

Методы и приборы контроля лазерной очистки произведений искусства

В. А. ПАРФЕНОВ^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: vparfenov@etu.ru

²Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

Предложен метод контроля лазерной очистки памятников и других произведений искусства при их реставрации. Рассмотрены возможности метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы при очистке памятников из металлов. Разработан и исследован фотометрический прибор на базе интегрирующей полости в форме цилиндра. Показана возможность применения этого прибора для экспресс-анализа эффективности очистки поверхностей скульптур из мрамора и известняка.

Ключевые слова: методы контроля, спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, фотоприёмник, интегрирующая сфера, лазерная очистка, произведения искусства, реставрация.

Potentials of use of method of laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring of results of cleaning of metallic artworks are demonstrated. Method of control of laser cleaning of monuments and other artworks in the process of their restoration was proposed. Photometric device based on use of integral cavity having shape of cylinder was developed and investigated. Possibility of its application for express analysis of efficiency of cleaning of surfaces of marble and limestone sculptures is demonstrated.

Key words: control methods, laser-induced breakdown spectroscopy, photodetector, integral sphere, laser cleaning, artworks, restoration.

В последние два десятилетия в области реставрации памятников истории и культуры всё более широкое применение получает технология лазерной очистки. Её используют для реставрации скульптур из камня и металлов, предметов из керамики, книг и документов на бумажной основе, произведений живописи и других объектов [1]. Лазеры служат для удаления с поверхности памятников различного рода загрязнений, включая наложения природного и антропогенного характера. Основное достоинство лазерной очистки по сравнению с традиционными реставрационными методами (химическими и механическими) заключается в том, что она обеспечивает очень высокую степень деликатности удаления загрязнений, так как производится без ущерба для очищаемой поверхности. В результате лазеры постепенно становятся инструментом для повседневной работы реставраторов во многих странах мира [1–3].

Однако внедрение лазерной очистки в область сохранения культурно-исторического наследия привело к возникновению принципиально новых для этой отрасли вопросов. Наиболее важным из них является проблема объективной количественной оценки выполненных с помощью лазеров работ. Постановка такой задачи связана с тем, что в настоящее время в отечественной реставрационной практике при приёмке реставрационных работ (за исключением обычной фото- и макрофотосъёмки) какие-либо измерительные методы и приборы контроля результатов проделанных работ почти не применяются. Оценивая качество работы, специалисты-реставраторы руководствуются интуицией и соображениями художественного и эстетического характера, так как в данной сфере существуют давно сложившиеся подходы и традиции. И хотя окончательное заключение о каче-

стве выполненной работы принимается реставрационным советом коллегиально, оно всё равно носит субъективный характер. С инженерно-технической точки зрения подобное положение дел (неиспользование реставраторами современных аналитических методов и приборов для контроля) при применении в реставрации такого современного инструментария, как лазер, выглядит не вполне логично. Дело в том, что специализированные приборы для оперативной оценки результатов лазерной очистки поверхностей, помимо прямого назначения, могут быть полезны для оценки объёма необходимых реставрационных работ. После расчистки пробных участков поверхности памятника, отличающихся видами и степенью загрязнений (приняв в расчёт размеры очищенной площадки и затраченное на это время), можно оценить необходимое для выполнения всей работы время, а значит, и её стоимость.

Помимо анализа результатов выполненных реставрационных работ, отдельной актуальной задачей является контроль процесса лазерной очистки памятников. Правильный выбор типа лазера и оптимизация параметров его излучения в процессе работы очень важны. Из научной литературы известен ряд негативных эффектов, возникающих в процессе лазерной обработки. К ним относятся, в частности, микроплавление и нарушение микрорельефа очищаемой поверхности (для памятников из металлов) [1], а также изменение цвета поверхности (для каменных памятников) [4]. Всё это свидетельствует о необходимости применения современных измерительных методов и приборов при использовании лазеров в реставрации произведений искусства.

