

Удаление свечной копоти и покровного лака с поверхности масляной живописи с помощью фтороводородных лазеров

Е. А. Климук, Г. А. Трошиненко, В. М. Фомин

Продемонстрирована возможность удаления свечной копоти с поверхности произведений масляной живописи с помощью фтороводородного лазера без повреждения красочного слоя, также показана возможность удаления покровного лака. Обе задачи могут быть решены без применения растворителей. Получены ориентировочные значения энергетической экспозиции, обеспечивающие режим воздействия безопасный для красочного слоя. Рассматривается механизм удаления покровного лака, включающий многофотонное (многоступенчатое) поглощение излучения HF-лазера. Обсуждаются перспективы создания автоматизированной установки для очистки произведений живописи на базе электроразрядных нецепных химических фтороводородных лазеров.

Ключевые слова: свечная копоть, красочный слой, масляная живопись, покровный лак, абляция, фтороводородный лазер.

Ссылка: Климук Е. А., Трошиненко Г. А., Фомин В. М. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 3. С. 309.

Reference: E. A. Klimuk, G. A. Troshchinenko, and V. M. Fomin, Usp. Prikl. Fiz. 7 (3), 309 (2019).

Введение

Среди задач реставрации произведений живописи, которые могут быть решены лазерными методами, наиболее актуальными представляются задачи очистки поверхности картин от внешних загрязнений и удаления покровного лака, частично или полностью потерявшего прозрачность.

Основным мотивом применения лазеров при решении этих задач является нерешенная в рамках традиционной методологии реставрации проблема проникновения и самоблокирования растворителей в глубине красочного

слоя, что нередко сопровождается необратимым повреждением объекта реставрации [1].

Как известно, в процессе естественного старения произведений живописи происходит окисление и кросс-полимеризация покровных лаков, что сопровождается изменением их оптических и механических свойств. Кроме того, при этом происходит снижение растворимости пленки покровного лака. Как отмечалось в [2], «полное удаление лакового слоя с масляной живописи – процесс сложный, очень ответственный и опасный, так как все растворители, растворяющие лаки, размягчают и красочный слой». Естественно, при наличии на картине трещин (кракелюр) проблема еще более усугубляется, т. к. растворитель проникает к поверхности и вглубь красочного слоя, а нейтрализовать его действие затруднительно ввиду того, что покровные лаки и связующие под действием растворителя увеличивают свой объем и «запирают» растворитель в своей толще.

Основным параметром, определяющим эффективность применения лазеров для уда-

Климук Евгений Александрович, гл. спец., к.т.н.
Трошиненко Григорий Андреевич, нач. лаб., к.т.н.
Фомин Виталий Михайлович, с.н.с.
ФГУП Российский научный центр «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ».
Россия, 193232, С.-Петербург, ул. Крыленко, 26А.
E-mail: evgeny.klimuk@yandex.ru,
gtroshchinenko@giph.su, vitfominm@gmail.com

Статья поступила в редакцию 5 мая 2019 г.

© Климук Е. А., Трошиненко Г. А., Фомин В. М., 2019

ления загрязнителей с очищаемых поверхностей, является разница пороговых значений энергетических экспозиций H , при которых происходит повреждение субстрата и удаление загрязнителя. Чем больше эта разница, тем выше эффективность лазерной системы. Указанные параметры зависят от длины волны лазерного излучения λ , длительности импульса генерации τ , а также от свойств веществ загрязнителей и субстрата.

В настоящее время наиболее эффективным лазером, используемым для решения указанных задач, считается эксимерный KrF-лазер [3–6] (см. также ссылки в этих работах). Излучение такого лазера с длиной волны 248 нм сильно поглощается органическими веществами-загрязнителями и покровным лаком. Глубина проникновения излучения KrF-лазера в покровные лаки составляет ~ 1 мкм, дискретность удаления слоев за импульс воздействия может составлять всего 100 нм.

На базе эксимерных KrF-лазеров в Греции, а также в других странах изготавливаются и с успехом применяются «рабочие станции» (workstations) для очистки ветхих икон (см., например, [3, 4]). В состав таких установок входят: лазер, система позиционирования лазерного луча и система контроля воздействия, регистрирующая положение дна лазерного кратера в толще удаляемого материала. Контроль абляции осуществляется путем анализа спектра излучения из области взаимодействия.

В одном варианте контроля, обозначаемом аббревиатурой LIBS (laser induced breakdown spectroscopy, в отечественной литературе этот метод называют лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия – ЛИЭС), появление в спектре излучения плазменного факела линий металлов, входящих в состав пигментов, требовало прекращения облучения данного участка [4]. В другом варианте – LIF (laser induced fluorescence, в русской транскрипции – ЛИФ) контролировалась интенсивность люминесценции покровного лака, причём воздействие прекращалось после «достижения максимального значения сигнала люминесценции» [5].

