

## Перспективы использования фтороводородных лазеров при решении задач реставрации

Среди задач реставрации, которые могут быть решены с помощью лазеров, удаление копоти с поверхности икон, находящихся в действующих православных храмах, представляется для нашей страны одной из самых актуальных.

С середины XIX в. в церковном обиходе России появились парафиновые свечи, более дешевые, чем восковые. Известно, что использование парафиновых свечей приводит к более интенсивному образованию копоти, обладающей к тому же более высокой химической активностью [1]. Это вызывает более существенное, чем при использовании свечей из пчелиного воска, изменение колорита живописи, повреждение позолоты иконостасов и других элементов декора внутри храмов.

Несмотря на повышение качества свечей, используемых в настоящее время в православных храмах, удаление копоти со станковой и настенной живописи традиционными методами остается весьма сложной задачей [3].

Применение лазерных технологий может снизить риск повреждения изображения, связанный с проникновением растворителей вглубь красочного слоя.

Анализ литературных данных, относящихся к вопросам лазерной очистки

произведений живописи [4; 5], позволяет сделать вывод, что наименее опасным с точки зрения вероятности повреждения красочного слоя является использование лазеров, генерирующих излучение в среднем инфракрасном диапазоне спектра (~3 мкм). Помимо эрбиевых, к таким лазерам относятся фтороводородные. К достоинствам этих лазеров можно отнести низкое значение энергии квантов (~0,4 эВ) и, как следствие, отсутствие фотохимического действия на очищаемые объекты. Другим преимуществом лазеров с длиной волны  $\approx 3$  мкм является относительная безопасность их излучения для глаз. При необходимости защита глаз оператора легко осуществляется без изменения цветности восприятия, что обеспечивает возможность визуального контроля процесса удаления загрязнений.

В представленной работе приведены предварительные результаты исследований, направленных на получение исходных данных о параметрах и механизме взаимодействия излучения HF-лазеров с копотью парафиновых свечей, покровным лаком, масляными красками, а также с окислами и солями, покрывающими некоторые металлы. Более детально



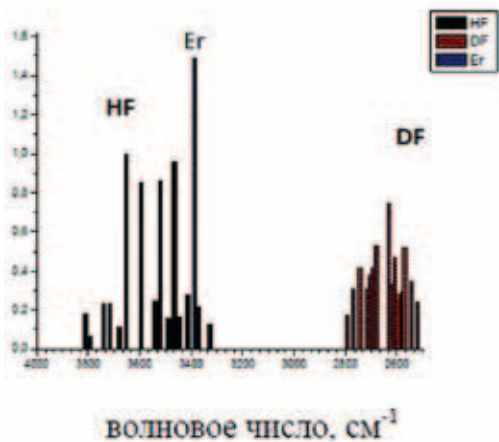
1. Излучатель лазерной установки ФЛИП-1 (ширина 320 мм)

результаты экспериментов и их интерпретация рассмотрены в [4].

В экспериментах использовался электроразрядный импульсно-периодический нецепной химический HF-лазер замкнутого цикла ФЛИП-1, разработанный в НИИЭФА им. Д. В. Ефремова [2]. Фотография излучателя приведена на *ил. 1*.

Лазер генерировал в неселективном режиме на группе колебательно-вращательных переходах в спектральном диапазоне 2,63–3,02 мкм, спектр генерации приведен на *ил. 2*. Выходная энергия изменялась в пределах 50–70 мДж, длительность импульса генерации ( $\tau$ ) ~ 100 нс.

