflectance at 1064 nm, which limits the efficiency of ablation with IR laser sources and increases the interest of UV sources to remove this paint.

3.2. Dependence of ablation thresholds on the speed of scan

Influence of the scanning speed, v , on the fluence threshold F_{th} was also analyzed in the range $5\text{--}25\ \text{mm s}^{-1}$. The range was selected

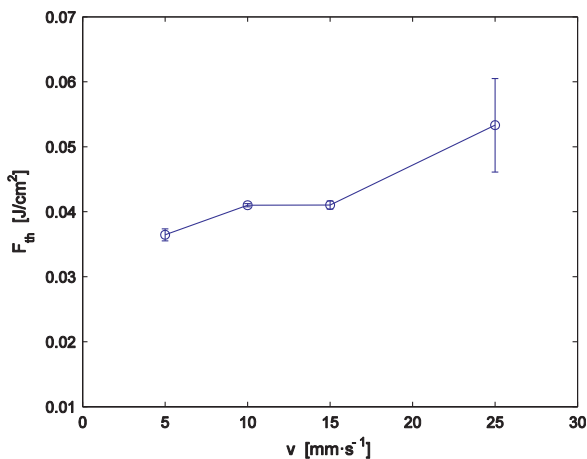


Fig. 3. Fluence threshold F_{th} vs. speed of scan v for the red paint.

taking into account that at low speeds, $v < 5\ \text{mm s}^{-1}$, the pulse overlap is high and therefore, there is a risk of overheating; at values above $25\ \text{mm s}^{-1}$ it increases the error in positioning the sample. Fig. 3 depicts the fluence threshold F_{th} versus speed of scan for the red paint. There is an increase of the fluence threshold with v , although it is very small, therefore, one can conclude that the best option to reduce time consumption, without losing accuracy in positioning, is the highest value of speed i.e. $v = 25\ \text{mm s}^{-1}$.

3.3. Effect of the pulse repetition rate and beam diameter

In order to investigate the effect of pulse repetition rate and beam diameter on the volume of ablated paint, first we have focused on the etching caused by scanning the laser along a single line. During laser ablation, the craters overlap each other to achieve the line structure which is depicted in Fig. 4, which corresponds to the topographic image of a groove, obtained at

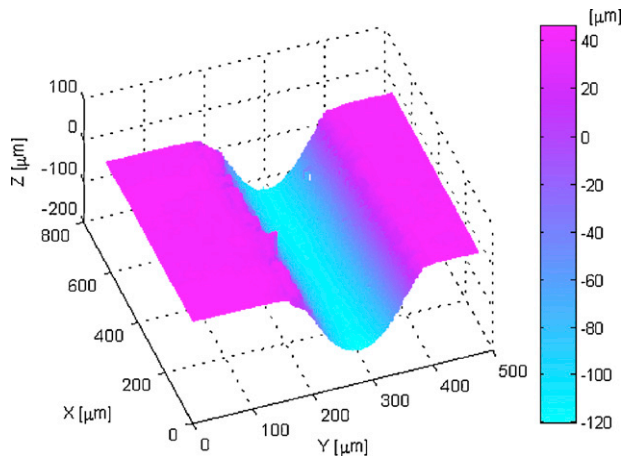


Fig. 4. Topographic image of a single line paint-etching at $v = 25\ \text{mm s}^{-1}$, $f = 10\ \text{kHz}$ and $D = 172\ \mu\text{m}$.

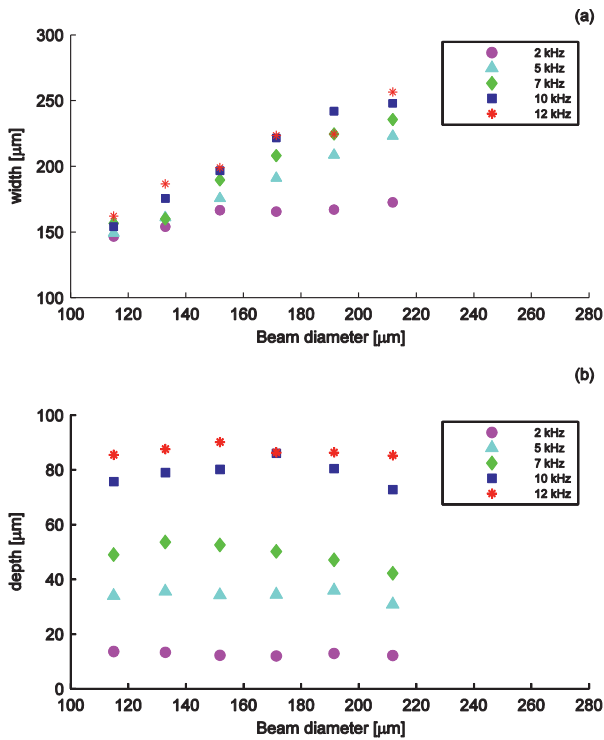


Fig. 5. Sizes of the etching grooves versus beam diameter, at different repetition frequency: (a) width and (b) depth.

pulse frequency $f = 10$ kHz, spot diameter $D = 172 \mu\text{m}$ and scanning speed $v = 25 \text{ mm s}^{-1}$.

Sizes of the grooves, i.e. width (X-axis) and depth (Z-axis) versus beam diameter, at different frequencies in the range 2–12 kHz, are depicted in Fig. 5. As expected, at fixed f , the etched width (Fig. 5a) increases proportionally to the beam diameter; moreover, the width also increases with the pulse frequency f . With regards to the etching depth (Fig. 5b) at low repetition rate, $f = 2$ kHz and $f = 5$ kHz, the values obtained remain constant as the diameter grows. However, at higher frequency the depth increases to a maximum and then it decreases. Notice that, although the depths achieved for 10 kHz and 12 kHz are very close, the latter increases the risk of undesirable thermal effects, which became evident by the large amount of charred material visible around the crater.

With regards to the effect of beam diameter, the data represented in Fig. 6, which corresponds to the cross section area in a single line at $f = 10$ kHz, must be considered. The plot exhibits a maximum which corresponds to the value of beam diameter which maximizes the volume of paint ablated, in this case, $D = 170 \mu\text{m}$.

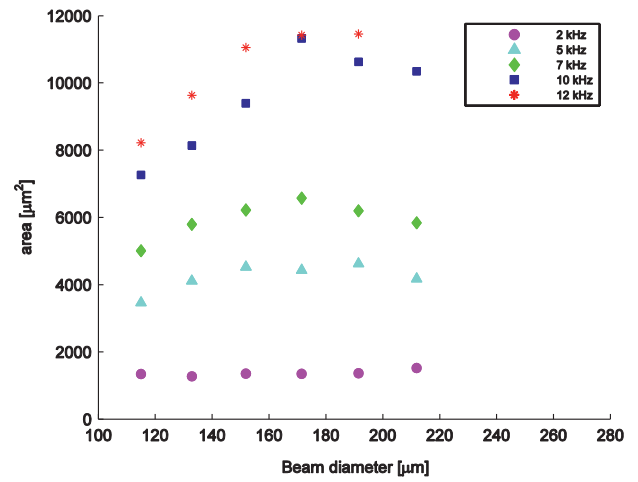


Fig. 6. Cross section area of a single line as a function of the beam diameter.