Без применения таких систем обратной связи использование эксимерных лазеров (а также других лазеров, генерирующих в УФ-

диапазоне спектра) в автоматическом режиме невозможно. Энергия квантов излучения УФ-диапазона спектра достаточно велика для возбуждения фотохимических реакций с участием пигментов и связующих. Прямое воздействие УФ-излучения на большинство пигментов приводит к изменению их цвета. Поэтому для эффективного применения УФ-лазеров принципиально необходимо обеспечить требуемую толщину остаточной «защитной» пленки покровного лака.

Нельзя не отметить, что метод ЛИЭС с большой натяжкой можно считать полностью выполняющим свое назначение. Действительно, если плазменный факел сформировался на поверхности пигментного слоя, то очевидно, что практически никакой защитной пленки покровного лака в участке воздействия не осталось. В отношении системы ЛИФ, заметим, что это – действительно неинвазивный метод контроля, но обнаружить «максимум» флуоресценции можно только *a posteriori*. Ошибка в определении остаточной толщины пленки при облучении в УФ-диапазоне спектра может привести к повреждению объекта реставрации.

Необходимо отметить, что «рабочие станции» на базе эксимерных KrF-лазеров широкого распространения в реставрационной практике не получили. Это связано с высокой стоимостью таких установок, а также тем обстоятельством, что в составе газовой смеси, заполняющей такие лазеры при избыточном давлении (2–3 атм), содержится высокотоксичный фтор. Наличие этого газа в лазере и в системе замены газовой смеси (при давлении ~ 150 атм) накладывает жесткие требования к помещениям, в которых могут использоваться подобные лазеры.

Эти обстоятельства были побудительным мотивом для создания альтернативных лазерных установок на базе более компактных (и дешевых) Nd:YAG-лазеров (см., напр., [7]). Излучение четвертой ($\lambda = 266$ нм) и пятой гармоник ($\lambda = 213$ нм) Nd:YAG-лазеров сильно поглощается покровными лаками, что позволяет использовать эти лазеры для удаления органических загрязнителей и покровных лаков. Однако по уровню выходной энергии такие лазеры значительно уступают эксимерным KrF-лазерам и поэтому не могут конкурировать

вать с последними при решении означенных задач [6].

Другим лазером, с помощью которого с успехом решаются заявленные задачи, является эрбиевый лазер на основе иттрий-алюминиевого граната [8, 9] (см. также ссылки в этих работах). Излучение такого лазера с длиной волны 2,94 мкм характеризуется сильным поглощением молекулами воды и другими молекулами (органическими и неорганическими), содержащими гидроксильные и/или аминогруппы. С помощью Er:YAG-лазеров с успехом были решены задачи удаления покровных лаков (полного или частичного), красочных слоев, закрывающих первоначальный рисунок, а также таких загрязнителей, как сажа и раздавленные насекомые. Основное достоинство подобных лазеров – низкая энергия кванта излучения 0,4 эВ. В отличие от лазеров, генерирующих в УФ-диапазоне спектра, инфракрасное излучение эрбиевого лазера не может привести к изменениям электронных состояний молекул, которые стимулируют диссоциацию, окисление, восстановление и прочие негативные явления. Основным недостатком, используемых в настоящее время, Er:YAG-лазеров, является высокое значение длительности импульса генерации (150–300 мкс), превышающей время тепловой релаксации в облучаемой среде. Большая тепловая нагрузка на очищаемую поверхность может привести к перегреву и термо-деструкции пигментного слоя. Это обстоятельство приводит к необходимости предварительного смачивания облучаемой поверхности водой, спиртами и другими «мягкими» растворителями, интенсифицирующими процесс абляции и ограничивающими температуру субстрата на уровне температуры кипения используемых жидкостей. По сути, лазерное воздействие «длинными» импульсами является дополнительным средством к традиционным методам (химическим и механическим), уменьшающим вероятность побочных отрицательных эффектов, но не исключая их [6].

В представленной работе приводятся предварительные результаты исследований, направленных на изучение возможности применения электроразрядных нецепных химических HF-лазеров ($\lambda = 2,6\text{--}3$ мкм) для удаления свечной копоти и удаления покровного лака с поверхности масляной живописи.

Первая задача представляется наиболее актуальной для нашей страны. В запасниках отечественных музеев хранятся сотни тысяч икон, изъятых из разрушенных в советский период Православных церквей, значительная часть которых находится в состоянии «черных досок». Основным источником загрязнения таких икон являлась копоть парафиновых свечей и некачественного лампадного масла, вошедших в церковный обиход в середине XIX века. К сожалению, интенсивное загрязнение церковного убранства (включая неостекленные иконы и иконостасы) продолжается и по сей день (см. ссылки в [10]).

Вторая задача, а именно, удаление покровного лака, потерявшего прозрачность, является одной из фундаментальных в реставрационной практике всего мира.

Данная работа проведена в продолжение исследований [10, 11], которые продемонстрировали высокую устойчивость масляных красок, включающих неорганических пигменты, к прямому воздействию излучения HF-лазера.