Фокусировка излучения на поверхности тестируемых образцов осуществлялась с помощью флюоритовых линз. Характерный размер пятна сфокусированного излучения на поверхности объ-



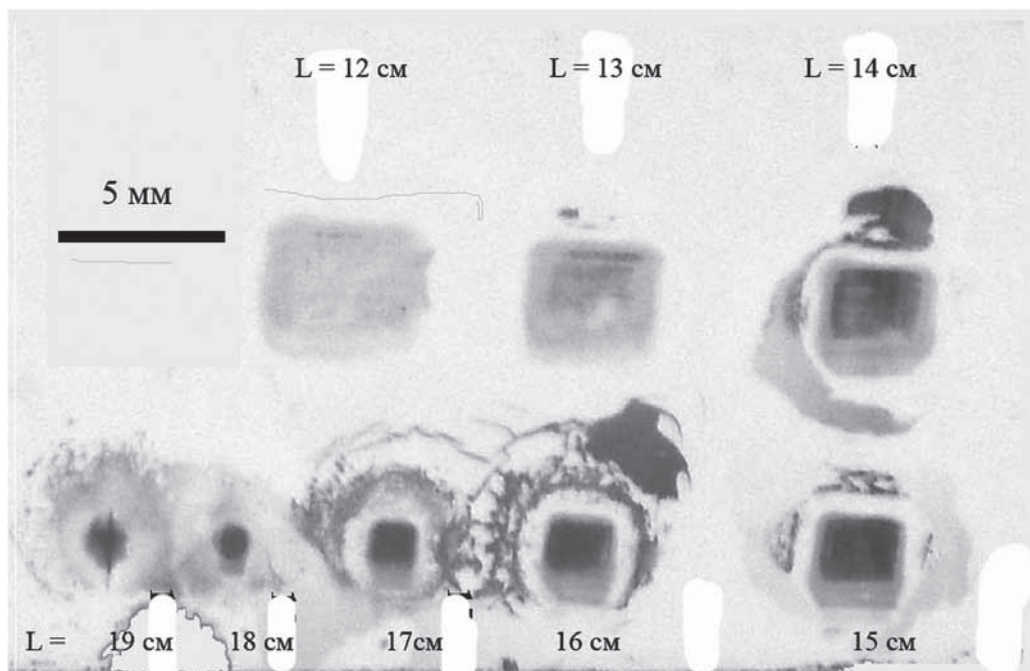
2. Характерный спектр генерации на молекулах HF и DF (для сравнения приведена линия генерации эрбиевого лазера).

ектов изменялся в пределах от 0,5 до 5,5 мм.

При облучении образцов в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения (F) до 20 Гц перемещение образцов относительно лазерного пучка осуществлялось вручную (неравномерно).

Энергетическая экспозиция облучения образцов на поверхности материала (H) оценивалась по энергии лазерного пучка на мишени, отнесенной к площади автографа, оставленного на поверхности образца. В пределах серии экспериментов изменение энергетической экспозиции осуществлялось за счет изменения расстояния между фокусирующей линзой и объектом воздействия (L).

**Удаление свечной копоти.** Образцы копоти для испытаний наносились на предметные стекла, устанавливаемые



3. Фотография (негатив) автографов лазерного пучка, оставленных на образце копоти при разных расстояниях между фокусирующей линзой и образцом.

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 с.

На *ил. 3* приведены негативы фотографий автографов, оставленных сфокусированным излучением при различных расстояниях от фокусирующей линзы до тестируемого образца. Параметры и результаты воздействия приведены в *табл. 1*. Максимальное количество импульсов воздействия ( $N_p$ ) в каждом случае соответствовало насыщению коэффициента пропускания образца ( $T$ ). Микрофотографии лазерных кратеров приведены на *ил. 4*.

Как видно на *ил. 4б, 4в*, тестируемый образец имел слоистую структуру с неравномерным распределением агрегатированного углерода в слое парафина (продуктов его неполного сгорания).

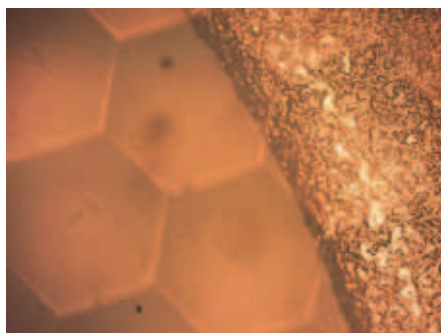
Автограф несфокусированного лазерного пучка с энергией в импульсе 56 мДж, оставленный излучением лазера, генерировавшего в течение двух минут с частотой 10 Гц, приведен на *ил. 5*. Плотность энергии на поверхности в отдельном импульсе составляла всего  $\sim 30$  мДж/см<sup>2</sup>, но остаточный коэффициент пропускания  $T_f$  (64%) превосходил соответствующее значение, регистрируемое в моноимпульсном режиме при  $H = 300$  мДж/см<sup>2</sup>. Это свидетельствует о том, что даже небольшое увеличение средней температуры