Consequently, from the above analysis of single line ablation, it can be concluded that an appropriate set of irradiation parameters to maximize the paint removal is $v = 25 \text{ mm s}^{-1}$, $f = 10$ kHz and beam diameter $D = 170 \mu\text{m}$.

3.4. Effect of the line spacing in the ablated volume

In order to remove larger paint areas, the laser beam can be scanned along adjacent lines. The topography of the etched zone depends on the line spacing, pitch, as can be seen in Fig. 7, for three different pitches: $80 \mu\text{m}$, $120 \mu\text{m}$ and $150 \mu\text{m}$. The bottom of the crater becomes more corrugated or wavy and the average crater depth decreases by increasing the pitch as it is shown in Fig. 8, where the minimum, mean and maximum depth values are plotted. This result suggests that to achieve a more effective paint removal, the line spacing should be reduced. However, from a practical point of view, the optimum value comes from a compromise between etched depth and time consumption for cleaning the surface.

In order to evaluate this compromise, it was considered the cross section area of an etched volume in a multiline scheme (Fig. 9a). This area was referred to the number of lines employed to generate the crater and then plotted as a function of the pitch (Fig. 9b). The graph depicts a maximum at the line spacing which maximizes the volume of paint removed which, in this case corresponds to $112 \mu\text{m}$. The etching depth obtained at this value is around $120 \mu\text{m}$, which is higher than the depth of a single line, $86 \mu\text{m}$, obtained under the same irradiation parameters (see Fig. 5b). Therefore, the overlapping of the laser energy distribution profiles enhances the depth of the ablated zone in this multiple line ablation scheme.

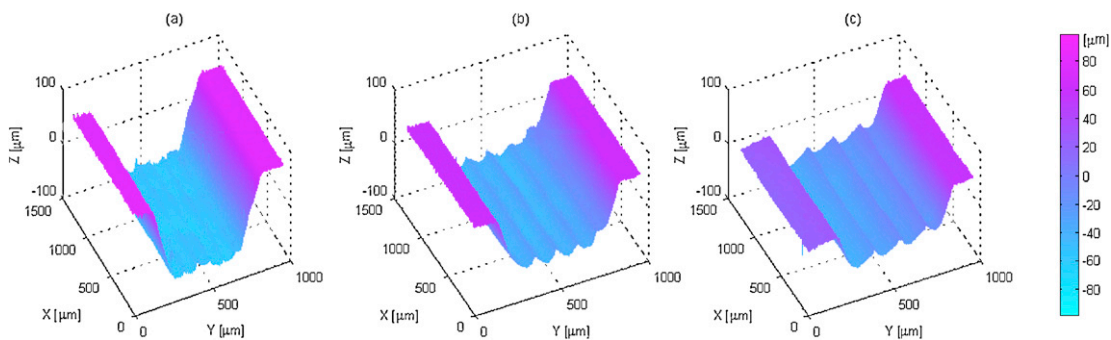


Fig. 7. Profiles of ablated zone created by multiple lines with different line spacing: (a) $80 \mu\text{m}$; (b) $120 \mu\text{m}$; (c) $150 \mu\text{m}$.

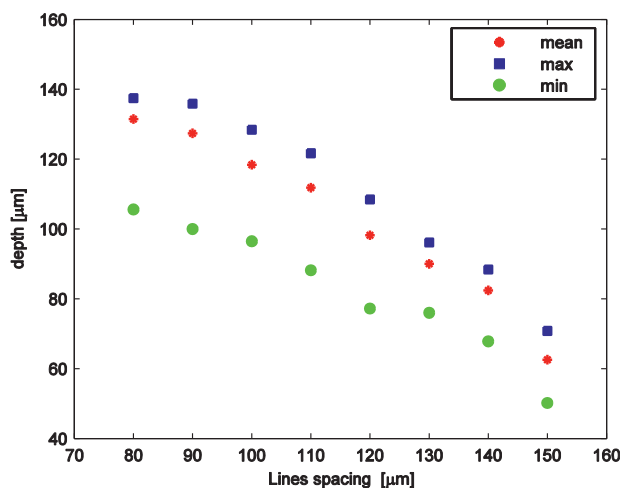


Fig. 8. Minimum, mean and maximum depth values as a function of the line spacing.

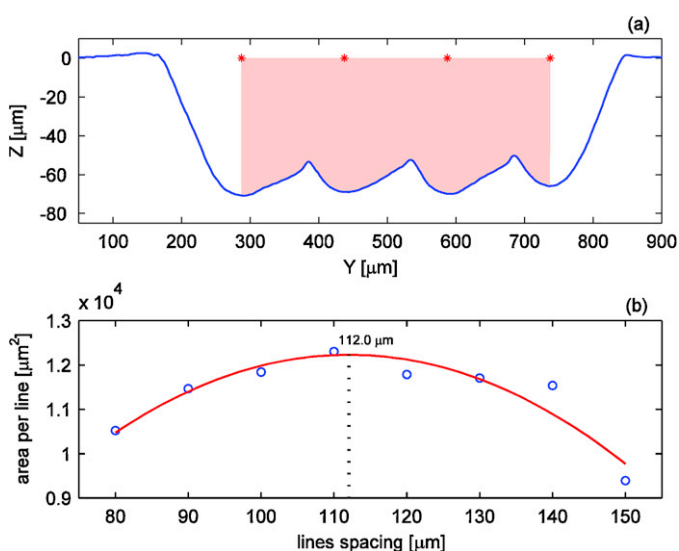


Fig. 9. (a) Cross section area in multiple line scheme; asterisks (*) define the area for the analysis. This example corresponds to 4 lines with 150 μm of line spacing. (b) Cross section area per line as a function of the line spacing.

4. Conclusions

In this work, it was developed a systematic procedure to select the optimum irradiation parameters in order to remove large areas of graffiti paint, with minimal time consumption, by means of the 3rd harmonic of a high repetition rate nanosecond Nd:YVO₄ laser. Four spray paint colors were considered: black, blue, red and silver. The measured reflectance of the paints at 355 nm was low for black, blue and red (~10%) and, conversely, very high for silver (~90%); then the laser treatment is expected to be less efficient for the latter.

Both fluence thresholds and effective absorption coefficients of the paint ablation processes were determined and lead to very similar values in all the colors. Furthermore, it has been observed an increase of the fluence threshold with the speed of scan, although it is very small.

