

激光清除石质文物表面污染物

叶亚云¹ 齐扬^{2,3*} 秦朗¹ 蒋勇¹ 肖凯博¹ 王海军¹ 栾晓宇¹ 程晓锋¹ 袁晓东¹

¹ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900
² 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074
³ 砖石质文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西 西安 710075

摘要 在文物保护领域中,石质文物表面的污染物影响文物美观,更威胁文物保存,因而急需开展文物清洗技术研究以解决这一问题。激光清洗技术与其他清洗方法(化学清洗和微粒子喷射等)相比,具有无损、去污能力强、精确和环保等特点。利用激光清洗技术清除石质文物表面污染物。实验研究了砂岩在激光辐照下的损伤,并结合理论计算,得到砂岩在脉冲激光(波长为1064 nm)辐照下,10次脉冲的激光诱导损伤阈值为73.5 mJ,理论与实验值基本吻合。在激光清除砂岩表面墨迹污染物实验中,得到了激光清洗所需的最佳方式和参数。在此基础上,到四川绵阳碧水寺进行现场实验,结果表明激光能安全有效去除烟熏污染物。

关键词 激光技术;清洗效果;激光清洗;石质文物;砂岩

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0903005

Laser Cleaning of Contaminations on the Surface of Stone Relics

Ye Yayun¹ Qi Yang^{2,3*} Qin Lang¹ Jiang Yong¹ Xiao Kaibo¹ Wang Haijun¹
Luan Xiaoyu¹ Cheng Xiaofeng¹ Yuan Xiaodong¹

¹ Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics,
Mianyang, Sichuan 621900, China

² China University of Geosciences, Faculty of Information Engineering, Wuhan, Hubei 430074, China

³ Key Scientific Research Base on the stone and Brick Materials' Conservation of State Administration of
Cultural Heritage, Xi'an, Shaanxi 710075, China

Abstract In the fields of cultural relic protection, the diseases on the surface of stone relics affect the conservation and artistic quality of relics. The cleaning methods must be investigated to solve the problem. Compared with the conventional cleaning methods (e. g., chemistry cleaning and sand blasting), laser cleaning is characterized by cleaning objects without damage, strong decontaminaton ability, precise removal, avoiding pollution environments. In the paper, laser cleaning is used for removing the contaminations on the surface of stone relics. Firstly, laser induced damage experiments are carried out. The results show that the laser induced damage threshold of the sandstones is about 73.5 mJ for 1064 nm laser after 10 laser pulses. Meanwhile, the finite element analysis software is used to calculate the temperature and the stress of the sandstones under the laser irradiation. The simulated results are consistent with the experimental ones. The optimal methods and laser parameters are achieved in the laboratory experiments for removal of the ink contamination. The experiments of Bishui temple located in Sichuan province indicate that the laser cleaning is safe and effective for the removal of black smudges.

Key words laser technique; cleaning effect; laser cleaning; stone relic; sandstone

OCIS codes 140.3330; 140.3538; 240.6700; 350.3850

收稿日期: 2013-03-01; 收到修改稿日期: 2013-04-15

基金项目: 国家科技支撑计划(2009BAJ53B05-3),“十一五”科技支撑项目

作者简介: 叶亚云(1986—),女,硕士,助理研究员,主要从事激光清洗技术方面的研究。E-mail: yeyayun8617@163.com

*通信联系人。E-mail: 429319369@qq.com

1 引 言

在我国长达五千年的历史中,存留下来诸多的历史和文化遗存。其中石质文物无论从其制式、体量,还是其富含的历史、艺术内容及其价值均可以说是中华民族文化的精华所在。但石质文物由于其体量限制及不可移动性,多处于露天或半露天保存,由于自然、环境、人为、历史等原因的影响,使其表面出现了不同程度和种类的污染及病害^[1-2]。这不仅影响文物美观,有的污染物还严重威胁着文物本体的保存,造成文物损毁,并影响进一步保护措施的实施及实施效果,因而急迫地需要开展文物清洗技术研究以解决这一问题。

