

Jan MARCZAK

METODA AKUSTYCZNA I KOLORYMETRYCZNA DO OKREŚLANIA STOPNIA OCZYSZCZENIA OBIEKTÓW KAMIENNYCH CZYSZCZONYCH ABLACJĄ LASEROWĄ

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono prostą i tanią metodę detekcji oraz kontroli stopnia oczyszczenia powierzchni kamiennych obiektów zabytkowych. Pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu usuwania nawarstwień (sadzy, smoły, tlenków metali, itp. zanieczyszczeń) z zabytkowych powierzchni kamiennych, o różnym poziomie zabrudzenia, umożliwił określenie stopnia jego oczyszczenia – zakończenie procesu oczyszczania. Do usuwania nieestetycznych warstw wierzchnich zalegających na powierzchni kamiennych dzieł sztuki, wykonanych z marmuru, piaskowca i wapienia, wykorzystano podstawową harmoniczną impulsowego lasera Nd:YAG z Q – modulacją ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$). Barwę oczyszczanego kamienia (przed, w trakcie i po zakończeniu procesu) sprawdzano za pomocą kolorymetru.*

Słowa kluczowe: *ablacja laserowa, detekcja sygnału akustycznego, kolorymetria*

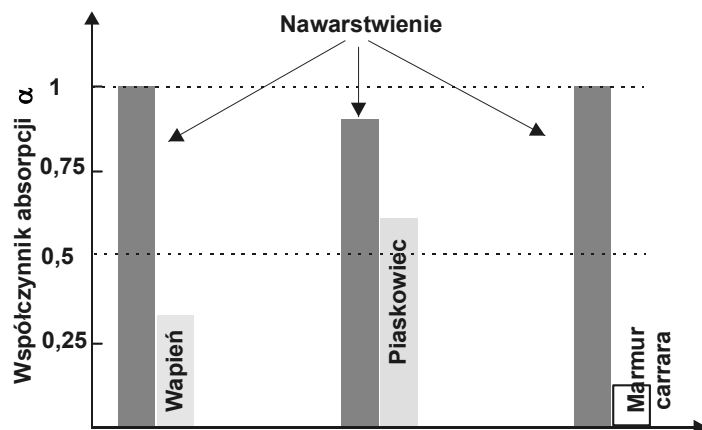
1. WSTĘP

Po ponad trzydziestu latach od pierwszej próby [1, 2], laserowe oczyszczanie powierzchni przestało być laboratoryjną ciekawostką i stało się dojrzałym procesem technologicznym, szeroko stosowanym w przemyśle elektronicznym, lotniczym, jądrowym, a także w konserwacji dzieł sztuki [4, 6, 8, 9].

dr hab. inż. Jan MARCZAK, prof. WAT
e-mail: jmarczak@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki
00-908 Warszawa, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 234, 2008



Rys. 1. Średnie wartości współczynników absorpcji α wapienia, piaskowca i marmuru carrara, w porównaniu do „unormowanego” współczynnika absorpcji nawarstwienia