The analysis of the effects of pulse rate and beam diameter in the size of the ablated region shows that the etched width increases with both magnitudes. With regards to the depth, it remains constant as the diameter grows at low pulse rate (2–5 kHz); however,

at higher frequency, it experiments an increase to a maximum and then it decreases.

When a single-line scheme is considered for paint ablation, the cross section area of the etched volume increases with f in the range 2–12 kHz, although a slight difference is noticed between 10 and 12 kHz. Furthermore, the cross section presents a maximum which corresponds to the optimum value for the laser beam diameter. In the case of a multiline scheme, the spacing between adjacent lines should be reduced to achieve more efficient paint removal; however, the optimum value comes from a compromise between etched depth and time consumption.

Acknowledgement

This work was partially supported by research project CTM2010-19584.

References

- [1] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafropoulos, S. Georgiou, V. Tornari, Lasers in the reservation of cultural heritage, in: Principles and Applications, Taylor & Francis, London, 2007.
- [2] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascali, I. Osticoli, 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, *Applied Physics A* 106 (2) (2012) 419–446.
- [3] K. Liu, E. Garmire, Paint removal using lasers, *Applied Optics* 34 (1995) 4409–4415.
- [4] S. Chapman, Laser technology for graffiti removal, *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) S75–S78.
- [5] G. Daurelio, A Bronze Age pre-historic dolmen: Laser cleaning techniques of paintings and graffiti (The Bisceglie Dolmen case study), in: Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA V Proceedings, Springer, Berlin, 2003, pp. 199–205.
- [6] A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Caballero, R. Sastre, Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study, *Applied Surface Science* 207 (2003) 86–99.
- [7] C. Gómez, A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, Comparative study between IR and UV laser radiation applied to the removal of graffiti on urban buildings, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2782–2793.
- [8] P. Sanjeevan, A. Klemm, P. Klemm, Removal of graffiti from the mortar by using Q-switched Nd:YAG laser, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8543–8553.
- [9] K.C. Yung, D.W. Zeng, T.M. Yue, High repetition rate effect on the chemical characteristics and composition of Upilex-S polyimide ablated by a UV Nd:YAG laser, *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 1–6.
- [10] F. Brygo, Ch. Dutouquet, F. Le Guerna, R. Oltrab, A. Semeroka, J.M. Weulerssea, Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation, *Applied Surface Science* 252 (6) (2006) 2131–2138.
- [11] I. Bozsóki, B. Balogh, P. Gordon, 355 nm nanosecond pulsed Nd:YAG laser profile measurement, metal thin film ablation and thermal simulation, *Optics and Laser Technology* 43 (2011) 1212–1218.
- [12] I. Saklakoglu, S. Kasman, Investigation of micro-milling process parameters for surface roughness and milling depth, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 54 (2011) 567–578.
- [13] E.G. Gamaly, A.V. Rode, A. Perrone, A. Zocco, Mechanisms of ablation-rate decrease in multiple-pulse laser ablation, *Applied Physics A* 73 (2001) 143–1494.
- [14] J. Lamas, A.J. López, A. Ramil, B. Prieto, T. Rivas, Monitoring the laser cleaning process of ornamental granites by means of digital image analysis, in: Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA VIII Proceedings, CRC Press, London, 2010, pp. 99–103.
- [15] A.J. López, T. Rivas, J. Lamas, A. Ramil, A. Yáñez, Optimization of laser removal of biological crusts in granites, *Applied Physics A* 100 (3) (2010) 733–739.
- [16] M.P. Fiorucci, J. Lamas, A.J. Lopez, T. Rivas, A. Ramil, Laser cleaning of graffiti in Rosa Porriño granite, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* 8001 (2011) 80014A, <http://dx.doi.org/10.1117/12.892158>.
- [17] A.J. López, T. Rivas, M.P. Fiorucci, S. Pozo, J. Lamas, A. Ramil, Evaluation of the effectiveness of UV laser for the removal of graffiti from ornamental granite, LACONA IX Proceedings; in press.
- [18] Montana Colours®, URL: <http://www.montanacolours.com/productos.php?idf=1> (last accessed: 15.03.2012).
- [19] Ral Colours Codes, URL: <http://www.ral-farben.de> (last accessed: 20.12.2011).
- [20] G. Bounous, A. Nevin, S. Georgiou, C. Fotakis, Laser restoration of painted artworks: fundamentals, modeling and advances, in: C.R. Phipps (Ed.), *Laser Ablation and its Applications*, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, 2007, pp. 549–577.

Artículo 3

Comparative study of surface structuring of biometals by UV nanosecond Nd:YVO4 laser

M. P. Fiorucci · A. J. López · A. Ramil

Received: 18 March 2014 / Accepted: 9 July 2014 / Published online: 24 July 2014
© Springer-Verlag London 2014

Abstract The aim of this paper is to analyze the influence of the working parameters in the micromachining process of stainless steel 316L and Ti6Al4V by means of a 355nm Nd:YVO4 nanosecond laser. Our target is the surface texturing of biometallic implants to favor osseointegration. With this purpose, well-organized structures, a matrix of pits, and a pattern of grooves were created under different laser parameters and irradiation schemes on metallic surface. Processed metal surfaces were characterized by confocal microscopy and scanning electron microscopy to establish the most adequate processing parameters to generate textured sizes in a range suitable for biomedical applications.

Keywords Surface texturing · Micromachining · Nanosecond laser ablation · Nd:YVO4 · Biomedical applications · 316L · Ti6Al4V

1 Introduction

Implants are valued by means of base on their biocompatibility and physical requirements according to biomedical application [1]. In orthopedic and dental applications, the topography of the metal implant has been demonstrated to be an important factor affecting osseointegration [2–4]. Both random roughness and organized patterned surfaces have been tested. Nevertheless, earlier results do not completely elucidate the influence of surface roughness in

osseointegration. Induced surface features must be related and comparable to the size of biological entities like proteins, osteoblast cells, and/or osteons [5]. Determination of optimal topography type and its dimensions is still challenging.

Laser surface modification has proved to be an advantageous and flexible tool and has become a promising processing technique in treating implants. It has been implemented over a wide range of laser sources with different combinations of wavelength, pulse duration, energy, and pulse frequency ([6] and references therein). Although ultrashort pulsed lasers have been increasingly used in this field due to high-precision surface finish [7, 8], this technology is not as mature as that of nanosecond lasers. Nanosecond laser technology is widely adopted in the industry for micromachining (based on time and cost-effectiveness) [9, 10]. With regards to most adequate laser wavelength for metal micromachining, it must be taken into account that the absorption coefficient of metals is generally higher in the UV range compared to that in the IR region, which should provide a lower ablation threshold for UV pulses [11].

