

УДК 535.21: 069.44

# Перспективы использования фтороводородных лазеров при реставрации произведений живописи

© 2017 г. **О. Г. Федотов; В. М. Фомин**

АО «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова», Санкт-Петербург

E-mail: vitfominm@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2016

Изучалось воздействие лазерного излучения на модельные образцы свечной копоти, покровного лака и масляных красок. Рассмотрены механизмы абляции различных материалов. Результаты экспериментов позволяют рассчитывать на возможность удаления копоти без риска повреждения очищаемой поверхности масляной живописи.

**Ключевые слова:** лазер, реставрация, очистка, абляция, копоть, покровный лак, пигмент.

**Коды OCIS:** 350.3390, 140.1550.

## ВВЕДЕНИЕ

Медленно, но верно методы лазерной очистки объектов культурного наследия получают все более широкое распространение в реставрационной практике [1–3] (см. также ссылки в этих работах).

«Медленно» — ввиду естественного консерватизма реставрационного сообщества (как известно: «conservators are conservative»), высокой стоимости лазерного оборудования, сложности выбора адекватного режима воздействия, обеспечивающего сохранность очищаемой поверхности и ещё большей сложности финансового обеспечения необходимых исследований.

«Верно» — ввиду того, что с течением времени увеличивается и будет увеличиваться число объектов культурного наследия, очистка которых традиционными методами — механическими и химическими, либо объективно невозможна, либо чрезвычайно рискована. За четыре десятка лет, пропедвив со времени выхода пионерской работы Джона Асмуса [4], накоплена солидная база данных о параметрах лазерного излучения, обеспечивающих безопасное удаление загрязнителя с поверхности артефактов, о физических и химических характеристиках загрязнителей и веществ, образующих очищаемую поверхность. И наконец, развитие лазерной техники технологического и медицинского назначения расширило парк производимого оборудования и привело к снижению его стоимости.

Воздействие мощного лазерного излучения на вещество приводит к нагреву, электронному возбуждению молекул и их фотодиссоциации (при облучении

в УФ диапазоне спектра). Нагрев сопровождается пиролизом, плавлением, испарением и/или сублимацией материала, развитием термона пряжений и механической деструкцией материала, может сопровождаться оптическим пробоем и генерацией ударной волны. Эти процессы приводят к выносу части приповерхностного слоя облучаемого вещества, т.е., к — абляции. Эти же процессы могут приводить и к повреждению очищаемого материала: к удалению или отслоению части очищаемой поверхности, в живописи — к изменению цвета пигментов, покровного лака или связующего в процессе термо- и фотоиндуцированных химических реакций или к перестройке кристаллической структуры пигментов.

Основными параметрами, определяющими эффективность удаления облучаемого вещества (с поверхности другого) являются коэффициенты отражения, удаленного и очищаемого слоёв, глубина проникновения излучения в ткань и отношение длительности облучения к характерному времени теплопроводности [3, 5]. Чем меньше глубина проникновения, тем выше объёмная плотность энергии вблизи поверхности и скорость её уменьшения в направлении распространения лазерного пучка. Чем меньше длительность импульса, тем меньше тепловой энергии уйдет из зоны действия лазерного пучка в окружающую место воздействия область. Эти параметры определяют не только производительность лазерного удаления вещества (скорость абляции), но и нагрузку на очищаемую поверхность, т.е., вероятность побочных отрицательных эффектов.

Наиболее сложной и актуальной задачей лазерной реставрации, является восстановление произведений живописи. Даже картины, находящиеся в музеях в «идеальных» условиях подвержены изменениям, связанным с деградацией покровного лака. В православных храмах нашей страны проблема загрязнения икон и фресок стоит значительно более остро [6–8].

К основным задачам, которые необходимо решать при реставрации произведений живописи, относятся: очистка поверхности картин и поддерживающих материалов от различных загрязнителей, удаление покровного лака, потерявшего прозрачность и/или изменившего цвет, снятие позднейших наслоений (записей), закрывающих первоначальный рисунок.

Возможность и эффективность использования лазеров, генерирующих в том или ином спектральном диапазоне, определяется разницей значений плотности энергии облучения, при которых начинаются повреждение субстрата и удаление загрязнителя. Эти параметры зависят от свойств веществ, подвергаемых воздействию, и, разумеется, от длины волн лазерного излучения  $\lambda$  и длительности импульса генерации  $\tau$ .

Большинство веществ, применяемых в живописи и загрязняющих их, имеет органическую природу. Эти вещества — покровные лаки, связующие, часть пигментов, биопоражения, продукты пиролиза нефтепродуктов и т.п., характеризуются весьма высоким коэффициентом поглощения в ультрафиолетовом и среднем инфракрасном диапазонах спектра.

Наибольшее распространение в реставрационной практике получили неодимовые лазеры, генерирующие на одной или двух из четырёх гармоник ( $\lambda = 1064, 532, 355, 266$  нм). Такие лазеры в настоящее время применяются не только для очистки каменной и металлической скульптуры, но и для очистки произведений живописи [3, 9, 10]. При реставрации произведений живописи, например, с большим успехом применяются эксимерные [1, 2, 11–13] и эрбьевые лазеры [2, 3, 14–16], излучение которых хорошо поглощается покровными лаками и большинством загрязнителей.

По мнению греческих ученых среди эксимерных лазеров (и иных УФ лазеров) оптимальным для очистки произведений живописи является KrF лазер. Глубина проникновения излучения такого лазера в покровные лаки составляет приблизительно 1 мкм, а дискретность прецизионного удаления органических загрязнителей и покровных лаков может составлять 0,1–1 мкм [11].