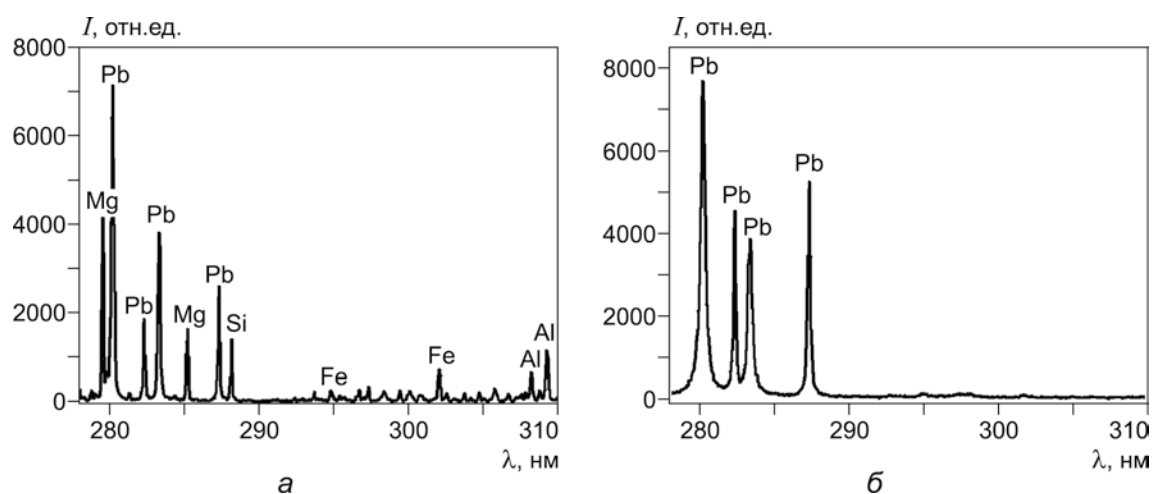


Рис. 1. СЛИП-спектры фрагмента экстерьерного памятника из свинца до очистки (в исходном состоянии) (а) и после лазерной обработки (б)

Методы контроля лазерной очистки. Эффективность лазерной очистки и состояние сохранности поверхности памятников в процессе выполнения реставрационных работ можно контролировать различными методами. К основным измерительным методам контроля степени очистки относятся рентген-флуоресцентный анализ, спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП), лазерно-индуцированная флуоресцентная спектроскопия, оптико-акустическая спектроскопия, метод построения изображения флуоресценции, а также инфракрасная спектроскопия с использованием преобразования Фурье (ИК-Фурье спектроскопия) и спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия).

Для контроля микрорельефа поверхности памятника в процессе очистки (с целью оценки безопасности лазерной обработки) в разное время служили всевозможные методы, включая метод акустического мониторинга, а также различные интерференционные методики, не получившие широкого распространения. В настоящее время такой контроль обычно проводят с помощью оптической микроскопии, а также контактных и интерференционных микропрофилометров. Значительно реже задействуют сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, поскольку использование этих методов требует специальной пробоподготовки [1, 5]. К тому же при электронной и атомно-силовой микроскопии подразумевается необратимое изъятие небольших фрагментов поверхностного слоя памятников для последующего анализа. Поэтому проведение соответствующих измерений указанными способами возможно только с модельными образцами, которые близки по своим свойствам к материалу памятника и нужны в процессе отработки методики лазерной очистки конкретного памятника. Помимо контроля состояния очищаемой поверхности, проводимого с помощью лазера, при реставрации памятников в ряде случаев может возникать потребность в определении цвета очищаемой поверхности до и после лазерной обработки. Такую процедуру выполняют с помощью стандартных спектрофотометрических приборов. Последними новациями в области применения измерительной техники в реставрации

являются методы оптической когерентной томографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6, 7].

Рассмотрим метод СЛИП, а также разработанный автором фотометрический прибор для экспресс-анализа эффективности лазерной очистки.

Метод СЛИП для контроля эффективности лазерной очистки в процессе реставрации памятников. Метод СЛИП является одним из основных методов контроля эффективности лазерной очистки, т. е. степени удаления тех загрязняющих веществ, присутствие которых на поверхности памятника может представлять опасность для его сохранности. Типичным примером упомянутой реставрационной проблемы является наличие агрессивных солей меди (броншатита, куприта и малахита) на поверхности памятников из меди и бронзы, поскольку их образование приводит к необратимому разрушению таких объектов. Применение метода СЛИП позволяет контролировать степень удаления подобных веществ. В настоящее время данный метод контроля лазерной очистки получил широкое применение в реставрационной практике за рубежом, но в музейной работе в России он пока не используется.