In vivo studies have validated diverse laser surface treatments in pure titanium screws, namely random structure or pits textured over the implant surface. Generally, they observed an improved apposition and fixation of implant in bone [12–14]. Other research groups have studied the nanosecond UV laser microgroove texturing over Ti6Al4V in a range size which has been proved to promote cell contact guidance in vitro [15]. At the same time, efforts are still made to study and elucidate the ablation process for micropatterning titanium and other substrates [16, 17]. Abdolvand and collaborators have studied the growth of highly organized periodic microstructures on stainless steel and titanium alloy exploring the experimental conditions of a high-power nanosecond laser at 1,064 nm [18, 19].

M. P. Fiorucci (✉) · A. J. López · A. Ramil
Laboratorio de Aplicaciones Industriales do Láser, Centro de Investigaciones Tecnológicas (CIT), Departamento de Enxeñaría Industrial II, Escola Politécnica Superior, Universidade da Coruña (UDC), Campus de Ferrol, 15403 Ferrol, Spain
e-mail: m.p.fiorucci@udc.es

Despite of these studies mentioned above, from a manufacturing or industrial point of view, further investigation is needed to clarify the dependency of irradiation parameters of a UV nanosecond laser in surface feature size and patterns induced. The aim of the present study is to perform a comparative analysis of laser surface texturing over stainless steel 316L and titanium alloy Ti6Al4V, by means of systematic exploration of the influence of irradiation parameters of a nanosecond 355nm Nd:YVO4 laser in order to obtain surface feature dimensions which favor osseointegration in metallic implants. We have studied biometal texturing by a pattern of pits and afterwards the formation of grooves by overlapping an adjacent laser spot. The results obtained will allow us to establish the most adequate laser parameters in manufacturing/fabrication of a specific biometallic implant with high reproducibility.

2 Materials and methods

The materials employed were an austenitic stainless steel AISI 316L and a titanium alloy, Ti6Al4V; stainless steel (SS) and Ti64, henceforth. Metals were cut into $20 \times 20 \text{ mm}^2$ samples and mechanically ground followed by polishing with a $1 \mu\text{m}$ diamond, as final step. Before and after laser treatment, samples were ultrasonically cleaned in acetone, ethanol, and distilled water to remove the rest of organic contamination and any other remaining products of the forming processes.

The laser used was a Nd:YVO4 (Coherent AVIA Ultra 355-2000) at the wavelength of 355 nm and pulse duration 25 ns. The intensity profile at the laser output was near-Gaussian ($M2 < 1.3$) and the beam diameter at $1/e^2$ intensity level was about 2.2 mm. The laser beam presents vertical polarization ($> 100:1$). Pulse rate, f , can be selected from single shot to 100 kHz, with energy per pulse around 0.1 mJ. The maximum mean power output corresponds to $f = 20 \text{ kHz}$. In order to improve the focalization, a convergent lens with focal length of 35 mm was used. The beam diameter, measured at the beam waist, was $32 \pm 6 \mu\text{m}$, which corresponds to an energy density of about 26 J/cm^2 . Ablation thresholds were determined by measuring the ablated volume for different energy-per-pulse values [20]. Beer's law fits the given values of fluence thresholds for stainless steel $F_{thSS} = 1.14 \pm 0.29 \text{ J/cm}^2$ and titanium alloy $F_{thTi64} = 1.08 \pm 0.83 \text{ J/cm}^2$. These values are very close to the lowest values reported in metals, typically $1\text{--}10 \text{ J/cm}^2$ [21].

Samples were set on XYZ translation stage Newport ILS-CC with a resolution of $0.1 \mu\text{m}$ in each coordinate and repeatability of $0.4 \mu\text{m}$. Newport MM4006 controller was used for the movement of the stages and to *start/stop* the laser by using a digital TTL output. The focused beam was

aimed approximately normal to the surface of the sample. Customized software was used to program the controller in any arbitrary trajectory and to synchronize the laser with sample displacement. All experiments were done in air. To modify the topography of the metal surface, the sample was precisely positioned at the waist of the focused beam using the Z-direction stage. Pit pattern was obtained through successive laser shoots delivered at the same point of the surface. A pattern of parallel grooves could be obtained by moving the stages in both X- and Y-directions.

After laser machining, samples were analyzed with a scanning electron microscope JEOL JSM 6400. Metallographic images were obtained from resin-embedded cross-sectional samples, silicon carbide grinding, diamond polishing, and chemical etching with Aqua Regia for SS and

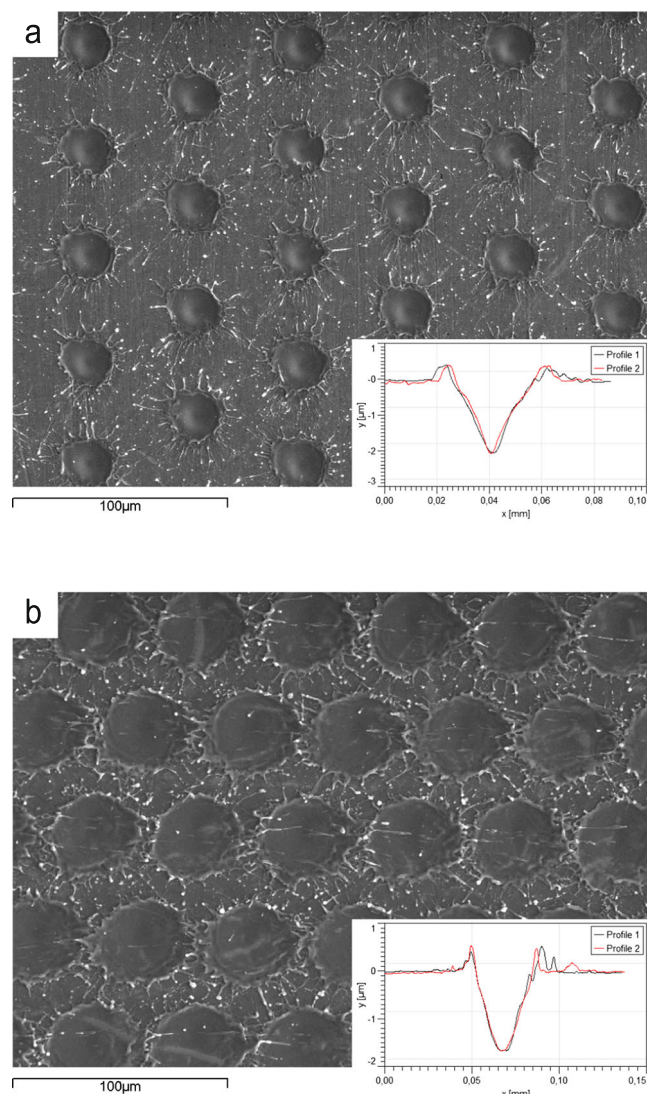


Fig. 1 SEM micrographs of a matrix of pits in **a** stainless steel 316L and **b** titanium alloy Ti64, generated by a single pulse, $n_p = 1$, of 355 nm Nd:YVO4 laser operating at $f = 10 \text{ kHz}$ and working distance $w_d = 0$. Inserts show crater profiles obtained by confocal microscopy

Kroll’s reagent for Ti64. The topographical analysis and a 3D-view of the samples were obtained by means of confocal microscopy (Sensofar R PL μ m 2300).