Экспериментальная установка

В экспериментах использовался импульсно-периодический электроразрядный лазер EMG 101 (Lambda Physik), заполненный смесью гексафторида серы с водородом. Лазер генерировал на молекулах фтористого водорода в неселективном режиме на группе колебательно-вращательных переходов в спектральном диапазоне 2,6–3 мкм. Энергия генерации изменялась в диапазоне от 200 до 450 мДж, частота повторения составляла 0,15 Гц, длительность импульса генерации (по уровню 0,5) составляла $\sim 0,1$ мкс.

Используемый в этой работе лазер разработан, в первую очередь, для генерации на эксимерных молекулах. Накопление в процессе работы лазера фтористого водорода приводило к монотонному (в среднем) снижению выходной энергии, а также к нестабильности энергии и формы импульса генерации.

Для измерения энергии генерации использовался калориметр Field Master PM-10i. Заданная часть излучения лазера отводилась на калориметр с помощью пластины из флюорита кальция или плоского зеркала (с алюминиевым покрытием), отражающего небольшую часть лазерного пучка. Форма импульса гене-

рации контролировалась с помощью ИК-фотодиода Шоттки (постоянная времени ≤ 4 нс), сигнал с которого подавался на цифровой осциллограф TDS 3052B.

В качестве объектов воздействия использовались фрагменты любительской картины, выполненной масляными красками (на листе фанеры) более чем за 60 лет до проведения экспериментов. Тестируемые фрагменты покрывались копотью от «типичной» церковной свечи (с высоким содержанием парафина) диаметром 5 мм. В первую очередь мы старались избежать ожога красочного слоя пламенем свечи, поэтому плотность копоти на поверхности не была постоянной.

В большинстве экспериментов излучение лазера направлялось нормально к поверхности тестируемого образца. Фокусировка излучения на поверхности образцов осуществлялась с помощью линз из флюорита бария с фокусным расстоянием 29 см. Контроль наведения осуществлялся с помощью He-Ne-лазера ($\lambda = 628$ нм). Площадь пятна «подфокусированного» излучения на поверхности объектов варьировалась в пределах от 15 до 180 мм². Энергетическая экспозиция облучения образцов оценивалась по энергии лазерного пучка, прошедшего через фокусирующую линзу, отнесенной к площади «автографа», оставленного на поверхности засвеченной фотобумаги или на поверхности образца. Изменение энергетической экспозиции (в пределах 0,2–2 Дж/см²) осуществлялось в основном за счет изменения расстояния между фокусирующей линзой и объектом воздействия.

В ряде экспериментов контролировалась также форма импульса излучения, эмитированного поверхностью образца, подвергнутого лазерному облучению. Для этого использовались фотодиод ЛФД-2А (постоянная времени ~ 1 нс, спектральный диапазон 0,4–1,8 мкм, максимум чувствительности достигался при $\lambda \approx 1,4$ мкм), фотоэлектрический сигнал с которого подавался на цифровой осциллограф. При этом тестируемые образцы устанавливались под углом $\sim 45^\circ$ к оптической оси.

Процесс воздействия регистрировался с помощью видеокамер Canon Digital Ixus 700 и Sony DSC-H50. Результаты воздействия оценивались визуально, т. е. невооруженным глазом, и/или с помощью микроскопа

МЕТАМ ЛВ 41, а также с помощью графического редактора Adobe Photoshop в колориметрическом пространстве CIE L^*a^*b .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Удаление свечной копоти

При облучении поверхности красочного слоя, покрытого копотью, фиксировались следующие эффекты: яркая вспышка света, генерация звуковой волны (резкий щелчок), образование светло-серого дыма.

На рис. 1 представлены кадры видеосъемки (негативы черно-белого изображения) процесса воздействия лазерного излучения на поверхность живописного слоя покрытого свечной копотью. На рис. 2 приведены характерные осциллограммы импульсов генерации и излучения поверхности $I(t)$.

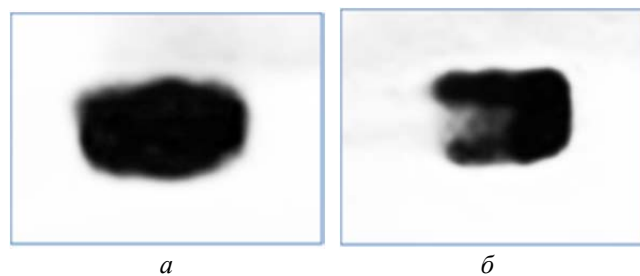


Рис. 1. Пятна воздействия на участок покрытый копотью масляной краски (а), на частично очищенный участок (б).

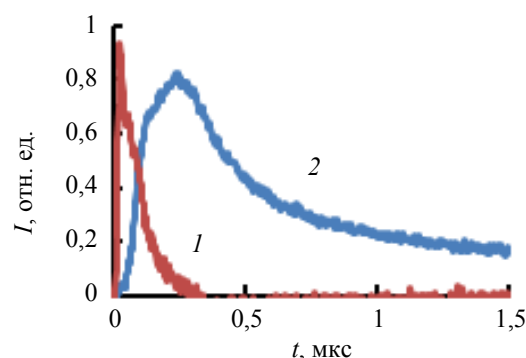


Рис. 2. Осциллограммы импульсов лазерного воздействия (1) и излучения из области воздействия (2).