Dostępne do niedawna metody oczyszczania powierzchni w konserwacji opierały się o mechaniczne lub chemiczne techniki, wybierane zwykle przez indywidualnego konserwatora. Tradycyjne techniki czyszczenia bardzo trudno się kontroluje. Zastosowanie techniki laserowej daje w praktyce możliwości pełnej kontroli procesu usuwania nawarstwień. Bezdotykowe, selektywne i precyzyjne działania wiązki światła stanowią podstawowe zalety bezinwazyjnego usuwania nawarstwień, mniej lub ściślej przylegających do powierzchni dzieła. W procesie „obróbki” różnych materiałów i usuwania ich warstw wierzchnich wykorzystuje się impulsową laserową ablację. Pojęcie „abłacja laserowa” oznacza usuwanie warstw wierzchnich materiałów o kontrolowanej grubości, w wyniku absorpcji impulsowego promieniowania laserowego, szybkiego nagrzania i odparowania warstwy wierzchniej. Tam gdzie jest to możliwe, w celu zminimalizowania kosztów procesu obróbki, zwiększenia szybkości i precyzji usuwania warstw wierzchnich, a przede wszystkim kontroli np. stopnia oczyszczenia oczyszczanej powierzchni wykorzystuje się dodatkowo techniki diagnostyczne oraz systemy automatyzacji procesu. Pomimo, iż czyszczenie laserem jest często określane jako „proces samo ograniczający się” [9], z zasady to określenie jest słuszne dla dzieł sztuki wykonanych głównie z kamienia (np. wapienia czy piaskowca). Samo ograniczenie oznacza, że abłacja materiału z powierzchni obiektu zatrzymuje się tak szybko, jak tylko zostanie usunięte brudne nawarstwienie, bez jakiegokolwiek interwencji ze strony konserwatora. Oznacza to, że czysta powierzchnia nie uszkodza się w wyniku dalszej ekspozycji kolejnymi impulsami laserowymi. Idealny przypadek dla czyszczenia laserowego jest wtedy, gdy warstwa brudu idealnie absorbuje promieniowanie (współczynnik pochłaniania $\alpha = 1$), a podłoże idealnie je odbija ($\alpha = 0$). Taki skrajny przypadek jest oczywiście idealnym, nie występującym w praktyce. Współczynniki absorpcji nawarstwień, jak również i podłoża są różne, a kolejny impuls laserowy niekoniecznie ulegnie całkowitemu odbiciu. Ilustruje to rysunek 1 na którym przedstawiono średnie wartości współczynników pochłaniania (absorpcji) nawarstwień i wybranych podłoży. Z reguły współ-

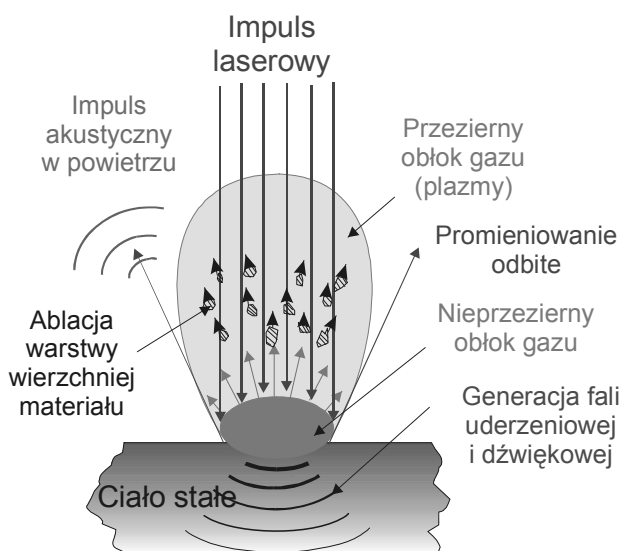
Dostępne do niedawna metody oczyszczania powierzchni w konserwacji opierały się o mechaniczne lub chemiczne techniki, wybierane zwykle przez indywidualnego konserwatora. Tradycyjne techniki czyszczenia bardzo trudno się kontroluje. Zastosowanie techniki laserowej daje w praktyce możliwości pełnej kontroli procesu usuwania

czynniki absorpcji nawarstwień dla promieniowania laserowego są większe od współczynników absorpcji podłoża.

W artykule przedstawiono metodę detekcji stopnia oczyszczenia powierzchni kamiennych, wykorzystującą pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu. Przedstawiono układ eksperymentalny i wyniki pomiarów. Do usuwania zanieczyszczeń zalegających na powierzchni kamiennej wykorzystano podstawową harmoniczną, impulsowego lasera Nd:YAG ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) emitowaną z urządzenia ReNOVALaser 5 [7, 10]. Dla potwierdzenia poprawności działania opracowanej metody akustycznej, określającej zakończenie procesu oczyszczania, przeprowadzono pomiary barw oczyszczanej próbki za pomocą spektrofotometru firmy Minolta typu: CM – 2600d. Uzyskane wyniki zapisywano w przestrzeni barw $L^*a^*b^*$ [5].