Однако эксимерные лазеры, как и другие лазеры, генерирующие в УФ диапазоне, применительно к задачам реставрации живописи имеют принципиальный недостаток — фотохимическое воздействие, как на органические, так и на неорганические составляющие красочного слоя. В большинстве случаев прямое облучение пигментов приводит к изменению их цвета [2]. На практике эта проблема решается за счёт сохранения части слоя покровного лака, который должен предотвратить попадание УФ излучения на красочный слой, что в свою очередь требует использования прецизион-

ной диагностической аппаратуры, которая удорожает и без того весьма дорогостоящую лазерную установку. Ошибка при обеспечении требуемой толщины остаточной защитной плёнки приводит к изменению цвета пигментов, т.е. к повреждению объекта реставрации.

Лазеры на базе иттрий алюминиевого граната, легированного эрбием (YAG: Er), генерирующие с длиной волны  $\lambda = 2,94$  мкм, применительно к задачам реставрации живописи [14–16] занимают промежуточное положение между эксимерными и неодимовыми лазерами. Излучение с  $\lambda = 2,94$  мкм характеризуется сильным поглощением молекулами воды и другими молекулами (органическими и неорганическими), содержащими гидроксильную цепочку. Коэффициенты поглощения веществ, применяемых в живописи и органических веществах-загрязнителях, заметно меньше, чем в УФ диапазоне спектра и всё же значительно превосходят соответствующие коэффициенты поглощения на длинах волн 365–1064 нм. По значениям коэффициента поглощения в органических веществах и, соответственно, по глубине проникновения излучения и порогу абляции эрбьевые лазеры уступают эксимерным, но имеют при этом существенное преимущество — низкое значение энергии кванта (около 0,4 эВ).

В отличие от лазеров, генерирующих в УФ диапазоне спектра, инфракрасное излучение эрбьевого лазера не может привести к изменениям электронных состояний молекул, которые стимулирует диссоциацию, окисление, восстановление, кросс-полимеризацию и прочие негативные явления.

В 1995 г. в НИИЭФА им. Д.В. Ефремова по инициативе профессора Волбаршта (экс-президента Лазерного Института Америки [5, 14, 15]) с участием А. де Круз [14–16] и одного из авторов данной статьи была проведена небольшая серия экспериментов по использованию импульсно-периодического HF лазера [17] для удаления записей с декоративного панно XVIII века. Лазер генерировал в неселективном режиме несколько линий в спектральном диапазоне 2,6–2,95 мкм. В процессе экспериментов проводилось воздействие сфокусированного излучения с энергией в импульсе 50 мДж при длительности импульса 100 нс с частотой повторения ( $F$ ) до 100 Гц на сухую или предварительно смоченную водой поверхность. Как показали эксперименты, по эффективности удаления слоёв масляной краски фтороводородный лазер превосходил эрбьевые лазеры, имевшиеся тогда в распоряжении лаборатории А. де Круз [14, 15]. Удаление «лишней» краски осуществлялось за счёт тепловой абляции, а также термомеханического воздействия, связанного с формированием ударной волны, индуцированной оптическим пробоем на поверхности материала. В экспериментах наблюдалось «отшелушивание» довольно крупных кусков краски. Вероятно, что этому процессу способствовало наличие механических напряжений между слоями краски, нанесёнными через большие интервалы времени. Негативных эффектов, связанных с контактом с плазмой лазерной искры, отмечено не было.

В данной работе рассматриваются возможности и перспективы использования фтороводородных лазеров для очистки произведений живописи, в первую очередь, религиозной живописи православных храмов.

Эта проблема имеет отечественную специфику. С середины XIX века в церковном обиходе России появились парафиновые свечи, более дешевые, чем восковые. Использование парафиновых свечей и некачественного лампадного масла приводит не только к более интенсивному образованию копоти, но и к повышению химической активности продуктов неполного сгорания этих веществ, что сопровождается более интенсивным изменением колорита живописи, повреждением позолоты иконостасов и других элементов декора внутри храмов [6]. Как отмечалось в [7]: «Реставрационная практика показывает, что покрытые копотью участки росписи практически невозможно расчистить без утрат авторской живописи». Русская Православная Церковь, начиная с XIX века, неоднократно пыталась исправить такую ситуацию, но и по сей день эта проблема не решена [6–8].

За рубежом ведутся работы по изучению возможности удаления свечной и лампадной копоти с помощью различных лазеров [9, 10, 13, 18]. В настоящее время проблема не решена даже при удалении «правильной» копоти от восковых свечей и оливкового лампадного масла.

Целью представленной работы является получение исходных данных о параметрах взаимодействия излучения HF лазера с копотью парафиновой свечи, покровным лаком и красок на основе льняного масла.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В экспериментах использовался электроразрядный импульсно-периодический нецепной химический HF лазер замкнутого цикла ФЛИП-1, разработанный в НИИЭФА им. Д.В. Ефремова [17]. Лазер генерировал в неселективном режиме на группе колебательно-вращательных переходах в спектральном диапазоне 2,63–3,02 мкм. Выходная энергия изменялась в пределах 50–70 мДж, длительность импульса генерации — 100 нс, поперечные размеры активной среды — 14×16 мм.

Фокусировка излучения на поверхности тестируемых образцов осуществлялась с помощью флюоритовых линз с фокусным расстоянием 20 и 28 см. Контроль наведения осуществлялся с помощью He-Ne лазера с длиной волны 628 нм. Характерный размер пятна сфокусированного излучения на поверхности объектов изменялся в пределах от 0,5 до 5,5 мм.

