Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Szkoła Doktorska Nauk Humanistycznych,
Teologicznych i Artystycznych

Anna Faron

Możliwości wykorzystania innowacyjnego lasera o bardzo dużej częstotliwości powtarzania pulsów z rotacją wiązki w konserwacji polichromowanych i werniksowanych obiektów dziedzictwa kulturowego

Rozprawa doktorska w dziedzinie sztuki,
w dyscyplinie sztuki plastyczne i konserwacja dzieł sztuki
napisana pod kierunkiem

dr hab. Magdaleny Iwanickiej, prof. UMK

Toruń 2026

Pracę dedykuję pamięci
mojej babci Adeli Kowalskiej

SPIS TREŚCI

Podziękowania 9

WSTĘP 11

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA 15

I.1. Ablacja laserowa – podstawy techniki. 15

I.2. Dotychczasowe zastosowania laserów w oczyszczaniu obiektów dziedzictwa – stan badań. 22

I.2.1. Historia techniki laserowej – w zarysie. *22*

I.2.2. Historia rozwoju zastosowań laserów w oczyszczaniu obiektów dziedzictwa. *26*

I.2.3. Zastosowanie laserów do oczyszczania polichromowanych i werniksowanych obiektów dziedzictwa. *32*

I.2.4. Porównanie efektywności i bezpieczeństwa oczyszczania laserowego obiektów dziedzictwa z konwencjonalnymi metodami konserwatorskimi *65*

I.2.5. Dotychczas znane zagrożenia dla materii zabytkowej związane z użyciem promieniowania laserowego – wybrane zagadnienia. *67*

I.3. Podsumowanie części teoretycznej 79

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 82

II.1. Wdrażanie lasera światłowodowego RedEnergy G4 EP-Z Pulsed Fiber Laser 1064 nm (SPI Lasers, UK) do konserwacji dzieł sztuki 82

II.1.1. Opis urządzenia *82*

II.1.2. Oprogramowanie „dkgalvo 2020" i jego podstawowe funkcje w oczyszczaniu obiektów zabytkowych. *85*

II.1.3. Oprogramowanie do symulacji pracy lasera jako uzupełnienie programu „dkgalvo 2020" *87*

II.1.3.1. Wprowadzenie *87*

II.1.3.2. Metodologia *88*

II.1.3.3. Wyniki *89*

Zastosowanie wyników pomiarów w programie do symulacji pracy lasera .. *92*

II.1.3.4. ..... *92*

II.1.3.5. Podsumowanie *93*

II.1.4. Wpływ poszczególnych parametrów na efekty oczyszczania – badania na próbkach modelowych *94*

II.1.4.1. Wprowadzenie *94*

II.1.4.2. Metodologia *94*

II.1.4.3. Wyniki *96*

II.1.4.4. Wnioski *108*

II.1.5. Praca poza ogniskiem soczewki – wpływ na efekt oczyszczania *109*

II.1.5.1. Wprowadzenie *109*

II.1.5.2. Metodologia *109*

II.1.5.3. Wyniki *110*

II.1.5.4. Wnioski *112*

II.1.6. Wnioski z rozdziału II.1 ..... *112*

II.1.7. Podsumowanie rozdziału II.1 ..... *114*

II.2. Badanie stabilności optycznej wybranych pigmentów i barwników na próbkach modelowych pod wpływem promieniowania laserowego z zakresu podczerwieni. 116

II.2.1. Opis eksperymentu *116*

II.2.2. Metodologia *117*

II.2.2.3. Uzasadnienie wyboru zestawów parametrów lasera i liczby powtórzeń *119*

II.2.2.4. Wyniki *124*

II.2.2.5. Biel cynkowa – podsumowanie: *133*

II.2.2.6. Biel ołowiowa – podsumowanie: *143*

II.2.2.7. Biel tytanowa – podsumowanie: *154*

II.2.2.8. Azuryt – podsumowanie: *164*

II.2.2.9. Lapis lazuli – podsumowanie: *174*

II.2.2.10. Smalta – podsumowanie: *184*

II.2.2.11. Błękit pruski – podsumowanie: *194*

II.2.2.12. Indygo – podsumowanie: *204*

II.2.2.13. Malachit – podsumowanie: *214*

II.2.2.14. Cynober – podsumowanie: *225*

II.2.2.15. Czerwień kadmowa ciemna – podsumowanie: *236*

II.2.2.16. Kraplak – podsumowanie: *246*

II.2.2.17. Ochra burgundzka – podsumowanie: *256*

II.2.2.18. Żółcień kadmowa – podsumowanie: *266*

II.2.2.19. Umbra naturalna – podsumowanie: *277*

II.2.2.20. Umbra palona cypryjska – podsumowanie: *288*

II.2.2.21. Bister – podsumowanie: *299*

II.2.3. Wnioski *300*

II.2.4. Podsumowanie rozdziału II.2 ..... *308*
II.3. Oczyszczanie laserowe obiektów zabytkowych 309
II.3.1. Obiekty drewniane, polichromowane *309*
II.3.2. Selektywne usuwanie przemalowań z rzeźby polichromowanej pokrytej zaprawą *319*
II.3.3. Oczyszczanie laserowe obiektów złoconych *323*
II.3.4. Oczyszczanie laserowe obiektów malarstwa *351*
II.3.5. Oczyszczanie laserowe obiektów na papierze – zabytkowe papiery powlekane *399*
II.3.6. Podsumowanie rozdziału II.3 ..... *408*
III. Podsumowanie i wnioski końcowe..... 411
IV. Bibliografia..... 416
ZAŁĄCZNIKI 435
A: SPIS ILUSTRACJI 435
B: SPIS TABEL 446

Podziękowania

Chciałabym w tym miejscu podziękować za wielką pomoc, życzliwość, wiele cierpliwości i poświęcony czas promotorce tej pracy, Pani dr hab. Magdalenie Iwanickiej, prof. UMK. Praca nie powstałaby również bez wsparcia innych Osób, którym wiele zawdzięczam i także dziękuję: prof. dr hab. Piotrowi Targowskiemu i jego grupie badawczej z Zakładu Biofotoniki i Inżynierii Optycznej (Instytut Fizyki UMK w Toruniu), Pracownikom, Studentom i Doktorantom z Katedry Konserwacji-Restauracji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej oraz Katedry Konserwacji-Restauracji Malarstwa Ściennego (Wydział Sztuk Pięknych UMK w Toruniu). Wyrazy wdzięczności składam również mojej Mamie i całej Rodzinie, Bliskim, Przyjaciołom i Znajomym – za wsparcie, doping i dbanie o równowagę. Dziękuję również Pracownikom i Właścicielom firmy Monument Service za życzliwość i wsparcie.

WSTĘP

Technika laserowa zajmuje obecnie ugruntowaną pozycję w konserwacji zabytków jako metoda oczyszczania powierzchni rozmaitych obiektów dziedzictwa kulturowego. Pozwala na bezkontaktowe usuwanie nawarstwień, w wielu przypadkach z precyzją znacznie przewyższającą metody manualne. Rozwojowi technologicznemu w tym obszarze towarzyszą systematyczne badania naukowe. Dotychczas stosowane systemy laserowe doczekały się już rzetelnego opracowania – literatura przedmiotu oferuje liczne studia przypadków oraz analizy dotyczące laserów pulsacyjnych Nd:YAG, Er:YAG czy ekscymerowych. Dostępne artykuły naukowe szczegółowo opisują zarówno konkretne realizacje, jak i badania podstawowe nad odpornością różnych podłoży. Na tym tle lasery światłowodowe (włóknowe) stanowią nowość w konserwacji zabytków i wciąż oczekują na kompleksowe opracowanie w literaturze.

Warto zauważyć, że pomimo braku opracowań naukowych, zastosowanie laserów włóknowych w konserwacji zabytków w ostatnich latach jest coraz szersze - na rynku komercyjnym powstaje coraz więcej firm oferujących usługi oczyszczania laserowego przy pomocy tego typu urządzeń. Swoistą ekspansję tej technologii tłumaczyć można znacznym wzrostem efektywności pracy w porównaniu do laserów Nd:YAG. Laser z możliwością skanowania wiązki znacznie usprawnił proces czyszczenia, dając realne możliwości oczyszczenia całych ceglanych lub kamiennych elewacji architektonicznych w szybkim tempie. Podczas prac konserwatorskich realizowanych w paryskiej Notre Dame po ostatnim pożarze bardzo duży udział w pracach przy oczyszczaniu elementów kamiennych miała właśnie technologia laserowa – wykorzystywano zarówno systemy pulsacyjne Nd:YAG, jak i lasery włóknowe ze skanowaniem wiązki. Te ostatnie stosowane są już przy oczyszczaniu bardzo zróżnicowanych materii, także polichromowanych. Wyniki takich prac na razie nie są publikowane, ale oczyszczanie laserowe malowideł ściennych laserami światłowodowymi stało się już faktem.

W grudniu 2020 r. Wydział Sztuk Pięknych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pozyskał ze środków programu „Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza" laser włóknowy RedEnergy EP-Z G4 1064 nm (producentem całego skanującego systemu i oprogramowania jest krakowska firma DK LASERTECHNIK sp. z o.o.). Powodem zakupu takiego właśnie urządzenia, ze względu na dużą częstość powtarzania impulsów i skanowanie wiązki, był jego duży teoretyczny potencjał do oczyszczania zabytków wrażliwych. W związku z tym, jednym z celów rozprawy jest przedstawienie

wyników systematycznych badań podstawowych i wdrożenie tego systemu laserowego do konserwacji zabytków polichromowanych oraz werniksowanych, z rozpoznaniem jego unikatowych możliwości, a takżeograniczeń.

Pierwotnym przeznaczeniem laserów włóknowych ze skanowaniem i/lub rotacją wiązki jest sektor przemysłowy, gdzie wykorzystywane są do wydajnego usuwania powłok z wielkogabarytowych konstrukcji metalowych i kadłubów statków, a także do masowego znakowania oraz grawerowania różnorodnych materiałów. Celem mojej pracy doktorskiej jest przeprowadzenie systematycznych badań skuteczności i bezpieczeństwa stosowania ablacji laserowej z użyciem lasera światłowodowego (włóknowego) w konserwacji polichromowanych i werniksowanych obiektów dziedzictwa kulturowego, trudnych lub niemożliwych do oczyszczenia innymi metodami oraz rozwijanie metodologii monitorowania zabiegu za pomocą technik instrumentalnych. Program badań koncentrował się więc na obiektach malarstwa sztalugowego i ściennego, obiektach snycerskich, złoconych a także na zabytkowych papierach powlekanych mieszaninami zawierającymi pigmenty. Testy wykonywano zarówno na próbkach modelowych, jak i, w drugim etapie, na obiektach zabytkowych wybranych pod kątem specyficznych problemów konserwatorskich trudnych do rozwiązania tradycyjnymi metodami. Pierwszą część pracy stanowi część teoretyczna, która jest opracowaniem stanu badań na temat najważniejszych zagadnień poruszanych w tej rozprawie. Podzielona została na trzy rozdziały, z których ostatni stanowi podsumowanie.

Rozdział pierwszy w całości poświęcony został podstawom teoretycznym techniki laserowej, najważniejszym pojęciom, jakimi się operuje, opisując ich działanie, oraz mechanizmowi ablacji laserowej. Ponadto rozdział zawiera praktyczne wskazówki dotyczące ablacji laserowej zebrane z literatury.

Rozdział drugi podzielony został na pięć podrozdziałów. W pierwszym z nich przybliżono genezę technologii laserowej oraz przebieg jej ewolucji w początkowym okresie od powstania w latach 60. XX w. Następnie, w drugim podrozdziale opisano zarys historii wprowadzenia laserów do konserwacji zabytków. W trzecim podrozdziale dokonano obszernego przeglądu literatury oraz dotychczasowych dokonań badawczych w zakresie laserowego oczyszczania różnego typu polichromii i złoceń. Poza laserem włóknowym znalazły się w nim liczne studia przypadków związane z użyciem m.in. laserów Nd:YAG, Er:YAG oraz ekscymerowych. To najbardziej popularne rodzaje systemów laserowych używane w konserwacji zabytków; zastosowano je również w tej pracy w ramach badań porównawczych w części badawczej. Przytaczając liczne

przykłady zwrócono również uwagę na techniki monitorowania zabiegów oczyszczania laserowego. W czwartym podrozdziale zaprezentowano stan badań dotyczących porównania technologii laserowej z klasycznymi metodami oczyszczania obiektów dziedzictwa kulturowego, tj. chemiczną i mechaniczną. Ostatni, piąty podrozdział poświęcony został zagrożeniom, na jakie należy zwrócić uwagę czyszcząc metodą laserową powierzchnie obiektów zabytkowych. Jako że w niniejszej rozprawie głównym tematem jest oczyszczanie polichromii, w tym podrozdziale opisano wnioski z dotychczas przeprowadzonych badań odporności pigmentów i barwników na promieniowanie laserowe z zakresu ultrafioletu i podczerwieni. Do tej pory nie przeprowadzono takich badań z zastosowaniem lasera podobnego typu jak opisywany w tej pracy RedEnergy EP-Z G4 1064 nm, dlatego owa luka zostanie uzupełniona w tej pracy. Na koniec rozdziału II krótko opisano jeszcze zjawisko żółknięcia podłoży mineralnych pod wpływem promieniowania laserowego, co zrobiono z myślą o opisywanych przypadkach oczyszczania malowideł ściennych.

Część doświadczalną otwiera rozdział pierwszy, w którym znajduje się dokładny opis urządzenia RedEnergy EP-Z G4 1064 nm. Pierwszy podrozdział zawiera tylko dane techniczne, natomiast w drugim zamieszczono charakterystykę funkcji oprogramowania „dkgalvo 2020”. Trzeci podrozdział opisuje pracę badawczą nad stworzeniem oprogramowania uzupełniającego informacje o wiązce laserowej i wyliczającego fluencję. W czwartym podrozdziale na przykładach zilustrowano i skomentowano sposób doboru parametrów lasera i ich wpływ na efekt czyszczenia. Oddzielnie, w piątym podrozdziale omówiono, jaki wpływ na efekt oczyszczania ma praca poza ogniskiem soczewki głowicy lasera.

W rozdziale drugim zaprezentowano rezultaty eksperymentu mającego na celu zbadanie stabilności optycznej pigmentów i barwników pod wpływem promieniowania laserowego z zakresu bliskiej podczerwieni, do wykonania którego zastosowano laser włóknowy (światłowodowy) RedEnergy EP-Z G4 1064 nm.

Rozdział trzeci jest w całości zbiorem przykładów studiów przypadków, które autorka tej pracy wykonała, stosując laser włóknowy RedEnergy EP-Z G4 1064 nm na próbkach modelowych oraz obiektach zabytkowych. Wyjątkiem jest podrozdział dotyczący oczyszczania obiektów złoconych, w którym zamieszczono wyniki międzynarodowego projektu badawczego, w ramach którego zrealizowano testy porównawcze oczyszczania zestawu próbek złoconych z użyciem laserów Nd:YAG oraz ekscymerowych.

Zagadnienia pogrupowano według kategorii obiektów: drewno polichromowane, złocenia, malarstwo oraz papiery powlekane.

Rozdziały trzeci ma charakter podsumowujący całą pracę i prezentuje najważniejsze wnioski. Na końcu umieszczono bibliografię oraz załączniki.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

I.1. Ablacja laserowa – podstawy techniki.

Na skutek absorpcji promieniowania (fotonów) z ośrodka zewnętrznego atomy w materiale laserującym przechodzą na wyższe poziomy energetyczne. Zachodzi wówczas zjawisko emisji wymuszonej, podczas której emitowany jest dodatkowy foton, w przeciwieństwie do emisji spontanicznej, gdzie wynikiem reakcji jest pojedynczy foton. W przypadku emisji wymuszonej atomy w materiale laserującym są źródłem kwantów promieniowania w tym samym kierunku i fazie (koherentność), co źródło światła. Dlatego powstaje promieniowanie monochromatyczne (o jednej długości fali). Materiał aktywny, w którym zachodzi inwersja obsadzeń, znajduje się w rezonatorze optycznym. Rezonator optyczny może być układem dwóch zwierciadeł, znajdujących się naprzeciwko siebie, pomiędzy którymi znajduje się materiał aktywny. Jedno ze zwierciadeł jest całkowicie odbijające, drugie natomiast pozwala na transmisję promieniowania poza układ. Począwszy od fotonu pierwotnego, który w emisji wymuszonej zostaje „powielony", dzięki zwierciadłom reakcja zachodzi wielokrotnie i lawinowo. Jest to opis najprostszego z układów wytwarzających wymuszone i wzmocnione promieniowanie świetlne zwane laserowym (LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Istnieją jednak również inne niż wyżej wymieniony, rodzaje i układy zwierciadeł rezonatorów optycznych, choćby takie jak: układ zwierciadeł o dużych promieniach, konfokalny, sferyczny, wklęsło-wypukły, półsferyczny.

Akcja laserowa (wytwarzanie wiązki) może mieć charakter ciągły lub impulsowy, na co wpływ ma sposób pompowania materiału aktywnego (Koss&Marczak, 2015).

Budowa lasera

Laser ciała stałego

Podstawą konstrukcji jest pręt laserowy, który znajduje się pomiędzy lampami liniowymi, niegdyś błyskowymi. Materiałem aktywnym jest kryształ lub szkło, domieszkowany pierwiastkami metali ziem rzadkich, takich jak np. neodym lub erb. Błysk lampy jest źródłem promieniowania świetlnego o dużym natężeniu, który pobudza materiał aktywny, aby zaszedł łańcuch reakcji absorbcji, emisji spontanicznej i wymuszonej.

Opóźnienie wytworzenia się wiązki po uruchomieniu lampy zależy od siły błysku lampy (im silniejszy błysk, tym mniejsze opóźnienie). Istnieją różne warianty pracy takiego lasera. Ze względu na sposób generowania wiązki dzieli się na urządzenia pracujące w trybie ciągłym i impulsowym, który jest najpopularniejszy. Laser Q-switch (metoda modulacji dobroci Q rezonatora optycznego) wytwarza krótkie monoimpulsy, do generacji których potrzebne są duże i gwałtownie wyzwolone ilości energii. Dodatkowym elementem budującym układ wytwarzania takiego impulsu jest przesłona migawki uwalniająca krótki impuls przy maksymalnym stopniu wzbudzenia. Innym rodzajem generacji impulsów w laserach ciała stałego jest generacja swobodna (free-running), gdzie czas trwania impulsu wiązki laserowej jest niewiele mniejszy od czasu impulsu pompującego. Wariantem tego systemu o nieco krótszych czasach trwania impulsu jest laser o skróconej generacji swobodnej (short free-running) (Koss&Marczak, 2015).

Jest to typ lasera, w którym ośrodek generujący promieniowanie laserowe jest wykonany z ciała stałego np. kryształu. W konserwacji zabytków najczęściej stosowane są lasery, w których ośrodek aktywny jest zbudowany z kryształu YAG (Yttrium Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$). Z pośród tego typu laserów największe zastosowanie znalazły lasery domieszkowane neodymem (Nd) lub erbem (Er) (Koss&Marczak, 2015). Najczęściej lasery Nd:YAG emitują promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni λ=1064 nm (ω – pierwsza harmoniczna). Jednakże od dawna używane są również emitowane przez to źródło lasera także wiązki o długościach fal: λ=532 nm (2ω – druga harmoniczna), λ=355 nm (3ω – trzecia harmoniczna), λ=266 nm (4ω – czwarta harmoniczna), λ= 213 nm (5ω – piąta harmoniczna) (Bordalo et al., 2006).

Laser Er:YAG jest znacznie mniej popularny, ale ma duży potencjał w zastosowaniu go w dziedzinie ochrony zabytków. Stosowano tego typu laser o długości fali 2940 nm. We wstępie do pierwszego numeru Journal of the Institute of Conservation z 2020 roku, Ed Teppo podsumowuje dotychczasowe zastosowanie tego lasera i nakreśla tematykę artykułów, które poświęcone zostały w wydaniu tego czasopisma właśnie laserowi Er:YAG wykorzystanemu do konserwacji dzieł sztuki. Specyficzną cechą lasera tego typu, o długości fali 2940 nm jest szczególnie absorbowanie przez grupy O-H (Teppo, 2020). Zaletą tego lasera jest działanie powierzchniowe i nieprzenikanie w głąb materiału, a niedostatek grup O-H można zwiększyć poprzez zwilżenie powierzchni (Bordalo et al., 2006).

Laser gazowy

Ośrodkiem aktywnym laserów gazowych jest mieszanina gazów, które wybrać można spośród He, CO_2, Ar, Kr. Źródłem energii laserowej są wyładowania elektryczne w gazie. Wiązka wygenerowana w tym systemie charakteryzuje się wysoką koherencją. Największą wadą tych laserów jest duży rozmiar urządzenia wykluczający jego mobilność, a także skomplikowana obsługa.

Laser gazowy: laser ekscymerowy

Nazwa tej grupy laserów jest skrótem od angielskiego „excited dimer" (**Ryc. I-4**). Źródłem promieniowania jest mieszanina gazów halogenowych i emitują one promieniowanie z zakresu ultrafioletu. Główne cztery długości fal, w jakich działa laser ekscymerowy to: λ=193 nm (ArF), λ=248 nm (KrF), λ=308 nm (XeCl), λ=351 nm (XeF). Mają duże zastosowanie w konserwacji dzieł sztuki ze względu na dużą absorbcję przez materiały stosowane w malarstwie np. werniksy i warstwy malarskie. W przypadku tych laserów minimalizowane są również zniszczenia związane z transportem ciepła i przenikaniem promieniowania laserowego w warstwy znajdujące się głębiej, co ogranicza zniszczenia warstw, których celowo nie planuje się usuwać, ani traktować laserem (Bordalo et. al., 2006).

Laser włóknowy (światłowodowy)

Formalnie również jest to laser ciała stałego, ale o zupełnie innym systemie pompującym. Materiałem aktywnym nie jest kryształ, a światłowód domieszkowany pierwiastkami ziem rzadkich. W celu wzbudzania wykorzystuje się diody laserowe sprzężone optycznie z tym samym światłowodem. Promieniowanie wzbudzające (pompujące) rozchodzi się światłowodzie i stopniowo przekazuje swoją energię jonom ziemi rzadkiej, które z kolei emitują promieniowanie laserowe w procesie emisji wymuszonej. Jest to konstrukcja o wysokiej sprawności i wydajności. System charakteryzuje się kompaktowymi rozmiarami o trwałej konstrukcji, co umożliwia jego mobilność.

Najważniejsze parametry wiązki laserowej

Światło laserowe charakteryzuje się wąskim widmem częstotliwości (jest monochromatyczne). Dzięki zjawisku emisji wymuszonej każdy kolejny foton rodzi następny o takich samych cechach (Koss&Marczak, 2015, s. 135). Tego rodzaju

promieniowanie jest również skolimowane, to znaczy że kąt rozbieżności wiązki jest bardzo niewielki. Ponadto jest spójne: nawet po przebyciu dłuższego dystansu skupia się ona na soczewce bez strat energii (Koss&Marczak, 2015, s. 139). Właściwości światła dziennego lub światła żarówki są zupełnie inne niż światła laserowego. Światło żarówki składa się wielu długości fali, natomiast wiązka laserowa charakteryzuje się bardzo wąskim zakresem widmowym – jest monochromatyczna i intensywna (Brunetto, 2004, s. 13). Najważniejszymi parametrami opisującymi wiązkę laserową są (**Tab. I-1**): długość fali (λ), czas trwania impulsu (t), częstotliwość powtarzania (f), energia (E), średnia moc (P), fluencja (F_L).

Tab. I-1. Najważniejsze parametry wiązki laserowej i jednostki w jakich są mierzone.

Parametr	**Długość fali (λ)**	**czas trwania impulsu (t)**	**częstotliwość powtarzania (f)**	**energia (E)**	**średnia moc (P)**	**fluencja (F_L)**
Jednostka [symbol]	mikrometr [μm]	Femtosekunda [fs], nanosekunda [ns], milisekunda [ms] etc.	Herz [Hz]	Dżul [J] lub milidżul [mJ]	Watt [W] ([J/s])	Dżul/centymetr kwadratowy [J/cm^2]

Omówienie podstawowych parametrów (Brunetto, 2004, s. 16; Koss&Marczak, 2015, s. 151-161):

- **Długość fali (λ)** – wartość podana w nanometrach [nm], opisuje precyzyjnie, gdzie dla danego lasera na skali rozpiętości widma fal elektromagnetycznych znajduje się wąski zakres jego promieniowania. Dzięki tej wielkości użytkownik jest poinformowany, czy dany laser działa w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego, czy bliskiej lub dalekiej podczerwieni.
- **Czas trwania impulsu (t)** – parametr szczególnie ważny dla laserów impulsowych, mierzony w jednostce miary czasu, która jest pochodną sekundy [s]. Oznacza on czas trwania jednego impulsu lasera wysłanego ze źródła. W zależności, od tego, czy dany laser działa w nieregulowalnym zakresie czasu i podaje się tylko jedną wartość, np. w femtosekundach [fs] lub kiedy możliwa jest jego modyfikacja w zakresie od wartości np. nanosekundowych [ns] do mikrosekundowych [μs] lub innych, używa się właściwych jednostek.

- **Częstotliwość powtarzania impulsu (f)** – jest to informacja o tym, ile impulsów lasera mieści się w jednej sekundzie i jest podawany w herzach [Hz]. W zależności od rzędu wielkości, aby podać jak najbardziej podstawową wartość podaje się ją także np. w kiloherzach [kHz] lub megaherzach [MHz] itd.
- **Energia (E)** – energia zawarta w wiązce wyemitowanych fotonów, mierzona jest w dżulach [J]. Najczęściej, ze względu na niewielkie wartości, podaje się ją w milidżulach [mJ].
- **Moc średnia [P]** – ilość energii mierzonej w dżulach [J] dostarczonej przez wiązkę laserową w czasie jednej sekundy [s], którą podaje się w watach [W].
- **Fluencja [F]** – jest parametrem opisującym ilość energii w dżulach [J] dostarczanej na jednostkę powierzchni wyrażoną w centymetrach kwadratowych [cm^2]. W literaturze nazywany jest także „gęstością energii' lub „napromienieniem". Wylicza się ją ze wzoru $F = \frac{E}{\pi \, x \, r^2}$, (E jest energią wyjściową wiązki, która pada na powierzchnię; r – jest promieniem „plamki" lasera) lub $F = \frac{E}{P}$ (E jest energią wyjściową, a P polem powierzchni pracy lasera).
- **Prędkość skanowania [v]** – określa z jaką prędkością wiązka jest przesuwana po napromieniowanym materiale przez głowicę lasera. Wyrażana w milimetrach na sekundę [mm/s].
- Profil wiązki: gaussowski lub "kapeluszowy" (top-head).

Ablacja laserowa

Ablacją laserową nazywamy usunięcie materiału na skutek działania wiązki promieniowania laserowego. Aby doszło do ablacji laserowej muszą wcześniej zajść inne reakcje. Pierwszą z nich jest absorpcja w naświetlonym materiale. Absorpcja jest inna dla każdego rodzaju powierzchni i zależy bezpośrednio od parametrów wiązki. Używając promieniowania z zakresu UV i większej energii można przerwać wiązania chemiczne nawarstwień, na które działa się laserem – jest to ablacja fotochemiczna. Natomiast posługując się promieniowaniem IR o mniejszej energii wywołuje się ablację fototermiczną, gdyż fotony przenikające do materii podgrzewają ją. Następnie podgrzana materia ulega rozkładowi na skutek szeregu reakcji: odparowanie wody, zwęglenie materii, rozpylenie materii do drobnych cząstek zawieszonych w powietrzu. Towarzyszą

temu również mikroeksplozje, pojawienie się dymu, tworzenie się plazmy oraz efekty akustyczne. Tworzenie się chmury plazmy oraz efekty akustyczne zachodzą tylko w przypadku wiązek o krótkich impulsach (Brunetto, 2004, s. 19-22). Wiązka użyta do czyszczenia powierzchni powinna być umiejętnie używana i kontrolowana innymi niż czas trwania impulsu parametrami, aby uniknąć agresywnego efektu czyszczenia i nadmiernie wysokich fluencji. Promieniowanie podczerwone, wywołując procesy zachodzące w podwyższonej temperaturze, jest w stanie rozerwać wiązania przede wszystkim w materiałach nieorganicznych, gorzej radzi sobie z materiałami organicznymi, gdzie występują wiązania kowalencyjne, ale nadal możliwa jest ablacja (Bordalo et al., 2006). Do usuwania przezroczystych powłok żywic sztucznych i naturalnych częściej są wybierane lasery działające w zakresie ultrafioletu. Nie jest to jednak regułą, a to czy możliwe jest użycie lasera o długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni, zależy od konfiguracji materiałów w układzie podłoże-nawarstwienie. Przykład stanowi usuwanie warstwy szelaku z płytek wykonanych z litego drewna – sosnowego i dębowego. Posłużono się laserem Q-Switch Nd:YAG 1064 nm, a zakresem fluencji, w jakim wykonywano to zadanie, był 1,2-1,8 J/cm^2 (Tornari et al., 2013).

Planując oczyszczanie laserowe, każdy przypadek powinno się rozważać osobno, ponieważ potencjalne zalety niektórych systemów mogą nie przewyższać ich negatywnych skutków. Po wprowadzeniu na rynek laserów femtosekundowych, przyjął się pogląd, że z powodu bardzo krótkich impulsów jakie generują, są pozbawione wad laserów nanosekundowych. Mowa tu o tendencji do przegrzewania powierzchni i szeroko rozumianych zmian i zniszczeń spowodowanych przez wytwarzane ciepło. Co więcej, lasery o czasie trwania impulsu rzędu femtosekund i krótszych mogą usuwać bardzo cienkie warstwy materiału, np. werniksu, co czyni usuwanie warstw wtórnych jeszcze bardziej selektywne i kontrolowane. Są to niewątpliwie zalety także jeśli chodzi o zastosowanie tego typu urządzeń do oczyszczania powierzchni polichromowanych, ponieważ ograniczają powstawanie zmian kolorystycznych w pigmentach, które najczęściej powstają na skutek chwilowego wzrostu temperatury. Jednakże z powodu konieczności stosowania wysokiej fluencji w celu wywołania ablacji np. werniksu mogą wystąpić zmiany w fakturze oczyszczanej warstwy (w przypadku lasera o długości fali 265 nm) oraz mikrouszkodzenia warstwy znajdującej się bezpośrednio pod werniksem (w przypadku lasera o długości fali 398 nm). Mimo wcześniej opisywanych zalet lasera femtosekundowego w wyżej opisanym przypadku lepszym wyborem będzie nanosekundowy laser 213 nm, którego promieniowanie jest lepiej absorbowane przez

werniks i w sposób kontrolowany oraz jednorodny usuwa cienką warstwę werniksu, nie niszcząc przy tym warstwy malarskiej znajdującej się bezpośrednio pod usuwaną warstwą (Pouli et al., 2012). Jeśli zaś chodzi o samą fluencję, to można ją dynamicznie dostosować, niezależnie od używanego systemu laserowego, regulując odległość głowicy od obiektu. Największe fluencje otrzymuje się gdy powierzchnia usuwanego materiału leży w płaszczyźnie ogniskowej kolimatora lasera – wtedy plamka promieniowania jest najmniejsza. Lekkie odsunięcie lub zbliżenie głowicy głowicy spowoduje powiększenie plamki, a w efekcie obniżenie fluencji (Teppo, 2020). Jest to szczególnie wygodne podczas ręcznego operowania głowicą.

Zwilżanie wodą lub inną cieczą powierzchni naświetlanej laserem może pomóc kontrolować proces czyszczenia. W literaturze (Brunetto, 2004, s. 24) opisuje się dwie korzyści jakie daje takie działanie – efekt refrakcyjny i wtórny efekt ablacyjny. Pierwszy polega na zmianie współczynnika załamania światła pomiędzy podłożem a powietrzem oraz wypełnieniu pustych przestrzeni w materiale. Natomiast drugi zachodzi wtedy, kiedy cienka warstwa wody przejmuje na siebie chwilowy wzrost temperatury wywołany absorpcją promieniowania, odparowuje, a sam dalszy, właściwy proces ablacji przebiega w niższej temperaturze. W przypadku laserów działających w IR jest to również paradoksalnie sposób na wzmocnienie efektu oczyszczania, ponieważ powierzchnia zwilżona staje się bardziej nasycona i ciemniejsza, a co za tym idzie, silniej absorbuje promieniowanie. Co więcej, należy pamiętać, że korzyści płynące z użycia wody podczas oczyszczania laserowego nie wzrastają wraz z intensywniejszym jej zaaplikowaniem na powierzchnię – wręcz przeciwnie. Gdy warstwa naniesionej wody jest zbyt gruba, większość zaabsorbowanej energii z promieniowania laserowego zostanie wyczerpana na odparowanie wody, a efekt czyszczenia będzie niejednorodny i niezadawalający.

Bardzo ważne jest poznanie właściwości nawarstwień, które mają być usunięte przez laser, a jeszcze bardziej istotne jest oczywiście prawidłowe ocenienie i opisanie charakterystyki podłoża oryginalnego. Literatura dotycząca oczyszczania laserowego nie uwzględnia jeszcze wielu różnych konfiguracji nawarstwienie-oryginał. Jednakże już wiele takich przypadków rozpoznano i zajmując się użyciem lasera w konserwacji zabytków należy się z nimi zapoznać, gdyż wiele materiałów nakłada na takie działania swoiste ograniczenia. Można przytoczyć choćby przykład (Maravelaki et al., 1992; Brunetto, 2004, s. 43) dotyczący oczyszczania wapieni z nawarstwień uformowanych z kryształów w kształcie dendrytów. Oczyszczanie laserem takich obiektów okazało się nieskuteczne, a dodatkowo zaobserwowano tworzenie się gipsu. Absorpcja zależna jest

również od morfologii powierzchni – płaskie powierzchnie pochłaniają mniej promieniowania, niż te chropowate (Brunetto, 2004, s. 43). Istotną rzeczą na jaką należy zwrócić uwagę podczas czyszczenia jest zróżnicowanie grubości nawarstwień, co może powodować miejscowe przeczyszczenia jeśli dany obszar będzie oczyszczany jednym zestawem parametrów (Biscontin et al., 1995; Brunetto, 2004, s. 43).

I.2. Dotychczasowe zastosowania laserów w oczyszczaniu obiektów dziedzictwa – stan badań.

I.2.1. Historia techniki laserowej – w zarysie.

Prawdopodobnie większość z nas nie zdaje sobie sprawy jak rewolucyjnym wynalazkiem był laser i jak bardzo wpłynął na rozwój technologiczny od momentu, w którym w 1960 r. Theodore H. Maiman opublikował na łamach „Nature" swój krótki, ale przełomowy artykuł na temat promieniowania wzbudzanego w rubinie (Maiman, 1960). Wynalazek został nazwany przez niego w patentach z 1960 i 1967 r. laserem, w którym materiałem laserującym był rubin. Równolegle nad laserami pracowało wówczas kilka zespołów, a późniejszy spór o patenty trwał wiele lat. Jednak gdyby nie teoretyczne podstawy jakie stworzył Einstein ponad 40 lat przed publikacją Maimana (Einstein, 1917) oraz dążenia naukowców w latach czterdziestych i pięćdziesiątych XX w. do wytworzenia spójnej wiązki promieniowania o wąskim zakresie widmowym, o małej rozbieżności i dużej mocy, być może świat czekałby znacznie dłużej na postęp i powszechne zastosowanie znanych dziś światłowodów dostarczających nam dziś Internet, skanery laserowe, czy nawet odchodzących już do lamusa czytników CD i DVD.

Cofnijmy się jeszcze dalej – do początków XIX wieku. Wówczas badania Younga i Fresnela dowiodły falowego charakteru światła (Zinth et al., 2011). Dało to początek badaniom nad zjawiskami, które dobrze znamy we współczesnej optyce, takim jak: odbicie, refrakcja, interferencja i dyfrakcja (Zinth et al., 2011). Druga połowa XIX stulecia to przede wszystkim dokonania J.C. Maxwella, który udowodnił, że światło jest falą elektromagnetyczną, gdzie wektory pola elektrycznego i magnetycznego są prostopadłe do siebie (Zinth et al., 2011). Max Planck na zebraniu Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego w Berlinie, u progu nowego wieku w 1900 r. wprowadził fizykę w epokę kwantową (Zinth et al., 2011). Udowodnił, że dotychczasowe przekonanie, iż światło rozchodzi się w postaci fali świetlnej, której energia może przyjmować dowolne

wartości należy zastąpić koncepcją kwantu, jako minimalnej niepodzielnej porcji energii proporcjonalnej do częstości fali:

$$E = h\nu$$

Jako h oznaczył stałą, którą dziś znamy jako stałą Plancka. Albert Einstein dołączył do tych rozważań ok. 1905 roku (Zinth et al. 2011) dostarczając, w postaci interpretacji tzw. efektu fotoelektrycznego, doświadczalnego dowodu na istnienie kwantów promieniowania. Na Wyspach Brytyjskich E. Rutherford i N. Bohr pracowali wspólnie nad modelem atomu, który składał się z dodatnio naładowanego jądra, wokół którego krążą ujemnie naładowane elektrony. Do połowy lat dwudziestych XX wieku mechaniką kwantową zajmowali się także Sommerfeld, Heisenberg oraz Schrödinger (Zinth et al. 2011). Kluczową dla powstania laserów jest, wprowadzona przez A. Einsteina w 1916 roku, koncepcja emisji wymuszonej promieniowania.W latach czterdziestych XX w. radziecki fizyk Walentin Fabrikant zaproponował wykorzystanie zjawiska emisji wymuszonej do wzmacniania światła. Mimo iż jego prace nie zakończyły się sukcesem, otworzyły nowe pola eksploracji naukowej (Maiman, 2018, s. 73). Harwardzcy uczeni, dwaj fizycy – E. Purcell i R. Pound prowadzili badania nad obrazowaniem metodą rezonansu magnetycznego (MRI), co doprowadziło ich w 1951 r. do odkrycia inwersji obsadzeń. Mimo iż promieniowanie było emitowane w zakresie fal radiowych, ich eksperymenty można uznać za przełomowe w czasach poprzedzających wynalezienie lasera (Maiman, 2018, s. 73). W 1953 r. Joseph Weber na Uniwersytecie Maryland opublikował opracowany przez siebie pomysł wzmacniania mikrofal, gdzie źródłem promieniowania była emisja wymuszona w ciele stałym paramagnetycznym (Maiman, 2018, s. 73). Wynalazkiem, który poprzedził LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) był MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) (Koss&Marczak, 2015). Charles Townes, profesor fizyki z Uniwersytetu Columbia, wraz ze współpracownikami – J. Gordonem i H. Zeigerem, w 1954 r. zaproponował pierwszy maser wykorzystujący emisję wymuszoną w strumieniu naładowanego amoniaku, który emitował długość fali 1.25 cm i działał z częstotliwością 24 GHz (Zinth et al. 2011). Rok później zespół Basova ulepszył ten wynalazek o możliwość pracy masera w sposób ciągły (Zinth et al. 2011). W 1957 r. zespół z amerykańskich Bell Laboratories opracował pierwszy maser rubinowy, miał on jednak wiele ograniczeń. Rok później Schawlow we współpracy z Townesem w tym samym laboratorium jako pierwsi rozszerzyli działanie maserów na zakres podczerwieni i obszar optyczny (Zinth et al. 2011, Schawlow&Townes, 1958). Pierwszy pojęcie „laser”

wprowadził G. Gould w październiku 1957 r., jako skrót od „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" (Wzmocnienie światła poprzez wymuszoną emisję promieniowania) (Hecht, 2010). Kolejne odkrycia były motorem dla dynamicznego rozwoju optyki w nieznanych dotąd kierunkach, obiecując szerokie możliwości postępu technologicznego w różnych dziedzinach. Nie należy się zatem dziwić, że podobne badania zaczęto prowadzić i w innych ośrodkach naukowych, szczególnie amerykańskich. W zimnowojennych czasach wyścigu ZSRR i USA, optyka jako dziedzina o potencjale strategicznym była polem rywalizacji tych dwóch mocarstw. Pod koniec tej pionierskiej dekady, w 1959 r., powstaje ARPA (Advanced Research Projects Agency), utworzona uchwałą amerykańskiego Kongresu jako odpowiedź na wystrzelonego w przestrzeń kosmiczną sowieckiego satelitę „Sputnika", aby dotrzymać kroku wschodnioeuropejskiemu mocarstwu. Zastrzyk finansowy, jaki zapewniła nowa agencja rządowa, dawał duże możliwości rozwoju laboratoriom badawczo-rozwojowym w Stanach Zjednoczonych (Maiman, 2018). Pierwszy laser rubinowy zaproponowany przez Theodore'a Maimana z Hughes Aircraft Research Labs w połowie maja 1960 r. emitował promieniowanie o długości fali 694,3 nm (Maiman, 1961). Natychmiast, jeszcze tego samego roku, pomysł został powielony przez zespoły z Bell Laboratories i TRG Inc., a media ogłosiły wielki sukces, zwiastując nadejście nowej epoki w świecie techniki (Hecht, 2010). Na przełomie roku 1960 i 1961 Ali Javan przygotowujący pracę doktorską na Uniwersytecie Columbia w grupie Townesa z sukcesem zrealizował projekt uruchomienia pierwszego lasera gazowego He-Ne (helowo-neonowego) (Zinth et al., 2011; Javan et al., 1961). Rywalizacja na polu nowych odkryć z zakresu fizyki laserów nabrała na początku lat sześćdziesiątych XX w. wprost szalonego tempa; równolegle w ośrodkach badawczych pracowało bardzo wiele zespołów. W moskiewskim Instytucie Lebiediewa maserami i pierwszymi laserami zajmowali się N. Basow i A. Prochorow, którzy razem z Ch. Townesem otrzymali w 1964 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki (Maiman, 2018; Zinth et al., 2011). Zespół radzieckich uczonych oraz Amerykanin otrzymali tę nagrodę niezależnie, za badania nad podstawą działania techniki maserów i laserów. Do ważnych osiągnięć należy zaliczyć badania z 1963r. nad intensywnością wiązki laserowej A.Yariva i J.P Gordona i zwrócenie uwagi na profil gaussowski natężenia światła w przekroju wiązki (Zinth et al. 2011). W tym samym roku w Bell Laboratories opracowano generator promieniowania z wykorzystaniem kryształu granatu itrowo-aluminiowego (yttrium aluminium garnet), czyli później bardzo popularny YAG (Geusic et al., 1964) oraz laser na ditlenku węgla CO_2 (Patel C.KN., 1964). Rozwijano

również technologię laserów o czasie trwania impulsu mierzonym w nanosekundach, a od ok. 1967 r. również z zakresu pikosekund. Pierwsze lasery światłowodowe są znane już od 1964 r., ale znaczne zaawansowanie tego wynalazku należy przypisać D. Payne'owi, którego prace skupiały się m.in. nad laserami światłowodowymi domieszkowanymi erbem oraz iterbem (Hecht, 2010). W 1965 r., późniejszy noblista z 1981 r., Arthur L. Schawlow zaprezentował "gumkę laserową", która miała mieć zastosowanie do wykonywania korekt podczas pisania na maszynie do pisania (Domasłowski, 2011). Niestety, z powodu zbyt wysokich kosztów zakupu urządzenia wynalazek nie przyjął się, niemniej został opatentowany.

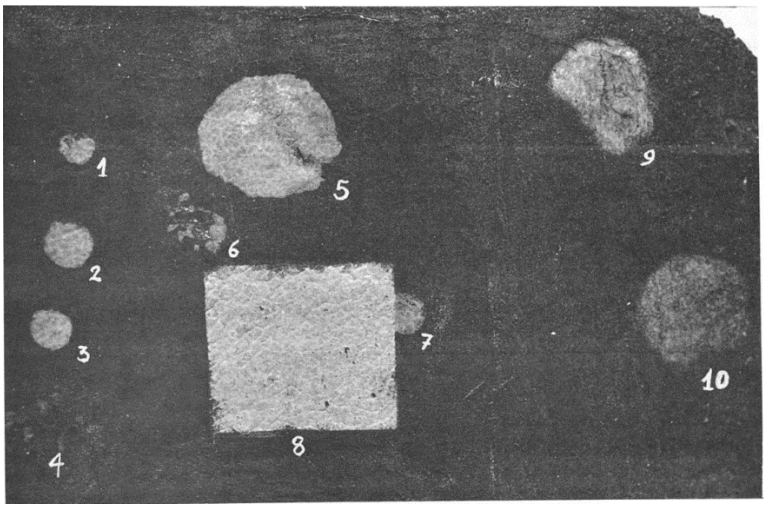
Obecnie zdecydowanie najbardziej rozpowszechnione i uniwersalne są lasery półprzewodnikowe. Dzięki zastosowaniu złącza z heterostukturą wymagają stosunkowo niewielkich mocy zasilania, często po prostu z wykorzystaniem niewielkiej baterii 1.5 - 3 V. Równocześnie charakteryzują się niewielkimi rozmiarami i w podstawowych zastosowaniach niską ceną, poniżej $10 za sztukę.

Mimo upływu lat lasery nadal są dziedziną, w której jest jeszcze wiele do odkrycia. Najlepszym tego przykładem jest przyznana w 2018 r. Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki dla prof. Gerarda Mourou oraz jego doktorantki Donny Strickland, która w 1989 r. obroniła swoją pracę na Uniwersytecie Rochester. Mourou w latach osiemdziesiątych XX w. prowadził w Stanach Zjednoczonych bardzo zaawansowane prace nad ultraszybkimi laserami, które doprowadziły go do skonstruowania laserów femtosekundowych. Wzmacnianie promieniowania w tym przypadku zostało określone jako „wzmacnianie ze świergotem" (chirp), za które właśnie Mourou i Strickland otrzymali nagrodę Nobla (Strickland&Mourou, 1985). Ich wynalazek ma m. in. zastosowanie w medycynie do powszechnie dziś wykonywanej laserowej korekcji wzroku. Dziś prof. Gerard Mourou jest również „ojcem założycielem" instytutu Extreme Light Infrastructure, którego oddziały zostały otwarte w latach 2017-2024 w Czechach, na Węgrzech i w Rumunii (Cieśliński, 2024). Projekt ten[1], finansowany przez Komisję Europejską, ma za zadanie zapewnić naukowcom dostęp do wyjątkowej technologii i infrastruktury laserowej, umożliwiającej prowadzenie badań zarówno podstawowych, jak i aplikacyjnych, co otwiera nowe perspektywy w światowej nauce.

[1] https://pl.wikipedia.org/wiki/Extreme_Light_Infrastructure [dostęp: 19.05.2026]

I.2.2. Historia rozwoju zastosowań laserów w oczyszczaniu obiektów dziedzictwa.

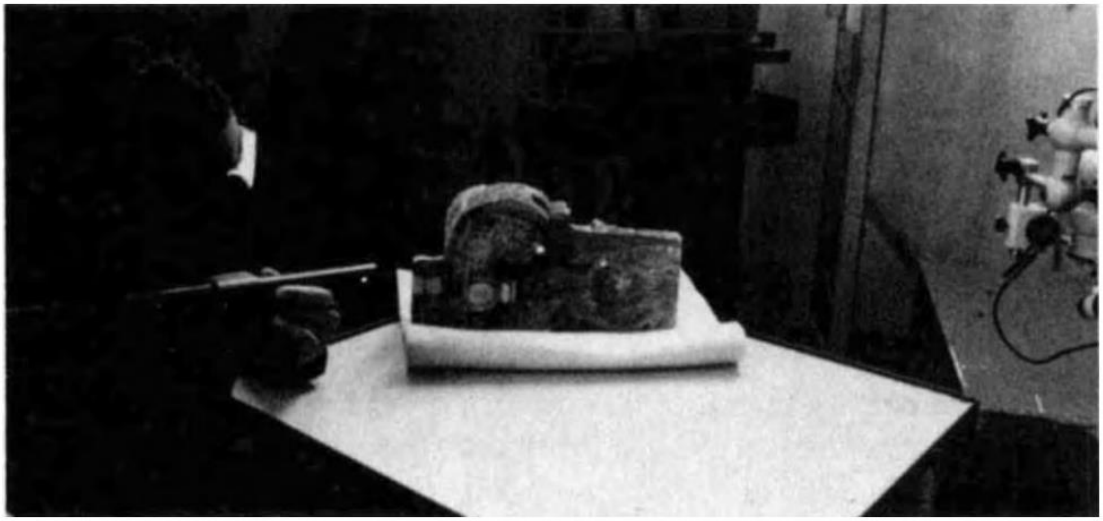
Po raz pierwszy laser w konserwacji zabytków zastosowano w latach siedemdziesiątych XX w. Można powiedzieć, że rozwój techniki laserowej oraz jej zastosowanie w zabiegach konserwatorskich szły w parze od samego początku, bo dzieli je jedynie kilkanaście lat (Lazzarini&Asmus, 1973). Zastosowano wówczas różne rodzaje laserów do usuwania nawarstwień z rzeźb weneckich. W pracowni konserwacji Muzeum Cà d'Oro wykonano próby (**Ryc. I-1**, **Ryc. I-3**) m.in. z laserem rubinowym oraz Nd:YAG traktując je jako narzędzie do oczyszczania kamienia głównie z czarnych warstw brudu tj. sadzy lub pyłów zawieszonych w powietrzu środowiska miejskiego silnie związanych z podłożem (Brunetto, 2004, s. 9). Już wtedy opisano efekt samoczynnego przerywania procesu ablacji laserowej (*self-termiantion*), jeśli parametry wiązki są dobrane, aby promieniowanie było dobrze absorbowane przez ciemne nawarstwienie, a odbijane od jasnego podłoża, które również dzięki temu nie nagrzewa się i nie jest narażone na zniszczenia spowodowane wysoką temperaturą.



Ryc. I-1. *Próby oczyszczania laserem marmuru kararyjskiego, lata siedemdziesiąte XX w.. Źródło: Lazzarini & Asmus, 1973.*

Lazzarini i Asmus w części podsumowującej proponują również zastosowanie komercyjnie dostępnego wówczas lasera Q-switch Korad K15Q. Sygnalizują również bardzo ważne zagadnienia, jakie wówczas należało dokładnie opracować, aby podwyższyć bezpieczeństwo zastosowania laserów w konserwacji obiektów zabytkowych. Były to: opracowanie efektywnych metod i określenie optymalnego zakresu gęstości energii dla różnych podłoży, poszerzenie badań nad skutkami oddziaływania lasera z materią, także impregnowaną (efekty fizyczne i chemiczne),

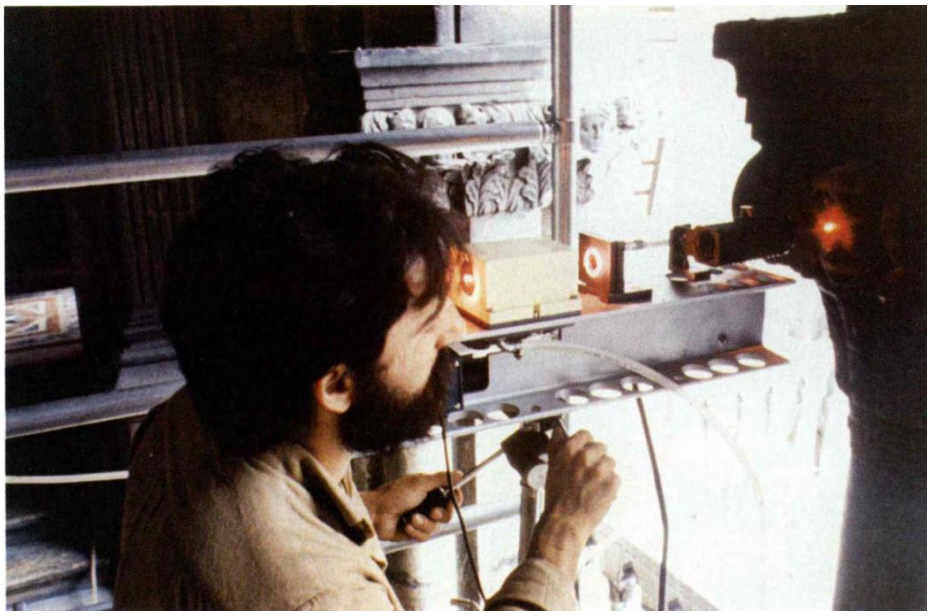
rozpoznanie działania różnego typu laserów o różnych długościach fali i czasu trwania impulsu (**Ryc. I-1**) (Lazzarini&Asmus, 1973). Wstępne wczesne badania wdrożenia lasera do konserwacji malowideł ściennych przeprowadzono w połowie tej samej dekady. Próbowano zastosować laser rubinowy 694 nm o mikrosekundowych impulsach do usunięcia warstw malarskich i pobiał. Przedmiotem prac było malowidło Leonarda da Vinci „Bitwa pod Anghiari", które rzekomo zostało zamalowane przez polichromie wykonane przez Giorgio Vasariego w Palazzo Vecchio we Florencji (Asmus et al., 1975). Dziś wiemy, że malowidło da Vinci raczej nie zachowało się do naszych czasów, jego interpretację możemy podziwiać dzięki szkicom Petera Paula Rubensa wykonanych najprawdopodobniej na podstawie kartonów. Jednakże artykuł opisujący te eksperymentalne prace z użyciem lasera był przełomowy i dał podwaliny pod rozwój naukowej metodyki oceny rezultatów oczyszczania laserowego w zabytkach.



Ryc. I-2. *Detal architektoniczny z Wenecji, marmurowy kapitel w ekspozycji zewnętrznej, trafił do konserwacji w bardzo złym stanie (wysoki stopień zniszczeń na skutek m.in. wietrzenia chemicznego) po impregnacji żywicą epoksydową został oczyszczony laserowo system Nd:YAG. Źródło: Asmus, 1986.*

Jedenaście lat później John F. Asmus napisze już o testach oczyszczania laserowego wykonanych na szerokiej gamie materiałów zabytkowych, takich jak tkaniny składające się ze skorodowanych srebrnych nici, zabytkowa tapicerka pokryta przemalowaniami, wschodnie jedwabie pokryte sadzą, zagrzybione elementy skórzane i aksamitne, papier poplamiony kawą, ceramika i ołów z osadem wapiennym, skorodowane przedmioty z brązu, witraże z grubymi nawarstwieniami, freski i inne malowidła ścienne pokryte nalotami wapiennymi lub przemalowaniami, beton zniszczony przypadkowym graffiti oraz kamień porażony mikroorganizmami (Asmus, 1986). Ten sam autor przyznaje, że

próby oczyszczania pociemniałych werniksów ze złoconych partii malarstwa na drewnie, a także barwnych przemalowań w odmiennej niż oryginalna technice z obrazów olejnych lub malarstwa akrylowego nadal nie przyniosły pozytywnych rezultatów. Za niepowodzenie uznaje również próby oczyszczania plam foxingowych z papieru zabytkowego oraz przemalowań z ceramiki (Asmus, 1986). Ocenia lasery CO_2 jako najbardziej wydajne i tanie w eksploatacji, ale z zastosowaniem tylko do metali. Wówczas nie były również zbyt popularne lasery Nd:YAG – oceniane jako mało wydajne, o stosunkowo niewielkiej energii, wysokich kosztach i z tego powodu możliwe do zastosowania tylko do niewielkich obiektów o dużej wartości. Jednakże wyróżniały się one już wtedy dość szerokim spektrum zastosowań, jeśli chodzi o rodzaje podłoży możliwych do oczyszczenia (**Ryc. I-2**, **Ryc. I-3**). Lasery barwnikowe oceniono jako przydatne do oczyszczania wielobarwnych obiektów, ale ich mankamentem była bardzo skomplikowana obsługa. Lasery wzbudzane lampami błyskowymi (np. ksenonowe) zostały zastosowane do oczyszczania malowideł ściennych, z zastrzeżeniem, że powierzchnia oczyszczana powinna być stosunkowo płaska (Asmus, 1986). Jako nadzieję na rozwiązanie wielu problemów wymieniono wprowadzenie na rynek laserów ekscymerowych ArF 193 nm, które planowano zastosować do przezroczystych powłok i nalotów związanych z mikroorganizmami. Wykonano z powodzeniem testy na zabytkowej skórze pokrytej nalotem z pleśni oraz drewnie z warstwą zdegradowanej w pożarze powłoki poliuretanowej (Asmus, 1986).



Ryc. I-3. *Palazzo Ducale w Wenecji, oczyszczanie laserem rubinowym tzw. kapiteli Ruskina. Źródło: Asmus, 1986.*

Nieoceniona w kwestii rozwoju techniki laserowej w konserwacji zabytków wydaje się być cyklicznie organizowana konferencja LACONA. Po raz pierwszy zorganizowano ją w Heraklionie w 1995 r. Odbyła się w Instytucie FORTH (Foundation for Research and Technology – Hellas), a jej głównym organizatorem był profesor Costas Fotakis (Dickman, 2005). Jak wspomina hiszpańsko-grecki zespół badawczy w swoim artykule z 2010 r., od połowy lat dziewięćdziesiątych można zauważyć znaczący wzrost badań i publikacji na temat użycia laserów do konserwacji obiektów dziedzictwa. Konsekwencją tego było pogłębienie badań na wiele istotnych tematów, choćby ocena odporności niektórych pigmentów i spoiw na poszczególne długości fali promieniowania laserowego (Oujja et al., 2010). Pierwsze większe projekty badawcze związane z oczyszczaniem polichromii laserem Nd:YAG przeprowadził w tym czasie ośrodek włoski Opificio delle Pietre Dure we Florencji w porozumieniu z tamtejszym Instytutem Elektroniki Kwantowej (IEQ CNR) (Hilling et al., 2013).

Ważna publikacja z przełomu XX i XXI w. nawiązuje do oczyszczonych już przez Asmusa m.in. w Wenecji obiektów z Pałacu Dożów i innych miejsc takich jak Padwa i Cremona (Salimbeni et. al., 2000). Autorzy porównują efekty oczyszczania laserem z mikropiaskowaniem i czyszczeniem chemicznym – wszystkie próby wykonane były na przestrzeni 10-20 lat. Jako główną wadę piaskowania wyróżnili zwiększoną porowatość powierzchni po zabiegu, natomiast metoda chemiczna oddziałująca na materię w procesie czyszczenia zmienia ją i powoduje dalsze procesy chemiczne zachodzące w jej strukturze, w tym przypadku kamienia.

Istotnym etapem rozwoju techniki laserowej w konserwacji zabytków było wprowadzenie do użycia lasera Er:YAG w 1997 r. Owocem zainteresowania środowiska konserwatorskiego tym nowym rodzajem systemu laserowego był wieloletni międzyuczelniany projekt stworzony wspólnie przez Opificio delle Pietre Dure we Florecji (Włochy), Uniwersytet w Pizie (Włochy) oraz Uniwersytet Duke w Północnej Karolinie (USA). Stwierdzono, że promieniowanie laserowe emitowane przez laser Er:YAG, o długości fali 2940 nm, nadaje się także do usuwania nawarstwień z powierzchni polichromowanych, nie działając negatywnie na materię zabytkową. W 1999 r. przenośny system Er:YAG dostosowany do konserwacji obiektów dziedzictwa możliwy był już do nabycia komercyjnie, w rok od opatentowania go w Stanach Zjednoczonych (Hilling et al., 2013; Teppo, 2020). W tym samym roku odnotowuje się już pierwsze publikacje wyników badań na temat testowania tego lasera do oczyszczania zabytkowych polichromii, co było związane z trzecią edycją konferencji LACONA, która

odbyła się we Florencji (Bracco et al., 2001). Warto wspomnieć również ostatni duży projekt wykonany w kooperacji florenckich konserwatorów (OPD) i fizyków (IFAC CNR) nazwany TemArt, trwający w latach 2010-2012. Lasery, dla których poprzez badania starano się poszerzyć wachlarz możliwości w dziedzinie oczyszczania polichromii to: Nd:YAG LQS 1064 nm (model LQS „EOS 1000", prod. El.En. S.p.A.), Nd:YAG QS 1064 nm oraz 532 nm (model „CFR 400" z generatorem II harmonicznej, prod. Quantel), a także laser ekscymerowy KrF 248 nm (model „Compex 102", prod. Lambda Physik) (Siano, 2013).