激光清洗技术是基于激光与物质相互作用的一种新型清洗技术,能达到清除物体表面污染物的目的^[3-7]。与传统的文物清洗方法(化学清洗、喷砂清洗和蒸汽清洗等)相比,激光清洗技术具有以下优势:1)无损情况下清除基底表面微米量级污染物;2)可精确定位,精细清洗;3)非接触式,不产生附加污染;4)远距离清洗;5)“绿色”环保等。特别是对于具有精细表面的石雕石刻,激光清洗技术更是具有无可比拟的优势。目前在国外,激光清洗技术及清洗设备都在被广泛地研究和应用,例如,利用激光清洗技术清洗了维也纳的斯蒂芬大教堂、国会大楼和大理石雕塑等等,也对石质、青铜、镀金、油画、木质等多种材质的文物开展了激光清洗技术研究^[8-14]。而在国内,这项技术的研究一直到近几年才开始进行,目前还处于起步阶段,只有少量的文献报道^[15-16]。

本文利用激光清洗技术来清除石质文物表面污染物。为了保证石质文物在激光辐照下不被损伤,本文以砂岩为例,首先进行砂岩在激光辐照下的损伤研究。通过理论计算,得到砂岩在脉冲激光辐照下的温度场和应力场分布以及砂岩的激光诱导损伤阈值,并开展相应的损伤实验研究。随后,进行激光清除砂岩表面墨迹污染物的实验,得到去除墨迹污染物的激光清洗阈值和激光参数范围。在此基础上,到四川绵阳碧水寺开展实验。

2 实验室实验

2.1 激光诱导砂岩损伤

为了防止石质文物在激光辐照下发生损伤,研究岩石在激光辐照下的损伤问题是很有必要的。砂

岩是我国石质文物中较为常见的一种石材,本文以砂岩为例,分别开展了理论计算和实验研究,得到砂岩作为文物基底在激光诱导下的损伤阈值。在清洗过程中,使用低于损伤阈值的激光进行清洗,能有效避免石质文物发生损伤。

2.1.1 理论计算

利用有限元分析软件 ANSYS 构建理论模型,计算脉冲激光辐照砂岩表面引起的温度和应力的变化。脉冲激光直接辐照砂岩表面,不考虑相变问题,砂岩在激光照射下的温度场分布 T 可通过热传导方程来描述,在笛卡儿坐标系中,热传导方程为

$$\begin{cases} \rho c \frac{\partial T(x, y, z; t)}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + W(x, y, z; t) \\ T(x, y, z; 0) = 298 \text{ (K)} \end{cases}, \quad (1)$$

式中 ρ, c, k 分别为砂岩的密度、比热、热传导率, $W(x, y, z; t)$ 是砂岩内的热源函数。

由于激光辐照砂岩过程中,绝大部分的能量在其表面被吸收,然后通过热传导将热量传输到砂岩内部,可以认为砂岩内部没有体热源函数,因此可将上式简化。同时将激光考虑为面热源,表示为

$$Q(x, y; t) = \frac{PA}{\pi R^2} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{R^2}\right], \quad (2)$$

式中 Q 为激光功率密度, P 为激光功率, R 为激光光斑半径, A 为砂岩表面吸收率。

同样计算砂岩经激光辐照后表面的应力场分布,在笛卡儿坐标系中,物理方程为

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{E}{1 - \mu^2} (\epsilon_x + \mu \epsilon_y) - \frac{E\alpha \Delta T}{1 - \mu} \\ \sigma_y = \frac{E}{1 - \mu^2} (\epsilon_y + \mu \epsilon_x) - \frac{E\alpha \Delta T}{1 - \mu} \\ \tau_{xy} = \frac{E}{2(1 + \mu)} \gamma_{xy} \end{cases}, \quad (3)$$

式中 ϵ_x, ϵ_y 分别为 x, y 方向上的正应变, γ_{xy} 为剪应变, E 为杨氏模量, μ 为泊松比, α 为线性膨胀系数, ΔT 为温差。结合相应的平衡方程和几何方程就可解得应力分布。

假定砂岩的初始温度和周围换热气体的温度为 298 K, 对流换热系数 $h_c = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 砂岩对激光的吸收率为 60%, 激光重复频率为 1 Hz。砂岩的物理性质参数如表 1 所示,进行了如下计算:

表 1 砂岩的物理参数

Table 1 Physical parameters of sandstone

Parameter	Value
Density / (g/cm^3)	2.0
Specific heat capacity / $[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})]$	0.75
Heat conductivity / $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	4.4
Young's modulus /GPa	15
Line expand coefficient / (10^{-6}K^{-1})	5.6
Poisson's ratio	0.12