Видеорегистрация процесса абляции показала, что интенсивность свечения сокращалась по мере удаления углерода с поверхности красочного слоя. При облучении участков,

часть копоти с которых была удалена в предшествующих импульсах, форма светящейся области (см. рис. 1, б) зависела от количества сажи на поверхности, являясь суперпозицией пространственных распределений облученности и загрязненности тестируемого образца. Это свидетельствует о том, что основным источником излучения являются раскаленные частицы углерода.

При воздействии излучения на ранее не облученный участок размеры светящегося пятна превышали размеры автографа, оставленного на поверхности копоти, но эти размеры были несколько меньше размеров лазерного пучка, определенных с помощью засвеченной фотобумаги. Это связано с неоднородностью распределения плотности энергии в лазерном пучке и тем обстоятельством, что порог возбуждения свечения углерода был ниже порога абляции углеродных частиц, т. е. не каждая раскаленная частица в состоянии покинуть поверхность или сгореть на месте.

Амплитуда фотоэлектрического сигнала в большинстве экспериментов монотонно уменьшалась по мере увеличения количества импульсов воздействия по одному и тому же месту, что, очевидно, связано с уменьшением содержания углерода на поверхности. При удалении копоти с белой краски в течение нескольких первых импульсов наблюдалось монотонное увеличение «светлоты» L облученного участка, причем это значение (в центре пятна воздействия) после 4-х импульсов ($H = 0,74-0,84$ Дж/см²) мало отличалось от светлоты незагрязненной поверхности.

Длительность послесвечения (по уровню половинной интенсивности) загрязненного красочного слоя в большинстве экспериментов менялась в пределах 0,4–1 мкс. В некоторых случаях отмечалось резкое увеличение длительности до 8 мкс, при этом наблюдалось изменение характера временной зависимости затухания фотоэлектрического сигнала.

В отношении механизма удаления свечной копоти, следуя работе [10], отметим следующие факторы: падающее на образец ИК-излучение поглощается частицами углерода, быстро нагревая их до высоких температур. Окружающий эти частицы парафин нагревается за счет теплопередачи до температуры кипения. Пар, окружающий частицу, выталки-

вает частицы углерода за пределы поверхностного слоя и покидает ее сам. В дополнение к этой интерпретации можно предположить, что некоторый вклад в процесс абляции вносят процессы горения паров парафина и частиц углерода, покидающих очищаемую поверхность. С этими процессами, скорее всего, связано, наблюдаемое в некоторых экспериментах увеличение длительности послесвечения. Значительный разброс формы и длительности регистрируемого сигнала связан с неравномерностью распределения плотности копоти на облучаемых образцах и соотношения концентраций углерода, парафина и кислорода в месте воздействия.

Этот вопрос требует дополнительных исследований, причем как в плане изучения феноменологии процесса абляции, так и в плане изучения возможности использования светового канала для обратной связи при реализации установки, с помощью которой можно осуществить основную (уже автоматизированную) очистку объекта от копоти. Финальную очистку лазерными методами (совместно с традиционными) можно осуществлять под визуальным контролем. Важным преимуществом НФ-лазеров перед лазерами, генерирующими в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, является возможность визуального контроля процесса очистки без изменения цветности восприятия изображения.

Как показали наши эксперименты, пороговое значение энергетической экспозиции, при которой наблюдается удаление копоти с поверхности красочного слоя, не превышает значения 0,3 Дж/см². Однако при таком уровне облученности скорость удаления копоти была сравнительно мала. Вместе с тем, при облученности $\sim 0,4$ Дж/см² наблюдалось изменение фактуры поверхности непокрытого копотью покровного лака.

При значении экспозиции ~ 1 Дж/см² наблюдалось удаление копоти и некоторой части покровного лака, но повреждений красочного слоя отмечено не было (рис. 3, полоса 1). При снижении H до 0,64 Дж/см² (рис. 3, полосы 2 и 3) производилось полное удаление копоти и, возможно, поверхностного слоя покровного лака. При четырехкратном воздействии излучения с экспозицией $\sim 0,8$ Дж/см²

происходило практически полное удаление копоти с поверхности белой краски.



Рис. 3. Полосы воздействия лазерного излучения на покрытую копотью поверхность, 1 – $H \approx 1 \text{ Дж/см}^2$, 2 и 3 – $H \approx 0,64 \text{ Дж/см}^2$.

При увеличении H до $1,5\text{--}1,8 \text{ Дж/см}^2$ после удаления копоти (рис. 4) наблюдалось более отчетливое увеличение светлоты изображения. На «белой краске» (по нашим данным – цинковых белилах) происходило удаление значительной части покровного лака.