Таблица 1

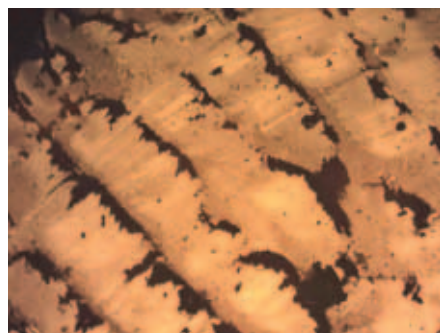
**Параметры и результаты воздействия**

L, см	H, Дж/см <sup>2</sup>	N <sub>f</sub> *	T <sub>f</sub> , %
12	0,2	20	43
13	0,3	19	51
14	0,38	19	65
15	0,56	18	79
16	0,85	19	83
17	1,6	13 (1)	87
18	2,1	10 (2)	88
19	2,8	11 (6)	94

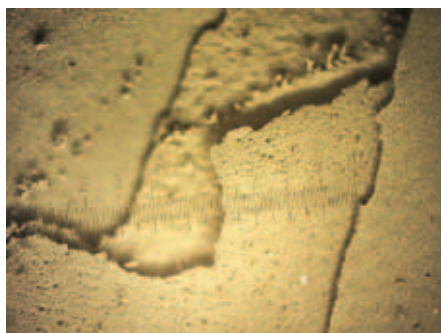
\* в скобках указано число импульсов, при которых наблюдался оптический пробой



*a*



*б*

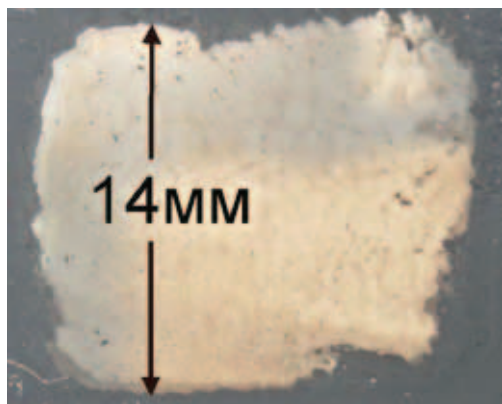


*в*



*г*

4. Микрофотографии лазерных кратеров на поверхности копоти, образованных при различных расстояниях от линзы L: *a* – 15 см; *б* – 16 см; *в* – 17 см; *г* – 19 см



5. Автограф несфокусированного лазерного пучка на копоти свечи

парафина интенсифицирует процесс удаления копоти. Однако, как видно из *ил. 5*, оставшийся слой включал крупные частицы углерода (с характерным размером  $\sim 0,1$  мм).

Для тестируемого модельного образца оптимальным для очистки был бы двухступенчатый режим, на первой фазе которого плотность облучения составляет  $\sim 0,6$  Дж/см<sup>2</sup>, на втором (при финальной очистке) –  $0,8$ – $1,6$  Дж/см<sup>2</sup>. Это позволило бы избежать оптического пробоя, 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 на уровне, при котором возможно повреждение субстрата.

Данные о режимах и результатах воздействия различных лазеров на модельные образцы свечной копоти приведены в *табл. 2*.

Механизм удаления копоти можно представить следующим образом.

Падающее на образец ИК-излучение поглощается главным образом частицами углерода, быстро нагревая их до высоких температур. Окружающий эти частицы парафин нагревается за счет теплопередачи до температуры кипения. Пар, окружающий частицу, выталкивает частицы углерода за пределы поверхностного слоя и покидает ее сам. Локальный нагрев наружного воздуха вызывает резкий рост и последующий спад давления в зоне, окружающей место воздействия. Зоны разрежения втягивают в себя слабо связанные частицы приповерхностного слоя даже за пределами зоны воздействия (*ил. 3*). При достижении определенного 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 (*ил. 3 L=19 и 18 см, 4z*).