W artykule z 2012 r. Salvatore Siano (Siano, 2012) odnosi się do wyżej wymienionych „pionierskich" lat techniki laserowej w konserwacji zabytków. Ocenia czasy lat siedemdziesiątych do dziewięćdziesiątych traktując je jako owocne, pełne zaangażowanych profesjonalistów, dzięki którym technologia rozwija się już od ponad czterdziestu lat (w momencie wydania artykułu). Poza Włochami, gdzie po raz pierwszy oczyszczono laserem dzieło sztuki (Wenecja), prace mające na celu wdrożenie tej techniki wykonano również we Francji, Wielkiej Brytanii, Portugalii i Austrii. We Włoszech dużą rolę odegrały florenckie ośrodki artystyczne i naukowe jak IFAC-CNR[2] i OPD[3], we Francji należy wspomnieć m.in. o Veronique Vergès-Belmin (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France), w Wielkiej Brytanii byli to m.in. Martin Cooper (Lynton Lasers Ltd.), David C. Emmony (Loughborough University), w Austrii Johann Nimmrichter i Manfred Koller (Abteilung für Restaurierung und Konservierung, Bundesdenkmalamt, Wiedeń). Mimo iż ponad dekadę temu Siano oceniał, że w całej Europie konserwatorzy dysponowali ok. 300-400 sztukami urządzeń do oczyszczania laserowego, a mit o ich wysokich kosztach i małej efektywności nadal działał jako pewnego rodzaju hamulec, to był to według niego wynik obiecujący. Podkreślał znaczącą rolę równoległego rozwijania wiedzy i pracy nad lepszym zrozumieniem mechanizmu powstawania zniszczeń materii zabytkowej na skutek promieniowania. Docenił także wymianę doświadczeń pomiędzy sektorem przemysłowym i medycznym, gdzie lasery również mają szerokie zastosowanie. Także konserwacja zabytków jako dziedzina sama w sobie otwiera się na nowe pola działań, w których tradycyjne metody prowadzenia prac nie zawsze mają zastosowanie. Mowa tutaj oczywiście o konserwacji dzieł sztuki nowoczesnej i współczesnej, czyli najmłodszej grupie obiektów sztuki podlegających ochronie. Oczyszczanie ich nawet ze zwykłych

[2] Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" – Centro Nationale delle Ricerche (IFAC-CNR)
[3] Opificio delle Pietre Dure (OPD)

zabrudzeń jest zwykle dość trudne pomimo braku wielowiekowych nawarstwień. I tu możliwe jest szukanie odpowiedzi na powyższe wyzwania w technologii laserowej (Chiantore&Rava, 2012, s. 122-131).

Grupa florenckich badaczy technologii laserowej stosowanej w zabytkach w artykule z 2016 r. podsumowuje, że od lat osiemdziesiątych zrobiono ogromny postęp, rozwijając i adoptując do konserwacji obiektów dziedzictwa wiele systemów laserowych. Wśród samych tylko systemów nanosekundowych możemy wymienić w tej chwili: nanosekundowe lasery ekscymerowe emitujące wiązkę o długości 351 nm (XeF), 308 nm (XeCl), 248 nm (KrF), 193 nm (ArF); lasery ciała stałego takie jak Free running (200-400 ns) Er:YAG laser (2,94 μm) i lasery działające w zakresie od NIR do UV lasery Q-switched (5-15 ns) i Long Q-switched (60-120 ns) Nd:YAG (1064, 532, 355, 266, 213 nm). Ponadto w najbliższych latach ze względu na mniejsze zagrożenie zniszczeń fototermicznych i fotomechanicznych zyskiwać będą na znaczeniu lasery wysyłające tzw. ultra krótkie impulsy, czyli rzędu pikosekund oraz femtosekund. Mimo znacznych osiągnięć w użyciu laserów ekscymerowych przewiduje się, że ze względu na ich duże rozmiary, skomplikowaną obsługę i wymagające warunki bezpieczeństwa bardziej rozwijane będą technologie laserów ciała stałego o długości fali w zakresie UV (Ciofini et al., 2016).

Na gruncie polskim prace nad użyciem lasera w konserwacji zabytków prowadzone na Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie we współpracy ze stołeczną Akademią Sztuk Pięknych konkurowały z europejskimi badaniami, także wnosząc wkład w rozwój tej dziedziny (Koss&Marczak, 2015; Spaarschuh et al., 2011). Trzeba również wspomnieć o badaniach realizowanych w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku oraz projektach realizowanych przez Instytut Fizyki oraz Wydział Sztuk Pięknych UMK w Toruniu (Iwanicka, 2017). Na rynku komercyjnym zaawansowanym laboratorium optoelektroniki dysponuje firma Restauro sp. z o.o. z siedzibą w Toruniu (Dobrzyńska-Musiela, 2014).

I.2.3. Zastosowanie laserów do oczyszczania polichromowanych i werniksowanych obiektów dziedzictwa.

I.2.3.1. Lasery ekscymerowe (gazowe)



***Ryc. I-4**. Stanowisko pracy lasera ekscymerowego (Lambda Physik), laboratoria IESL-FORTH w Heraklionie (Kreta, Grecja). Fot. A. Faron*

Malarstwo sztalugowe

Promieniowanie ultrafioletowe emitowane przez laser ekscymerowy (**Ryc. I-4**) stosowane do oczyszczania werniksowanych obiektów malarstwa łączy w sobie kilka korzystnych cech: nie stwarza zagrożenia zniszczeń fototermicznych, jest pochłaniane przez warstwy wierzchnie i nie penetruje w głąb obiektu. Werniksy, także te zdegradowane, absorbują promieniowanie laserowe w zakresie UV, tym samym w ich warstwie zachodzi absorpcja promieniowania i ablacja. Przy odpowiednio dobranych parametrach operator jest w stanie także kontrolować głębokość usuwania materiału, na jaką przy zadanej liczbie pulsów jest w stanie zejść przy wykonywaniu takiego zabiegu. Dzięki temu proces jest kontrolowany, a także daje możliwość pozostawienia warstwy, która izoluje oryginał od bezpośredniego działania wiązki lasera (Georgiou et. al., 1998).

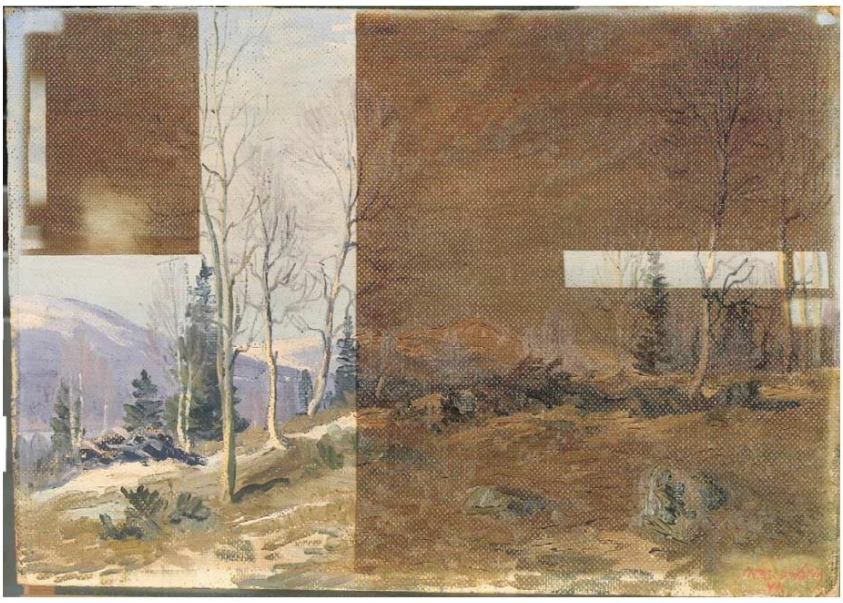
Celem i rezultatem holendersko-greckiego projektu[4] o nazwie „Art Innovation", było skonstruowanie stanowiska do oczyszczania laserowego z wykorzystaniem lasera ekscymerowego KrF 248 nm. Dodatkowo poza oczyszczaniem takie stanowisko miało również prowadzić na bieżąco monitorowanie zabiegu za pomocą systemu LIBS. Laser ekscymerowy firmy Lambda Physik Compex 205 został także wyposażony w zmotoryzowane ramię optyczne, co znacząco ułatwiło pracę, gdyż nie było konieczności poruszania obiektem, a odległość czyszczonej powierzchni od źródła wiązki laserowej była stała. Opisywane w artykule studia przypadku poruszają zagadnienie oczyszczania laserowego obrazów sztalugowych w technice olejnej zniszczonych w pożarze, w tym przez bliskie działanie otwartego ognia i warunki dużego zadymienia. W przypadku obrazu olejnego na desce pilśniowej (1942 r., artysta nieznany) użyto fluencji 0,38 J/cm^2, a do usunięcia warstwy zniszczonej przez pożar wystarczyły cztery impulsy (**Ryc. I-6**). Kontakt lasera z warstwą malarską nie powodował jej zniszczeń. Drugi obraz był również w technice olejnej, ale podłożem było płótno bawełniane (1925 r., Jan van Vuuren). Ogień nie tylko spowodował zabrudzenia przez, które nie było widać kompozycji, ale także doprowadził do powstania pęcherzy i odspojeń. Do usunięcia zabrudzeń dobrano fluencję 0,41 J/cm^2, w każdym miejscu zastosowano dwa impulsy, czynność wykonano dla całego obrazu (**Ryc. I-5**). Bezkontaktowość metody laserowej bardzo dobrze sprawdziła się w przypadku niestabilnej warstwy malarskiej, a w kolejnym kroku można było dokończyć oczyszczanie używając rozpuszczalników (Teule et al., 2002).

[4] Advanced Workstation for Controlled Laser Cleaning of Artworks (ENV4-CT98-0787), sfinansowany przez Komisję Europejską w latach 1999-2001.



Ryc. I-5. *Obraz Jana van Vurrena z 1925 r., olej na płótnie, grube warstwy zanieczyszczeń z sadzy i pęcherze, widoczny pas oczyszczony przy pomocy lasera ekscymerowego. Źródło: Teule et al., 2002.*

Zespół działający w ramach tego samego projektu, tym razem również z udziałem naukowców i konserwatorów-restauratorów ze Szwecji, Hiszpanii oraz Portugalii, opublikował efekty badań podstawowych na próbkach, odnosząc się również do referatu wygłoszonego rok wcześniej na Kongresie ICOM-CC w 2002 r. Opisanym w tej pracy studium przypadku było usunięcie pożółkłego werniksu i zdegradowanego retuszu z obrazu olejnego na płótnie „Portret Van Hogendorpa" (1864 r., J. H. Neuman). Zadanie wykonano z sukcesem, przy użyciu lasera ekscymerowego firmy Lambda Physik Compex 205, KrF 248 nm i fluencji ok. 0,42 J/cm^2 (Teule et al., 2003).

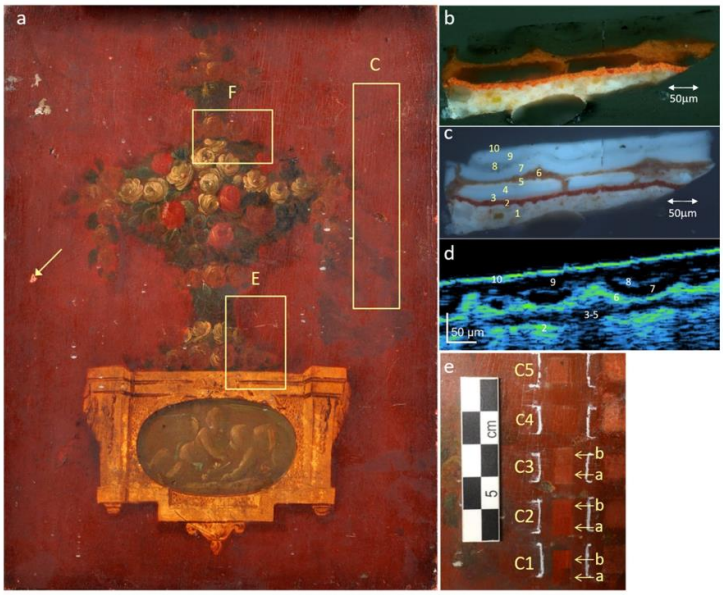


Ryc. I-6. *Pejzaż na płycie pilśniowej, technika olejna, widoczny pas oczyszczony przy pomocy lasera ekscymerowego. Źródło: Teule et al., 2002.*

Nowym spojrzeniem na usuwanie warstw werniksu z wrażliwych dzieł sztuki, do jakich należą te polichromowane, były badania nad wdrożeniem do zabiegów konserwatorskich ultraszybkich femtosekundowych laserów ekscymerowych. Przeprowadzone przez zespół z Heraklionu badania pozwoliły zakwalifikować tak krótkie impulsy laserowe jako dokładniejsze, bezpieczniejsze i mniej inwazyjne od nanosekundowych w przypadku systemów ekscymerowych; nie prowadzą one do termicznych uszkodzeń oraz działają bez względu na optyczne właściwości werniksu. Do badań posłużono się femtosekundowym laserem ekscymerowym XeCl 248 nm, o czasie trwania impulsu 500 fs, używając fluencji w zakresie 0,05-0,75 mJ/cm^2 oraz nanosekundowym laserem ekscymerowym KrF 248 nm (prod. Braggstar 200, TUI Laser), o czasie trwania impulsu 30 ns, używając fluencji w zakresie 0,004-0,5 J/cm^2. Usuwano warstwy werniksu damarowego oraz mastyksowego, a głębokość, z jakiej wiązka usuwała materiał, była na bieżąco sprawdzana przez profilometr (Pouli et al., 2007; Pouli et al. 2010).

Laser ekscymerowy ze względu na swoje wymiary i wymagające warunki użytkowania przynajmniej na razie nie zostanie wdrożony do użycia poza laboratorium i *in situ*, podczas prac w obiektach zabytkowych. Jednakże ze względu na jego duże możliwości względnie bezpiecznego przeprowadzania zabiegów usuwania warstw z werniksowanych powierzchni polichromowanych, zainteresowanie laserem ekscymerowym będzie się utrzymywać. Po prawie trzech dekadach badań i rozwoju nowe propozycje metodyki

monitorowania bezpieczeństwa takich prac także stanowią bezcenny wkład udoskonalający tę metodę. Korzystając z aktualnych możliwości analiz diagnostycznych w badaniu dzieł sztuki autorzy artykułu, który ukazał się w 2019 na łamach Heritage Science na przykładzie usuwania nawarstwień z obrazu sztalugowego, proponują nowy protokół weryfikacji oczyszczania laserowego – „na żywo" (**Ryc. I-7**). Spektroskopia refleksyjna w podczerwieni FTIR jest metodą, która umożliwia uzyskanie informacji na temat zmian na poziomie związków chemicznych w warstwach oczyszczanych. Sprzężenie jej z koherencyjną tomografią optyczną (OCT) umożliwia określenie z jakiej głębokości i w jakim miejscu w stratygrafii obiektu pochodzą dane FTIR i jak dużo nawarstwień usunięto przy pomocy lasera (z mikrometrową dokładnością). Dodatkowo uzyskane dane na temat usuwanego werniksu weryfikowane są również w badaniu LIF (laser induced fluorescence – fluorescencja wzbudzana laserowo). Celem przeprowadzanego zabiegu było stopniowe ścienienie warstwy werniksu laserem ekscymerowym KrF 248 nm i pozostawienie cienkiej warstwy werniksu jako „buforu", który uchroniłby pigmenty przed ewentualnymi zmianami wywołanymi przez promieniowanie laserowe (Moretti et al., 2019).



Ryc. I-7. *„Kompozycja kwiatowa", autor nieznany, olej na desce, ok. XIX w., własność Rijksmuseum, a – fotografia w świetle VIS; b – fotografia w VIS próbki przekroju stratygraficznego (miejsce pobrania oznaczone żółtą strzałką w „a"); c – fluorescencja wzbudzona w UV próbki przekroju stratygraficznego (miejsce pobrania oznaczone żółtą strzałką w „a"), warstwy: 10 – wosk i zabrudzenia, 9 – werniks, 8 – zabrudzenia, 7 – werniks, 6 – przemalowanie z czerwonej ochry, 5-3 – werniks, 2 – cynober (oryginalna warstwa malarska), 1 – grunt; d – tomogram OCT wykonany przy miejscu pobrania próbki; e – testy laserowe w strefie C (na obrazie „a"). Źródło: Moretti et al., 2019.*

Różne podłoża

Właściwy dobór długości fali jest kluczowy dla osiągnięcia pożądanego efektu oczyszczania laserowego. Kluczowa jest przede wszystkim zdolność materiału, jaki chcemy usunąć do absorpcji promieniowania laserowego. W przypadku powłok transparentnych, jeśli promieniowanie nie jest pochłaniane przez tę warstwę, przenika do kolejnej. Jeśli ta jest np. warstwą malarską, może to powodować jej zniszczenia. W artykule zespołu z IESL-FORTH, opublikowanym po konferencji LACONA VIII, dowiedziono, że niezależnie od podłoża lepsze wyniki uzyskano usuwając przezroczyste powłoki werniksów z próbek wykonanych na podłożach kamiennych (kwarc), drewnianych i metalowych (aluminium) laserem ekscymerowym (nanosekundowym 193 nm lub femtosekundowym 248 nm). Usuwano powłokę z Paraloidu B72, a rezultaty zestawiono z wynikami dla lasera Nd:YAG 355 nm, które nie były satysfakcjonujące (Kogou et al., 2011).

I.2.3.2. Lasery ciała stałego

I.2.3.2.1. Nd:YAG

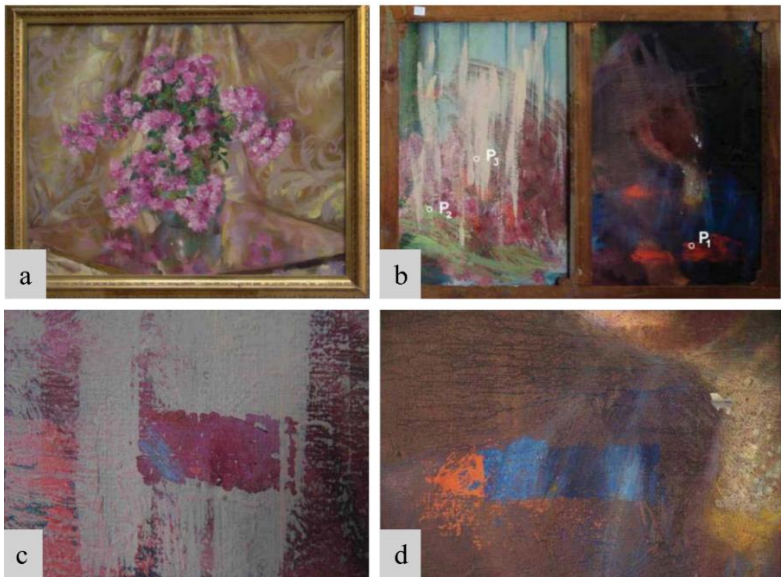
Malarstwo sztalugowe

W latach kiedy w metodyce oczyszczania laserowego polichromii nadal stawiano pierwsze kroki, zespół z hiszpańskiej Wyższej Rady Badań Naukowych (CSIC) zaproponował na drodze doświadczeń potencjalnie najlepiej sprawdzającą się długość fali do oczyszczania warstw malarskich. Przeprowadzony przez nich projekt badawczy obejmował także znalezienie najlepszego sposobu monitorowania powierzchni po zastosowaniu promieniowania. Próby oczyszczania przeprowadzono laserem Q-switch Nd:YAG „Brilliant B" (prod. Quantel) o długości fali 1064, 532, 355, 266 nm, czasie trwania impulsu 5 ns i częstotliwości pracy 10 Hz. Obiektem na jakim przeprowadzano testy był fragment XIV-wiecznego, polichromowanego stropu z kaplicy na zamku Mesones de Isuela w Saragossie. Rozpoznano na nim następujące pigmenty: vermillion, verdigris, aurypigment, czerń (sadza). Najlepsze rezultaty uzyskano przy długości fali z zakresu UV – 266 nm. Do oceny zmian wykorzystano następujące techniki analityczne: LIF, LIBS, FT-R, FT-IR, spektroskopię optyczną i wibracyjną (Castillejo et al., 2003b).

Przykładem obiektu wrażliwego na wszelkie zabiegi konserwatorskie z użyciem chemikaliów był obraz „Black Square" Ada Reinhardta z roku 1966, należący do kolekcji Guggenheima w Nowym Jorku. Obraz w momencie przeprowadzania prób zabiegów oczyszczania nie miał nawet 50 lat. Niezbyt długi czas jaki upłynął od powstania dzieła przekładał się na niższy stopień usieciowania materiałów, i co za tym idzie większą wrażliwość warstwy malarskiej. Ponadto w miejscu tytułowego czarnego kwadratu był przemalowany ok. 10 warstwami malarskimi, które zmieniły charakter jego powierzchni, jak nadał mu autor. Pierwszy etap badań nad zastosowaniem lasera do usuwania przemalowań z obrazu z nowojorskiej kolekcji przeprowadzono w LACMA (Los Angeles County Museum of Art) w Los Angeles. Pierwsze testy zdecydowano się przeprowadzić jedynie na próbkach. Próbki modelowe obrazowały technikę jaką posługiwał się Reinhardt i zostały wykonane dwadzieścia lat wcześniej. Na nich wykonano imitacje przemalowań, jak na obrazie „Black Square", którą odtworzono na podstawie badań materiałów, a następnie próbki poddano sztucznemu starzeniu. W ośrodku kalifornijskim wykorzystano lasery Nd:YAG o długości fali 308 nm, 532 nm oraz 1064 nm. Początkowo obiecująco zapowiadał się efekt delaminacji akrylowych przemalowań od olejnego oryginału, który był chroniony przez warstwę izolującą. Nie było to jednak optymalne rozwiązanie i zwrócono się o wsparcie merytoryczne projektu do ośrodka FORTH w Heraklionie, gdzie przeprowadzono próby stopniowego usuwania przemalowań laserem ekscymerowym KrF 248 nm, a następnie powierzchnię doczyszczano laserem Nd:YAG 1064 nm. Niestety metoda wymagała udoskonalenia, z uwagi na widoczny ślad po naświetleniu laserem ekscymerowym oraz nieoczekiwane błękitnienie pigmentów po użyciu lasera Nd:YAG 1064 nm (McGlinchey et al., 2005).

Niezależnie od dziedziny, opracowanie nowej metodologii działań powinno opierać się na testach zaprojektowanych pod kątem imitowania konkretnego problemu. Tak było w przypadku współpracy naukowców z florenckiego ośrodka CNR „Nello Carrara" (Consiglio Nazionale delle Ricerche – włoska Narodowa Akademia Nauk) z prywatną pracownią konserwacji zabytków „Pavia Restauro". Wspólny projekt powstał wokół prac konserwatorsko-restauratorskich przy obrazie sygnowanym przez Giacomo Ballę – jednego z czołowych przedstawicieli futuryzmu (**Ryc. I-8**). W tym przypadku zespół nie zajmował się licem obrazu, a cała uwaga skupiona była na odwrociu. Widoczne były na nim liczne przemalowania, które nie przedstawiały żadnej wartości artystycznej. Sugeruje się nawet, że było to zwyczajne wcieranie resztek farb z brudnych pędzli malarza. Kolekcjonera, który był właścicielem obrazu intrygowała ta niewidoczna strona

dzieła, ponieważ pod szerokimi, abstrakcyjnymi formami, widoczna była poprawnie namalowana struktura. Niestety rozpuszczalniki organiczne nie sprawdziły się w tym przypadku, ponieważ zbyt podobna rozpuszczalność przemalowań i docelowej kompozycji spodniej prowadziła do przemywania warstwy malarskiej. Wdrożono do programu prac konserwatorskich próby oczyszczania laserowego laserem LQS Nd:YAG 1064 nm. Działania były poprzedzone szczegółowymi badaniami materiałów oraz stratygrafii. Zaprojektowano próbki modelowe przedstawiające układ warstw malarskich zbliżonych materiałami do przemalowań i kompozycji na odwrociu obrazu Balli. Dzięki tym próbom m.in. określono dla każdego z pigmentów graniczną fluencję, przy której występuje uszkodzenie (LDT – Laser Damage Threshold). Okazało się, że czynnikiem sprzyjającym laserowemu usuwaniu nawarstwień z odwrocia obrazu było utworzenie się mydeł cynkowych pomiędzy spodnią warstwą malarską a przemalowaniami. Usuwanie wykonano wiązką o czasie trwania impulsu 120 ns oraz fluencją w przedziale 0,5-0,7 J/cm^2 (**Ryc. I-8**). Ujawniono sygnaturę „A. Nathan 1910", co jasno wskazuje na Annę Nathan. Była ona uczennicą Balli, a kompozycja z damą siedzącą przy stole, na którym stoi wazon z kwiatami jest jej autorstwa – **Ryc. I-9** (Siano et al., 2015).



Ryc. I-8. *a – lico, prefuturystyczny obraz przedstawiający bukiet kwiatów, namalowany przez Giacomo Ballę (sygnowany); b – odwrocie obrazu Giacomo Balli, przedstawiające portret kobiety w kapeluszu pokryty przypadkowymi przemalowaniami; przemalowane odwrocie obrazu Giacomo Balli, detal, próby oczyszczania laserem LQS Nd:YAG białych przemalowań na bazie litoponu (1064 nm), c – próba wykonana przy pomocy fluencji 0,5 J/cm^2; d – próba wykonana przy pomocy fluencji 0,6 J/cm^2. Źródło: Siano et al., 2015.*

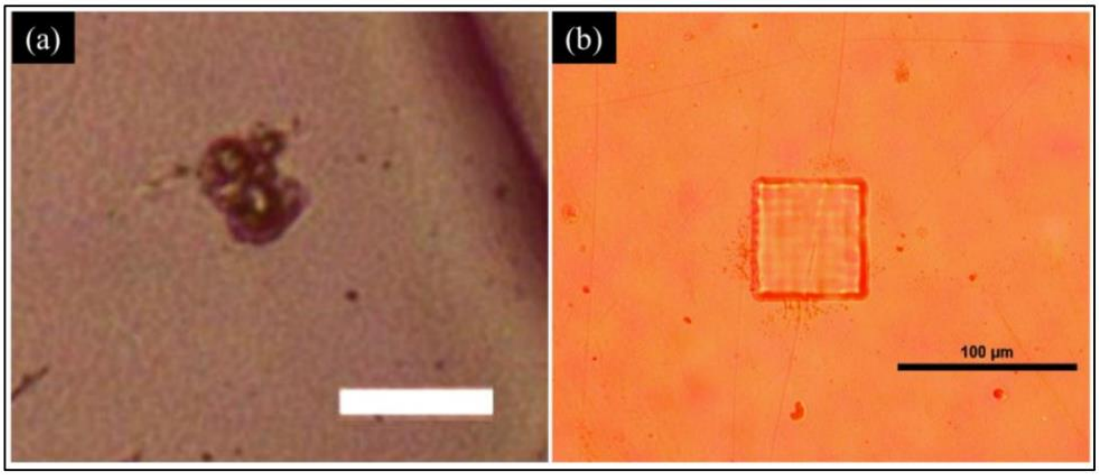


Ryc. I-9. *Obraz z odwrocia obrazu Giacomo Balli – "Portret kobiety w kapeluszu" autorstwa Anny Nathan (uczennicy Balli) z 1910 r., po pracach konserwatorskich. Źródło: Siano et al., 2015.*

Projekt prowadzony przez zespół włosko-hiszpański miał na celu poszukiwanie możliwości usuwania werniksów laserem Q-Switched Nd:YAG wysyłającym wiązkę o długości fali 213 nm i 266 nm. Badano zależność wpływu długości fali na efektywność ablacji: mastyksu, mastyksu w oleju lnianym oraz szelaku bielonego. Żywice zaaplikowano na kwarcowe płytki do analiz oraz na zagruntowane płótno. Część próbek pozostawiono do naturalnego wyschnięcia (20 miesięcy); pozostałe były starzone w komorze ksenonowej (500 godzin), a następnie przez 6 miesięcy przechowywane w warunkach tlenowych bez dostępu światła. Metodami badawczymi wybranymi do oceny zmian były spektroskopia UV-VIS (mierzenie absorpcji promieniowania UV powłok żywic), spektroskopia Ramana (badanie zmian chemicznych), spektroskopia LIF, mikroskopia elektronowa (ESEM – badanie morfologii powierzchni). Zestaw badanych próbek werniksów wykazywał silniejszą absorbcję promieniowania UV o długości fali 213 nm niż 266 nm. Dodatkowo, promieniowanie laserowe o długości fali 213 nm w toku badań okazało się być bezpieczniejsze podczas wykonywania zabiegu ablacji werniksu, a co bardzo istotne, nie wywoływało zniszczeń fototermicznych, które mogą być konsekwencją użycia lasera o długości fali 266 nm (Ciofini et al., 2016).

Prace na temat zastosowania lasera pulsacyjnego Nd:YAG o długościach fali 213 nm, 266 nm oraz 1064 nm były prowadzone w ramach pisanej przez Daniele Ciofini rozprawy doktorskiej pod kierunkiem dr. Salvatore Siano we współpracy prof. Piero Baglioni w Scuola di Dottorato in Scienze Università degli Studi Firenze. Autor skupiał się na usuwaniu werniksów oraz przemalowań z obrazów sztalugowych. W wyniku przeprowadzonych projektów badawczych ostatecznie stwierdzono, że laser Nd:YAG o długości fali 213 nm jest najskuteczniejszy do usuwania werniksów, natomiast 1064 nm (LQS) do usuwania przemalowań. Jako metody monitorowania zabiegów używano m.in. kolorymetrii, spektroskopii FTIR, UV-VIS, Ramana oraz LIF (Ciofini, 2015).

Mimo coraz większej wiedzy na temat mechanizmów rządzących oczyszczaniem laserowym, w dalszym ciągu prowadzone są nowe badania podstawowe na próbkach modelowych. Francuski zespół badawczy wykonał badania obrazujące usuwanie werniksu damarowego z warstwy malarskiej na klasycznym, gruntowanym płótnie. Spoiwem warstwy malarskiej była tempera jajowa, a użytymi pigmentami – minia, biel ołowiowa i błękit kobaltowy. Na warstwę malarską nałożono trzy warstwy werniksu damarowego, po czym wykonane modele starzono sztucznie przez miesiąc, w atmosferze wysokiej temperatury oraz naświetlając lampami UV. Do prób laserowego usuwania werniksu wykorzystano laser Q-switch Nd:YAG 266 nm (prod. Lumibird), o częstotliwości pracy 20 Hz oraz czasie trwania impulsu 10 ns. Proces usuwania nawarstwień był monitorowany przez OCT (Optical Coherence Tomography – koherencyjną tomografię optyczną) i LIL (Laser Induced Luminescence). Próg ablacji wynosił 0,17 J/cm^2, stosowano fluencję 0,8 J/cm^2, a dla większej równomierności czyszczenia wprowadzono również parametr R – procent nakładania się na siebie plamki lasera. Optymalizowano również kształt wiązki, dla podniesienia jednolitego efektu usuwania nawarstwień (**Ryc. I-10**). Pozostawiono cienką warstwę werniksu, który pokryto warstwą werniksu syntetycznego Laropal A81 dla zwiększenia przejrzystości. Nie zaobserwowano żadnych zmian kolorystycznych w warstwie malarskiej na podstawie oceny wizualnej (Lopez et al., 2023).

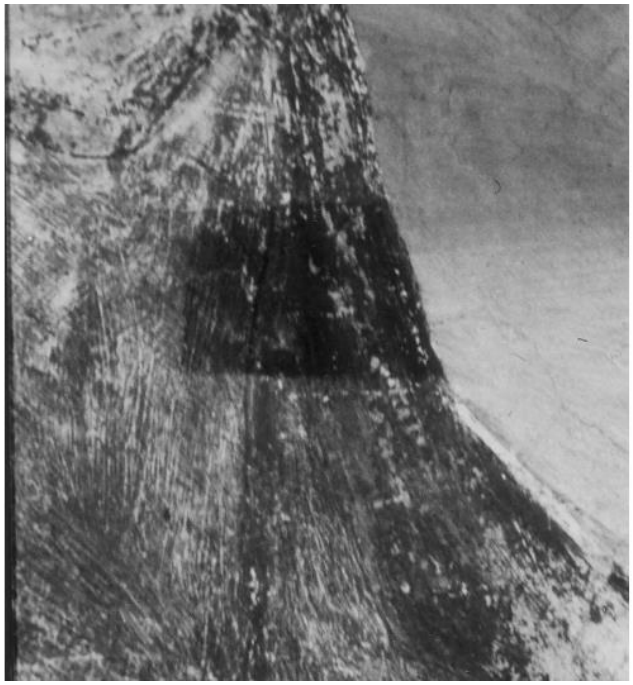


Ryc. I-10. *a – fotografia mikroskopowa pojedynczego impulsu (F~ 0,4 J/cm^2) wykonanego bez modyfikacji wiązki (gaussowska), ablacja warstwy werniksu (belka skali 200 µm); b – fotografia mikroskopowa pojedynczego impulsu (F~0,3 J/cm^2) wykonanego z modyfikacją wiązki (kapeluszowa), ablacja warstwy werniksu Źródło: Lopez et al., 2023.*

Malarstwo ścienne

Przykładem należącym do jednych z wcześniejszych zastosowań laserów dostosowanych do potrzeb konserwacji zabytków jest zastosowanie lasera Palladio model 200 Nd:YAG (prod. Quanta System Spa), w trybie tzw. „normalnym" (N-mode) (długość fali 1064 nm) oraz Q-switch (długość fali 1064 nm oraz 532 nm), do oczyszczania malowideł z kaplicy Nolfi w Fano (Włochy). Zabiegom konserwatorskim poddano trzy malowidła z cyklu fresków namalowanych przez Domenichino. Scenę pierwszą pt. „Nawiedzenie" udało się oczyścić ze sczerniałych przemalowań zawierających m.in. biel ołowiową laserem w wariancie Q-Switch o długości fali 532 nm, fluencją 1,5 J/cm^2 i średnią ilością 10 impulsów na punkt wielkości plamki na czyszczonej powierzchni. Warstwy składające się z żywic i spoiw olejnych wymagały użycia bardzo wysokich fluencji rzędu 13.7-16,8 J/cm^2, co było zdecydowanie zbyt wysoką wartością dla pigmentów znajdujących się pod spodem, w związku z czym dalsze oczyszczanie nie było możliwe. Drugie malowidło pt. „Narodzenie" także sprawiało trudności w oczyszczaniu rozpuszczalnikami, ponieważ metoda ta uniemożliwiała kontrolę i selektywność. Usunięto sczerniałą warstwę przemalowań zawierającą biel ołowiową, błękit pruski i ultramarynę sztuczną, do czego sprawdził się laser QS 532 nm o fluencji 0,56 J/cm^2 (**Ryc. I-11**). Laser o długości fali 1064 nm nie był bezpieczny dla pigmentów, ponieważ ablacja przemalowań zachodziła przy dość wysokiej fluencji 2,8 J/cm^2, co przewyższa próg zniszczeń na większości pigmentów. Kolejnym malowidłem poddanym

oczyszczaniu było „Obrzezanie”. W tym przypadku, można powiedzieć, że oczyszczono je metodą „łączoną”, tzn. większość nawarstwień udało się usunąć chemicznie roztworem węglanu amonu, a pozostałe resztki usunięto laserem QS 1064 nm, używając fluencji ok. 0,8-1,4 J/cm^2. Był to zabieg całkowicie bezpieczny dla pigmentów, w których w badaniu kolorymetrycznym nie wykryto zmian na skutek kontaktu z promieniowaniem laserowym (Gaetani&Santamaria, 2000).



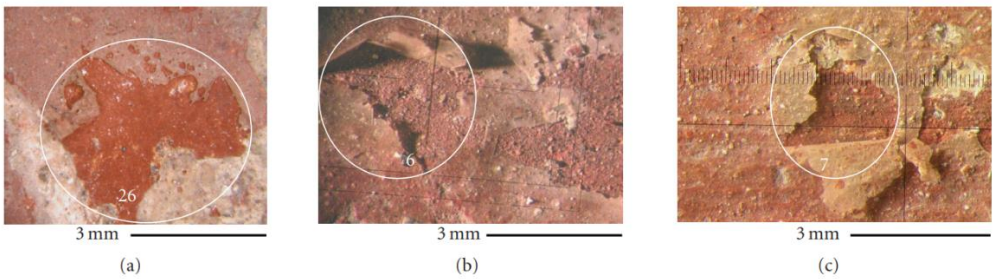
Ryc. I-11. *Scena Narodzin Chrystusa, fragment błękitnego płaszcza Marii, widoczny ciemny świadek pozostawiony po oczyszczaniu laserowym. Źródło: Gaetani et al., 2000.*

Testy przeprowadzone na materiałach zabytkowych dają wyniki, które dają duże nadzieje na przełożenie się na rzeczywistość ze względu na naturalne warunki powstawania nawarstwień i starzenie materiałów. Takim eksperymentem była przeprowadzona przez naukowców z Heraklionu, Londynu i Pizy seria testów na próbkach malowideł ściennych z Campo Santo w Pizie (**Ryc. I-12**). Do pracy wykorzystano trzy lasery Nd:YAG 1064 nm różnych producentów. Każdy z nich charakteryzował się inną długością trwania impulsu – rzędu mikrosekund, nanosekund, pikosekund. Różniły się również ilością energii dostarczonej w jednym impulsie. Fragmenty były pokryte kroplami ołowiu z topiącego się w pożarze pokrycia dachowego podczas bombardowania w czasie drugiej wojny światowej oraz nawarstwieniami z nitrocelulozy, które pochodziły z konserwacji w roku 1947. Uzyskano rezultaty pozwalające myśleć o szerszym stosowaniu tej metody samodzielnie lub w połączeniu z

mechanicznym czyszczeniem. Lasery emitujące impulsy o dłuższym czasie trwania dobrze radziły sobie z zadaniem usunięcia nawarstwień złożonych z czystego ołowiu. Stwierdzono również, że z kolei lasery o bardzo krótkich impulsach, pikosekundowych, mogą być stosowane do podobnych zadań jak np. te nanosekundowe, ale przy użyciu niższych fluencji, co jest lepsze pod kątem przeciwdziałania zniszczeń materiałów takich jak pigmenty (**Ryc. I-13**) (Andreotti et.al., 2006).



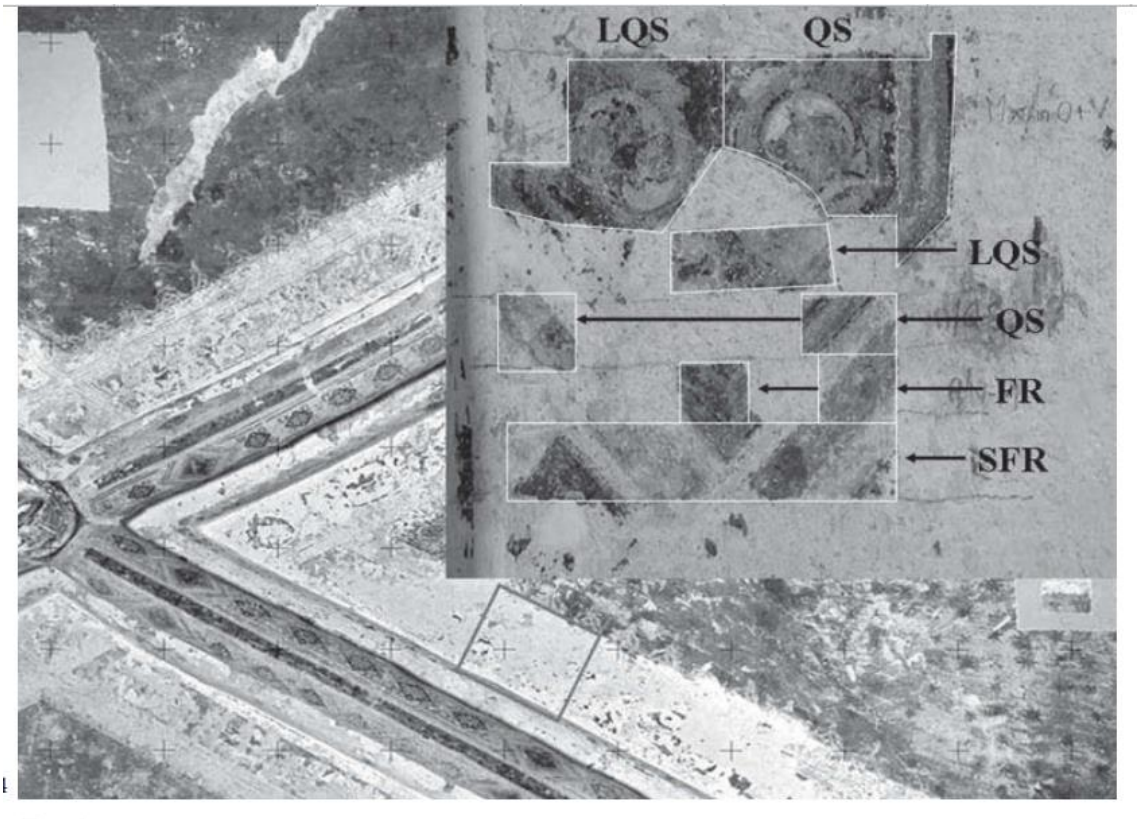
Ryc. I-12. *Fotografia w świetle widzialnym, fragmenty malowideł ściennych z Campo Santo w Pizie, na których przeprowadzono testy oczyszczania laserowego. Źródło: Andreotti et al., 2006.*



Ryc. I-13. *Fragment nr 2 malowideł z Campo Santo w Pizie, próby oczyszczania laserowego, fotografie mikroskopowe miejsc oczyszczanych, a – SFR Nd:YAG 250 µs, F=2,8 J/cm^2; b – QS Nd:YAG 20 ns, F=0,3 J/cm^2; c – QS Nd:YAG 500 ps, F=0,2 J/cm^2. Źródło: Andreotti et al., 2006.*

Nie należy dziwić się, że we Włoszech – kraju, w którym nawet niewielkie miejscowości mogą poszczycić się zabytkami wysokiej klasy, wciąż odkrywane są nowe dzieła sztuki. Przykładem takiego miejsca jest wystrój kaplicy (Cappella del Manto) w dawnym budynku przytułku-szpitala w Sienie. Santa Maria della Scala to obecnie muzeum, ale niegdyś był jednym z pierwszych szpitali, który działał w tym miejscu od ok. XII wieku. W 2005 r. prowadzono w jego wnętrzu prace konserwatorskie, w ramach których zadecydowano o usunięciu pobiał na przęśle sklepienia kaplicy del Manto, gdzie

badania stratygraficzne wykazały obecność malowideł w technice klejowej (fresk suchy). Jednakże na skutek degradacji i osłabienia spoiwa, a także samego podłoża (intonaco), oczyszczanie tego malowidła z warstw wtórnych było bardzo trudnym zadaniem. Postanowiono do programu prac konserwatorskich włączyć oczyszczanie laserowe. Zastosowano laser Nd:YAG 1064 nm w czterech wariantach: Q-Switch 5-6 ns, 12 ns (krótkie impulsy), LQ-Switch 70-140 ns (impulsy krótkie przedłużone), SFR (Short Free Running) 60-120 μs (impulsy średniej długości), Normal Mode lub Free Running 500 μs (impulsy długie). Na drodze testów wytypowano dwie wartości fluencji: 3,9 J/cm^2 – laser SFR, 0,7 J/cm^2 – laser LQS. Laser SFR został użyty do usunięcia warstwy pobiały bezpośrednio leżącej na oczyszczanej polichromii, natomiast LQS wykorzystano do usunięcia czarnych nalotów pochodzenia organicznego z powierzchni malowidła (**Ryc. I-14**) (Brunetto, 2008).



Ryc. I-14. *Próby oczyszczania laserowego na sklepieniu kaplicy del Manto w kościele Santa Maria della Scala w Sienie laserami FR, SFR, QS, LQS. Źródło: Brunetto, 2008.*

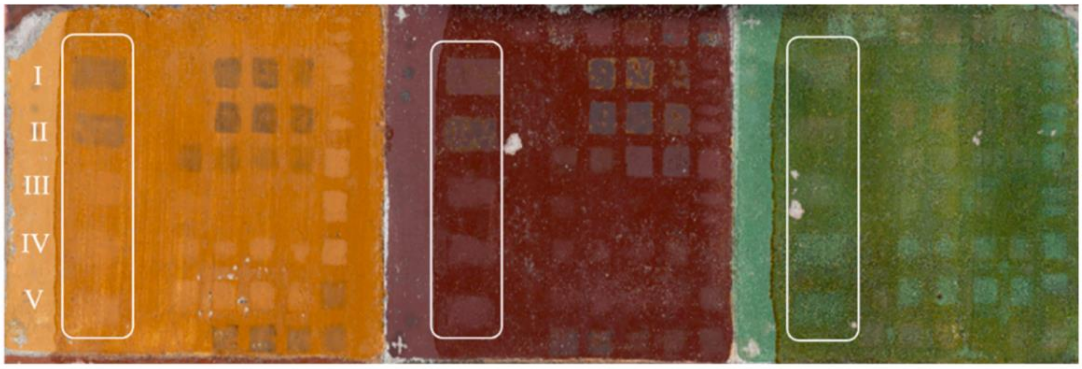
Zaawansowane prace badawcze na próbkach modelowych oraz niewielkich fragmentach malowideł ściennych wysokiej klasy wykonali konserwatorzy-badacze z Opificio delle Pietre Dure we Florencji. Prace były podzielone na dwa etapy. W pierwszym etapie wykonano serię próbek modelowych imitujących technikę fresku z

wykorzystaniem pigmentów: ochra czerwona, ochra żółta, ziemia zielona, czerń z winorośli. Próbki postarzono, następnie nałożono na nie warstwy, jakie na przestrzeni lat mogłyby wtórnie pojawić się na malowidłach: klej zwierzęcy, kazeina, szelak, Vinavil (polioctan winylu). Dodatkowo wszystkie wymienione substancje zostały napigmentowane czernią węglową, w celu imitacji zabrudzeń powierzchniowych wklejonych we wtórne powłoki. Próbki badano na każdym etapie (przed aplikacją sztucznych zabrudzeń, z zabrudzeniami oraz po oczyszczaniu laserowym), stosując techniki badawcze: obserwacja w UV, obserwacja pod mikroskopem stereoskopowym oraz pomiary kolorymetryczne (L*, a*, b*, ΔE). Nowatorskim podejściem w tym projekcie było wykonanie pomiarów chłonności wody w celu zbadania porowatości struktury przed i po oczyszczeniu, a w niektórych przypadkach sporządzono profil 3D powierzchni. Po poddaniu próbek sztucznym procesom starzenia rozpoczęto testy usuwania nawarstwień. Wykonano próby oczyszczania chemicznego, a następnie z użyciem lasera. Wykorzystano laser Nd:YAG 1064 nm (SFR i LQS), używając stałej częstotliwości 3 Hz. Dla trybu LQS utrzymywano stałą energię, a dla SFR zwiększano ją trzystopniowo, modyfikując jednocześnie wielkość plamki, aby utrzymać stałą wartość fluencji. Próbowano metodę laserową łączyć z chemicznymi. Do usuwania patyny z próbek ani metoda chemiczna, ani laserowa nie sprawdziły się (Barbetti et al., 2010).

W grobowcu Neferhotepa (TT49), w egipskich Tebach na zachodnim brzegu Nilu odkryto m.in. cenne malowidła ścienne. Pokryte były licznymi nawarstwieniami, w tym sadzą. W ramach niemieckiego projektu badawczego, trwającego od 1999 r., postanowiono położyć nacisk na mało inwazyjne próby oczyszczenia tych malowideł, decydując się na testy laserowe. Warte podkreślenia jest, że postanowiono rozszerzyć program badań o zestawienie wyników z dwóch różnych laserów: Q-switch Nd:YAG 1064 nm (NL 102) oraz laser światłowodowy 1050-1060 nm (CL20 Q). Jednakże, zabiegi przyniosły zadawalające efekty w przypadku urządzenia drugiego typu, także stosowano łączenie technik z mechaniczną i chemiczną metodą oczyszczania (Graue et. al., 2011).

Istnieją typy nawarstwień, które kiedyś były zaaplikowane dla osiągnięcia krótkotrwałego efektu „odświeżenia", bez wiedzy materiałoznawczej, lub zostały naniesione nieintencjonalnie – np. przez zachlapanie. Badania włoskiej grupy badawczej zostały przeprowadzone na próbkach modelowych odzwierciedlające technikę fresku mokrego (*buon fresco*), gdzie w warstwie malarskiej użyto pigmentów ziemnych (żółta ochra, morellone (rodzaj ciemnej czerwieni żelazowej), ziemia zielona). Na powierzchnie próbek nałożono 5% rozwór szelaku w etanolu. Do prób usuwania nawarstwień

wykorzystano pięć rodzajów lasera: Nd:YAG 1064 nm Q-switched (czas trwania impulsu: 15 ns), Nd:YAG 1064 nm Long Q-switched (czas trwania impulsu: 100 ns), Nd:YAG 1064 nm Short Free Running (czas trwania impulsu: 5μs), Ho:YAG 2100 nm (czas trwania impulsu: 95 μs), Er:YAG 2940 nm (czas trwania impulsu: 500 μs) (**Ryc. I-15**). Temperaturę oczyszczanego fragmentu monitorowano na bieżącą kamerą termowizyjną IR. Wykonywano również pomiary kolorymetryczne na każdym etapie oraz obrazowanie multispektralne UV-VIS-NIR. Efektywność oczyszczania różnymi rodzajami lasera oraz grubość warstwy szelaku była kontrolowana w badaniach OCT. Lasery Nd:YAG QS i LQS prowadziły do ciemnienia warstwy malarskiej, natomiast Nd:YAG SFR nie był dostatecznie skuteczny. Najlepiej sprawdziły się lasery Er:YAG i Ho:YAG (Striova et al., 2021).



Ryc. I-15. *Fotografia w świetle widzialnym, testy oczyszczania laserowego na próbkach modelowych, liczby rzymskie I-V oznaczają typy laserów wraz z parametrami: I – Nd:YAG QS 1064 nm, t=15 ns, F=1.2 J/cm^2, f=5 Hz; II – Nd:YAG LQS 1064 nm, t=100 ns, F=3.1 J/cm^2, f=5 Hz; III – Nd:YAG SFR 1064 nm, t=5 μs, F=2 J/cm^2, f=5 Hz; IV – Ho:YAG 2100 nm, t=95 μs, F=10.2 J/cm^2, f=10 Hz; V – Er:YAG 2940 nm, t=500 μs, F=3.1 J/cm2, f=10 Hz. Źródło: Striova et al., 2021.*

Obiekty złocone

Jedną z pierwszych publikacji na temat oczyszczania laserowego złoceń z wtórnych nawarstwień wykonanych brązą (farbą na bazie opiłków mosiężnych ze spoiwem) jest artykuł brytyjsko-portugalskiego zespołu z 2000 r. Prace przeprowadzono z użyciem lasera Q-switch Nd:YAG model Paragon 2XL (prod. Lynton Lasers), o długości fali 1064 nm, 532 nm oraz 266 nm. System ten posiadał możliwość regulacji częstotliwości w zakresie 0,63–10 Hz oraz stały czas trwania pulsu o długości 6 ns. Farbę imitującą złoto usuwano z próbek złoceń na pulment przygotowanych na potrzeby doświadczenia. Niestety, nie dobrano parametrów, które spełniałyby warunki bezpiecznie przeprowadzonego zabiegu oczyszczania, ale pomiędzy trzema testowanymi długościami

fal były widoczne różnice. W bliskiej podczerwieni (1064 nm) ablacja w ogóle nie była możliwa, a zwiększanie fluencji prowadziło jedynie do zmian termicznych. W spektrum światła widzialnego (532 nm) zachodziła tylko częściowa ablacja, a także duże zniszczenie złota. Tylko promieniowanie z zakresu ultrafioletu (266 nm) skutecznie usuwało brązę (przy fluencji 0,025 J/cm^2, 100 impusów), jednakże również dostrzegalne były uszkodzenia warstwy złota (Gaspar et al., 2000).

Prace konserwatorskie z użyciem lasera Nd:YAG Q-Switch 1064 nm na sześciu pełnoplastycznych, pozłacanych na mikstion, drewnianych rzeźbach przedstawiających cnoty z fasady kościoła pw. ŚŚ. Męczenników we włoskim Turynie przeprowadzono w 1996 r. Jest to dość odległa data, ale już wtedy testowano w jaki sposób można wykorzystać laser do usuwania nawarstwień z wrażliwych warstw płatków złota położonych na olejny mikstion. Usuwanie nawarstwień takich jak w tym przypadku, czyli czarnych powłok i nalotów związanych z zanieczyszczeniami atmosferycznymi, wiązałoby się z użyciem rozpuszczalników. Podczas takiego czyszczenia chemicznego dochodziłoby do uszkodzenia warstw złota, ze względu na reakcję podkładu (mikstionu) z rozpuszczalnikiem W połączeniu z mechanicznym tarciem np. nasączonym wacikiem, dochodziłoby do usunięcia także fragmentów złoceń. W przypadku turyńskich rzeźb prace z użyciem lasera przeprowadzono z sukcesem, chociaż autorka zaznaczała, że ze względu na delikatność folii złotej, trudniejsze do usunięcia nawarstwienia mogą stanowić zagrożenie dla samego złota ze względu na bardziej agresywne parametry wiązki jakich trzeba wówczas użyć (Brunetto, 2004, s. 76-80).

Konserwacja florenckich “Rajskich Wrót” Lorenzo Ghibertiego była na początku lat dwutysięcznych projektem, który był realizowany równolegle na bardzo wysokim poziomie naukowym, jak i konserwatorskim. Wieloletnie dzieło naukowców i konserwatorów z OPD i IFAC-CNR zaowocowało istotnym poszerzeniem wiedzy na temat mechanizmów ablacji laserowej oraz zależności parametrów wiązki laserowej i bezpieczeństwa obiektu podczas oczyszczania (**Ryc. I-16**). Jedną z takich zależności jest znaczący wzrost temperatury w przypadku czasu trwania impulsu poniżej 30 ns. W przypadku kiedy czas trwania impulsu jest krótszy, rzędu kilku nanosekund, pojawia się efekt akustyczny, który wzmacnia proces ablacji, co nie zawsze jest pożądane. Krótsze czasy trwania impulsu (w zakresie nanosekund) także nie pozwalają na stopniowe rozpraszanie energii cieplnej w przypadku niektórych podłoży. Przykładem jednego z modelowo wykonanych zabiegów oczyszczania na panelach wrót, jest fragment z przedstawieniem historii Noego, gdzie zastosowano laser Q-switch Nd:YAG (1064 nm)

i czas trwania impulsu w zakresie 28-50 ns, fluencję 0,5-0,6 J/cm^2 (Siano et. al., 2003b; Agnoletti et. al., 2007). Podobne obserwacje ta sama grupa badawcza zanotowała podczas oczyszczania kamiennej rzeźby „Czterech koronowanych Świętych" Nanniego di Banco, gdzie usuwano nawarstwienie również z fragmentów, gdzie zachowały się ślady złoceń. Jednakże tam posłużono się wyższą fluencją w przypadku tego samego lasera, z uwagi na grubszą warstwę zanieczyszczeń mocno związanych z podłożem (Siano et. al., 2003a).



Ryc. I-16. *Laserowe oczyszczanie Porta del Paradiso L. Ghibertiego. Źródło: Agnoletti et al., 2007.*

Przykładem oczyszczenia złoconej rzeźby drewnianej laserem Q-switch Nd:YAG z przemalowań jest siedemnastowieczna płaskorzeźba przedstawiająca św. Annę Samotrzeć pochodząca z kościoła w Nieznamierowicach, a należąca do zbiorów Muzeum Diecezjalnego w Sandomierzu. Polichromia znajdowała się tylko na twarzach i włosach postaci, pozostałe części były pierwotne złocone. Na przestrzeni wieków partie pokryte folią złotą wtórnie posrebrzono, prawdopodobnie ze względu na zły stan warstw oryginalnych, imitując kolorystykę złota rodzajem barwionego lakieru, który z czasem znacznie pociemniał. Do zabiegów oczyszczania zastosowano system laserowy Q-switch Nd:YAG, model RENOVALaser1 1064 nm, którym usunięto pociemniałą warstwę lakieru (Strzelec et al., 2005).

Wielokrotnie powtarzanym argumentem na poparcie zasadności podejmowania prób oczyszczania obiektów złoconych jest bezkontaktowość i selektywność tej metody, co chroni wrażliwą materię złota przed przypadkowymi przetarciami. Do oczyszczania fragmentu złoconej, XVIII-wiecznej ramy wykorzystano dwa systemy laserowe i łącznie

trzy długości fali promieniowania: Q-Switch Nd:YAG Surelite SL-200 (prod. Continuum) NIR 1064 nm (czas trwania impulsu 7 ns) i VIS 532 nm (czas trwania impulsu 7 ns) oraz laser ekscymerowy KrF LEXtra (prod. Lambda Physik) UV 248 nm (czas trwania impulsu 20 ns). Metodyka postępowania wyglądała w ten sposób, że w pierwszej kolejności ustalono próg zniszczeń na niezabrudzonym złoceniu (tzw. LDT – „laser damage threshold"), a następnie na zabrudzonym sztuczną sadzą. Dla lasera ekscymerowego najlepszą fluencją do oczyszczania tego typu powierzchni było ok. 0,4 J/cm^2, chociaż uznano, że powierzchnia złota uległa nieznacznej zmianie barwy. Dla lasera Nd:YAG w paśmie VIS wybrano fluencję ok. 0,5 J/cm^2, efekty oczyszczania były dobre, ale skutki uboczne takie same jak w przypadku wiązki w przedziale UV. Najlepsze wyniki uzyskano przy pomocy lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, ponieważ stosując fluencję niższą od LDT dla tego lasera (ok. 0,7 J/cm^2) było możliwe oczyszczenie powierzchni złoceń z brudu (Acquaviva et al., 2007).

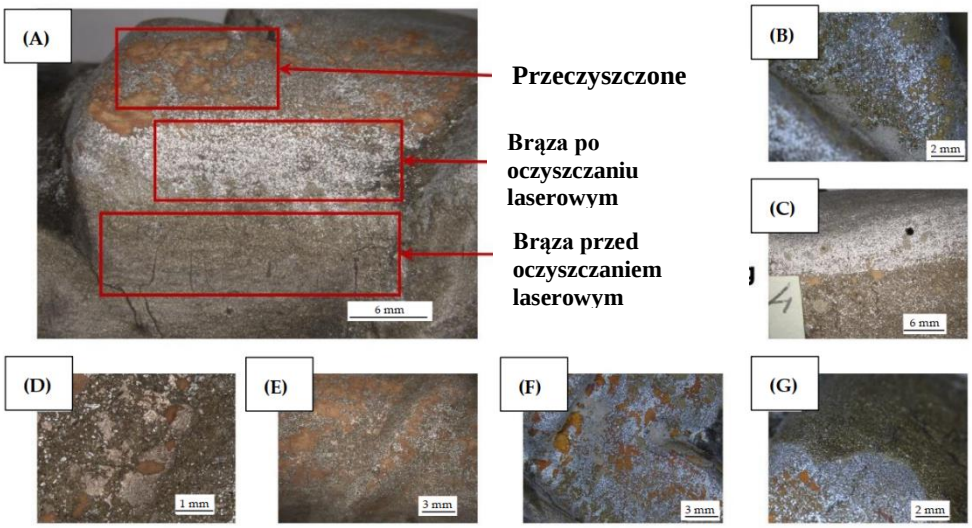
Ciekawym przykładem testów oczyszczania laserem Nd:YAG były próby wykonane przez zespół z Art Gallery of New South Wales w Australii. Był to wewnętrzny projekt tego muzeum, który miał na celu opracowanie wytycznych do pracy z laserem czyszczącym zastosowanym do obiektów złoconych (**Ryc. I-17**). Zastosowano komercyjnie dostępny laser Nd:YAG Phoenix (prod. Lynton Lasers), który miał możliwość emitowania wiązki o dwóch różnych długościach fali – 1064 nm i 532 nm. Pozostałe parametry tego urządzenia wynosiły: energia 300 mJ, częstotliwość 25 Hz, czas trwania impulsu 10 ns. Promieniowanie o długości fali 532 nm od razu okazało się być nieskuteczne, dlatego skupiono się tylko na zakresie bliskiej podczerwieni 1064 nm. Zaprezentowano dziesięć studiów przypadku, które reprezentowały różne rodzaje technik pozłotniczych oraz nagromadzonych na nich warstw wtórnych. Były to takie podłoża jak złocenie na pulment (złoto płatkowe, srebro płatkowe), na mikstion (złoto płatkowe, szlagmetal), a także imitacje wykonane brązami pozłotniczymi. Wprowadzono również uproszczoną diagnostykę tych zabiegów, jaka możliwa byłaby do powielenia również w innych pracowniach konserwatorskich. Wykonywano obserwacje mikroskopem stereoskopowym powierzchni przed, po oraz w trakcie zabiegu, pobierano próbki przekrojów stratygraficznych (zatopione w żywicy oraz obserwowane pod mikroskopem VIS-UV), a także wykonano spektroskopię FTIR podstawowych spoiw. Trudność w oczyszczaniu złoceń na drewnie polegała także na tym, że ciepło generowane w usuwanym materiale przez pochłanianie promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni nie jest dostatecznie szybko odprowadzane, co może mieć destrukcyjny wpływ na złoty

płatek . Bezkontaktowość tej metody pozwalała również na oczyszczanie powierzchni najbardziej wrażliwych, czyli poprzecieranych, niepolerowanych złoceń na pulment, które dodatkowo wymagałyby konsolidacji i nie nadają się do czyszczenia klasycznymi sposobami. Usuwanie brudu związanego z podłożem złoconym lub też luźnych zabrudzeń powierzchniowych uzyskano stosując fluencję z zakresu 0,1-0,3 J/cm^2, do usuwania szelaku – ok. 0,4 J/cm^2, natomiast grubsze nawarstwienia z żywic, także akrylowych, wymagały fluencji do 1 J/cm^2 (Sawicki et. al., 2011).