1) 温度场分析

图 1 为利用不同激光能量对砂岩表面辐照 1 次时,表面温度沿径向分布的曲线。从图中可看出,激光能量越高,中心点产生的温度越高。且在同一激光能量下,距离辐照区中心点越远,温度逐渐降低。图 2 为利用能量为 100 mJ 的激光,以 1 Hz 的重复频率对砂岩表面辐照 3 次,辐照区中心点温度随时间变化曲线。从图中可看出,经 1 次脉冲辐照后,表面温度迅速上升达到 554 K,在 0.2 s 内温度迅速下降至室温,第 2、3 次激光辐照重复该过程,由此可知

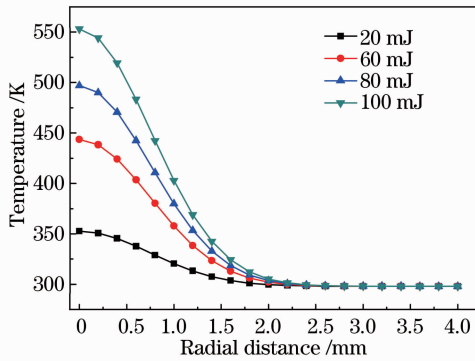


图 1 不同激光能量下砂岩表面温度分布的曲线
Fig. 1 Curves of sandstone surface temperature distribution under different laser energy

在此频率下不会产生热的积累效应。由文献查得砂岩的熔化温度为 1500 K,结合计算结果可知,在激光清洗过程中严格控制激光能量与激光频率的使用,能有效防止因激光能量过高以及热积累效应使砂岩表面达到熔化温度发生损伤。

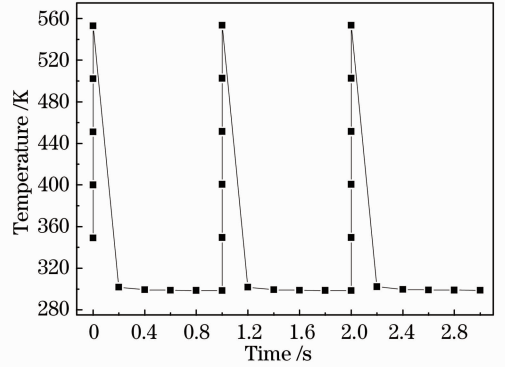


图 2 辐照区中心点温度随时间变化曲线
Fig. 2 Curve of temperature on the centre of laser irradiation area versus time

2) 应力场分析

图 3 为利用 100 mJ 的激光,对砂岩表面辐照 10 次后砂岩表面的应力场分布,图 3(a)为表面的等效应力,辐照区中心点应力最高,为 187 MPa;图 3 (b)为表面的拉应力和剪应力,最高拉应力为 5.46 MPa。图 4 为不同激光能量辐照 10 次后,砂岩表面应力值随激光能量变化曲线,图 4(a)为等效应力曲线,图 4(b)为拉应力曲线。

由文献查得砂岩的抗压强度为 150 MPa,抗拉强度为 5.2 MPa,当大于该值时砂岩会发生损坏。结合图 4,当激光能量高于 80 mJ 时,砂岩受到的等效应力大于砂岩的抗压强度,会导致砂岩受到损伤。因此根据理论计算结果,此时,脉冲次数为 10 次时,80 mJ 为砂岩的理论损伤阈值。