2. GENERACJA FALI AKUSTYCZNEJ

Oddziaływanie impulsowego promieniowania laserowego z materiałem jest źródłem wielu zjawisk fizycznych. Jednym z takich zjawisk jest fala akustyczna, generowana w trakcie oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materiałem. Istnieje pięć ważnych mechanizmów odpowiedzialnych za generację fali akustycznej indukowanej impulsem laserowym: przebicie dielektryczne (tzw. iskra laserowa – jonizacja powietrza), ablacja materiału – gwałtowne odparowanie, efekt termo–sprężysty, elektrostrykcja i ciśnienie radiacyjne [11]. Udział każdego z tych mechanizmów zależy od parametrów wiązki lasera, jak również od optycznych i termicznych właściwości materiałów [3]. Na rysunku 2 zilustrowano sytuację oddziaływania impulsu laserowego z wapieniem w pewnym czasie t_0 , dla gęstości energii znacznie powyżej progu ablacji materiału nawarstwienia.



Rys. 2. Ilustracja oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materiałem w pewnym momencie czasu t_0

Taką sytuację w dużym skrócie można podzielić na kilka etapów oddziaływania impulsu laserowego z ośrodkiem, a mianowicie:

- padająca energia lasera częściowo ulega odbiciu, a zaabsorbowana pozostała część energii osiąga wartość powyżej progu ablacji materiału nawarstwienia;
- następuje odparowanie warstwy wierzchniej w wyniku: oddziaływania foto-termicznego (pyrolitycznego – pochłanianie wielofotonowe) lub fotochemicznego (pochłanianie jednofotonowe), charakterystycznego dla kwantów o wysokiej energii (światło nadfioletowe);
- w obłoku „plazmowym”– ulegającemu ekspansji w kierunku lasera, zawarte są: fragmenty molekuł, cząsteczki, elektrony/jony, a także produkty reakcji;
- padający w dalszym ciągu impuls laserowy ulega częściowemu pochłanianiu i rozproszeniu na powstałym obłoku plazmowym;
- emisja obłoku plazmowego generuje falę uderzeniową (dźwiękową) wewnątrz podłoża oraz falę uderzeniową (dźwiękową) w otaczającym próbkę ośrodku (powietrzu).

3. EKSPERYMENT

3.1. Rejestracja i pomiar amplitudy fali dźwiękowej

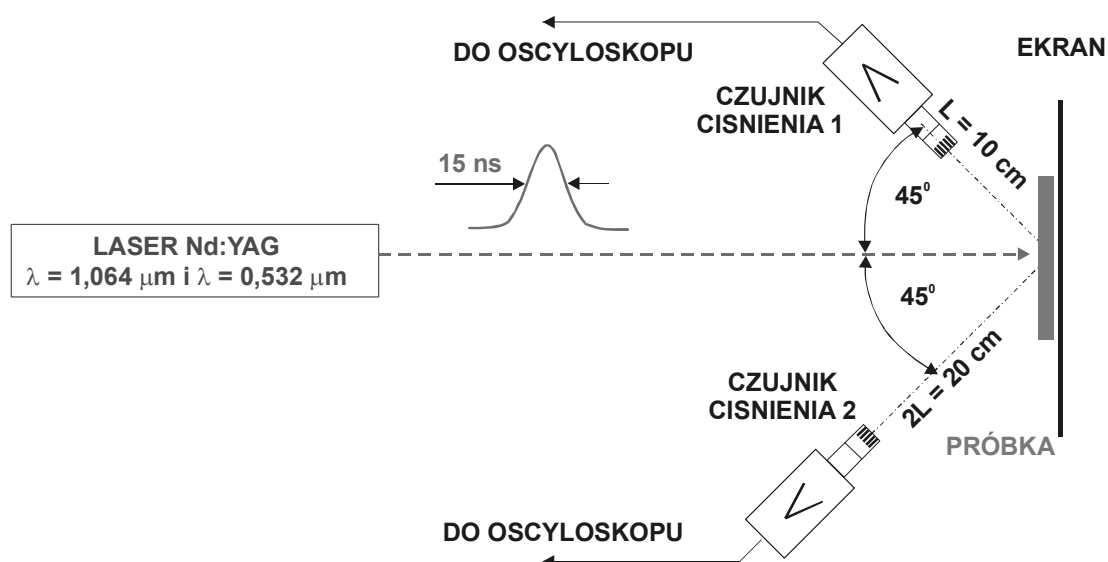
Na rysunku 3 przedstawiono widok układu eksperymentalnego do pomiaru amplitudy impulsu akustycznego, generowanego w trakcie usuwania nawarstwień za pomocą impulsu laserowego.