Ryc. I-17. *Fragment złoconej ramy oczyszczonej laserowo (F= 0,1 J/cm^2). Źródło: Sawicki et al., 2011.*

Stosowanie do konserwacji obiektów dziedzictwa niewłaściwych materiałów może prowadzić do poważnych zmian. Z czasem takie niesprawdzone lub złej jakości materiały mogą stać się trudno usuwalne lub szkodliwe dla zabytkowego oryginału. Szczególnie łatwe do zniszczenia podczas oczyszczania wielu nawarstwień farb i lakierów agresywnymi rozpuszczalnikami mogą być warstwy srebrzone i złocone. Taki przypadek miał miejsce w kościele prawosławnym pw. św. Trójcy w miejscowości Măgureni, w rejonie Prahova w Rumunii. Naukowcy z Bukaresztu przeprowadzili testy oczyszczania laserowego srebrzonych obramień górnego piętra ikonostasu. Jego pierwotny kształt pochodzi z końca XVII wieku, natomiast w wyniku zniszczeń i co najmniej kilku renowacji jego dzisiejsza forma różni się od tej w czasach powstania. Srebrzone obramienia przemalowano w XX wieku dwukrotnie farbą imitującą złoto w grubej warstwie, która razem z zatarciem historycznego charakteru tego zabytku zasłoniła również subtelny relief snycerskiego opracowania. Do testów wykorzystano laser Q-switch Nd:YAG model Palladio (prod. Quanta System Spa) o długości fali 1064 nm, czasie trwania impulsu 8 ns oraz częstotliwości 10-20 Hz. W wyniku prób zdecydowano się na łączoną metodę oczyszczania. Wierzchnie warstwy przemalowań usunięto laserem używając fluencji od 0,37 do 0,8 J/cm^2, trzymając głowicę ok. 20 cm od obiektu. Pozostałą cienką warstwę bezpośrednio na srebrze usunięto metodą chemiczną (**Ryc. I-18**) (Attanasova et al., 2023).



Ryc. I-18. *Wybrane próby oczyszczania elementów ikonostasu, detal, próby C oraz G oceniono najlepiej (fluencja 0,62 J/cm^2). Źródło: Atanassova et al., 2023.*

Papier

Grupa związana z Instytutem Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku zajmowała się tematem wpływu lasera Nd:YAG o różnych długościach fal na papier zabytkowy. Do badań wykorzystano laser Nd:YAG (prod. Novatel) działający w trzech zakresach długości fal od UV do NIR: 355 nm, 532 nm, 1064 nm. Należy również wspomnieć, że czas trwania impulsu wynosił 6 ns, a częstotliwość powtarzania wiązki równała się 20 Hz. Obiektem, na którym wykonywano testy był XVII-wieczny papier zabytkowy oraz nowy, wytworzony w technologii zgodnej z badanym papierem historycznym. Zabrudzenia wykonano sztuczną sadzą (pigment) zmieszaną z kurzem i pokryto nimi część próbek. Stosowano fluencje pomiędzy progiem ablacji a progiem zniszczeń, czyli w tym przypadku 0,3-0,9 J/cm^2. Najlepsze efekty uzyskano w testach oczyszczania laserem o długości fali 532 nm. W przypadku oceny efektów w czasie po sztucznym starzeniu próbek odpowiadający okresowi 25 i 50 lat wykazano, że dla fragmentów oczyszczanych tą wiązką nie było widać znaczących zmian, co potwierdziło jej bezpieczeństwo jako metody w zabiegach konserwatorskich na papierze. Jednakże próby oczyszczania wykonane laserami o długości fali 355 nm oraz 1064 nm wyraźnie wskazywały, iż promieniowanie z tych zakresów zagraża materii zabytkowej. Szczególnie było to widoczne w przypadku próbek zabrudzonych, gdzie dochodziło do zniszczeń włókien celulozy widocznych jako zażółcenie, spowodowanych większą absorpcją promieniowania przez cząsteczki brudu (Kamińska et al., 2004).

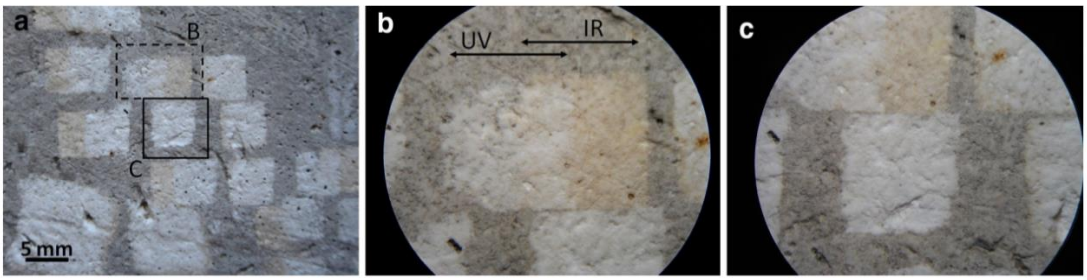
Bardzo powszechnym problemem dotyczącym zabytków na papierze, są plamy, przebarwienia po ataku grzybów i innych drobnoustrojów. Szczególnie dobrze sprawdza się do tego celu wspomniana już wcześniej długość fali 532 nm lasera Nd:YAG. Laser o częstotliwości 1064 nm również byłby do tego celu użyteczny, ale ze względu na zwiększone ryzyko żółknięcia papieru jego użycie nie jest zalecane. Proces żółknięcia zachodzi w tym przypadku w wyniku rozkładu termicznego i odwodnienia włókien celulozy. Ze względu na to należy zwrócić uwagę na zastosowanie bezpiecznych parametrów, w tym niskiej energii (np. poniżej 18-20 mJ). Bardzo ważne jest również wykonanie badań składu papieru zabytkowego, ponieważ w przypadku niektórych pierwiastków laser może powodować ciemnienie. Tak dzieje się w przypadku ołowiu, który bywa obecny w masie papierowej, a dodatkowe zwilżanie jeszcze pogarsza efekt zmian kolorystycznych (Ciofini et al., 2014).

Rzeźba kamienna polichromowana

Jednym z pierwszych opisanych w literaturze przeprowadzonych kompletnych zabiegów oczyszczania laserowego polichromowanych zabytków kamiennych było z pewnością oczyszczanie romańskiego tympanonu nad wejściem w jednym z portali bazyliki pw. Św. Andrzeja w Vercelli (Włochy). Anna Brunetto we współpracy z zespołem Rava&C. s.r.l. z Turynu przeprowadziła oczyszczanie laserowe wykorzystując laser „Palladio" typu Nd:YAG Q-Switch 1064 nm. Po wykonanej serii prób wytypowano osobne parametry wiązki dla bezpiecznego oczyszczania każdej z partii kolorystycznych. Dla partii błękitów (azuryt i lapis lazuli) ustalono energię impulsu 290 mJ, średnicę wiązki 6 mm, a każdy fragment potrzebował dwóch do trzech impulsów, aby usunąć zabrudzenia. Dla pozostałych pigmentów zmodyfikowano energię, dla czerni – 220-260 mJ, dla żółcieni 270 mJ. Zwrócono też uwagę na podatność piaskowca na zniszczenia pod wpływem promieniowania laserowego. Jako metodę łagodzącą ten efekt zaproponowano zwilżanie wodą, co dodatkowo przyciemniając barwę kamienia zwiększa efektywność czyszczenia (Brunetto, 2004, s. 92-95).

Mimo, iż w niniejszej rozprawie temat oczyszczania laserowego niepolichromowanej rzeźby kamiennej nie jest omawiany, to niektóre prace naukowe z tego obszaru powinny zostać przytoczone ze względu na ich innowacyjny oraz uniwersalny charakter. W instytucie IESL-FORTH w Heraklionie na greckiej Krecie, jednym z wiodących ośrodków badawczych w obszarze zastosowań lasera w konserwacji obiektów

dziedzictwa, opracowano i zastosowano po raz pierwszy metodykę oczyszczania polegającą na jednoczesnym użyciu dwóch wiązek: z zakresu ultrafioletu i podczerwieni (**Ryc. I-19**). Ze względu na to, że oczyszczanie z użyciem laserów emitujących promieniowanie podczerwone wiąże się w dużej mierze z wykorzystaniem efektów fototermicznych, wyższe wartości fluencji mogą prowadzić do przebarwień. W tym przypadku omawiano ten problem na przykładzie marmurów z Akropolu w Atenach. Na powierzchni marmurów po usunięciu czarnych osadów za pomocą promieniowania IR, na powierzchni pozostaje pożółkła, cienka warstwa składająca się z gipsu. Promieniowanie 1064 nm z zakresu bliskiej podczerwieni inicjuje fototermiczne usuwanie silnie absorbujących składników nawarstwień, tych o najciemniejszej barwie. Druga wiązka, o długości fali 355 nm, doczyszcza bardziej równomiernie, „warstwa po warstwie". Jest to kontrolowane, synergiczne połączenie ablacji fototermicznej (IR) i fotochemicznej (UV). Całkowita fluencja, która jest sumą fluencji wiązki IR i UV, musi być większa od progu ablacji zanieczyszczeń, a mniejsza od progu zniszczeń podłoża. Metoda ta łączy zalety promieniowania o obydwu wymienionych długościach fal, eliminując zażółcenia powierzchni powstałe po kontakcie ze zbyt wysoką dawką promieniowania IR oraz zszarzenia po ablacji samą wiązką z zakresu UV(Frantzikinaki et al., 2007; Pouli et al., 2016).

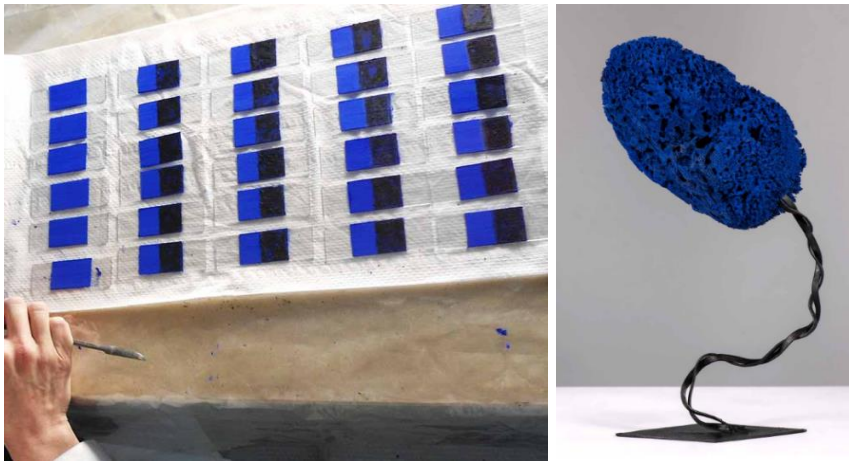


Ryc. I-19. *a – seria sekwencyjnych (IR, następnie UV) oraz synchronicznych (jednocześnie IR i UV) testów usuwania nawarstwień z kamienia; b – test sekwencyjny: najpierw 4 impulsy IR F=0,4 J/cm^2, potem 4 impulsy UV F=0,6 J/cm^2; c – test synchroniczny: 4 impulsy IR F=0,4 J/cm^2+UV F=0,6 J/cm^2. Źródło: Pouli et al., 2016.*

Inne obiekty polichromowane

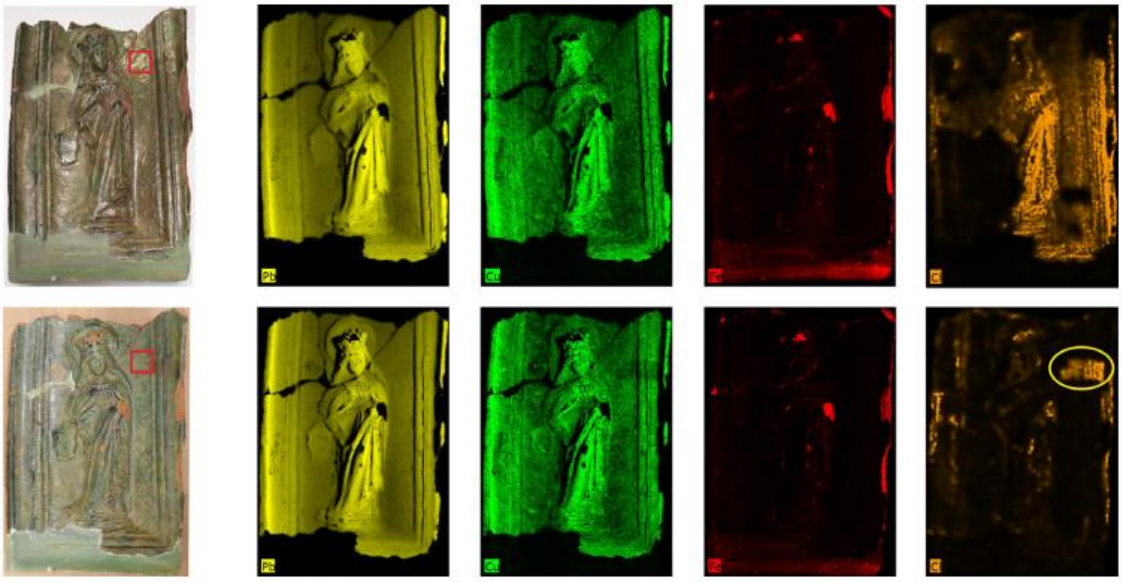
Na X edycji konferencji LACONA, która odbyła się w Zjednoczonych Emiratach Arabskich, zespół włoskich naukowców i konserwatorów-restauratorów zaprezentował wyniki prób oczyszczania laserem rzeźby-obiektu wykonanego z naturalnej gąbki i przypisywanej Yves'owi Kleinowi z Muzeum Sztuki Nowoczesnej w Turynie. Co prawda autorstwo tego obiektu nie jest jednoznaczne, ale był on bardzo dobrym modelem

do stworzenia metodyki oczyszczania obiektów autorstwa tego artysty, z uwagi na analogiczną budowę technologiczną. Pierwszą fazą tego projektu były eksperymenty dotyczące usuwania brudu na próbkach – szkiełkach laboratoryjnych i gąbce naturalnej pokrytych monochromią zawierającą tylko pigment International Klein Blue (IKB). Zabrudzenia naśladowano używając czarnego pigmentu i drobnej krzemionki, a także wykonano drugi zestaw próbek, który zawierał dodatkowo wosk. Do wykonania prób użyto kilka typów laserów Nd:YAG 1064 nm: Short Free Runinng (SFR, impulsy mikrosekundowe z przedziału 60-120 μs), Long Q-switched (LQS, impulsy nanosekundowe z przedziału 60-120 ns), Q-switched (QS, impulsy nanosekundowe z przedziału 5-8 ns; wykorzystano model Palladio (prod. Quanta System Spa) oraz Thunder Art (prod. El-En Spa)). Laser SFR nie sprawdził się ani do mocno przylegających zabrudzeń, ani do luźnych zabrudzeń powierzchniowych. Ponadto minimalna fluencja powodująca efekt ablacji była tak wysoka (ponad 3,7 J/cm^2), że powodowała zniszczenia materiału oraz wtopienie brudu. LQS zdecydowanie nie sprawdził się do usuwania dobrze związanych z powierzchnią zabrudzeń, a dla tych luźno związanych z powierzchnią był niewystarczająco skuteczny, szczególnie jeśli chodzi o próbki na szkiełkach (**Ryc. I-20**). Najlepsze efekty uzyskano dla lasera QS, gdzie możliwe było usunięcie brudu mocniej przylegającego (z woskiem) w zakresie fluencji 1,8 J/cm^2-2,5 J/cm^2. Oczyszczanie przeprowadzono na sucho, bez zwilżania wodą, ponieważ prowadziło ono do zniszczenia powierzchni. Do usunięcia zabrudzeń luźno związanych z podłożem potrzebna była niższa fluencja wiązki laserowej, dużo bezpieczniejsza dla materiałów – 0,8-0,9 J/cm^2. Z pośród testowanych laserów Nd:YAG QS 1064 nm, najbardziej skutecznym okazał się laser Thunder Art (prod. El.-En. Spa) (Rezza et al., 2015).



Ryc. I-20. *Próbki warstwy malarskiej wraz z zabrudzeniami na szkiełkach przedmiotowych oraz rzeźba przypisywana Yves'owi Kleinowi Muzeum Sztuki Nowoczesnej w Turynie. Źródło: Rezza et al., 2015.*

Kawałki szkliwionej ceramiki z Muzeum Okręgowego w Toruniu pochodzące z wykopalisk archeologicznych na terenie zamku krzyżackiego w tym samym mieście były przedmiotem badań zespołu z UMK we współpracy z firmą konserwatorską Restauro. Eksperyment polegał na wykorzystaniu nowatorskiej metody monitorowania usuwania nawarstwień. Na każdym etapie procesu wykonywano skan OCT czyszczonego fragmentu, możliwe było również dzięki temu wygenerowanie obrazu powierzchni, dzięki temu kontrolując powstawanie ewentualnych zmian. Ponadto każdy z fragmentów ceramiki został przeskanowany metodą MA-XRF, co dało odpowiedź na pytanie o zmiany chemiczne i ewentualnie uszkodzenia barwionego szkliwa w trakcie czyszczenia, które mogłyby być widoczne na mapach rozmieszczenia pierwiastków (**Ryc. I-21**). Do eksperymentów użyto laser Nd:YAG 1064 nm Thunder Art. (prod. El.-En. Spa), o czasie trwania impulsu 8 ns i częstotliwości 7 Hz. Do oczyszczania wykorzystano fluencje z zakresu 0.9–1,8 J/cm^2 (Iwanicka et al., 2017).



Ryc. I-21. *Kafel z przedstawieniem św. Doroty, górny rząd (przed oczyszczaniem laserowym): od lewej – fotografia w świetle VIS, skany MA-XRF (Pb, Cu, Fe, Cl), dolny rząd (po oczyszczaniu laserowym): od lewej – fotografia w świetle VIS, skany MA-XRF (Pb, Cu, Fe, Cl), obszar zaznaczony żółtym owalem pozostał niewyczyszczony jako tzw. „świadek" i obszar referencyjny. Źródło: Iwanicka et al., 2017.*

I.2.3.2.2. Er:YAG

Malarstwo sztalugowe

Jedna z pierwszych publikacji na temat oczyszczania malarstwa sztalugowego przy pomocy lasera Er:YAG 2940 nm została wydana w 2000 r., gdzie zespół amerykański składający się z nowojorskiej konserwatorki Adele de Cruz i naukowców z Duke University w Durham zamieścił kilka studiów przypadku z użyciem tego lasera. Była to dość pionierska publikacja, więc wiele problemów i mechanizmów jakie miały miejsce podczas stosowania tego systemu laserowego nie było wcześniej omawianych w literaturze branżowej. We wszystkich przytoczonych przykładach zastosowania tego systemu laserowego zdecydowano się na łączenie naświetlania laserem i doczyszczanie rozpuszczalnikiem organicznym o jak najniższej toksyczności (np. izopropanol). Z powodzeniem usunięto grubą warstwę brudu mocno zintegrowanego z niewerniksowaną, grubą warstwą malarską (potem doczyszczono 2% wodą amoniakalną), warstwę malarską i odwrocie obrazu olejnego na płótnie, gdzie znajdowała się warstwa kleju syntetycznego (przed naświetlaniem warstwę zwilżono alkoholem izopropylowym) (de Cruz et al., 2000). Z dzisiejszej perspektywy wiele uwag w tym artykule dotyczących wyższości tego rodzaju laserów nad system Nd:YAG (wszystkie harmoniczne) jest już nieaktualnych, ponieważ w ostatnim ćwierćwieczu znacznie rozwinięto te technologie.

W jednym z najważniejszych ośrodków konserwatorskich, czyli w Opificio delle Pietre Dure we Florencji również pracowano nad wdrożeniem systemu laserów Er:YAG 2940 nm do konserwacji dzieł sztuki. Model jaki używano do opisanych prób nosił nazwę „Conservator 2940” (prod. Schwartz Electro-Optics). Opisano działania wykonane przy konserwacji pięciu obiektów malarstwa, które swoim zakresem obejmowały takie czynności jak usuwanie pożółkłego werniksu lub usuwanie przemalowań. W zasadzie wszystkie działania z użyciem lasera były w ostatnim etapie kończone przy pomocy rozpuszczalników nanoszonych w formie ciekłych roztworów na wacikach lub w postaci żelu nakładanego na powierzchnię obrazu. Wśród zaprezentowanych fragmentów prac konserwatorskich uwagę zwraca opis selektywnego usuwania werniksu nowszego, położonego na warstwie starszego. Dwa werniksy odróżniono od siebie w trakcie oględzin fluorescencji wzbudzonej w UV. Usunięto werniks o żółtawej fluorescencji z werniksu o zielonkawej fluorescencji. Cel osiągnięto łącząc metodę laserową i chemiczną oraz kontrolując działania w promieniach UV (Bracco et al., 2001).

Właściwością lasera Er:YAG 2940 nm, która sprawia, że świetnie nadaje się do usuwania materiałów organicznych, jest już wcześniej wspomniana absorpcja przez grupy hydroksylowe O-H. W tym przypadku osłabienie powłoki werniksu w pierwszym kroku pozwalało na łatwiejsze usunięcie mniej polarnymi rozpuszczalnikami w drugim kroku. W brytyjskiem eksperymencie, przeprowadzonym przez konserwatorkę z Tate, przed naświetlaniem laserem powierzchnię oczyszczono śliną syntetyczną, przemywając to miejsce wodą demineralizowaną. Po dokładnym wyschnięciu użyto lasera (**Ryc. I-22**). Testy przeprowadzono na trzydziestoletniej próbce modelowej pokrytej werniksem „Best White Varnish" oraz na dziewiętnastowiecznym obrazie olejnym na płótnie pokrytym werniksem, który uległ naturalnym procesom starzenia. Zabieg kontrolowano obserwując postępy w promieniach UV, badając zmiany barw kolorymetrem oraz oceniając przebieg prac pod mikroskopem (Dino-Lite, Keyance VHX 6000). Zastosowano laser Fotona XS Dynamis Er:YAG 2940 nm używając plamki o wielkości 4 mm, fluencji 0,6–1,3 J/cm^2 oraz częstotliwość 5 Hz (Hellen, 2020).



Ryc. I-22. *Oczyszczanie obrazu olejnego na płótnie laserem Er:YAG (lewy), panel sterowania lasera Fotona XS Dynamis Er:YAG 2940 nm. Źródło: Hellen, 2020.*

Wenecki obraz Tintoretta „San Marziale in Gloria", pochodzący z kościoła, któremu patronuje ten właśnie święty, został poddany zabiegom konserwatorskim, podczas których zastosowano metodę laserowego oczyszczania połączoną z metodą rozpuszczalnikową. Jak większość płócien tego malarza jest to obraz o dość dużym formacie (376x181 cm). Obraz powstał w połowie XVI w. i w późniejszym czasie był

konserwowany nie mniej niż trzy razy. Ostatnie prace konserwatorskie, które poprzedziły opisywaną interwencję z 2017-2018 roku, miały miejsce w 1959 r. i wykonał je znany włoski konserwator Mauro Pellicioli. Z uwagi na szersze obszary zniszczeń i przetarć postanowił on pokryć obraz werniksem pigmentowanym o złotawym odcieniu w rodzaju dobrze znanego „tonu galeryjnego". Prace rozpoczęte w 2017 roku miały na celu usunięcie pociemniałego werniksu barwionego, ale z zastrzeżeniem, że nie mogą zostać naruszone wciąż obecne w warstwie malarskiej wrażliwe oryginalne laserunki. Zdecydowano się na oczyszczanie laserowe przy pomocy lasera Er:YAG (2940 nm), łącząc tę technikę z delikatnym oczyszczaniem chemicznym (**Ryc. I-23**). Stosowano fluencje z zakresu 0,38–0,55 J/cm^2. Metodami monitorowania zabiegu były: obserwacja pod mikroskopem przekrojów stratygraficznych pobranych z obiektu na różnych etapach czyszczenia, obserwacja fluorescencji wzbudzonej w UV, mikroprofilometria 3D, RTI (reflectance transformation imaging – obrazowanie z przekształceniem odbicia), ESEM/EDX, mikrospektroskopia FTIR. Dodatkowo po ukończeniu prac zwrócono uwagę na dość krótki czas realizacji zadania (Brunetto et. al., 2020).



Ryc. I-23. *Obraz Tintoretta „San Marziale in Gloria" przed (lewy) i po (prawy) oczyszczaniu. Źródło: Brunetto et al., 2020.*

Obiekty złocone

Bardzo ciekawy przykład zastosowania lasera Er:YAG do usuwania ingerencji wykonanych z materiałów nieszlachetnych (i w związku z tym nietrwałych) zaprezentowali konserwatorzy z National Knole Conservation Studio w Wielkiej Brytanii. Bardzo częstym problemem, szczególnie w przypadku ram, jest usuwanie starych napraw wykonanych farbami typu „brąza", których usunięcie chemiczne wiąże się z użyciem środków chemicznych, które również naruszają złocenie wykonane na mikstionie. Złoto wysokiej próby nie koroduje, natomiast brąza ze względu na obecność w niej różnych szybciej korodujących metali np. miedzi, ulega korozji i uwidacznia się na obiekcie poprzez zmianę barwy. Laserem jaki wykorzystano w tych pracach był laser Er:YAG Fotona Dualis XS o długości fali 2940 nm, mocy 20W, stosując fluencję z zakresu 0,5-1 J/cm^2 oraz wspomagając czyszczenie laserowe poprzez zwilżanie powierzchni rozpuszczalnikami – **Ryc. I-24** (Alabone et. al., 2020).



Ryc. I-24. *Rama poddana zabiegom oczyszczania laserowego w celu usunięciu farby typu „brąza", po lewej rama przed pracami konserwatorskimi, po prawej rama po zakończeniu etapu oczyszczania z użyciem lasera Er:YAG Fotona Dualis XS o długości fali 2940 nm. Źródło: Alabone et al., 2020.*

W tym samym roku ukazał się również inny artykuł poświęcony oczyszczaniu złoconych ram przemalowanych metaliczną farbą typu brąza. Autorzy na przykładzie złoconej ramy z przełomu XIX i XX wieku przyglądali się zależności efektów ablacji od głównych parametrów wiązki dla lasera Er:YAG 2940 nm (prod. Lynton Lasers Ltd) oraz

rodzaju substancji, jaką zwilżana jest powierzchnia przed czyszczeniem. Przy suchej powierzchni potrzeba wiele impulsów o fluencji 0,8–1,3 J/cm^2, aby odsłonić złoto, ale mogą wystąpić uszkodzenia. Wprowadzenie cienkiej warstwy wody demineralizowanej spowalniało usuwanie nawarstwień przy tych samych parametrach, a efekt był dość nierównomierny. Podobne, chociaż nieco lepsze wyniki uzyskano w przypadku zwilżenia alkoholem izopropylowym, który również nieznacznie rozpuszczał przemalowanie, ale nie na tyle, aby móc je również doczyścić rozpuszczalnikiem po naświetlaniu laserem. Najlepsze efekty usuwania przemalowań z brązy osiągnięto poprzez aplikację cienkiej warstwy acetonu przed użyciem lasera. Fluencja wiązki wynosiła wówczas 0,8 J/cm^2, przy około 20 impulsach na każde miejsce na czyszczonej powierzchni (czas trwania impulsu 80 μs; częstotliwość 1 Hz) (Boonrat et al., 2020).

Częstym problemem w codziennej pracy przy konserwacji obiektów złoconych jest usuwanie wtórnych złoceń wykonanych na mikstionie olejnym ze złota oryginalnego w tej samej technice. Z reguły używa się w takich przypadkach środków chemicznych, - rozpuszczalników i żeli czyszczących. Jednakże dobrane w ten sposób środki do usunięcia warstwy wtórnej najczęściej częściowo rozpuszczają również warstwy oryginalne. Grupa francuskich badaczy opisała rozwiązanie tego problemu przy pomocy lasera Er:YAG 2940 nm LightBrush2 500 mJ (prod. El.-En. Spa), którego pracę na bieżąco monitorowało urządzenie OCT. Prace konserwatorskie prowadzono przy szesnastowiecznym kufrze z zamku Pau we Francji. Na obiekcie znajdowały się dwa rodzaje złoceń oryginalnych: na pulment i na mikstion (na detalach z kości słoniowej), natomiast warstwa wtórna przykrywająca obydwie wymienione, była wykonana tylko w technice olejnej, czyli na mikstion. Właśnie złocenie wykonane na fragmentach z kości słoniowej stanowiło największe wyzwanie, ponieważ w obydwu fazach chronologicznych posłużono się techniką złoceń olejnych na mikstion. Pierwsze próby doboru parametrów wykonano na sztucznie starzonych próbkach, których układ warstw odpowiadał złoceniom olejnym na kufrze. Testy zestawów parametrów lasera porównano również z oczyszczaniem mechanicznym skalpelem, które wypadło znacznie gorzej od metody bezkontaktowej. Zabieg usuwania wtórnych złoceń z kolumn pozwolił wyeksponować warstwę pierwotną.Nie był on jednak wolny od wad, ponieważ folia złota oczyszczona laserem mimo równomiernego usunięcia nawarstwień, straciła połysk i częściowo kolor (**Ryc. I-25**) (Courtier et al., 2024).



Ryc. I-25. *Od lewej: konserwator oczyszczający element złocony skrzyni; laser Er:YAG 2940 nm LightBrush2 500 mJ (prod. El.-En. Spa); element złocony skrzyni w trakcie monitorowania zabiegu oczyszczania tomografem OCT. Źródło: Courtier et al., 2024.*

I.2.3.3. Lasery światłowodowe (włóknowe)

Jedna z wcześniejszych wzmianek badawczych dotycząca laserów światłowodowych w konserwacji obiektów dziedzictwa dotyczyła lasera produkcji brytyjskiej firmy SPI Lasers, model G3, o mocy 20 W. Autorzy, którzy zaprezentowali swoje spostrzeżenia na konferencji LACONA VIII w Rumunii w 2009 roku podkreślali zagrożenie dużym miejscowym wzrostem temperatury jakie odnotowali podczas swoich testów. Wiązka o bardzo dużej częstotliwości przy kontakcie z powierzchnią ogrzewa ją miejscowo do bardzo wysokich temperatur, co może prowadzić do zniszczeń. Już wtedy proponowali podniesienie prędkości skanowania, która zmniejszała nakładanie się na siebie plamek. (Hildenhagen&Dickman, 2011).

Malarstwo ścienne

W toku realizacji już wspomnianego w tym rozdziale niemieckiego projektu PROCON TT49 do oczyszczania malowideł ściennych grobowca Neferhotepa w egipskich Tebach zaangażowano dwa lasery – Q-switch Nd:YAG 1064 nm oraz laser światłowodowy. Lepsze rezultaty osiągnięto właśnie tym drugim, który okazał się być również bezpieczniejszy dla zabytku. W fazie doboru parametrów już w samym grobowcu wykonano serię testów dokładnie dokumentując przed i po czyszczeniu każde z miejsc. Jako techniki pomagające w ocenie rezultatu wykorzystano: obserwacje mikroskopową, mikroskopię SEM, spektroskopie FTIR oraz XRF, a także analizy mikrochemiczne. Wyniki oczyszczania zarówno partii niepolichromowanych, jak i polichromowanych były zadawalające, jednakże najlepsze efekty uzyskano na jasnych partiach, gdzie

zadziałał mechanizm „samohamujący” lasera, a kontrast pomiędzy brudem a podłożem oryginalnym był największy (Graue et. al., 2011).

Jedną z pierwszych publikacji opisującej badania z użyciem lasera światłowodowego 1064 nm (model INFINITIO 50 W, prod. El.En. SpA) o dużej częstotliwości powtarzania pulsów ze skanowaniem wiązki był artykuł zespołu badawczego z włoskiego Sesto Fiorentino. Opisano w nim przeprowadzone badania nad usuwanie graffiti z marmuru kararyjskiego. Przebadano czerwony i czarny sprej oraz markery permanentne w tych samych kolorach. Pod uwagę brano efektywność usuwania pigmentu (farby) oraz stan podłoża marmurowego po naświetlaniu laserem. Do monitorowania tych zabiegów wykorzystano mikroskopię optyczną, kolorymetrię, FTIR, spektroskopię Ramana, mikroskopie SEM oraz termowizję. Najlepsze wyniki uzyskano dla czarnej farby w spreju i markera. W przypadku czarnej farby w spreju zastosowano częstotliwość 50 kHz, impulsy o energii 0,5 mJ i fluencję o wartości 5,26 J/cm^2, a zmierzona temperatura powierzchni wynosiła ok. 107°C. Natomiast dla czarnego markera były to parametry: częstotliwość 200 kHz, energia impulsu 0,25 mJ, fluencja 2,63 J/cm^2. Temperatura w naświetlanym miejscu w drugim przypadku wynosiła ok. 344°C. Nie rekomendowano metody laserowej do oczyszczania, jedynie jako wstępny zabieg przed użyciem środków chemicznych (Suzuki et al., 2023).

Interesującym zastosowaniem lasera było oczyszczenie malowideł naskalnych w Hueco Tanks – stanowisku archeologicznym w Hueco Tanks State Park and Historic Site, w pobliżu El Paso w Teksasie (USA). Dla Jornada Mogollon, jednego z rdzennych ludów Ameryki Północnej, jest to święte miejsce, a malowideł nie można bezpośrednio dotykać. Dlatego też bezkontaktowa metoda laserowa tak dobrze wpisywała się w ten projekt. Problemem konserwatorskim w przypadku tego obiektu, było usunięcie graffiti, którymi dewastowano to unikatowe miejsce, które powstało ok. 1800 do 550 lat temu. Zaostrzone reguły w Hueco Tanks były również powodem, dla których niedozwolone było pobieranie jakichkolwiek próbek z obiektu, w grę wchodziły tylko metody całkowicie nieniszczące. Dominującym oryginalnym pigmentem była czerwień żelazowa, natomiast graffiti wykonano farbami nitrocelulozowymi i alkidowymi. Pierwsze testy wykonano na próbkach modelowych, optymalna fluencja wahała się między 0,5-3,7 J/cm^2 (czas trwania impulsu 100 ns). Ostateczną realizację projektu można podzielić na dwie fazy: pierwszą, w której stosowano lasery EOS 1000 LQS i EOS 1000 SFR (El. En. Spa) oraz drugą, gdzie wykorzystywano laser GC-1 (czas impulsu w zakresie 10-500 ns), który był wielokrotnie wydajniejszy (Dajnowski et al., 2024).

W maju 2025 roku, na zlecenie Instytutu Polonika polscy konserwatorzy przeprowadzili w Wilnie konserwację i restaurację polichromii plafonów znajdujących się w dwóch zakrystiach kościoła śś. Piotra i Pawła na Antokolu w Wilnie[5]. Zespołem kierowała dr Katarzyna Górecka-Ruszel. Malowidła były pokryte na całej powierzchni grubą, czarną warstwą sadzy i zabrudzeń powierzchniowych. Specyficzną cechą tych malowideł był gips, który wykryto jako składnik arricio, jak i intonaco. Malowidła były również konsolidowane w przeszłości, prawdopodobnie „po formie" i tylko w niektórych partiach, co znacząco przyciemniło polichromie w tych miejscach (szczególnie malachit i cynober). Przed zabiegami konserwatorskimi przeprowadzono szczegółowe badania materiałoznawcze, które kontynuowano na każdym etapie konserwacji, monitorując bezpieczeństwo zabiegów. Były to analizy przekrojów stratygraficznych, spektroskopia Ramana, spektroskopia FTIR oraz analiza SEM-EDS (Jeżewska, 2020, 2025a, 2025b, Zadrożna, 2020; Żurek, 2025). Wykonano próby oczyszczania chemicznego, które były nieefektywne i niesatysfakcjonujące. Zdecydowano się zastosować metodę oczyszczania laserowego przy pomocy lasera światłowodowego Narran ROD 200 o długości fali 1064 nm. Parametry wiązki laserowej wynosiły: moc 50 W, częstotliwość 25 kHz, energia impulsu 1,5 mJ, czas trwania impulsu 60 ns, szacunkowa fluencja ok. 0,5 J/cm^2 (Faron, 2025).

Złocona rzeźba z brązu

Złocony pomnik Alexandra Hamiltona autorstwa Johna Angela został odsłonięty w 1952 r. w Lincoln Park w Chicago (USA). Od tego momentu przeszedł prace konserwatorskie na początku lat osiemdziesiątych XX wieku. Prawdopodobnie na skutek błędu technologicznego powierzchnia złocona tego monumentu z brązu zaczęła się przedwcześnie łuszczyć już dziesięć lat później, by w 2015 roku prezentować już tylko dwadzieścia procent złoceń wykonanych podczas renowacji w 1983 r. Bardzo zły stan zachowania prezentowała również powierzchnia brązu znajdująca się pod warstwą złota – widoczne były liczne zielone i czarne produkty korozji. Dodatkowo pozostałości cynkowego podkładu pod złocenia wymagały dokładnego usunięcia, aby wszystkie wyżej wymienione problemy nie powracały. Mechaniczne i tzw. strumieniowo-ścierne metody oczyszczania zostały uznane za zbyt agresywne dla brązu, dlatego do programu

[5] https://polonika.pl/co-nowego-/prace-konserwatorskie-w-kosciele-sw-piotra-i-pawla-na-antokolu-w-wilnie [dostęp: 19.05.2026]

prac konserwatorskich włączono oczyszczanie laserowe. Użyto impulsowego lasera amerykańskiej firmy G.C. Laser Systems o długości fali 1064 nm. Dzięki tej technologii usunięto stare warstwy złota, podkładu i produktów korozji bez zniszczeń powierzchni brązu. Dokładność usunięcia produktów korozji chlorkowej sprawdzono badaniami takimi jak spektroskopie XRF, Raman, FTIR oraz mikroskopia 3D. Dokładne oczyszczenie brązu z produktów korozji było jednym z warunków jego stabilności w przyszłości (Dajnowski&Dajnowski, 2017).

I.2.4. Porównanie efektywności i bezpieczeństwa oczyszczania laserowego obiektów dziedzictwa z konwencjonalnymi metodami konserwatorskimi

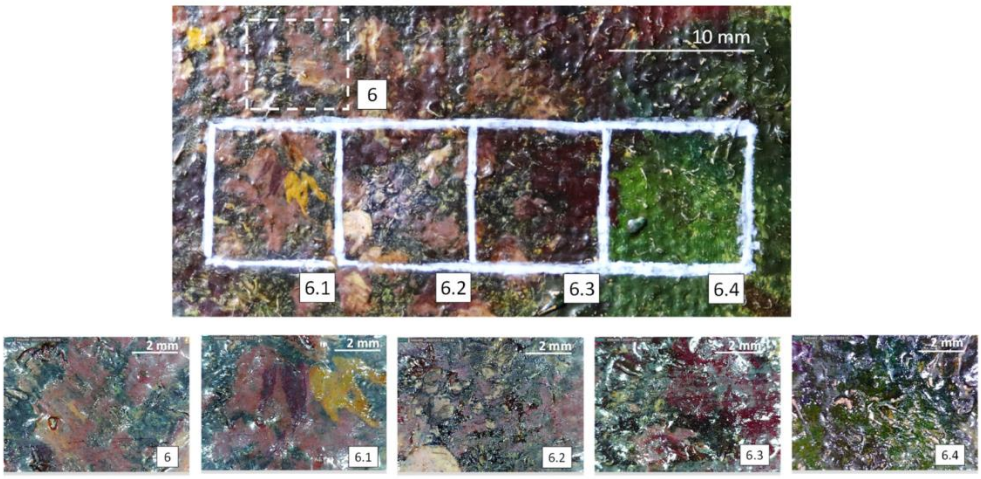
Początkowo sceptyczne nastawienie do stosowania techniki laserowej w konserwacji zabytków było związane przede wszystkim z niską wydajnością niewspółmierną do kosztów urządzeń i ich serwisu. Ponadto należy wziąć pod uwagę, że małe rozpoznanie wpływu lasera na materię zabytkową również przyczyniło się do bardzo ostrożnego wprowadzania go jako metody oczyszczania w praktyce konserwatorskiej (Siano, 2012). Jednakże kiedy zaczęto systematycznie zestawiać ablację laserową z klasycznymi sposobami pracy znanymi w konserwacji zabytków, porównanie nie zawsze wypadało na korzyść tych ostatnich.

Już na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. przeprowadzano z użyciem techniki laserowej eksperymenty na obiektach wymagających szczególnej ochrony konserwatorskiej. Jednym z przykładów takich działań były prace przy fasadzie katedry Notre-Dame w Paryżu. Nie doprowadziło to do szerszego wdrożenia metody laserowej we Francji, ale osiągnięto obiecujące rezultaty oraz skonfrontowano ją z oczyszczaniem z wykorzystaniem mikropiaskarki oraz okładami z pulpy celulozowej nasączonej węglanem amonu. To jeden z pierwszych artykułów porównujący oczyszczanie laserem z metodą mechaniczną i chemiczną. Pomimo tego, że na czyszczonych powierzchniach nie było polichromii, obserwacje zebrane w tym tekście są dość uniwersalne.Wykorzystano laser Nd:YAG Q-Switched Artlight NL 102 firmy B.M. Industries. Testy oceniono okiem nieuzbrojonym, kolorymetrycznie, za pomocą analizy petrograficznej próbek oraz techniki SEM-EDS. Żadna z metod nie została zupełnie wykluczona, tak samo każda z nich miała wyraźne wady. Mikropiaskowanie doprowadziło do równomiernego efektu oczyszczanie, jednakże naruszało naturalną powierzchnię gipsową, która pokrywa kamień. Takie zniszczenia prowadzą do dalszej

erozji w miejscu uszkodzonym. Kompresy nasączone węglanem amonu wywoływały powstawanie plam, a stopień oczyszczenia był bardzo nierówny. Co prawda powierzchnia była niedoczyszczona, co pod pewnymi względami jest korzystne, ale jej estetyka pozostawiała wiele do życzenia. Natomiast laser świetnie poradził sobie z tym zadaniem, jednak widoczne było lekkie zażółcenie kamienia, którego mechanizm powstawania był wówczas nieznany. Zastanawiano się nad połączeniem metody kompresów i laserowej (Vergès-Belmin, 1997).

Na szóstej edycji przywoływanej już wielokrotnie w tej pracy konferencji LACONA zespół badaczy ze Szwecji pokazał wyniki porównania mechanicznych metod oczyszczania skorodowanej stali z laserowymi (Koh et. al., 2007). Porównano ze sobą metody mikropiaskowania szkłem i korundem oraz oczyszczanie mechanicznie szczotką stalową. Do tego sprawdzono trzy typy laserów: Nd:YAG 1054 nm i 532 nm (oba na mokro i sucho) oraz laser TEA CO_2 10 600 nm. Najgorzej oceniono metodę mechaniczną oczyszczania szczotką stalową. Natomiast za najskuteczniejsze uznano mikropiaskowanie korundem, w dalszej kolejności pyłem szklanym. Lasery nie sprawdziły się jako metoda konkurencyjna, jednak dobrze oceniono laser Nd:YAG 532 nm w wariancie ze zwilżaniem powierzchni oczyszczanej wodą.

Ciekawy eksperyment został opisany niedawno w czasopiśmie Heritage. Naukowcy z madryckiego Instytutu Chemii Fizycznej Rocasolano oraz Wydziału Konserwacji-Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Barcelonie w ramach wspólnego projektu porównali skuteczność laserowego usuwania werniksu z obrazu na płótnie z metodami chemicznymi (Martinez-Weinbaum, et.al., 2023). Podczas testów wypróbowano m.in. mieszaninę acetonu i ligroiny [1:1], ale usuwanie werniksu było nierównomierne. Sprawdzono również jak w tym zestawieniu uplasuje się oczyszczanie z użyciem nanosekundowego lasera Nd:YAG 213 nm. Efekty były zadawalające – przy fluencji 0,1 J/cm^2 następowało częściowe, nierównomierne ścienienie werniksu, a już przy nieznacznie wyższej 0,14 J/cm^2 jednorodnie usuwano wierzchnią, utlenioną warstwę werniksu. Co najważniejsze przeprowadzone prace były bezpieczne dla warstwy malarskiej (**Ryc. I-26**).



Ryc. I-26. *Testy laserowego usuania werniksu z warstwy malarskiej wykonane nanosekundowym laserem Nd:YAG 213 nm oraz klasycznymi metodami usuwania zabrudzeń i nawarstwień: 6 – przed oczyszczaniem; 6.1 – ciepła woda; 6.2 – mieszanka rozpuszczalników; 6.3 – laser, F=0,1 J/cm^2; 6.4 – laser, F=0,14 J/cm^2. Źródło: Martinez-Wienbaum et al., 2023.*

I.2.5. Dotychczas znane zagrożenia dla materii zabytkowej związane z użyciem promieniowania laserowego – wybrane zagadnienia.

I.2.5.1. Stabilność optyczna pigmentów i barwników pod wpływem promieniowania laserowego.

Na początku pierwszej dekady lat dwutysięcznych odnotowuje się znaczący wzrost publikacji dotyczących zagrożeń związanych z działaniem promieniowania laserowego na pigmenty. Od początku tematem systematycznych badań było poznanie mechanizmów i zasad rządzących zmienianiem się pigmentów pod wpływem promieniowania laserowego. W kolejnym dziesięcioleciu znając już wrażliwość wielu pigmentów, szczególnie tych zawierających ołów i rtęć, ciągle próbowano znaleźć odpowiednią długość fali i czas trwania impulsu, który jak najmniej wpływałby na pigmenty, także na te mniej odporne. Wiedza ta była owocem wielu lat badań różnych zespołów badawczych i miała swój początek w latach dziewięćdziesiątych XX wieku.

Jedna z pierwszych publikacji na temat reakcji wybranych pigmentów stosowanych w malarstwie ściennym na wysoką temperaturę ukazała się w 1991 r. Prześledzono w niej zmiany, które potencjalnie mogłyby zajść w sytuacji pożaru. Badano zachowanie następujących pigmentów: lapis lazuli, cynober, ziemia zielona, żółta ochra, czerwona ochra, biel wapienna, azuryt, malachit. Wyniki dotyczące tego zagadnienia mają przełożenie na sytuacje zachodzące podczas oczyszczania laserowego. W momencie

użycia zbyt wysokiej fluencji materiały są narażone na chwilowy, nagły wzrost temperatury, która nierzadko może osiągać nawet kilkaset stopni. Informacje na temat opisanych pigmentów i zachodzących w nich pod wpływem ciepła reakcji zebrano w tabeli (**Tab. I-2**) (Rickerby, 1991). O wrażliwości na wysoką temperaturę takich pigmentów jak ochra (czerwienienie – przekształcenie w hematyt), azuryt i malachit (czernienie, powstawanie tenorytu), biel ołowiowa (ciemnienie, tworzenie się tlenku ołowiu), a także o fotodegradacji indyga i czerwonej laki (blaknięcie), realgaru (żółknięcie, przejście w pararealgar), cynober (ciemnienie), żółcień chromowa (ciemnienie) wspomina również całkiem niedawno Austin Nevin w krótkim haśle na temat zmian pigmentów w „Encyklopedii Nauk Archeologicznych" (Nevin, 2018).

Tab. I-2. Zmiany zachodzące pod wpływem bardzo wysokiej temperatury dla wybranych pigmentów używanych w technice fresku mokrego i suchego. Opracowano za: Rickerby, 1991.

Nazwa pigmentu	**Zmiany zachodzące pod wpływem temperatury**		
	1°	**2°**	**3°**
Lapis lazuli	Przy temp. 300-400°C: pierwsze zmiany kolorystyczne – zmiana barwy na zielonkawofioletową do ciemnofioletowej	Powyżej 500°C: zmniejszenie intensywności koloru, połączone ze stopniowym szarzeniem	Od 700°C: zachodzi reakcja zeszklenia (reakcja tlenków i krzemionki)
Cynober	Do 200-350°C: pojawienie się fioletowo niebieskiej barwy (w wyniku zmiany formy krystalicznej)	Powyżej 356°C: gwałtowne ciemnienie do niebieskoszarego koloru.	Od 400°C: rozkład, uwalnia się rtęć (opary) i dwutlenek siarki.
Ziemia zielona	Do 200-300°C: niewielkie zmiany, ale przy osiągnięciu tej temperatury wyraźne ściemnienie	Przy 500-600°C: zmiana barwy w kierunku jasnobrązowej	Powyżej 700°C: ponowna zmiana barwy na jasnozieloną
Ochra żółta	Od 250-300°C: początek dehydratacji i zmiana barwy na czerwoną (hematyt)	400-700°C: w tym zakresie postępuje dalsze ciemnienie	700-900°C: widoczny jest zielonkawy odcień
Czerwień żelazowa (ochra czerwona)	brak zmian	800-1000°C: widoczne rozjaśnienie oraz zmiana barwy na szaropurpurowy	Od ok. 1000°C: przejście w magnetyt
Wapno (spoiwo fresku)	Od ok. 500°C: pojawienie się szarych smug (jest to związane z obecnością zanieczyszczeń tj. węglan magnezu, glinki, krzemionka)	Powyżej 650°C: dochodzi do intensywnego wybielenia i kalcynacji na skutek czego następuje przejście w tlenek wapnia (CaO – wapno gaszone)	Przy 900-1000°C: powierzchnia zaczyna się kurczyć i łuszczyć

Azuryt (we fresku suchym)	Od 300°C: widoczne czernienie (powstanie tenorytu – tlenku miedzi CuO)	brak zmian	brak zmian
Malachit (we fresku suchym)	Od 200°C: lekkie pociemnienie	Od 400°C: czernienie (powstanie tenorytu – tlenku miedzi CuO)	brak zmian

Pierwszym, artykułem, w którym zaprezentowana wyniki badań wpływu lasera na pigmenty była praca L. Sheckede, który przedstawił je także na pierwszej edycji konferencji LACONA w 1995 r. (Sheckede, 1997). Dalej temat podjęty został przez zespół brytyjsko-grecki, badający wpływ lasera o długości fali w zakresie podczerwieni na wybrane pigmenty suche oraz ze spoiwem z oleju lnianego. Przebadano następujące pigmenty: biel ołowiowa, minia, vermilion (cynober syntetyczny), masykot, żółta ochra, siena naturalna, siena palona, malachit, verdigris. Do badań wykorzystano laser Q-Switched Nd:YAG 1064 nm (Spectron, Wielka Brytania), a cały projekt został zainicjowany przez Uniwersytet w Loughborough w związku z pracami konserwatorskimi katedry w Lincoln. Laser podczas testu pracował w systemie Q-Switch, długość trwania jednego impulsu wynosiła 30 ns, częstotliwość 5-10 Hz, a fluencja 0,3-0,5 J/cm^2. Próbki naświetlano, aż do osiągnięcia progu zniszczeń. Obiektem, dla którego poszukiwano bezpiecznej metody oczyszczania był polichromowany, wapienny fryz romański. Badania na próbkach wykazały, że pigmenty ołowiowe są bardzo podatne na zmiany pod wpływem lasera, ale efekt zmian kolorystycznych powierzchni jest odwracalny w niektórych przypadkach jak na przykład pigmenty ołowiowe (biel ołowiowa, minia), chociaż nie dla wszystkich rodzajów (np. masykot). W przypadku bieli ołowiowej już jeden impuls o fluencji 0,3 J/cm^2 spowodował lekkie poszarzenie, które samoczynnie zniknęło po kilku godzinach. W przypadku minii efekt testów laserowych był podobny, chociaż utrzymywał się nieco dłużej. Pigmenty żelazowe uległy pociemnieniu (ochra żółta, sjena naturalna, sjena palona), podobne zmiany zaobserwowano w przypadku malachitu. Progiem zmiany kolorystycznej dla sjeny palonej naświetlanej wiązką lasera Nd:YAG 1064 nm były trzy pulsy o fluencji 0,3 J/cm^2. Pigmentem całkowicie odpornym na działanie promieniowania laserowego okazał się verdigris. Jedną z ciekawych obserwacji była większa odporność na promieniowanie laserowe partii polichromowanych pokrytych z wierzchu np. czarnym nalotem z sadzy, nawet w przypadku tak wrażliwego pigmentu jak vermilion, który jest całkowicie

nieodporny na promieniowanie laserowe. Warstwa vermilionu nie uległa sczernieniu, a tylko lekkiemu pociemnieniu (Pouli&Emmony, 2000).

W ramach wspomnianego już w tej pracy projektu międzynarodowego „Advanced workstation for controlled laser cleaning of artworks" (lata 1999-2001), wykonano także badania podstawowe na próbkach wybranych pigmentów w tradycyjnym spoiwie z tempery jajowej. Wykorzystano laser ekscymerowy firmy Lambda Physik Compex 205, KrF 248 nm, a techniką monitorująca badania na bieżąco był LIBS. Próbki przygotowano na folii Melinex oraz na podłożu drewnianym z warstwą zaprawy. Przygotowano próbki w kilku kombinacjach układu warstw: jedna warstwa pigmentu ze spoiwem lub sama warstwa spoiwa; warstwa pigmentu ze spoiwem pokryta warstwą werniksu lub przemalowania z bieli ołowiowej; warstwa pigmentu ze spoiwem pokryta warstwą przezroczystą, a następnie warstwą werniksu. Przebadano pigmenty i barwniki: biel cynkowa, biel ołowiowa, żółcień neapolitańska, chromian ołowiu, sjena naturalna, cynober, smalta, alizaryna. Ponadto w toku badań przetestowano następujące werniksy i przezroczyste substancje ochronne i powłokotwórcze: werniks damarowy, mastyksowy, ketonowy oraz szelak. Próbki zostały sztucznie postarzone w komorze. Do testów na próbkach z samą warstwą malarską używano fluencji 0,4 J/cm^2 (naruszano powierzchnię warstwy malarskiej) oraz 0,1 J/cm^2 (nie dochodziło do ablacji). Natomiast w przypadku próbek pokrytych werniksem fluencja z jaką wykonywano próby wynosiła 0,4-0,48 J/cm^2 (na powierzchni pozostawała cienka warstwa werniksu) oraz 0,45-0,6 J/cm^2 (całkowite usunięcie). Technikę uznano za bezpieczną dla warstwy malarskiej. Co więcej, promieniowanie podczas usuwania warstwy werniksu jest przez nią w większości pochłaniane (Teule et al., 2003).

Trzeba tu wspomnieć także o wczesnych pracach włoskich konserwatorów i badaczy z 2001 r., podczas których poddano oczyszczaniu laserowemu polichromowany, kamienny herb z wapienia i czerwonego marmuru. Zabiegi z użyciem lasera Nd:YAG 1064 nm powodowały nieodwracalne zmiany partii cynobrowych (zmiana barwy na ciemnoszarą) oraz odwracalne – wykonanych bielą ołowiową (czernienie), dlatego zaniechano użycia lasera w miejscach występowania tych pigmentów (z pewnymi wyjątkami, gdzie po wykonaniu prób nie dochodziło do zniszczeń) (Brunetto, 2004, s.95-99).

Bardzo ważne badanie, które jako pierwsze wykazało jak laser Nd:YAG działa nie tylko na wybrane pigmenty, ale także na spoiwa zrealizowano we Francji. Była to kontynuacja badań prowadzonych przez ten zespół już wcześniej na samych pigmentach

(Chappé et. at., 2003). Do wykonanych doświadczeń użyto lasera Q-Switch Nd:YAG SAGA 220/10, o czasie trwania impulsu 8 ns oraz częstotliwości 10 Hz. Przebadano pigmenty: biel ołowiową, biel cynkową, ochrę brązową, żółcień neapolitańską, vermilion, minię, kraplak, zieleń chromową, malachit, błękit kobaltowy, ultramarynę. Natomiast spośród spoiw wybrano: kazeinę, olej lniany, skrobię. Artykuł nie zawiera wszystkich wyników, tylko prezentuje sposób opracowania danych i ogólny zamysł badaczy. W tekście wyróżniają się cztery główne mechanizmy zmian barwy pigmentów pod wpływem lasera: redukcja (ciemnienie), utlenianie (odbarwienie/ zmiana tonu) przemiana fazowa (gwałtowna zmiana koloru), rozkład (destrukcja pigmentu). Na przykładzie bieli ołowiowej można stwierdzić, że ten pigment jest bardziej odporny w spoiwie niż w postaci suchej dla długości fali 1064 nm. Jednakże progi zniszczeń w tym przypadku są tak niskie, że oczyszczanie laserowe jest bardzo trudne, podobnie dla długości fali 532 nm. Najwyższy wynik progu zniszczeń dla bieli ołowiowej uzyskano dla długości fali 322 nm, dla pigmentu w spoiwie z oleju lnianego (Hildenhagen et.al., 2005).

Podsumowaniem wiedzy do roku 2006 r. w badaniach nad wpływem lasera był artykuł napisany przez zespół portugalsko-brytyjski (Bordalo et. al., 2006). Jeśli chodzi o spoiwa, pod wpływem lasera zachodzą następujące reakcje: tempera jajowa ulega ograniczonemu utlenianiu powierzchniowemu, spoiwa olejne emitują gazy oraz doznają lekkich zmian chemicznych, a akrylowe przy większej energii odbarwiają się i szybciej dochodzi do ich ablacji. Zebrano i podsumowano również informacje na temat zniszczeń pigmentów już wielokrotnie badanych, a także tych rzadziej będących obiektem testów:

- żółcień neapolitańska: największe zniszczenia przy długości fali 355 nm (odbarwienia) (Chappé et al., 2003),
- żółcień chromowa: naświetlany wiązką z zakresu 1064 nm zmienia się nieznacznie, na skutek naświetlania laserem Nd:YAG o długości fali 248 nm czernieje już od fluencji 0,25 J/cm^2, natomiast powyżej 0,375 J/cm^2 następuje jego usunięcie (Sobott et al., 2003),
- błękit kobaltowy: dla promieniowania laserowego z zakresu UV (355 nm, 266 nm) niewielkie odbarwienia mogą pojawić się przy fluencji 0,1 J/cm^2, w zakresie VIS (532 nm), jak i NIR (1064 nm) możliwe są nieznaczne zmiany począwszy od fluencji 0,5 J/cm^2(Chappé et al., 2003),

- smalta: dość odporny na promieniowanie laserowe w zakresie UV, VIS i NIR (Sobott et al., 2003),
- żółta ochra: pod wpływem wiązki lasera z zakresu UV lekka zmiana w kierunku czerwonej ochry (Athanassiou et. al., 2000), lekka zmiana kolorystyczna w przypadku promieniowania z zakresu 1064 nm (Sansonetti&Realini, 2000)
- sjena naturalna: , lekka zmiana kolorystyczna w przypadku promieniowania z zakresu 1064 nm (Sansonetti&Realini, 2000),
- ochra brązowa:określana jako niestabilna pod wpływem naświetlania laserem o promieniowaniu z zakresu UV, ale istnieje możliwość dobrania parametrów dla laserów o długości fali 532 nm i 1064 nm (Chappé et. al., 2003),
- ochra czerwona: zmienia odcień pod wpływem promieniowania lasera UV (Sansonetti&Realini, 2000),
- ziemia zielona: na promieniowanie laserowe reaguje dopiero przy bardzo wysokiej fluencji 81,9 J/cm^2 w przypadku lasera Nd:YAG 1064 nm oraz 532 nm (Sobott et. al.., 2003)),
- malachit: czernieje pod wpływem promieniowania laserowego w zakresie 1064 nm, w spoiwie (każdym) przy fluencji ok. 1 J/cm^2 (Sobott et. al.., 2003),
- verdigris: odporny,
- azuryt: podobna reakcja na promieniowanie o długości fali 1064 nm jak w przypadku malachitu, ale w spoiwach, szczególnie wapiennym wykazuje większą odporność (Sobott et. al., 2003),
- zieleń chromowa: zmiany kolorystyczny widoczne są już przy fluencji dla lasera Nd:YAG: 0,17 J/cm^2 dla λ=1064 nm, ~0,1 J/cm^2 dla λ= 532 nm, 355 nm, 266 nm (Chappé et. al., 2003),
- biel cynkowa:po naświetlaniu laserem Nd:YAG Q-Switch 1064 nm (Quanta System Palladio) przy fluencji 0,6 J/cm^2 zaobserwowano szarzenie i lekkie brunatnienie (Schnell et. al., 2005),
- biel tytanowa: naświetlanie laserem Nd:YAG Q-Switch 1064 nm (Quanta System Palladio): przy fluencji 0,6 J/cm^2 zaobserwowano szarzenie o niebieskim odcieniu (Schnell et. al., 2005),
- biały gips: stabilny, ale progiem zmian jest fluencja 3 J/cm^2 (w przypadku lasera o długości fali 1064 nm) (Sansonetti&Realini, 2000)),

- czerń kostna: dla lasera Nd:YAG 1064 nm przy fluencjach w przedziale 0,1-1 J/cm^2 nie zaobserwowano zmian (Sansonetti&Realini, 2000),
- cynober: niestabilny pigment, który jako jeden z niewielu ulega przemianie na poziomie budowy krystalicznej, co jest potwierdzeniem wcześniejszych badań (Pouli et al., 2000),
- ultramaryna: jest dość stabilnym pigmentem, dla lasera Nd:YAG 1064 nm próg zniszczeń wynosi 0,75 J/cm^2, niewielkie zmiany w przypadku promieniowani laserowego z zakresu UV (Chappé et. al., 2003),
- kraplak: bielenie we wszystkich harmonicznych lasera Nd:YAG od IR do UV (Castillejo et. al., 2003),
- kurkumina (dla lasera ekcymerowego KrF 248 nm stabilny do fluencji o wartości 0,4 J/cm^2 (Castillejo et. al., 2003).

