

激光清除石质文物表面污染物的作用机制

齐 扬^{1,2} 叶亚云^{3*} 王海军³ 周伟强^{1,2}

¹中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074

²陕西省文物保护研究院, 陕西 西安 710075

³中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900

摘要 为了深入理解激光清洗技术清除石质文物表面污染物作用机制,进行了激光清洗砂岩表面墨迹和烟熏污染物实验,得到其清洗阈值,结合理论计算得到此时污染物表面的温度场和应力场的情况,对激光清除机制进行了分析,认为温升引起汽化蒸发以及热应力是其污染物被清除的主要方式。在此基础上,在山西大同云冈石窟进行现场实验,结果表明激光能安全有效去除墨迹和烟熏污染物。

关键词 激光技术; 激光清洗; 石质文物; 墨迹; 烟熏

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201542.0603001

Mechanisms of Laser Cleaning of Contamination on Surface of Stonework

Qi Yang^{1,2} Ye Yayun³ Wang Haijun³ Zhou Weiqiang^{1,2}

¹University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China

²Shaanxi Provincial Institute for Conservation of Cultural Heritage, Xi'an, Shaanxi, 710075, China

³Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

Abstract For better understanding the mechanisms of laser cleaning for contamination on surface of stonework, such as black ink and smoked dirt, the cleaning experiments are carried out. Its cleaning thresholds are obtained. Meanwhile, the finite element analysis software is used to calculate the temperature and stress of contamination under laser irradiation. The experimental results are discussed combining the calculation. The evaporation of contamination and thermal stress could be the main causes for removing of the pollutants. The site experiment of laser cleaning of black ink and smoked dirt in Yungang grottoes shows that this technique has a great advantage and can be applied for conservation of stonework.

Key word laser technique; laser cleaning; stonework; black ink; smoked dirt

OCIS codes 140.3330; 140.3538; 240.6700

1 引 言

石质文物(包括石窟寺、石雕像、摩崖石刻和碑刻等形式)具有历史久、分布广、价值高的特点,在我国历史文化遗产中占有极其重要的地位。这些文物长期暴露在空气中,空气中含有二氧化硫、二氧化氮和粉尘等污染物在气候变化、光线辐射、生物危害等环境因素的共同作用下,会导致文物的残损风化。其中一个典型的病害就是在文物表面形成污染层,这些表层覆盖物不仅造成了视觉上的污染、影响进一步保护措施的实施与实施效果,而且其中的有害成分严重威胁着文物本体的保存,造成文物损毁。据相关文献[1-2]报道,石质文物或艺术品表面由于大气污染造成的腐蚀每年以3%~5%速度增长,因此,必须采取安全有效的技术手段对这些有害污物进行清除。

收稿日期: 2014-11-20; 收到修改稿日期: 2015-01-22

基金项目: 国家十一五科技支撑计划(2009BAK53B05)

作者简介: 齐 扬(1964—),男,博士,研究员,主要从事砖石质文物保护方面的研究。E-mail: 429319369@qq.com

*通信联系人。E-mail: yeyayun8617@163.com

激光清洗技术是一种新型的石质文物表面有害污物的清除技术,它是利用激光辐射在物体表面,使表面污物发生瞬间蒸发或剥离而达到对污物的清除目的。激光清洗技术具有选择性强、定位准确、安全度高、适用面广、绿色环保等特点,已有诸多应用^[3-4]。激光清洗技术与文物保护中常用的机械、化学等清洗方法相比具有诸多优势。在国外,激光清洗技术已广泛应用于历史建筑外立面的修复工程、石浮雕、古代考古艺术品以及一些文艺复兴时期独一无二的杰作等诸多保护工程^[5-13]。大量研究和实践表明^[14],适合石质文物领域使用的脉冲激光,常用的是Nd:YAG,波长为1064 nm,脉冲宽度为5~20 ns。采用激光技术可清除石质文物表面的黑色表层、薄的混凝土层、粉尘、烟灰、修复处理使用过的陈旧的丙烯酸、环氧层和酪蛋白层等各类污染物。由于石质材料质地和污染类型的不同,其污染物的清除机制复杂多变,往往是多种不同物理化学作用的综合结果。对于常见的石质文物表面的黑色沉积(其组成成分一般有石膏、碳颗粒及空气降尘等),常见的解释有汽化蒸发、应力变化、有时会有等离子体的出现。而在国内,激光清洗石质文物的研究近几年才在国家支持下开展了一些研究工作^[15-16]。