Для измерения энергии использовался калориметр ИМО-2Н. Энергетическая экспозиция лазерного облучения образцов на поверхности материала оценивалась по энергии лазерного пучка на мишени, отнесённой к площади автографа, оставленного на поверхности образца. В пределах серии экспериментов изменение энергетической экспозиции осуществлялось за счёт изменения расстояния между фокусирующими линзой и объектом воздействия  $D$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Удаление свечной копоти

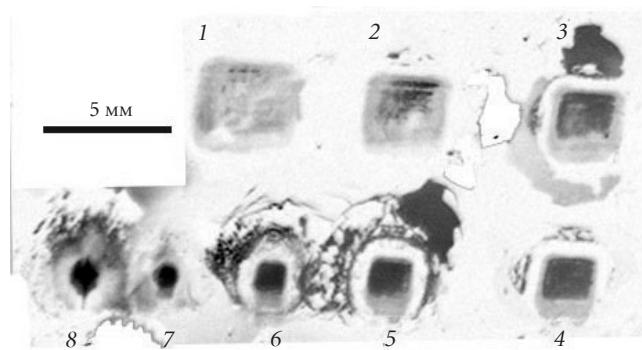
Образцы копоти для испытаний наносились на предметные стёкла, устанавливаемые горизонтально над пламенем парафиновой свечи на высоте 4–5 см. Свеча перемещалась (возвратно-поступательно) в горизонтальной плоскости до заполнения большей части поверхности стекла полностью непрозрачным слоем копоти приблизительно в течение 10–20 секунд.

Образцы закопченных стёкол размещались вертикально и подвергались воздействию сфокусированного излучения в моноимпульсном или импульсно-периодическом режиме. Толщина слоя копоти составляла 40 мкм. Энергия излучения, прошедшего через образец, контролировалась калориметром. Измерения энергии излучения, прошедшего через чистые образцы предметных стёкол, позволили определить потери излучения на стёклах. С учётом этих потерь определялся эффективный коэффициент пропускания слоёв копоти —  $T$ .

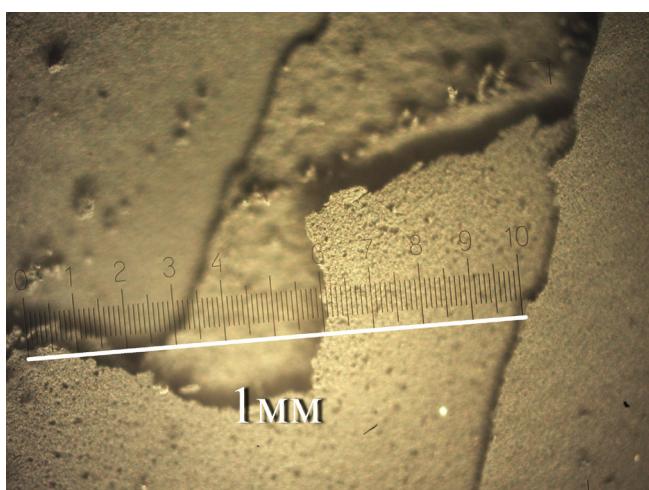
В процессе экспериментов производилось воздействие на определённый участок образца до тех пор, пока энергия излучения на выходе образца не становилась почти постоянной — не изменялась более чем на  $\pm 3\%$ .

Между сериями лазерных импульсов образец смещался в поперечном и в продольном направлениях. При увеличении расстояния до фокусирующей линзы площадь поперечного сечения лазерного пучка уменьшалась, облученность  $H$  увеличивалась.

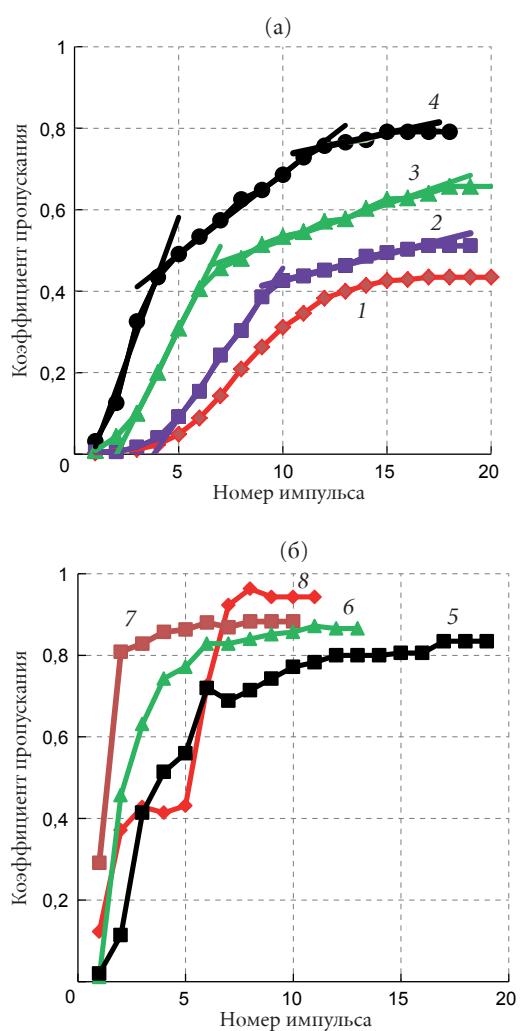
На рис. 1 приведены негативы фотографий автографов, оставленных сфокусированным излучением при различных расстояниях от фокусирующей линзы до тестируемого образца. Максимальное количество импульсов воздействия в каждом случае соответствовало насыщению энергии излучения прошедшего через образец. На рис. 2 приведено увеличенное изображение края лазерного кратера ( $D = 17$  см,  $H \approx 15,6$  Дж/см<sup>2</sup>).