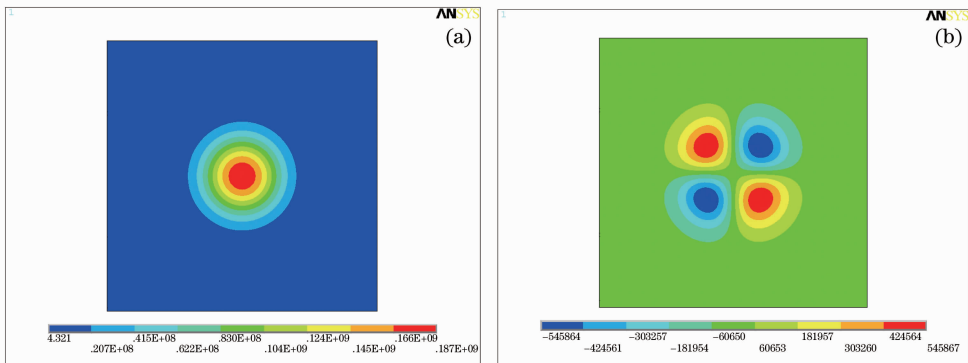


图 3 利用 100 mJ 能量的激光,辐照 10 次后砂岩表面的应力场分布。(a) 等效应力分布;(b) 拉应力和剪应力分布
Fig. 3 Stress diagrams on the surface of sandstones after ten times laser irradiations with laser energy of 100 mJ.
(a) Equivalent stress; (b) tensile stress and shear stress

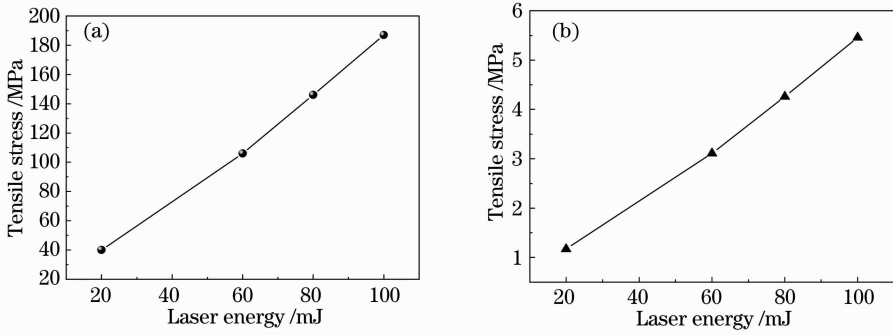


图 4 砂岩表面应力值随激光能量变化。(a) 等效应力曲线; (b) 拉应力曲线

Fig. 4 Stress of the sandstone samples as a function of laser energy. (a) Curve of equivalent stress; (b) curve of tensile stress

2.1.2 损伤实验

损伤实验样品使用表面无污染的砂岩样品。将样品制作成尺寸为 40 mm × 25 mm × 7 mm 的样品, 表面抛光、洁净处理。

利用脉冲激光对砂岩样品进行损伤阈值测试, 实验光路图如图 5 所示。使用的激光器为调 Q 的 Nd:YAG 激光器, 波长为 1064 nm。分束镜放置在光路中, 将主激光分出一部分进入能量计, 用于实时监测激光能量, 同时将激光二极管发出的光导入光路。激光二极管的光与主激光共轴, 用于确定主激光辐照在样品表面的位置。样品放置于电动平移台上。激光器发出的脉冲激光经透镜聚焦后辐照在样品表面。

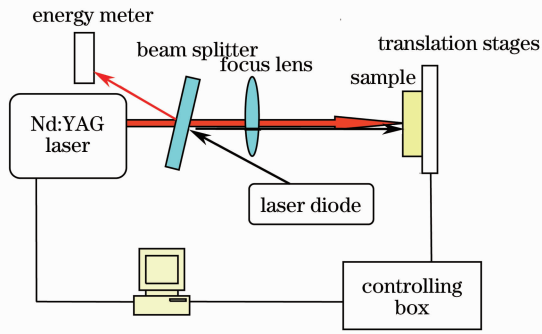


图 5 实验原理图

Fig. 5 Experimental schematic

实验使用的参数均与理论计算中的一致, 激光重复频率为 1 Hz, 脉冲数为 10 次, 利用不同激光能量辐照砂岩表面, 在同一激光能量段对砂岩样品辐照多个测试点。利用显微镜观察样品在激光辐照前后的形貌, 利用高精度电子天平 METTLER TOLEDO XP56 (精度为 1 μg) 记录辐照前后样品质量。利用这两种方式判断样品的损伤状况, 当样品

在激光辐照后表面形貌开始发生变化和样品的质量损失量发生跳变时, 认为砂岩发生了损伤。

图 6 为砂岩样品在激光辐照前后的质量损失量随激光能量变化的曲线, 曲线中的每个数据点均为该能量下多个测试点在辐照后质量损失量的平均值。数据表明, 随着激光能量的升高, 样品的质量损失量在激光能量为 73.5 mJ 时发生跳变。同时, 观察样品表面形貌变化发现, 样品均在质量损失量发生跳变时表面形貌发生变化, 砂岩表面损伤前后的原位显微照片如图 7 所示。因此, 经过损伤测试可知, 该砂岩样品在 10 次激光辐照下的损伤阈值约为 73.5 mJ。