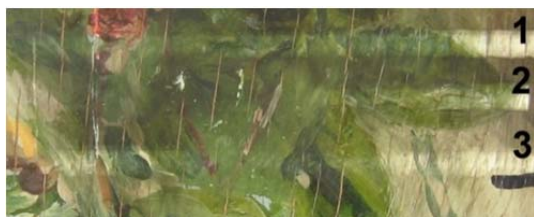
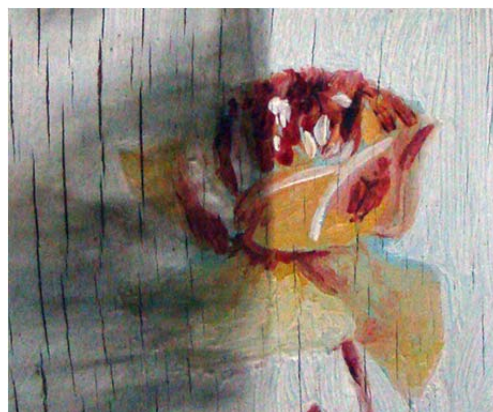


Рис. 4. Полосы воздействия лазерного излучения на покрытую копотью поверхность (средняя кратность воздействия – 4, движение лазерного луча – справа налево). 1 – $H \approx 1,8\text{--}1,6 \text{ Дж/см}^2$; 2 – $H \approx 1,75\text{--}1,5 \text{ Дж/см}^2$; 3 – $H \approx 1,6\text{--}0,9 \text{ Дж/см}^2$.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что удаление свечной копоти под действием излучения фтороводородного лазера ($\tau \approx 100 \text{ нс}$) может осуществляться без повреждения красочного слоя при экспозиции $0,3\text{--}0,9 \text{ Дж/см}^2$. Для сравнения заметим, что при использовании неодимового лазера ($\lambda = 1,064 \text{ мкм}$, $\tau = 30 \text{ нс}$) для удаления копоти с поверхности масляной краски при экспозиции $0,3 \text{ Дж/см}^2$ большинство красок изменяло цвет [12].

Результаты расчистки прямоугольного участка закопченного красочного слоя демонстрируются на рис. 5. В процессе обработки этого участка мы стремились поддерживать значение экспозиции в пределах $0,65\text{--}0,84 \text{ Дж/см}^2$. Кратность воздействия излучения в пятне воздействия менялась (за счет неравномерности

движения) в пределах от 4 до 8. Как видно из этого рисунка, как и ранее, копоть с поверхности удалена практически полностью. Однако в области воздействия наблюдается пятнистая структура. Это является естественным следствием неравномерности движения поверхности облучаемого образца относительно лазерного пучка, неоднородности распределения плотности энергии в пятне воздействия и нестабильности генерации используемого лазера.



а



б

Рис. 5. Фрагмент картины, а – наполовину покрытый копотью, б – после воздействия лазерного излучения.

В дальнейшем проблема равномерного удаления поверхностных загрязнений может быть решена с помощью управляемого двухкоординатного стола, на котором размещается объект воздействия. При этом необходимо будет разработать алгоритм движения объекта по отношению к лазерному пучку с учетом особенностей распределения плотности энергии в пятне воздействия и оснастить лазерный комплекс контуром обратной связи, с помощью которого можно будет регулировать ско-

рость относительного движения и энергию излучения лазера. Естественно, в будущем при создании автоматизированной установки потребуется НФ-лазер, оснащенный системами очистки и пополнения рабочей смеси, которые обеспечат необходимую стабильность выходной энергии.

Удаление покровного лака

Как отмечалось выше, естественной верхней границей уровня облученности очищаемой поверхности является плотность энергии воздействия, при которой происходит повреждения красочного слоя. В наших экспериментах при экспозиции 2 Дж/см^2 происходило удаление и/или повреждение некоторых красок. Как видно из рис. 6 (пятна 2, 3 и 7), в нашем случае наиболее чувствительной к воздействию излучения оказалась «зеленая краска» (предположительно, пигмент – Cr_2O_3): в пределах пятна воздействия происходило изменение цвета от зеленого к светло-коричневому. Значительно менее чувствительными (как и в [10]) оказались светлые краски, (слабо различимые пятна воздействия на рис. 6 обведены рамками).

При воздействии излучения $H = 0,4\text{--}2,0 \text{ Дж/см}^2$ на незагрязненную копотью белую краску, как и ранее, наблюдались вспышки света (регистрировались также звуковые импульсы длительностью 1–3 мс). Интенсивность свечения при этом была значительно ниже интенсивности свечения облученной копоти. В тех случаях, когда половина лазерного пучка приходилась на «закопченную» область, а другая – на «чистую», видекамера и глаз воспринимали свечение только из области, покрытой копотью. Наиболее интенсивный выброс продуктов абляции (дыма, пара) наблюдался после первого импульса лазерного воздействия.