以云冈石窟砂岩为本体,通过采集、分析云冈石窟文物常见的污染物,开展了激光清洗的理论与实验研究。通过分别计算激光作用于砂岩和污染物上的温度场、应力场分布,获得了激光清洗砂岩表面墨迹、油烟类污染物的清洗阈值和安全阈值。通过大量的工艺实验验证了清洗的安全性和有效性,并在此基础上,在云冈石窟对墨迹和油烟污染物进行了现场清洗验证。

2 清洗工艺研究

2.1 云冈石窟污染源分析与清洗样品制备

云冈石窟位于中国山西省大同市城西约16 km的武州(周)山南麓、武州川的北岸,距今已有1500年的历史,是佛教艺术东传中国后,第一次由一个民族用一个朝代雕作而成皇家风范的佛教艺术宝库,是公元5世纪中西文化融合的历史丰碑。对这样一座世界级历史文化遗产进行清洗,首先需对云冈石窟材质和表面污染物进行全面的调查。通过实地全面勘察云冈石窟的45个洞窟及5万多佛龛的情况,获得了石窟材质和污染物的相关信息。结果表明^[17],云冈石窟岩体以长石石英砂岩和粉砂质泥岩为主,属典型的砂岩地貌。主要污染物为粉尘堆积、盐碱结晶、烟熏黑垢、水泥修补、黄斑、残留树脂、字迹刻画、油漆色斑、油脂、水斑、动物污秽以及生物等12种污染。

为获得更真实的样品,就地取材,针对粉尘、烟垢、油漆和墨渍等主要污染物制备了实验样品。样品统一用采自云冈石窟地区的砂岩,制成2 cm×5 cm×10 cm的样块。其中烟熏样品的制备采用将样块放置于材火灶膛上方,采用麦草、玉米秆、树枝等作为燃料,熏烧2周天,户外存放30天以上方法制作。墨迹样品则采用表面用墨汁涂覆后,户外放置30天以上制作。制作好的样品如图1所示。墨迹样品200倍和烟熏样品150倍显微剖面结构如图2所示。

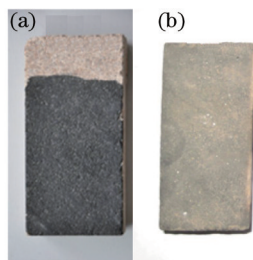


图1 实验用样品照片。(a)墨迹;(b)烟熏

Fig.1 Test sample. (a)Black ink; (b) smoked dirt

2.2 激光清洗污染物的理论计算

建立模型进行理论计算是研究激光与物质相互作用的常见方法^[18-20]。以墨汁污染和烟熏污染为例,对激光清洗过程中的温度场和应力场进行了模拟计算。由于墨汁和烟熏后的主要污染物都是炭黑一些有机物。当激光作用到污染物上面时,绝大部分有机物是透明的,其能量主要被炭黑吸收。因此,假设污染层为碳,其物理参数以石墨参数为计算依据,利用有限元分析软件ANSYS构建理论模型,计算石墨经激光辐照后

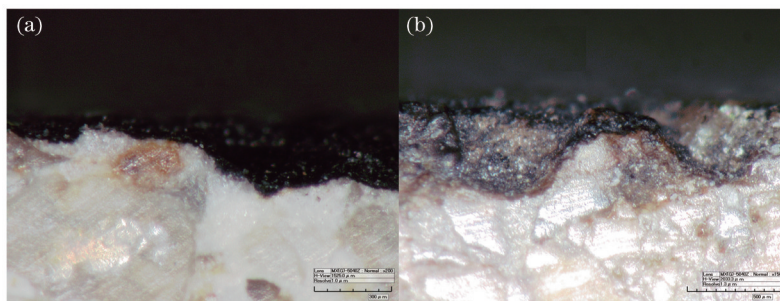


图2 样品剖面。(a) 墨迹剖面; (b) 烟熏剖面

Fig.2 Cross section of samples. (a) Black ink; (b) smoked dirt

表面的温度场变化。

脉冲激光直接辐照石墨表面,不考虑相变问题,石墨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,热传导方程如下

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

式中 ρ 、 c 、 k 分别是石墨的密度、比热、热传导率, $W(x,y,z;t)$ 是石墨内的热源函数。

由于激光辐照过程中,绝大部分的能量在石墨表面被吸收,然后通过热传导将热量传输到其内部,可以认为石墨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 为石墨表面对激光的吸收率。