При достаточно высокой облученности из слоя копоти может быть практически полностью удален углерод (*ил. 3, нижний ряд отпечатков*). Оставшуюся пленку парафина можно удалить механическим путем и растворителем, безопасным для покровного лака, без риска втирания углерода в каверны и кракелюры, имеющиеся на реальных объектах.

Описанный нами механизм не является спектрально селективным, частицы углерода будут 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 как за счет прямого нагрева парафинов, так и за счет их частичной фотодиссоциации.

Таблица 2

**Режимы и результаты воздействия  
на модельные образцы свечной копоти**

Тип лазера	$\lambda$ , мкм	$\tau$ , нс	F, Гц	H, Дж/см <sup>2</sup>	Субстрат	Побочный эффект	Ссылка на исследование
KrF	0,248	35	–	0,17	фреска	обесцвечивание	[7]
CuBr	0,51	30	20×10 <sup>3</sup>	3,7	мрамор	пожелтение, отслоение	[6]
Nd	1,06	30	10	0,3	масляная краска	обесцвечивание	[9]
HF	2,6–3,0	~100	0; 10	0,03–0,9	стекло	–	эта работа, [4; 5]

При выборе лазерного источника следует руководствоваться принципом «не навреди», чтобы очищаемая поверхность не изменяла своих морфологических и цветовых характеристик.

**Абляция лака из льняного масла.** Образец покровного лака толщиной ~ 150 мкм, приготовленного из льняного масла, за месяц до проведения эксперимента нанесенный на флюоритовую пластину, подвергался воздействию сфокусированного излучения с энергией в импульсе 60 мДж. Эффективный коэффициент пропускания образца в полосе генерации лазера оказался равен ~0,6.

При поперечном размере кратеров, оставленных в толще материала, ~0,5 мм их стенки диффузно рассеивали проходящий и отраженный свет. В тех случаях, когда происходил оптический пробой, наблюдалось потемнение покровного лака. При увеличении размера пятна фокусировки до ~3×2 мм ( $H \approx 1,0$  Дж/см<sup>2</sup>) после десятикратного облучения форми-

ровался кратер, дно которого оставалось гладким и прозрачным, изменения цвета лака не наблюдалось.

При воздействии на покровный лак двух сходящихся лазерных пучков с примерно одинаковой энергией ~30 мДж, полученных разделением выходного пучка на интерференционном зеркале, на поверхности покровного лака формировалась дифракционная решетка, так называемая одноэкспозиционная нелинейная голограмма.

При облучении экспонированного образца излучением He-Ne-лазера падающий луч разлагался в  $\pm 3$  порядках дифракции как в проходящих, так и в отраженных лучах на протяжении более десяти лет после ее нанесения. В солнечном свете голограмма наблюдалась строго под определенными углами также в проходящих и отраженных лучах в виде радужного пятна.

Этот результат открывает интересные перспективы для исследований,

направленных на использование фтороводородных лазеров для нанесения уникальных меток (*art security encoding*) на произведения живописи.

**Воздействие излучения на масляные краски.** При проведении экспериментов использовались образцы современных масляных красок на основе льняного масла и минеральных пигментов, за исключением виридоновой зеленой, включающей органический пигмент  $C_{20}H_{12}N_2O_4Fe$ . Образцы толщиной 50 – 100 мкм подвергались облучению с плотностью экспозиции 1,5 и 40 Дж/см<sup>2</sup>, в импульсно-периодическом режиме ( $F=5$  Гц).

Изображения образцов, полученные с помощью сканера с разрешением 600 dpi, приведены в *табл. 3*. Там же приведены данные колориметрического анализа образцов в колориметрическом пространстве CIE L\*a\*b [8].

Эксперименты показали:

1. При однократном воздействии излучения на все образцы при  $H \approx 1$  Дж/см<sup>2</sup> ни цветовых, ни морфологических изменений поверхности замечено не было.