Рис. 6. Пятна четырехкратного воздействия лазерного излучения на красочный слой при $H \approx 2 \text{ Дж/см}^2$.

Также как в предыдущих экспериментах, яркость излучения убывала по мере увеличе-

ния числа импульсов воздействия по определенному месту. Это связано с изменением оптических свойств покровного лака по мере продвижения дна лазерного кратера вглубь от поверхности, которая в максимальной степени подвержена влиянию окружающей среды.

При облучении красок, имеющих красные составляющие, в пятне воздействия наблюдалась «розовая» компонента, возможно, за счет отражения широкополосного излучения люминесценции от пигментного слоя. Но розовая окраска излучения наблюдалась также при воздействии $H = 0,5\text{--}0,63 \text{ Дж/см}^2$ на светло-зеленую и желтую краску. При облучении темно-зеленой краски фиксировалось белое свечение без признаков окраски.

На рис. 7 приведены характерные осциллограммы импульса генерации НФ-лазера и свечения покровного лака, подвергнутого облучению. Как видно из этого рисунка, структура импульса излучения поверхности заметно отличается от формы импульса излучения поверхности краски, покрытой копотью (см. рис. 2). При облучении покрытых копотью участков краски фронт импульса свечения соответствовал длительности лазерного импульса, а длительность послесвечения на порядки величины превышала длительность импульса воздействия. Напротив, импульс люминесценции покровного лака в определенной степени повторяет временную структуру лазерного импульса: локальному максимуму импульса генерации лазера соответствует локальный максимум люминесценции.

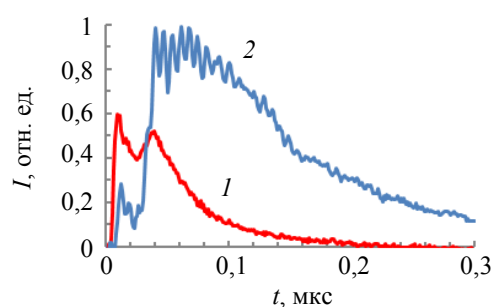


Рис. 7. Осциллограммы импульса генерации (1) и свечения покровного лака красочного слоя в процессе облучения (2).

Возможное объяснение наблюдавшихся явлений – многофотонное (многоступенчатое) поглощение лазерного излучения, приводящее к возбуждению электронных уровней молекул покровного лака инфракрасным излучением.

Первичным актом поглощения является близкое к резонансному колебательное возбуждение гидроксильных групп, входящих в состав молекул покровного лака.

Мы не исключаем того, что некоторый вклад в свечение облучаемых образцов вносят экзотермические реакции окисления, стимулируемые быстрым нагревом вещества. Слабая хемилюминесценция льняного масла в процессе окисления его поверхности регистрировалась (с помощью фотоэлектронных умножителей) во многих работах (см., напр., [13]). И все же основным каналом возбуждения люминесценции мы считаем поглощение излучения гидроксильными цепочками, переходящими из одного долгоживущего колебательно-возбужденного состояния в другое. Отмеченное в эксперименте уменьшение интенсивности люминесценции по мере удаления покровного лака связано с уменьшением концентрации гидроксильных групп в лаке по мере продвижения дна лазерного кратера вглубь лакового слоя.

О нелинейном характере поглощения ИК-излучения в пленке окисленного льняного масла свидетельствуют также данные работы [10]. При увеличении облученности до уровня, достаточного для абляции, коэффициент поглощения лака резко возрастал, при этом фиксировалась генерация звуковой волны. Подтверждением обоснованности нашего вывода является и тот факт, что порог лазерной абляции покровных лаков при воздействии излучения KrF-лазеров на уровне $\sim 0,1$ Дж/см² сравнительно мало отличается от порога абляции под действием излучения HF-лазера, т. е. $\sim 0,4$ Дж/см², при том, что коэффициент поглощения излучения с длиной волны 248 нм на порядки величины превышает коэффициент (линейного) поглощения покровных лаков в полосе генерации HF-лазеров (см., напр., [10]).

Практически важным является то обстоятельство, что возбуждение и распад электронных и промежуточных колебательных состояний молекул сопровождается не только эмиссией видимого излучения, но и значительным увеличением скорости нагрева облучаемого вещества в приповерхностном слое, а также фотодиссоциацией молекул покровного лака. Нелинейное поглощение излучения в

покровном лаке приводит к снижению порога абляции, увеличению ее скорости и уменьшает облученность ниже лежащего пигментного слоя.

При реализации автоматизированной лазерной системы очистки критерием для прекращения воздействия на заданный участок объекта может быть уменьшение амплитуды фотоэлектрического (возможно, и акустического) сигнала из области воздействия до заданного (определенного в конкретном случае) уровня.

Вопрос о влиянии многофотонного поглощения на скорость абляции покровного лака требует дополнительного изучения (с использованием спектрально-селективной аппаратуры). Необходимо сопоставить положительное влияние этого процесса на удаление покровного лака, связанное с повышением энерговыделения вблизи поверхности, с возможным негативным воздействием на пигменты красочного слоя, в особенности, на те из них, которые резонансно поглощают излучение одной (или нескольких) линий генерации HF-лазера.