假定初始温度和周围换热气体的温度为 298 K, 对流换热系数 $h_c = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 激光脉冲宽度为 10 ns, 石墨对激光的吸收率为 100%, 激光光斑直径为 3 mm, 激光重复频率为 1 Hz。石墨的物理性质参数如表 1 所示。分别计算了激光在 20、40、60、80 和 100 mJ 等不同脉冲能量下的石墨温度情况。石墨在激光辐照下的温度场分布如图 3 所示, 图 3(a)~(d) 分别表示了 20、60、80 和 100 mJ 激光能量下的温度场分布。根据图 3 所示, 石墨在经过激光辐照后, 中心点的温度最高。表 2 显示了不同激光能量下中心点温度最高处的温度值。图 4(a) 显示了在不同能量下石墨的激光辐照区中心点的最高温度的变化曲线, 图 4(b) 显示了 60 mJ 下激光辐照区中心点温度随时间变化曲线。

表 1 石墨物理性质参数

Table 1 Physical parameters of graphite

| Parameter | Value |
|---|--------------------|
| Density $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 2.3 |
| Heat conductivity $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ | 129 |
| Young's modulus /GPa | 10 |
| Specific heat capacity $C / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 0.71 |
| Line expand coefficient α / K^{-1} | 6×10^{-6} |
| Poisson's ratio | 0.425 |

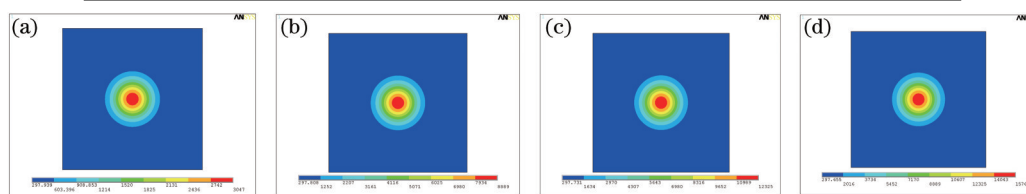


图 3 激光光斑的温度分布情况。(a) 20 mJ; (b) 60 mJ; (c) 80 mJ; (d) 100 mJ

Fig.3 Temperature diagrams on surface of graphite after laser irradiation. (a) 20 mJ; (b) 60 mJ; (c) 80 mJ; (d) 100 mJ

表 2 不同脉冲能量激光入射后石墨的升温

Table 2 Temperature of graphite under different laser energy

| Energy /mJ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|----------------|-----|------|------|------|-------|-------|
| Temperature /K | 298 | 3047 | 6483 | 8889 | 12325 | 15761 |

通过表 2 可以看出,在激光的辐照下,石墨层会发生瞬间的升温,从 3047 K 到 15761 K。正是这种瞬间的升温 and 降温使石墨层获得足够的动能从砂岩本体剥离出来,同时还不损伤本体。值得指出的是,光斑能量分布的均匀性对于文物表面污染的清除十分重要,光斑能量分布均匀性高,可以避免对文物的损伤。这也是对激光清洗设备的重要技术要求指标。

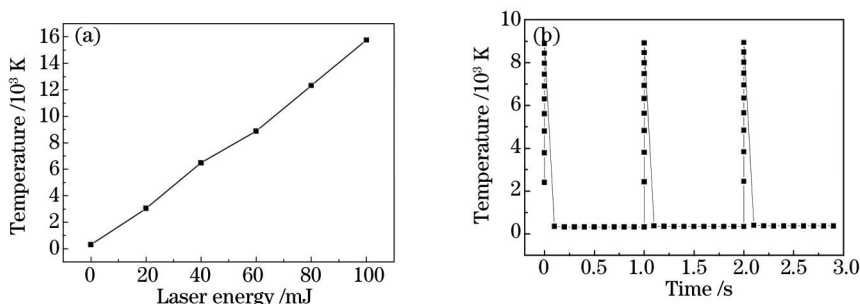


图 4 (a) 石墨在不同能量下中心点最高温度的变化情况; (b) 60 mJ 下中心点温度随时间变化曲线

Fig.4 (a) Curve of graphite surface temperature on centre under different laser energy; (b) curve of graphite surface temperature on centre of laser irradiation energy area versus time

同样计算脉冲激光直接辐照石墨表面,不考虑相变问题,石墨经激光一次辐照后表面的应力场分布,在笛卡尔坐标系中,物理方程如下

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{E}{1-\mu^2}(\varepsilon_x + \mu\varepsilon_y) - \frac{E\alpha\Delta t}{1-\mu} \\ \sigma_y = \frac{E}{1-\mu^2}(\varepsilon_y + \mu\varepsilon_x) - \frac{E\alpha\Delta t}{1-\mu} \\ \tau_{xy} = \frac{E}{2(1+\mu)}\gamma_{xy} \end{cases} \quad (3)$$

式中 $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ 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。

图 5 为利用 60 mJ 的激光对石墨表面辐照后石墨表面的应力场分布。图 5(a) 为表面的等效应力,辐照区中心点应力最高,为 730 MPa。图 5(b) 为表面的拉应力和剪应力,最高拉应力为 0.091 MPa。图 6 为不同激光能量辐照后,石墨表面的应力值随激光能量变化曲线,图 6(a) 为等效应力曲线,图 6(b) 为拉应力曲线。