Na rysunku 4 z kolei przedstawiono schemat układu eksperymentalnego do oczyszczania i pomiaru stopnia oczyszczania wapienia „pińczowskiego”. Amplitudy sygnału akustycznego mierzono za pomocą dwóch czujników ciśnienia firmy Bruel & Kear z adapterem typu



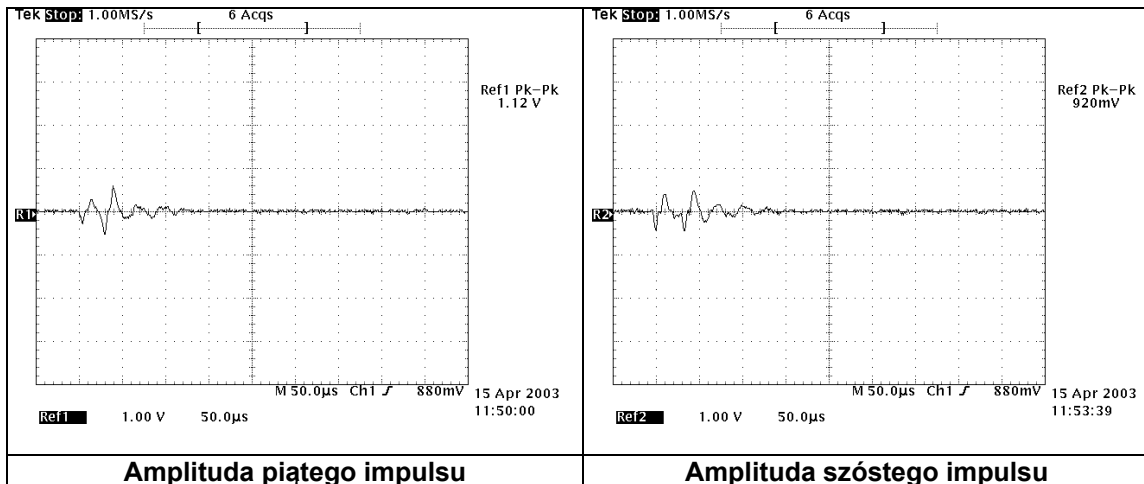
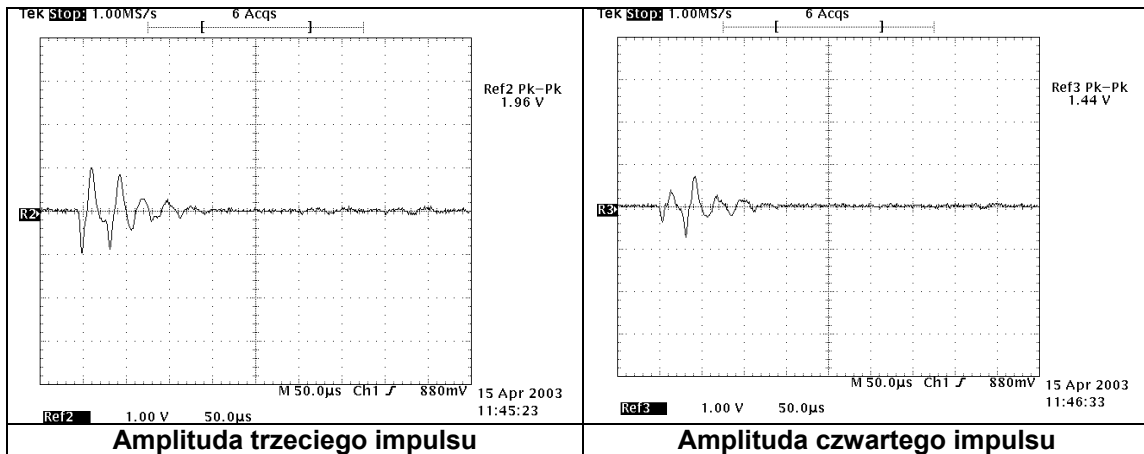
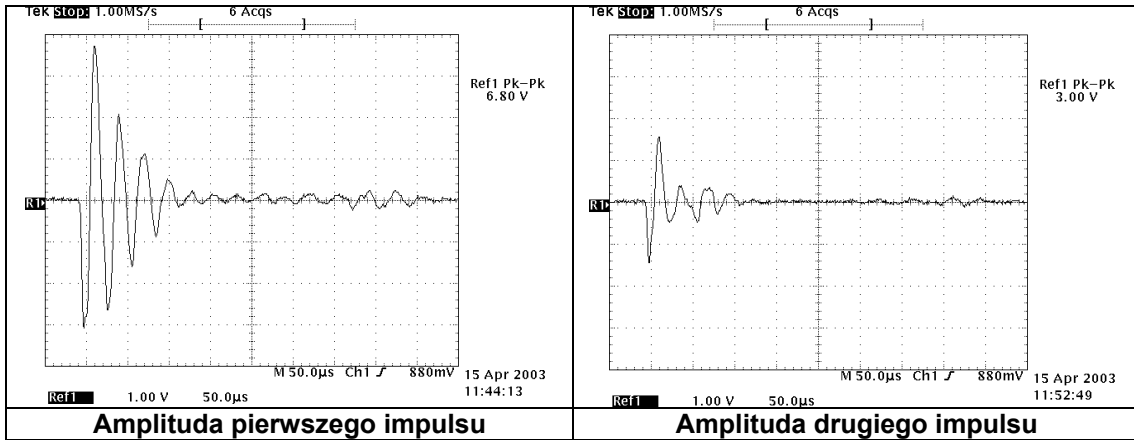
Rys. 3. Widok stanowiska diagnostycznego do pomiaru amplitudy fali akustycznej. Widoczne dwa czujniki ciśnienia usytuowane w różnych odległościach od próbki (100 i 200 mm) pod kątami 45° w jednej płaszczyźnie (widoczna plamka pilotująca lasera He-Ne)