Приведём новые для отечественной реставрационной практики результаты, полученные автором в ходе работ по отработке технологии лазерной очистки свинцовой скульптуры ангела с купола церкви Святой Екатерины в Санкт-Петербурге. В экспериментах использовался импульсный Nd:YAG лазер со следующими выходными характеристиками: длина волны излучения – 1,06 мкм, длительность импульса – 10 нс, энергия в импульсе – до 20 мДж (диаметр пучка на мишени составлял около 100 мкм). Регистрация спектров осуществлялась спектрометром Andor Shamrock SR-303i, оборудованным ПЗС-камерой Andor iStar с усилителем яркости. Излучение лазерной плазмы собиралось на щели спектрометра линзой с фокусным расстоянием 120 мм. Полученные СЛИП-спектры показаны на рис. 1. Они дают наглядную информацию о химическом составе поверхностного слоя данного памятника. В исходном состоянии (до очистки) в СЛИП-спектре помимо

свинца (материала, из которого изготовлен данный памятник) присутствовали линии магния, железа, кремния и алюминия – характерных загрязнителей многих городских памятников, находящихся на открытом воздухе. В результате лазерной очистки все эти загрязнения были полностью удалены с очищаемой поверхности, что говорит о высокой эффективности лазерной обработки.

В ближайшей перспективе метод СЛИП может быть востребован при решении задач подводной археологии. В этой сфере имеется насущная потребность проведения реставрационных работ по месту обнаружения памятников. Известны многочисленные случаи разрушения извлечённых из-под воды археологических объектов из-за быстрого окисления и потери механической прочности. Поэтому лазерная очистка является едва ли не единственно-возможным способом их реставрации в подводных условиях. Поскольку очистку и контроль её эффективности по методу СЛИП можно проводить с помощью одного и того же лазера, это открывает новые возможности применения данной измерительной технологии. Автор совместно с американскими коллегами показал принципиальную возможность регистрации СЛИП-спектров ряда металлов (в том числе серебра, золота, меди и бронзы) под водой, что говорит о перспективности применения метода СЛИП в подводной археологии [8]. Надо отметить, что СЛИП-спектры, зарегистрированные под водой, являются инвертированными, что до начала проведения работ было неизвестно. В качестве примера на рис. 2 представлены СЛИП-спектры тестовых образцов из латуни и свинца. В отличие от обычных СЛИП-спектров, характерным спектральным линиям этих металлов в воде вместо пиков соответствуют «провалы» (например, линии Cu(I) – 521,8 нм для латуни и Pb(I) – 405,8 нм для свинца).

Контроль с помощью фотометрической системы на базе интегрирующей сферы. Общим недостатком методов контроля результатов лазерной очистки произведений искусства (включая метод СЛИП) является то, что для этих методов требуется сложная и дорогостоящая аппаратура. При этом для объективной и всесторонней оценки результатов очистки памятников с помощью лазеров в ряде случаев нужен не один, а целый комплекс различных аналитических методов, взаимно дополняющих друг друга. Однако результаты проведённых автором исследований показали, что при реставрации скульптурных памятников, в том числе, из мрамора и известняка, при контроле эффективности лазерной очистки можно измерять коэффициент отражения очищаемой поверхности с помощью фотометрических приборов, например, интегрирующего фотоприёмника. Такой способ достаточно прост с точки зрения технической реализации метода экспресс-анализа. В результате очистки поверхности памятника коэффициент отражения увеличивается, что свидетельствует об эффективности удаления загрязнений. При измерениях интенсивности света, отражённого диффузно рассеивающими поверхностями (к этой категории можно отнести и поверхности каменных скульптурных памятников), в оптике обычно используют фотометрические шары, частным случаем которых являются интегрирующие сферы. Интегрирующая сфера представляет

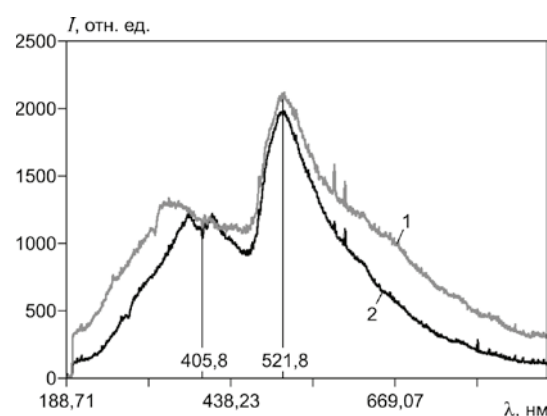


Рис. 2. СЛИП-спектры, зарегистрированные под водой: 1 – спектр латуни; 2 – спектр свинца

собой полый шар, внутренняя поверхность которого имеет белое, рассеянно отражающее свет покрытие [9]. Методика оценивания коэффициента отражения памятников из камня с помощью интегрирующей сферы известна из научной литературы [10]. Её применяют, в частности, при работах по лазерной очистке мрамора и известняка. Однако автором статьи было предложено новое оригинальное схмотехническое решение, позволяющее создавать недорогие и компактные устройства.