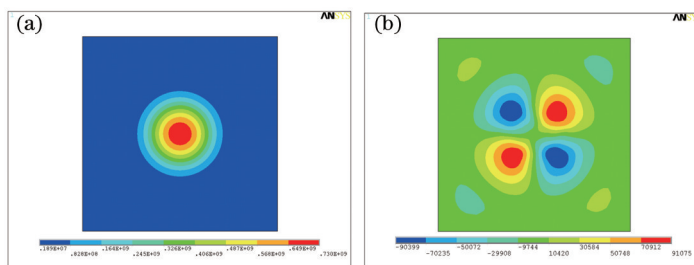


图 5 利用 60 mJ 能量的激光辐照后石墨表面的应力场分布。(a) 等效应力分布; (b) 拉应力和剪应力分布

Fig.5 Stress diagrams on surface of graphite after laser irradiation with energy of 60 mJ.

(a) Equivalent stress; (b) tensile stress and shear stress

2.3 清洗工艺研究

2.3.1 清洗实验

根据模拟计算的参数,分别采用干式激光清洗法和湿式激光清洗法来进行实验。实验采用调 Q 的 Nd:YAG 激光器,波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,光斑直径为 3 mm。从低能量开始,对同一辐照区域以 1 Hz

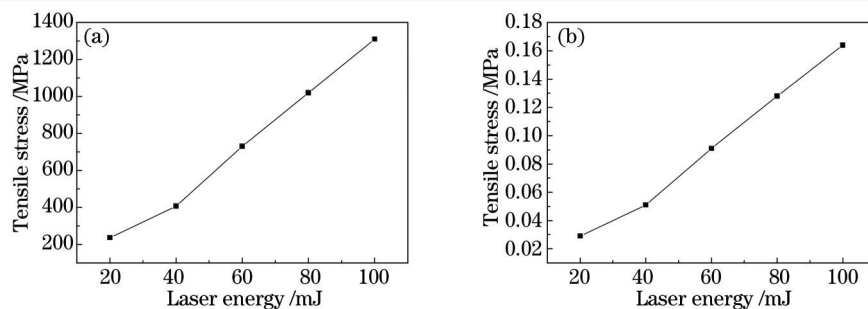


图6 石墨表面应力值随激光能量变化。(a) 等效应力曲线; (b) 拉应力曲线

Fig.6 Stress of graphite on surface of sample as a function of laser energy. (a) Curve of equivalent stress; (b) curve of tensile stress
 频率辐照 10 次, 依次升高激光能量。利用显微镜观测法评估清洗效果。将刚出现清洗效果时使用的激光能量定义为清洗阈值。清洗结果如表 3 所示。

表 3 激光清除墨迹和烟熏污染物的清洗阈值

Table 3 Laser cleaning threshold of black ink and smoked dirt

| Contamination type | Value /dry | Value /wet |
|--------------------|------------|------------|
| Black ink | 21 mJ | 17.5 mJ |
| Smoked dirt | 20.5 mJ | 20.5 mJ |

实验结果表明,对于墨迹污染,湿式清洗阈值比干式清洗清洗阈值略低,且湿式清洗的效率更高。对于烟熏污染,干式清洗和湿式清洗没有明显的区别。图 7 为不同能量辐射烟熏污染时采用视频显微镜拍摄的显微照片(20 倍)。

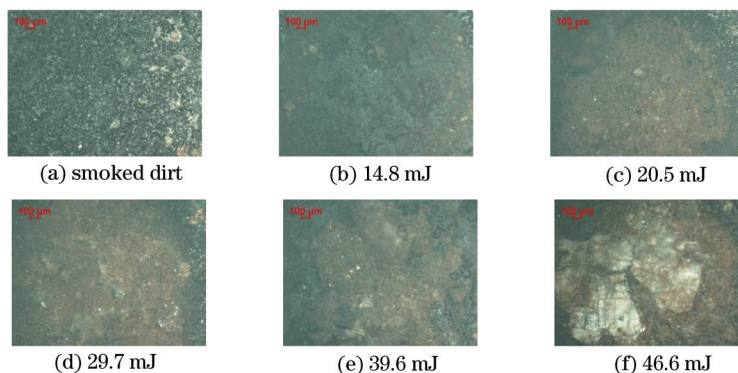


图 7 不同能量激光辐照后的显微照片

Fig.7 Micro-photograph of smoked dirt on sandstone surface after dry laser cleaning