**Рис. 1.** Фотография (негатив) автографов лазерного пучка, оставленных на образце копоти при разных расстояниях между фокусирующими линзой и образцом. 1 —  $D = 12$  см ( $H \approx 0,2$  Дж/см<sup>2</sup>), 2 —  $D = 13$  см ( $H \approx 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>), 3 —  $D = 14$  см ( $H \approx 0,38$  Дж/см<sup>2</sup>), 4 —  $D = 15$  см ( $H \approx 0,56$  Дж/см<sup>2</sup>), 5 —  $D = 16$  см ( $H \approx 0,85$  Дж/см<sup>2</sup>), 6 —  $D = 17$  см ( $H \approx 1,6$  Дж/см<sup>2</sup>), 7 —  $D = 18$  см ( $H \approx 2,1$  Дж/см<sup>2</sup>), 8 —  $D = 19$  см ( $H \approx 2,8$  Дж/см<sup>2</sup>).



**Рис. 2.** Микрофотография края лазерного кратера ( $D = 17$  см).



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента пропускания слоя копоти от количества импульсов воздействия при различных расстояниях от фокусирующей линзы до образца. а —  $H = 0,2\text{--}0,56 \text{Дж}/\text{см}^2$ , б —  $H = 0,85\text{--}2,8 \text{Дж}/\text{см}^2$ . Номера кривых на графиках соответствуют номерам пятен на рис. 1.

Зависимость эффективного коэффициента пропускания слоя копоти, нанесённой на стеклянную пластину, от порядкового номера лазерного импульса  $N$  при различных расстояниях между фокусирующей линзой и образцом приведена на рис. 3.

Микрофотографии лазерных кратеров, оставленных сфокусированным излучением лазера, сделанные спустя несколько лет после воздействия с помощью микроскопа МЕТАМ ЛВ-41, приведены на рис. 4.

При достаточно высоких значениях плотности энергии на поверхности образца наблюдался оптический пробой. При расстоянии до линзы 19 см ( $H \approx 20,8 \text{Дж}/\text{см}^2$ ) наблюдались вспышки, яркость которых последовательно уменьшалась с первого по шестой импульс, на седьмом и последующих — оптический пробой не формировался. При  $D = 18 \text{ см}$  ( $H \approx 28 \text{Дж}/\text{см}^2$ ) пробой четко фиксировался на первых двух импульсах, при  $D = 17 \text{ см}$  ( $H \approx 15,6 \text{Дж}/\text{см}^2$ ) — только на первом.

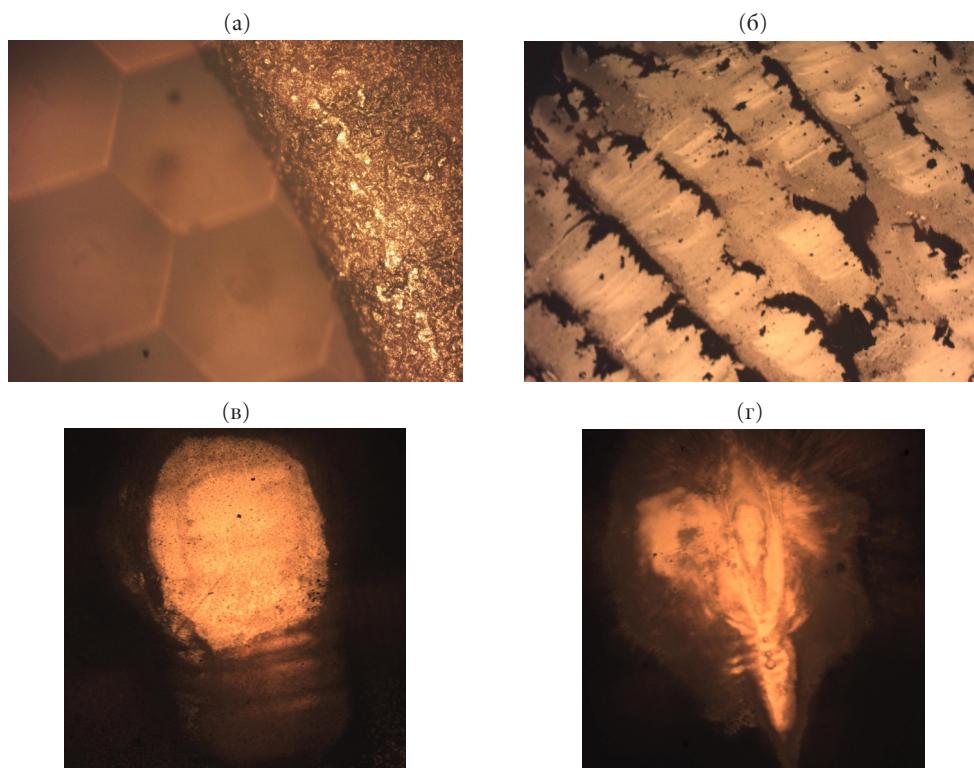
Графики приведённых зависимостей отражают очевидную тенденцию: чем выше плотность энергии в пятне воздействия, тем быстрее происходит повышение коэффициента пропускания, то есть удаление поглощающего слоя, и тем выше уровень насыщения пропускания. Характер приведённых зависимостей (рис. 3) является следствием сложного состава тестируемого образца. Как видно из рис. 2, модельный образец копоти имел слоистую структуру. Каждый слой характеризовался своим индивидуальным коэффициентом поглощения и, соответственно, своим индивидуальным значением скорости увеличения пропускания  $\Delta T/\Delta N$  (рис. 3а).