Суть предложенного технического решения состоит в том, чтобы для измерения коэффициента отражения контролируемой поверхности использовать интегрирующую полость не в форме традиционной сферы, а в форме цилиндра. В этом случае упрощается изготовление самой полости и нанесение на её поверхность диффузно-отражающего слоя. Поэтому для проверки корректности такого подхода была поставлена задача разработать недорогой фотометрический прибор на базе интегрирующей полости, исследовать его характеристики и испытать в ходе работ по лазерной очистке исторических памятников. Учитывая предназначение создаваемого измерительного прибора, его исполнение должно быть максимально простым и удобным для практической реставрационной работы.

Фотометрический измерительный прибор с интегрирующей полостью в форме цилиндра. Для проверки корректности предлагаемого технического решения на начальном этапе было исследовано влияние геометрической формы интегрирующей полости на характеристики фотоприёмника. Для этого с помощью компьютерной программы Zemax провели математическое моделирование фотоприёмников с интегрирующей полостью в форме сферы и цилиндра. Оно показало, что характер зависимостей мощности сигнала на фотодетекторе от различных параметров (коэффициента отражения поверхности образца, угловых смещений луча относительно оптической оси, размера отверстий, мощности входного излучения и положения фотодетектора на стенке полости) для сферы и цилиндра идентичен. Таким образом, можно сделать вывод об эквивалентности характеристик интегрирующих фотоприёмников с измерительной полостью в форме сферы и цилиндра.

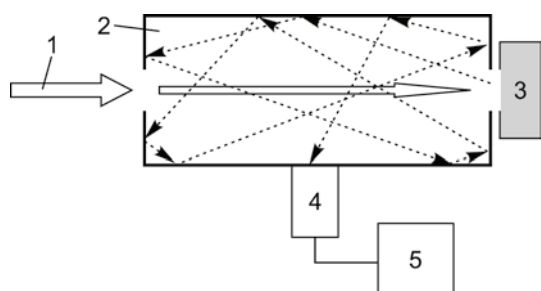


Рис. 3. Схема интегрирующего фотоприёмника с интегрирующей полостью в форме цилиндра:

1 – лазерный пучок; 2 – интегрирующая сфера; 3 – контролируемый объект; 4 – фотодетектор; 5 – система регистрации

Оптическая схема разработанного измерительного прибора на базе цилиндра представлена на рис. 3. Принцип его работы заключается в следующем. Лазерное излучение 1 пропускается сквозь интегрирующую цилиндрическую полость 2 и через её выходное окно попадает на поверхность анализируемого объекта 3. Выходное окно при этом соприкасается с контролируемой поверхностью. Так как поверхность камня отражает излучение диффузно, а не зеркально, то отражённое от поверхности излучение попадает на внутренние стенки полости. После многократных переотражений излучение создаёт на этих стенках постоянную освещённость. Фотодетектор 4, установленный на боковой поверх-

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов отражения и погрешности их определения при измерениях с помощью импульсного Nd:YAG лазера с длиной волны 1,064 мкм

Номер образца	Коэффициент отражения, %, при измерениях			$x_{\text{ср}}, \%$	$x_{\text{ист}}, \%$	$\delta_{x'}, \%$
	1	2	3			
1	76,0	76,1	76,1	76,0	76	0,09
2	62,5	64,5	62,9	63,3	63	0,48
3	62,7	63,8	64,4	63,6	62	2,90
4	38,0	39,1	38,6	38,6	40	3,50

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов отражения и погрешность их определения при измерениях с помощью непрерывного полупроводникового лазера на длине волны 0,65 мкм

Номер образца	Коэффициент отражения, % при измерениях			$x_{\text{ср}}, \%$	$x_{\text{ист}}, \%$	$\delta_{x'}, \%$
	1	2	3			
1	90,1	90,0	90,2	90,0	90	0,11
2	79,3	77,5	75,5	77,4	76	1,84
4	48,8	50,0	51,9	50,2	52	3,46
3	39,0	36,6	37,8	37,8	37	2,16

ности интегрирующего цилиндра с наружной стороны, измеряет уровень прошедшего через его стенку излучения. Этот уровень пропорционален уровню мощности излучения внутри цилиндра и связан с коэффициентом отражения света от объекта.