2.3.2 反射率测试

采用光纤光谱仪,对炭黑和烟熏样品进行测试,得到在 1064 nm 波长下的反射率。检测结果如表 4 所示,反射率曲线见图 8。

表 4 砂岩污染物样品的反射率(单位: %)

Table 4 Reflectivity of contaminants on sandstone (unit: %)

| Times | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Average |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| Black ink | 6.14 | 6.44 | 6.66 | 6.33 | 6.53 | 6.27 | 6.72 | 6.86 | 6.62 | 6.32 | 6.489 |
| Smoked dirt | 8.48 | 7.17 | 7.38 | 6.85 | 8.6 | 8.47 | 7.59 | 8.14 | 7.78 | 8.83 | 7.929 |

由图 8 可知,墨迹和烟熏污染物在 1064 nm 处有较强的吸收,吸收率(假设不反射部分全部吸收)为 93% 左右。两者的反射率基本接近。反射率测试也反映出油烟黑垢污染不均匀,黑的地方反射率小。

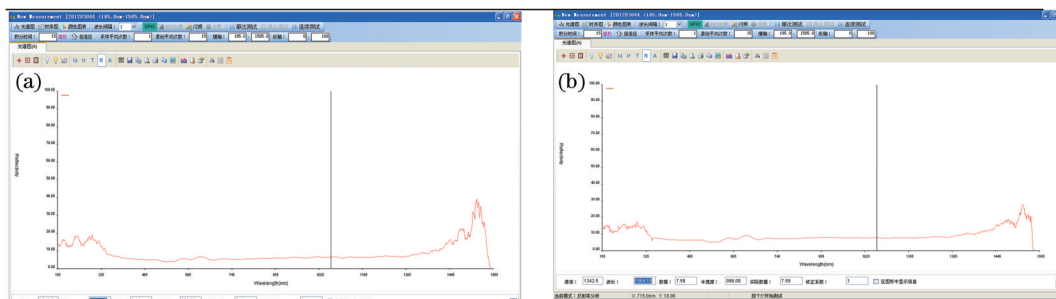


图8 墨迹和烟熏污染物在1064 nm波长下激光的反射率。(a) 墨迹; (b) 烟熏

Fig.8 Reflectivity of black ink and smoked dirt on sandstone surface of 1064 nm. (a) Black ink; (b) smoked dirt

3 结果分析

3.1 墨迹

从墨迹样品的显微剖面照片图2(a)可以看出,其均匀地覆盖于石材基底之上,结合强度取决于墨汁本身的性质,并受石材表面的粗糙程度、洁净情况的影响,无法得到一个具体的数值。中国制墨主要原料^[21]为油烟灰粒(桐油烟灰)和胶(牛皮胶),也可以把墨汁看成是一种涂料(漆),来估计其结合强度的大致量级。相关研究^[22-23]得出涂料与混凝土的结合强度一般在2~10 MPa,因此墨迹与石质文物基底的结合强度也应在此量级。

在干洗情况下,由理论计算结果得知,在20 mJ的激光能量下,石墨层温度可达3047 K。由于石墨种类较多,其弹性模量在20~1500 GPa范围内不等,计算过程中,温度和应力的计算结果与参数的选取有很大的关系。墨迹的吸收率为93%(假设除反射外全部吸收),而计算时采用的数值为100%。实际上墨迹也不能当作纯的石墨对待,因此相关结果应是一个参考依据。但可以得出基本结论,其升温是非常高的,会有汽化现象的产生导致墨迹污染的清除。另外,实验中发现清除墨迹时,有燃烧现象发生。从相关物理参数可知,木炭的燃点为320 °C~400 °C,在空气中燃烧会生成一氧化碳或二氧化碳,其温度低于碳的熔点温度。从计算结果也可以看出激光辐射很容易达到的相关温度。所以墨迹由于激光辐射而引起温度上升,在空气中燃烧而起反应,是符合实际观察情况的解释。因此,对于墨迹这种特殊污染物,化学反应也应是其中的激光清除机制之一。为了对其在温度变化作用下的情况作进一步分析,使用美国TA公司Q5000IR热重分析仪分别在氮气环境和氧气环境下对墨块样品进行了热重分析,实验条件为10.00 °C/min,直至升温到800.00 °C。

实验结果表明,在氧气环境下失重曲线共出现3次峰值(图9): 1) 194.48 °C之前,失重率为5.89%(墨块所含水分的蒸发); 2) 194.48 °C~444.12 °C,失重率为29.58%; 3) 444.12 °C~669.36 °C,失重率为61.88%。

在氮气环境下,失重曲线共出现两次峰值(图10): 1) 180.85 °C之前,失重率为5.643%(墨块所含水分的蒸发); 2) 180.85 °C~598.35 °C,失重率为41.89%。