Podsumowaniem szerokich badań na temat zastosowania lasera w konserwacji dzieł sztuki malarstwa był rozdział napisany przez zespół badawczy z instytutu FORTH w Heraklionie (Aqcuaviva et al., 2009). Zamieszczono tam obserwacje na temat cynobru (czernienie na skutek zmiany struktury krystalicznej), pigmentów ziemnych takich jak np. ochra (ciemnienie na skutek utraty wody hydratacyjnej) oraz barwników organicznych (podkreślono ich dużą wrażliwość na światło). Jeśli chodzi o działanie lasera podzielili oni największe zagrożenia dla pigmentów na dwie grupy: fototermiczne oraz fotochemiczne. Zniszczenia wywołane wysoką temperaturą podczas oczyszczania laserowego głównie przejawiają się w zmianie barwy na skutek wysokiej temperatury. Natomiast zmiany chemiczne jakie wywołuje laser polegają na przekształceniu związków chemicznych budujących dany pigment w skutek np. utleniania lub redukcji oraz zmian struktury krystalicznej. Wykazano, że najbardziej bezpiecznym laserem w oczyszczaniu zabytkowych obiektów malarstwa jest laser ekscymerowy KrF 248 nm. Dostrzeżono też duży potencjał w zastosowaniu impulsów o czasach trwania rzędu femtosekund. Ciekawym wnioskiem płynącym z tych badań jest również sposób na oczyszczanie powierzchni zawierających cynober – zostawienie cienkiej warstwy werniksu ochroni ten pigment przed czernieniem (Bounos et. al., 2007). W podobnym czasie zespół badawczy z południowych Włoch również zbadał wpływ lasera ekscymerowego KrF 248 nm (nanosekundowy) na wybrane pigmenty żółte: żółta ochra, sjena naturalna, żółcień cynowo-ołowiowa ciemna oraz żółcień cynowo-ołowiowa jasna. Największym zmianom uległa ochra ($\Delta E \sim 2$-1), kolejno sjena naturalna, a najmniej wyróżniające się zmiany

zaobserwowano w obydwu odcieniach żółcieni cynowo-ołowiowej (Aqcuaviva et al., 2009).

Hiszpańsko-grecki zespół na konferencji LACONA VIII w 2009 r. zaprezentował wyniki badań na próbkach tempery żółtkowej, do których wytypowano dwa pigmenty: vermilion oraz chromian ołowiu (żółcień chromowa II). Do oceny wykorzystano kolorymetrię, spektrofluorymetrię i spektroskopię ramanowską z transformatą Fouriera. Ustalono, że najbezpieczniejszą dla cynobru (vermilionu) w tego rodzaju spoiwie jest laser o długości fali 213 nm (Oujja et al., 2010; Oujja et. al., 2011). W 2010 r. poszerzono te badania dodając do nich wnioski i obserwacje na temat bieli cynkowej, która okazała się być najbardziej odpornym pigmentem, zarówno w kontakcie z wiązką o długości fali 213 nm, jak i 1064 nm. Dla lasera działającego w UV zbadano dwa czasy trwania impulsu – 150 ps i 15 ns, natomiast w IR sprawdzono tylko ultrakrótkie impulsy 150 ps. Chromian ołowiu ulegał niewielkim, ale istotnym zmianom we wszystkich pomiarach. Należy tu jednak wspomnieć, że impulsy lasera operującego w ultrafiolecie wpływają bardzo niekorzystnie na spoiwo żółtkowe prowadząc do jego degradacji. Najbardziej narażone na te zniszczenia jest spoiwo pozbawione pigmentów, ponieważ w obecności np. bieli cynkowej, to pigment pochłania promieniowanie (Oujja et. al. 2010).

Ci sami autorzy w 2013 r. opublikowali artykuł, który pogłębił prowadzone wcześniej badania. Tym razem poza vermilionem oraz chromianem ołowiu zbadano jeszcze malachit. Do doświadczeń posłużono się laserami: nanosekundowym laserem Nd:YAG 1064 nm i 213 nm, o czasie trwania impulsu 15 ns; pikosekundowym laserem Nd:YAG 1064 nm i 213 nm, o czasie trwania impulsu 150 ps; femtosekundowym XeCl ekscymerowym laserem 248 nm, o czasie trwania impulsu 500 fs. Za najbardziej niekorzystne i sprzyjające degradacji uznano impulsy nanosekundowe (czyli najdłuższe z badanych) laserów działających w spektrum podczerwieni. Wówczas zachodzą takie niepożądane reakcje jak zmiana fazy krystalicznej vermilionu z czerwonej α-HgS do czarnej β-HgS, w przypadku chromianu ołowiu zachodzi reakcja redukcji, powstaje tlenek chromu (III), co wprowadza kolor zielonkawy. Malachit zmienił barwę w kierunku czerwonawej, a zjawisko to zaszło w przypadku każdego z laserów, gdzie za każdym razem zaszła reakcja redukcji do kuprytu i tlenku miedzi. Warto dodać, że wnioskiem była również uwaga, że najbardziej minimalizowało te zmiany zastosowanie lasera działającego w zakresie ultrafioletu i o bardzo krótkich czasach trwania impulsu (Oujja et al., 2013).

Na konferencji MATCONS 2011 w Craiovej (Rumunia) zespół portugalsko-brytyjski zaprezentował nowe wyniki dotyczące wpływu lasera ekscymerowego KrF 248 nm na wybrane pigmenty stosowane w XIX-wiecznym malarstwie. Przebadano nie tylko osiem czystych pigmentów w oleju lnianym, ale także szesnaście mieszanin pigmentów. I właśnie ten aspekt był bardzo unikatowy w świetle dotychczasowych badań jakie wykonano w tej dziedzinie, ponieważ wykazano, że nie da się przewidzieć odporności mieszanin znając progi zniszczeń i ablacji poszczególnych jej składników. Ponadto zniszczenia nie były tylko fotochemiczne, jakich można by było spodziewać się jako następstwa użycia promieniowania z zakresu UV, ale także fototermicze – bardziej towarzyszące spektrum IR. Tak jak wykazały już wcześniejsze badania, biel ołowiowa i vermilion to pigmenty o najniższym progu przebarwień (odpowiednio F~0,05 J/cm^2 i F=0,03 J/cm^2) i progu ablacji (odpowiednio F~0,18-0,2 J/cm^2 i F~0,18-0,2 J/cm^2). Wyniki jakie uzyskano dla poszczególnych pigmentów zebrano w tabeli (**Tab. I-3**). Wyniki dla mieszanin pigmentów można podzielić na trzy rodzaje, w których wykazywały odporność na promieniowanie laserowe z zakresu UV: wyższą (np. biel ołowiowa + vermilion) lub niższą (czerń kostna + kraplak) od poszczególnych pigmentów w mieszaninie (np. biel ołowiowa + czerń kostna, gdzie odporność jest zbliżona, ale wyższa od bieli ołowiowej, a niższa od czerni kostnej; żółcień chromowa + cynober; cynober + czerń kostna) lub zbliżoną (np. biel ołowiowa + błękit pruski) (Bordalo et. al., 2011; Bordalo et al., 2012).

Tab. I-3. Odporność wybranych pigmentów w spoiwie olejnym na promieniowanie laserowe z zakresu UV (laser ekscymerowy KrF 248 nm). Opracowano za: Bordalo et al., 2012.

Lp	**Pigment**	**Próg przebarwienia [F_p=J/cm^2]**	**ΔE (zmiana kolorystyczna)**	**Próg ablacji [F_a=J/cm^2]**	**Inne**
1	**Biel ołowiowa**	0,05	Do 30 (po naświetleniu); spadek do 13 po dwóch tygodniach	0,18-0,2	Brak widocznych zmian fizycznych
2	**Żółta ochra**	wysoki	~1-2	~0,26-0,29	Wzrost chropowatości powierzchni
3	**Żółcień chromowa**	średni	~5	~0,26-0,29	-
4	**Zieleń viridian**	wysoki 0,15 [3 pulsy]	1,7 [przy F_p=0,15 J/cm^2]	>0,4	Bardzo odporny pigment
5	**Vermilion**	0,03	17,8 [przy F=0,36 J/cm^2]	0,18-0,2	Bardzo niestabilny, zmiana koloru z

					czerwonego na czarnoszary.
6	**Kraplak**	0,28	2,1-2,6	>0,4	-
7	**Błękit pruski**	~0,08	1,9-8,4	~	Dość wrażliwy pigment, który w zależności od fluencji zmienia kolor na różne odcienie błękitu aż po szarości.
8	**Czerń kostna**	>0,4	0,2-3,2	>0,4	Bardzo odporny pigment

Analizę wpływu lasera LQS Nd:YAG 1064 nm na trzy wcześniej nie testowane współczesne pigmenty zaprezentował zespół florenckich badaczy na włoskiej konferencji Fotonica w 2016 r. Przebadano żółcień kadmową, litopon oraz zieleń chromową w formie suchych pigmentów oraz w mieszaninie z olejem lnianym, nakładanych na szkiełka podstawowe oraz na gruntowane płótno lniane. Tak przygotowany materiał badawczy starzono naturalnie w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Próbki naświetlano dawką promieniowania o fluencji poniżej progu ablacji. Metodami diagnostycznymi były analiza spektroskopowa, kolorymetria (parametry L*, a*, b*, ΔE) oraz obserwacja zmian morfologicznych pod mikroskopem. Litopon i zieleń chromowa w spoiwie olejnym nie wykazują zniszczeń w wyniku kontaktu z promieniowaniem laserowym w takich dawkach, natomiast żółcień kadmowa w połączeniu z olejem lnianym uległa zmianom barwnym (Ciofini&Siano, 2016). Dlatego w kolejnych latach kontynuowano badania nad wpływem promieniowania laserowego na żółcień kadmową. Testy wykonano na próbkach, które podzielono na siedem kategorii: suchy pigment mieszany ręcznie z gotowanym olejem lnianym wraz z dodatkami kobaltowymi przyspieszającymi schnięcie, suchy pigment mieszany ultradźwiękowo (sonikacja) z gotowanym olejem lnianym wraz z dodatkami kobaltowymi przyspieszającymi schnięcie, suchy pigment mieszany ręcznie z olejem lnianym tłoczonym na zimno, suchy pigment mieszany ultradźwiękowo z olejem lnianym tłoczonym na zimno, suchy pigment mieszany ręcznie z polialkoholem winylu, suchy pigment mieszany ultradźwiękowo z polialkoholem winylu i komercyjnie dostępne farby: cadmium yellow deep Maimeri Classic, cadmium yellow light Maimeri Classic. Źródłem wiązki laserowej był laser Nd:YAG 1064 nm, o długości trwania impulsu 120 ns. Badano zmiany warstwy malarskiej powstające pod wpływem wiązki laserowej o fluencji poniżej progu ablacji, często niewidoczne gołym okiem, oraz skutki działania najniższej możliwej fluencji powodującej ablację. Po raz kolejny wykazano, że spoiwo wykazuje właściwości ochronne dla pigmentu, szczególnie

w przypadku polialkoholu winylu, który we wcześniejszych pracach o tej tematyce raczej nie był badany (Ciofini et al., 2018).

W ostatnich latach badania na temat zniszczeń pigmentów pod wpływem promieniowania laserowego zostały przeprowadzone we włosko-hiszpańskiej kooperacji. Głównym ich celem była ocena wpływu promieniowania czwartej (266 nm) i piątej (213 nm) harmonicznej lasera Q-Switched Nd:YAG (długość trwania impulsu 15 ns) oraz działającego w paśmie podczerwieni (2940 nm) lasera Er:YAG (długość trwania impulsu 160 μs) na warstwę malarską w technice olejnej. Podczas laserowego usuwania nawarstwień może dojść do reakcji warstwy oryginalnej, znajdującej się na przykład pod werniksem, z wiązką promieniowania. Często wtedy mogą wystąpić zmiany w pigmentach znajdujących się w warstwie malarskiej. Autorzy przebadali biel ołowiową, cynober, żółcień chromową, biel cynkową, błękit pruski oraz ultramarynę. Obserwowano również zmiany w spoiwie, a próbki były podzielone na dwa zestawy: wyższej (matowe) oraz niższej (błyszczące) koncentracji pigmentu w spoiwie. Dzięki temu zbadano również wpływ ilości spoiwa na wysokość progu zniszczeń (fluencja) dla danego pigmentu. Najbardziej wrażliwe we wszystkich testowanych wariantach okazały się być pigmenty, które w dotychczas znanych badaniach pigmentów zawsze wypadały najsłabiej – biel ołowiowa i cynober. Następna w tym zestawieniu jest żółcień cynowo-ołowiowa, nieco lepiej oceniono biel cynkową. Według badań najniższą wrażliwość na stosowane promieniowanie miały błękit pruski oraz ultramaryna. Jednakże pokazuje to wyraźnie, że lepsze wyniki uzyskane dla próbek wykonanych z użyciem niektórych pigmentów wcale nie świadczą o odporności samego pigmentu, a raczej o ochronnych właściwościach spoiwa, które pochłania promieniowanie. Znane są tendencje bieli cynkowej do żółknięcia oraz bielenie obu omówionych w artykule błękitów. Dla próbek pigmentów mało odpornych większe zmiany zachodziły w tych matowych, o mniejszej ilości spoiwa. Z kolei obserwacje wykazały, że w błyszczących próbkach modelowych negatywne skutki promnieniowania laserowego były zdominowane przez zmiany w spoiwie. Szczególnie w przypadku pigmentów o wysokim progu zniszczeń. Najgroźniejszy dla tego spoiwa okazał się być laser Er:YAG 2940 nm. (Ciofini et al., 2024).

Najbardziej aktualna publikacja dotycząca zmian pigmentów pod wpływem lasera została opublikowana pod koniec kwietnia 2026 r. i jak dotąd jest to jedyna praca na ten temat z użyciem lasera światłowodowego 1064 nm (El. En Spa). Przebadane zostało pięć pigmentów i dwa spoiwa. Autorzy nie posługują się wyliczoną fluencją, a mówią tylko o parametrach składowych. Czas impulsu został ustalony na 30 ns, prędkość skanowania

na 10 m/s. Próbki naświetlono wiązką o częstotliowści 20 kHz w połączeniu z trzema różnymi energiami impulsu (1,2 mJ, 1,6 mJ, 2 mJ) oraz o częstotliwości 40 kHz dla jednej wartości energii impulsu (1,2 mJ). Przygotowano dwa zestawy próbek – suche pigmenty prasowane hydraulicznie w formie tabletek o średnicy 4 cm oraz kostki wapienno piaskowe imitujące podłoże malowideł ściennych (z warstwami arricio oraz intonaco). Kostki wapienne pokryto dwoma warstwami farby, a pigmenty wymieszano ze spoiwem (badano żółtko jaja i klej króliczy). Przebadano pigmenty: azuryt, malachit, aurypigment, cynober, biel kremska (biel ołowiowa). Do monitorowania zabiegu wykorzystano następujące techniki: stereomikroskopia, kolorymetria, SEM-EDS, μ-XRD, ATR-FTIR, μ-FTIR, XPS. Wyniki nie odbiegają od tych dla innych systemów laserowych. Jako najmniej odporny został sklasyfikowany cynober, gdzie pojawiło się silne sczernienie lub utrata nasycenia barwy. Azuryt i malachit uległy pociemnieniu na skutek powstania kuprytu. Aurypigment pociemniał na skutek wytworzenia się arsenolitu. Za najbardziej odporny pigment spośród badanych uznano biel kremską, która praktycznie nie uległa zmianom. W badaniach kolorymetrycznych dla tego pigmentu uzyskano wartość zmiany barwy (ΔE) mniejszy niż 3,5 (Rivas et al., 2026).

I.2.5.2. Niektóre zmiany optyczne podłoży mineralnych powstałe na skutek użycia promieniowania laserowego.

Od początku głównym i najczęstszym polem użycia laserów w konserwacji zabytków jest oczyszczanie rzeźby kamiennej, chociaż bezsprzecznie sukcesy osiągane są również w oczyszczaniu innych powierzchni o bardzo zróżnicowanym charakterze. Zjawiskiem, które poddało pod wątpliwość bezpieczeństwo metody laserowej do usuwania nawarstwień z podłoży mineralnych były powstałe zażółcenia. Do usuwania ciemnych osadów i zabrudzeń z warstw kamienia najlepiej zaadoptowano lasery o długości fali 1064 nm, z kolei na przykład te z zakresu UV (355 nm) powodują szarzenie lub ciemnienie. Zaplamienia podłoży kamiennych, które powstały na skutek migracji substacji znajdujących się w nawarstwieniach i osadach nie są usuwalne przez laser działający w bliskiej podczerwieni. W przeciwieństwie do ciemnych zabrudzeń, z tego rodzaju zmianami świetnie radzi sobie laser działający w zakresie UV (355 nm). Poza tym nawet działając laserem o adekwatnej do rodzaju nawarstwienia długości fali zażółcenia i tak mogą wystąpić – i właśnie to stało się problemem dla użytkowników lasera w konserwacji zabytków. W czasie oczyszczania może dojść do lokalnego

topnienia związków żelaza, które także prowadzą do powstawania plam. Jeśli istnieje możliwość skorzystania z różnych długości fali lasera, to dobre efekty daje łączenie długości fali – metoda opracowana przez zespół IESL-FORTH w Heraklionie (Pouli et al., 2012). Najnowsze badania na ten temat opisują, że żółknięcie kamienia może mieć związek z wywołanymi działaniem lasera zmianami w mikrostrukturach i nanofazach (Godet et al., 2017).

Ponad dwadzieścia lat temu w swojej książce na temat wykorzystania laserów w konserwacji zabytków Anna Brunetto wzmiankowała, że krótkie impulsy są bardziej szkodliwe dla materii niże długie o takiej samej energii (Brunetto, 2004, s. 13). Kłóci się to ze stwierdzeniem przewijającym się w innych publikacjach, iż lasery o impulsach rzędu femtosekund i pikosekund są bezpieczniejsze dla zabytków niż nanosekudowe. Jednak najprawdopodobniej miała ona na myśli tylko ten ostatni rodzaj impulsów – nanosekundowy. W zakresie nanosekund materiał naświetlany mocno się nagrzewa, natomiast ablacja laserem femtosekundowym przebiega inaczej – nie prowadzi do kumulacji energii w materiale w postaci ciepła.

I.3. Podsumowanie części teoretycznej

Tab. I-4. Porównanie laserów najczęściej stosowanych w konserwacji zabytków.

Rodzaj lasera	**Laser światłowodowy**	**Nd:YAG**	**Er:YAG**	**Laser ekscymerowy (ArF, KrF)**
Ośrodek aktywny	Domieszkowane włókno światłowodowe (np. ytterb)	Kryształ YAG domieszkowany neodymem	Kryształ YAG domieszkowany erbem	Gaz (Ar, Kr)
Długość fali	1064 nm	1064 nm 532 nm 355 nm 266 nm 213 nm	2940 nm	248 nm

W części I pracy – teoretycznej, opisano zagadnienia dające jak najlepsze tło i wprowadzenie dla opisanych w drugiej części rozprawy działań badawczych. W pierwszym rozdziale wyjaśniono najważniejsze aspekty fizyczne i techniczne metody laserowej. W tekście zawarto podstawy działania lasera, a także zjawiska jakie muszą zajść, aby została wygenerowana wiązka laserowa. Scharakteryzowano budowę systemów laserowych przywoływanych w opracowaniu (laser ciała stałego, laser

ekscymerowy (gazowy), laser światłowodowy). Dalej wymieniono oraz opisano najważniejsze parametry wiązki laserowej. Wyjaśniono również mechanizm ablacji laserowej nawarstwień z powierzchni oraz zebrano interesujące uwagi praktyczne opisane przez innych autorów. Rozdział drugi rozpoczyna historia powstania techniki laserowej. Jest to chronologicznie ułożony tekst, który stanowić może punkt odniesienia do kolejnego rozdziału skupionego na historii zastosowania lasera w konserwacji zabytków. Zestawiając informacje zawarte w obu fragmentach pracy widać wyraźnie, że techniki laserowe stosowane do oczyszczania obiektów dziedzictwa zaczęto wprowadzać i rozwijać praktycznie równolegle z początkiem wynalezienia lasera na początku lat 60. XX wieku.

Trzeci rozdział zawiera zaczerpnięte z literatury przykłady zastosowania lasera do przeprowadzania zabiegów oczyszczania i usuwania nawarstwień w konserwacji polichromowanych i złoconych dzieł sztuki. Skoncentrowano się na typach systemów laserowych, jakie wykorzystano w części badawczej tej pracy. Sekcje dotyczące laserów (ekscymerowych, Nd:YAG, Er:YAG lub światłowodowych (włóknowych), patrz **Tab. I-4**) zostały dodatkowo podzielone na rodzaje obiektów tj. malarstwo sztalugowe, malarstwo ścienne, zabytki metalowe, obiekty złocone, polichromowana rzeźba kamienna, ceramika, ramy. Poza przedstawieniem charakteru obiektu i jego nawarstwień starano się również wymienić rodzaj, jak i model urządzenia laserowego oraz parametry. Co więcej w przytoczonych z literatury studiach przypadków zwrócono także uwagę na użyte w nich metody analityczne służące do monitorowania jakości przeprowadzonych zabiegów oczyszczania laserowego. Do tego celu używano następujące techniki: mikroskopia optyczna, obserwacja fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV, mikroskopia SEM, spektroskopia FTIR (także micro-FTIR), spektroskopia XRF (spektrometr ręczny, jak i skaner makro XRF), analizy mikrochemiczne, spektroskopia Ramana, mikroskopia 3D, RTI, obrazowanie multispektralne UV-VIS-NIR, spektroskopia LIBS, spektroskopia LIL/LIF.

W czwartym rozdziale wybrano przykłady z literatury dotyczące porównania zalet oczyszczania laserowego z tradycyjnymi metodami oczyszczania (mechanicznymi, chemicznymi) stosowanymi dotychczas w konserwacji zabytków. Omówiono w tym miejscu nie tylko zalety, ale i trudności tj. pojawianie się nieodwracalnych zmian materiałów przy nieumiejętnym użyciu lasera.

Piąty rozdział obejmuje tematykę najważniejszych zniszczeń jakie mogą powstać w przypadku interakcji lasera z obiektem polichromowanym. Pierwsze zagadnienie porusza

problem stabilności optycznej pigmentów i barwników, które są jednymi z bardziej wrażliwych na światło składników dzieł sztuki. W tym miejscu zebrano informacje z najważniejszych badań dotyczących wpływu wiązki lasera o różnych długościach fali na materiały nadające barwę warstwie malarskiej. Celowo fragment rozpoczynający ten podrozdział dotyczy wpływu wysokich temperatur na pigmenty. Jest to zjawisko, które orbituje wokół tematu zniszczeń spowodowanych promieniowaniem laserowym, ponieważ, tak jak w przypadku lasera działającego w bliskiej podczerwieni, termodegradacja jest częstą przyczyną zniszczeń. Po przeprowadzonej analizie literatury jednym z podstawowych wniosków jest fakt, iż nie przeprowadzono dotychczas podobnych badań materiałów malarskich z wykorzystaniem lasera światłowodowego o podobnych parametrach do RedEnergy EP-Z G4 1064 nm, który stanowi główny wątek tej dysertacji. Zaistniała luka stała się pretekstem do przeprowadzenia testów odporności wybranych pigmentów, a ich wyniki zamieszczone zostały w części badawczej. Jednakże trzeba wspomnieć, że tuż przed złożeniem przez autorkę ukończonej już pracy doktorskiej ukazał się artykuł zespołu hiszpańsko-włoskiego (Rivas et al., 2026), w którym wykonano badania wpływu lasera światłowodowego (inny model i producent) na pięć wybranych pigmentów. Eksperyment różnił się jednak od tego opisanego w części badawczej tej pracy – użyto w nim innych parametrów wiązki, wytypowano wielokrotnie mniej pigmentów oraz badano inne spoiwa (żółtko jaja, klej króliczy).

Drugim zagadnieniem z zakresu zniszczeń materii na skutek przeprowadzenia zabiegów konserwatorskich z użyciem lasera jest żółknięcie materiałów mineralnych. Mimo, iż niniejsza praca nie obejmuje szeroko pojętego oczyszczania zabytków kamiennych i wpływu promieniowania laserowego na poszczególne podłoża mineralne, w tym zaprawy, zagadnienie to zostało uwzględnione w stanie badań ze względu na opisane w części badawczej tej pracy oczyszczanie malowideł ściennych ze skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

II.1. Wdrażanie lasera światłowodowego RedEnergy G4 EP-Z Pulsed Fiber Laser 1064 nm (SPI Lasers, UK) do konserwacji dzieł sztuki

II.1.1. Opis urządzenia

Urządzenie, którego możliwości są tematem badań w ramach niniejszej pracy to system czyszczący RENOVA, produkcji krakowskiej firmy DK Lasertechnik sp. z o.o., bazujący na laserze RedEnergy G4 EP-Z (produkcji brytyjskiej firmy SPI Lasers) (**Ryc. II-28**; **Ryc. II-29**). W 2020 r. system został zakupiony przez Wydział Sztuk Pięknych UMK w Toruniu.

Jest to laser światłowodowy (włóknowy) operujący w obszarze bliskiej podczerwieni, o długości fali 1064 nm. Posiada maksymalną moc 100 W, którą można regulować w zakresie 15 W – 100 W oraz prędkość skanowania możliwą do wybrania z przedziału 0,6 – 17 m/s i średnicę plamki ok. 200 μm. Wybierając jeden spośród ponad sześćdziesięciu zaprogramowanych w urządzeniu różnych modeli emisji lasera (*waveform*) - można również dobrać w zależności od rodzaju wykonywanej laserem czynności konkretne konfiguracje częstotliwości (z przedziału 20 kHz – 4 MHz) i czasu trwania impulsu (z przedziału 5 ns-2 μs). Soczewka ma długość ogniskowej 100 mm.

redENERGY®

SPI Lasers | **G4 Pulsed Fiber Laser Specification**

Pulse Waveform Table (SP-100P-A-EP-Z-B-Y)

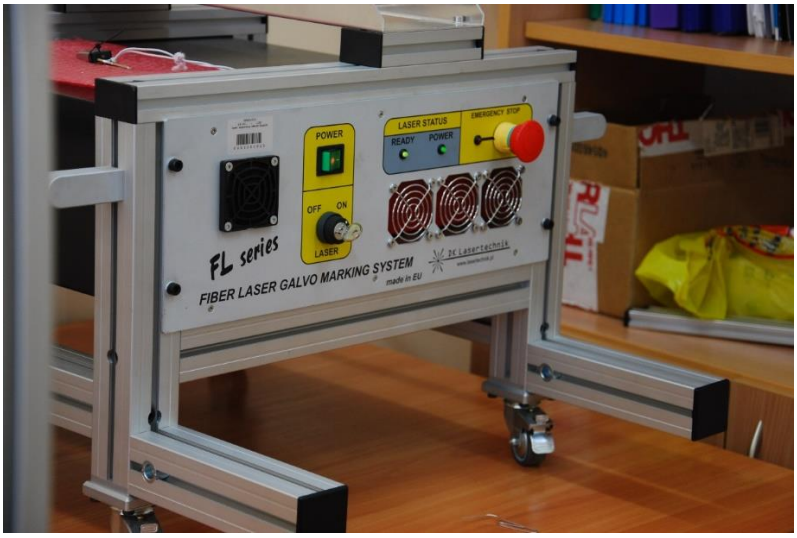
Waveform	PRF_0 (kHz)	PRF_{max} (kHz)	Max. pulse energy, E_{max} (mJ)	Typ. FWHM pulse duration at E_{max} (ns)	Pulse duration at 10% (ns)	Typ. peak power at E_{max} (kW)
0	100	1000	1.05	35	261	14
1	125	1130	0.84	31	237	13
2	135	1240	0.78	30	217	12
3	145	1420	0.72	30	197	12
4	150	1560	0.70	32	177	12
5	160	1720	0.66	33	157	11
6	170	1920	0.62	33	142	11
7	180	2080	0.58	33	132	11
8	185	2170	0.57	34	122	11
9	195	2380	0.54	35	117	11
10	205	2490	0.51	35	108	11
11	215	2770	0.49	38	96	10
12	225	3120	0.47	37	88	11
13	240	3840	0.44	38	80	10
14	255	4160	0.41	38	72	10
15	270	4160	0.39	43	68	10
16	285	4160	0.37	43	62	10
17	305	4160	0.34	43	58	10
18	325	4160	0.32	46	53	10
19	350	4160	0.30	44	48	10
20	380	4160	0.28	40	43	10
21	415	4160	0.25	33	37	10
22	450	4160	0.23	30	32	10
23	500	4160	0.21	26	29	10
24	575	4160	0.18	23	26	10
25	700	4160	0.15	20	23	9
26	850	4160	0.12	17	20	9
27	1060	4160	0.10	13	16	8
28	1420	4160	0.07	10	13	8
29	1920	4160	0.05	7	10	9
30	2490	4160	0.04	5	7	10
31	3570	4160	0.03	4	6	9
32	100	900	1.05	48	286	12
33	97	800	1.08	47	310	12
34	95	600	1.11	47	330	12
35	92	600	1.14	46	360	13
36	90	600	1.17	46	390	12
37	87	600	1.21	45	430	12
38	84	500	1.25	45	480	12
39	83	500	1.27	45	508	12
40 to 55	Duplicates of waveform 39					
56	83	415	1.27	22	620	13
57	80	310	1.31	22	820	13
58	80	250	1.31	23	1020	12
59	80	205	1.31	26	1220	11
60	80	175	1.31	30	1420	12
61	80	155	1.31	33	1620	9
62	80	135	1.31	38	1820	8
63	80	135	1.31	42	2020	7

Note: The laser operates at discrete frequencies (multiple integer clock cycles), making the spacing between "permissible" frequencies above 2 MHz noticeable. Frequencies at which the laser will operate above 2 MHz are: 2.000, 2.082, 2.173, 2.272, 2.380, 2.500, 2.631, 2.777, 2.941, 3.125, 3.333, 3.571, 3.846 and 4.166 MHz. If the pulse repetition frequency is not one of these discrete values, the laser will round to the next frequency up. For instance, if the selected frequency is 3.2 MHz, the laser will operate at 3.333 MHz. The 'Laser_Has_Pulsed' monitor signal is available only on waveforms where both duration is shorter than 600 ns (10% level) and $PRF_{max} \leq 1$ MHz.

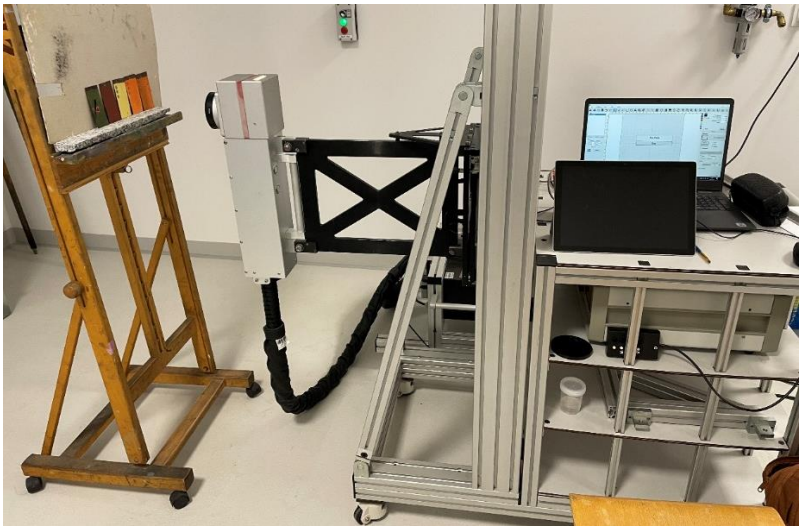
© SPI Lasers UK Ltd Proprietary Information. All rights reserved.

Ryc. II-27. *Specyfikacja produccenta modelu emisji lasera.*

Dotychczas ten model lasera nie był stosowany w konserwacji obiektów dziedzictwa. Jego pierwotne przeznaczenie to tzw. znakowanie, czyli grawerowanie. Drugi obszar w jakim wykorzystywane były takie lub pokrewne urządzenia to przemysłowa obróbka metali. Konsekwencją tego jest również brak literatury dotyczącej użycia lasera światłowodowego RedEnergy w konserwacji zabytków. Natomiast istnieje jego udokumentowane zastosowanie w pracy badawczej mającej na celu wzdrożenie innowacji właśnie w wymienionym już przemyśle tj. spawanie metali przy pomocy lasera, grawerowanie na dużą skalę, czy obróbka powierzchni (Capostagno et al. 2017; Dondieu et al. 2020; Dudek et al. 2022).



Ryc. II-28. *Włączony generator promieniowania laserowego w obudowie, w stanie gotowym do pracy. Fot. A. Faron.*

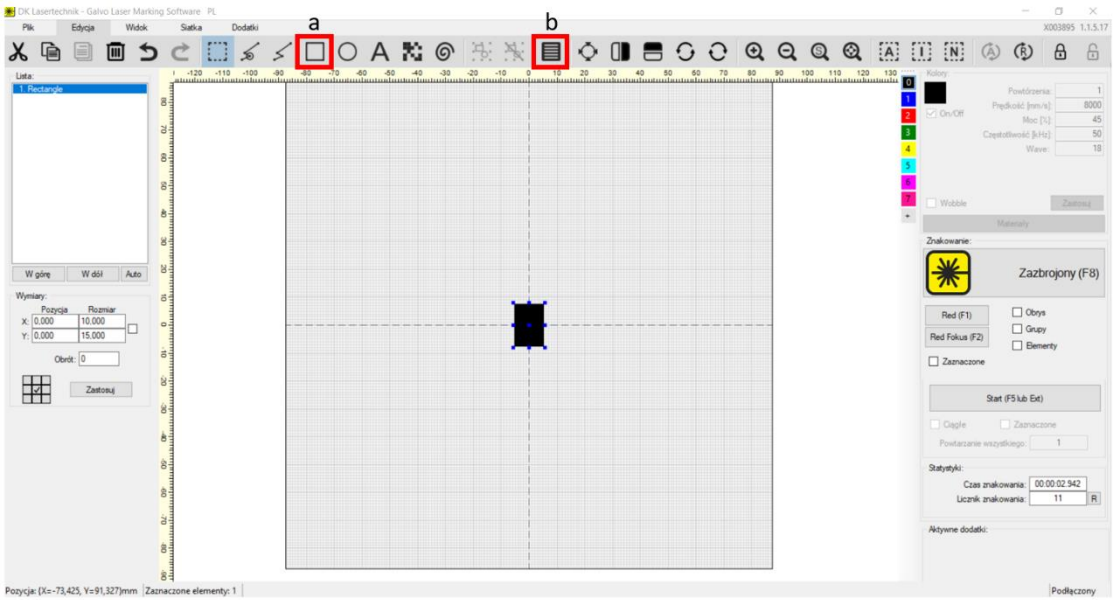


Ryc. II-29. *Stanowisko do pracy z laserem: głowica umieszczona na stabilnym statywie, który dzięki połączonym z nim silnikom porusza się w osi góra-dół przy pomocy połączonego przewodowo pilota. Ruch lewo-prawo umożliwiony jest za pomocą uchwytu do ręcznego przesuwu. Po prawej komputer z oprogramowaniem sterującym laserem. Fot. A. Faron*

II.1.2. Oprogramowanie „dkgalvo 2020” i jego podstawowe funkcje w oczyszczaniu obiektów zabytkowych.

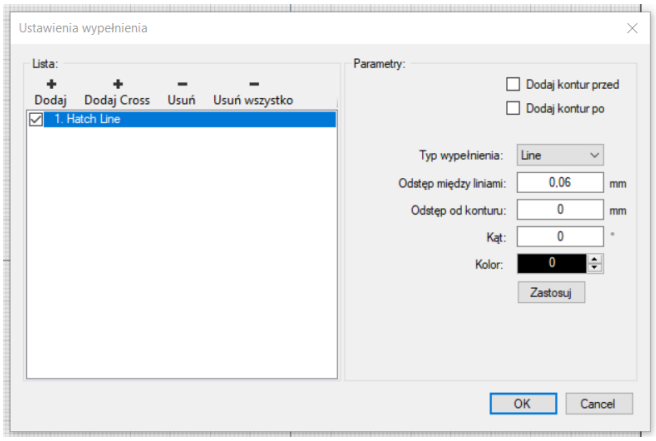
Firma DK Lasertechnik sp. z o.o., zapewnia w pakiecie z urządzeniem oprogramowanie umożliwiające sterowanie laserem. Poza regulacją poprzez rozwijane menu dobraniem jednego z modeli emisji, które determinują większość parametrów (jak opisano powyżej), możliwe jest wprowadzenie wartości poprzez ręczne wpisanie w aktywne pole: liczby powtórzeń strzałów wiązki laserowej w zaprogramowanej konfiguracji, prędkości skanowania (podanej w mm/s), procentu użytej mocy maksymalnej (w %) oraz częstotliwości w kHz (z zakresu podanego we wierszu dla wybranego modelu emisji). Po lewej stronie tychże pól znajdują się znaczniki opisane kolorem i cyfrą. Wystarczy kliknąć na jeden z nich i zapisać inną używaną w danej sesji pracy konfigurację ustawień, co może być przydatne w powtarzalnej pracy na wielu modelach podczas działań z laserem.

Większą część ekranu zajmują linie siatki, na których można „narysować” kształt po jakim ma być skanowana wiązka (pole oczyszczania). Może być to np. prostokąt, okrąg, kod QR lub dowolna wczytana do programu grafika wektorowa. Procedurę wprowadzania nowego kształtu do przestrzeni roboczej najprościej omówić na przykładzie prostokąta.



Ryc. II-30. *Zrzut ekranu programu „dkgalvo 2020”, w polu roboczym znajduje się prostokąt, który zaprogramowany został do wypełnienia plamką, W panelu edycji oznaczono czerwonymi kwadratami: a – rysuj prostokąt; b – „wypełnienie”.*

W zakładce „edycja” należy wybrać prostokąt z pełnym obrysem (**Ryc. II-30**, „a”). Następnie można narysować figurę, klikając w dowolnym miejscu w polu roboczym, a później skorygować jej parametry w panelu po lewej stronie ekranu. Jest tam dostępna lista narysowanych kształtów. Klikając na wybrany (w zależności od ilości wprowadzonych), w znajdującej się poniżej sekcji „wymiary” można ustawić pozycję punktu środkowego prostokąta na osi (x,y) oraz jego wysokość (y) oraz szerokość (x). Kolejno należy zaznaczyć obiekt poprzez kliknięcie na obszarze roboczym i w górnym menu wybrać ponownie zakładkę „edycja” i kliknąć ikonę „wypełnienie” (**Ryc. II-30**, „b”). Ta opcja pozwala na wypełnienie obiektów (pole oczyszczania) o ustalonych granicach (zamkniętych) kreskowaniem (przejazd wiązki), które można zdefiniować poprzez ustalenie rodzaju wypełnienia (linie, linie przerywane itp.), jego gęstość (odstęp pomiędzy liniami), a także pod jakimi kątami linie mają w ustalony sposób „zakreskowywać” obiekt (**Ryc. II-31**). Mogą być to linie przechodzące pod kątem 0° do osi „x” lub pod dowolnym innym kątem wprowadzonym przez operatora. Warto pamiętać o tym, że w ustawieniach wypełnienia należy koniecznie wyłączyć parametry „dodaj kontur przed” i „dodaj kontur po”. Nie wyłączenie tych funkcji spowoduje wypalenie laserem konturu wokół czyszczonego miejsca (wiązką o takich samych parametrach, jak ustalone do czyszczenia). W pole „odstęp między liniami” należy wpisać ręcznie wartość, jaką ma mieć odległość między liniami wypełniającymi obszar, po których skanowana jest wiązka lasera (którą widzimy w postaci plamki). Ten parametr najlepiej dobrać doświadczalnie, aby nakładające się na siebie linie przejazdu wiązki nie nagrzewały dodatkowo miejsc, w których dostarczana jest większa dawka promieniowania laserowego (overlapping). W tej pracy zostało to opisane w rozdziale II.1.4. Na koniec koniecznie należy kliknąć „zastosuj” i opuścić ustawienia wypełnienia.



Ryc. II-31. *Zrzut ekranu programu „dkgalvo 2020”, okno „ustawień wypełnienia”.*

W sekcji „kolory”, gdzie znajdują się ustawienia wiązki w prawym górnym rogu, w pierwszym polu o nazwie „powtórzenia” istnieje możliwość wpisania w aktywnym polu ile razy ustawione opcje przejazdu dla danego obiektu (ze skonfigurowanym wypełnieniem) mają zostać powtórzone. W najważniejszej sekcji „znakowanie” znajduje się celownik („red”) oraz przycisk „zazbrojenia” (czyli uruchomienia gotowości do użycia) lasera. Natomiast „red focus” jest związany tylko i wyłącznie z poprawnym przygotowaniem do pracy. Jeżeli obiekt (pole oczyszczania), jaki został utworzony przez operatora w „polu roboczym”, nie jest prostokątem o bokach równoległych do osi (x,y), wtedy, aby było widoczne jego dokładne położenie w pozycji pochylonej należy zaznaczyć opcję „obrys” w panelu po prawej stronie ekranu. W przeciwnym razie celownik laser („Red”) będzie wyświetlany jako niepochylony prostokąt, który wytyczony zostanie w taki sposób, aby obejmował wszystkie wierzchołki zadanej figury (często będzie on dużo większy niż zaproponowany przez operatora kształt). Aby uruchomić laser należy nacisnąć przycisk „start”, który staje się aktywny po zazbrojeniu lasera.

II.1.3. Oprogramowanie do symulacji pracy lasera jako uzupełnienie programu „dkgalvo 2020”

II.1.3.1. Wprowadzenie

Program o tytule “Symulacja pracy lasera” został stworzony z powodu podawania niedostatecznie dokładnych parametrów wiązki laserowej w programie dostarczonym przez DK Lasertechnik. W literaturze dotyczącej wykorzystania lasera do oczyszczania zabytków najczęściej porównywanym parametrem jest fluencja. Właśnie brak możliwości świadomego sterowania tą wartością był głównym przyczynkiem do stworzenia alternatywnego programu, który powstał w ramach tej pracy. Program w środowisku Labview został napisany przez prof. dr. hab. Piotra Targowskiego z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu we współpracy z dr hab. Magdaleną Iwanicką, prof. UMK i autorką tej pracy. Jednym z głównych elementów części badawczej niniejszej dysertacji były pomiary średniej mocy promieniowania laserowego dla wybranych modeli emisji lasera RedEnergy. Dane posłużyły jako część programu obliczającego fluencję i symulującego pracę lasera przy wielu składowych tego parametru.

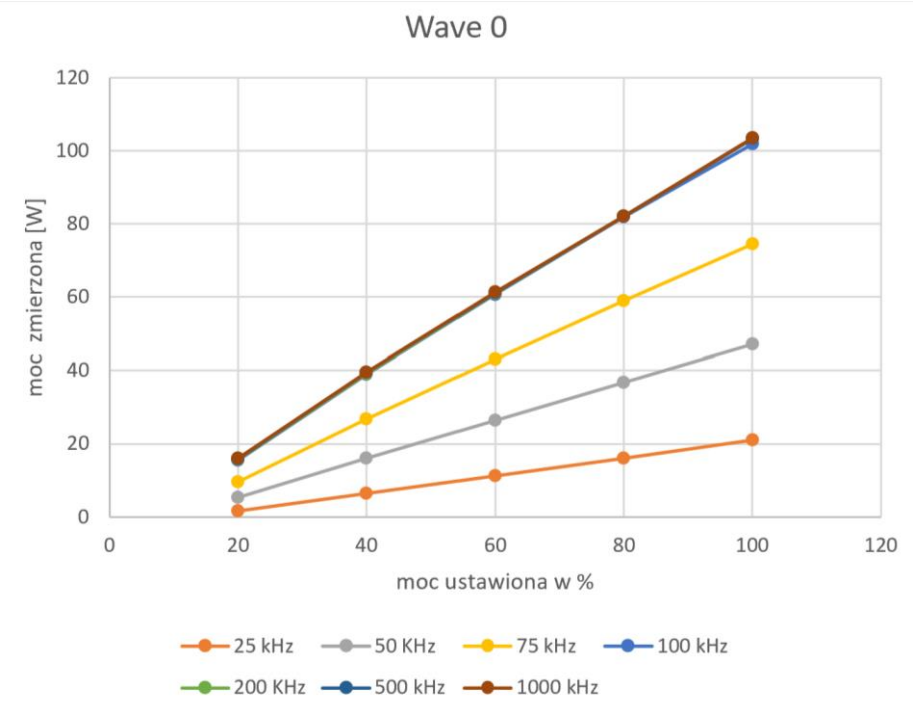
II.1.3.2. Metodologia

Pomiary mocy wykonano miernikiem ThorLabs PM100D z głowicą pomiarową S322C (zapewniającym pomiar mocy średniej z zakresu 100 mW-200 W). Dla modeli emisji (waveformów) 0, 18, 28, 31 wykonano szczegółowe pomiary, a dla waveformów od 0 do 63 jeszcze raz zmierzono tylko moc przy częstotliwości PRF_0 przy wykorzystaniu 20% i 100% mocy średniej, przyjmując tą samą prędkość skanowania.

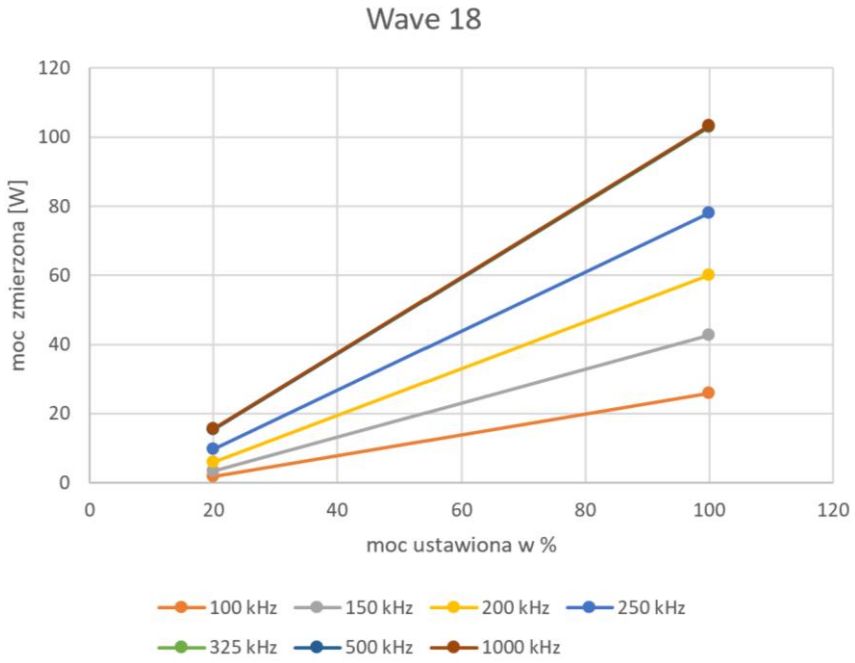
Tab. II-5. Plan szczegółowych pomiarów mocy dla waveformu nr 0, 18, 28 i 31.

Waveform	**Prędkość [mm/s]**	**Procent mocy średniej (max. 100 W)**	**Częstotliwość [kHz]**
0	1000	20%; 40%; 60%; 80%; 100%	25; 50; 75; 100 (PRF_0); 200; 500; 1000
18	1000	20%; 40%; 60%; 80%; 100%	100; 150; 200; 250; 325 (PRF_0); 500; 1000
28	1000	20%; 40%; 60%; 80%; 100%	1000; 1420 (PRF_0); 2000; 2500; 3500; 4160
31	1000	20%; 40%; 60%; 80%; 100%	1000; 1500; 2000; 2500; 3000; 3570 (PRF_0); 4000

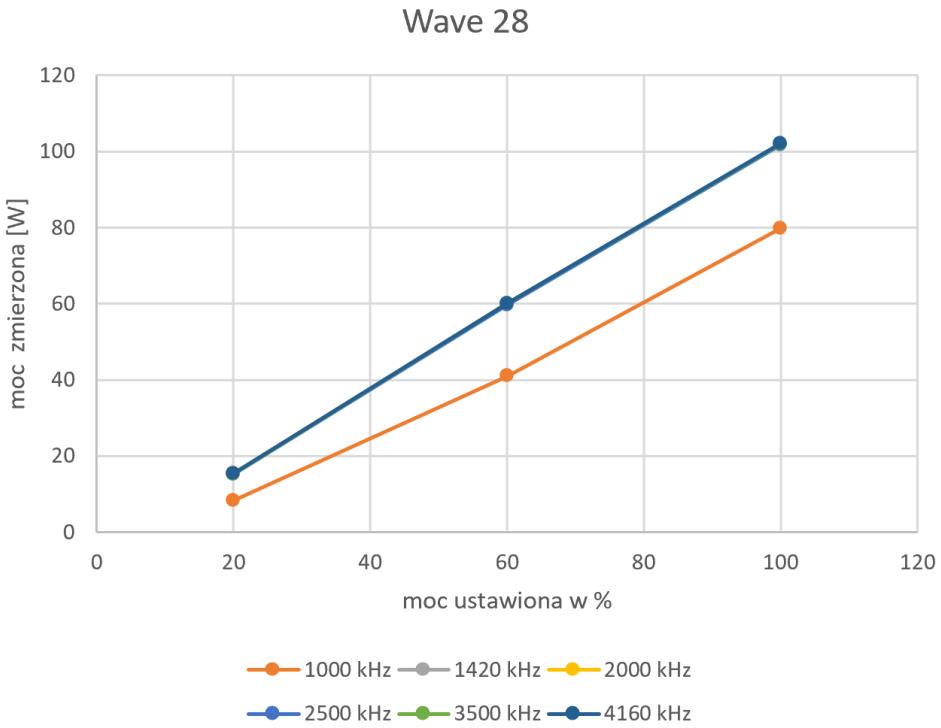
II.1.3.3. Wyniki



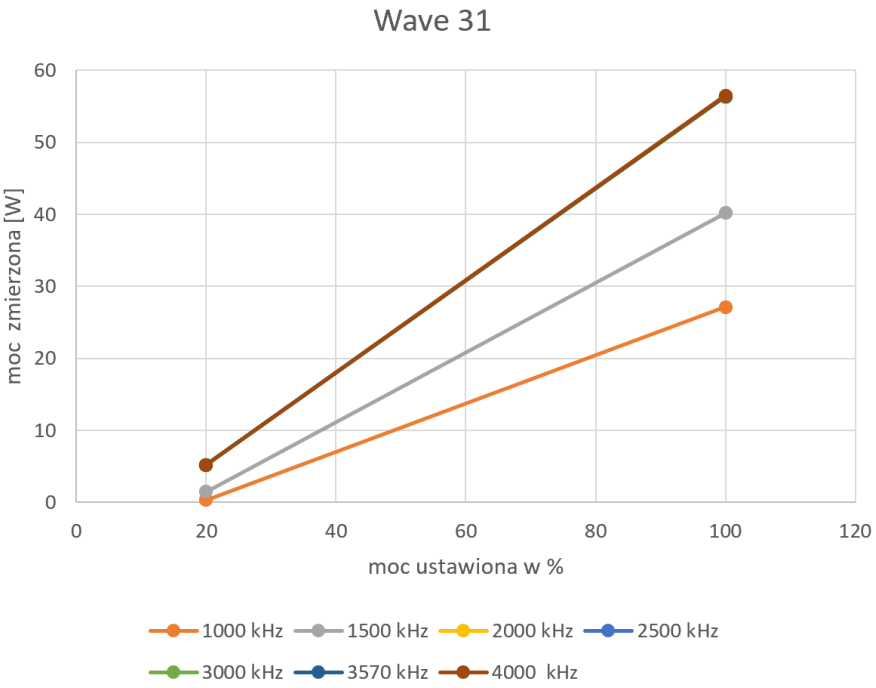
Ryc. II-32. *Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 0 dla siedmiu różnych częstotliwości (25 kHz, 50 kHz, 75 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%).*



Ryc. II-33. *Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 18 dla siedmiu różnych częstotliwości (100 kHz, 150 kHz, 200 kHz, 250 kHz, 325 kHz, 500 kHz, 1000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%).*



Ryc. II-34. *Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 28 dla sześciu różnych częstotliwości (1000 kHz, 1420 kHz, 2000 kHz, 2500 kHz, 3500 kHz, 4160 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%).*



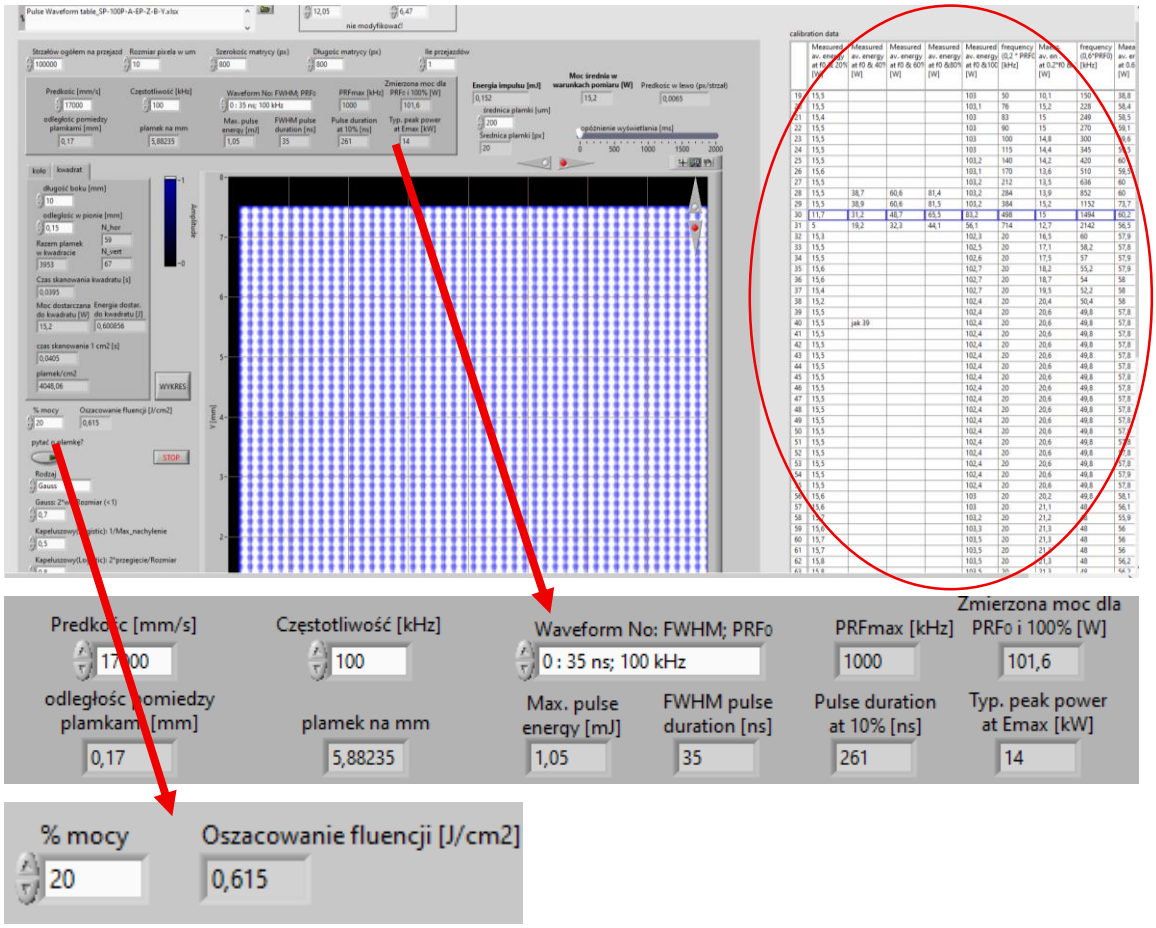
Ryc. II-35. *Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 31 dla siedmiu różnych częstotliwości (1000 kHz, 1500 kHz, 2000 kHz, 2500 kHz, 3000 kHz, 3750 kHz, 4000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%).*

Cztery wykresy umieszczone powyżej ilustrują wyniki pomiarów mocy dla dokładniej zmierzonych parametrów wiązki w przypadku waveformu nr 0, 18, 18 i 31. Szersze pomiary tych czterech różnych zestawów wiązek pozwoliło zobaczyć tendencję, jaką wykazuje urządzenie w przypadku różnych częstotliwości i procentów użytej mocy średniej.

Tab. II-6. Wyniki pomiarów mocy dla każdego waveformu przy prędkości 1000 mm/s dla 20% mocy średniej i 100% mocy średniej

Waveform	**PRF_0 [kHz]**	**20% mocy**	**100% mocy**	**waveform**	**PRF_0 [kHz]**	**20% mocy**	**100% mocy**
0	100	15,2	101,6	31	3570	5	56,1
1	125	15,4	102,5	32	100	15,3	102,3
2	135	15,4	102,6	33	97	15,5	102,5
3	145	15,4	102,7	34	95	15,5	102,6
4	150	15,3	102,6	35	92	15,6	102,7
5	160	15,4	103	36	90	15,6	102,7
6	170	15,5	102,9	37	87	15,4	102,7
7	180	15,5	103,1	38	84	15,2	102,4
8	185	15,5	103	39	83	15,5	102,4
9	195	15,5	103,1	56	83	15,6	103
10	205	15,6	103	57	80	15,6	103
11	215	15,5	103,1	58	80	15,7	103,2
12	225	15,4	103	59	80	15,6	103,3
13	240	15,4	103	60	80	15,7	103,5
14	255	15,5	103	61	80	15,7	103,5
15	270	15,5	103	62	80	15,8	103,5
16	285	15,5	103,2	63	80	15,8	103,5
17	305	15,5	103				
18	325	15,5	103,2				
19	350	15,5	103				
20	380	15,5	103,1				
21	415	15,4	103				
22	450	15,5	103				
23	500	15,5	103				
24	575	15,5	103				
25	700	15,5	103,2				
26	850	15,6	103,1				
27	1060	15,5	103,2				
28	1420	15,5	103,2				
29	1920	15,5	103,2				
30	2490	11,7	83,2				

II.1.3.4. *Zastosowanie wyników pomiarów w programie do symulacji pracy lasera*



Ryc. II-36. *Zrzut ekranu, program do symulacji pracy lasera i obliczania fluencji w środowisku Labview.*

Przeprowadzone pomiary zostały wprowadzone do programu utworzonego w środowisku Labview. Dzięki wprowadzonym wynikom pomiarów mocy możliwe było operowanie realnymi liczbami, a nie poleganie jedynie na szacunkowych danych opartych na specyfikacji dostarczonej przez producenta (**Ryc. II-27**). Program na podstawie zmierzonych wartości dla każdego z możliwych do wyboru waveformów podaje parametry generowanej wiązki laserowej przy zadanych warunkach skanowania (wprowadzona prędkość oraz częstotliwość, odstęp pomiędzy liniami, procent wykorzystanej mocy średniej). Graficzna wizualizacja umożliwia również symulację zapełnienia skanowanego obszaru plamką (dla jednego przejazdu wiązki w linii poziomej z góry na dół). Możliwa jest również symulacja skanowania po okręgu, która to opcja jest możliwa do włączenia w programie pod nazwą „czyszczenie.exe", dołączonego do urządzenia przez firmę DK Lasertechnik sp. z o.o..

Z punktu widzenia porównywania parametrów wiązki z innymi wykonanymi np. w tej samej sesji testów na jednym określonym materiale i odniesienie tychże wartości do znanych w literaturze, koniecznym parametrem jakim należałoby się posługiwać jest fluencja. W opisywanym tu dedykowanym programie fluencja jest wyliczana automatycznie przez program, zależnie od innych wprowadzonych danych (**Ryc. II-36**).

II.1.3.5. Podsumowanie

Operowanie wartością fluencji umożliwia dobieranie parametrów wiązki laserowej w sposób bardziej kontrolowany. Dzięki podaniu tej wartości istnieje również możliwość porównania używanej wartości fluencji z bezpiecznymi zakresami podanymi w literaturze lub z wcześniej wykonanymi przez siebie pomiarami testowymi, np. dla różnych materiałów obecnych w obiektach zabytkowych.