Немонотонный характер зависимостей, наблюдавшихся при значениях плотности энергии 2 Дж/см<sup>2</sup>, связан с формированием оптического пробоя, на который затрачивается значительная часть энергии лазерного пучка, вероятность возникновения пробоя зависит от распределения содержания агрегатированного углерода на участке воздействия.

Как видно из рис. 1, вокруг автографов лазерного пучка, начиная со значения экспозиции, равной приблизительно 0,38 Дж/см<sup>2</sup> (что соответствует  $D = 14 \text{ см}$ ), наблюдаются ореолы, где сажа, неплотно связанная с парафином, слетала под действием колебаний воздуха, вызванными локальным нагревом мишени до достаточно высоких температур.

Как видно из рис. 4б, в, на автографах, оставленных сфокусированным пучком, прослеживается интерференционная структура, связанная с модовым составом излучения лазера. На фотографии рис. 4б видно, что углерод в основном сосредоточен на поверхности обнажённого слоя модельного образца. Форма лазерного кратера в фокальной плоскости (рис. 4г) отражает особенности диаграммы направленности излучения используемого лазера. Обращает на себя внимание кристаллическая структура дна лазерного кратера (рис. 4а), образованного при умеренных значениях плотности энергии облучения.

Автограф не сфокусированного лазерного пучка с энергией в импульсе 56 мДж, оставленный излуче-

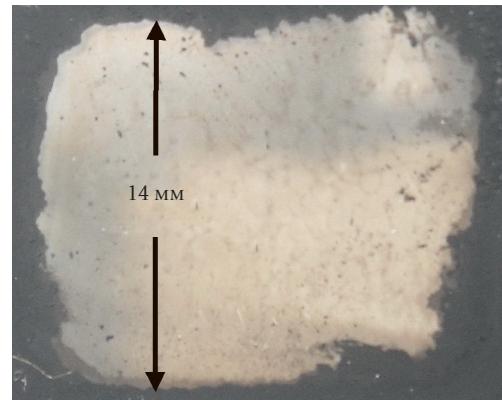


**Рис. 4.** Микрофотографии лазерных кратеров, образованных сфокусированным лазерным пучком на поверхности копоти парафиновой свечи при различных расстояниях от линзы. а —  $D = 15$  см, б —  $D = 16$  см, в —  $D = 18$  см, г —  $D = 19$  см.

нием лазера, генерированного в течение двух минут при  $F = 10$  Гц, приведён на рис. 5. Плотность энергии на поверхности в отдельном импульсе составляла всего  $30$  мДж/см $^2$ , но остаточный коэффициент пропускания (64%) превосходил соответствующее значение, регистрируемое в моноимпульсном режиме при плотности энергии  $300$  мДж/см $^2$ . Вместе с тем, как видно из рис. 5, оставшийся слой включал крупные частицы углерода (с характерным размером  $0,1$  мм).

Ввиду того, что спектральная полоса интенсивного поглощения парафина [19] лежит вне спектрального диапазона генерации нецепенных HF лазеров, большие потери лазерного излучения (36% в остаточном слое толщиной менее  $40$  мкм) позволяют предположить наличие мелкодисперсной фракции углерода и иных веществ, находящихся внутри парафинового слоя, поглощающих и/или рассеивающих лазерное излучение.

Для тестируемого модельного образца оптимальным для очистки был бы двухступенчатый режим, на первой фазе которого плотность облучения составляла  $0,6$  Дж/см $^2$ , на втором (при финальной очистке) —  $0,8\text{--}1,6$  Дж/см $^2$ . Это позволило бы избежать оптического пробоя и его неконтролируемых последствий, связанных с формированием ударной волны и прямым воздействием плазмы на субстрат. При практическом применении лазера значение плотности экспозиции на второй фазе должно быть ограничено значением плотности экспозиции, при котором возможно повреждение субстрата.



**Рис. 5.** Автограф несфокусированного лазерного пучка ( $14 \times 16$  мм) на копоти свечи.

Для сравнения заметим, что при использовании эксимерного лазера [13] ( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 35$  нс) для удаления свеженанесённой свечной копоти с модельного образца, имитирующего фреску, заметное удаление копоти наблюдалось при пятикратном воздействии импульса излучения, обеспечивающего облучённость на уровне  $170$  мДж/см $^2$ . Однако только 4 из 10 испытанных пигментов не изменяли своих цветовых характеристик в процессе удаления покрывающей их копоти. При удалении свечной копоти с поверхности масляной краски излучением Nd лазера [9] ( $\lambda = 1,06$  мкм,  $\tau = 30$  нс,  $F = 10$  Гц) при  $H = 300$  мДж/см $^2$  большин-

ство красок изменяло свой цвет. При удалении сажи, смешанной с маслом или парафином с мраморной подложки с помощью CuBr лазера ( $\lambda = 510$  нм,  $\tau = 30$  нс,  $F = 20$  кГц,  $H = 3,7$  Дж/см<sup>2</sup>) [18] степень очистки не была удовлетворительной, но происходило повреждение подложки.

Полученные результаты свидетельствуют, на наш взгляд, о том, что процесс абляции копоти на данных модельных образцах развивается следующим образом:

1. Частицы углерода, находящиеся на поверхности, слабо связанные с парафиновым слоем, быстро нагреваются до высокой температуры, нагревая при этом приграничный слой воздуха. Нагрев и повышение давления воздуха, имеющегося внутри поверхностного слоя, приводят к выталкиванию легких частиц наружу. Кроме того, локальный нагрев «наружного» воздуха индуцирует резкий рост и последующий спад давления в зоне, окружающей место воздействия. Образовавшиеся зоны разряжения втягивают в себя слабо связанные частицы приповерхностного слоя даже за пределами зоны воздействия (рис. 1).