Заключение

Представленная работа – первый опыт практического решения заявленных, весьма актуальных задач реставрации с помощью фтороводородных лазеров.

В нашем конкретном случае с поверхности масляной живописи может быть практически полностью удалена свечная копоть без повреждения красочного слоя. Продемонстрирована также принципиальная возможность удаления покровного лака на основе льняного масла за счет многоступенчатого резонансного поглощения ИК-излучения. По имеющимся у нас данным, такой режим абляции покровного лака зафиксирован впервые. Важным является то обстоятельство, что покровный лак и копоть могут быть удалены без применения растворителей.

В дальнейшем необходимо расширить палитру тестируемых красителей, в первую очередь, за счет термочувствительных пигментов, усовершенствовать метрологическую и методологическую базу исследований. Важной задачей является изучение процессов и резуль-

татов воздействия излучения ($\lambda = 2,6\text{--}3$ мкм) на темперную живопись.

Принципиально важно изучение спектра излучения, эмитированного из области воздействия лазерного пучка, причем как в процессе удаления копоти, так и при удалении покровного лака. С учетом результатов работы [14], в которой показано, что амплитуда акустического сигнала из области воздействия зависит от степени загрязненности поверхности и количества удаленного вещества, представляет несомненный интерес изучение акустического отклика на воздействие лазерного излучения на загрязненную и незагрязненную поверхность. Это необходимо и для лучшего понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществами-загрязнителями, покровными лаками, пигментными слоями, а также для практической реализации каналов обратной связи автоматизированной установки на базе HF-лазера.

Нельзя не отметить, что, несмотря на усложнение конструкции нецепных химических электроразрядных HF-лазеров по отношению к эксимерным, HF-лазеры обладают существенными преимуществами перед эксимерными KrF-лазерами. Исходные компоненты газовой смеси нецепных химических лазеров не токсичны и не агрессивны. Фтористый водород, образующийся в активной среде лазера, может быть поглощен внутри газодинамического контура [15], давление газовой смеси лазера значительно меньше атмосферного, опасные для пользователей утечки фтористого водорода в окружающее пространство практически исключены. Кроме того, излучение HF-лазера (энергия квантов 0,4–0,5 эВ) не оказывает фотохимического воздействия на неорганические пигменты [10], значительно менее опасно для глаз оператора.

В отношении Er:YAG-лазеров, функционирующих в режиме свободной генерации, заметим, что очевидным преимуществом HF-лазеров является значительное снижение длительности импульса воздействия и, соответственно, тепловой нагрузки на красочный слой. Er:YAG-лазеры, генерирующие в режиме модулированной добротности ($\tau \sim 100$ нс) значительно (на порядки величины) уступают HF-лазером по эффективности и уровню выходной энергии.

Перспективы внедрения лазеров в реставрационную практику определяющим образом зависят от заинтересованности реставрационного сообщества нашей страны в решении поставленных задач нетрадиционными, лазерными методами и участии профессиональных реставраторов в проводимых исследованиях.

В качестве иллюстрации к предложенному варианту лазерной очистки приведем оценку скорости удаления копоти и наружного слоя покровного лака. Считая достаточным четырехкратное воздействие лазерного излучения с плотностью энергии 1 Дж/см² на заданный участок, при использовании HF-лазера с энергией генерации в импульсе 1 Дж, генерирующего с частотой повторения 1 Гц, можно очистить участок площадью 1 дм² за 400 секунд.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stolow N.* in Book: On picture varnishes and their solvent. – Cleveland: Case Western University Press, 1971.
2. *Селищева И. (ред.), Тихомирова И. М., Иванова С. Ю., Петрунин Е. В., Тумов В. П.* Реставрация станковой живописи – М.: ВХНРИЦ, 1976.
3. *Fotakis C., Anglos D., Balas C., Georgiou S., Vainos N. A.* // OSA TOPS Laser and Optics for Manufacturing. 1996. Vol. 9. P. 99.
4. *Scholten J. H., Schipper D. A.* Proc. SPIE. 2001. Vol. 4402. P. 121.
5. *Hill A. E., Athanassiou A., Fourrier T., Anderson J., Whitehead C.* / Proc. of the 5th Intern. Conf. on Optics Within Life Sciences. 1998. P. 203.
6. *Theodorakopoulos C.* The excimer laser ablation of picture varnishes: an evaluation with reference to light-induced deterioration. Ph.D. thesis, (RCA/AMOLF, London, 2005).
7. *Morais P. J., Gouveia H., Apostol I., Damian V., Garoi F., Iordache I., Bojan M., Apostol D., Campo J. A. R., Galli R.* // Romanian Reports in Physics. 2010. Vol. 62. No. 3. P. 678.
8. *DeCruz A., Wolbarsh M. L., Hauger S. A.* / Art et Chimie la Couleur. Actes du congres. (Ed. J. Goupy & J-P Mohen, CNRS Editions, Paris, 2000. P. 157).
9. *Bracco P., Lanterna G., Matteini M.* // J. Cult. Heritage. 2003. Vol. 4. P. 202.
10. *Федотов О. Г., Фомин В. М.* // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 3. С. 3.
11. *Фомин В. М.* / Материалы II Междунар. конф. «Сохранение культурного наследия. Исследования и реставрация» в рамках V Международного культурного форума, (СПб. 2016) С. 224.
12. *Pouli P., Emmony D. C.* // J. Cult. Heritage. 2000. Vol. 1. P. 181.
13. *Strenberg C.* Influence of the fatty acid pattern on the drying of linseed oils. – Stockholm: Fiber-och. Polimerteknologi, 2004.