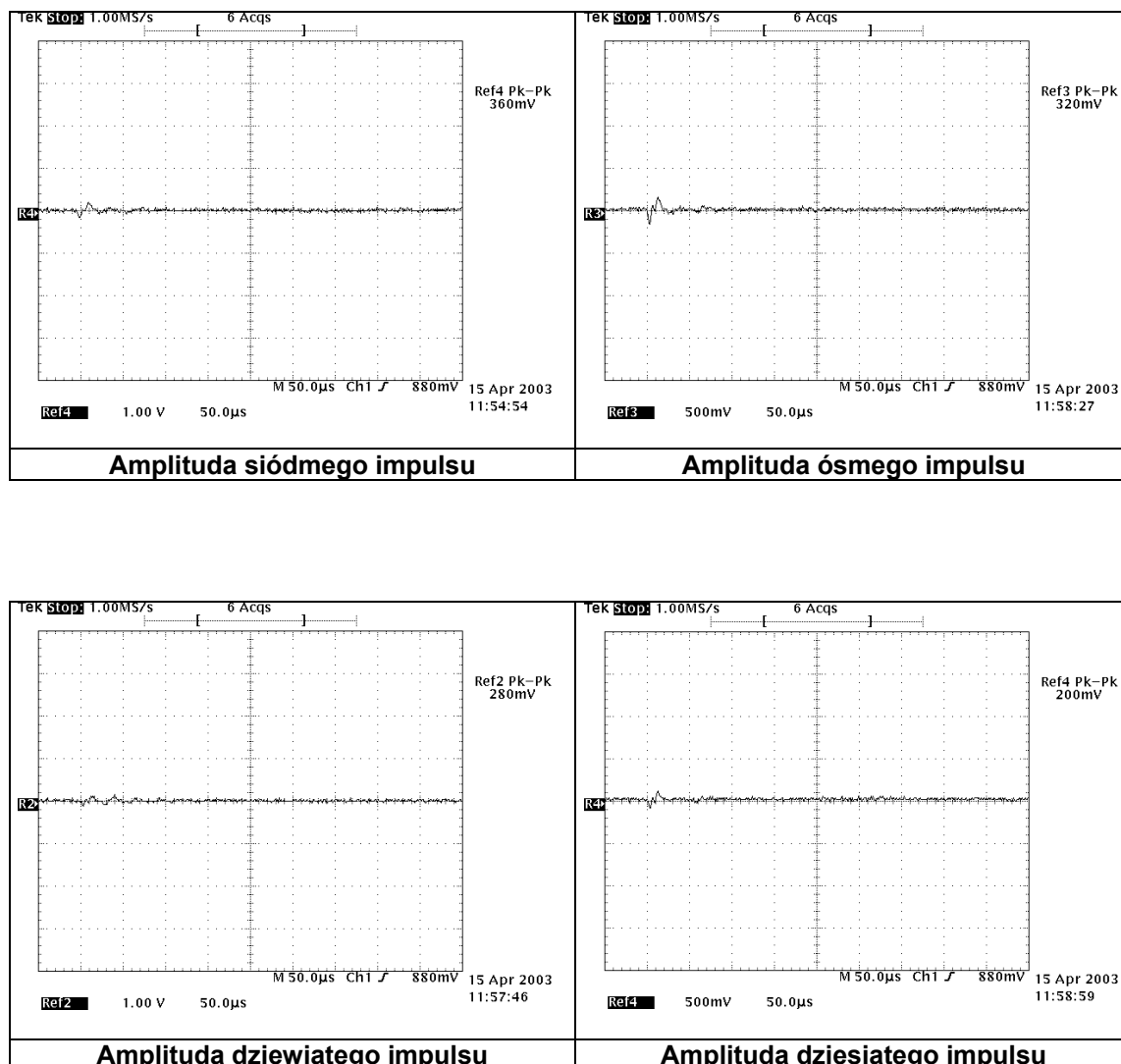
UA 0035 – 2669 o średnicy $\frac{1}{4}$ cala i oscyloskop typu TDS-620 firmy Tektronix. Instalacja dwóch czujników fali akustycznej (czujników ciśnienia) w eksperymencie miała również za zadanie rejestrację obecności lub braku fali uderzeniowej generowanej podczas laserowego usuwania czarnego nawarstwienia z wapienia. Pomiar potwierdził słuszność hipotezy, że z reguły pierwszy impuls w wyniku silnej absorpcji promieniowania laserowego w zabrudzeniu, generuje „słabą” falę uderzeniową w powietrzu. Powstanie fali uderzeniowej zależy przede wszystkim od parametrów wiązki lasera impulsowego i parametrów nawarstwienia na obiekcie.