3 Results and discussion

Pit pattern was generated through successive laser shots delivered at the same point of the surface. Figure 1 depicts SEM top view of the textured surface, in addition to crater profiles obtained by confocal microscopy, in both SS (Fig. 1a) and Ti64 samples (Fig. 1b). These textured patterns were obtained with the sample surface precisely positioned at the beam waist (working distance, $w_d = 0$) and the laser frequency fixed at $f = 10$ kHz, by delivering a single laser shot, $n_p = 1$. As it can be appreciated, craters exhibit characteristic features of photothermal ablation, the predominant mechanism in nanosecond laser ablation of a metal. Thermal effects can be distinguished in the form of a rib of molten material redeposited around the crater and splattered material on the crater surrounds produced by the recoil from the plasma plume over the superficial molten pool. Some

differences in the crater morphology can be appreciated. Craters in SS are slightly smaller, with an average diameter for 1 pulse pit of 27 μ m. In Ti64, craters have a diameter of 48 μ m, approximately; the rim is smaller as it can be noticed in both SEM and profile images. The projections of splattered material are thicker than those in SS around the crater and those expelled reach a wider radius from the crater. Moreover, crater profiles are close to a Gaussian shape distribution (coefficient of Kurtosis, $R_{KU} = 3$); however, slight differences in pit’s shape can be observed. The bottom of Ti64 pits is flatter than those in the case of SS, with typical values $R_{KU Ti64} = 2.3$ and $R_{KU SS} = 2.9$, calculated from pit’s profiles. This result suggests that the amount of remelted material in the base of Ti64 pits could be increased. The differences observed in material responses are in concordance with the higher thermal diffusion length of Ti64, $L_t Ti64 = 910$ nm than $L_t SS = 737$ nm [22].

The effect of pulse frequency, f , number of laser shots, n_p , and working distance, w_d , in the geometry of the craters was analyzed. Figure 2 depicts the maximum depth as a function of the number of laser shots at frequencies $f = 0.1, 1$ and 10 kHz. As it can be seen from the plots, the depth grows linearly with the number of shots with a slope

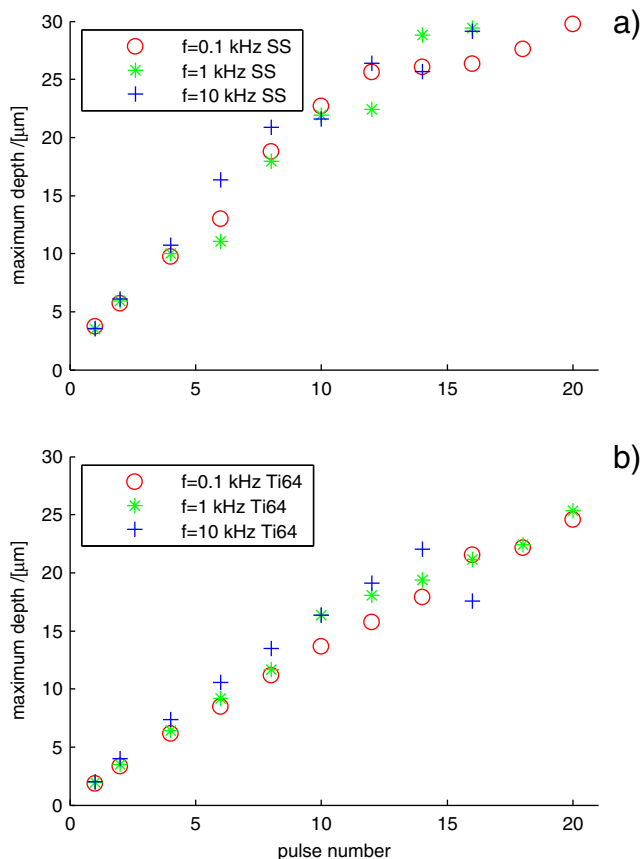


Fig. 2 Maximum crater depth as a function of the number of laser pulses, n_p , at $w_d = 0$, and different values of laser frequency $f = 0.1, 1$, and 10 kHz. **a** Stainless steel 316L and **b** titanium alloy Ti64

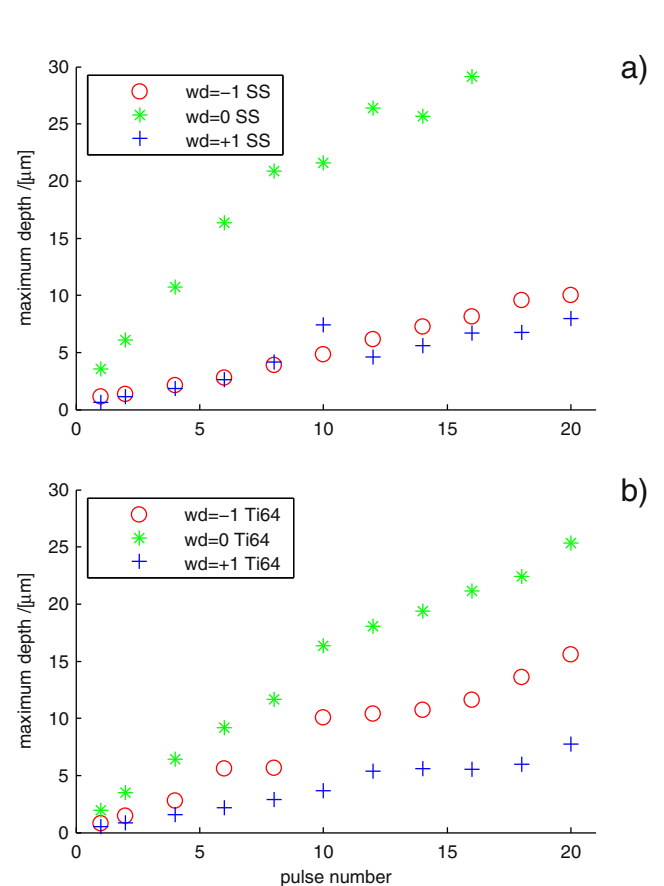


Fig. 3 Maximum crater depth as a function of the number of pulses, n_p , at $f = 10$ kHz and working distances $w_d = 0$ and $w_d = \pm 1$ μ m. **a** Stainless steel 316L and **b** titanium alloy Ti64

(rate of ablation) of $1.5 \mu\text{m}$ per pulse in SS and $1.2 \mu\text{m}$ in Ti64. However, the depth tends to a stationary value at large values of n_p . Furthermore, in the range analyzed, f does not have any effect in the depth of the pits. To evaluate this result, i.e., the effect of heat accumulation caused by the pulse repetition rate in the ablation depth, the numerical solution of the heat conduction equation was performed with a Gaussian heat source (the laser pulse) distributed over the surface [23, 24]. Values of thermal diffusion length obtained were much greater than the optical penetration depth in metals at the wavelength of 355 nm, typically in the range of 10–20 nm [25], whereby the crater size is determined by thermal effects. Secondly, the calculated value of temperature increase caused by heat accumulation after 200 successive pulses resulted very low, just 100 K, which confirms that in the range of the frequencies used, the effect of heat accumulation caused by f can be neglected.