14. Marczak J., Koss A., Targowski P., Góra M., Strzelec M., Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Ostrowski R., Rycyk A. // *Sensors*. 2008. Vol. 8. 6507.

15. Бурцев В. А., Безгрешнов М. В., Финкельштейн К. И., Фомин В. М. / Тез. докл. Всесоюзн. конф. Физика и конверсия. (Калининград. 1991). С. 161.

PACS: 42.62.-b

Removal of candle soot and coating varnish from the surface of oil painting by hydrogen fluoride laser

E. A. Klimuk, G. A. Troshchinenko, and V. M. Fomin

Russian Science Center of Applied Chemistry
26A Krylenko st., St. Petersburg, 193232, Russia
E-mail: evgeny.klimuk@yandex.ru, gtroshchinenko@giph.su,
vitfominm@gmail.com

Received May 5, 2019

The possibility of removing the candle soot from the oil painting surface by HF-laser without damaging of the paint layer is demonstrated. Also the possibility of removing the linseed oil coating varnish is shown. Both tasks can be resolved without solvent application. The mechanism of coating varnish removal, including multiphoton (multistage) absorption of the HF-laser radiation with a cover varnish is considered. The prospects of creating an automated installation for cleaning paintings on the basis of electric-discharge non-chain chemical hydrogen fluoride lasers are discussed.

Keywords: candle soot, oil painting, paint layer, coating varnish, hydrogen fluoride laser, ablation.

REFERENCES

1. N. Stolow, in *Book: On picture varnishes and their solvent* (Cleveland, Case Western University Press, 1971).
2. I. Selishcheva (Ed.), I. M. Tikhomirova, S. Iu. Ivanova, E. V. Petrunin, and V. P. Titov, *Restoration of Easel Painting* (VKhNRTs, Moscow, 1976) [in Russian].
3. C. Fotakis, D. Anglos, C. Balas, S. Georgiou, and N. A. Vainos, *OSA TOPS Laser and Optics for Manufacturing* **9**, 99 (1996).
4. J. H. Scholten and D. A. Schipper, *Proc. SPIE* **4402**, 121 (2001).
5. A. E. Hill, A. Athanassiou, T. Fourrier, J. Anderson, and C. Whitehead, in *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Optics Within Life Sciences*, 203 (1998).
6. C. Theodorakopoulos, *The excimer laser ablation of picture varnishes: an evaluation with reference to light-induced deterioration*. Ph.D. thesis, (RCA/AMOLF, London, 2005).
7. P. J. Morais, H. Gouveia, I. Apostol, V. Damian, F. Garoi, I. Iordache, M. Bojan, D. Apostol, J. A. R. Campo, and R. Galli, *Romanian Reports in Physics* **62** (3), 678 (2010).
8. A. DeCruz, M. L. Wolbarsht, and S. A. Hauger, in *Art et Chimie la Couleur. Actes du congres*. (Ed. J. Goupy & J-P Mohen, CNRS Editions, Paris, 157, 2000).
9. P. Bracco, G. Lanterna, and M. Matteini, *J. Cult. Heritage* **4**, 202 (2003).
10. O. G. Fedotov and V. M. Fomin, *Journal of Optical Technology* **84** (3), 3 (2017).
11. V. Fomin, in *Proc. Int. Conf. "Preservation of Cultural Heritage. Research and Restoration"* within V Int. Cultural Forum SPb. 2016. pp. 224–235.
12. P. Pouli, D. C. Emmony, and J. Cult. Heritage **1**, 181 (2000).
13. C. Strenberg. *Influence of the fatty acid pattern on the drying of linseed oils* (Stockholm, Fiber-och. Polimerteknologi, 2004).
14. J. Marczak, A. Koss, P. Targowski, M. Góra, M. Strzelec, A. Sarzyński, W. Skrzeczanowski, R. Ostrowski, and A. Rycyk, *Sensors* **8**, 6507 (2008).
15. V. A. Burtsev, M. V. Bezgreshnov, K. I. Finkel'shtein, and V. M. Fomin, in *Proc. All-Union Conf. "Physics and Conversion,"* (Kaliningrad, 1991), p. 161.