Данный метод контроля степени очистки поверхности не требует использования специальной системы обработки данных и применения иных дорогостоящих устройств. Измерять коэффициент отражения поверхности памятника можно простейшим фотоприёмником, например кремниевым фотодиодом. Измерения следует проводить на всех этапах работы: до начала, в процессе лазерной очистки и после её завершения. Итоговое увеличение коэффициента отражения будет характеризовать результативность лазерной обработки.

Если отражающий материал интегрирующей сферы сможет выдержать значительные световые нагрузки, то прибор будет способен измерять уровень отражённого от контролируемой поверхности излучения даже довольно мощного лазера. В такой ситуации, как и при работе по методу СЛИП, для измерений коэффициента отражения поверхности реставрируемого памятника в качестве «зондирующего» пучка можно использовать излучение того же лазера, которым производилась очистка. В качестве такого лазера может быть импульсный Nd:YAG лазер с длиной волны излучения 1,064 мкм, являющийся в настоящее время основным представителем лазерных систем для реставрации памятников из камня. Это важно с практической точки зрения, так как позволяет контролировать процесс очистки на всех этапах с помощью того же самого лазера, который очищает поверхность памятника.

При изготовлении данного прибора интегрирующая полость была выполнена из оптического стекла. На её внутреннюю поверхность нанесли диффузное высокоотражающее покрытие с максимальным значением коэффициента отражения вблизи длины волны 1 мкм, что было связано с предполагавшимся использованием для измерений отражающих свойств контролируемых объектов излучения Nd:YAG-лазера. Нанесённое покрытие представляло собой плёнку из мелкодисперсионного сверхчистого кварца. Торцы цилиндра были закрыты заглушками круглой формы, также изготовленными из оптического стекла, и имели высокоотражающее покрытие на той же длине волны. Конструктивно прибор устроен так, что стеклянный цилиндр помещается в металлический кожух из дюралюминия. На боковой поверхности самой интегрирующей полости установлен фотоприёмник с набором ослабляющих светофильтров. Для этого в боковой стенке металлического кожуха сделано специальное отверстие.

Заметим, что использование описанных выше схемотехнических решений позволяет создавать недорогие измерительные приборы, стоимость которых в несколько раз ниже, чем аналогичных устройств на базе интегрирующей сферы (цена коммерческих приборов такого типа может достигать нескольких тысяч евро).

Для калибровки и проверки точности прибора применяли специальные тестовые образцы, изготовленные из различных видов карбонатных горных пород. Образцы представляли собой небольшие полированные пластинки камня размерами 4×4 см. Значения коэффициентов отражения этих пластинок измеряли

на метрологически-аттестованном фотометрическом стенде в АО «ГОИ им. С. И. Вавилова». В табл. 1, 2 представлены значения коэффициентов отражения, полученные в сериях из трёх измерений, а также значения погрешностей определения этих коэффициентов. В качестве источника излучения, уровень интенсивности которого после отражения от поверхности тестовых образцов регистрировал разработанный фотоприёмник, использовали либо импульсный Nd:YAG лазер с длиной волны 1,064 мкм, либо непрерывный маломощный (уровень мощности – 1 мВт) полупроводниковый лазер с длиной волны 0,65 мкм.

Относительную погрешность измерений вычисляли по формуле

$$\delta_x = \Delta x / x_{\text{ист}}$$

где $\Delta x = |x_{\text{ист}} - x_{\text{ср}}|$ – абсолютная погрешность измерений; $x_{\text{ист}}$ – истинное значение коэффициента отражения; $x_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение коэффициента отражения, вычисленное в результате усреднения значений параметра, которые были определены с помощью разработанного фотоприёмника. В рассматриваемом случае за $x_{\text{ист}}$ принималось значение коэффициента отражения, полученное в результате измерений на метрологическом стенде.

Из представленных в табл. 1, 2 данных следует, что максимальная относительная погрешность измерений не превышает 3,5 %. Указанная погрешность является достаточной для контроля результатов лазерной очистки памятников в реставрации, поскольку основная задача такого контроля состоит в приближённой оценке степени отличия значений коэффициента отражения поверхности памятника до и после завершения реставрационных работ.