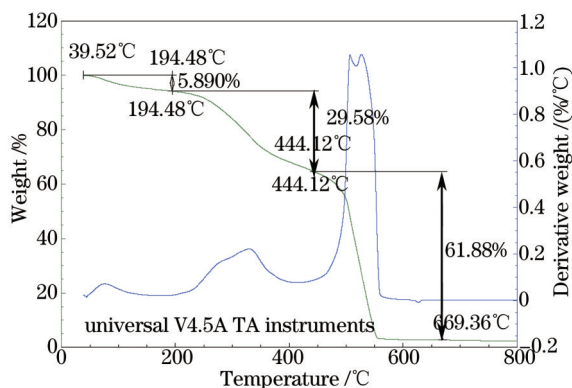


图9 热重分析曲线(氧气)

Fig.9 Thermogravimetric analysis curve (O₂)

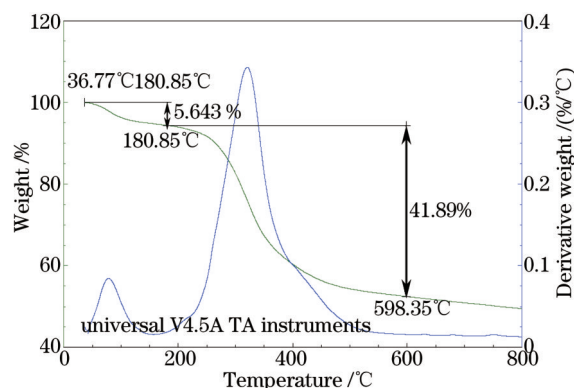


图10 热重分析曲线(氮气)

Fig.10 Thermogravimetric analysis curve (N₂)

中国墨的墨料与胶料的比例一般在1:0.5左右,根据实验结果可以得出,200 °C以下,随着温度升高,水开始蒸发;200 °C~800 °C,墨块中的其他物质,如一些油性物质或胶料会发生气化蒸发。墨料与氧气发生反

应而挥发掉。两者数据结果的差异说明在此过程中,氧气作用是十分明显的。

从碳受热而产生应力变化的分析,计算表明在 3047 K 时的等效应力可达 237 MPa,其拉应力为 0.029 MPa,足以使墨迹脱离表面,说明应力变化对墨迹的清除也起着一定的作用。

在湿洗情况下,由于其清除机制比较复杂,尚不十分清楚,也很难用理论计算得出结果。但其基本物理过程是^[14]:基底对激光强吸收迅速升温,会在固液界面产生爆炸性气化,在热应力和水蒸发爆炸的双重作用下,污染颗粒被清除掉。也可以简单地理解该过程,水的密度为 $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,而水蒸气密度约为 $0.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。1 cm^3 的水变成 101.3 kPa 压强、100 $^\circ\text{C}$ 时的水蒸气,体积约为 1700 cm^3 ,扩大大约 1700 倍,其产生的力是相当大的。对于墨迹,液膜起着两个基本作用,一是溶解作用,降低墨迹和基底的粘附力,使其清洗阈值降低;二是吸热升温气化产生爆炸,加速墨迹的清除。

3.2 烟 熏

烟熏污垢是煤或木材等产生油烟以及空气中的颗粒沉积于石材表面,从烟熏样品的显微剖面照片图 2(b) 可以看出,烟熏污染物也是覆盖在石质基底表面,其表面沉积具有不均匀性,局部油烟可渗入石材表层中,并可看出有明显的颗粒。其结合强度主要取决于烟油与基材的结合。干式清洗情况下,烟垢的清除与墨迹相似。对于湿洗情况下,烟熏黑垢与墨迹不同。原因在于,油不溶于水,水浮于油脂表面,水不吸收或只能吸收很少的热量,水对激光清除烟熏黑垢作用不大。而烟熏污染物中的油性有机物会吸收大量的热量,产生气化蒸发。烟熏表面的凝固油性物质起着类似水的作用,油脂的汽化温度一般在 300 $^\circ\text{C}$ 左右。炭黑颗粒受热升温及热膨胀与油性物质发生热交换而使油性物质受热气化蒸发而被去除。另外,油性物质的蒸发也会使污染物的粘附力降低。可以对液体蒸发气化这一简单的过程进行推算。假设液面覆盖黑垢表面,黑垢中的炭黑受到激光辐射升温而同时把热量传递给同等厚度和面积的水或油。根据简单的热力学公式 $Q=CM\Delta T$ [Q 为吸收(或放出)的热量; C 为比热容, M 是物体的质量, ΔT 是吸热(放热)后温度的上升(下降)值],水的比热为 4200 $\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$,油的比热一般为 2000 $\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$,水的密度为 1.0 g/cm^3 ,油的密度为 0.8 g/cm^3 。可以计算得出,油受热到升温($\Delta T=300^\circ\text{C}$)蒸发气化所需要的热量为水受热升温($\Delta T=100^\circ\text{C}$)热量的 1.14 倍,油性物质气化蒸发需要的激光能量与湿洗墨迹时水需要的激光能量基本在一个数量级。这与试验结果也是基本吻合的。