Rys. 4. Schemat układu eksperymentalnego do pomiaru amplitudy sygnału akustycznego, generowanego w trakcie oddziaływania impulsu laserowego z obiektami

Prędkość fali uderzeniowej w wyniku propagacji w powietrzu ulega tłumieniu, aby ostatecznie osiągnąć prędkości dźwięku. Dla kolejnego impulsu padającego w to samo miejsce (częściowo już oczyszczone) współczynnik absorpcji staje się coraz mniejszy, a tym samym amplituda sygnału dźwiękowego jest coraz słabsza. Ilustruje to zapis odpowiednich wartości amplitudy sygnału fali akustycznej powstałej podczas usuwania nawarstwienia z wapienia „pińczowskiego” od kolejnych impulsów laserowych padających w to samo miejsce, rysunek 5.





Rys. 5. Ilustracja odpowiednich wartości amplitudy sygnału fali akustycznej powstałej podczas usuwania nawarstwienia z wapienia „pińczowskiego” od kolejnych impulsów laserowych padających w to samo miejsce

3.2. Pomiar barwy oczyszczanej powierzchni

Jednym z nielicznych parametrów fizycznych, za pomocą którego jesteśmy w stanie opisać właściwość nawarstwienia, jest uśredniony współczynnik odbicia – rozproszenia światła białego lub laserowego od powierzchni badanego obiektu. Do tego celu zwykle używa się kolorymetru, spektrofotometru, a uzyskany wynik wyznaczany jest w przestrzeni barw $L^*a^*b^*$ lub w postaci wielkości odbicia w funkcji długości fali. Podczas pomiaru przedmiotów trójbarwnym kolorymetrem uzyskuje się numeryczny zapis barwy, w różnych

przestrzeniach barw. Stosując spektrofotometr otrzymamy nie tylko te same rodzaje wyników numerycznych, ale również będziemy znać charakter współczynnika odbicia dla danej długości fali (z odpowiednią rozdzielczością). W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów barwy nawarstwienia na wapieniu pińczowskim przed czyszczeniem laserowym – pomiaru dokonano między 3 a 4 kwadratem oraz 5 a 6 licząc od dołu, rysunek 6.