2. Прямое облучение тестируемых неорганических пигментов (на уровне 5 Дж/см<sup>2</sup>) не приводило к существенному изменению цвета красок, оставшихся после удаления покрывающего их слоя. Изменение цветности и цвета мало отличалось от вариации этих параметров, фиксируемых вне области воздействия.

3. В отражении образцов кобальтовых красок, охр и шахназарской красной (*табл. 3, № 5, 6, 8, 11–14*) появилась отчетливая диффузная составляющая, наблюдалось небольшое увеличение яркости (светлоты).

4. Светлые краски (*табл. 3, № 1–3*) характеризуются более высоким порогом абляции по сравнению с остальными тестируемыми образцами. При плотности экспозиции  $\sim 40$  Дж/см<sup>2</sup> на поверхности этих образцов наблюдался оптический пробой, в ряде случаев наблюдалось отшелушивание кусков краски, по размеру превосходящих диаметр сфокусированного лазерного пятна. В кратерах, образованных в цинковых белилах, появлялся черный налет, который легко удалялся смоченным водой ватным тампоном.

5. Образец краски виридоновая зеленая (*табл. 3, № 9*), включающей органические пигменты, под действием лазерного излучения потемнел во всей толще материала, по-видимому, за счет термодеструкции пигмента.



На наш взгляд, удаление поверхностных слоев при плотности экспозиции 5 Дж/см<sup>2</sup> осуществлялось за счет вскипания связующего и выноса пигмента. Другой возможный механизм – разрыв адгезионных связей между пигментами и связующим, вызванный резким изменением температуры и объема пигментных зерен.

**Удаление продуктов коррозии с поверхности металлов.** Основными преимуществами применения лазеров при очистке металлических артефактов являются локальность воздействия, возможность обработки крупногабаритных изделий, труднодоступных участков.

При изучении воздействия излучения на металлы в качестве модельных образцов использовались две медные, одна бронзовая и одна серебряная монета (*ил. 6–8*).

Таблица 3

## Изменение цветовых характеристик красителей

№	Краска/основной пигмент	Образец	$\Delta L$	$\Delta c$	$\Delta E$
1	Белила цинковые $ZnO$		–	–	–
2	Стронциановая желтая $SrCrO_4 \cdot SrCrO$		–	–	–
3	Кадмий средний желтый $CdS$		–	–	–
4	Охра светлая $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$		–1,5	4,4	4,6
5	Охра золотистая $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$		1,75	4,7	5,0
6	Охра красная $Fe_2O_3$		3,25	1,0	3,4
7	Кадмий оранжевый $CdS \cdot nCdSe, n \approx 0,2$		–1,5	3,5	3,8
8	Кобальт зеленый светлый $CoO \cdot ZnO$		4,75	3,8	6,1
9	Виридоновая зеленая $C_{20}H_{12}N_2O_4Fe$		–2,25	2,4	3,3
10	Кадмий красный светлый $CdS \cdot nCdSe, n \approx 0,35$ (для выявления полос воздействия они обведены рамками)		+0	1,6	1,6
11	Кобальт фиолетовый темный $Co_3(PO_4)_2$		1,25	2,7	2,9
12	Церулеум $CoO \cdot nSnO_2$		4	1,5	4,3
13	Шахназарская красная		3,75	2,7	4,6
14	Окись хрома $Cr_2O_3$ (для выявления полос яркость и контраст изображения увеличены)		0,8	2,0	2,1

Примечание: L, c, E – яркость, цветность, цвет соответственно





а



б

6. Модельные образцы:

а – Российская медная двухкопеечная монета 1909 года,  $H=1,5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $F=5$  Гц;

б – Российская медная копеечная монета 1914 года,  $H=2,2-7,8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $F=20$  Гц

При воздействии излучения на поверхность медных монет наиболее легко удалялись зеленые слои, предположительно состоящие из карбоната и дигидроксокарбоната меди. Для этого требовалась облученность на уровне 1,5–2,2 Дж/см<sup>2</sup>. При воздействии на поверхность монеты из алюминиевой бронзы излучения с плотностью энергии 3,7 Дж/см<sup>2</sup> ( $F=20$  Гц) был практически полностью удален и черный слой окиси меди.