4 外场实验

基于上述工艺研究,在山西大同云冈石窟对云冈石窟西 43 窟墨迹和烟熏黑垢进行了清洗实验。墨迹清洗实验结果如图 11 所示。结果表明激光清洗效果良好,且基本无污染物残留,并且对文物本身无任何损伤。

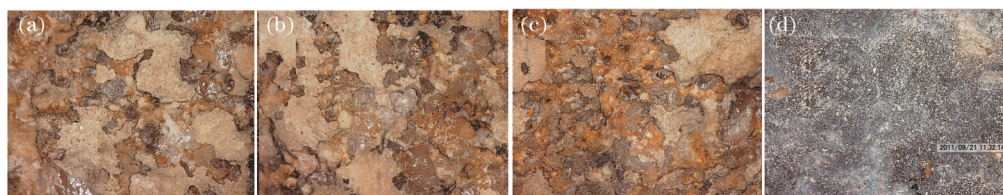


图 11 云冈石窟西 43 窟墨迹清洗试验效果。(a) 无污染区;(b) 干式清洗区;(c) 湿式清洗区;(d) 墨迹污染区
Fig.11 Photograph of test area with black ink of laser cleaning in west cave No.43 of Yungang Grottoes. (a) No black ink area; (b) after dry cleaning; (c) after wet cleaning; (d) black ink area



图 12 云冈石窟西 43 窟顶部佛像烟垢远程清洗试验效果
Fig.12 Photograph of test area with smoked dirt of laser cleaning in west cave No.43 of Yungang Grottoes

在西 43 窟的岩体上的烟垢污染物进行清洗效果如图 12 所示。从图 12 中不仅可明显看到清洗区与未清洗区的对比效果,在清洗后仍保留了岩石本底的原始轮廓,说明激光清洗安全有效。

5 结 论

利用 1064 nm 波长的激光可有效清除石质文物表面典型污染物墨迹和烟熏污染物。实验测得其清洗阈值分别为 17.5(湿洗), 21(干洗)和 20.5 mJ(干洗和湿洗),干式清洗和湿洗清洗的阈值差别不明显。但对于墨迹,湿洗条件下清洗阈值略有降低且清洗效率明显提高。通过理论计算得到激光辐射能量在 20 mJ 时,激光辐射中心点污染物表面温度可达约 3000 K,此温度下,墨迹和烟熏污染物主要成分胶和油性物质随着温度升高而气化,导致粘附力降低。高温下炭黑会和氧气发生反应而汽化,在温度高于炭黑颗粒的气化温度时,颗粒会气化蒸发。另外,其表面受热产生的等效应力也在 200 MPa 以上,气化蒸发和热应力效应都会导致污染物的清除。在湿洗条件下,由于水的存在,墨迹会被水溶解而使粘附力降低,同时水吸收热量会蒸发气化产生爆破,加速墨迹污染的清除。对于烟熏污染,湿洗与干洗情况基本相同,原因在于烟熏污染物成分中的油与水互不相溶,而油性物质在激光辐射过程中间接起到液膜的作用,会蒸发气化,降低了污染物的粘附力,促进污染物的清除。对云冈石窟墨迹和烟熏污染物现场的激光清洗实验表明,激光清洗技术能有效地清除这些类型的污染物,安全性高,具有很好的应用前景。本研究是国内首次利用激光清洗技术应用于石质文物表面污染物的清除,其理论研究和实际应用将有效地推进本项技术在文物保护领域的应用。