Należy podkreślić, że wyliczenia fluencji są najbardziej dokładne tylko dla określonych warunków. Głowica lasera powinna znajdować się na stabilnym statywie w stałej odległości od obiektu, najlepiej tak, aby soczewka była oddalona od czyszczonej powierzchni o 35 cm (wtedy plamka jest idealnie zogniskowana). Po drugie, skanowanie odbywa się jednokrotnie, po określonym obszarze, zapełniając go plamką, w sposób zadany przez operatora. W sytuacji trzymania przez operatora głowicy w ręku i ręcznego sterowania całym procesem, wielokrotne czyszczenie niektórych miejsc, a także oczywiste w takich warunkach wahania odległości głowicy od obiektu, wartość fluencji jest zupełnie inna. Jednakże, należy przyjąć, że w kontrolowany sposób dobrana wartość fluencji bezpiecznej i dużo niższej od progu zniszczeń dla danego materiału, zapewnia gwarancję, że podczas takiego czyszczenia „z ręki" fluencja na pewno nie będzie wyższa (kiedy plamka jest już poza ogniskiem soczewki parametry wiązki zmieniają się zawsze w kierunku niższej wartości fluencji).

II.1.4. Wpływ poszczególnych parametrów na efekty oczyszczania – badania na próbkach modelowych

II.1.4.1. Wprowadzenie

Umiejętne dobieranie parametrów wiązki laserowej wiąże się ze znajomością wpływu najważniejszych jej składowych na efekt końcowy. Najprostszą drogą do poznania tych zależności jest przeprowadzenie kontrolowanych badań podstawowych. Porównując rezultaty testów wykonanych w tych samych warunkach, przy znanych parametrach można zaobserwować jak zmienia się powierzchnia, kiedy modyfikowana jest tylko jedna wartość. Dodatkowo, z uwagi na możliwości techniczne lasera światłowodowego RedEnergy G4 EP-Z do parametrów samej wiązki dochodzą również parametry jej skanowania, które także warunkują przebieg procesu ablacji laserowej. W zaprezentowanych poniżej eksperymentach wstępnych wybrano takie, które najlepiej ilustrują różnice i kierunek zmian zachodzących w czyszczeniu laserowym po modyfikacji konkretnego parametru tego urządzenia.

II.1.4.2. Metodologia

Poniższe eksperymenty wykonano laserem światłowodowym RedEnergy G4 EP-Z (SPI Lasers, Wielka Brytania). Postępy doświadczeń i wpływ dokonywanych zmian ustawień na czyszczoną powierzchnię rejestrowano przy pomocy mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ745T z kamerą rejestrującą obraz Deltapix CMOS.

Część A

Dla czterech wybranych waveformów (0; 3; 27; 31) wykonano po cztery różne testy oczyszczania olejnej warstwy malarskiej (Raw umber, Rembrandt, Talens) na zagruntowanej zaprawą kredowo-klejową tekturze. Zabrudzenie zostało wykonane sztucznie, wtartym pyłem z węgla drzewnego. Wykonano testy o wielkości 5x10 mm. Dla wybranych waveformów korzystano z częstotliwości PRF_0 oraz dość niskiej mocy średniej rzędu 20-30 %. W pierwszych trzech próbach, dla każdego z wybranych waveformów, modyfikowano tylko prędkość skanowania – 1000 mm/s w pierwszej, 10 000 mm/s w drugiej i 17 000 mm/s w trzeciej. W ostatniej, czwartej próbie powrócono do prędkości 10 000 mm/s, ale zmniejszono odległość między liniami impulsów w wypełnianym wiązką prostokącie z 0,15 mm do 0,08 mm. Wartość fluencji w tym

badaniu nie była dobrana pod kątem bezpieczeństwa dla warstwy malarskiej, celem było prześledzenie zależności zmian innych parametrów na jej spadek lub wzrost.

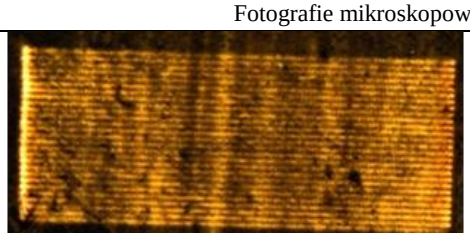
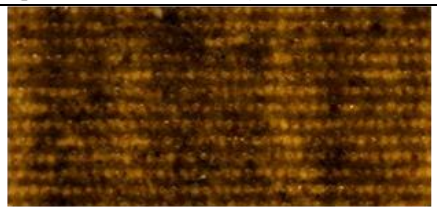
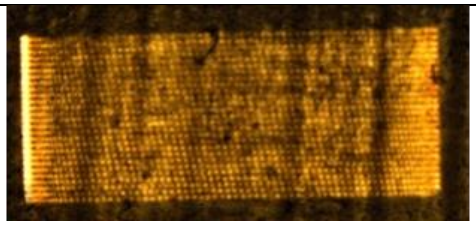
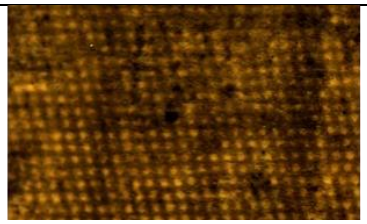
Część B

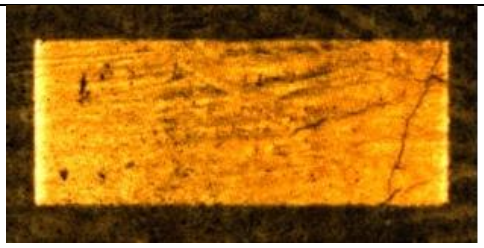
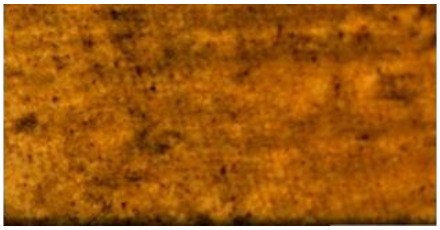
W drugiej części tego doświadczenia skupiono się na modyfikowaniu parametrów wiązki i skanowania. Starano się mieścić fluencję w dość bezpiecznym zakresie 0,5 a 2 J/cm^2 (Bordalo et al., 2012), ale także istotna była jednorodność zabiegu oczyszczania. Z tego powodu pokazano również takie próby, w których efekt końcowy odbiega od zamierzonego i opatrzono je odpowiednim komentarzem. Waveform „0" jest typem wiązki, do którego przypisana jest najwyższa wartość energii impulsu laserowego, chociaż i tak niewielka, biorąc pod uwagę lasery dotychczas wykorzystywane w konserwacji zabytków. Zmiany parametrów w obrębie tego jednego ustawienia stanowią uniwersalny przykład, niezależnie od efektu. Dodatkowo zamieszczono również kilka przykładów ustawień opartych na waveformach o dużo niższej energii impulsu, wyższych częstotliwościach i krótszych czasach trwania impulsu, aby prześledzić zalety i wady zmian tych wartości.

II.1.4.3. Wyniki

Część A

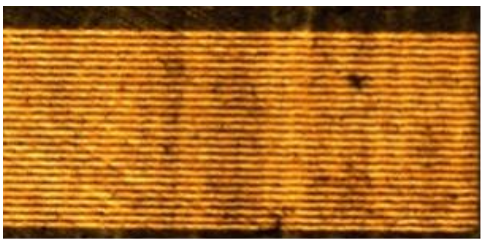
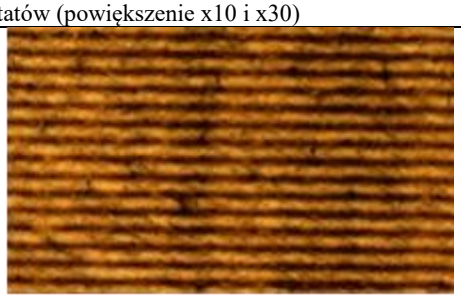
Tab. II-7. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.

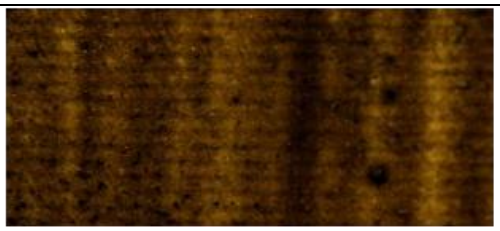
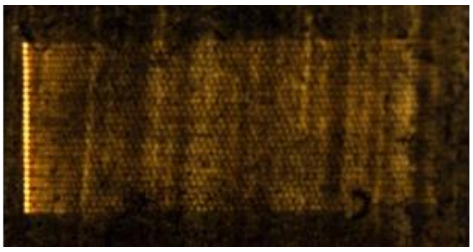
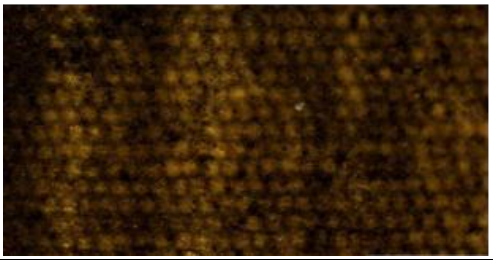
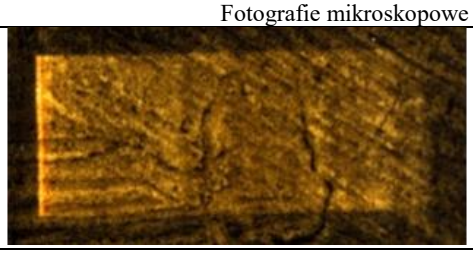
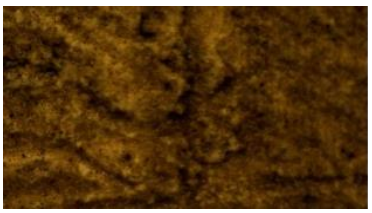
Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
100	0	30	17,6	Prędkość: 1 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
100	0	30	1,78	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
100	0	30	1,05	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
100	0	30	3,31	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,08 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ

				Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów(powiększenie x10 i x30)				
				

Wnioski do Tab. II-7.: Zwiększenie prędkości skanowania spowodowało zmniejszenie fluencji w wykonywanych testach. Jednakże przy pozostawieniu częstotliwości na stałym poziomie, która dla tego urządzenia była dość niska, widoczne jest również „nienadążanie" częstotliwości za prędkością. Objawia się to oddzielonymi od siebie plamkami wiązki laserowej. Efekt czyszczenia jest łagodniejszy, chociaż wyraźnie mniej jednolity. Należy zwrócić uwagę, że w porównaniu z testami z wykorzystaniem waveformu nr 3 (**Tab. II-8**.), efekty są nieco bardziej agresywne dla oryginału (w tym wypadku olejnej warstwy malarskiej), ponieważ czas trwania impulsu przy podobnej częstotliwości w ustawieniach należących do waveformu nr 0 należy do przedziału o większych wartościach (57-261 ns), oraz posiada większą energię pojedynczego impulsu (1.05 mJ).

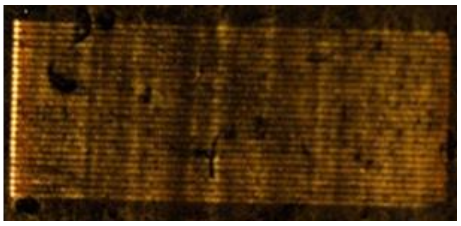
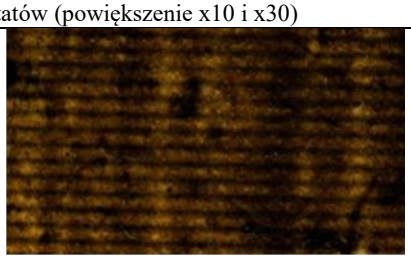
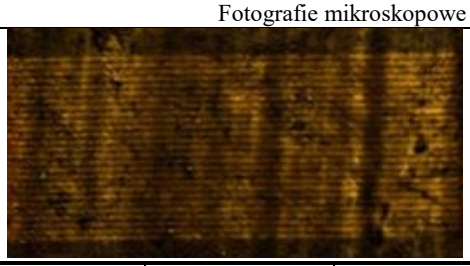
Tab. II-8. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

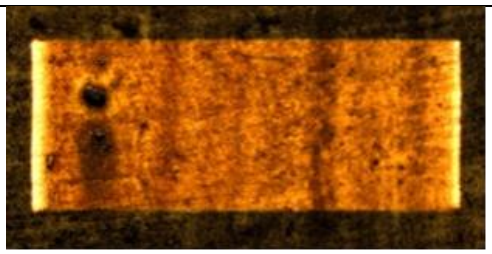
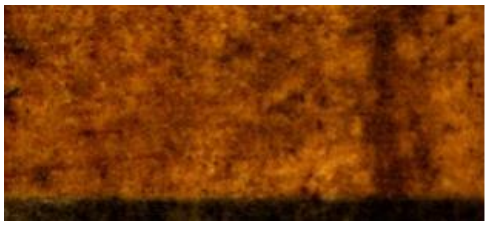
Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
105	3	20	6,07	Prędkość: 1 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 36-197 ns Energia impulsu: 0,72 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
105	3	20	0,613	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 36-197 ns Energia impulsu: 0,72 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;

				Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
105	3	20	0,363	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 36-197 ns Energia impulsu: 0,72 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
105	3	20	1,14	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,08 mm Czas trwania impulsu: 36-197 ns Energia impulsu: 0,72 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				

Wnioski do Tab. II-8.: Zwiększenie prędkości skanowania spowodowało zmniejszenie fluencji w wykonywanych testach. Jednakże przy pozostawieniu częstotliwości na stałym poziomie, która dla tego urządzenia była dość niska, widoczne jest również „nienadążanie" częstotliwości za prędkością. Objawia się to oddzielonymi od siebie plamkami wiązki laserowej. Efekt czyszczenia jest dzięki temu łagodniejszy, chociaż wyraźnie mniej jednolity. Większe zapełnienie powierzchni plamką przy częstotliwości rzędu ok. 100 kHz nie doprowadza do zniszczeń fototermicznych.

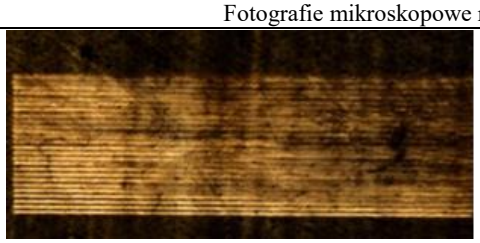
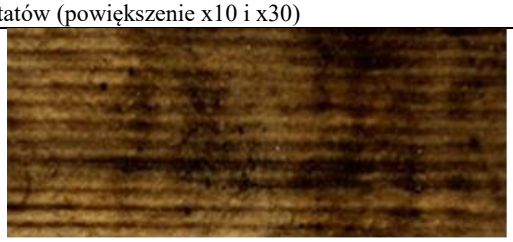
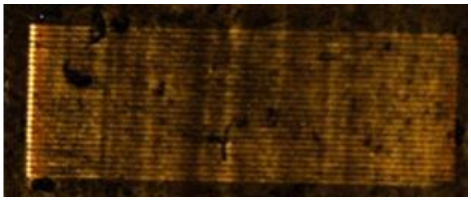
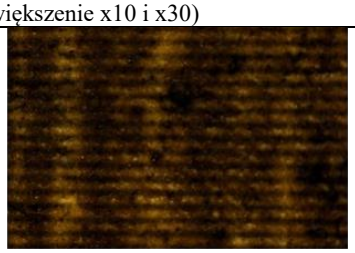
Tab. II-9. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

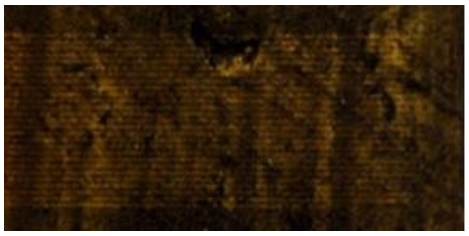
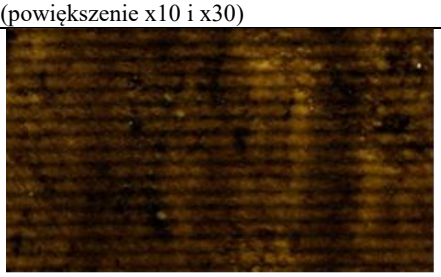
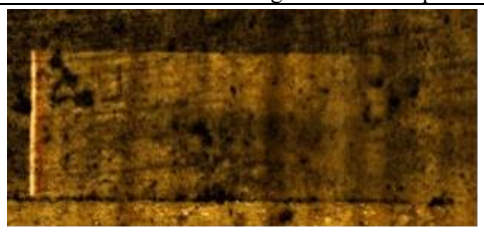
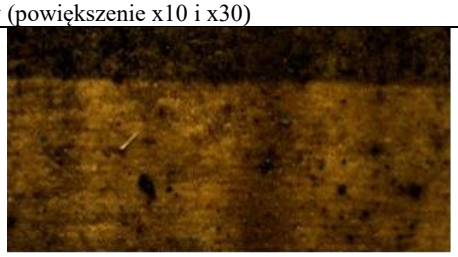
Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
1060	27	20	10,5	Prędkość: 1 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
1060	27	20	1,05	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
1060	27	20	0,618	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
1060	27	20	1,95	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,08 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				

Wnioski do Tab. II-9: Zmniejszenie dystansu pomiędzy liniami horyzontalnymi skanowania wiązki przy bardzo dużej częstotliwości (1060 kHz) powoduje znaczny skok fluencji i w konsekwencji zniszczenia powierzchni oczyszczanej. Wysoka częstotliwość i krótkie czasy trwania impulsu nie zapewniają dostatecznego czasu na relaksacje materiału i mogą prowadzić do większych zniszczeń, zwłaszcza przy gęstszym zapełnieniu plamką czyszczonej powierzchni (**Tab. II-9**, próba IV).

Tab. II-10. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

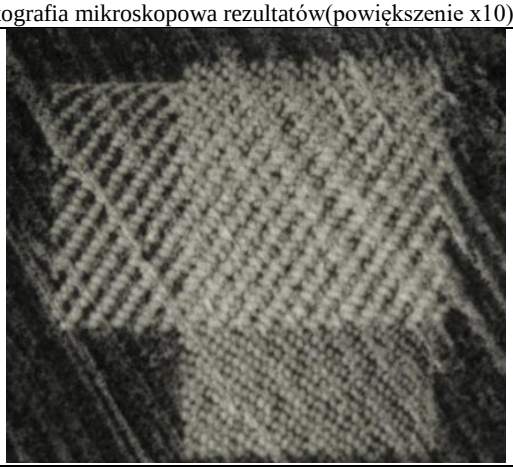
Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
3570	31	30	3,38	Prędkość: 1 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 4-6 ns Energia impulsu: 0,03 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
3570	31	30	0,771	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 4-6 ns Energia impulsu: 0,03 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)				
				
3570	31	30	0,15	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 4-6 ns Energia impulsu: 0,03 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x

<table>
<tr><td colspan="5">Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>3570</td><td>31</td><td>30</td><td>1,44</td><td>Prędkość: 10 000 mm/s
Odstęp: 0,08 mm
Czas trwania impulsu: 4-6 ns
Energia impulsu: 0,03 mJ
Odległość od soczewki: 35 cm;
Powtórzenie 1x</td></tr>
<tr><td colspan="5">Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x30)</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3"></td></tr>
</table>

Wnioski do Tab. II-10.: Bardzo wysoka częstotliwość wiązki w połączeniu z dość niską prędkością skanowania prowadzi do zniszczeń fototermicznych i znacząco podnosi fluencję. Chociaż zniszczenia są mniejsze niż w przypadku prób z **Tab. II-9**. przy tych samych prędkościach skanowania i odstępach między liniami, z uwagi na minimalną energię impulsu. Niewielka energia impulsu obniża wartość fluencji, mimo trzykrotnie wyższej częstotliwości w porównaniu do parametrów prób z tabeli 9.

Część B

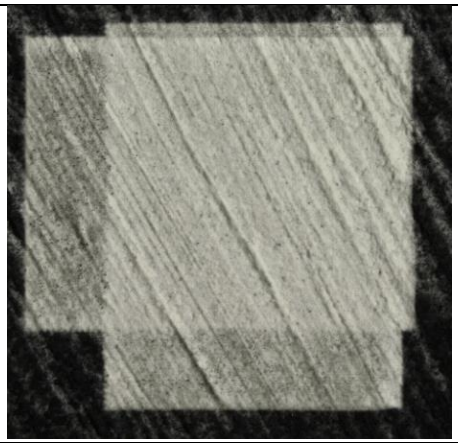
Tab. II-11. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
20	0	40	0,574	Prędkość: 15 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4x (2x w poziomie, 2x w pionie)
Fotografia mikroskopowa rezultatów(powiększenie x10)				
				

Tab. II-12. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

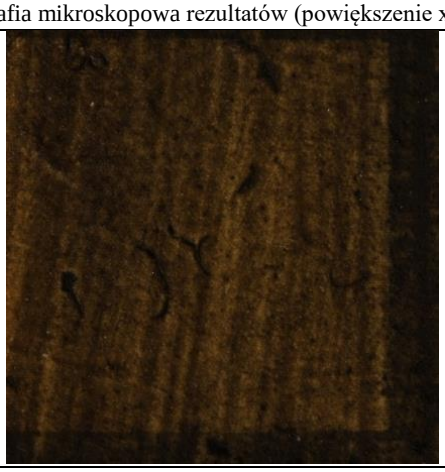
Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
500	27	25	0,671	Prędkość: 15 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4x (2x w poziomie, 2x w pionie)
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Tab. II-13. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze

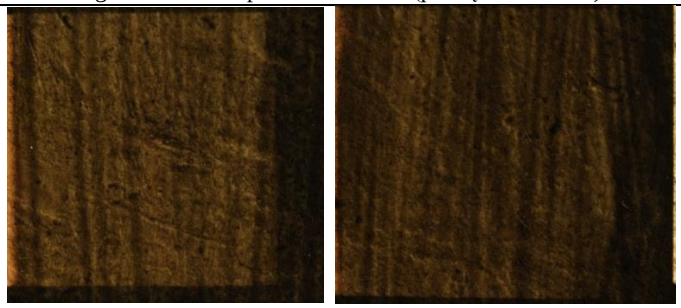
Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
1060	27	20	1,95	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4x (2x w poziomie, 2x w pionie)
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Wnioski do Tab. II-11 - Tab. II-13.: Niższa częstotliwość i dłuższy czas trwania impulsu przy bardzo wysokiej prędkości skanowania prowadzą do wyraźnie nierównomiernego efektu oczyszczania powierzchni, nawet przy wielokrotnych przejazdach wiązki, także pod różnymi kątami (**Tab. II-11**). Dla waveformu nr 27, do którego przypisany jest kilkakrotnie krótszy zakres czasu trwania impulsu niż w przypadku waveformu nr 0, przy fluencji różniącej się o 0,1 J/cm^2 i tej samej prędkości skanowania efekt czyszczenia jest znacznie bardziej jednolity (**Tab. II-12**). Częstotliwość w próbie, gdzie wykorzystano waveform 0 była 25 razy mniejsza niż w próbie z **Tab. II-12**. Jednocześnie wykorzystano dwukrotnie wyższą moc lasera – 40%. W **Tab. II-13** zaprezentowano wyniki dotyczące testu, gdzie również zastosowano waveform nr 27, ale dobrano ponad dwa razy wyższą częstotliwość, obniżono moc o 5% oraz zmniejszono prędkość skanowania o 1/3 (10 000 mm/s). W efekcie otrzymano prawie trzykrotnie wyższą fluencję. W porównaniu z testem z **Tab. II-12** efekt jest bardziej jednorodny, chociaż nie zostawia już możliwości na wielokrotne czyszczenie w tym samym miejscu. Niższa fluencja przy waveformie nr 27 daje większą możliwość wielokrotnego powrotu do już czyszczonych miejsc, także w przypadku nakładania się pól czyszczonych laserem.

Tab. II-14. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
200	0	15	0,975	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Tab. II-*15*. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze

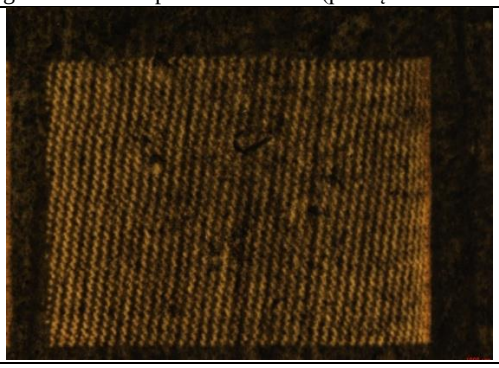
Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
200	32	15	0,981	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 48-286 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 15x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				
(lewa: na sucho; prawa: po zwileżeniu wodą)				

Wnioski do Tab. II-14 -Tab. II-15.: Częstotliwość 200 kHz przy waveformie 0 oraz 32 i bardzo wysokiej prędkości zapewnia dość dobry, jednorodny efekt oczyszczania. W przypadku warstwy malarskiej bardziej pożądana byłaby niższa fluencja do usuwania tego typu luźnych zabrudzeń. Obniżenie mocy poniżej 15% jest już niemożliwe, ponieważ praca przy tak niskiej wykorzystywanej mocy średniej wiązki laserowej zafałszowuje dobrany zestaw parametrów – laser lepiej i bardziej poprawnie pracuje przy użyciu wiązki o większej mocy (ok. 30% i więcej).

Tab. II-16. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

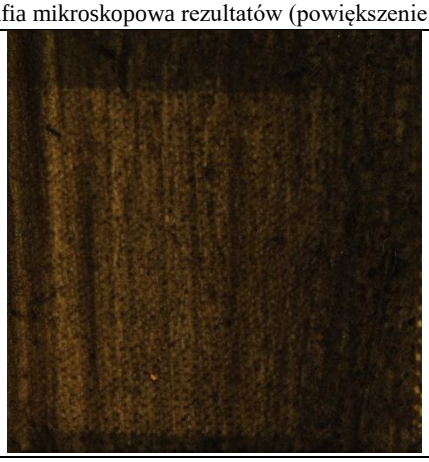
Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
50	0	25	0,795	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Tab. II-17. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

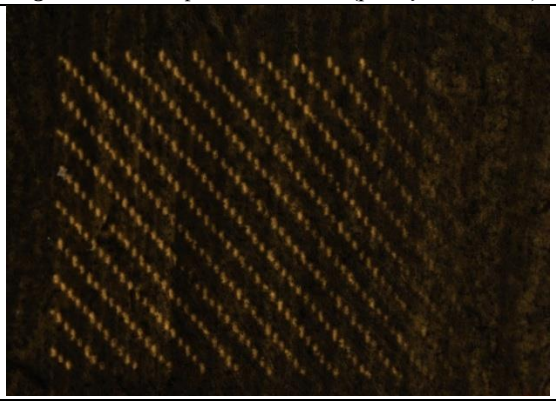
Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
60	0	35	1,66	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Wnioski do Tab. II-16 - Tab. II-17: Przy czterokrotnym obniżeniu częstotliwości w stosunku do tabeli nr 14 i zwiększeniu mocy o 5% otrzymano niższą fluencję, ale i dużo mniej jednorodny efekt oczyszczania. Zwiększając częstotliwość o 10 kHz i moc o 10% uzyskuje się zestaw parametrów o zbyt dużej fluencji do oczyszczania zabrudzeń powierzchniowych.

Tab. II-18. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
50	0	20	0,744	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Tab. II-19. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
20	0	50	0,713	Prędkość: 17 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 57-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Wnioski do Tab. II-18 - Tab. II-19.: Obniżenie prędkości o 5000 mm/s i powrót do bardzo niskiej mocy (20%) pozwolił uzyskać niższą fluencję i bardziej jednorodny efekt, chociaż powierzchnia wydaje się być wyraźnie niedoczyszczona i wymaga większej ilości przejazdów wiązki lasera (**Tab. II-18**). Moc na poziomie 20% i niższym nie jest

najlepszym rozwiązaniem, ponieważ oczyszczanie może mieć nierównomierny charakter. Aby zwiększyć moc podwyższono ponownie prędkość do 17 000 mm/s (tabela 19.) i obniżono częstotliowość. Jest to jednak ścieżka postępowania, która nie zapewnia satysfakcjonującego efektu końcowego.

Tab. II-20. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
100	18	28	0,769	Prędkość: 8 500 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 47-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 2x (2x w poziomie, 2x w pionie)
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x10 i x6,7)				
				

Wnioski do Tab. II-20.: Wybór waveformu nr 18 zmienił całkowicie ścieżkę postępowania względem początkowych założeń (**Tab. II-14** - **Tab. II-19**). Parametry tego wariantu zaprogramowanej w urządzeniu wiązki mieszczą się wśród waveformów charakteryzujących się mniejszą rozpiętością czasu trwania impulsu, którego wartość bliska jest medianie dla tego urządzenia (rzędu kilkudziesięciu nanosekund, a różnica między czasem minimalnym a maksymalnym jest niewielka). Ponadto energia impulsu jest trzykrotnie niższa niż w przypadku waveformu 0 i 32. Pozwala to na użycie wyższej częstotliwości i utrzymanie przy tym fluencji poniżej 1 J/cm^2. W teście opisanym w **Tab. II-20**. zastosowano niezbyt wysoką jak na możliwości tego urządzenia prędkość – 8500 mm/s. Jej zwiększenie również obniżyłoby wartość fluencji, a zatem przy takim układzie parametrów pozostaje spory margines do modyfikacji.

II.1.4.4. Wnioski

Aby zwiększyć jednorodność oczyszczania z zabrudzeń luźno związanych z podłożem należy sięgać po impulsy o niższych energiach, podwyższyć ich częstotliwość do kilkuset kHz, skrócić czas trwania impulsu do wartości średnich dla urządzenia (ok.

kilkudziesięciu nanosekund) oraz, o ile to możliwe, stosować moc średnią generowanej wiązki na poziomie przynajmniej ok. 30%. Jeśli nawarstwienie nie wymaga bardzo wysokiej energii impulsu, warto zacząć od niższych wartości.

II.1.5. Praca poza ogniskiem soczewki – wpływ na efekt oczyszczania

II.1.5.1. Wprowadzenie

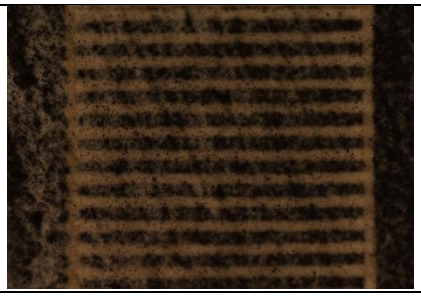
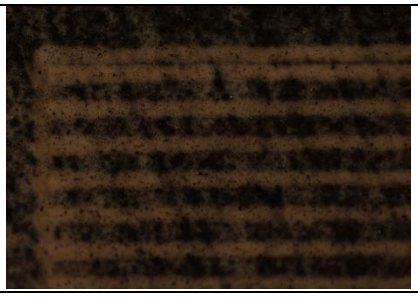
Soczewka znajdująca się w głowicy lasera G4 RedEnergy według opisów producenta ma wartość ogniskowej 35 cm. W tej odległości laser działa w sposób najbardziej precyzyjnie odzwierciedlający zadane parametry. W sytuacji, w której operator lasera chciałby miejscowo osłabić działanie lasera, ma możliwość osiągnąć to poprzez zmianę odległości głowicy od powierzchni czyszczonego obiektu. Poniższe doświadczenie ilustruje ten mechanizm na kilku przykładach.

II.1.5.2. Metodologia

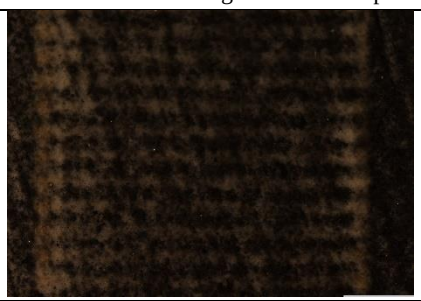
Poniższe eksperymenty wykonano laserem włóknowym RedEnergy G4 EP-Z (SPI Lasers, Wielka Brytania). Postępy doświadczeń i wpływ dokonywanych zmian ustawień na czyszczoną powierzchnię rejestrowano przy pomocy mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ745T z kamerą rejestrującą obraz Deltapix CMOS. Testowano stopniowo odległości większe od wartości ogniskowej soczewki lasera, która wynosi 35 cm. Celem było opisanie skutków takich modyfikacji oraz oszacowanie odległości, w której ablacja już nie zachodzi.

II.1.5.3. Wyniki

Tab. II-21. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
500	27	70	0,438	Prędkość: 17000 m/s; Odstęp między liniami: 0,4 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ **Odległość od soczewki: 35 cm** Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x20 i x30)				
				

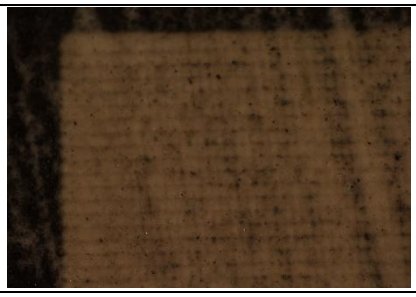
Tab. II-22. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
500	27	70	0,438	Prędkość: 17000 m/s; Odstęp między liniami: 0,4 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ **Odległość od soczewki: 38 cm** Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x20 i x30)				
				

Tab. II-23. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
500	27	70	0,438	Prędkość: 17000 m/s; Odstęp między liniami: 0,4 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ **Odległość od soczewki: 41 cm** Powtórzenie 1x
Fotografia mikroskopowa rezultatów (powiększenie x10)				
				

Tab. II-24. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne parametry**
100	0	20	1,04	Prędkość: 10000 m/s; Odstęp między liniami: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1.05 mJ **Odległość od soczewki: 35 cm** Powtórzenie 1x
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x20 i x30)				
				

Tab. II-25. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze.

Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Inne parametry
100	0	20	1,04	Prędkość: 10000 m/s; Odstęp między liniami: 0,15 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1.05 mJ **Odległość od soczewki: 38 cm**
Fotografie mikroskopowe rezultatów (powiększenie x20 i x30)				
				

II.1.5.4. Wnioski

Oddalenie głowicy od obiektu powoduje obniżenie wartości fluencji działającej na daną powierzchnię. Powyższe doświadczenie wykazało również zakres odległości obiektu od ogniskowej soczewki (**Tab. II-21**, **Tab. II-24**) w jakim można się poruszać, aby ablacja, nawet osłabiona, w ogóle zachodziła. Widoczny efekt ablacji laserowej zachodzi jeszcze nadal ok. 3 cm dalej od ogniskowej, jest jednak dużo słabszy (**Tab. II-22**, **Tab. II-25**). Ok. 5-6 cm od ogniska dla tej soczewki ablacja już nie zachodzi (**Tab. II-23**).

II.1.6. Wnioski z rozdziału II.1

Fluencja wiązki laserowej została precyzyjnie wyliczona za pomocą programu stworzonego w środowisku LabView. Cztery spośród waveformów zaprogramowanych przez producenta zostały poddane dokładniejszym pomiarom. Wybrane typy wiązek reprezentowały skrajnie różne ustawienia częstotliwości, czasu trwania impulsu oraz energii impulsu. Umożliwiło to naniesienie punktów pomiarowych uzyskanych za pomocą miernika mocy na wykres oraz przedstawienie tendencji wykazywanych przez urządzenie. Pomiary stanowiły również podstawę do obliczenia parametrów wiązki

laserowej, takich jak fluencja, której nie podawało oprogramowanie dostarczone przez dystrybutora systemu laserowego RedEnergy EP-Z G4 1064 nm. Należy jednak podkreślić, że taka sama wartość fluencji, obliczona na podstawie innych parametrów składowych i dla innych waveformów, może odmiennie oddziaływać na materiał poddawany działaniu wiązki laserowej. Ponadto wartości fluencji pomiędzy różnymi systemami laserowymi, działającymi w odmiennych zakresach promieniowania elektromagnetycznego, nie mogą być porównywane bezpośrednio, lecz jedynie orientacyjnie – rzędem wielkości.

Wartość fluencji wyliczona dla lasera włóknowego RedEnergy EP-Z G4 odnosi się wyłącznie do pojedynczego skanowania danego obszaru wiązką lasera. Obliczenia pozostają prawidłowe jedynie w przypadku nieruchomego ustawienia głowicy na statywie, przy zachowaniu stałej odległości od naświetlanego obiektu, odpowiadającej odległości idealnego ogniskowania wiązki dla zastosowanej soczewki. Z tego względu podczas oczyszczania obiektów zabytkowych przy użyciu głowicy trzymanej ręcznie przez operatora wartości fluencji wyliczone programowo w warunkach idealnego ogniskowania należy traktować jako orientacyjne. W praktyce wartości fluencji uzyskiwane podczas pracy „z ręki” będą zazwyczaj niższe. Oddalenie głowicy od powierzchni o około 4 cm powoduje znaczące osłabienie fluencji; powyżej tej odległości ablacja materiału przy zadanych parametrach przestaje zachodzić.

Dla identycznych zestawów parametrów wiązki niższą fluencję uzyskuje się przy wyższej prędkości skanowania - dziesięciokrotne zwiększenie prędkości skanowania powoduje dziesięciokrotny spadek fluencji. Jednocześnie nadmierne zwiększenie prędkości skanowania, nieproporcjonalne do częstotliwości powtarzania impulsów, skutkuje znaczną niejednorodnością oczyszczania powierzchni. Zmniejszenie odstępu pomiędzy liniami skanowania prowadzi natomiast do wzrostu fluencji. Jeżeli priorytetem jest jednorodność oczyszczania i ograniczenie wielokrotnego oddziaływania wiązki na to samo miejsce, zaleca się zastosowanie odstępu pomiędzy liniami skanowania wynoszącego około 0,06 mm przy średnicy plamki około 0,2 mm, obniżenie częstotliwości powtarzania impulsów oraz zwiększenie prędkości skanowania wiązki z zachowaniem odpowiednich proporcji względem częstotliwości impulsów. Minimalna wartość częstotliwości możliwa do ustawienia w badanym urządzeniu wynosi 20 kHz, jednak przy bardzo krótkim czasie trwania impulsu częstotliwość nie powinna być zbyt niska.

Pomimo niskiej energii impulsu (0,1 mJ) oraz wysokiej prędkości skanowania (10 m/s), wiązka o bardzo wysokiej częstotliwości (1060 kHz) i bardzo krótkim czasie trwania impulsu (13–16 ns) może powodować gwałtowny wzrost temperatury materiału oraz ryzyko zmian kolorystycznych pigmentów wrażliwych termicznie. Wysoka częstotliwość przyczynia się do wzrostu fluencji, a krótkie czasy trwania impulsów utrudniają relaksację cieplną i chłodzenie materiału. W celu zwiększenia jednorodności oczyszczania zabrudzeń luźno związanych z podłożem zaleca się stosowanie impulsów o niższej energii oraz częstotliwości około 100 kHz, skrócenie czasu trwania impulsu do wartości średnich dla urządzenia, wynoszących kilkadziesiąt nanosekund, oraz – o ile to możliwe – utrzymywanie mocy średniej wiązki na poziomie co najmniej około 30%. Jeżeli usuwana warstwa nie wymaga wysokiej energii impulsu, zaleca się rozpoczynanie pracy od niższych wartości parametrów. W celu osłabienia działania wiązki należy oddalić głowicę od powierzchni obiektu o około 3–4 cm.

II.1.7. Podsumowanie rozdziału II.1

Pierwszy rozdział części doświadczalnej poświęcony został zagadnieniom związanym z wdrażaniem lasera RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm) do pracy w konserwacji zabytków. Aby przeprowadzać świadome badania nad zastosowaniem tego urządzenia koniecznym było stworzenie warunków, w których oddziaływanie promieniowania laserowego na materię zabytkową będzie jak najbardziej kontrolowane i mierzalne. Z tego powodu zdecydowano się na eksperymenty przeprowadzone na stabilnym statywie, a ilość uderzeń wiązki laserowej w czyszczoną powierzchnię o znanych wymiarach będzie policzalna. Wówczas parametry ustalone dla poszczególnych parametrów i warstw wtórnych będą mogły mieć przełożenie nawet na czyszczenie z tzw. „ręki” lub także w bardziej skomplikowanych przypadkach tj. skanowanie plamki po kształcie sinusoidy (w tej pracy nie będzie to omawiane, ale zostawia to pole do dalszych badań).

W podrozdziale pierwszym opisano urządzenie jakiemu poświęcona jest niniejsza praca, czyli laser RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm) (prod. SPI Lasers). Jest to czysto techniczny opis wzbogacony ilustracjami. Stanowi również wprowadzenie do tematyki eksperymentów w dalszych rozdziałach części doświadczalnej.

Drugi podrozdział poświęcony jest najważniejszym funkcjom oprogramowania zapewnionego przez producenta (DK Lasertechnik) do sterowania urządzeniem. W skrócie omówione zostały pierwsze kroki dotyczące ustawień parametrów wiązki i

skanowania oraz ustalania obszaru skanowania (jeśli nie jest to linia prosta lub ruchoma sinusoida). Przedstawienie sposobu pracy ułatwi również zrozumienie jak wykonywane były kolejne doświadczenie opisane w tej pracy.

W trzecim podrozdziale opisano w jaki sposób pracowano nad programem do symulacji pracy lasera[6]. Omówiono proces zbierania danych - pomiary mocy lasera, a także ich zastosowanie dla działania tego programu. Kolejno wyjaśniono najważniejsze funkcje programu z punktu widzenia operatora lasera. Dzięki temu dodatkowemu oprogramowaniu wypełniono lukę powstałą w programie DK Lasertechnik, gdzie nie ma możliwości obliczania fluencji, która jest bardzo ważnym punktem odniesienia w literaturze fachowej.

Czwarty podrozdział jest poświęcony zależnościom parametrów wiązki i skanowania oraz ich wpływowi na efekt widoczny na powierzchni naświetlanej laserem. W części „A" wybrano cztery waveformy o zróżnicowanych parametrach wyjściowych. Modyfikowana była dla każdego z nich prędkość, a w ostatniej próbie pokazano jaki wpływ ma zmniejszenie odstępów pomiędzy liniami skanowania. Oczyszczano olejną warstwę malarską z zabrudzeń z wtartego węgla drzewnego, jednakże samo oczyszczanie nie było tu kluczowe. Celem było poznanie pracy tego lasera. Podobnie w części „B" pokazano w jaki sposób można modyfikować parametry wiązki, aby uzyskać konkretną fluencję i jak zmiany poszczególnych składowych wpływają na zamierzony efekt. Warto dodać, że jednorodność ablacji laserowej również była jednym z poszukiwanych efektów.

Piąty podrozdział został wydzielony, ponieważ krótkie doświadczenie w nim opisane – możliwość ablacji laserowej poza ogniskiem soczewki – jest niezwiązane z wyborem parametrów. Łagodzenie wpływu wyższych parametrów wiązki poprzez modyfikację odległości od ogniska soczewki jest ważną informacją z punktu widzenia praktycznego, także czyszczenia z „ręki".

[6] Program w środowisku Labview został napisany przez prof. dr. hab., Piotra Targowskiego z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu we współpracy z zespołem: dr hab. Magdalena Iwanicka, prof. UMK i mgr Anna Faron.

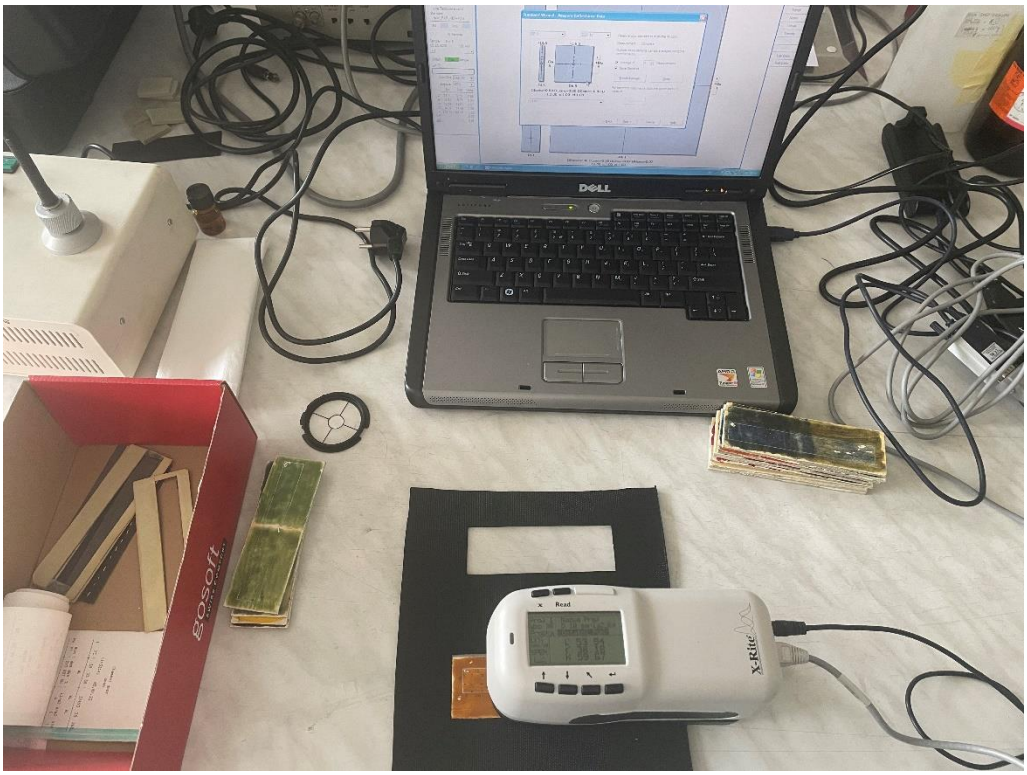
II.2. Badanie stabilności optycznej wybranych pigmentów i barwników na próbkach modelowych pod wpływem promieniowania laserowego z zakresu podczerwieni.

II.2.1. Opis eksperymentu

Oczyszczanie laserowe polichromii jest zadaniem trudniejszym niż powierzchni wykonanych z surowych, jednorodnych tworzyw mineralnych czy drewna. Pigmenty i barwniki w większości mają bardzo ograniczoną odporność na światło, szczególnie na tak skupioną wiązkę intensywnego promieniowania jaką wytwarza laser. Jak wspomniano w części teoretycznej tej pracy, do tej pory przeprowadzono już liczne badania odporności pigmentów na promieniowanie laserowe, także z zakresu bliskiej podczerwieni. Do niedawna (patrz. rozdz. I.2.5.1 tej pracy; Rivas et al., 2026) nie ukazała się żadna publikacja na temat badań z wykorzystaniem lasera światłowodowego o tak wysokich częstotliwościach powtarzania impulsów i możliwością wybrania bardzo niskich energii w jednym impulsie. Są to warunki sprzyjające, ale niosą także zagrożenia w postaci gwałtownego wzrostu temperatury. Wpływ promieniowania na spoiwo nie był badany w tym eksperymencie. Wytypowano siedemnaście pigmentów, wśród których są zarówno te często spotykane w malarstwie dawnym, jak i współcześniejsze. Na podstawie wcześniejszych badań dobrano dwa zestawy parametrów – do usuwania grubszych nawarstwień np. przemalowań oraz do oczyszczania zabrudzeń luźniej związanych, które wymagają użycia wiązki o mniejszej energii. Doświadczenie było na każdym z etapów monitorowane dwoma metodami – przy pomocy pomiarów kolorymetrycznych i makrofotografii. Próbki wykorzystane do badań zostały wykonane w 2010 r. Były wówczas poddane przyspieszonemu starzeniu promieniowaniem UV w komorze Xenotest Alpha High Energy (Atlas, USA). W trakcie eksperymentu przeprowadzanego w ramach tej pracy próbki również zostały poddane starzeniu po naświetlaniu laserem. Dzięki temu efekty mogą odzwierciedlać zmiany zachodzące w czasie w prawdziwych obiektach zabytkowych.

II.2.2. Metodologia

Badania barwometryczne zostały wykonane spektrofotometrem odbiciowym sferycznym o geometrii d/8 SP 64 (prod. X-Rite, Stany Zjednoczone). Pomiary przeprowadzono przed naświetlaniem laserem, po naświetlaniu laserem oraz po cyklu sztucznego starzenia. Wyniki badań barwometrycznych opracowano w układzie CIE L*C*h. Zestawiono je w tabelach, gdzie L* oznaczała jasność, C* chromatyczność, h* kąt odcienia, ΔE całkowitą zmianę barwy, a także ΔE2000 całkowitą zmianę barwy rozróżnialną dla oka ludzkiego. Do interpretacji przyjęto metodykę stosowaną w Katedrze Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu[7].



Ryc. II-37. *Stanowisko pracy do pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. Fot. A. Faron*

[7] Metodę interpretacji zmian barwy materiałów malarskich i konserwatorskich opracowała dr hab. Elżbieta Szmit-Naud, prof. UMK w ramach swojej pracy doktorskiej (Szmit-Naud, 2001). W sposób syntetyczny została również opisana w artykule: Szmit-Naud, 2005.

II.2.2.1. Opis przygotowania próbek modelowych

Próbki wykonano z tektury bezkwasowej o grubości 4 mm, tnąc ją na kartoniki o wymiarach 43x133 mm. Następnie przeklejono je żelatyną w stężeniu 5%. Na tak przygotowane podłoże nałożono kilka warstw zaprawy kredowo-klejowej (spoiwo: żelatyna 10%). Po wyszlifowaniu gruntu zaizolowano go jedną wartwą pokostu sykatywowanego (Kremer, Niemcy). Warstwa malarska została wykonana z użyciem pigmentów i barwników[8] firmy Kremer, które zostały roztarte na płycie szklanej szklanym kurantem. Podczas rozcierania do pigmentu/ barwnika dodano alkoholu etylowego, na koniec pozostawiono do wyschnięcia. Kolejno pigmenty oraz barwniki roztarto z pokostem sykatywowanym (Kremer, Niemcy), który wybrano jako spoiwo warstwy malarskiej. Warstwę malarską nakładano w jednej warstwie różnicą się siłą krycia: połowa powierzchni próbki pomalowana została kryjąco (większa ilość pigmentu), druga połowa laserunkowo (większa ilość spoiwa) (Iwanicka, 2013).



Ryc. II-38. *Próbki warstw malarskich wykonane w 2010 r., od góry: indygo, ochra burgundzka, błękit pruski. Fot. A. Faron*

[8] Należały one do serii produktów, których skład chemiczny odpowiadał materiałom malarskim używanym w malarstwie dawnym (Iwanicka, 2013).

II.2.2.2. Wcześniejszy proces sztucznego starzenia

Próbki sezonowane były jeden rok w warunkach temperatury pokojowej wilgotności względnej (Rh) w granicach 35-55%, eksponowane na światło dzienne. Zostały poddane przyspieszonemu procesowi sztucznego starzenia w komorze Xenotest Alpha High Energy (ATLAS, USA). Warunki w komorze zestawniono w tabeli (**Tab. II-26**).

Tab. II-26. Parametry starzenia w komorze Xenotest Alpha w 2010 r.

Parametr	**Wartość**
zakres długości fali promieniowania	λ 320–380 nm (filtr Xenochrome 320)
natężenie napromienienia w zakresie	λ 300–400 nm E = 21 W/m^2
wilgotność względna RH	od 30 do 60% (w 3 fazach trwających 1 godzinę każda)
temperatura w komorze	CHT = 300°C
temperatura czarnego termometru	BST = 400°C
dawka napromienienia	D = 24 240 kJ/m^2
inne	proces starzenia przebiegał z obrotem próbek wokół własnej osi

Tab. II-27. Ponowne starzenie 2023 r. w komorze Xenotest Alpha – parametry procesu.

Parametr	**Wartość**
zakres długości fali promieniowania	λ 320–380 nm (filtr Xenochrome 320)
natężenie napromienienia w zakresie	λ 300–400 nm E = 39 W/m^2
wilgotność względna RH	od 30 do 60% (w 3 fazach trwających ok. 1 godzinę każda)
temperatura w komorze	CHT = 39°C
temperatura czarnego termometru	BST = 53°C
dawka napromienienia	D = 37 493 kJ/m^2
czas starzenia	265 godzin
inne	proces starzenia przebiegał z obrotem próbek wokół własnej osi

II.2.2.3. Uzasadnienie wyboru zestawów parametrów lasera i liczby powtórzeń

Zestawy parametrów zastosowane w tym eksperymencie miały na celu odzwierciedlać dwa zastosowania: laserowe usuwanie grubszych nawarstwień oraz laserowe usuwanie zabrudzeń powierzchniowych. Do tego pierwszego zadania należy użyć wiązki o wyższej

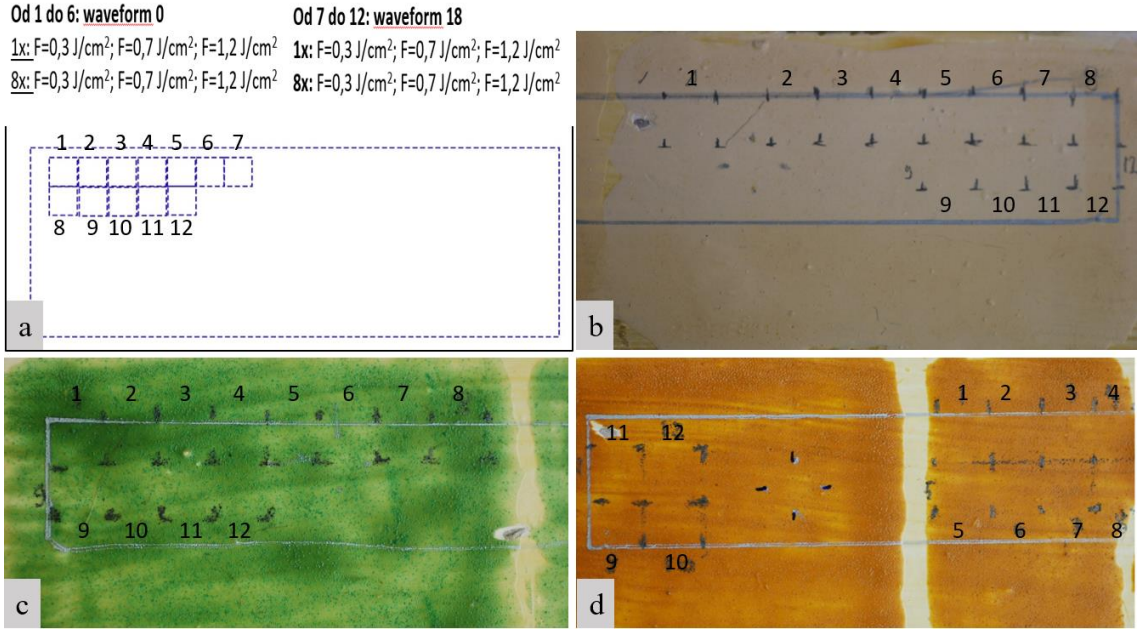
energii, stąd przykładowy wybór waveformu 0, który sprawdziłby się także do usuwania grubych przemalowań lub mocno zintegrowanych warstw wtórnych, ponieważ jest zestawem parametrów wiązki o największej energii impulsu. Z kolei do usuwania zabrudzeń powierzchniowych świetnie sprawdzi się wiązka o umiarkowanej energii impulsu oraz czasie trwania impulsu z przedziału „średnich" dla tego urządzenia. Prędkości skanowania oraz częstotliwości dobrano w taki sposób, aby uzyskać jedną z fluencji wynoszących około: 0,3 J/cm^2, 0,7 J/cm^2 oraz 1,2 J/cm^2. Pierwsza z nich jest bardzo bezpieczna dla pigmentów, ale daje bardzo niewielkie możliwości efektywnej pracy. Druga z wybranych gęstości energii jest dość uniwersalna, sprawdza się przy usuwaniu grubych warstw luźnych zabrudzeń oraz cienkich warstw przemalowań. Natomiast trzecia, najwyższa, znajduje zastosowanie w skrajnych przypadkach usuwania grubszych przemalowań. Jednakże jest ona już dość wysoka i tylko najbardziej odporne materiały mogą być nią naświetlane. Wartości te zostały dobrane na podstawie wcześniejszych doświadczeń na próbkach modelowych oraz danych literaturowych. Na każdej próbce wyznaczono 12 pól, o wymiarach 0,6x0,6 cm (**Ryc. II-39**, **Ryc. II-40**). Każdemu z pól został przypisany test zgodnie z **Tab. II-28**.

Tab. II-28. Zestawy parametrów użyte w eksperymencie.