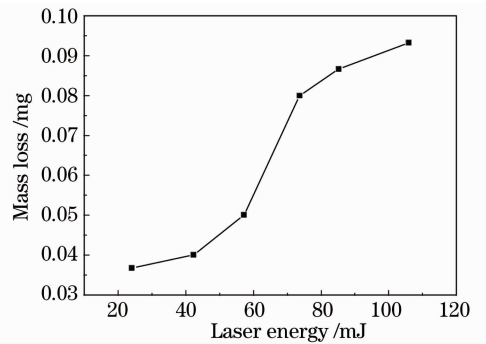


图 6 样品的质量损失量随激光能量变化的曲线

Fig. 6 Curve of mass loss of samples as a function of laser energy

比较计算结果和实验结果, 在理论计算中得到砂岩在 10 次激光辐照下的损伤阈值为 80 mJ, 实验中得到的损伤阈值约为 73.5 mJ, 因而实验结果与理论计算值数值基本吻合。这里得到砂岩在 10 次激光辐照下的损伤阈值, 能有效避免在激光扫描清洗过程中光斑重叠引起的文物损伤。

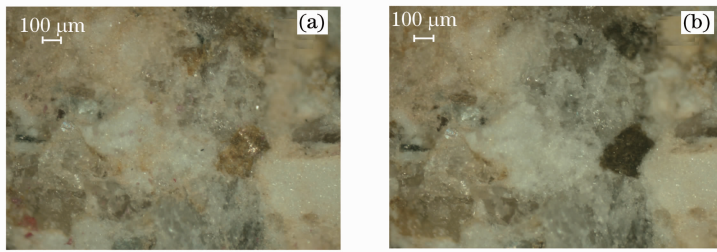


图7 砂岩表面损伤前后的原位显微照片。(a) 辐照前；(b) 损伤后

Fig. 7 In-situ micrographs of the sandstones samples. (a) Before laser irradiation; (b) after damage

2.2 清除墨迹污染物实验

在损伤测试后,对表面有墨迹污染物的砂岩样品进行激光清洗实验,实验光路图如图5所示。利用目前国际上对文物清洗使用较多的干式激光清洗法和湿式激光清洗法来进行实验。干式激光清洗法是利用激光直接辐照待清洗物,其污染物去除机理有两种:一是基底或表面污染物吸收激光产生热膨胀作用,产生很强的克服吸附力的弹出加速度,脱离基底表面;二是污染物吸收激光温度升高,蒸发、汽化,从而脱离表面^[5-6]。湿式激光清洗法是在激光辐照以前,人为地在待清洗物表面涂覆一层液膜,利用液体薄膜在激光作用下的骤然气化膨胀,将污染物抛掉^[5-6]。在对墨迹的清洗实验中,先用干式激光清洗法进行清洗实验,使用的激光参数与损伤实

验中一样,利用不同能量的激光辐照污染样品表面的不同区域,得到清洗效果与激光能量之间的关系。再用湿式激光清洗法进行清洗(实验中液膜使用纯水),使用的激光参数与干式激光清洗实验相同,比较两种方式的清洗效果。

图8为利用干式激光清洗法进行清洗实验的清洗效果。图中可知,当能量为21 mJ时,样品表面开始有清洗效果,污染物被剥离,砂岩本底露出。这里将刚出现清洗效果时使用的激光能量定义为清洗阈值,因此21 mJ为该样品的清洗阈值。比较能量在53.7 mJ时的清洗效果可知,随着能量的增大,清洗的效果越明显。因此,干式激光清洗法清除墨迹污染物时,能安全有效清除污染物的激光能量范围为21~58.8 mJ(损伤阈值的80%)。