После калибровки прибора были измерены коэффициенты отражения набора экспериментальных образцов – фрагментов подлинных исторических памятников из мрамора. В ходе экспериментов они очищались импульсным Nd:YAG-лазером, имеющим следующие выходные характеристики: длина волны излучения – 1,064 мкм, длительность импульса – 50–110 мкс, диапазон регулировки уровня энергии импульсов – 0,2–2 Дж, частота повторения импульсов – 1–30 Гц. Измерения показали, что в результате лазерной очистки происходит существенное изменение значений коэффициента отражения (и для мрамора, и для известняка значения коэффициента отражения в среднем возрастали в 1,5 раза).

На заключительном этапе был проведён контроль результатов лазерной очистки мраморной скульптуры «Примавера» из коллекции Государственного музея-заповедника «Царское село» и некоторых других памятников. В результате выполненных работ была подтверждена работоспособность разработанного прибора и возможность использования одного и того же лазера как для очистки поверхности памятников, так и для контроля результатов очистки.

Заключение. Проведённые научно-исследовательские и практические работы по реставрации исторических памятников показали, что в процессе лазерной очистки необходим качественный и количественный контроль эффективности и безопасности воздействия излучения лазера на очищаемую поверхность. Для максимальной объективности такого кон-

троля в большинстве случаев необходимо применять набор различных аналитических приборных методов, включая оптическую, электронную сканирующую и атомно-силовую микроскопию, рентген-флуоресцентную спектроскопию, спектрометрию лазерно-индуцированной плазмы, профилометрию и др.

Экспресс-анализ эффективности лазерного удаления загрязнений с поверхности памятников из камня можно проводить путём измерения коэффициента отражения очищаемой поверхности с погрешностью не выше 3,5 % непосредственно в процессе выполнения реставрационных работ. Коэффициент отражения можно измерять с помощью фотометрического прибора с интегрирующей полостью в форме цилиндра. При проведении измерений разработанным прибором можно использовать тот же лазер, с помощью которого производилась очистка поверхности реставрируемого памятника. Этот вывод является важным практическим результатом работы, поскольку открывает возможности для широкого применения фотометрических приборов такого типа в реставрации, причём, выполняемой не только с помощью лазеров, но и традиционными реставрационными методами.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки (государственный контракт № 14.740.11.0601 по НИР «Разработка лазерных технологий реставрации произведений искусства»).

Л и т е р а т у р а

1. **Cooper M.** Laser Cleaning in Conservation: An Introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1998.
2. **Fotakis C., Anglos D., Zafiropoulos V., Giorgiou S., Tornari V.** Lasers in the Preservation of Cultural Heritage. Principles and Applications. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Rayton (USA), 2007.
3. **Парфенов В. А.** Лазерная очистка памятников истории и культуры. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015.
4. **Vergès-Belmin V., Dignard C.** Laser yellowing: myth or reality // J. Cultural Heritage. 2003. V. 4. P. 238–244.
5. **Парфенов В. А., Юдин И. А.** Атомно-силовая микроскопия и её применения в науке, технике и реставрации // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2015. № 9. С. 61–70.
6. **Góra M., Rysyk A., Marczak J., Targowski P., Kowalczyk A.** From medical to art diagnostics OCT: a novel tool for varnish ablation control // SPIE Proc. 2007. V. 6429. P. 64292V-1.
7. **Григорьева И. А., Парфенов В. А., Прокуратов Д. С., Шахмин А. Л.** Лазерная очистка меди в воздушной и азотной средах // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 1. С. 3–8.
8. **Parfenov V. A., Asmus J., Magde M., Elford J., Magde M.** Underwater inverse LIBS (iLIBS) for Marine Archaeology // SPIE Proc. 2013. V. 8790. P. 8790V-1–8790V-12.
9. **Гуревич М. М.** Фотометрия. Теория, методы и приборы. Л.: Энергоатомиздат, 1983.
10. **Siano S., Fabiani F., Pini R., Salimbeni R., Giamello M., Sabatini G.** Determination of damage threshold to prevent side effects in laser cleaning of pliocene sandstone of Siena // Journal of Cultural Heritage. 2000. V. 1. No. 1. P. S47–S53.

Дата принятия: 11.01.2018.