2. Частицы углерода, полупогруженные в слой органических материалов, поглощая падающее излучение, разогреваются сами и быстро разогревают окружающую массу до температуры кипения. Пар, окружающий частицу, выталкивает её за пределы поверхностного слоя и покидает её сам. Как нетрудно убедиться, в адиабатическом процессе ускорение отрыва частицы, полупогруженной в поверхностный слой, обратно пропорционально квадрату её размера. Поэтому при низких значениях плотности экспозиции приповерхностный слой в первую очередь покидают более мелкие частицы.

3. Погруженные в слой парафина, частицы углерода нагревают и испаряют окружающий их парафин (и продукты его пиролиза). Если частица находится достаточно близко к поверхности, паровой пузырь прорывается наружу и обнажает (частично или полностью) углеродный конгломерат (и далее по сценарию п. 2). Если частица углерода находится слишком глубоко или оказывается слишком большой и тяжелой (для заданного уровня плотности мощности), она остается в слое.

4. При достижении определённого значения плотности мощности облучения происходит оптический пробой, который сопровождается резким скачком давления и взрывным выносом материала (и углерода, и парафина) из лазерного кратера и окружающей области (рис. 1, 4г).

5. В импульсно-периодическом режиме воздействия даже при низкой частоте повторения (10 Гц) происходит нагрев и размягчение парафина, что интенсифицирует процессы по пп. 2 и 3.

Таким образом, после воздействия излучения в спектральном диапазоне 2,6–3,02 мкм из слоя копоти может быть практически полностью удален углерод. Оставшаяся плёнка парафина может быть удалена механическим путём и растворителем, безопасным для покровного лака [20], без риска втирания углерода в каверны и кракелюры, имеющиеся на реальном объекте.

Описанный нами механизм не является спектрально селективным, частицы углерода будут также нагреваться до высоких температур при облучении как в видимом, так и в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Более того, при воздействии УФ излучения процесс удаления копоти может протекать более интенсивно за счёт прямого нагрева парафинов и их частичной фотодиссоциации. Поэтому в конечном итоге выбор лазерного источника должен осуществляться в соответствии с принципом «не навреди», так чтобы очищаемая поверхность не изменяла своих морфологических и цветовых характеристик. В этом плане использование того же лазера, генерирующего на молекулах фтористого дейтерия в спектральном диапазоне 3,58–3,96 мкм, может оказаться более предпочтительным ввиду меньшего поглощения такого излучения в покровных лаках и связующих [19].

## 2.2. Абляция лака из льняного масла

Образец покровного лака (толщиной около 150 мкм), приготовленного из льняного масла, нанесённого на флюоритовую пластину (за месяц до проведения эксперимента), подвергался воздействию сфокусированного излучения с энергией в импульсе 60 мДж. Энергия излучения, прошедшего через образец контролировалась калориметром. Эффективный коэффициент пропускания образца в полосе генерации лазера оказался приблизительно равен 0,6.

По мере повышения плотности падающего излучения наблюдались следующие эффекты, характерные для лазерной абляции: рассеяние сопровождающего излучения Не-Не лазера, появление дыма (пара), генерация звуковой волны, оптический пробой.

При генерации звуковой волны и оптическом пробое фиксировалось резкое уменьшение энергии излучения, прошедшего сквозь образец, что свидетельствует о сильном рассеянии падающего излучения на продуктах абляции и поглощении в приповерхностной плазме.

При поперечных размерах кратеров, оставленных в толще материала, 0,5 мм их стенки диффузно рассеивали свет, проходящий и отражённый. В тех случаях, когда не происходил оптический пробой, потемнения покровного лака не наблюдалось ни внутри, ни снаружи кратеров. При увеличении размера пятна фокусировки до 3×2 мм дно кратера оставалось достаточно гладким, изменения цвета лака не наблюдались. Пороговая плотность энергии абляции не превышала 1,0 Дж/см<sup>2</sup>. Для сравнения заметим, что при абляции плёнки из льняного масла излучением Er лазера ( $\tau = 300$  мкс) порог абляции был значительно выше, по данным [16] он составил 6,3 Дж/см<sup>2</sup>.

## 2.3. Воздействие излучения на масляные краски

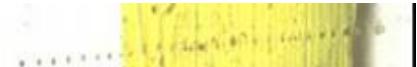
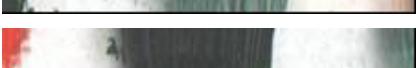
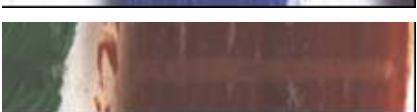
Образцы масляных красок, нанесённых на лист акрилового оргстекла (за месяц до проведения эксперимента), подвергались воздействию сфокусированного

излучения в моноимпульсном и импульсно-периодическом ( $F = 5$  Гц) режимах.

Энергия облучения в импульсе составляла 50 мДж. Толщина накрасок менялась в пределах 50–100 мкм. Перемещение луча относительно поверхности осу-

ществлялось вручную (неравномерно). После однократного облучения образцов на уровне 1 Дж/см<sup>2</sup> ни цветовых, ни морфологических изменений тестируемых образцов при визуальном наблюдении замечено не было.