Regarding the working distance, w_d , Fig. 3 shows the effect of locating the sample surface at the beam waist, $w_d = 0$, or moved 1 mm, i.e., the laser beam focused inside or outside the workpiece. As it is shown, the most effective ablation (deeper crater) occurs at $w_d = 0$. Furthermore, in the case of Ti64 samples, there are differences in the maximum depth attained if the sample is irradiated with the beam focused inside or outside the workpiece; in the case of SS, no difference was observed. It is expected that a defocused laser beam generates pits with larger diameter than a focused one and thus working distances $w_d = \pm 1$ will give pits whose dimensions exceed the adequate range. As a consequence, in this work, we have used a focused beam. Finally, the geometry of the pits (width and depth) was evaluated and its results are depicted in Fig. 4, where the diameter is plotted as a function of the maximum crater depth, at $f = 10 \text{ kHz}$ and $w_d = 0$. As it can be appreciated, the diameter grows rapidly up to a value of around 20–25 μm in the case of SS, and 35–40 μm in Ti64; then,

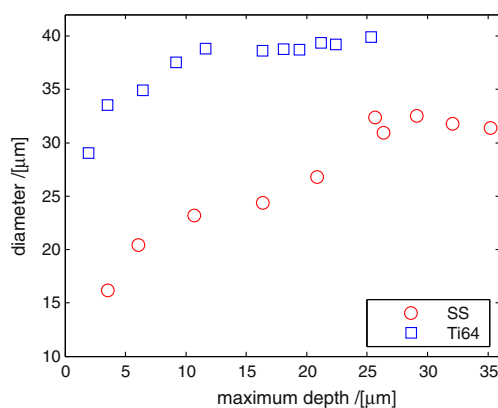


Fig. 4 Diameter vs. maximum crater depth at frequency $f = 10 \text{ kHz}$ and working distance $w_d = 0$ in both stainless steel 316L and titanium alloy Ti64

it remains almost steady. The analysis above allows us to select the most adequate irradiation parameters to obtain, both in SS and Ti64, pits with sizes in the range of interest. So, with the Nd:YVO4 laser operating at a pulse frequency $f = 10 \text{ kHz}$ and the sample surface precisely positioned at the beam waist, $w_d = 0$, the number of laser shots, n_p , should be in the range of 4–6 for both metals; however, craters in Ti64 samples would be, on average, about 10 μm wider and 5 μm less deep than those in SS samples.

Metal samples can be textured with a pattern of grooves by overlapping pits to achieve the line structure. The degree of overlapping depends on both the pulse repetition rate, f , and the scan speed, v . Taking into account the results obtained in the case of pit structuring, the pulse rate was

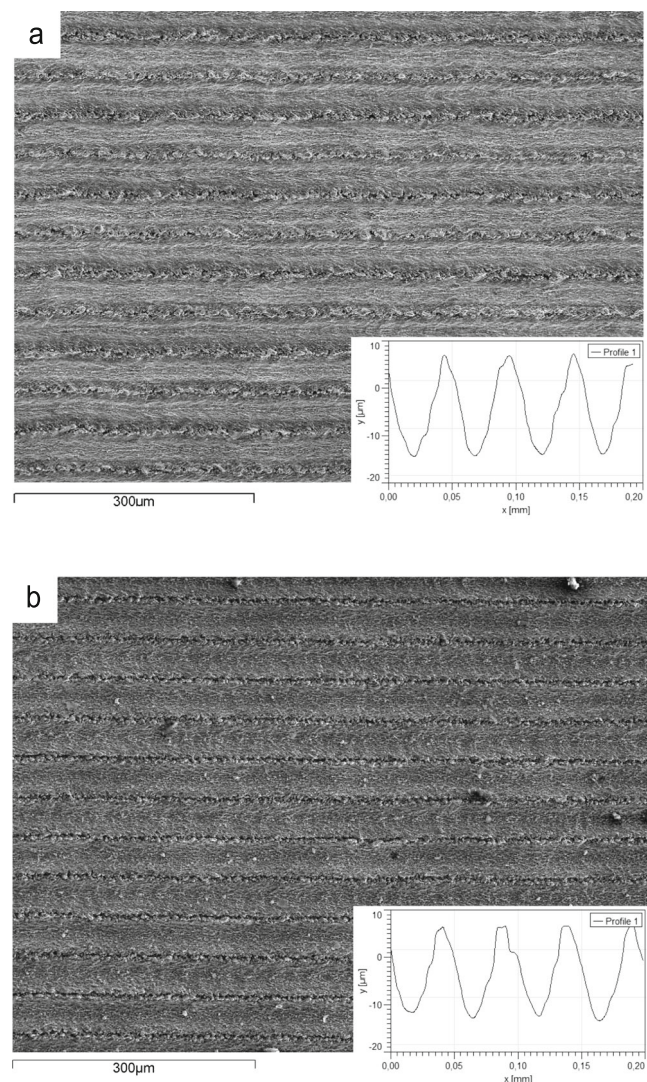
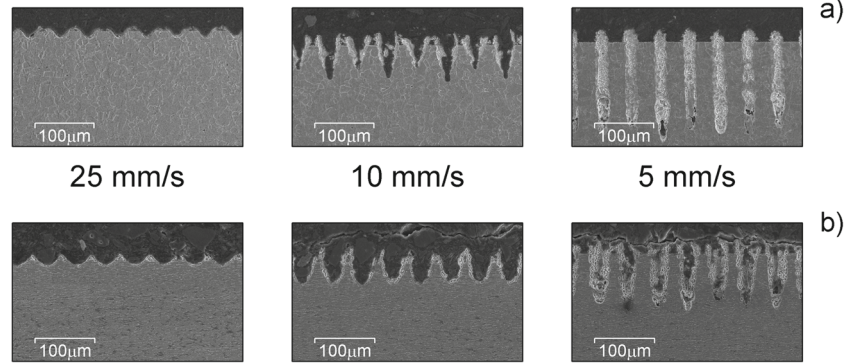