TABELA 1

Wyniki pomiarów barwy nawarstwienia przed czyszczeniem laserowym.

Pomiar barwy nawarstwienia na wapieniu pińczowskim przed czyszczeniem laserowym – pomiaru dokonano między 3 a 4 kwadratem.		Pomiar barwy nawarstwienia na wapieniu pińczowskim przed czyszczeniem laserowym – pomiaru dokonano między 5 a 6 kwadratem.	
SCI	SCE	SCI	SCE
$L^* = 35,50$	$L^* = 35,65$	$L^* = 44,51$	$L^* = 44,76$
$a^* = 1,91$	$a^* = 1,92$	$a^* = 1,85$	$a^* = 1,87$
$b^* = 8,62$	$b^* = 8,54$	$b^* = 8,87$	$b^* = 8,78$

Przeprowadzono również standardowy test gęstości energii, wymaganej do bezpiecznego i pełnego usunięcia nawarstwienia obcego z płaskorzeźby wapiennej (siedem pól kwadratowych na rys. 6).



Rys. 6. Ściana tronowa w Kaplicy Batorego na Wawelu w trakcie testów i procesu oczyszczania

Dodatkowym atrybutem jest zapis dokumentacyjny testu kolorymetrem, umożliwiający ponowny powrót do tej samej barwy, jeśli zajdzie potrzeba oczyszczenia tego samego obiektu.

Z kolei w tabeli 2 przedstawiono pomiar barwy wapienia pińczowskiego uzyskiwany w trakcie usuwania nawarstwienia promieniowaniem laserowym

o zwiększającej się dawce napromienienia. Od kwadratu nr 1 do kwadratu nr 7 (rys. 6) widzimy wzrost współrzędnej L^* w miarę wzrostu gęstości energii promieniowania laserowego. Na ilościowy wynik pomiaru barwy badanej po-

wierzchni ma wpływ wiele warunków zewnętrznych, np. temperatura otoczenia (termochromia) czy oświetlenie badanej powierzchni, a także stopień jej chropowatości (rozpraszanie Mie`go).

TABELA 2

Pomiar barwy nawarstwienia w trakcie jego usuwania.

Kwadrat 1	Kwadrat 2	Kwadrat 3	Kwadrat 4	Kwadrat 5	Kwadrat 6	Kwadrat 7
$L^* = 60,36$	$L^* = 63,05$	$L^* = 68,31$	$L^* = 72,28$	$L^* = 73,19$	$L^* = 78,24$	$L^* = 81,22$
$a^* = 3,52$	$a^* = 3,99$	$a^* = 3,69$	$a^* = 3,34$	$a^* = 3,28$	$a^* = 2,74$	$a^* = 2,12$
$b^* = 16,00$	$b^* = 17,78$	$b^* = 17,63$	$b^* = 17,48$	$b^* = 17,81$	$b^* = 17,88$	$b^* = 15,40$

4. WNIOSKI

Laserowa technika usuwania warstw wierzchnich – zanieczyszczających powierzchnię dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze (np. nawarstwień, przemalowań, pożółkłych werniksów lub czarnych skorup) za pomocą promieniowania laserowego jest metodą nowoczesną. Oferuje ona szereg niespotykanych do tej pory zalet w porównaniu do metod tradycyjnych (mechanicznych i chemicznych) [7, 10]. W artykule przedstawiono prostą i taną metodę detekcji oraz kontroli stopnia oczyszczenia powierzchni obiektów zabytkowych – kamienia. Pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu usuwania zanieczyszczeń z kamienia umożliwił określenie stopnia jego oczyszczenia – zakończenie procesu oczyszczania w danym miejscu. Do usuwania zanieczyszczeń zalegających na powierzchni wykorzystano podstawową harmoniczną impulsowego lasera Nd:YAG z Q – modulacją ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$), emitowaną z opracowanego urządzenia ReNOVALaser 5. Barwę oczyszczanego wapienia sprawdzano za pomocą kolorymetru i porównywano z barwą tego samego wapienia w tzw. „przełomie”. Na podstawie badań eksperymentalnych wykazano, że detekcja amplitudy fali akustycznej a następnie jej analiza może być wykorzystana w procesie oczyszczania wapienia lub innych obiektów – w tym i dzieł sztuki. W konserwacji dzieł sztuki, laserowa metoda oczyszczania powierzchni jest bezkontaktową i nie niszczącą techniką. Opracowana metoda detekcji wykorzystywana może być również w automatyzacji, (o ile to możliwe), optymalizacji i kontroli procesu czyszczenia np. wielu różnych obiektów w czasie rzeczywistym. Generowane fale akustyczne w trakcie procesu technologicznego wykorzystano do przenoszenia informacji dotyczących np. zakończenia, jak w tym przypadku, procesu oczyszczania. Fale dźwiękowe