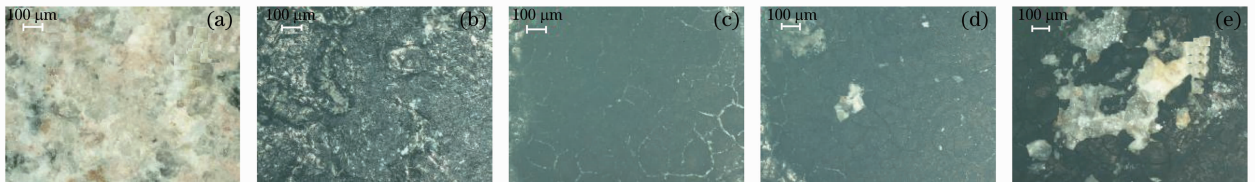


图8 不同情况下样品表面的显微照片。(a) 干净样品；(b) 墨迹污染样品；

(c) 9.2 mJ 激光辐照后；(d) 21 mJ 激光辐照后；(e) 53.7 mJ 激光辐照后

Fig. 8 Micrographs of sample surface at the different conditions. (a) Clean sample; (b) ink contaminated sample;

(c) after laser irradiation at 9.2 mJ; (d) after laser irradiation at 21 mJ; (e) after laser irradiation at 53.7 mJ

利用湿式激光清洗法进行清洗测试。图9(a)为干式激光清洗效果图,激光能量为48 mJ;图9(b)为湿式激光清洗效果图,激光能量为45.9 mJ。结

果表明,对于砂岩表面的墨迹污染物,湿式激光清洗法清洗效果更佳,湿式激光清洗法清除墨迹污染物可使用的参数范围为17.7~58.8 mJ。

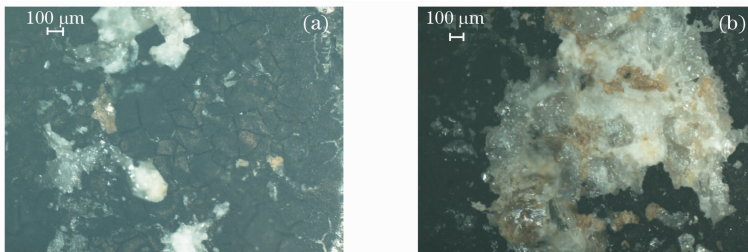


图9 同一激光参数下,干式和湿式激光清洗后的显微照片。(a) 干式激光清洗；(b) 湿式激光清洗

Fig. 9 Micrographs of the ink contaminated samples after dry laser cleaning and steam laser cleaning with the same laser parameters. (a) Dry laser cleaning; (b) steam laser cleaning

3 外场实验

基于上述实验数据和方法,在四川绵阳碧水寺开展实验,利用激光清除碧水寺滴水观音大殿内岩体上的烟熏污染物。利用上述清洗实验中的测试方法,对待清洗区中的一块区域进行清洗测试,得到能有效清除烟熏污染物的清洗阈值,结合砂岩的损伤阈值,对岩体表面的污染物进行清洗,清洗效果如图10所示。图10(a)和(b)分别为原始照片和激光部分清洗后的照片。图10(b)中的黑色点线框中为激光清洗后区域,与周围未清洗区域相比,激光对烟熏污染物同样具有良好的清洗效果。同时,图10(a)中黑色圆圈区域中的岩体上有一个极易脱落的翘起的薄石片,经激光清洗后,如图10(b)所示,该石片仍存在于岩体上,说明激光仅将污染物去除,而未损伤到岩石本体。在四川绵阳碧水寺的实验结果表明,激光对烟熏污染物的去除效果良好,并且在清洗过程中未观察到损伤现象发生。

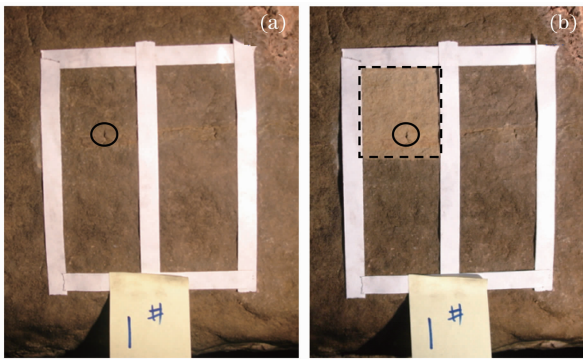


图10 碧水寺的烟垢污染物在激光清洗前后照片。

(a) 激光清洗前; (b) 激光部分清洗后

Fig. 10 Photographs of the black smudges of smoke in Bishui temple before and after laser cleaning. (a) Before laser cleaning; (b) after laser partly cleaning