Fig. 5 SEM micrograph of machined grooves in **a** stainless steel and **b** titanium alloy generated by laser irradiation in a single beam pass with $w_d = 0$, $v = 25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $f = 10 \text{ kHz}$, and spacing 50 μm . Inserts show the profiles obtained by confocal microscopy

Fig. 6 SEM images, at different magnification, of cross sections of parallel grooves obtained at a laser scan speed of $v = 25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, pulse rate $f = 10 \text{ kHz}$, and pitch $50 \mu\text{m}$. **a** Stainless steel 316L and **b** titanium alloy Ti64



fixed at $f = 10 \text{ kHz}$ because at this value, the laser delivers its maximum output power and, moreover, this high rate allows us to optimize the process, i.e., treating large areas of the metal surface in shorter time, which is of great interest from a practical point of view. Regarding the scan speed, we have selected v in the range of 1 to $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ because higher values of speed scan would result in an important loss of precision in the translation stages and, consequently, in samples micromachining. Conversely, smaller values of v would increase the processing time needlessly. The model of heat conduction can be considered again to evaluate the effect of v in the heat accumulation. In this sense, the Peclet number, which characterizes the effect of the movement of the heat source, is given by $Pe = v \cdot r_0 / (4 \cdot \kappa)$ with v as the speed, r_0 as the heat source radius, and κ as the thermal diffusivity coefficient. In the range of the scan speeds tested, $v = 1\text{--}30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, the Peclet number is much lower than 1 , $Pe \leq 0.005 \ll 1$, and consequently, the effect of the movement of the heat source (laser beam) can be neglected in the solution of heat equation, that is, the scan speed does not cause appreciable heat accumulation in the sample surface. Otherwise, the spacing between grooves should be taken into account to obtain a suitable periodic pattern. This value was selected by considering the maximum width of the grooves (obtained from a Gaussian fit

of the groove profile) with the criterion that the overlap is 50% of the groove depth, i.e., the spacing was approximately 1 FWHM (full width at half maximum). At the maximum value of groove width, $w = 40 \mu\text{m}$, the spacing is $\text{FWHM} = 1.177 \cdot w \approx 50 \mu\text{m}$.

Figure 5 depicts SEM top view of a pattern of grooves in both SS and Ti64. Grooves were generated in a single beam pass with $w_d = 0$, $f = 10 \text{ kHz}$, $v = 25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, and pitch = $50 \mu\text{m}$. The inserts depict the profiles obtained by confocal microscopy which resemble the Gaussian shape. We attribute the differences in morphological features of machining grooves to distinct morphological features of ablated craters aforementioned. In order to study the effect of scan speed on the groove depth, cross sections of samples processed at a scan speed in the range of $v = 1\text{--}30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ were analyzed by SEM. Figure 6 shows the cross sections at $v = 25, 10,$ and $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. In the range of $v = 10\text{--}30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, the profile of the laser machined area is smoothly wavy. However, at $v = 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, the grooves become much deeper and residues and debris produced during ablation remain trapped inside, which make scan speeds below $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ rather ineffective for texturing the metal surfaces.

Finally, the dependence of groove sizes (depth and width) with irradiation parameters was studied. We can observe

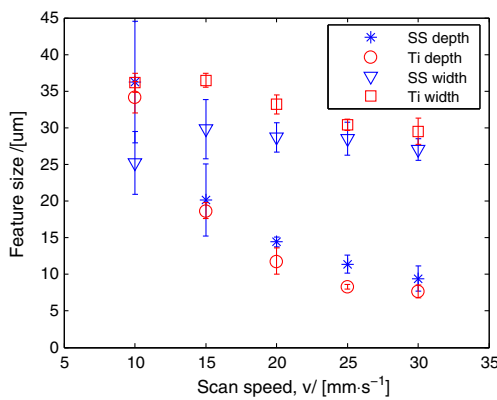


Fig. 7 Sizes of the grooves (depth and width) as a function of the scan speed at $w_d = 0$, $f = 10 \text{ kHz}$

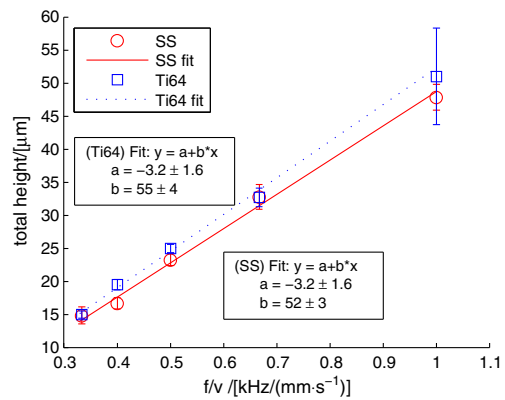


Fig. 8 Height of the grooves (from the bottom to the rib top) as a function of the ratio f/v

that the aspect ratio of grooves were hardly higher in SS than in Ti64. In addition, Fig. 7 shows that groove depth is the most sensible characteristic; it decreases with the scan speed, while the width remains almost constant. This last result is in agreement with those of other authors who have reported that the width was only a function of the pulse energy and groove depth, on the contrary, and was affected by translation distance and pulse energy [26]. Furthermore, as it can be seen in Fig. 8, the total height (measured from the groove bottom to the rib top) depicts a linear dependence with the ratio f/v , i.e., the number of pulses per unit length. Therefore, as in the previous case, the analysis of the different parameters involved allows us to establish the most adequate irradiation conditions to obtain grooves with features in the range of interest: at $f = 10$ kHz and $w_d = 0$, the optimum value of scan speed, v , would be in the range of $25\text{--}30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, although, as in the case of pits, steel grooves are slightly narrower and deeper than Ti64 grooves.