### Изменение цветовых характеристик красителей

№	Краска / основной пигмент	Образец	$\Delta L$	$\Delta c$	$\Delta E$
1.	Белила цинковые / ZnO		—	—	—
2.	Стронциановая желтая / SrCrO <sub>4</sub> ·SrCrO		—	—	—
3.	Кадмий средний желтый / CdS		—	—	—
4.	Охра светлая / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O		-1,5	4,4	4,6
5.	Охра золотистая / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O		1,75	4,7	5,0
6.	Охра красная / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,25	1,0	3,4
7.	Кадмий оранжевый / CdS·nCdSe, $n \approx 0,2$		-1,5	3,5	3,8
8.	Кобальт зеленый светлый / CoO·ZnO		4,75	3,8	6,1
9.	Виридоновая зеленая / C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe		-2,25	2,4	3,3
10.	Кадмий красный светлый / CdS·nCdSe, $n \approx 0,35$ (для выявления полос воздействия они обведены рамками)		+0	1,6	1,6
11.	Кобальт фиолетовый тёмный / Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		1,25	2,7	2,9
12.	Церулеум / CoO nSnO <sub>2</sub>		4	1,5	4,3
13.	Шахназарская красная /		3,75	2,7	4,6
14.	Оксид хрома / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (для выявления полос яркость и контраст изображения увеличены)		0,8	2,0	2,1

Примечание: пятна, наблюдаемые на фотографиях образцов №№ 1, 2, 14 — кратеры, образованные на оргстеклянной подложке.

Изображения образцов, полученных с помощью сканера с разрешением 600 dpi, приведены в таблице. Там же приведены данные колориметрического анализа образцов, выполненные с помощью графического редактора Adobe Photoshop, в колориметрическом пространстве CIE  $L^*a^*b$  [21], широко применяемом для количественной оценки степени воздействия лазерного излучения на цвет красителей. В этой системе оценка визуального восприятия осуществляется в координатах:  $L$  — яркость (светлота) участка изображения (диапазон изменения 0–100),  $a$  — значение цвета по зелёно-красной оси,  $b$  — значение цвета по сине-жёлтой оси (диапазон изменения безразмерных величин  $a$  и  $b$  от -128 до +127). Изменение цветности ( $\Delta c$ ) восприятия после воздействия на краситель лазерного излучения определялось как:

$$\Delta c = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}. \quad (1)$$

Полное изменение цвета  $\Delta E$  рассчитывалось по формуле:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta c)^2 + (\Delta L)^2}. \quad (2)$$

Плотность энергии на образцах №№ 3–13 составляла 5 Дж/см<sup>2</sup>, на образцах №№ 1–3 превышала 40 Дж/см<sup>2</sup>.

Визуальное наблюдение увеличенного изображения показало, что светлые краски (№№ 1–3) характеризуются более высоким порогом абляции по сравнению с остальными тестируемыми образцами, вероятнее всего, в силу более высокой отражательной способности не только в видимом, но и в ИК диапазоне спектра. Оптический пробой на поверхности этих образцов в ряде случаев сопровождался отшелушиванием кусков краски, по размеру превосходящих диаметр сфокусированного лазерного пятна.

Наибольшая скорость абляции наблюдалась у зелёной краски ( $Cr_2O_3$ ) и образцов кадмиевых красителей. Отчётливого повышения скорости абляции охры, пигмент которых содержит молекулы воды, замечено не было.

Образец краски (№ 9) «виридоновая зелёная», включающей органические пигменты, под действием лазерного излучения потемнел во всей толще материала за счёт термодеструкции пигmenta и/или связующего.

На поверхности оксида хрома и светлой охры наблюдалось небольшое уменьшение яркости. Смачивание водой образца  $Cr_2O_3$  приводило к заметному снижению объёма удалённой краски.

В отражении образцов кобальтовых красок, охры и «шахназарской красной» появилась отчетливая диффузная составляющая, наблюдалось увеличение яркости (светлоты).

Полученные данные свидетельствуют о том, что прямое облучение тестируемых неорганических пигментов не приводило к существенному изменению цвета красок, оставшихся после удаления покрывающих их слоя. Во всех случаях, кроме органического красителя, изменение цветности и цвета мало отличалось от вариации этих параметров, фиксируемых вне области воздействия.

Механизм удаления слоя краски, на наш взгляд, мало отличался от описанного выше. Вскание связующего приводило к выносу пигментов за пределы слоя краски и (в ряде случаев) к образованию диффузно отражающей поверхности. Другой возможный механизм — разрыв адгезионных связей между пигментами и связующим, вызванный резким изменением температуры и объёма пигментных зёрен. При оптическом пробое происходило термомеханическое разрушение слоя.

Сопоставление данных, приведённых во втором разделе, на наш взгляд, позволяет рассчитывать на успешное решения задачи удаления копоти без повреждения поверхности произведений масляной живописи.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты носят предварительный, оценочный характер и требуют уточнения, расширения номенклатуры изучаемых образцов, усовершенствования методологической и метрологической базы исследований.

В первую очередь необходимо провести исследования воздействия лазерного излучения на термочувствительные пигменты (такие, как киноварь, малахит и др. [19]), «состаренные» покровные лаки и связующие, применяемые для иконописи.

В дальнейшем необходимо оснастить экспериментальную установку управляемым (2–3-х) координатным столом, который может обеспечить точное позиционирование и равномерное перемещение объекта воздействия по отношению к лазерному пучку (см., напр., [11]).

Фтороводородные лазеры имеют важные преимущества перед эксимерными: отсутствие фотохимического действия на очищаемые объекты и большая безопасность лазерного излучения для глаз. При необходимости защиты глаз оператора легко осуществляется без изменения цветности восприятия, что обеспечивает возможность визуального контроля процесса удаления загрязнителя.