generowane podczas obróbki laserem impulsowym zwykle detekowano za pomocą piezo-elektrycznych przetworników przyklejanych (o ile było to możliwe) do podłoża oczyszczanych obiektów. Wadą tej techniki detekcji jest wysoki koszt, skomplikowany układ detekcyjny i bezpośredni kontakt czujnika z podłożem. W tym opracowaniu do detekcji zmiany ciśnienia powietrza w sąsiedztwie oczyszczanej powierzchni wykorzystano czujniki ciśnienia umieszczone w sąsiedztwie powierzchni oczyszczanego podłoża. Zaproponowana metoda pomiaru amplitud sygnałów fali ciśnienia jest bezkontaktowa, prosta, tania i wygodna dla różnych podłoży, i skomplikowanych obiektów.

LITERATURA

1. Asmus J.F., Murphy C.G., Munk W.H., Studies on the Interaction of Laser Radiation with Art. Artifacts, „Proceedings of SPIE”, 1973, Vol. 41, s. 19 – 27;
2. Asmus J.F., Lasers clean delicate art works, „Laser Focus”, 1976, Vol. 12, s. 56-57;
3. Burakowski T., Marczak J., Napadłek W., Istota ablacyjnego czyszczenia laserowego materiałów, Prace Instytutu Elektrotechniki, LII, Zeszyt 228, str.125-135 (2006);
4. Cooper M., Laser in conservation. An Introduction, Butterorth 1999 - Heinemann;
5. Hunt R.W.G., Measuring colour, Thirt edition publish by Fountain Press, Kingston – upon – Thames, England (1998);
6. Koss A., Marczak J., Czyszczenie Laserem Wybranych Powierzchni Kamiennych Grobu Nieznanego Żołnierza w Warszawie, Ochrona Zabytków, Vol.1 (204), LII, str. 39 – 44, (1999);
7. Koss A., Marczak J., Application of Lasers in Conservation of Monuments and Works of Art, ISBN 83-922954-0-4, (2005);
8. Marczak J., Odnawianie Dzieł Sztuki za Pomocą Promieniowania Laserowego, Przegląd Mechaniczny, Nr 15-16, str. 37 – 40 (1997);
9. Marczak J., Zagadnienie wykorzystania ablacji laserowej w usuwaniu wtórnych nawarstwień z powierzchni dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze, Ochrona Zabytków Nr 3, str.233- 252, (2001);
10. Marczak J., „Analiza i Usuwanie Nawarstwień Obcych z Różnych Materiałów Metodą Ablacji Laserowej”, stron 226, ISBN: 83-88442-94-5 (2004);
11. Sigrist M.W., Journal of Applied Physics, Vol. 60, R83 (1986);

Rękopis dostarczoneo, dnia 04.04.2008 r.

Opiniował: prof. dr hab. inż. Władysław Dybczyński

ACOUSTIC AND COLORIMETRIC METHOD
FOR CONTROL OF STONE OBJECTS CLEARANCE LEVEL
OBTAINED USING LASER ABLATION CLEANING

Jan MARCZAK

ABSTRACT *Paper presents simple and cheap method of detection and control of clearance level of stone historic objects surface. Measurement of amplitude of acoustic wave, generated during encrustation removal process (soot, pitch, metal oxides and other contaminations) from stone historic surfaces with different soil standard, allowed determination of its clearance level – finish of cleaning process. Unaesthetic top layers at marble, sandstone and limestone surface were removed using fundamental harmonics of pulse, Q-switched Nd:YAG ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$). Colorimeter allowed for controlling cleaned stone hue measurements before, during and after process.*