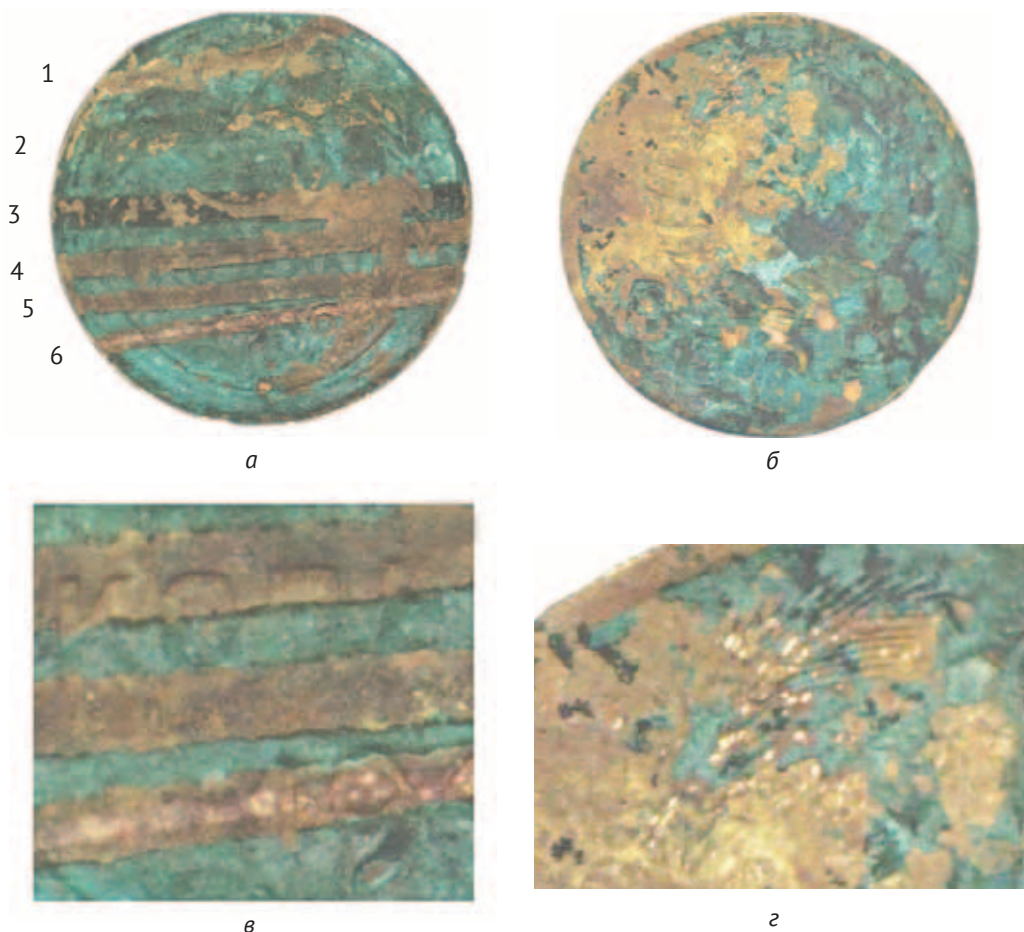
В тех случаях, когда на поверхности формировался оптический пробой, на ней образовывались небольшие блестящие каверны (ил. 7б, 7г), что свидетельствует, о том, что температура газа в лазерной искре достигала температуры кипения металла (~3000°С).

Удаление сульфида и оксида серебра с поверхности серебряной монеты наблюдалось при плотности экспозиции 1 Дж/см<sup>2</sup>. При воздействии излучения

в импульсно-периодическом режиме ( $F=5$  Гц) с плотностью экспозиции (отнесенной к моноимпульсу) 3,4 Дж/см<sup>2</sup> на сухую поверхность серебряной монеты наблюдалась абляция, вынос и осаждение материала поверхности в непосредственной близости от места воздействия. При предварительном смачивании поверхности осаждение продуктов абляции не наблюдалось.