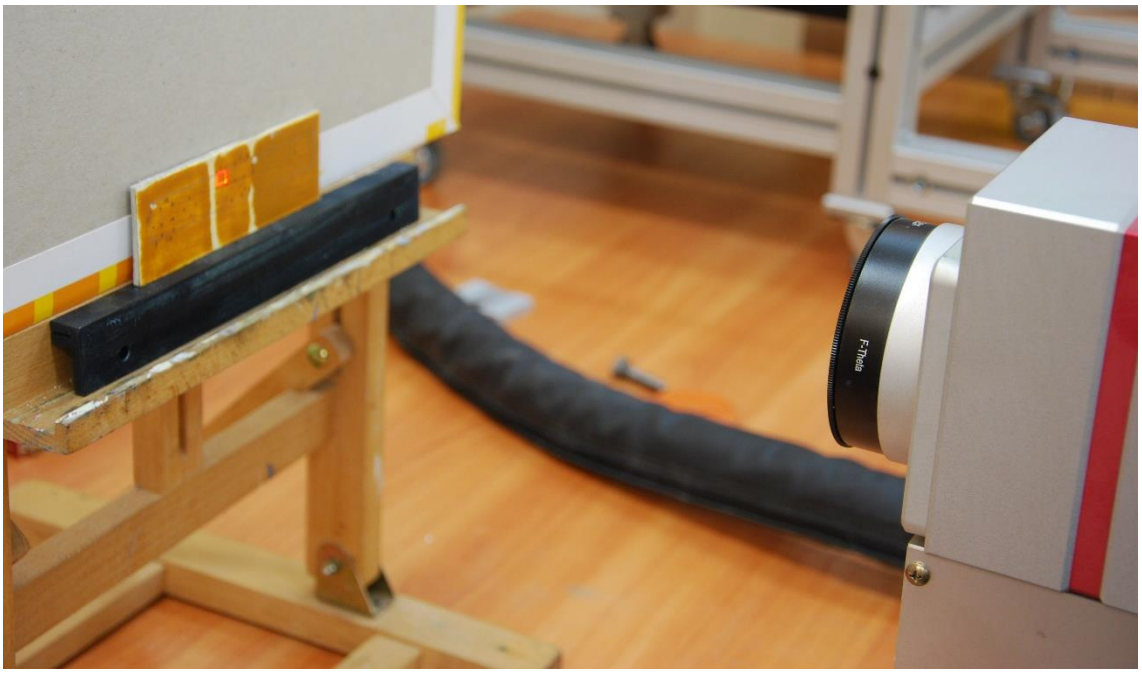
Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Nr testu	Inne parametry
20	0	26	0,316	1	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
30	0	29	0,717	2	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
30	0	40	1,19	3	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm;

					Powtórzenie 1x
20	0	26	0,316	4	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x
30	0	29	0,717	5	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x
30	0	40	1,19	6	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x
80	18	24	0,302	7	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
100	18	29	0,708	8	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
100	18	38	1,2	9	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x
80	18	24	0,302	10	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm

					Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x
100	18	29	0,708	11	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x
100	18	38	1,2	12	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 8x



Ryc. II-39. *Projekt i przykłady próbek użytych w doświadczeniu, z podziałem na miejsca badań: a – projekt ilości i rodzaju testów na próbkach; b – próbka (biel cynkowa); c – malachit; d – ochra burgundzka. Fot. A. Faron*



Ryc. II-40. *Fotografia ilustruje sposób przeprowadzenia testów: próbka umieszczona pionowo na sztaludze, czerwony znacznik celownika lasera widoczny na warstwie malarskiej, wymiarami odpowiada jednemu polu badań. Na każdej próbce wyznaczono 12 takich pól, o wymiarach 0,6x0,6 cm. Fot. A. Faron*

II.2.2.4. Wyniki

Tab. II-29. Biel cynkowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	84,69	84,73	84,77	85,23	84,94	84,66	84,51	82,87	83,79	84,79	85,08	83,43	84,4575
	a*	2,00	2,05	1,96	1,90	1,96	2,06	2,10	2,87	2,04	2,02	1,98	2,65	2,1325
	b*	20,76	20,99	20,74	20,73	20,43	21,27	21,55	23,54	21,35	21,02	20,33	23,27	21,3317

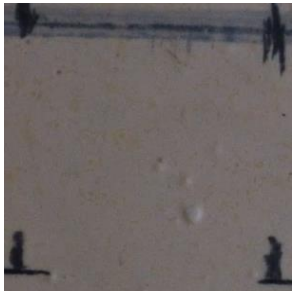
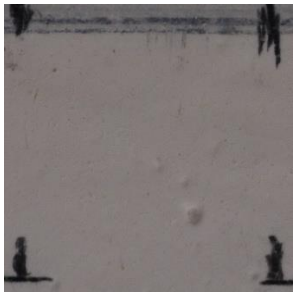
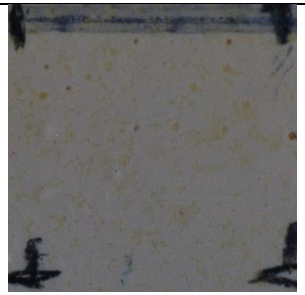
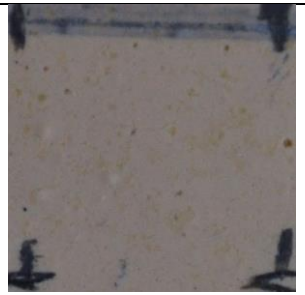
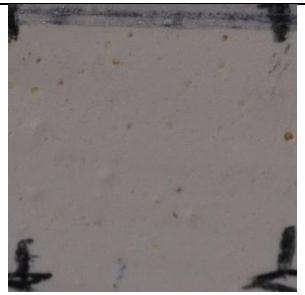
	C*	20,85	21,09	20,83	20,82	20,53	21,37	21,65	23,71	21,45	21,12	20,43	23,42	21,4392
	h°	84,5	84,43	84,61	84,76	84,53	84,46	84,43	83,05	84,53	84,5	84,45	83,5	84,3125
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	88,21	88,32	88,31	88,37	88,02	86,93	87,82	86,73	88,05	88,24	88,15	85,62	87,7308
	a*	1,32	1,31	1,31	1,30	1,34	1,32	1,46	2,14	1,29	1,29	1,36	1,68	1,4267
	b*	10,47	10,46	10,42	10,36	10,40	10,37	10,96	12,85	10,68	10,66	10,67	11,66	10,8300
	C*	10,56	10,54	10,5	10,44	10,48	10,45	11,06	13,03	10,76	10,73	10,75	11,78	10,9233

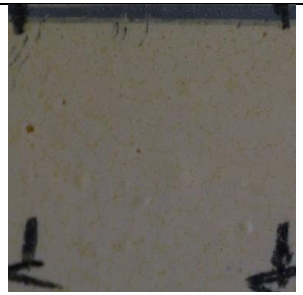
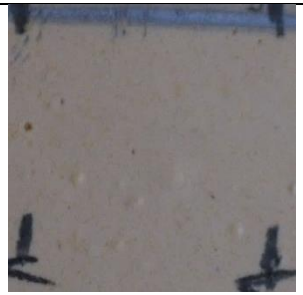
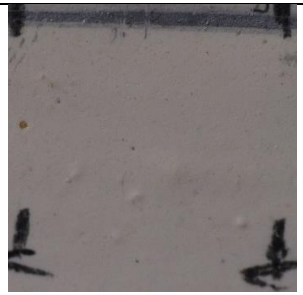
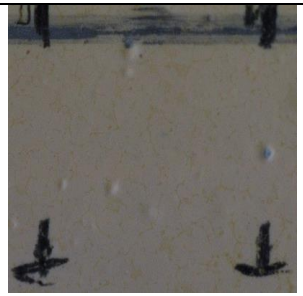
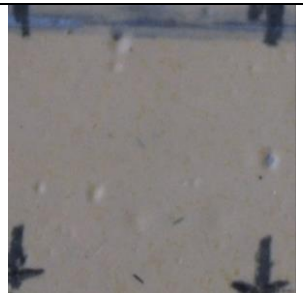
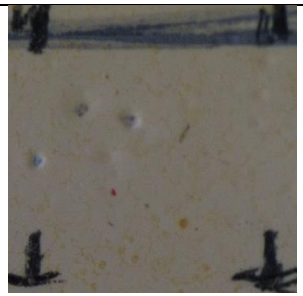
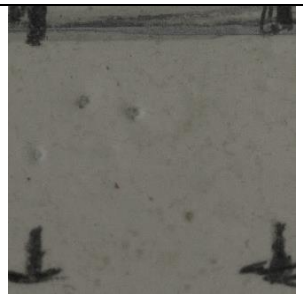
	h°	82,8	82,86	82,81	82,87	82,68	82,75	82,4	80,54	83,09	83,11	82,74	81,78	82,3692
	ΔE	10,89	11,15	10,93	10,86	10,51	11,16	11,11	11,39	11,52	10,95	10,16	11,85	11,0400
	ΔE 2000	6,47	6,6	6,49	6,44	6,26	11,16	6,49	6,42	6,81	6,46	6,04	6,68	6,8608
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	87,59	85,21	86,99	85,94	86,26	85,71	87,83	85,83	87,04	87,41	87,25	86,64	86,6417
	a*	0,96	0,93	0,94	0,90	0,96	0,94	1,06	1,35	0,94	1,05	1,09	1,40	1,0433
	b*	10,77	10,51	10,75	10,42	10,79	10,37	11,16	10,83	11,01	11,01	11,04	11,35	10,8342

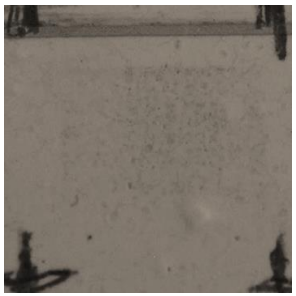
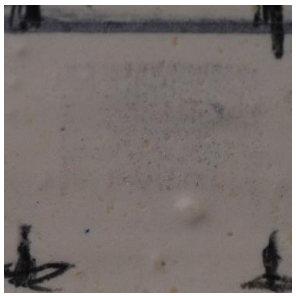
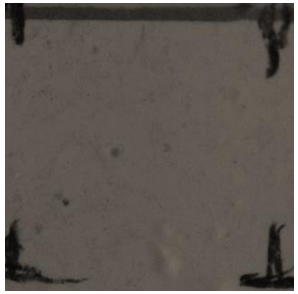
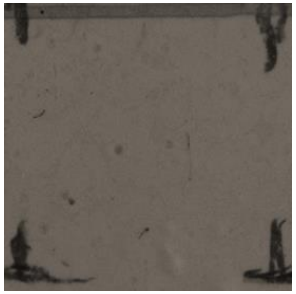
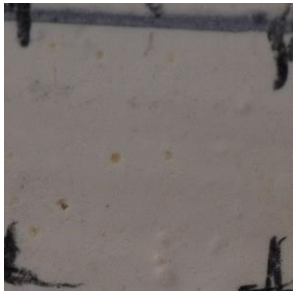
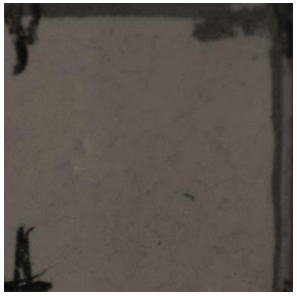
	C*	10,82	10,55	10,79	10,46	10,83	10,42	11,21	10,92	11,05	11,06	11,1	11,43	10,8867
	h°	84,88	84,95	85,01	85,05	84,89	84,84	84,57	82,9	85,1	84,56	84,34	82,98	84,5058
	ΔE	10,45	10,55	10,28	10,39	9,79	11	10,96	13,13	10,9	10,39	9,58	12,41	10,8192
	ΔE 2000	6,18	6,19	6,06	6,12	5,77	11	6,4	7,48	6,39	6,09	5,65	7,06	6,6992

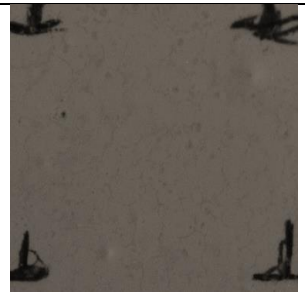
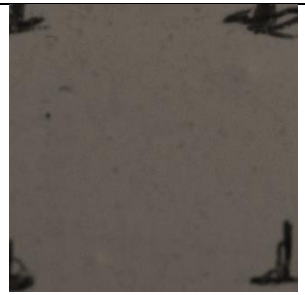
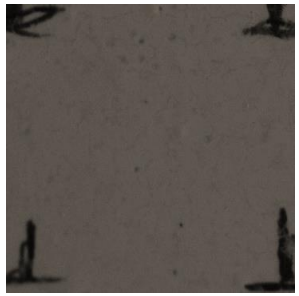
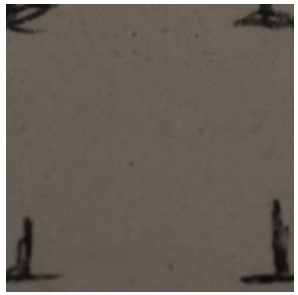
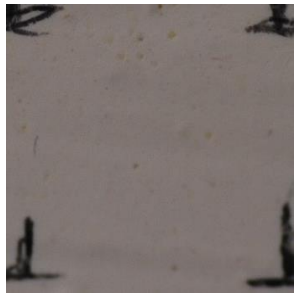
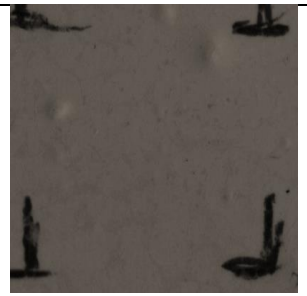
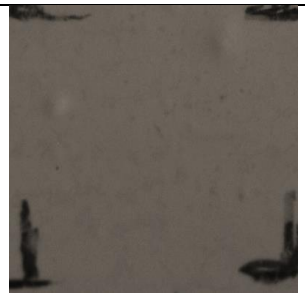
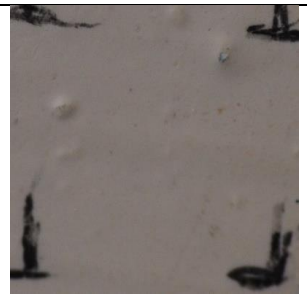
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	84,69	2,00	20,76	20,85	84,5	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	87,32	1,11	12,91	12,96	85,08	8,32	4,82

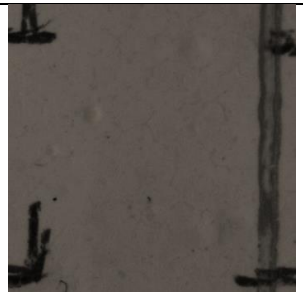
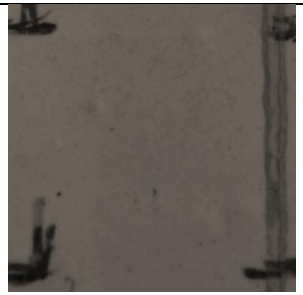
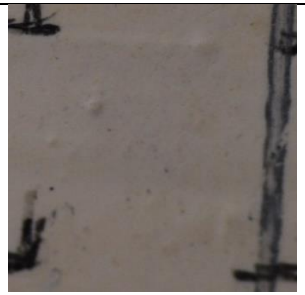
Tab. II-30. Biel cynkowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Bardzo lekkie pociemnienie, ablacja warstwy
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

II.2.2.5. *Biel cynkowa – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment odporny na naświetlanie promieniowaniem laserowym o energii impulsu 1.02 mJ (waveform 0) przy jednokrotnym przejeździe wiązki laserowej o fluencji w przedziale 0,316-1,19 J/cm^2. Także przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki o takich samych parametrach (czasu trwania impulsu, częstotliwości, mocy oraz prędkości skanowania) warstwa malarska zawierająca ten pigment była odporna na promieniowanie laserowe o fluencji z przedziału 0,316-0,717 J/cm^2. Jednokrotne i ośmiokrotne naświetlenie testowanego obszaru wiązką, również o wyżej wymienionych parametrach, o fluencji 1,19 J/cm^2 w każdym przypadku prowadziło do zniszczeń.

W przypadku drugiego testowanego zestawu parametrów, który opierał się na wiązce o niższej energii impulsu (waveform 18) wszystkie testowane kombinacje okazały się być bezpieczne dla warstwy malarskiej.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Cykl starzenia w komorze Xenotest Alpha wykonany po naświetlaniu laserem nie uwypuklił zmian w starzeniu się miejsc wcześniej naświetlanych promieniowaniem laserowym z zakresu NIR. Ewentualne zmiany zostały wywołane procesem starzenia materiałów, na które wpływ miały również zmiany w spoiwie.

Badania barwometryczne

Badania spektrofotometrem wykazały zmiany barwy, lecz prawdopodobnie nie są to zmiany zapoczątkowane przez laser. Zmiany powyżej 3-5 jednostek (ΔE) powinny być wyraźnie dostrzegalne, ale żadna z prób naświetlania nie wyróżnia się w formie kształtu geometrycznego. Wynika z tego, że wszelkie zmiany to reakcja pigmentu i spoiwa na proces przyspieszonego, sztucznego starzenia. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że zmiany wywołane laserem mogły zostać zniwelowane podczas sztucznego starzenia – parametr odpowiedzialny za jasność (L*) jest wyższy w pomiarach wykonanych po naświetlaniu laserem, a po cyklu starzenia nieznacznie spada (bliżej wartości przed testami laserowymi). Wśród zmian najbardziej wyróżniającymi są wzrost jasności (L*) i spadek nasycenia (C*), co wskazywałoby na wybielenie oraz utratę lekko żółtej barwy, którą wykazywały pierwsze pomiary

Tab. II-31. Biel ołowiowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetlaniem laserem (wzorzec)	L*	80,89	81,88	82,09	83,56	82,94	83,08	82,64	81,36	82,26	82,92	82,72	81,93	82,2725
	a*	3,58	3,00	3,25	2,43	2,66	2,45	2,80	3,38	2,79	2,79	2,66	2,80	2,8825
	b*	26,73	26,00	25,91	26,15	25,81	25,85	25,54	26,17	25,69	26,09	25,91	25,28	25,9275
	C*	26,97	26,17	26,11	26,26	25,95	25,97	25,69	26,39	25,84	26,24	26,05	25,44	26,0900

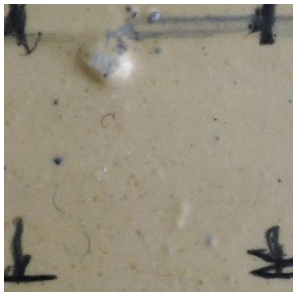
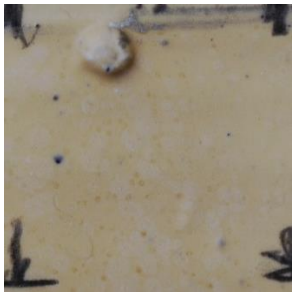
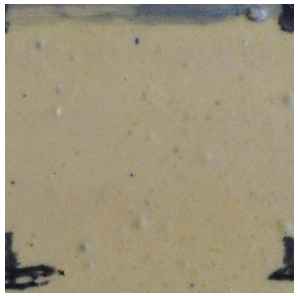
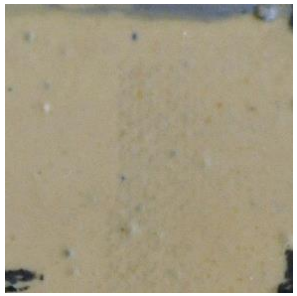
	h°	82,37	83,42	82,86	84,68	84,12	84,58	83,74	82,64	83,8	83,89	84,15	83,68	83,6608
Pomiar po naświetlaniu laserem	L*	82,53	83,39	83,39	84,74	83,57	84,99	82,45	80,81	83,89	83,19	83,13	82,20	83,1900
	a*	2,89	2,45	2,50	1,57	1,69	0,81	1,60	2,72	2,40	2,07	1,87	1,72	2,0242
	b*	19,14	18,62	17,95	18,21	17,73	17,10	17,74	18,45	17,84	18,07	16,76	16,03	17,8033
	C*	19,35	18,78	18,13	18,27	17,81	17,12	17,82	18,65	18,01	18,19	16,86	16,13	17,9260
	h°	81,41	82,51	82,06	85,08	84,57	87,27	84,84	81,63	82,34	83,47	83,63	83,86	83,5558

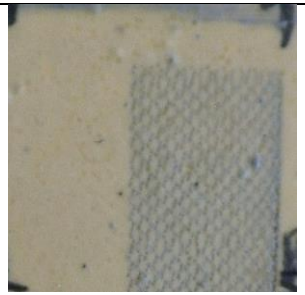
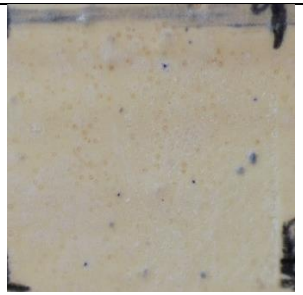
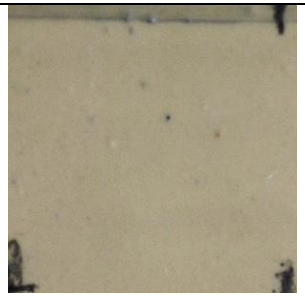
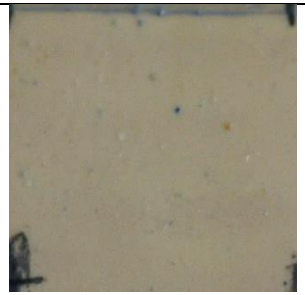
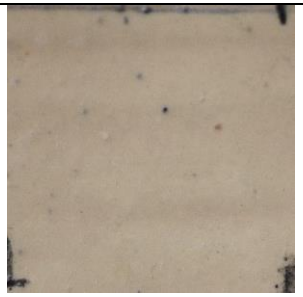
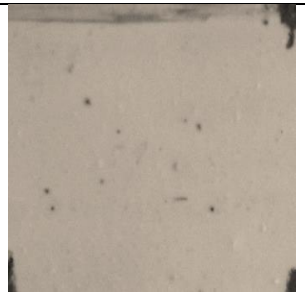
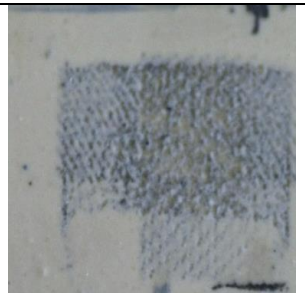
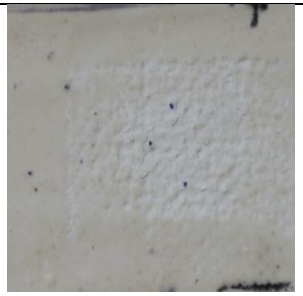
	ΔE	7,8	7,55	8,09	8,07	8,17	9,1	7,89	7,77	8,02	8,06	9,2	9,31	8,2525
	ΔE 2000	3,91	3,82	4,11	4,07	4,14	4,8	4,02	3,88	4,12	4,03	4,69	4,83	4,2017
Pomiar po naświetlaniu laserem i po starzeniu	L*	82,92	78,84	79,29	79,48	77,61	82,88	81,24	79,69	78,98	79,11	81,08	81,28	80,2000
	a*	2,40	3,85	3,70	2,71	2,33	1,55	2,75	3,63	3,63	3,36	3,06	2,57	2,9617
	b*	18,53	21,25	20,62	21,08	19,52	19,33	20,83	20,91	20,63	20,84	20,24	19,30	20,2567
	C*	18,69	21,6	20,95	21,25	19,66	19,39	21,01	21,23	20,95	21,11	20,47	19,47	20,4815

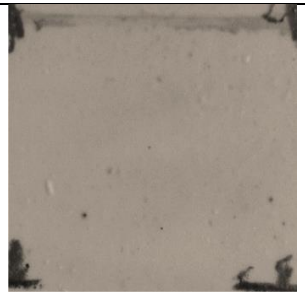
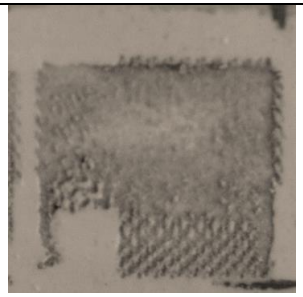
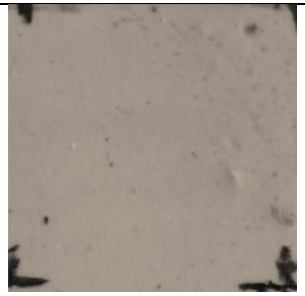
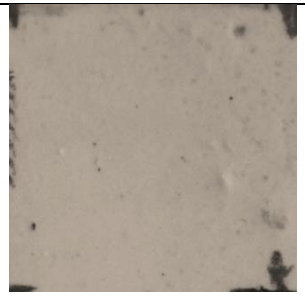
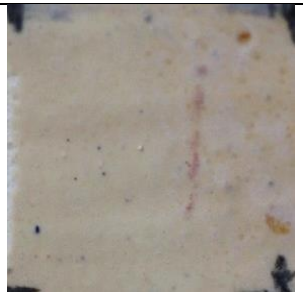
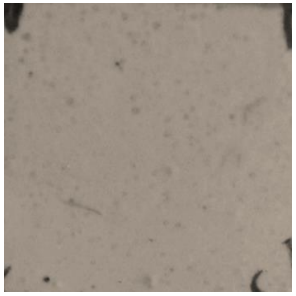
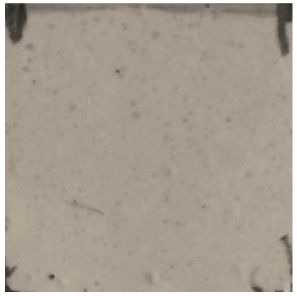
	h°	82,63	79,73	79,81	82,67	83,18	85,41	82,49	80,14	80,03	80,84	81,4	82,42	81,7292
	ΔE	8,52	5,7	6,01	6,51	8,25	6,58	4,91	5,53	6,09	6,51	5,92	6,02	6,3792
	ΔE 2000	4,32	3,36	3,37	3,76	4,82	3,28	2,51	2,9	3,59	3,78	3,12	3,03	3,4867

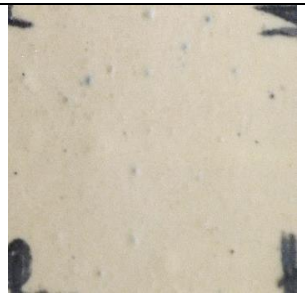
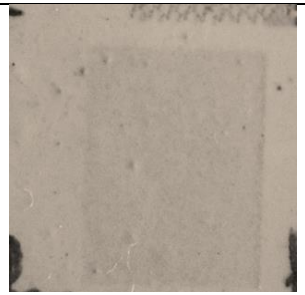
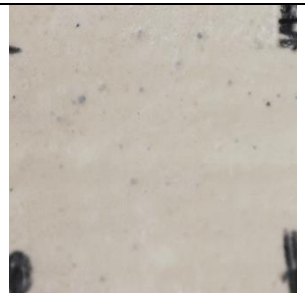
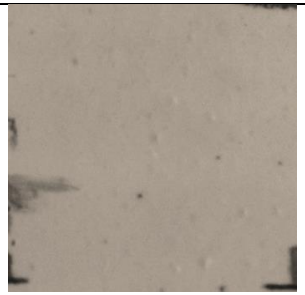
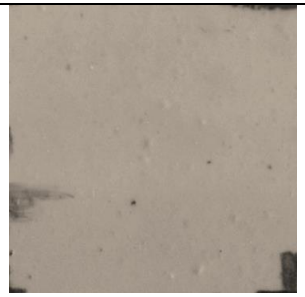
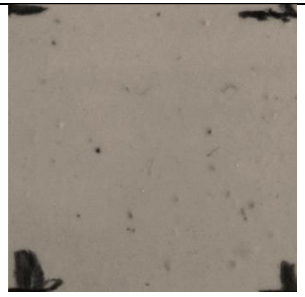
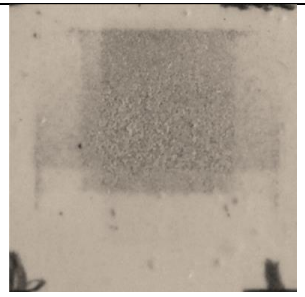
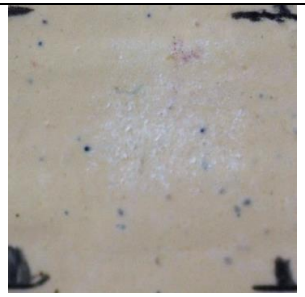
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	80,89	3,58	26,73	26,97	82,37	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	79,27	4,08	21,62	22,00	79,31	5,38	2,87

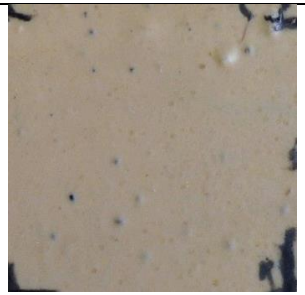
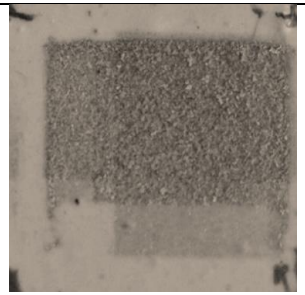
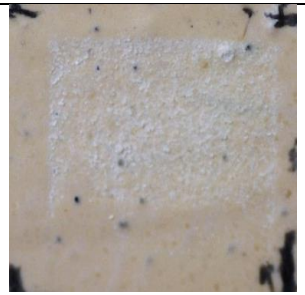
Tab. II-32. Biel ołowiowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu lasem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Delikatne pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.6. *Biel ołowiowa – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla impulsów lasera o wyższej energii (waveform 0) nieszkodliwa dla warstwy malarskiej była jedynie fluencja 0,316 J/cm^2. Przy jednokrotnym zastosowaniu fluencji 0,717 J/cm^2 pojawiły się już lekkie pociemnienia odzwierciedlające przebieg wiązki po powierzchni, jednakże zniknęły w całości po procesie starzenia. W przypadku fluencji wyższej, 1,19 J/cm^2, zmiany były widoczne jeszcze wyraźniej, chociaż w tym przypadku również efekt ten cofnął się po upływie cyklu starzenia. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdów wiązki każdą z badanych na tych parametrach fluencją tylko jej najniższa wartość, czyli 0,316 J/cm^2 nie doprowadziła do zniszczeń.

Dla zestawu parametrów opartych o waveform 18 widoczny jest łagodniejszy wpływ na badaną warstwę malarską, czego powodem jest m.in. trzykrotnie niższa energia impulsu (0,32 mJ). Konsekwencją tego jest również większy wybór zakresu dopuszczalnej fluencji. W przypadku wavformu 18 bez konsekwencji dla warstwy malarskiej jest jednokrotny przejazd wiązką nie tylko o fluencji 0,316 J/cm^2, ale i 0,717 J/cm^2. Dopiero użycie fluencji 1,2 J/cm^2 doprowadziło do lekkiego pociemnienia, które zniknęło z upływem czasu. Przy ośmiokrotnym przejeździe wiązką lasera bezpieczna jest tylko fluencja 0,316 J/cm^2, pozostałe prowadzą do stopniowo coraz bardziej nasilonych zniszczeń i ablacji materiału.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Cykl starzeniowy przeprowadzony w komorze Xenotest Alpha, po wcześniejszym naświetlaniu laserem, nie wykazał istotnego zróżnicowania w procesie starzenia obszarów uprzednio poddanych działaniu promieniowania laserowego z zakresu NIR. Zaobserwowane zmiany można przypisać starzeniu się materiałów, na które dodatkowo wpływały zmiany samego spoiwa.

Badania barwometryczne

Zmiany barwy odnotowane podczas tego eksperymentu nie były spowodowane promieniowaniem laserowym – poza pociemnieniem, które całkowicie zniknęło. Poza tą reakcją można mówić tylko i wyłącznie o ogólnych zmianach barwy pigmentu i spoiwa do jakich doszło na skutek cyklu sztucznego starzenia w komorze. W pomiarze wykonanym po cyklu starzeniowym widoczny spadek jasności (L*) w stosunku do

pomiaru drugiego po naświetleniu laserem, ale i tak nieznacznie wyższy niż przy pierwszym pomiarze. W pomiarze wykonanym po naświetlaniu laserem widoczny jest też większy spadek nasycenia koloru (C*), są to jednak wartości niedostrzegalne okiem nieuzbrojonym i akceptowalne.

Tab. II-33. Biel tytanowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetlaniem laserem (wzorzec)	L*	91,04	90,88	90,65	91,74	91,32	91,71	91,61	90,28	91,25	91,35	90,87	91,32	91,1685
	a*	-0,54	-0,59	-0,63	-0,30	-0,60	-0,65	-0,59	-0,61	-0,01	-0,20	-0,20	-0,69	-0,4675
	b*	15,45	14,47	14,55	15,23	14,75	14,43	14,57	14,07	15,90	15,32	15,59	13,95	14,8567
	C*	15,46	14,48	14,56	15,23	14,76	14,45	14,58	14,08	15,9	15,32	15,59	13,97	14,8650

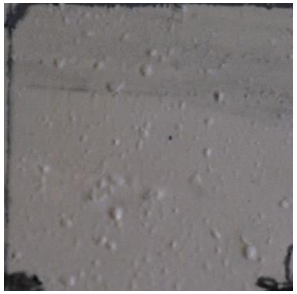
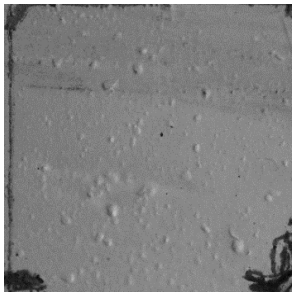
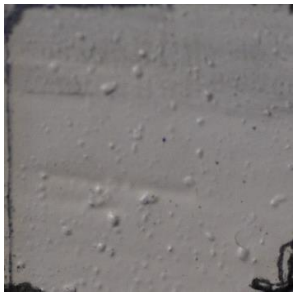
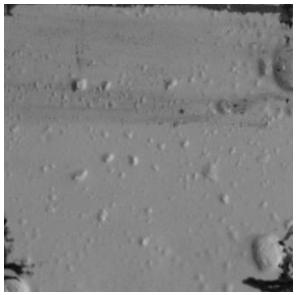
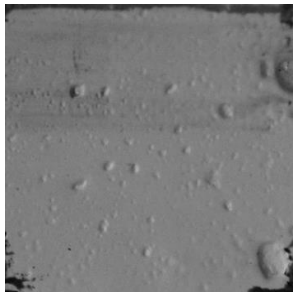
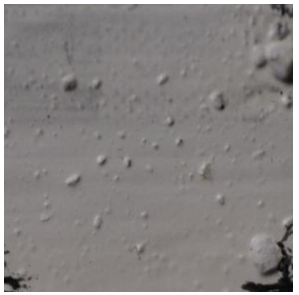
	h°	91,99	92,34	92,49	91,13	92,31	92,58	92,3	92,48	90,04	90,74	90,75	92,83	91,8315
Pomiar po naświetlaniu laserem	L*	89,93	90,37	90,39	90,29	90,46	89,21	90,90	90,12	91,39	91,72	91,62	91,58	90,6650
	a*	-1,04	-1,06	-1,08	-1,03	-1,23	-1,29	-1,07	-0,91	-0,76	-0,96	-1,01	-1,02	-1,0383
	b*	9,85	9,11	9	9,59	8,85	8,3	8,9	9,56	10,66	10,01	9,92	9,7	9,4542
	C*	9,9	9,17	9,07	9,65	8,93	8,4	8,97	9,6	10,69	10,06	9,97	9,76	9,5142
	h°	96,01	96,63	96,84	96,13	97,91	98,8	96,86	95,43	94,08	95,5	95,81	96,02	96,0017

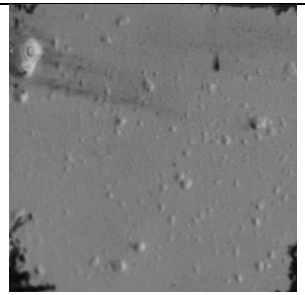
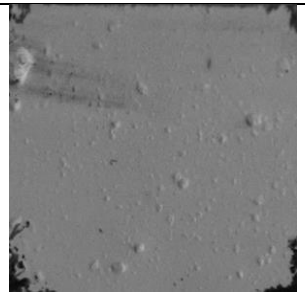
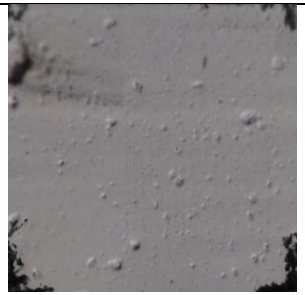
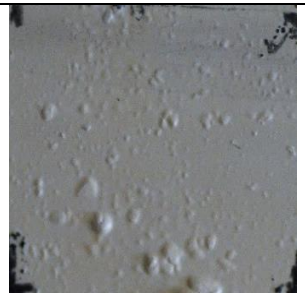
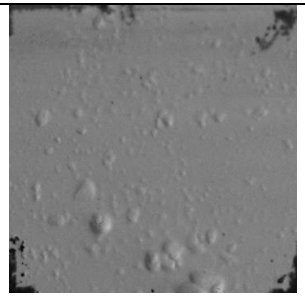
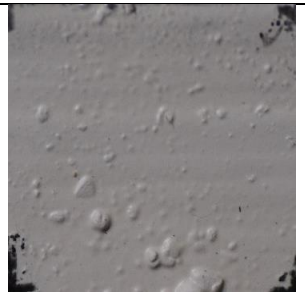
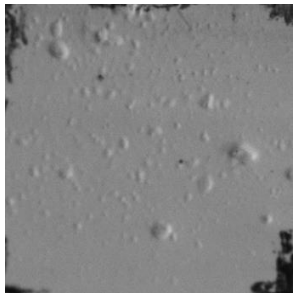
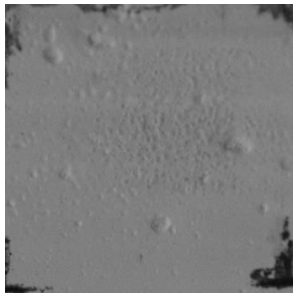
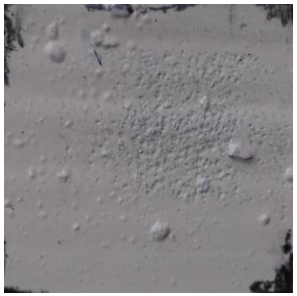
	ΔE	5,74	5,4	5,57	5,87	6	6,65	5,74	4,53	5,3	5,38	5,77	4,27	5,5183
	ΔE 2000	3,74	3,62	3,73	3,9	4,05	4,5	3,84	3,01	3,45	3,58	3,83	2,85	3,6750
Pomiar po naświetlaniu laserem i po starzeniu	L*	92,77	92,21	92,45	93,48	92,41	90,03	93,63	92,13	93,08	93,04	92,53	93,38	92,7612
	a*	-1.01	-1.01	-0.99	-0,8	-1,12	-1,17	-0,89	-0,88	-0,55	-0,7	-0,8	-0,75	-0,8892
	b*	8,53	7,41	7,57	8,16	7,58	6,17	7,76	7,47	8,96	8,52	8,11	8,16	7,8667
	C*	8,59	7,48	7,63	8,2	7,67	6,28	7,81	7,52	8,98	8,55	8,15	8,2	7,9217

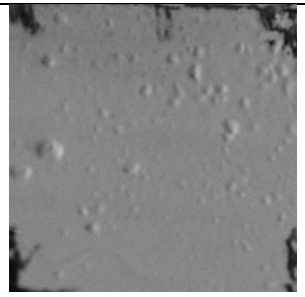
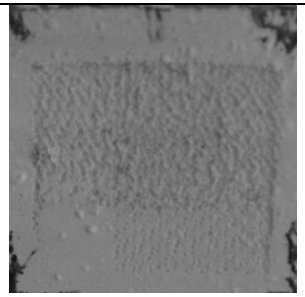
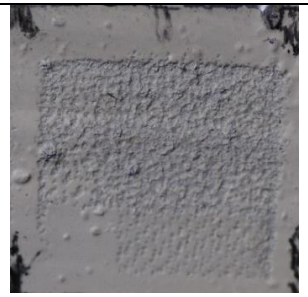
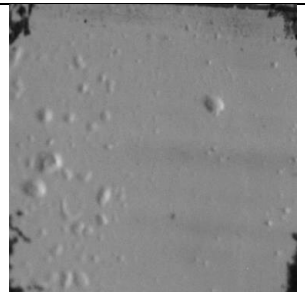
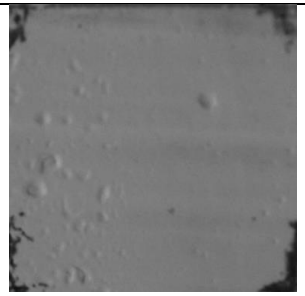
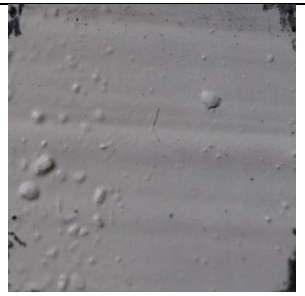
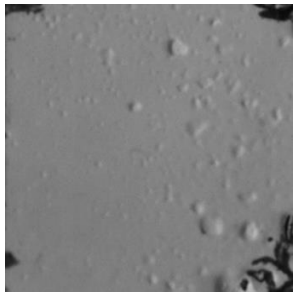
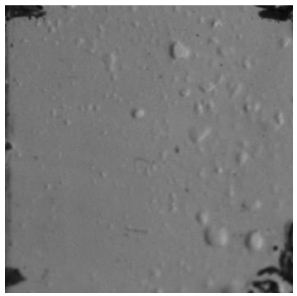
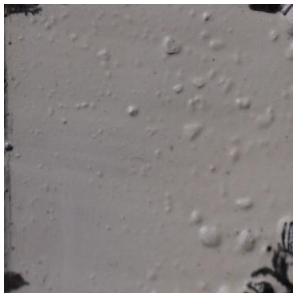
	h°	96,75	97,8	97,46	95,62	98,41	100,7	96,57	96,7	93,49	94,68	95,66	95,28	96,9260
	ΔE	7,15	7,2	7,21	7,3	7,27	8,45	7,12	6,86	7,2	7,02	7,68	6,14	7,2167
	ΔE 2000	4,71	4,89	4,86	4,84	4,93	5,86	4,75	4,64	4,66	4,62	5,08	4,08	4,8267

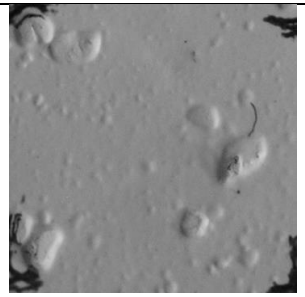
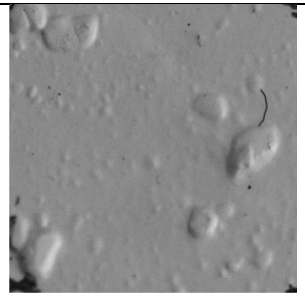
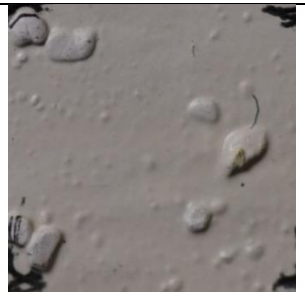
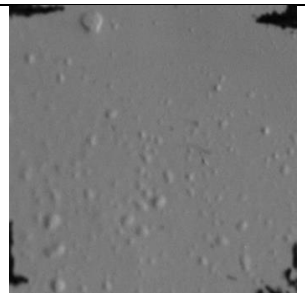
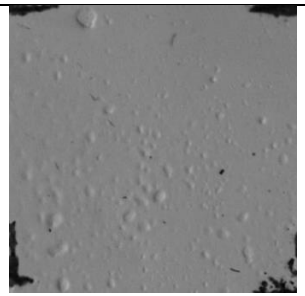
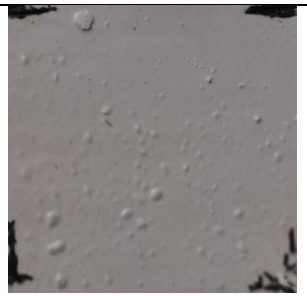
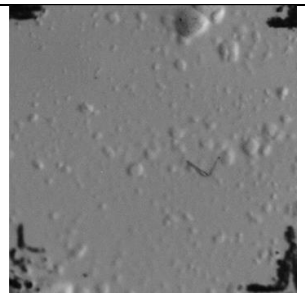
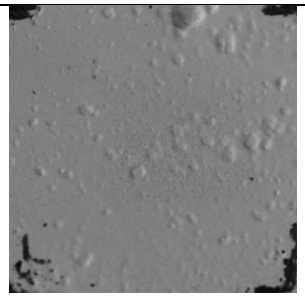
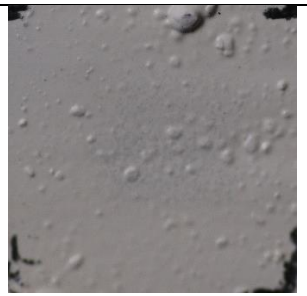
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	91,04	-0,54	15,45	15,46	91,99	x	x
Próba po starzeniu (miejsce nie naświetlane laserem) (SPEX)	91,21	-0,97	12,04	12,07	94,59	3,45	2,22

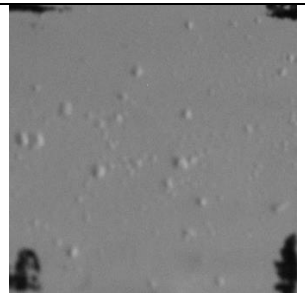
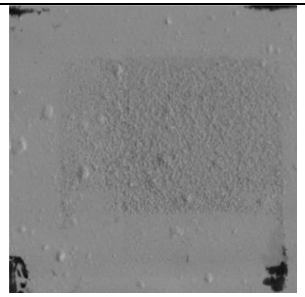
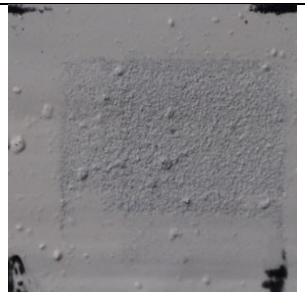
Tab. II-34. Biel tytanowa (rutyl) – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych, wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie/ tak	Na granicy zniszczeń.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.7. *Biel tytanowa – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment bardzo odporny na promieniowanie laserowe. Zniszczenia wywołuje dopiero fluencja 0,717 J/cm^2 powtórzona ośmiokrotnie w zestawie parametrów dla waveformu 0, widoczna jest również niewielka ablacja. Dla najwyższej stosowanej fluencji w takim samym wariancie zniszczenia są już bardzo wyraźne.

W przypadku naświetlania laserem wykonanego na zestawach parametrów waveformu 18 możliwe jest również jedno- i wielokrotne stosowanie fluencji 0,302 J/cm^2. Fluencja 0,708 J/cm^2 zupełnie bezpieczna okazała się tylko przy jednokrotnym zastosowaniu, ośmiokrotny przejazd wiązką o takiej fluencji jest już na granicy zniszczeń warstwy malarskiej (widoczne bardzo niewielkie zmiany w postaci ledwo dostrzegalnych mikrokraterów). Fluencja 1,2 J/cm^2 doprowadziła już do wyraźnych zniszczeń.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Badania starzeniowe w komorze Xenotest Alpha, wykonane po naświetlaniu laserowym, nie ujawniły wyraźnego wpływu promieniowania NIR na proces starzenia badanych miejsc. Odnotowane zmiany wynikają głównie z naturalnego starzenia materiału oraz zmian w spoiwie. Zaszły one równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemniejsze)999.

Badania barwometryczne

Dość niskie wartości ΔE i ΔE2000, świadczą o stabilności pigmentu w warunkach intensywnej ekspozycji na światło. Po naświetleniu laserem widoczy jest wyraźny spadek a* i b* oraz L*. Zmiany świadczą o tendecjach w kierunku utraty barwy i zszarzenia. Po cyklu starzenia jasność wzrasta do wartości sprzed naświetlania laserem. Jednakże różnice tych wartości są tak niewielkie, że mogą oscylować w zakresie błędu pomiarowego. Ponadto nasycenie (C*) konsekwentnie spadało, kąt barwy (h°) wzrastał.

Tab. II-35. Azuryt – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetlaniem laserem (wzorzec)	L*	43,46	42,80	47,56	36,00	45,50	49,94	51,69	39,42	43,71	43,72	44,11	40,86	44,3975
	a*	-11,14	-12,78	-12,31	-12,37	-12,29	-12,16	-11,71	-13,64	-11,95	-12,73	-13,47	-13,16	-12,4758
	b*	11,17	13,31	13,41	8,75	13,82	17,75	14,04	11,12	12,74	14,51	13,13	13,96	13,1425
	C*	15,77	18,46	18,21	15,15	18,5	21,52	18,28	17,6	17,47	19,31	18,82	19,19	18,1900

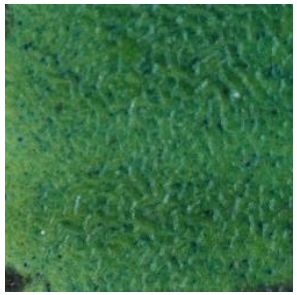
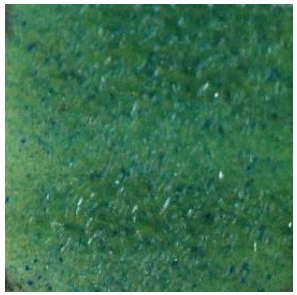
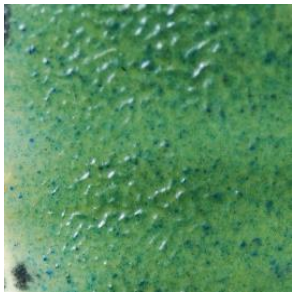
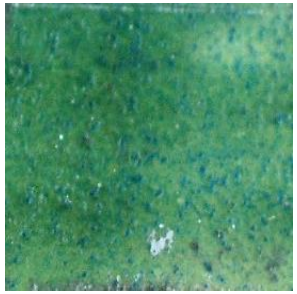
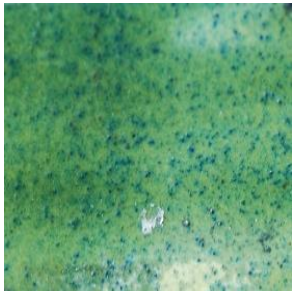
	h°	134,92	133,83	132,56	144,74	131,65	124,42	129,84	140,8	133,17	131,26	135,73	133,3	133,8518
Pomiar po naświetlaniu laserem	L*	48,80	45,76	43,80	37,86	47,52	49,80	46,59	40,12	46,84	44,05	44,69	40,71	44,7112
	a*	-7,21	-8,60	-9,16	-9,55	-7,37	-7,92	-9,66	-10,10	-7,76	-9,10	-9,58	-9,21	-8,7683
	b*	15,38	12,69	9,32	8,24	14,75	13,50	10,53	9,81	12,92	11,23	10,33	10,33	11,5858
	C*	16,99	15,33	13,07	12,62	16,49	15,65	14,29	14,08	15,07	14,46	14,09	13,84	14,6650
	h°	115,13	124,11	134,51	139,21	116,56	120,42	132,52	135,85	120,99	129,01	132,86	131,72	127,7408

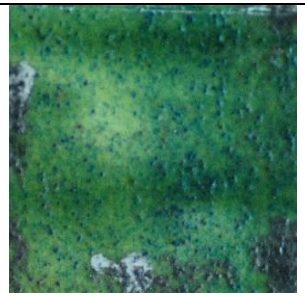
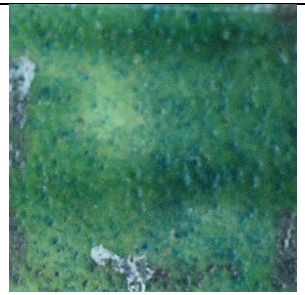
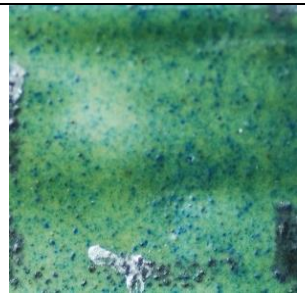
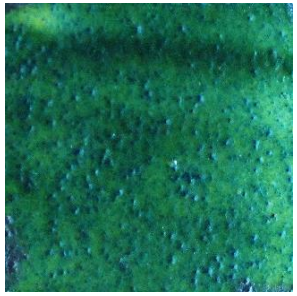
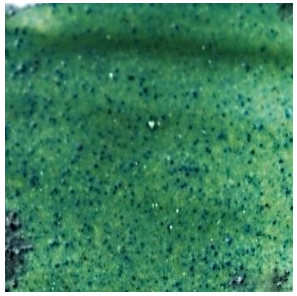
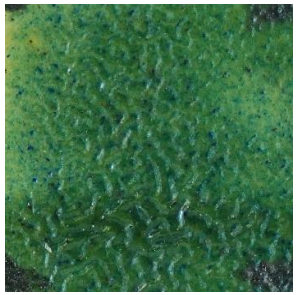
	ΔE	7,85	5,16	6,39	3,41	5,4	6,01	6,53	3,84	5,24	4,9	4,83	5,37	5,4108
	ΔE 2000	7,18	4,44	4,87	2,84	4,9	3,75	5,66	2,88	4,77	3,2	3,29	3,49	4,2725
Pomiar po naświetlaniu laserem i po starzeniu	L*	49,28	44,88	47,07	37,28	45,60	50,99	52,78	39,93	46,76	44,80	45,37	39,45	45,6825
	a*	-12,51	-12,22	-11,97	-13,34	-11,58	-9,55	-12,36	-14,01	-12,50	-13,20	-13,88	-12,33	-12,4542
	b*	9,66	8,06	6,58	5,11	8,44	9,36	7,63	6,23	7,96	10,29	5,96	7,67	7,7458
	C*	15,8	14,63	13,66	14,29	14,33	13,37	14,52	15,33	14,82	16,73	15,11	14,52	14,7592

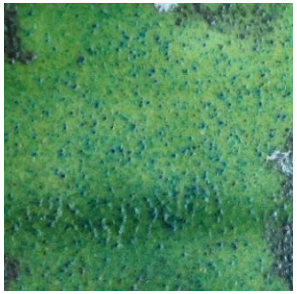
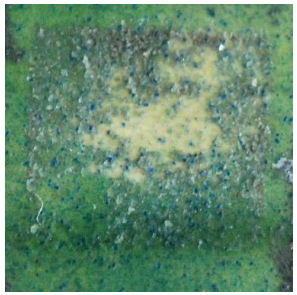
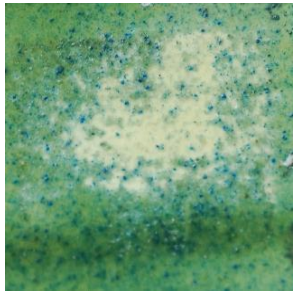
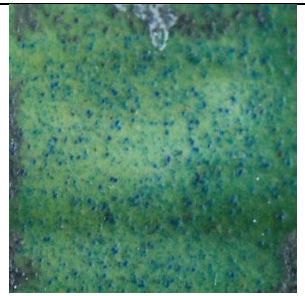
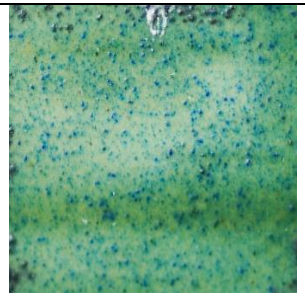
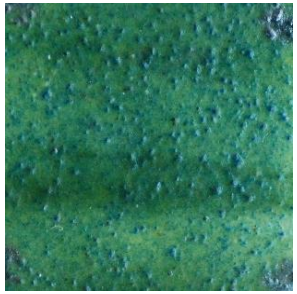
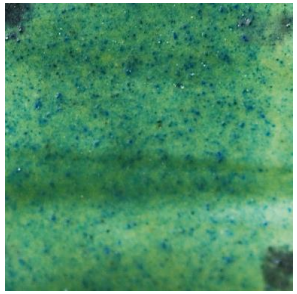
	h°	142,33	146,59	151,21	159,04	143,91	135,57	148,29	156,03	147,51	142,06	156,75	148,12	148,1175
	ΔE	6,17	5,68	6,86	3,98	5,43	8,85	6,53	4,93	5,69	4,39	7,29	6,5	6,0250
	ΔE 2000	5,88	3,89	4,53	3,02	3,42	5,22	4,51	3,42	4,4	2,99	5	4,19	4,2058

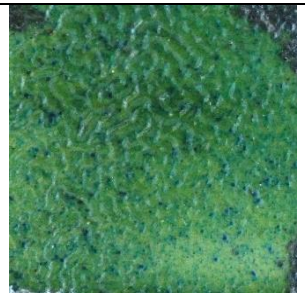
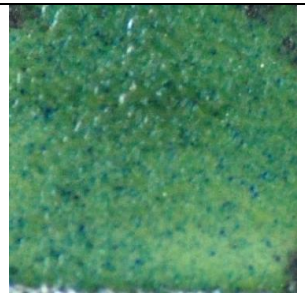
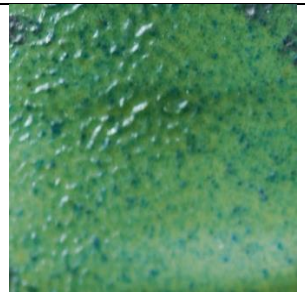
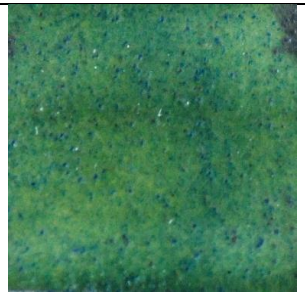
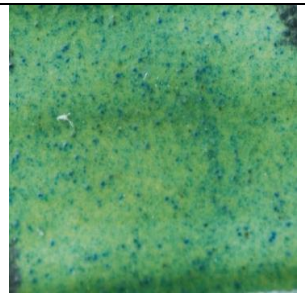
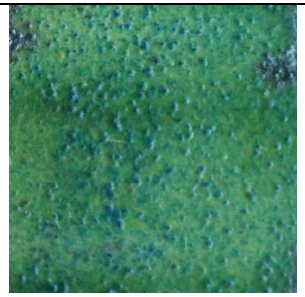
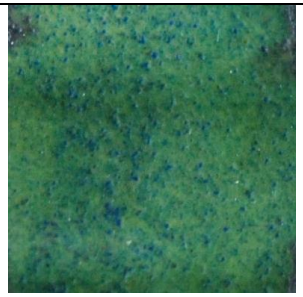
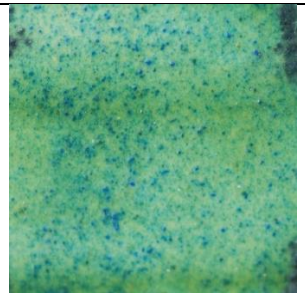
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: fragment nie naświetlany laserem (przed starzeniem) (SPEX)	41,63	-8,04	6,01	10,04	143,24	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	-	-	-	-	-	-	-

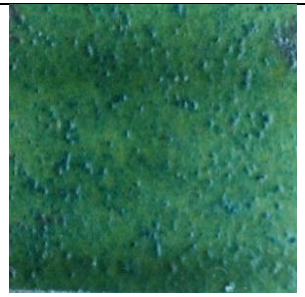
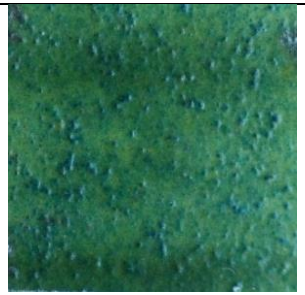
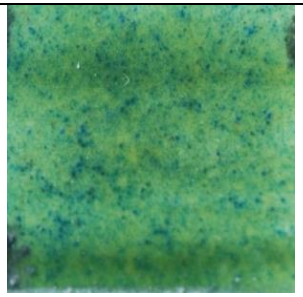
Tab. II-36. Azuryt – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

II.2.2.8. *Azuryt – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment odporny na jednokrotne użycie wszystkich trzech badanych fluencji uzyskanych z zastowaniem zakresów parametrów waveformu 0. Ośmiokrotne powtórzenie przejazdu wiązki laserowej jest w tych ustawieniach możliwe dla fluencji 0,316 J/cm^2 oraz 0,717 J/cm^2. Do poważnych zniszczeń i ablacji dochodzi przy fluencji 1,19 J/cm^2 dla ośmiokrotnego przejazdu wiązki. Wówczas również naświetlany obszar staje się szaroczarny (grafitowy), co jest efektem odwracalnym i znika po dłuższym czasie.

W przypadku waveformu 18 bezpieczne dla warstwy malarskiej okazały się być wszystkie badane fluencje użyte zarówno jednokrotnie, jak i ośmiokrotnie.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Naważniejszą zmianą do jakiej doszło po cyklu starzenia jest powrót zmienionej szaroczarnej warstwy malarskiej do pierwotnej barwy.

Po przeprowadzeniu procesu sztucznego starzenia w komorze Xenotest Alpha nie stwierdzono znaczących różnic między obszarami naświetlanymi laserem w zakresie NIR a pozostałą powierzchnią.Ewentualne różnice można przypisać zaistniałym procesom starzeniowym, także w spoiwie. Obserwowane zmiany rozłożyły się równomiernie na całej eksponowanej podczas starzenia powierzchni próbki. Miejsca zakryte w komorze Xenotest wykazują inny charakter zmian i większe przyciemnienie.

Badania barwometryczne

W wyniku pomiarów zaobserwowano zmiany parametrów barwometrycznych. Jednak należy przyjąć, że są one charakterystyczne dla całej próbki i nie zostały wzmocnione przez promieniowanie laserowe, ponieważ miejsca naświetlane nie wyróżniają się wizualnie. Odnotowano wzrost składowej a* oraz spadek b*, co świadczy o ociepleniu barwy i przejścia błękitu w stronę bardziej zielonych odcieni. Niemały wpływ na badaną półkryjącą warstwę farby miało zżółknięcie spoiwa. Nie stwierdzono dużego spadku nasycenia barwy (C*), natomiast wzrost kąta barwy (h°) potwierdza stan faktyczny tzn. przewagę odcienia zielonego nad niebieskim.