参 考 文 献

- 1 J Marczak, A Koss, P Targowski, *et al.*. Characterization of laser cleaning of artworks[J]. *Sensors*, 2008, 8(10): 6507–6548.
- 2 P Kapsalas, P Maravelaki-Kalaitzaki, M Zervakis, *et al.*. Optical inspection for quantification of decay on stone surfaces[J]. *NDT&E International*, 2007, 40(1): 2–11.
- 3 S Siano, R 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.
- 4 Ye Yayun, Yuan Xiaodong, Xiang Xia, *et al.*. CO₂ laser cleaning of dimethylsilicone contamination on gilded film surface[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(5): 968–972.
叶亚云, 袁晓东, 向 霞, 等. 用激光清洗金膜表面硅油污染物[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(5): 968–972.
- 5 P Bromblet, M Labouré, G Oriol. Diversity of the cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in france over the last ten years[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4: 17–26.
- 6 G Calcagno, E Pummer, M Koller. St. Stephen's Church in Vienna: criteria for Nd: YAG laser cleaning on an architectural scale[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1: s111–s117.
- 7 R Pini, S Siano, R Salimbeni, *et al.*. Application of a new laser cleaning procedure to the mausoleum of Theodoric[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1: S93–S97.
- 8 M Cooper, S Sportun. The application of laser cleaning in the conservation of twelve limestone relief panels on St. George's Hall[C]. *LACONA VI, Heidelberg*, 2007: 55–64.
- 9 P Pouli, K Frantzikinaki, E Papakonstantinou, *et al.*. Pollution encrustation removal by means of combined ultraviolet and infrared laser radiation: The application of this innovative methodology on the surface of the parthenon west frieze[C]. *LACONA V, Heidelberg*, 2005: 333–340.
- 10 R Salimbeni, R Pini, S Siano. Laser treatment of stone: its application in the conservation of statuary and monuments[C]. 4th EC Conf. on Research for Protection, Conservation and Enhancement of Cultural Heritage Opportunities for European Enterprise, Strasbourg, 2000: 65–73.
- 11 S Siano, R Salimbeni, R Pini, *et al.*. The santi quattro coronati by nanni di banco: cleaning of the gilded decorations[J]. *Cultural Heritage*, 2003, 4: 123–128.
- 12 M Giamello, D Pinna, S Porcinai, *et al.*. Multidisciplinary study and laser cleaning tests of marble surfaces of porta della mandorla[C]. *Proc 10th Inter Cong on Deterioration and Conservation of Stone*, 2004, 27: 841–848.
- 13 S Siano, A Giusti, D Pinna, *et al.*. The Conservation Intervention on the Porta della Mandorla[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2005: 171–178.
- 14 S Siano, R 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.
- 15 Ye Yayun, Qi Yang, Qin Lang, *et al.*. Laser cleaning of contamination on the surface of stone cultural relics[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0903005.
叶亚云, 齐 扬, 秦 朗, 等. 激光清除石质文物表面污染物[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 0903005.
- 16 Ye Yayun, Qi Yang, Yuan Xiaodong, *et al.*. Laser cleaning of contamination on the surface of sandstone and optic[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.
- 17 R Z Liu, B J Zhang, H Zhang, *et al.*. Deterioration of yungang grottoes: diagnosis and research[J]. Cultural Heritage, 2011, 12(4): 494-499.
- 18 Lai Hongkun, Qi Huan. Micromachining of metals and thermal barrier coatings using a 532 nm nanosecond fiber laser[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(8): 0803001.
赖宏坤, 齐 欢. 采用 532 nm 纳秒光纤激光对金属和热障涂层的激光微加工[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0803001.
- 19 Xu Gang, Dai Yutang, Xiao Xiang. Study on mathematical modeling and experiment of ultrashort laser polishing micro-processing[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0603003.
徐 刚, 戴玉堂, 肖 翔. 超短激光抛光微加工的数学建模与实验研究[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0603003.
- 20 Xie Xiaozhu, Huang Xiandong, Chen Weifang, *et al.*. Study on scribing of sapphire substrate by pulsed green laser irradiation[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203010.
谢小柱, 黄显东, 陈蔚芳, 等. 脉冲绿激光划切蓝宝石基片过程研究[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203010.
- 21 Cao Xuejun. The Study on the Traditional Chinese Pine Wood-Soot Ink Stick and Oil-Soot Ink Stick[M]. Beijing: Graduate of Chinese Academy of Science, 2011: 9-17.
曹雪筠. 中国传统松烟墨和油烟墨的初步分析[M]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011: 9-17.
- 22 Bai Huadong, Liu Wei, Feng Gang, *et al.*. Study on adhesion strength of moisture curing epoxy seal primer for wet concrete structures[J]. Modern Paint & Finishing, 2012, 4: 13-14.
白华栋, 刘 伟, 冯 刚, 等. 混凝土湿表面固化封闭底漆结合强度的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 4: 13-14.
- 23 Fu Hong, Zhang Boquan, Bian Li, *et al.*. Studying on adhesion strength of protection coating on concrete structure surface[J]. Concrete, 2007, 211(5): 30-32.
付 红, 张伯权, 卞丽丽, 等. 混凝土表面防护涂层的结合强度研究[J]. 混凝土, 2007, 211(5): 30-32.

栏目编辑: 宋梅梅