К преимуществам фтороводородных лазеров по отношению к эрбиевым, которые с успехом применяются при реставрации различных объектов культурного наследия, можно отнести большую мощность излучения (как среднюю, так и пиковую), большую эффективность генерации при длительности импульса генерации меньшей, чем время тепловой релаксации в объектах воздействия.

С учётом чрезвычайно большого разнообразия свойств материалов загрязнителей и субстратов с одной стороны и широких возможностей изменения параметров воздействия ( $\tau = 10^{-8}–10^{-6}$  с,  $\lambda = 2,6–4,0$  мкм) с другой, можно рассчитывать на успешное применение HF(DF) лазеров в реставрационной практике. В частности, на наш взгляд, HF лазер может быть использован для удаления органических веществ, молекулы которых содержат гидроксильные цепочки и аминогруппы, имеющие сильные полосы поглощения в диапазоне

генерации НФ лазеров: плесневой грибок, птичий помет, мушкиный засид (обладает сильными кислотными свойствами, повреждает покровный и красочный слой, грунт и паволоку [20]).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cooper M. Laser cleaning in conservation: an introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 98 p.
2. Bordalo R., Morais P.J., Gouveia H., Young C. Laser cleaning of easel paintings: an overview // Laser Chemistry. 2006. V. 2006. P. 1–9.
3. Siano S., Agresti J., Cacciari I., Ciofini D., Mascalchi M., Osticioli I., Mencaglia A.A. 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 // Appl. Phys. A. 2012. V. 106. P. 419–446.
4. Asmus J.F., Lazzarini L., Marchesini M.L. Lasers for the cleaning of statuary, initial results and potentialities // 1st Int. Symp. on the Deterioration of Building Stone, La Rochelle. 1972. P. 89–94.
5. Wolbarsht M.L. Laser surgery: CO<sub>2</sub> or HF // IEEE J. of Quant. Elec. 1984. V. QE-20. P. 1427–1432.
6. Беляевская О., Фомин И. Как защитить храм от сажи и копоти // Храмоздатель. 2013. № 1(2). С. 50–53.
7. Девина Р.А., Илларионова И.В., Ребрикова Н.Л., Бойко В.А., Кронфельд Я.Г., Дорохов В.Б., Логачева Т.В. Микроклимат церковных зданий. Основы нормализации температурно-влажностного режима памятников культовой архитектуры. М.: РИО ГосНИИР, 2000. 120 с.
8. Лисовский А. Здоровая атмосфера в храме // Ризница. 2013. № 40. С. 34–35.
9. Pouli P., Emmony D.C. The effect of Nd:YAG laser radiation on medieval pigments // J. Cult. Heritage. 2000. V. 1. Suppl. 1. P. S181–S188.
10. Hildenbrand J., Dickmann K. Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV ( $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$ ,  $4\omega$ ) and corresponding applications in conservation of various artworks // J. Cult. Heritage. 2003. V. 4. Suppl. 1. P. 174s–178s.
11. Fotakis C., Anglos D., Balas C., Georgiou S., Vainos N.A. Laser technology in art conservation // OSA TOPS Laser and Optics for Manufacturing. 1996. V. 9. P. 99–104.
12. Scholten J.H., Schipper D.A. Advanced workstation for controlled laser cleaning of paintings. Laser techniques and systems in art conservation // Proc. SPIE. 2001. V. 4402. P. 121–129.
13. Hildebrand J., Dickmann K., Maracineanu W., Radvan R. Soot removal from artificial fresco models by KrF excimer laser. Laser in the conservation of artworks Castillejo (eds.). London: CRC Press. 2008. P. 249–251.
14. De Cruz A., Hauger S., Wolbarsht M.L. The role of lasers in fine arts conservation and restoration // Opt. Photon. News. 1999. V. 10. Is. 7. P. 36–40.
15. De Cruz A., Wolbarsht M.L., Hauger S.A. Laser removal of contaminants from painted surfaces // J. Cult. Heritage. 2000. V. 1. № 3. P. S173–S180.
16. Striova J., Castellucci E., de Cruz A., Andreotti A., Colombini M.P. Free-running Er:YAG laser cleaning of mural painting specimens treated with linseed oil, “beverone” and Paraloid B72 // Lacona VIII conf. 2011. P. 85–91.
17. Бурцев В.А., Безгрешнов М.В., Финкельштейн К.И., Фомин В.М. Электроразрядный химический HF/DF лазер замкнутого цикла // Тез. докл. Всесоюзн. конф. Физика и конверсия, Калининград. 1991. С. 161.
18. Atanassova V., Dimitrov K., Grozeva M., Similjan M., Radvan R. Copper bromide laser in cultural heritage monuments restoration // Proc. Of The Third Balkan Symposium on Archaeometry. 2012. P. 74–78.
19. Гренберг Ю.И. (ред.) Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи. М.: Изобраз. искусство. 1987. 392 с.
20. Наумова М.В. (ред.). Реставрация икон: Методические рекомендации. М.: ВХНРИ им. акад. И. Э. Грабаря. 1993. 206 с.
21. International Commission on Illumination, Recommendations on Uniform Color Spaces Color-Difference Equations, Psychometric Color Terms, Supplement No. 2 to CIE Publication No. 15, Colorimetry, 1971 and 1978.
22. Федотов О.Г., Фомин В.М. Перспективы использования непрерывных химических фтороводородных лазеров при решении задач реставрации // Препринт П-0602. СПб.: АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова», 2016. 22 с.

Как показали наши эксперименты [22], НФ лазер также может быть использован для удаления солей и оксидов с поверхности изделий из серебра, меди и бронзы.