Tab. II-37. Ultramaryna naturalna (lapis lazuli) – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetlaniem laserem (wzorzec)	L*	41,16	39,55	37,43	38,65	28,99	31,63	29,58	29,38	27,89	30,97	28,26	29,80	32,4408
	a*	-8,44	-8,42	-8,32	-8,59	-6,38	-5,97	-6,49	-5,63	-5,29	-6,84	-5,06	-6,29	-6,8100
	b*	3,16	1,71	0,71	1,14	-0,25	0,72	-0,48	-0,92	-0,93	0,19	-0,60	-0,63	0,1517
	C*	9,01	8,6	8,35	8,67	6,39	6,01	6,51	5,71	5,37	6,84	5,09	6,32	6,9050

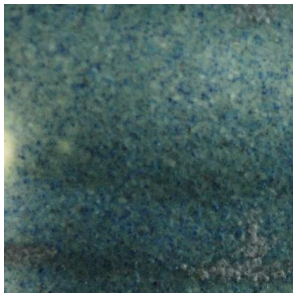
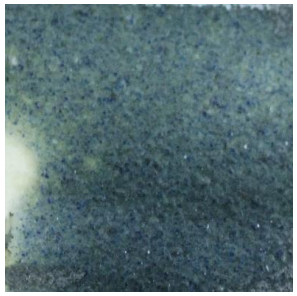
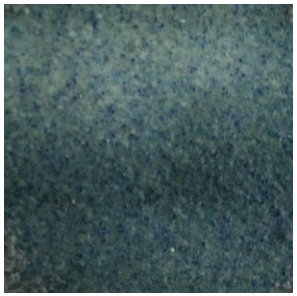
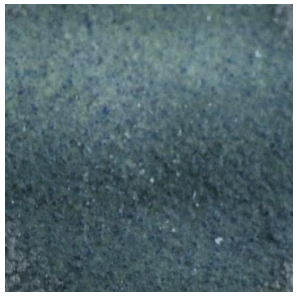
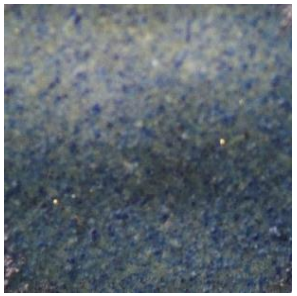
	h°	159,46	168,51	175,12	172,43	182,28	173,08	184,25	189,31	190,02	178,42	186,72	185,7	178,7750
Pomiar po naświetlaniu laserem	L*	45,84	40,52	37,08	36,57	30,39	30,58	30,45	29,88	29,82	30,71	29,23	31,11	33,5150
	a*	-4,45	-5,88	-5,16	-5,64	-3,36	-2,91	-3,58	-3,08	-2,68	-3,77	-3,12	-2,79	-3,8683
	b*	6,12	1,59	0,4	0,43	-0,23	-0,07	-0,54	-0,70	-0,58	-0,39	-0,63	-0,76	0,3867
	C*	7,57	6,09	5,17	5,65	3,37	2,91	3,62	3,16	2,74	3,79	3,18	2,89	4,1783
	h°	126,01	164,87	175,58	175,64	183,95	181,3	188,55	192,72	192,17	185,93	191,38	195,32	179,7850

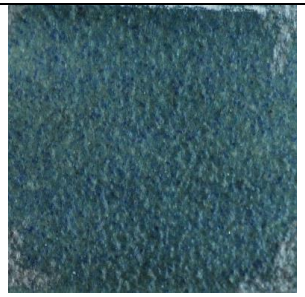
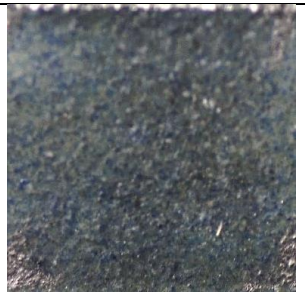
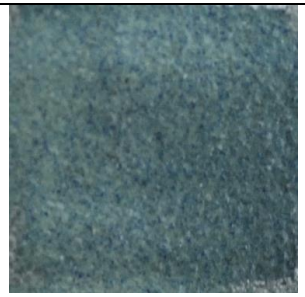
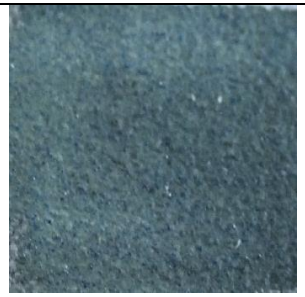
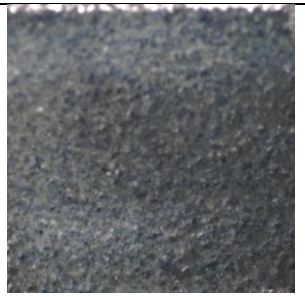
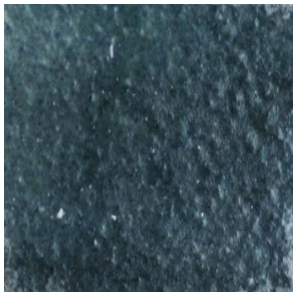
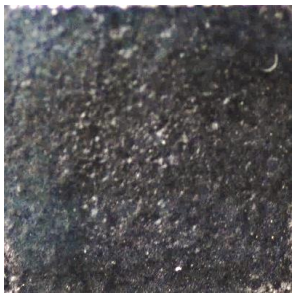
	ΔE	6,82	2,72	3,2	3,68	3,33	3,33	3,04	2,61	3,27	3,13	2,17	3,75	3,4208
	ΔE 2000	6,69	2,71	3,27	3,51	3,57	3,69	3,33	2,98	3,43	3,43	2,4	4,16	3,5975
Pomiar po naświetlaniu laserem i po starzeniu	L*	41,88	39,88	36,96	38,95	29,26	28,80	29,89	29,35	27,76	30,65	28,12	27,25	32,3958
	a*	-7,37	-7,24	-6,64	-7,26	-5,01	-4,37	-5,86	-4,71	-4,15	-6,02	-4,23	-3,42	-5,5233
	b*	-3,58	-4,33	-4,62	-5,03	-3,23	-3,07	-4,01	-3,88	-3,30	-3,81	-3,15	-2,68	-3,7242
	C*	8,19	8,44	8,09	8,84	5,96	5,34	7,1	6,1	5,3	7,12	5,27	4,35	6,8417

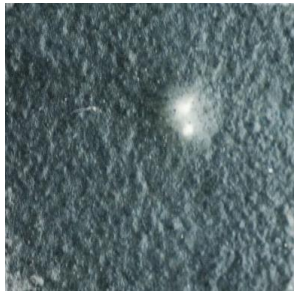
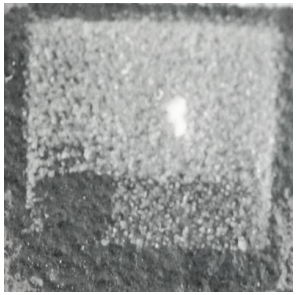
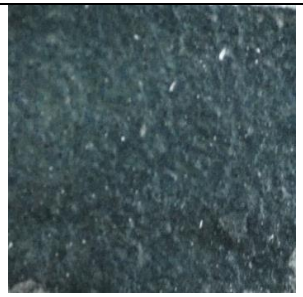
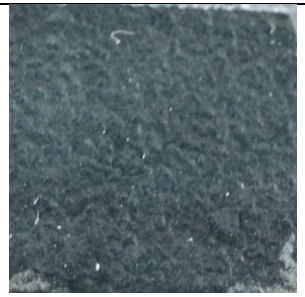
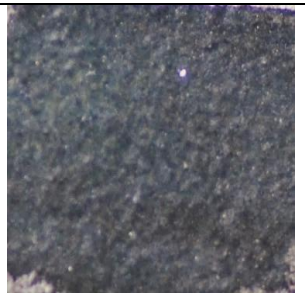
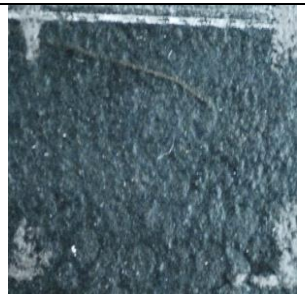
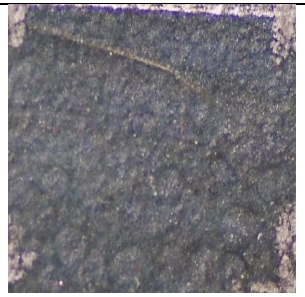
	h°	205,91	210,84	214,83	214,74	212,78	215,09	214,39	219,47	218,48	212,29	216,65	218,1	214,4642
	ΔE	6,86	6,16	5,61	6,32	3,28	5	3,6	3,09	2,63	4,09	2,69	4,35	4,8075
	ΔE 2000	5,87	5,35	5	5,5	3,13	4,5	3,21	2,89	2,58	3,66	2,55	4,32	4,3800

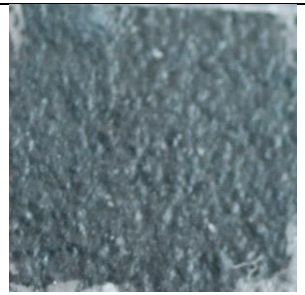
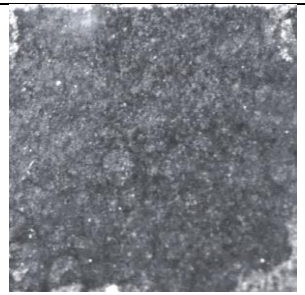
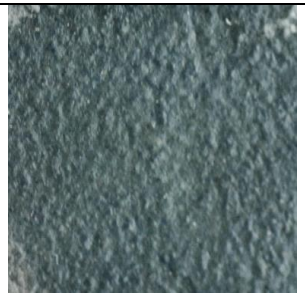
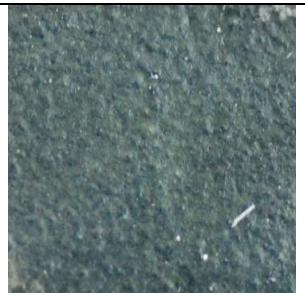
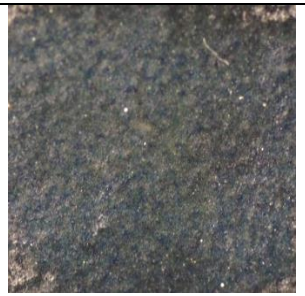
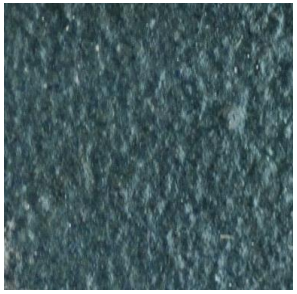
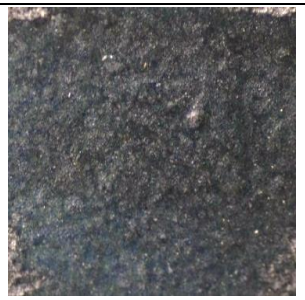
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 4 (przed starzeniem) (SPEX)	38,65	-8,59	1,14	8,67	172,43	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	39,28	-5,68	2,37	6,15	157,34	3,23	3,25

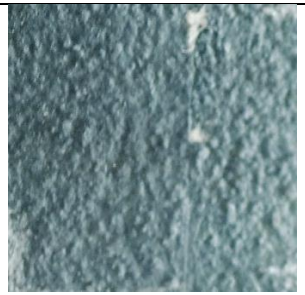
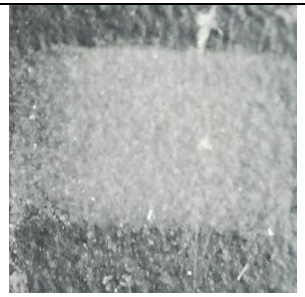
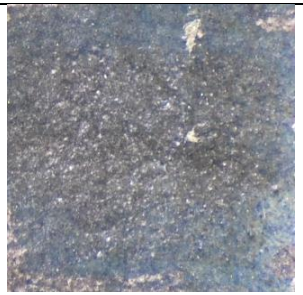
Tab. II-38. Ultramaryna naturalna (Lapis Lazuli) – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenoest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie w miejscu zniszczenia, widoczne po laserze, zniknęło po czasie (przeszło w czerń). Ablacja i zniszczenia.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie w miejscu zniszczenia, widoczne po laserze, zniknęło po czasie (przeszło w czerń). Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie w miejscu zniszczenia, widoczne po laserze, zniknęło po czasie (przeszło w czerń). Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Niewielkie rozjaśnienie w miejscu zniszczenia, widoczne po laserze, zniknęło po czasie (przeszło w czerń). Ablacja i zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie w miejscu zniszczenia, widoczne po laserze, zniknęło po czasie (przeszło w czerń). Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.9. *Lapis lazuli – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Fluencja 1,19 J/cm^2 przy waveformie 0, przy pojedynczym przejeździe wiązki lasera jest powodem lekkich zniszczeń warstwy malarskiej. Przy ekspozycji na promieniowanie laserowe miejsca naruszone przez wiązkę stają się intensywnie białe. Jest to proces częściowo odwracalny – z czasem biel tych miejsc przechodzi w czerń. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki o parametrach z zakresu wavformu 0, bezpieczna okazała się być tylko fluencja 0,316 J/cm^2. Fluencje 0,717 J/cm^2 oraz 1,19 J/cm^2 powodują ablację i intensywny efekt rozbielenia warstwy.

Testy z wykorzystaniem waveformu 18 przyniosły lepsze rezultaty. Lekkie zabielenie po kontakcie z promieniowaniem laserowym widoczne jest po ośmiokrotnym przejeździe wiązki o fluencji 0,708 J/cm^2 (zabielenie z czasem czernieje). Przy ośmiokrotnie powtórzonym przejeździe wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2 zachodzą już intensywne zmiany powierzchni, tzn. intensywne rozbielenie w kształcie pola powierzchni czyszczenia. Nie występuje typowa ablacja, jedynie lekkie „wyrównanie" faktury warstwy malarskiej.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Po przeprowadzeniu cyklu starzenia w komorze Xenotest Alpha nie odnotowano znaczących różnic w zachowaniu materiału w miejscach wcześniej poddanych działaniu lasera w zakresie NIR. Obserwowane efekty można wiązać z naturalnym starzeniem oraz zmianami zachodzącymi w spoiwie. Cała powierzchnia próbki poddanej starzeniu uległa jednolitym zmianom, podczas gdy miejsca przykryte w trakcie procesu zmieniły się w inny sposób i są bardziej przyciemnione.

Badania barwometryczne

Zaobserwowano zmiany parametrów barwometrycznych, jednak należy uznać, że mają one charakter ogólny dla całej próbki i nie są wynikiem oddziaływania promieniowania laserowego.W drugim pomiarze różnice nie są bardzo duże, chociaż występuje spadek nasycenia (C*), który po cyklu starzenia wraca do podobnych wartości jak przed naświetlaniem laserem. Po procesie starzenia widoczne jest również zwiększenie kąta barwy (h°), oraz spadek a* i b*. Jest to wyraźna tendencja dążenia do barwy ciemnozielono granatowej.

Tab. II-39. Smalta – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetlaniem laserem (wzorzec)	L*	35,75	31,05	29,82	34,52	33,74	36,83	41,05	31,87	32,53	34,46	31,22	32,25	33,7575
	a*	-4,33	-2,59	-2,51	-2,61	-3,98	-4,51	-4,37	-3,13	-3,03	-3,78	-3,14	-3,56	-3,4625
	b*	3,61	0,33	-0,17	2,8	0,84	3,29	1,76	-1,73	-1,10	-0,83	0,52	0,18	0,7917
	C*	5,64	2,61	2,52	3,83	4,07	5,58	4,71	3,57	3,22	3,87	3,18	3,57	3,8642

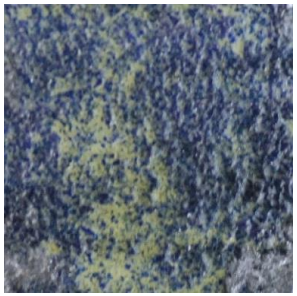
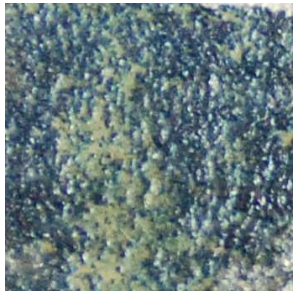
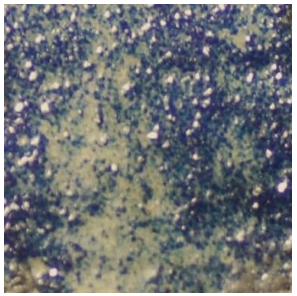
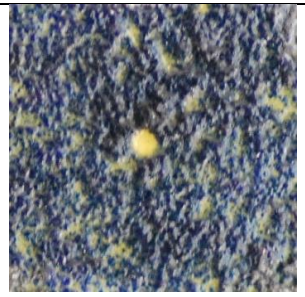
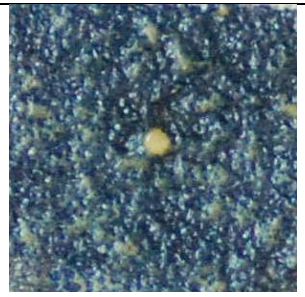
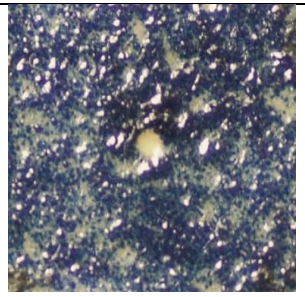
	h°	140,21	172,76	183,89	132,99	168,14	143,92	158,08	208,92	199,89	192,39	170,65	177,05	170,7417
Pomiar po naświetlaniu laserem	L*	36,83	33,97	34,13	33,18	37,03	35,61	33,73	39,59	35,04	36,96	34,41	35,63	35,5092
	a*	-2,23	-1,26	-1,43	-2,01	-1,93	-1,73	-1,75	-1,66	-1,56	-1,99	-1,61	-1,85	-1,7508
	b*	-5,17	-7,81	-6,6	-4,29	-6,23	-6,34	-5,63	-4,63	-6,3	-6,18	-5,12	-6,17	-5,8725
	C*	5,63	7,91	6,75	4,74	6,52	6,57	5,89	4,92	6,49	6,49	5,36	6,44	6,1425
	h°	246,67	260,83	257,81	244,87	252,76	254,71	252,68	250,32	256,12	252,12	252,56	253,34	252,8992

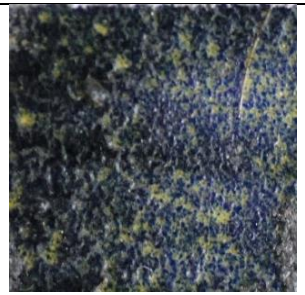
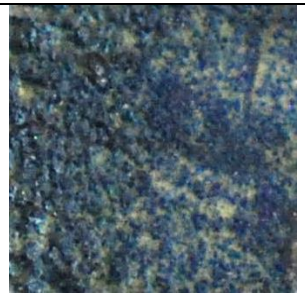
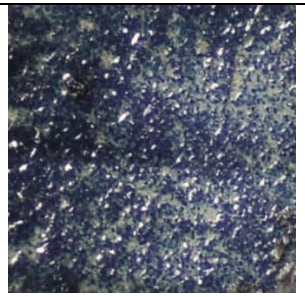
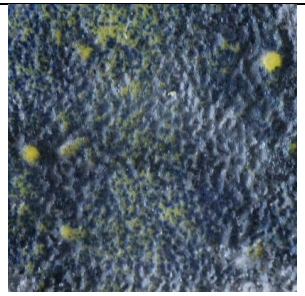
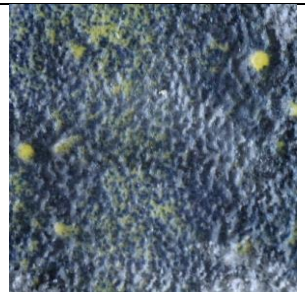
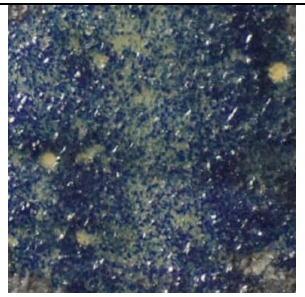
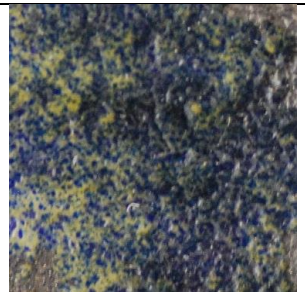
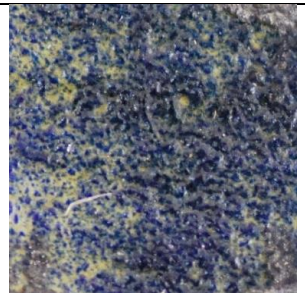
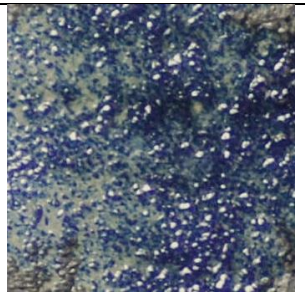
	ΔE	9,09	8,74	7,82	7,24	8,06	10,09	10,73	8,38	5,96	6,17	6,65	7,4	8,0275
	ΔE 2000	8,52	7,64	6,76	6,76	7,42	9,47	9,77	7,2	5,36	5,68	6,11	6,71	7,2833
Pomiar po naświetlaniu laserem i po starzeniu	L*	37,50	33,40	31,77	32,30	35,49	38,21	34,14	36,64	31,62	34,44	31,01	34,75	34,2725
	a*	-3,71	-1,42	-1,39	-2,08	-2,42	-2,48	-1,44	-2,17	-1,28	-1,54	-1,51	-2,08	-2,1267
	b*	-3,24	-9,35	-8,75	-4,91	-8,77	-9,21	-11,03	-9,67	-8,98	-11,13	-6,69	-9,72	-8,4542
	C*	4,93	9,46	8,86	5,33	9,09	9,54	11,13	9,91	9,07	11,24	6,86	9,94	8,7800

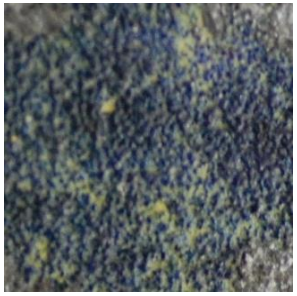
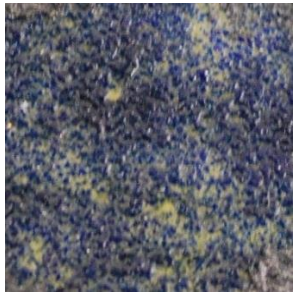
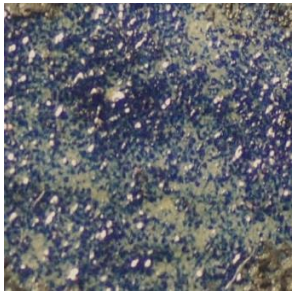
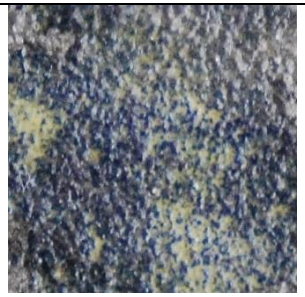
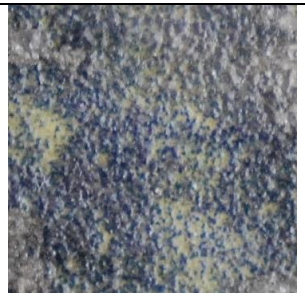
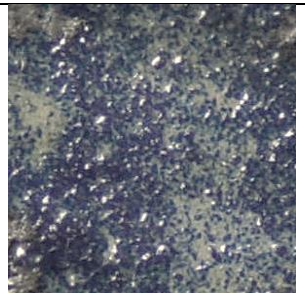
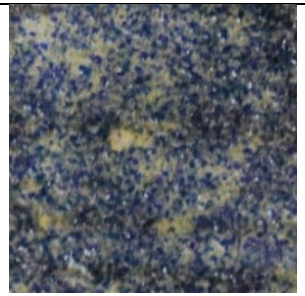
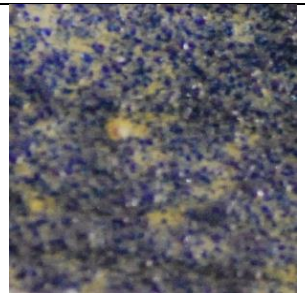
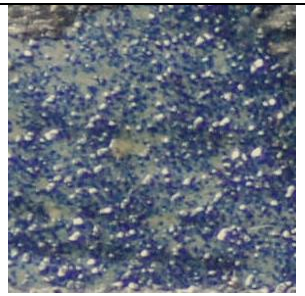
	h°	221,18	261,37	261	247,02	254,57	254,91	262,58	257,38	261,88	262,12	257,31	257,93	254,4375
	ΔE	7,1	10,03	8,87	8,04	9,88	12,73	14,83	9,32	8,12	10,54	7,39	10,32	9,7642
	ΔE 2000	6,43	8,51	7,54	7,41	8,63	11,3	12,79	7,61	6,97	8,77	6,77	8,75	8,4567

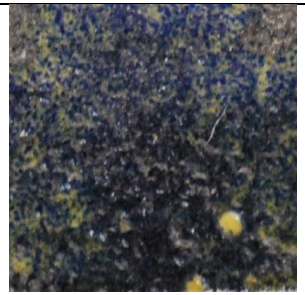
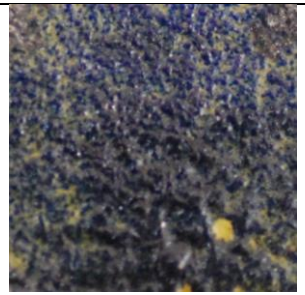
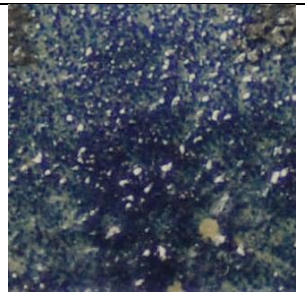
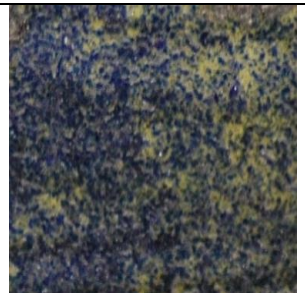
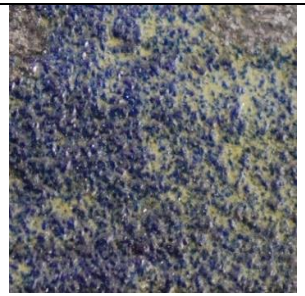
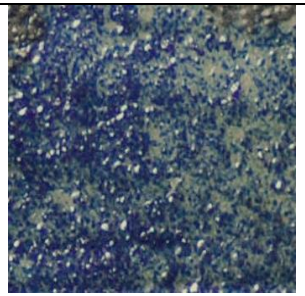
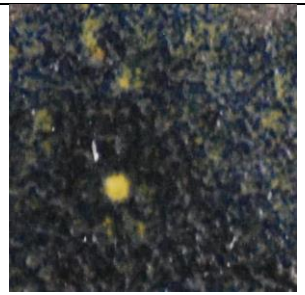
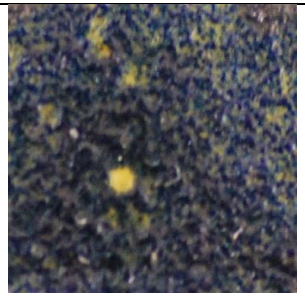
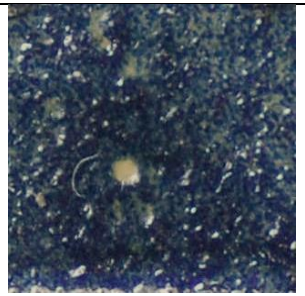
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: fragment nie naświetlany laserem (przed starzeniem) (SPEX)	-	-	-	-	-	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	-	-	-	-	-	-	-

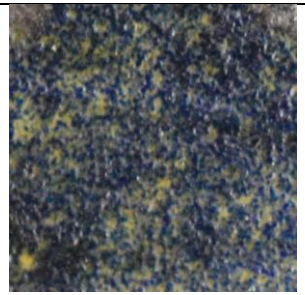
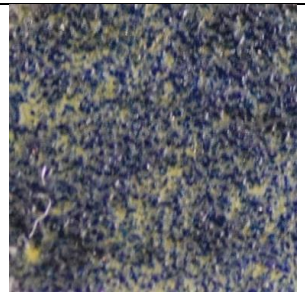
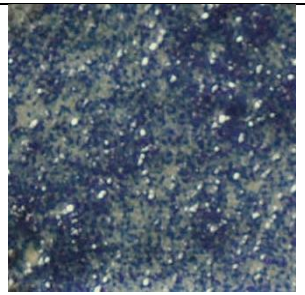
Tab. II-40. Smalta – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Foto próbki przed laserem (1)	Foto próbki po laserze (2)	Foto próbki po laserze i po starzeniu w ksenoteście (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

II.2.2.10. *Smalta – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment nie wykazuje żadnych zmian i zniszczeń pod wpływem promieniowania laserowego.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Przeprowadzony cykl starzenia w komorze Xenotest Alpha nie wykazał różnic w starzeniu obszarów poddanych uprzednio działaniu lasera NIR.Obserwowane efekty są zgodne z naturalnym starzeniem materiałów i zmianami w spoiwie.Jednolite zmiany objęły całą powierzchnię próbki eksponowanej na starzenie, z wyjątkiem fragmentów przykrytych, które uległy innym przemianom i są wyraźnie ciemniejsze.

Badania barwometryczne

Zaobserwowane odchylenia w parametrach barwometrycznych odnoszą się do całej próbki i nie wskazują na wpływ promieniowania laserowego.

Tab. II- 41. Błękit pruski – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	23,91	24,36	23,14	24,28	27,88	24,79	23,16	24,49	24,13	24,54	25,44	23,00	24,4267
	a*	-2,98	-3,44	-1,55	-3,20	-9,03	-5,14	-2,41	-3,43	-3,29	-3,15	-5,10	-1,89	-3,7183
	b*	-6,60	-7,10	-4,47	-6,44	-9,86	-8,17	-5,62	-6,91	-6,82	-6,00	-7,47	-4,49	-6,6625
	C*	7,24	7,89	4,73	7,19	13,37	9,65	6,12	7,72	7,58	6,78	9,05	4,87	7,6825

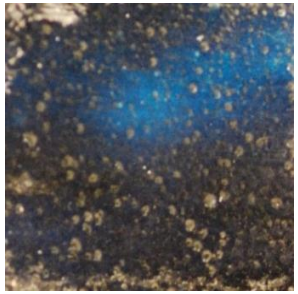
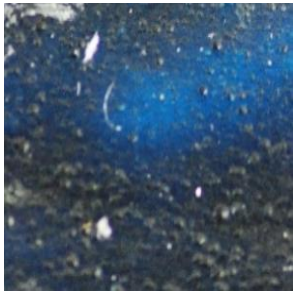
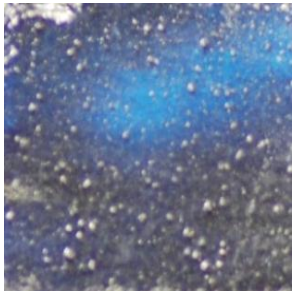
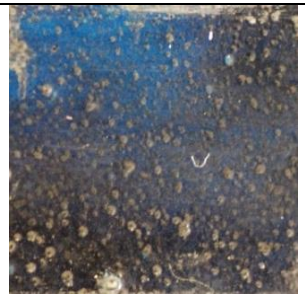
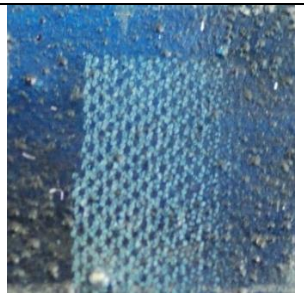
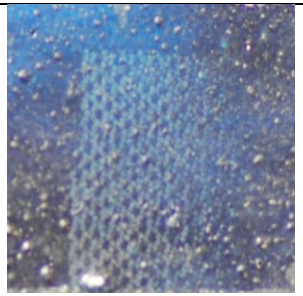
	h°	245,69	244,17	250,9	243,59	227,52	237,86	246,79	243,59	244,23	242,27	235,71	247,14	242,4550
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	26,45	27,77	27,16	28,08	29,56	30,59	23,21	24,04	24,09	25,41	24,77	25,44	26,3808
	a*	-1,03	-1,38	-1,42	-1,61	-7,43	-5,13	-1,12	-1,98	-2	-3,01	-3,92	-2,06	-2,6742
	b*	-4,8	-5,44	-4,79	-5,71	-10,02	-4,6	-8,66	-10,91	-10,15	-10,81	-12,01	-6,64	-7,8783
	C*	4,91	5,61	4,99	5,93	12,47	6,89	8,73	11,09	10,35	11,23	12,64	6,95	8,4825
	h°	257,85	255,71	253,45	254,24	233,42	221,86	262,64	259,72	258,86	254,44	251,92	252,78	251,4075

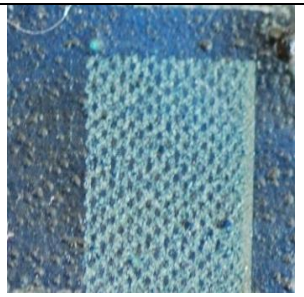
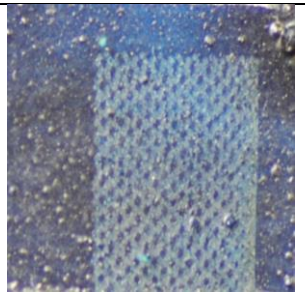
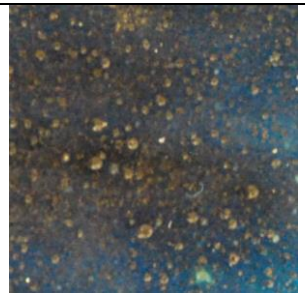
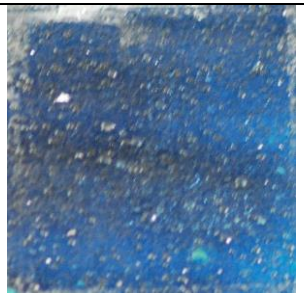
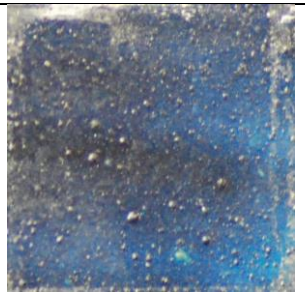
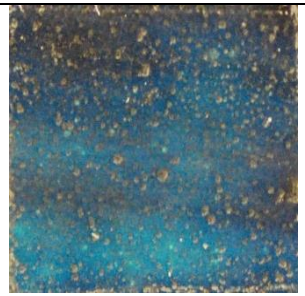
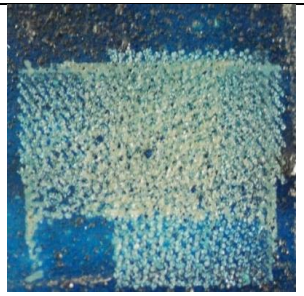
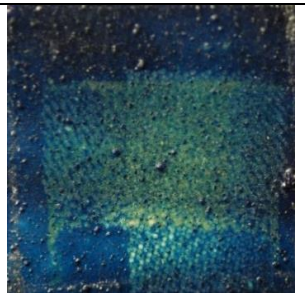
	ΔE	3,67	4,31	4,03	4,18	2,32	6,81	3,3	4,28	3,57	4,89	4,74	3,26	4,1133
	ΔE 2000	3,32	3,72	2,96	3,45	2,01	5,17	2,94	3,52	3,02	3,58	3,63	2,46	3,3150
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	22,86	24,03	23,77	24,54	30,04	31,86	26,06	25,87	25,78	26,65	26,76	27,17	26,2825
	a*	-0,55	-0,96	-0,98	-1,72	-5,54	-4,21	-1,04	-1,35	-1,49	-2,41	-3,42	-2,05	-2,1433
	b*	-7,46	-7,78	-6,61	-10,07	-5,82	-1,69	-4,46	-5,9	-5,8	-6,07	-7,4	-3,77	-6,0692
	C*	7,48	7,83	6,69	10,21	8,04	4,54	4,58	6,05	5,99	6,53	8,15	4,29	6,6983

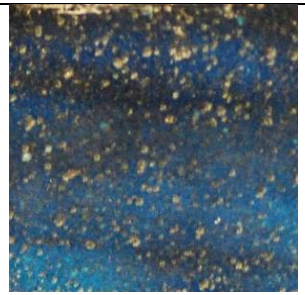
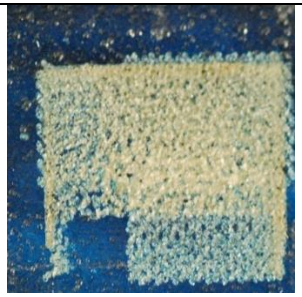
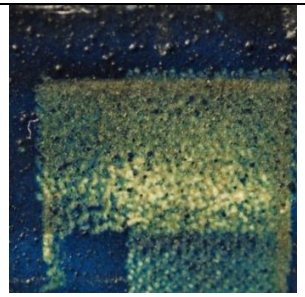
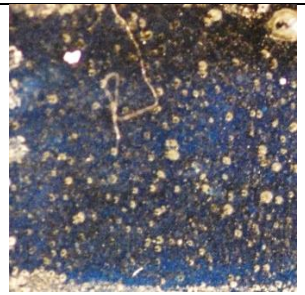
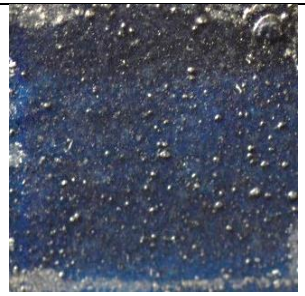
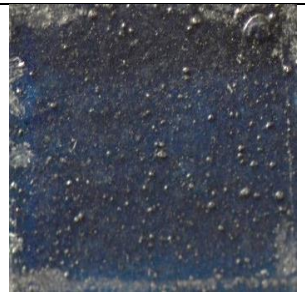
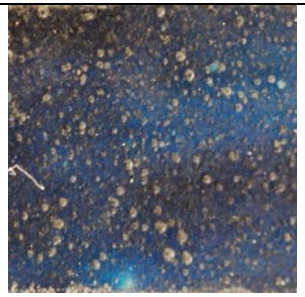
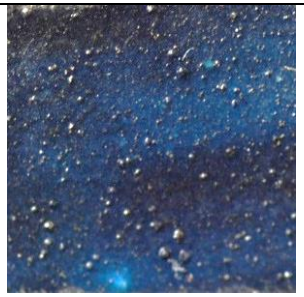
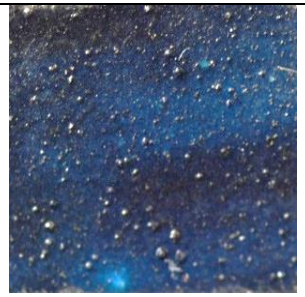
	h°	265,76	262,99	261,59	260,3	226,39	201,86	256,84	257,1	255,56	248,32	245,17	241,44	248,6100
	ΔE	2,78	2,59	2,3	3,93	5,75	9,64	3,41	2,7	2,65	2,23	2,13	4,24	3,8625
	ΔE 2000	3,3	3,18	1,98	3,36	4,41	7,5	2,87	2,81	2,6	1,8	2,14	3,12	3,2558

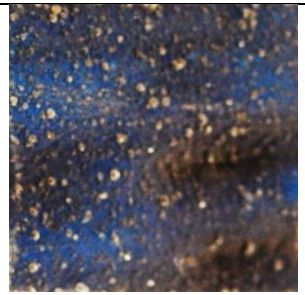
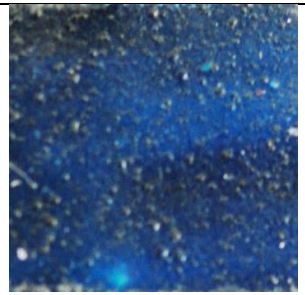
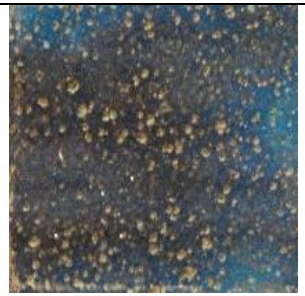
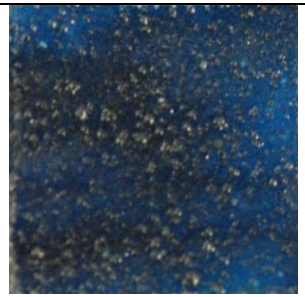
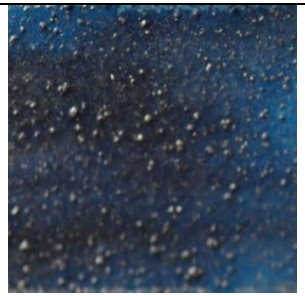
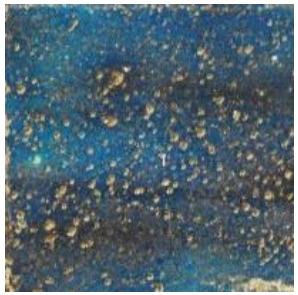
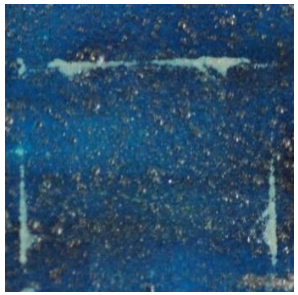
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 7 (przed starzeniem) (SPEX)	23,16	-2,41	-5,62	6,12	246,79	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	25,62	-1,10	-3,66	3,82	253,25	3,41	2,88

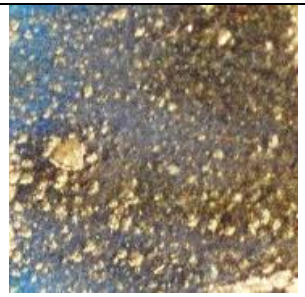
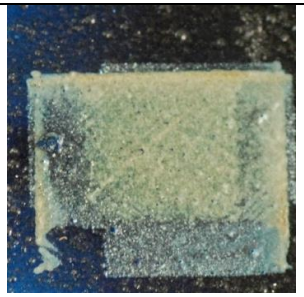
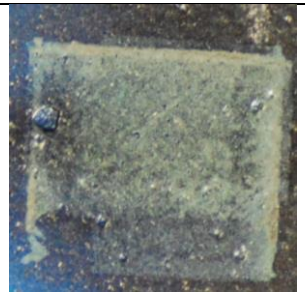
Tab. II-42. Błękit pruski – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami, fot. Anna Faron.

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xsenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Ablacja i zniszczenia.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Ablacja i zniszczenia.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie/ tak	Lekkie naruszenie powierzchni.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.11. *Błękit pruski – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Bezpieczna fluencja dla parametrów wiązki w zakresie waveformu 0 to 0,316 J/cm^2, zarówno przy jednokrotnym, jak i ośmiokrotnym przejeździe wiązki laserowej. Przy pozostałych testach widoczne były wyraźne zniszczenia, częściowa ablacja i wyblaknięcie (rozbielenie) naświetlanego miejsca, które z czasem straciło na intensywności (chociaż nie zniknęło zupełnie).

Dla drugiego badanego waveformu (18), poza jednokrotnym przejazdem wiązki o fluencji 0,302 J/cm^2 za bezpieczną uznano również fluencję 0,708 J/cm^2. Najwyższa fluencja 1,2 J/cm^2 wyrządziła lekkie, prawie niezauważalne szkody, jednakże taki efekt nie spełnia wymagań do zastosowań konserwatorskich. Przy ośmiokrotnym przejeździe wiązki odpowiednia była tylko fluencja 0,302 J/cm^2. Przy badanych wyższych wartościach zachodzi omówione wyżej zjawisko bielenia warstwy malarskiej, chociaż w przypadku tych zakresów parametrów nie dochodzi do ablacji. Zabielenia lekko zszarzały po procesie starzenia w komorze.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Starzenie przeprowadzone w komorze Xenotest Alpha po ekspozycji na promieniowanie laserowe nie ujawniło wyraźnych różnic w zachowaniu materiału w obszarach naświetlanych NIR. Odnotowane zmiany zostały wywołane procesem starzenia materiałów, w tym również zmiany w spoiwie. Proces starzenia przebiegał jednolicie na całej powierzchni próbki, z wyjątkiem fragmentów osłoniętych, które zmieniły się odmiennie i przybrały ciemniejszą barwę.

Badania barwometryczne

Zmiany parametrów barwometrycznych zostały zarejestrowane, jednak są to zmiany zaistniałe równomiernie na całej powierzchni i nie wynikają z wpływu promieniowania laserowego.Poza wyraźnymi zmianami miejsc, w których doszło do zbielenia (wyblaknięcia) warstwy malarskiej, ogólny obraz zniszczeń wywołanych intensywną dawką fotonów w badaniach barwometrycznych dla tego pigmentu przedstawia się umiarkowanie. Zarówno wartości ΔE, jak i ΔE2000 zmieniły się na granicy zmian słabo zauważalnych dla oka (około 3 jednostek). Jednakże w zmiany te nie dotyczyły naświetlania pigmentu laserem, a ogólnego procesu starzenia pigmentu i spoiwa.

Tab. II-43. Indygo – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	28,01	25,75	26,08	25,80	25,16	26,34	24,78	25,32	23,50	27,35	24,73	24,44	25,6050
	a*	-2,57	-1,68	-1,76	-1,74	-1,65	-2,49	-1,53	-1,82	-0,77	-1,79	-0,94	-1,14	-1,6567
	b*	1,27	0,52	0,59	0,54	0,33	1,01	0,38	0,5	-0,12	0,75	0,07	0,15	0,4992
	C*	2,87	1,76	1,86	1,82	1,68	2,69	1,57	1,89	0,77	1,94	0,94	1,15	1,9117

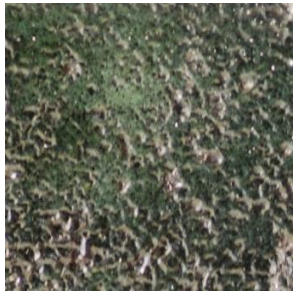
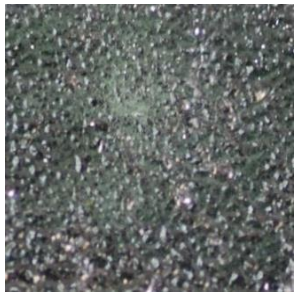
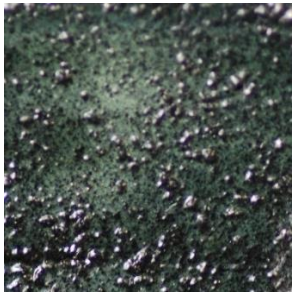
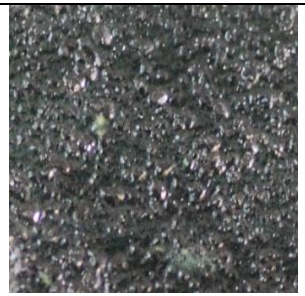
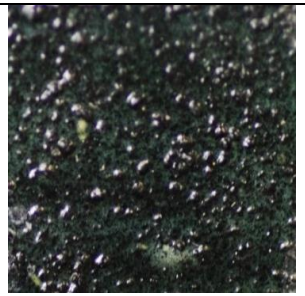
	h°	153,74	162,66	161,32	162,76	168,75	157,98	165,84	164,64	188,66	157,41	175,99	172,52	166,8558
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	28,57	25,67	25,61	25,75	24,89	26,75	23,91	24,54	21,94	27,40	24,58	23,36	25,2475
	a*	-2,61	-1,49	-1,58	-1,48	-1,54	-2,92	-1,43	-1,94	-0,48	-1,4	-0,79	-0,89	1,5458
	b*	-0,26	-0,41	-0,46	-0,25	-0,47	-0,33	-0,25	-0,31	-0,23	-0,28	-0,4	-0,41	-0,3383
	C*	2,63	1,55	1,65	1,5	1,61	2,94	1,45	1,96	0,53	1,43	0,89	0,98	1,5933
	h°	185,6	195,2	196,38	189,43	196,84	186,53	189,79	189,04	205,59	191,33	206,93	204,81	194,7892

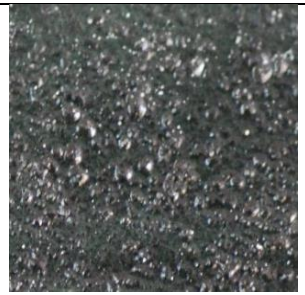
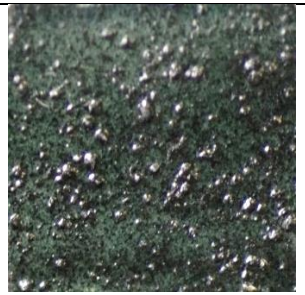
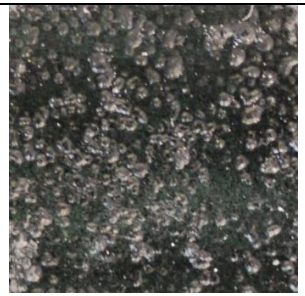
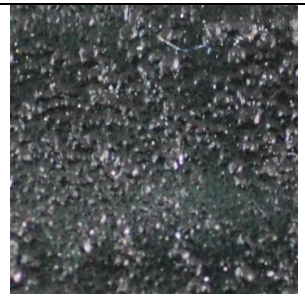
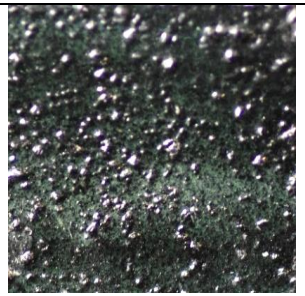
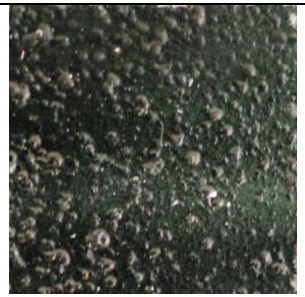
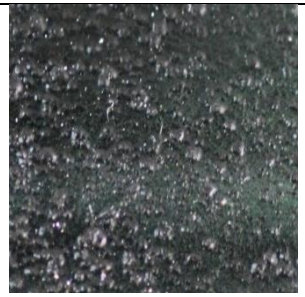
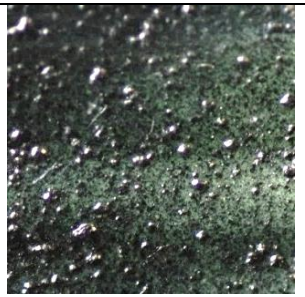
	ΔE	1,62	0,95	1,17	0,83	0,85	1,47	1,08	1,13	1,59	1,1	0,52	1,24	1,1292
	ΔE 2000	1,49	0,93	1,1	0,83	0,81	1,42	0,89	0,98	1,19	1,12	0,52	1,02	1,0250
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	33,18	27,34	28,00	26,81	26,78	28,11	26,28	26,21	24,28	30,98	26,37	25,54	27,4900
	a*	-2,43	-1,95	-2,16	-1,61	-1,85	-2,46	-1,94	-1,54	-0,75	-1,78	-1,26	-1,41	-1,7617
	b*	1,16	0,53	0,81	0,52	0,71	1,39	0,87	0,58	-0,01	0,94	0,25	0,42	0,6800
	C*	2,7	2,02	2,3	1,69	1,99	2,83	2,13	1,65	0,75	2,01	1,28	1,47	1,9017

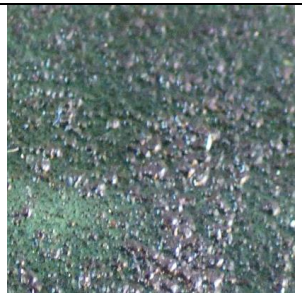
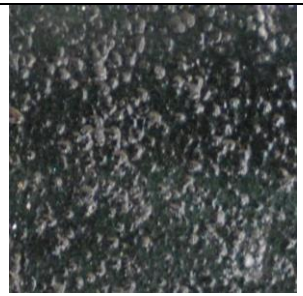
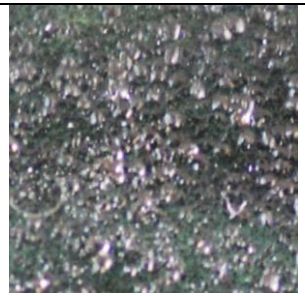
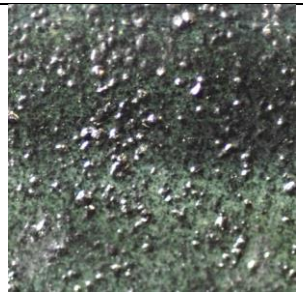
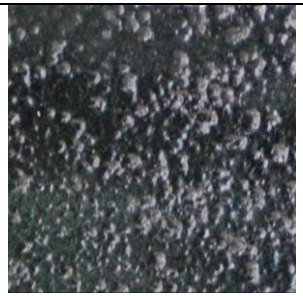
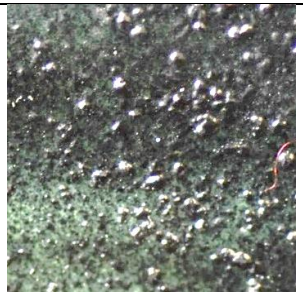
	h°	154,53	164,7	159,33	162,24	159,01	150,49	155,77	159,18	180,59	152,34	168,97	163,56	160,8925
	ΔE	5,18	1,61	1,97	1,01	1,68	1,82	1,64	0,94	0,79	3,64	1,67	1,16	1,9258
	ΔE 2000	7,93	1,24	1,54	0,76	1,28	1,38	1,32	0,76	0,57	2,79	1,29	0,92	1,8150

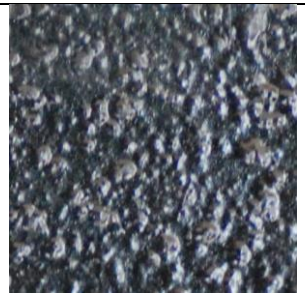
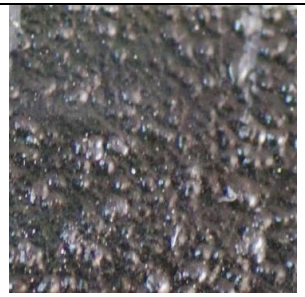
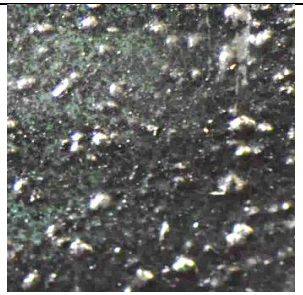
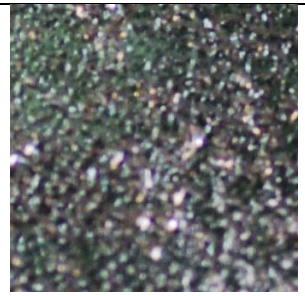
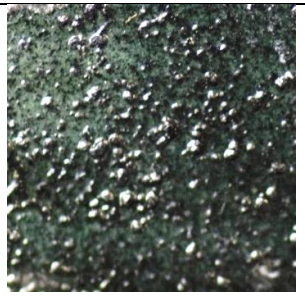
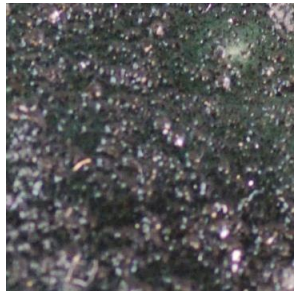
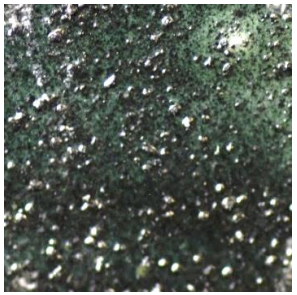
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 10 (przed naświetlaniem laserem i starzeniem) (SPEX)	27,35	-1,79	0.75	1.94	157.41	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	26,53	-2,08	1,30	2,45	148,00	1,03	0,88

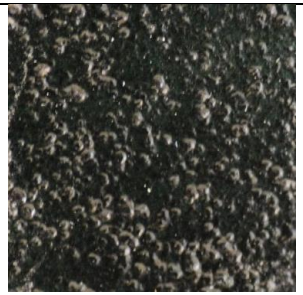
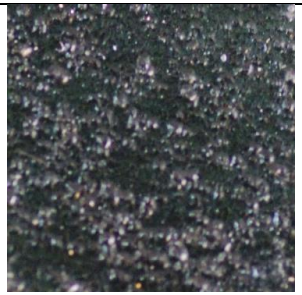
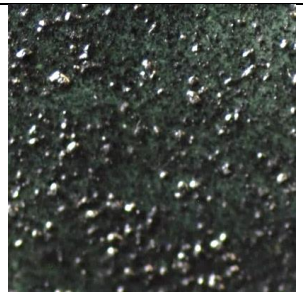
Tab. II- 44. Indygo– dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron.

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po nawietlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

II.2.2.12. *Indygo – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment nie wykazuje żadnych zmian i zniszczeń pod wpływem promieniowania laserowego.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Analiza wyników cyklu starzeniowego w komorze Xenotest Alpha nie potwierdziła wpływu wcześniejszego naświetlania laserem w zakresie NIR na tempo degradacji materiału.Ewentualne zmiany można przypisać procesom starzenia materiałów, również zmiany w spoiwie. Proces ten przebiegł równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemiejsze).

Badania barwometryczne

Wykazano zmiany w parametrach barwometrycznych, lecz należy je przypisać całej próbce, bez istotnego udziału promieniowania laserowego. W przypadku barwnika indygo są to jednak tak małe zmiany ΔE i ΔE2000, że oko ludzkie nie jest w stanie ich wyłapać (około 2 jednostek lub poniżej). Jest to materiał o bardzo dużej stabilności.

Tab. II-45. Malachit – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	58,10	51,63	53,63	55,67	61,70	63,91	57,73	55,30	65,31	59,56	61,86	59,13	58,6275
	a*	-15,02	-14,57	-15,48	-16,48	-14,85	-14,6	-15,45	-15,24	-14,54	-15,69	-14,81	-15,42	-15,1792
	b*	34,13	30,43	30,38	31,81	34,17	35,79	33,71	32,61	35,57	35	36,07	34,85	33,7100
	C*	37,29	33,74	34,09	35,82	37,26	38,65	37,08	36	38,43	38,36	38,99	38,11	37,1517

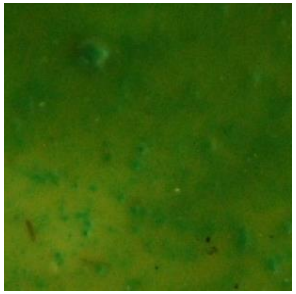
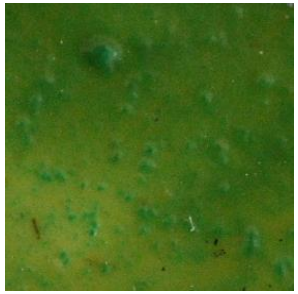
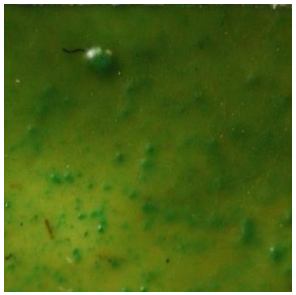
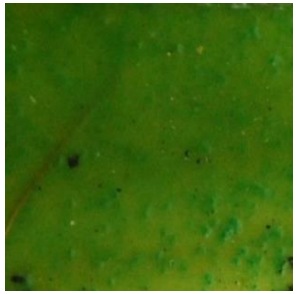
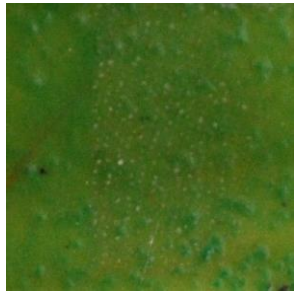
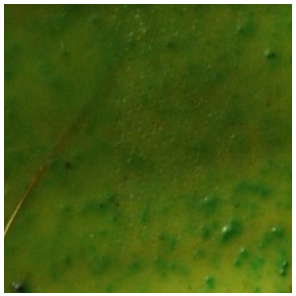
	h°	113,76	115,58	117	117,38	113,49	112,19	114,63	115,05	112,24	114,15	112,33	113,86	114,3050
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	51,43	48,38	50,89	50,36	55,50	58,27	53,80	49,99	58,95	55,62	55,54	51,66	53,3658
	a*	-8,87	-8,74	-9,25	-9,55	-9,03	-8,38	-8,9	-7,86	-10,4	-10,41	-9,92	-8,54	-9,1542
	b*	24,38	25,3	25,65	26,24	26,71	26,73	28,31	25,86	29,49	30,86	30,04	25,74	27,1092
	C*	25,95	26,77	27,27	27,92	28,2	28,01	29,68	27,03	31,27	32,56	31,64	27,12	28,6183
	h°	110	109,06	109,83	110	108,68	107,41	107,45	106,92	109,42	108,64	108,28	108,35	108,8367

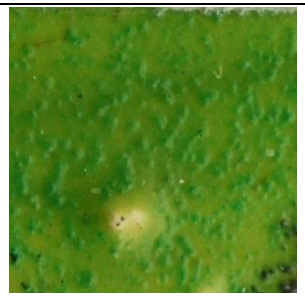
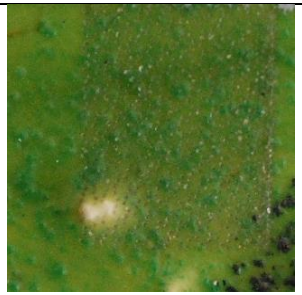
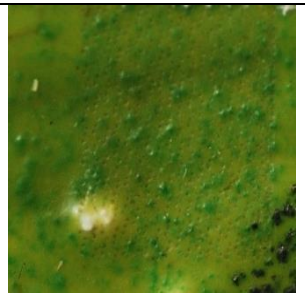
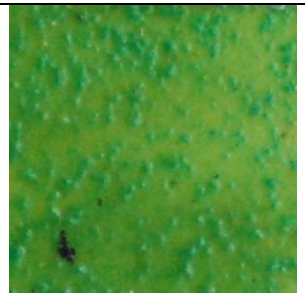
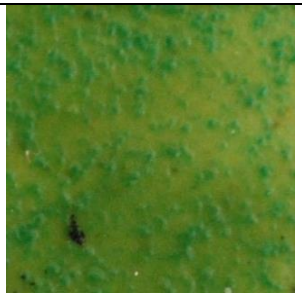
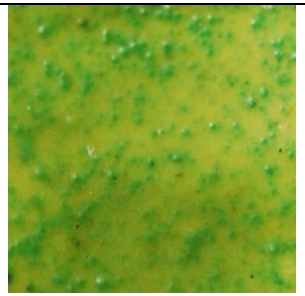
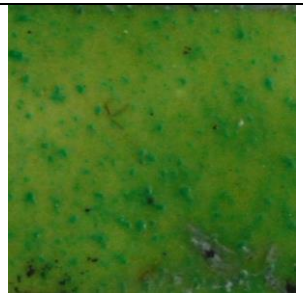
	ΔE	13,32	8,42	8,28	10,35	11,32	12,35	9,36	11,32	9,72	7,79	10	13,65	10,4900
	ΔE 2000	8,04	5,09	4,84	6,78	6,96	6,78	5,57	7,17	6,22	4,83	6,56	8,63	6,4558
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	58,53	52,51	55,41	55,01	59,44	62,68	59,58	60,12	65,01	60,72	59,43	49,80	58,6867
	a*	-16,55	-14,87	-16,31	-17,28	-13,91	-14,23	-16,41	-15,85	-15,33	-17,73	-15,16	-9,88	-15,2925
	b*	28,18	25,92	25,12	26,74	23,87	24,77	27,20	28,89	26,75	28,99	26,30	18,78	25,9592
	C*	32,68	29,88	29,95	31,84	27,63	28,57	31,76	32,95	30,83	33,98	30,36	21,22	30,4708

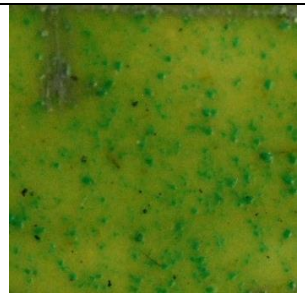
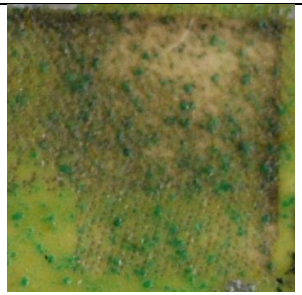
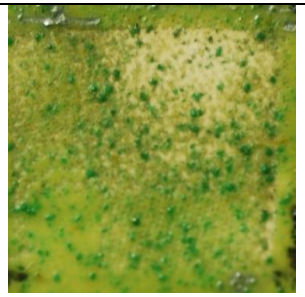
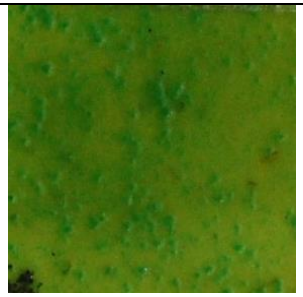
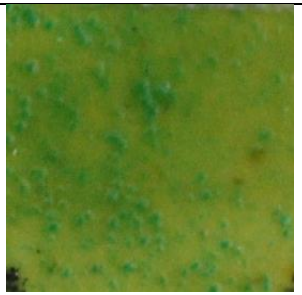
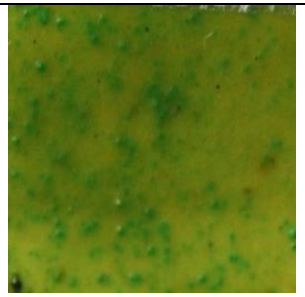
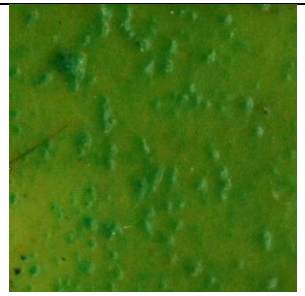
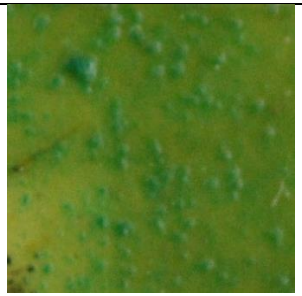
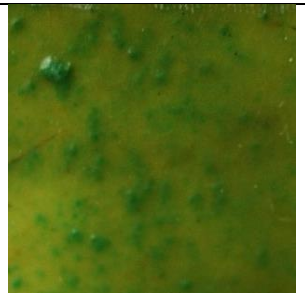
	h°	120,43	119,85	123,01	122,88	120,23	119,88	121,1	118,74	119,82	121,45	119,96	117,74	120,4242
	ΔE	6,16	4,61	5,61	5,18	10,59	11,09	6,83	6,12	8,86	6,46	10,06	19,4	8,4142
	ΔE 2000	3,22	2,41	3,26	2,69	5,06	5,09	3,67	4,77	4,23	3,54	4,99	11,56	4,5408

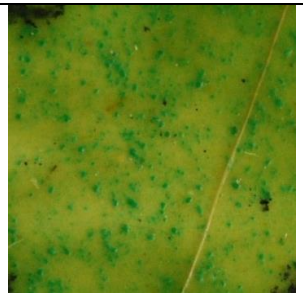
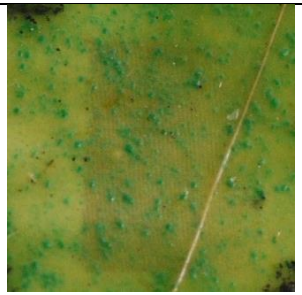
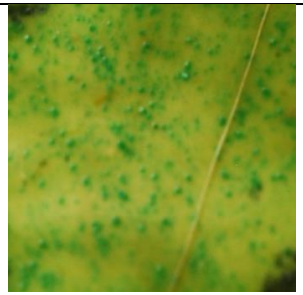
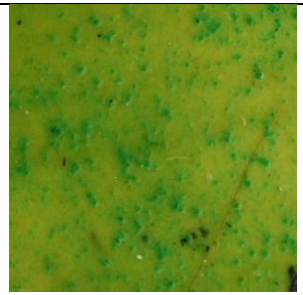
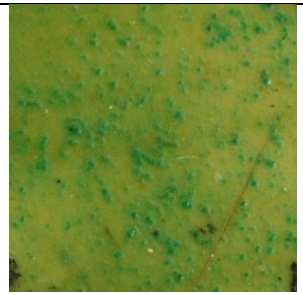
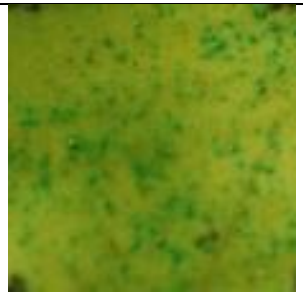
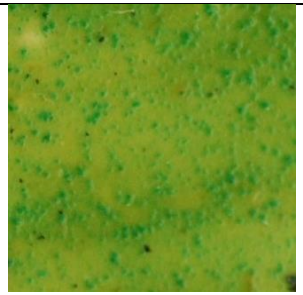
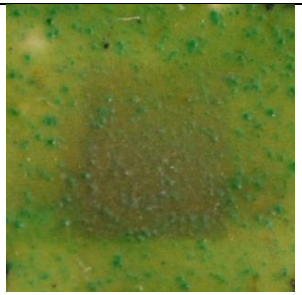
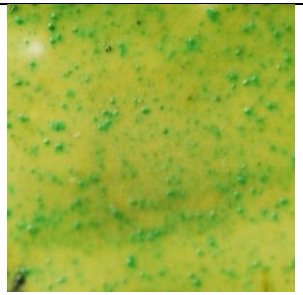
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	58,1	-15,02	34,13	37,29	113,76	x	x
Próba po starzeniu (SPEX)	58,53	-16,55	28,18	32,68	120,43	6,16	3,22

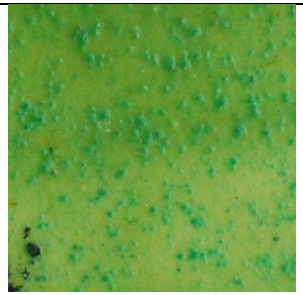
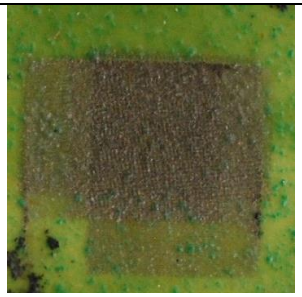
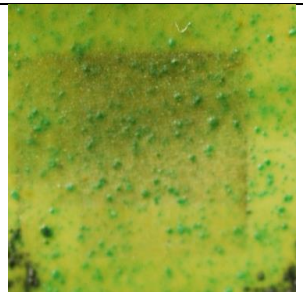
Tab. II- 46. Malachit – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Lekkie zniszczenia i ablacja.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i lekkie zniszczenia.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i lekkie zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Pociemnienie, widoczne po laserze, zniknęło częściowo po czasie, zniszczenia.