4 Conclusion

The influence of the working parameters in the micromachining of stainless steel 316L and Ti6Al4V by means of 355nm Nd:YVO4 laser has been evaluated in order to obtain textured surfaces with sizes in the suitable range for biomedical applications ($20\text{--}30 \mu\text{m}$ width and $\approx 10 \mu\text{m}$ depth). Two kinds of machined patterns have been analyzed in both metals, pits, and parallel grooves, and different responses have been observed depending on the metal; so laser ablation in stainless steel resulted in deeper and narrower structures than in titanium alloy. In the particular case of pits, depth grows linearly with the number of laser shots, though a different rate of ablation is measured, $1.5 \mu\text{m}$ per pulse in SS and $1.2 \mu\text{m}$ in Ti64. Analysis of the pit geometry (width and depth) showed that the diameter increases rapidly with the depth and then it remains almost steady. The turnaround occurs at a pit depth of $\approx 10 \mu\text{m}$, which corresponds to $\approx 20\text{--}25 \mu\text{m}$ in diameter in stainless steel and $\approx 35\text{--}40 \mu\text{m}$ in diameter in Ti64. From the analysis above, we can conclude that four to six laser shots could be the most adequate values for both metals in order to obtain pits with sizes in the range of interest; however, craters in SS samples would be about $10 \mu\text{m}$ narrower and $5 \mu\text{m}$ deeper than those in Ti64 samples. In the case of grooves obtained by overlapping pits so as to achieve the line structure, the degree of overlapping depends on both the pulse repetition rate and the scan speed. The pulse rate of 10 kHz has been fixed, and the scan speed varied in the range of $1\text{--}30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Otherwise, a groove spacing of $50 \mu\text{m}$ was selected on the basis of lateral overlapping criteria to ensure a smooth finish in the treated surface. It has been demonstrated that the depth of grooves is the most

sensible characteristic, showing a growth which is proportional to the scan speed while the width remains almost constant. Furthermore, the depth depicts a linear dependence with the ratio f/v , similar in both metals. Consequently, optimum values of scan speeds to obtain grooves with features in the range of interest are between 25 and $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; however, as in the case of pits, steel grooves are slightly narrower and deeper than Ti64 grooves.

In summary, the results obtained allowed us to establish the most adequate laser parameters to specify the material processing in biometallic implant manufacturing/fabrication with high reproducibility.

Acknowledgments M.P. Fiorucci work was supported by Contratos Predoutorais da Universidade da Coruña.

References

- (2003). In: Davis J (ed) Handbook of materials for medical devices. ASM International. doi:10.1361/hmmd2003p001
- Curtis A, Wilkinson C (1997) Topographical control of cells. *Biomaterials* 18(24):1573–1583
- Wennerberg A, Albrektsson T (2009) Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clin Oral Implant Res* 20(SUPPL. 4):172–184
- Frenkel SR, Simon J, Alexander H, Dennis M, Ricci JL (2002) Osseointegration on metallic implant surfaces: effects of micro-geometry and growth factor treatment. *J Biomed Mater Res* 63(6):706–713. doi:10.1002/jbm.10408
- Kasemo B, Gold J (1999) Implant surfaces and interface processes. *Adv Dent Res* 13:8–20
- Kurella A, Dahotre NB (2005) Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. *J Biomater Appl* 20(1):5–50
- Lin CY, Cheng CW, Ou KL (2012) Micro/nano-structuring of medical stainless steel using femtosecond laser pulses. *Phys Procedia* 39(0):661–668
- Vorobyev AY, Guo C (2007) Femtosecond laser structuring of titanium implants. *App Surf Sci* 253(17):7272–7280
- Knowles M, Rutterford G, Karnakis D, Ferguson A (2007) Micro-machining of metals, ceramics and polymers using nanosecond lasers. *Int J Adv Manuf Tech* 33(1-2):95–102. doi:10.1007/s00170-007-0967-2
- Dahotre NB, Harimkar SP (2008) Laser fabrication and machining of materials. Springer, Heidelberg
- Spiro A, Lowe M, Pasmannik G (2012) Drilling rate of five metals with picosecond laser pulses at 355, 532, and 1064 nm. *Appl Phys A* 107(4):801–808. doi:10.1007/s00339-012-6910-x
- Brånemark R, Emanuelsson L, Palmquist A, Thomsen P (2011) Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features. *Nanomed* 7(2):220–227. doi:10.1016/j.nano.2010.10.006
- Hallgren C, Reimers H, Chakarov D, Gold J, Wennerberg A (2003) An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. *Biomaterials* 24(5):701–710. doi:10.1016/S0142-9612(02)00266-1
- Berardi D, de Benedittis S, Scoccia A, Perfetti G, Conti P (2011) New laser-treated implant surfaces: a histologic and histomorphometric pilot study in rabbits. *Clin Investig Med* 34(4):E202–E210

15. Fasasi A, Mwenifumbo S, Rahbar N, Chen J, Li M, Beye A, Arnold C, Soboyejo W (2009) Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications. *Mater Sci Eng C* 29(1):5–13. doi: [10.1016/j.msec.2008.05.002](https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.05.002)
16. Reimers H, Gold J, Kasemo B, Chakarov D (2003) Topographical and surface chemical characterization of nanosecond pulsed-laser micromachining of titanium at 532-nm wavelength. *Appl Phys A* 77(3-4):491–498. doi: [10.1007/s00339-002-1477-6](https://doi.org/10.1007/s00339-002-1477-6)
17. Semerok A, Sallé B, Wagner JF, Petite G (2002) Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: laser plasma and crater investigation. *Laser Part Beams* 20:67–72. doi: [10.1017.S0263034602201093](https://doi.org/10.1017/S0263034602201093)
18. Abdolvand A, Lloyd RW, Schmidt MJJ, Whitehead DJ, Liu Z, Li L (2009) Formation of highly organised, periodic microstructures on steel surfaces upon pulsed laser irradiation. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 95(2):447–452
19. Tang G, Abdolvand A (2013) Structuring of titanium using a nanosecond-pulsed Nd:YVO4 laser at 1064 nm. *Int J Adv Manuf Tech* 66(9-12):1769–1775. doi: [10.1007/s00170-012-4456-x](https://doi.org/10.1007/s00170-012-4456-x)
20. Fiorucci MP, López AJ, Ramil A, Pozo S, Rivas T (2013) Optimization of graffiti removal on natural stone by means of high repetition rate UV laser. *Appl Surf Sci* 278(0):268–272. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.10.092](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.092)
21. Bäuerle DW (2011) *Laser Processing and Chemistry*. Springer
22. Mills KC (2002) Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys. Woodhead Publishing series in metals and surface engineering no. 10. ASM International
23. Yáñez A, Álvarez J, López AJ, Nicolás G, Pérez J, Ramil A, Saavedra E (2002) Modelling of temperature evolution on metals during laser hardening process. *Appl Surf Sci* 186(1-4):611–616. doi: [10.1016/S0169-4332\(01\)00696-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00696-1)
24. Tobar M, Álvarez C, Amado J, Ramil A, Saavedra E, Yáñez A (2006) Laser transformation hardening of a tool steel: simulation-based parameter optimization and experimental results. *Surf Coat Technol* 200(22-23):6362–6367. doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.11.067](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.067)
25. Bozsóki I, Balogh B, Gordon P (2011) 355 nm nanosecond pulsed nd:yag laser profile measurement, metal thin film ablation and thermal simulation. *Opt Laser Technol* 43(7):1212–1218
26. Ulerich JP, Ionescu LC, Chen J, Soboyejo WO, Arnold CB (2007) Modifications of Ti-6Al-4V surfaces by direct-write laser machining of linear grooves. In: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol 6458