На наш взгляд, удаление солей и окислов осуществлялось за счет пиролиза без повреждения поверхности металла или эмалевидной патины, если плотность энергетической экспозиции в пятне воздействия недостаточна для формирования оптического пробоя.

Полученные результаты позволяют рассчитывать на возможность очистки окладов икон, изготовленных из серебра, бронзы и меди, не только от копоти, но и от продуктов коррозии.



7. Модельный образец. Советская бронзовая трехкопеечная монета 1946 года:

а – аверс,  $H=2-30$  Дж/см<sup>2</sup>;

б – реверс,  $H=1,9-3,7$  Дж/см<sup>2</sup>;

в – фрагмент со следами оптического пробоя  $H\sim 30$  Дж/см<sup>2</sup>;

г – фрагмент полос №4  $H = 3,7$  Дж/см<sup>2</sup>, №5  $H = 5,1$  Дж/см<sup>2</sup> и № 6  $H = 6,2$  Дж/см<sup>2</sup>

**Заключение.** Сопоставление экспериментальных данных позволяет рассчитывать на успешное решение задачи удаления копоти с поверхности произведений масляной живописи без риска повреждения красочного слоя. Возможным направлением практического использования HF-лазера является

очистка окладов икон, изготовленных из серебра, бронзы и меди. Критически важным условием сохранения очищаемой поверхности является предупреждение оптического пробоя.

Помимо удаления копоти от свечей, такой лазер может быть использован и для решения других, не менее



а



б

8. Модельный образец. Серебряный полтинник 1924 года:

а – реверс, цветная фотография, дискретная полоса №1  $H = 1-5,5 \text{ Дж/см}^2$ , полосы №2 и 3,  $H = 3,4 \text{ Дж/см}^2$ ;

б – аверс, черно-белая фотография,  $H = 3,4 \text{ Дж/см}^2$

актуальных задач реставрации – удаления продуктов жизнедеятельности насекомых, плесени и других веществ, имеющих сильные полосы поглощения в спектральном диапазоне генерации HF(DF)-лазеров.

Весьма перспективным представляется продолжение исследований, направленных на разработку методов нанесения

индивидуальных голографических меток на произведения масляной живописи, включающих возможность их подмены.

В заключение важно подчеркнуть: лазерная техника является дополнительным инструментом в руках реставратора и отнюдь не исключает применение традиционных методов реставрации, доказавших свою эффективность.

#### БИБЛИОГРАФИЯ

1. *Беляевская О., Фомин И.* Как защитить храм от сажи и копоти // Храмоводатель. 2013. №1(2). С. 50–53.

2. *Бурицев В. А. и др.* Электроразрядный химический HF/DF лазер замкнутого цикла // Физика и конверсия : тез. докл. Всесоюз. конф. Калининград. 1991. С. 161.

3. *Девина Р. А. и др.* Микроклимат церковных зданий. Основы нормализации температурно-влажностного режима памятников культовой архитектуры. М. : РИО ГосНИИР, 2000. 120 с.

4. *Федотов О. Г., Фомин В. М.* Перспективы использования нецепных химических фтороводородных лазеров при решении задач реставрации // Препринт П-0602. СПб : НИИЭФА им. Д. В. Ефремова, 2016. 22 с.

5. *Федотов О. Г., Фомин В. М.* Перспективы использования фтороводородных лазеров при реставрации произведений живописи // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 4.

234 *Фомин В. М.* Перспективы использования фтороводородных лазеров при решении задач реставрации // Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация = Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration : Мат-лы II Междунар. конф. в рамках V Международного культурного форума, СПб. 1–3 декабря 2016 г. / Сост. Ю. Г. Бобров. СПб. : Институт имени И. Е. Репина, 2018. С. 224–235

6. *Atanassova V. et al.* Copper bromide laser in cultural heritage monuments restoration // Proc. of the Third Balkan Symposium on Archaeometry. 2012. P. 74–78.

7. *Hildehagen J. et al.* Soot removal from artificial fresco models by KrF excimer laser. Laser in the Conservation of Artworks Castillejo et al. (eds.). London : CRC Press. 2008. P. 249–251.

8. 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.

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. 181–188.