4 结 论

利用激光(波长为1064 nm)清除石质文物表面污染物。为了保证石质文物在激光辐照下不被损伤,首先开展砂岩在激光辐照下的损伤研究。通过理论计算,得到砂岩在10次激光辐照下的激光诱导损伤阈值为80 mJ。同时,开展相应的损伤实验,得到砂岩在10次激光辐照下的激光诱导损伤阈值为73.5 mJ,这与理论计算值基本吻合。在实验室中开展激光清除砂岩表面墨迹污染物实验,结果表明湿式激光清洗法比干式激光清洗法对墨迹污染物的去除效果更佳,并且得到激光清洗时可使用的激光参数范围。基于实验实验室的数据和方法,在四川绵

阳碧水寺开展外场实验,实验效果表明激光能安全有效去除烟熏污染物。本文激光清洗技术应用在四川绵阳碧水寺,得到了良好的清洗效果,为我国文物保护技术的提高和发展打下基础。

参 考 文 献

- Jin Tao. Research on mechanism of deterioration of exterior Meiyuan-Stone at Ningbo [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2010, 22(2): 48-52.
金涛. 宁波地区露天梅园石质文物病害机理研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2010, 22(2): 48-52.
- Ren Zhiliu, Bing Jianzhang, Hui Zhang, *et al.*. Deterioration of Yungang Grottoes: diagnosis and research [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, 12(4): 494-499.
- Y F Lu, W D Song, B W Ang, *et al.*. A theoretical model for laser removal of particles from solid surfaces[J]. *Appl Phys A*, 1997, 65(1): 9-13.
- J M Lee, C Curran, K G Watkins. Laser removal of copper particles from silicon wafers using UV, visible and IR radiation [J]. *Appl Phys A*, 2001, 73(2): 219-224.
- W Zapka, W Ziemlich, A C Tam. Efficient pulsed laser removal of 0.2 μm sized particle from a solid surface[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(20): 2217-2219.
- A C Tam, W P Leung, W Zapka, *et al.*. Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates[J]. *J Appl Phys*, 1992, 71(7): 3515-3523.
- Hyunkyung Lim, Deoksuk Jang, Dongsik Kim, *et al.*. Correlation between particle removal and shock-wave dynamics in the laser shock cleaning process[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(5): 054903.
- Roberto Pini, Salvatore Siano, Renzo Salimbeni, *et al.*. Application of a new laser cleaning procedure to the mausoleum of the odorico[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1(S1): S93-S97.
- Samantha Sportum, Martin Cooper, Ann Stewart, *et al.*. An investigation into the effect of wavelength in the laser cleaning of parchment[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1(S1): S225-S232.
- J M Lee, J E Yu, Y S Koh. Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4(S1): 157-161.
- Salvatore Siano, Renzo Salimbeni. Advances in laser cleaning of artwork and objects of historical interest: the optimized pulse duration approach[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(6): 739-750.
- N Carmona, M Oujja, H Roemich, *et al.*. Laser cleaning of 19th century Congo rattan mats[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 9935-9940.
- Halina Garbacz, Andrzej Koss, Jan Marczak, *et al.*. Optimized laser cleaning of metal artworks-evaluation of determinants[J]. *Physics Procedia*, 2010, 5: 457-466.
- E Drakaki, B Klingenberg, A A Serafetinides, *et al.*. Evaluation of laser cleaning of ancient Greek, Roman and Byzantine coins [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42(6): 671-674.
- Li Mi, Wang Yanlou, Wang Yali, *et al.*. Theoretical analysis and numerical simulation of laser to rock[J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(8): 1245-1249.
李密, 王岩楼, 王亚丽, 等. 激光破岩的理论分析与数值模拟[J]. *中国激光*, 2008, 35(8): 1245-1249.
- Ye Yayun, Qi Yang, Yuan Xiaodong, *et al.*. Laser cleaning of the contamination on the surface of sandstones and optics[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(s1): s103005.
叶亚云, 齐扬, 袁晓东, 等. 利用激光清洗技术清除砂岩及光学元件表面污染物[J]. *中国激光*, 2012, 39(s1): s103005.

栏目编辑: 宋梅梅