II.2.2.13. *Malachit – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla waveformu 0, który charakteryzuje się impulsami o najwyższej energii dla tego urządzenia, nieniszcząca dla warstwy malarskiej była tylko fluencja 0,316 J/cm^2 powtórzona zarówno jednokrotnie, jak i ośmiokrotnie. Przy fluencji 0,717 J/cm^2 zastosowanej jednokrotnie występują zniszczenia w postaci mikrokraterów, natomiast przy fluencji 1,19 J/cm^2 dodatkowo występują jeszcze zmiany barwy – widoczne jest pociemnienie o barwie brązowoczarnej (po cyklu starzenia zmiana kolorystyczna całkowicie cofa się). Przy ośmiokrotnym powtórzeniu naświetlenia z użyciem fluencji 0,717 J/cm^2 lub 1,19 J/cm^2 widoczne są te same efekty uboczne z wprost proporcjonalnie większym skutkiem, dodatkowo dochodzi również do ablacji i zncznych zniszczeń powierzchni.

Dla prób z wykorzystaniem waveformu 18. nie odnotowano zniszczeń przy jednokrotnym użyciu fluencji 0,302 J/cm^2 oraz 0,708 J/cm^2. Niewielkie zmiany występują dla fluencji 1,2 J/cm^2, gdzie po naświetleniu laserem widoczny jest lekko przyciemniony (brązowoszary) prostokąt wypełniony liniami odzwierciedlającymi „ścieżkę" przejazdu wiązki laserowej. Po procesie starzenia pociemnienie zniknęło. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu bezpieczna jest tylko fluencja 0,302 J/cm^2. Przy 0,708 J/cm2 widoczne są zniszczenie z rodzaju tych jak w próbie nr 9, ale bardziej nasilone. Z kolei ośmiokrotne powtórzenie 1,2 J/cm^2 poza intesywnym pociemnieniem powoduje również daleko posunięte zniszczenia powierzchni.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Naważniejszą zmianą do jakiej doszło po cyklu starzenia jest powrót zmienionej szaroczarnej warstwy malarskiej do pierwotnej barwy.

Wyniki cyklu starzeniowego w komorze Xenotest Alpha, realizowanego po ekspozycji laserowej, nie wskazują na istotne przyspieszenie ani odmienny przebieg starzenia w obszarach naświetlanych promieniowaniem NIR.Ewentualne zmiany materiałów zostały wywołane procesem sztucznego starzenia materiałów. Zmiany rozłożyły się równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej, jednakże fragmenty osłonięte w trakcie starzenia wykazują ciemniejsze zabarwienie.

Badania barwometryczne

W pomiarze wykonanym po naświetleniu laserem widoczny jest spadek parametrów a* i b* oraz nasycenia (C*), natomiast po procesie starzenia parametry wróciły do wartości podobnych jak w pomiarze wykonanym przed naświetlaniem laserem. ΔE2000 w większości przypadków, gdzie nie doszło do dużych zniszczeń mieści się w granicach 2-5 jednostek.

Tab. II-47. Cynober – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	41,01	41,42	42,10	40,50	39,58	39,29	39,85	44,35	41,90	39,78	40,03	39,89	40,8083
	a*	42,61	40,77	38,50	44,74	42,95	42,61	43,92	43,19	44,86	39,99	44,38	45,03	42,7950
	b*	30,02	27,90	25,32	33,10	30,58	30,07	31,69	32,78	33,58	27,62	32,88	33,49	30,7525
	C*	52,12	49,4	46,08	55,65	52,72	52,15	54,16	54,22	56,04	48,6	55,24	56,12	52,7083

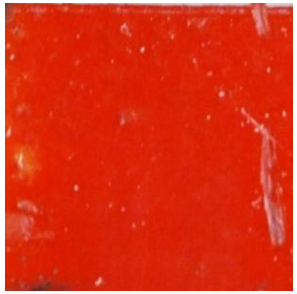
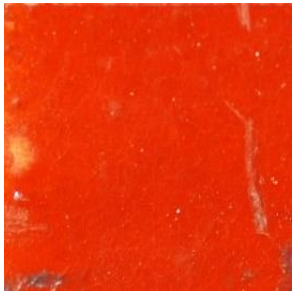
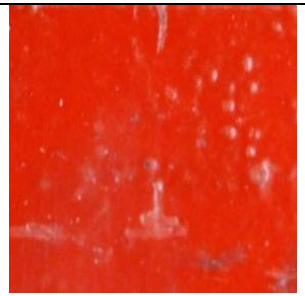
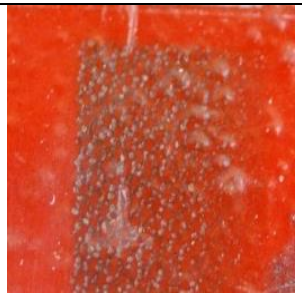
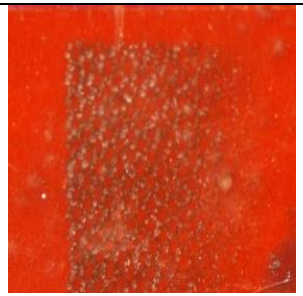
	h°	35,17	34,38	33,33	36,5	35,45	35,21	35,81	37,2	36,82	34,63	36,54	36,63	35,6392
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	38,56	35,85	35,09	41,92	31,54	33,01	36,01	36,09	33,76	37,22	30,61	29,92	34,9650
	a*	38,75	32,14	30,08	36,73	13,41	5,35	39,57	32,24	24,49	37,91	18,27	8,65	26,4658
	b*	29,08	21,93	19,91	30,37	8,07	3,01	30,16	24,06	17,29	27,84	12,61	5,39	19,1433
	C*	48,45	38,91	36,08	47,66	15,65	6,14	49,75	40,23	29,98	47,04	22,2	10,19	32,3567
	h°	36,89	34,3	33,5	39,58	31,04	29,33	37,32	36,73	35,23	36,29	34,62	31,9	34,7275

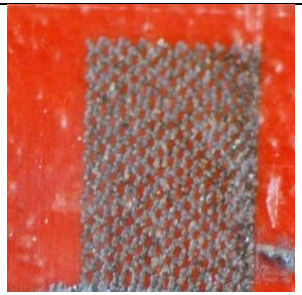
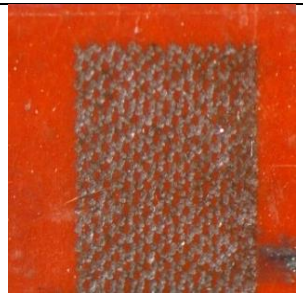
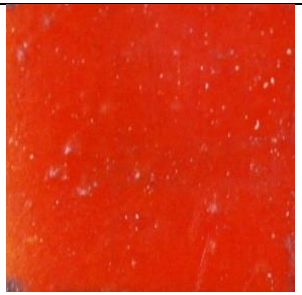
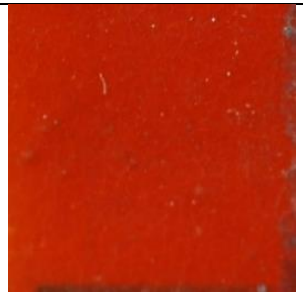
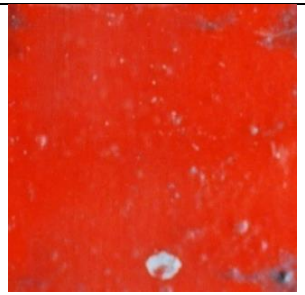
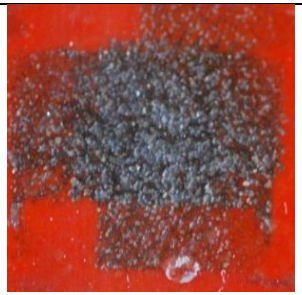
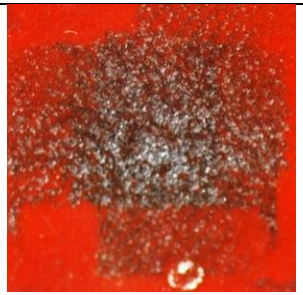
	ΔE	4,66	11,87	12,21	8,58	37,99	46,47	6,01	16,25	27,33	3,3	34,37	47,04	21,6733
	ΔE 2000	2,61	5,95	7	3,25	16,2	20,98	3,65	8,56	27,33	2,43	14,39	20,34	11,5575
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	39,93	33,33	33,35	43,76	33,21	34,64	32,36	35,52	44,68	35,69	34,82	35,36	36,3883
	a*	17,44	16,95	12,54	13,25	12,69	7,79	19,12	16,44	10,83	18,68	14,72	12,42	14,5733
	b*	18,25	11,23	7,51	18,61	8,18	4,8	13,01	14,47	14,44	12,40	9,87	7,29	11,6700
	C*	25,25	20,33	14,62	22,85	15,1	9,15	23,13	21,91	18,05	22,42	17,72	14,4	18,7425

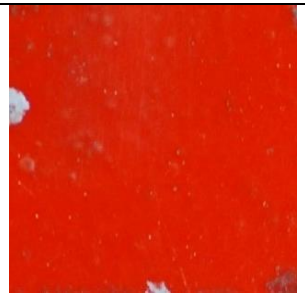
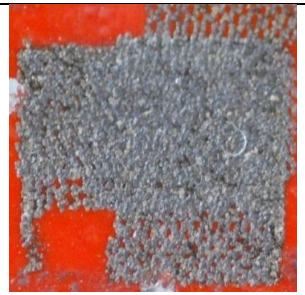
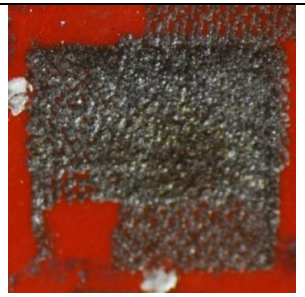
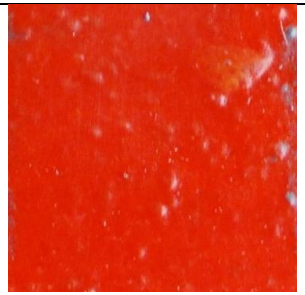
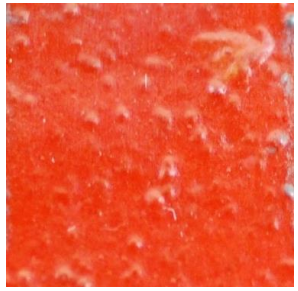
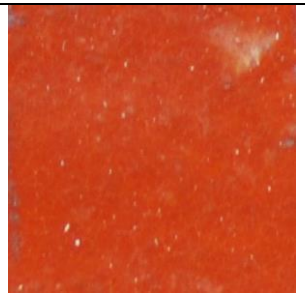
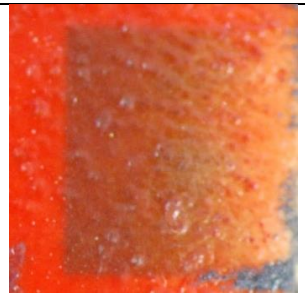
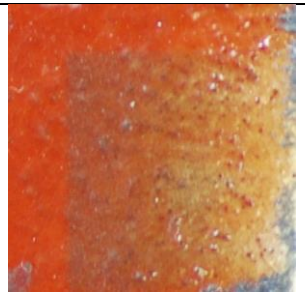
	h°	46,31	33,52	30,9	54,56	32,82	31,62	34,24	41,35	53,14	33,59	33,84	30,43	38,8592
	ΔE	27,8	30,18	32,67	34,81	38,18	43,28	31,94	33,59	39,15	26,51	37,91	42,08	34,3425
	ΔE 2000	11,1	13,29	15,44	14,67	15,94	18,76	12,99	14,36	15,98	10,72	14,96	16,79	14,9167

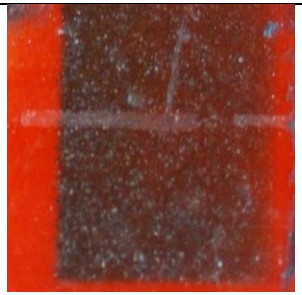
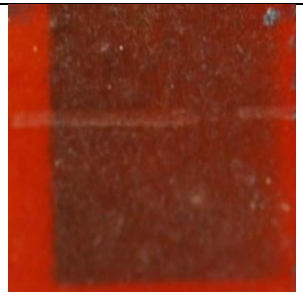
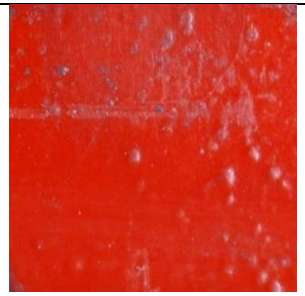
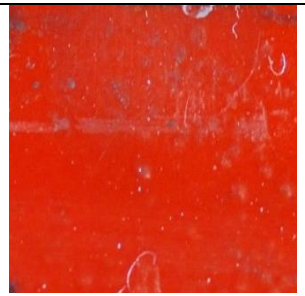
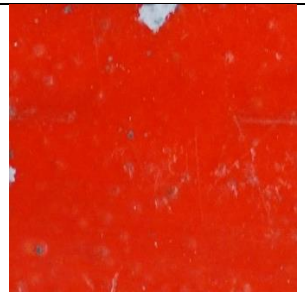
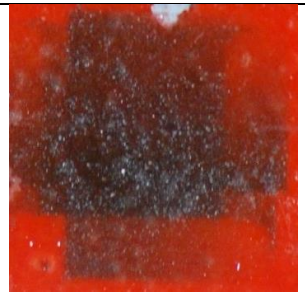
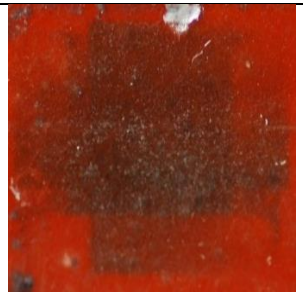
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	41,01	42,61	30,02	52,12	35,17	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	37,42	19,7	15,28	24,93	37,8	27,48	10,52

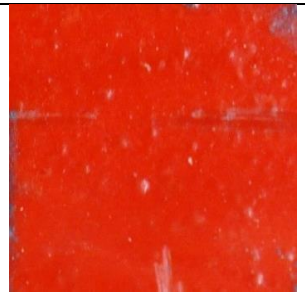
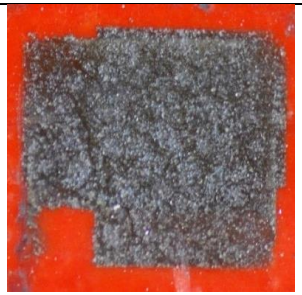
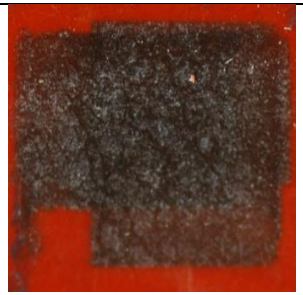
Tab. II-48. Cynober – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetlaniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie (nieodwracalne), lekkie zniszczenia i ablacja.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia i ablacja.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia i ablacja.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia i ablacja.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Pociemnienie (nieodwracalne)

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Sczernienie (nieodwracalne), zniszczenia i ablacja.

II.2.2.14. *Cynober – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Naświetlanie promieniowaniem laserowym w większości prób spowodowało silne zmiany pigmentu. Dla zestawów parametrów mieszczących się w zakresie waveformu 0 tylko przy jednokrotnym i ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązką o fluencji 0,316 J/cm^2 nie zaszła żadna zmiana. Użycie fluencji 0,717 J/cm^2 powtórzonej jednokrotnie zaskutkowało odznaczeniem się w czarnym kolorze naświetlanego prostokąta wraz z wypełnieniem odzwierciedlającym ścieżkę przejazdu lasera. Zmiana kolorystyczna i zniszczenie powierzchni jest nieodwracalne. Te same skutki są widoczne po zastosowaniu fluencji 1,19 J/cm^2, z tą różnicą, że efekt jest jeszcze bardziej wyrazisty. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki laserowej o fluencji 0,717 J/cm^2 oraz 1,19 J/cm^2 zmiany i sczernienie powierzchni w miejscu naświetlania, a także jej degradacja są już bardzo rozległe.

Również w przypadku waveformu 18. o trzykrotnie niższej energii impulsu, tylko fluencja 0,302 J/cm^2 wiązki w przejeździe jednokrotnym i ośmiokrotnym przez testowany obszar nie była przyczyną zniszczeń. Fluencja 0,708 J/cm^2 przy jednokrotnym przejeździe wiązki nie doprowadziła do zmiany powierzchni na intesywnie czarnografitowy. W tym przypadku naświetlane miejsce przybrało kolor złocistobrązowy. Fluencja 1,2 J/cm^2 (jednokrotnie i ośmiokrotnie) oraz ośmiokrotnie powtórzona 0,708 J/cm^2 doprowadziły do powstania intesywnie czarnych, jednolitych przebarwień.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Cykl starzeniowy przeprowadzony w komorze Xenotest Alpha po wcześniejszej ekspozycji na laser nie pogłębił różnic w degradacji obszarów poddanych promieniowaniu NIR. Trwałe zmiany, powstały tuż po naświetleniu laserem. Inne zmiany zostały wywołane naturalnym procesem starzenia materiałów, na które wpływ miały również zmiany w spoiwie. Zaszły one równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemiejsze). Co za tym idzie, w badaniach barwometrycznych różnice względem sytuacji początkowej z pierwszego pomiaru pogłębiły się.

Badania barwometryczne

W przypadku intensywnych i trwałych zmian cynobru pod wpływem promieniowania laserowego wartości ΔE i ΔE2000 są bardzo wysokie – rzędu kilkudziesięciu jednostek już w drugim pomiarze dla ΔE, a także dla ΔE2000. Tylko dla miejsc, które nie uległy zmianie są one na akceptowalnym poziomie 3,3.

Tab. II-49. Czerwień kadmowa ciemna – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	25,41	25,91	25,66	25,76	26,23	26,92	26,15	25,38	26,94	26,86	26,78	25,40	26,1075
	a*	22,76	22,9	22,94	23,12	22,72	22,56	23,37	23,48	22,23	24,05	22,35	23,54	22,8367
	b*	7,95	7,74	7,81	7,7	7,52	7,5	7,81	7,88	7,27	8,36	7,45	7,93	7,7433
	C*	24,11	24,18	24,23	24,37	23,93	23,77	24,64	24,77	23,39	25,46	23,56	24,84	24,2700

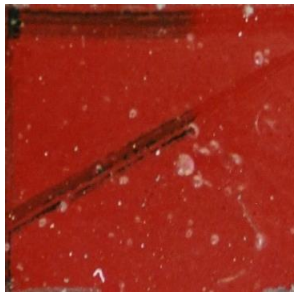
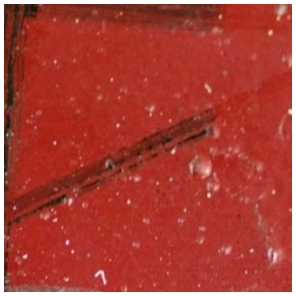
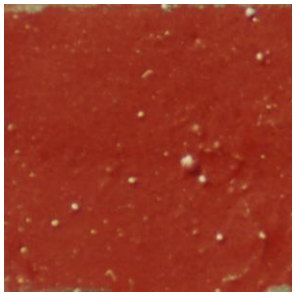
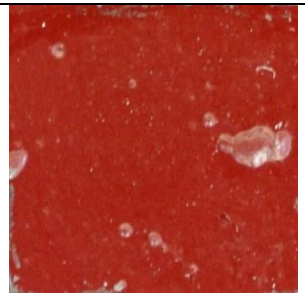
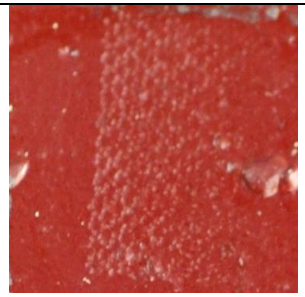
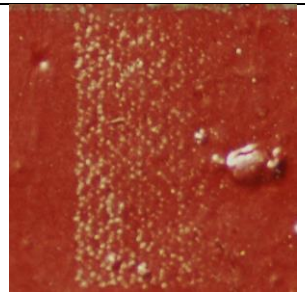
	h°	19,26	18,68	18,81	18,41	18,31	18,39	18,47	18,55	18,11	19,17	18,43	18,62	18,5183
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	24,54	25,81	26,54	24,76	27,65	33,72	25,45	24,96	26,93	25,20	26,67	28,12	26,6975
	a*	25,56	22,9	21,93	24,18	21,08	18,9	24,38	24,56	22,3	25,57	21,85	19,83	22,7567
	b*	9,13	7,57	6,93	8,2	6,98	8,07	8	8,48	7,31	9,08	7,35	6,5	7,8008
	C*	27,14	24,12	23	25,53	22,2	20,55	25,66	25,98	23,47	27,14	23,05	20,87	24,0575
	h°	19,66	18,29	17,54	18,74	18,33	23,13	18,18	19,06	18,15	19,55	18,59	18,14	18,9475

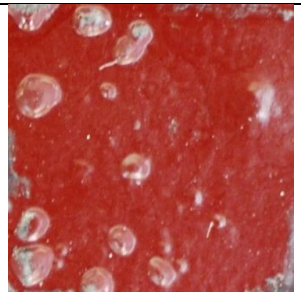
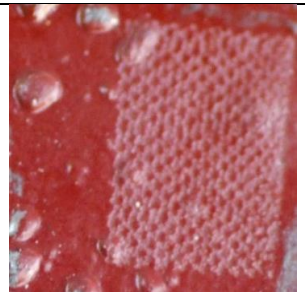
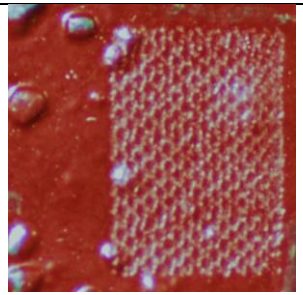
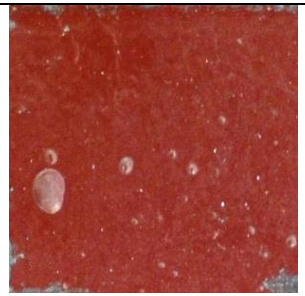
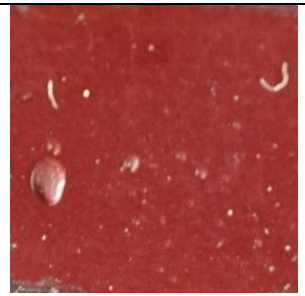
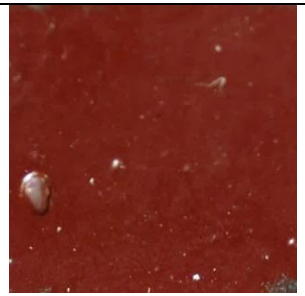
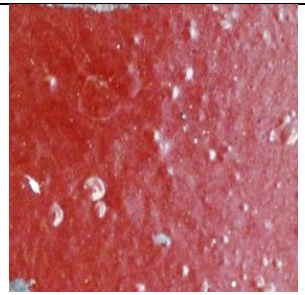
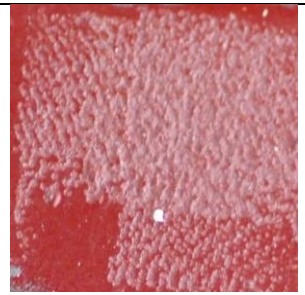
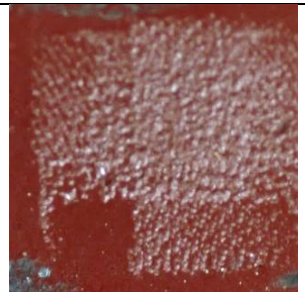
	ΔE	3,16	0,2	1,6	1,54	2,24	7,75	1,24	1,3	0,08	2,37	0,52	4,82	2,2375
	ΔE 2000	1,61	0,14	0,97	0,93	1,4	5,76	0,73	0,68	0,04	1,47	0,29	2,93	1,4142
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	33,21	27,50	29,08	27,53	29,97	32,21	28,16	28,05	28,80	34,04	28,67	29,86	29,7575
	a*	17,43	20,84	19,11	21,19	18,73	19,08	21,24	21,35	20,18	17,50	20,54	18,62	19,6525
	b*	12,37	7,07	6,28	7,18	6,23	7,2	7,33	7,33	6,85	11,72	6,98	6,18	7,7467
	C*	21,37	22,01	20,11	22,37	19,73	20,39	22,47	22,58	21,31	21,06	21,69	19,62	21,0575

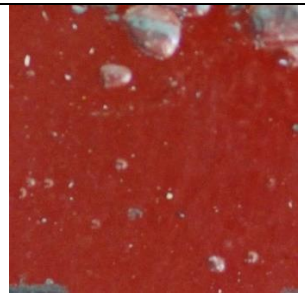
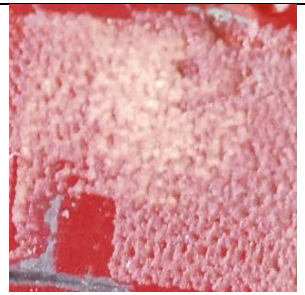
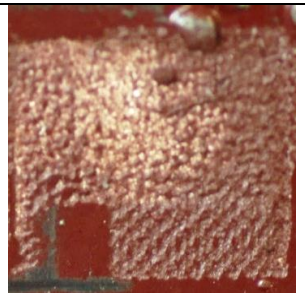
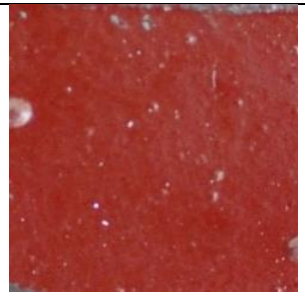
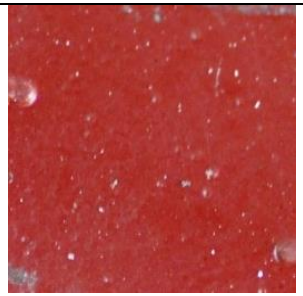
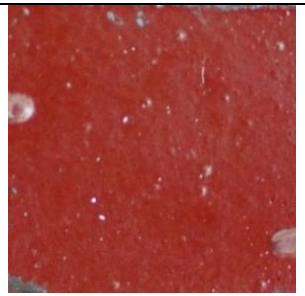
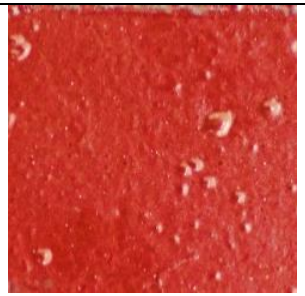
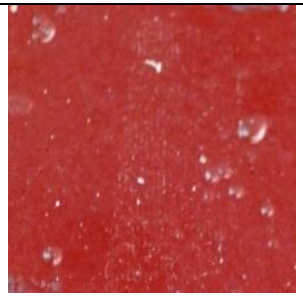
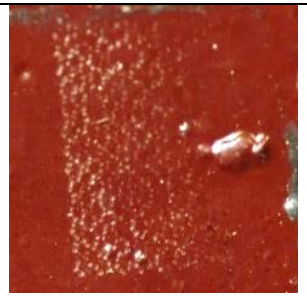
	h°	35,35	18,73	18,2	18,71	18,39	20,67	19,04	18,96	18,75	33,8	18,77	18,35	20,8067
	ΔE	10,42	2,69	5,36	2,67	5,63	6,34	2,97	3,45	2,81	10,28	2,66	6,87	5,1783
	ΔE 2000	7,93	1,65	3,41	1,69	3,67	4,54	1,9	2,29	1,82	7,63	1,75	4,4	3,6417

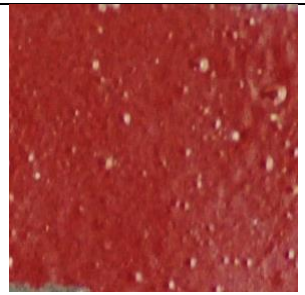
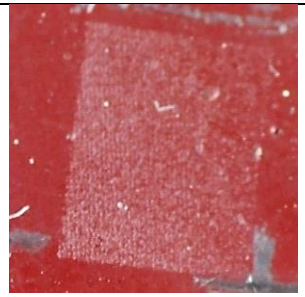
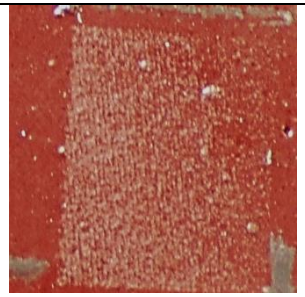
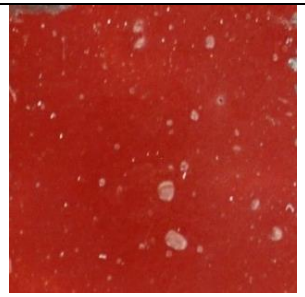
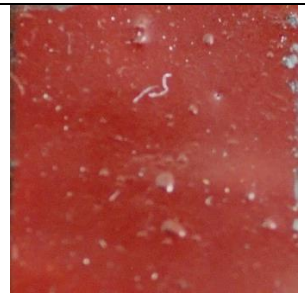
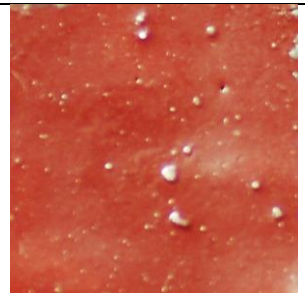
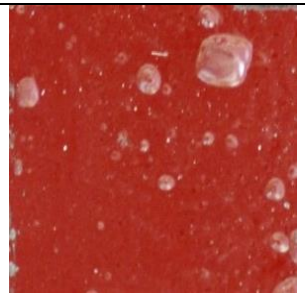
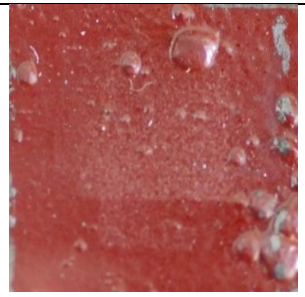
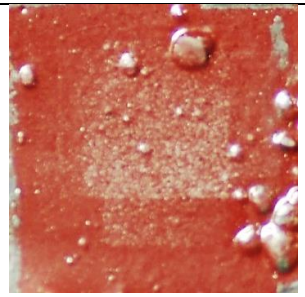
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	25,41	22,76	7,95	24,11	19,26	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	28,38	22,11	7,53	23,36	18,81	3,07	2,25

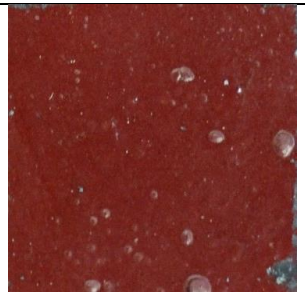
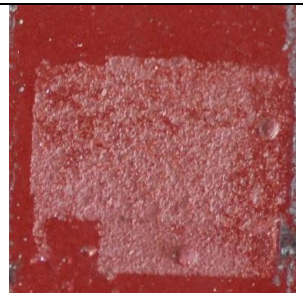
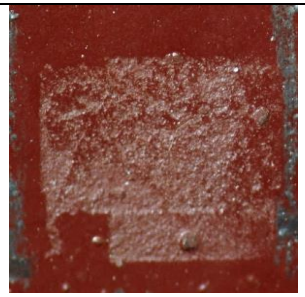
Tab. II-50. Czerwień kadmowa ciemna – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetlaniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Lekkie zniszczenia i ablacja.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Zniszczenia i ablacja.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Zniszczenia i ablacja.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Zniszczenia i ablacja.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Lekkie zniszczenia i ablacja.

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Zniszczenia i ablacja
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Lekkie zniszczenia i ablacja.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Zniszczenia i ablacja

II.2.2.15. *Czerwień kadmowa ciemna – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Bezpieczna fluencja wiązki laserowej dla wyższego energetycznie waveformu 0 to 0,316 J/cm^2 i możliwe jest użycie jej zarówno jednokrotnie, jak i ośmiokrotnie. W przypadku fluencji 0,717 J/cm^2 dochodzi do zniszczeń powierzchni odzwierciedlających ścieżkę przejazdu wiązki lasera w formie zbielenia warstwy malarskiej zarówno stosując ją jednokrotnie, jak i ośmiokrotnie, gdzie dodatkowo widoczna jest ablacja. Takie same efekty, tylko w odpowiednio większym natężeniu są widoczne po zastosowaniu fluencji 1,19 J/cm^2.

Po zmianie zestawu parametrów na niskoenergetyczne impulsy o dużo wyższej częstotliowści i średnim-niższym czasie trwania (jak dla tego urządzenia) sytuacja nie poprawiła się. Nadal dla waveformu 18. jedyną dopuszczalną fluencją jest 0,302 J/cm^2 zastosowana do jednokrotnego i ośmiokrotnego przejazdu wiązki. Fluencje 0,708 i 1,2 J/cm^2 są przyczyną mniejszych zniszczeń, niż to było w przypadku waveformu 0, ale nadal są dalekie od bezpiecznego zastosowania.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Po przeprowadzeniu procesu przyspieszonego sztucznego starzenia w komorze Xenotest Alpha nie stwierdzono znaczących różnic między obszarami naświetlanymi laserem w zakresie NIR a pozostałą powierzchnią. Zmiany warstwy malarskiej mają charakter ogólny i są także powiązane ze starzeniem się spoiwa.Zaszły one równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemiejsze). Co za tym idzie, w badaniach barwometrycznych różnice względem sytuacji początkowej z pierwszego pomiaru pogłębiły się.

Badania barwometryczne

Czerwień kadmowa nie uległa dużym zmianą barwy zarówno pod wpływem lasera, jak i cyklu przyspieszonego starzenia. Jednakże wysokie wyniki (konsekwentnie w drugim, jak i trzecim pomiarze) dla prób z użyciem pozornie bezpiecznej fluencji 0, 316 J/cm^2 i 0,302 J/cm^2 poddają pod wątpliwość bezpieczeństwo zastosowania lasera w przypadku tego pigmentu.

Tab. II-51. Kraplak – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	30,10	31,46	30,53	31,77	31,54	31,85	30,60	33,42	30,16	32,67	29,53	28,85	31,0392
	a*	25	30,3	27,49	31,68	32,11	33,29	28,61	36,01	27,52	33,35	25,93	24,16	29,6225
	b*	8,85	11,76	10,22	12,65	12,88	13,64	10,68	15,31	10,02	13,62	9,24	8,35	11,4350
	C*	26,52	32,51	29,33	34,11	34,59	35,97	30,54	39,13	29,29	36,02	27,53	25,56	31,7583

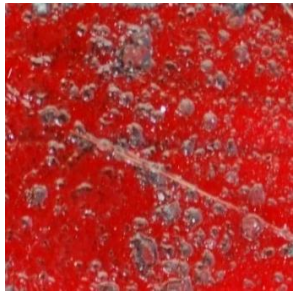
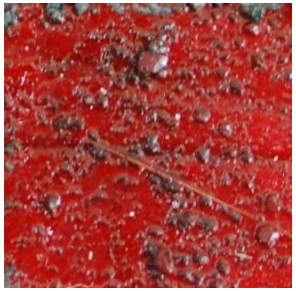
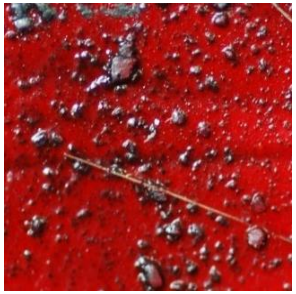
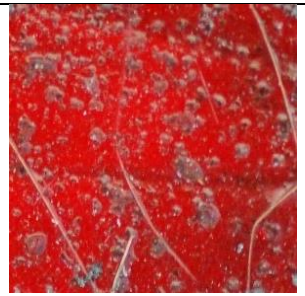
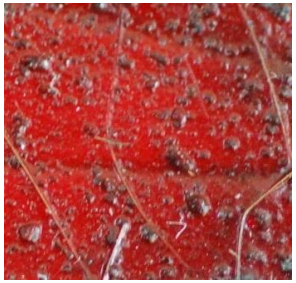
	h°	19,5	21,21	20,39	21,76	21,86	22,28	20,47	23,03	20	22,21	19,62	19,06	20,9492
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	31,07	31,37	30,61	31,60	31,75	32,47	31,11	31,79	30,42	34,21	30,85	30,94	31,5200
	a*	25,15	24,50	23,68	27,61	27,31	29,73	25,69	29,73	24,27	28,91	22,38	26,32	26,1067
	b*	9,37	9,18	8,61	10,76	10,51	11,95	9,53	11,83	8,83	11,63	7,97	9,73	9,9908
	C*	26,84	26,16	25,2	29,63	29,27	32,04	27,4	32	25,83	31,16	23,75	28,06	28,1092
	h°	20,45	20,54	19,99	21,28	21,05	21,89	20,34	21,71	19,99	21,91	19,59	20,29	20,8375

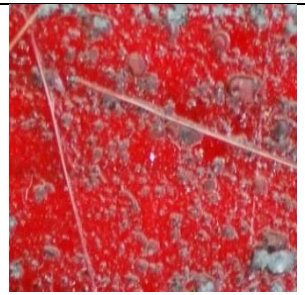
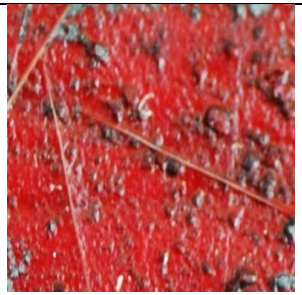
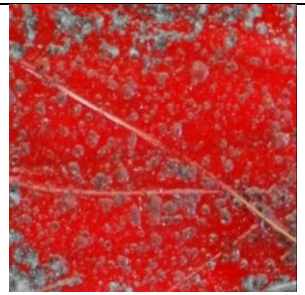
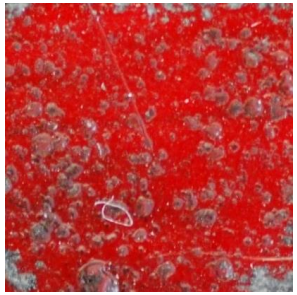
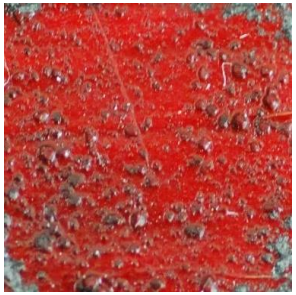
	ΔE	1,12	6,36	4,13	4,49	5,35	3,99	3,18	7,36	3,47	5,1	4	3,31	4,3625
	ΔE 2000	0,83	2,81	1,92	1,87	2,24	1,65	1,45	3,1	1,61	2,32	2,1	2,03	1,9933
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	29,63	31,46	30,30	31,37	29,41	31,68	30,57	32,44	29,50	33,79	29,10	29,77	30,6683
	a*	26,75	30,98	31,37	32,46	27,8	34,37	29,58	35,53	26,29	35,71	24,45	30,41	30,3917
	b*	9,57	12,02	12,08	12,78	10,23	14,03	11,05	14,45	9,41	14,71	8,19	11,43	11,6642
	C*	28,41	33,23	33,61	34,89	29,62	37,13	31,58	38,36	27,92	38,62	25,78	32,49	32,6383

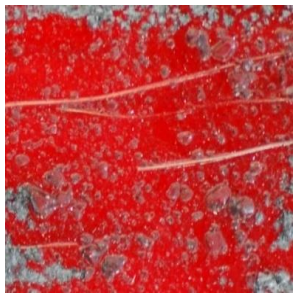
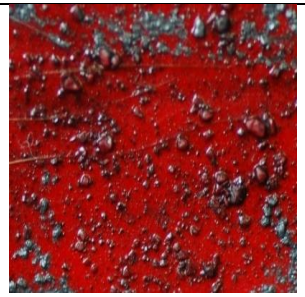
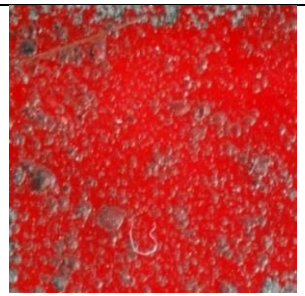
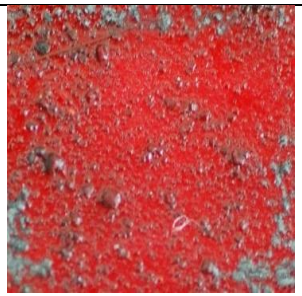
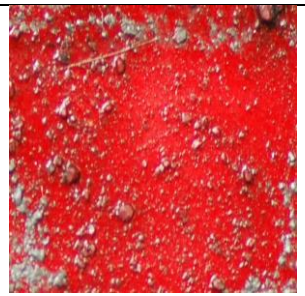
	h°	19,69	21,2	21,06	21,49	20,21	22,21	20,47	22,13	19,69	22,39	18,52	20,61	20,7908
	ΔE	1,95	0,72	4,31	0,89	5,49	1,16	1,04	1,39	1,52	2,83	1,87	7,03	2,5167
	ΔE 2000	0,95	0,29	1,82	0,45	2,71	0,46	0,44	0,92	0,8	1,33	0,95	3,19	1,1925

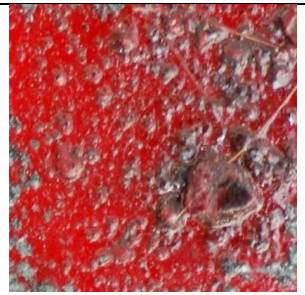
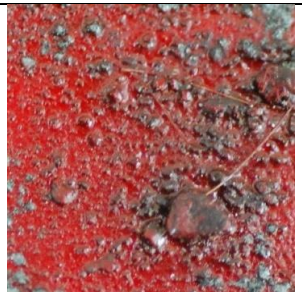
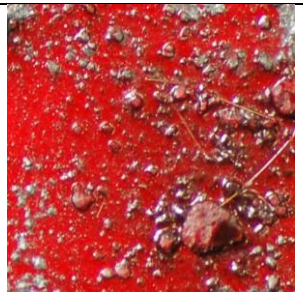
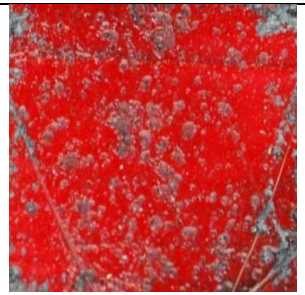
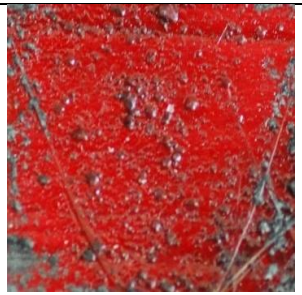
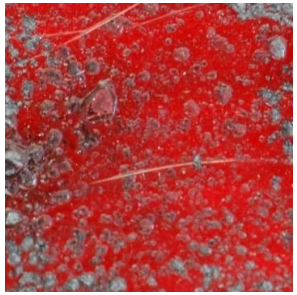
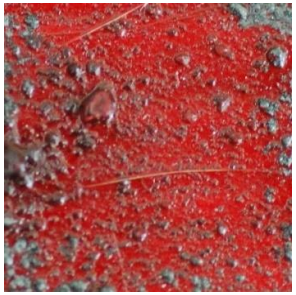
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	30,1	25,00	8,85	26,52	19,5	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	30,68	24,98	8,88	26,51	19,58	0,59	0,45

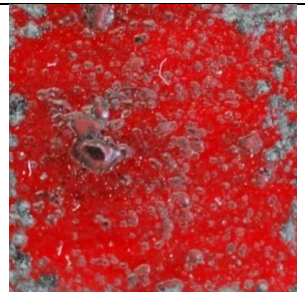
Tab. II-52. Kraplak – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xsenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

II.2.2.16. *Kraplak – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Pigment nie wykazuje żadnych zmian i zniszczeń pod wpływem promieniowania laserowego.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Cykl starzenia w komorze ksenotest wykonany po naświetlaniu laserem nie wykazał istotnych różnic w degradacji obszarów poddanych promieniowaniu NIR. Niewielkie zmiany zostały wywołane naturalnym procesem starzenia materiałów, na które wpływ miały również zmiany w spoiwie. Obserwowane zmiany rozłożyły się równomiernie na całej eksponowanej powierzchni próbki, podczas gdy miejsca zakryte w czasie starzenia wykazują większe przyciemnienie.

Badania barwometryczne

Zaobserwowano zmiany parametrów barwometrycznych, jednak należy uznać, że mają one charakter ogólny dla całej próbki i nie są wynikiem oddziaływania promieniowania laserowego.Niewielkie zmiany ΔE2000, zwłaszcza w trzecim pomiarze, świadczą o dość dużej odporności tego pigmentu zarówno na laser, jak i na proces starzenia. Co, prawda, w pomiarze drugim, po naświetlaniu laserem, niektóre wartości ΔE są wyższe, ale należy przyjąć to albo za anomalię pomiarową, albo zmianę, która po czasie wraca do stanu pierwotnego.

Tab. II-53. Ochra burgundzka– wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	58,47	55,16	55,55	55,36	56,31	56,28	54,56	58,15	56,12	55,54	59,74	56,27	56,4592
	a*	24,5	24	24,2	24,24	24,13	24,53	23,55	24,83	24,24	24,55	24,53	24,86	24,3475
	b*	49,86	45,13	46,05	45,81	46,34	47,07	44,26	50,26	46,67	46,93	52,67	48,13	47,4317
	C*	55,55	51,11	52,02	51,83	52,25	53,08	50,13	56,06	52,59	52,97	58,11	54,17	53,1567

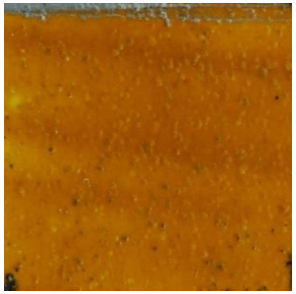
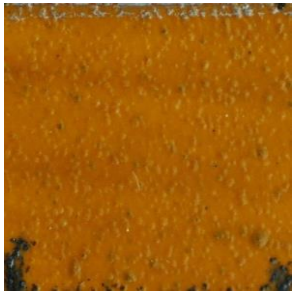
	h°	63,84	62	62,28	62,11	62,49	62,47	61,98	63,7	62,55	62,38	65,03	62,68	62,9592
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	59,51	53,54	53,36	53,09	56,73	53,95	53,55	56,39	56,64	55,34	58,43	55,10	55,9700
	a*	20,74	21,55	21,39	21,37	20,99	20,14	21,67	21,71	20,36	22,02	21,8	22,37	21,1750
	b*	43,09	40,56	40,92	40,81	43,15	40,81	41,87	43,53	37,56	41,22	44,8	44,44	41,8583
	C*	47,82	45,93	46,17	46,06	47,99	45,51	47,15	48,64	42,73	46,73	49,82	49,75	46,6933
	h°	64,3	62,01	62,41	62,36	64,06	63,73	62,63	63,49	61,54	61,88	64,05	63,28	62,9808

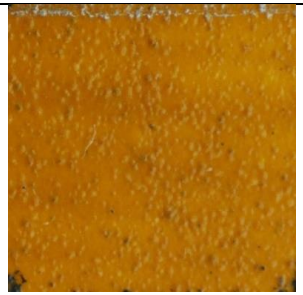
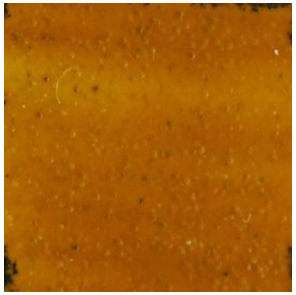
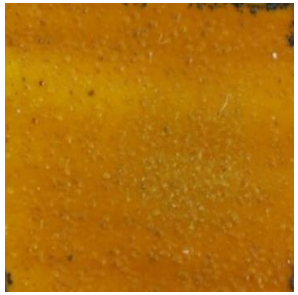
	ΔE	7,81	5,42	6,25	6,2	4,5	8	3,2	7,63	9,91	6,25	8,44	4,61	6,5233
	ΔE 2000	2,52	2,25	2,77	2,83	1,66	3,31	1,4	2,74	3,23	1,95	2,75	1,76	2,4317
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	59,20	54,97	55,39	55,48	57,22	55,79	54,39	58,36	56,31	55,86	59,66	54,88	56,4617
	a*	24,2	23,47	23,28	23,77	23,65	21,02	23,29	24,28	23,72	24,32	23,63	22,47	23,4258
	b*	50,84	45,25	45,88	46,19	48,19	44,57	44,38	50,59	47	47,68	52,16	45,88	47,3817
	C*	56,3	50,97	51,44	51,95	53,68	49,28	50,12	56,12	52,65	53,53	57,26	51,09	52,8658

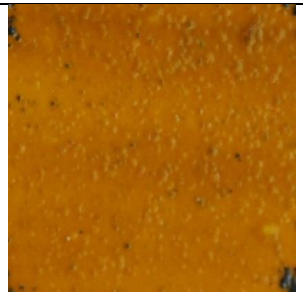
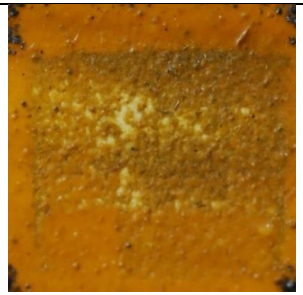
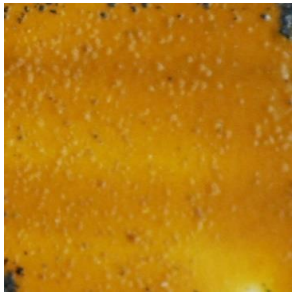
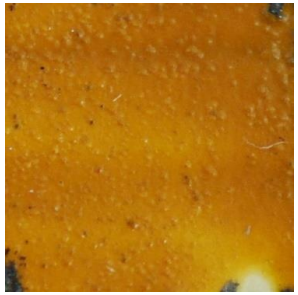
	h°	64,54	62,58	63,09	62,77	63,86	64,75	62,31	64,36	63,22	62,98	65,63	63,91	63,3358
	ΔE	1,25	0,57	0,95	0,62	2,12	4,34	0,34	0,68	0,64	0,85	1,04	3,57	1,4142
	ΔE 2000	0,83	0,4	0,55	0,42	1,27	1,86	0,26	0,46	0,45	0,51	0,46	1,77	0,7558

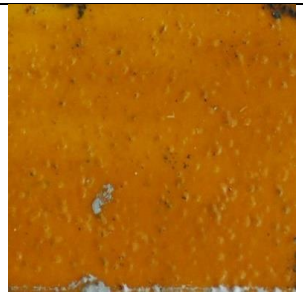
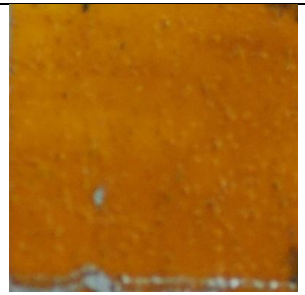
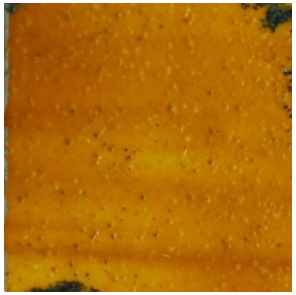
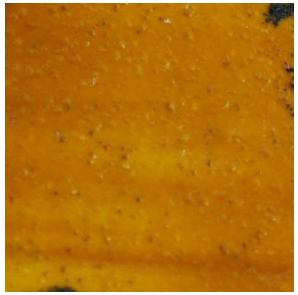
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 1 (przed naświetlaniem i przed starzeniem) (SPEX)	58,47	24,5	49,86	55,55	63,84	x	x
Próba po starzeniu (nie naświetlana laserem) (SPEX)	59,13	24,23	50,86	56,34	64,52	1,23	0,77

Tab. II-54. Ochra burgundzka – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak/ nie	Delikatne zabielenie (które zniknęło po czasie)

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Zniszczenia i ablacja.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak/ nie	Delikatne zabielenie (które zniknęło po czasie)

II.2.2.17. *Ochra burgundzka – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Nie zaobserwowano zniszczeń stosując trzy badane w eksperymencie fluencje przy jednokrotnym przejeździe wiązki laserowej o parametrach z zakresu waveformu 0. Bezpieczne okazało się nie tylko stosowanie fluencji 0,316 J/cm^2, ale i 0,717 J/cm^2 oraz 1,19 J/cm^2. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki całkowicie bezpieczna była tylko fluencja 0,316 J/cm^2, a przy 0,717 J/cm^2 zaobserwowano tymczasowe wyblaknięcie wystających ponad powierzchnię warstwy malarskiej większych cząstek pigmentu (po procesie starzenia ta reakcja całkowicie się odwróciła). Natomiast ośmiokrotnie powtórzona fluencja 1,19 J/cm^2 doprowadziła do poważniejszych zniszczeń – wyblaknięcia (tymczasowego) oraz ablacji warstwy malarskiej.

Dla waveformu 18. trzy badane fluencje sprawdziły się praktycznie w każdej przeprowadzonej próbie, z jednym wyjątkiem. Po ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2 konsekwencją było równomierne wyblaknięcie obszaru naświetlanego laserem, jednakże po procesie starzenia kolor wrócił do pierwotnego.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Wyniki procesu przyspieszonego sztucznego starzenia w komorze Xenotest Alpha nie wskazują, aby wcześniejsze naświetlanie laserem w zakresie NIR wpływało na intensywność zmian barwnych badanych obszarów. Zaobserwowane efekty są typowe dla stopniowego starzenia pigmentów i przemian spoiwa.Starzenie spowodowało równomierne zmiany na całej odsłoniętej powierzchni próbki, natomiast fragmenty przykryte stały się ciemniejsze.

Badania barwometryczne

Zarejestrowano zmiany barwometryczne, które należy uznać za jednolite dla całej próbki, bez wyraźnego wpływu promieniowania laserowego.Pigment wydaje się być odporny na promieniowanie laserowe, jak i procesy starzenia. Drugi pomiar barwometryczny wykazał dość dużą zmianę barwy ΔE (chociaż wartości ΔE2000 były niższe). W trzecim pomiarze widoczne jest „cofnięcie się" tych zmian, a wartości ΔE, jak i ΔE2000 oscylują pomiędzy 0-2 jednostkami (gdzie nie doszło do ewidentnych zniszczeń), co jest w zasadzie niedostrzegalne dla oka ludzkiego.

Tab. II-55. Żółcień kadmowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	75,61	76,27	75,05	75,80	75,95	75,93	75,69	75,68	76,10	75,75	75,80	75,58	75,8500
	a*	14,06	13,80	13,60	14,45	14,49	14,67	15,23	14,96	15,12	13,85	14,54	14,84	14,4717
	b*	86,87	86,81	86,74	89,19	89,04	88,19	90,79	90,54	90,92	88,17	87,41	88,67	88,609
	C*	88	87,9	87,8	90,35	90,21	89,41	92,06	91,77	92,17	89,25	88,61	89,91	89,9558

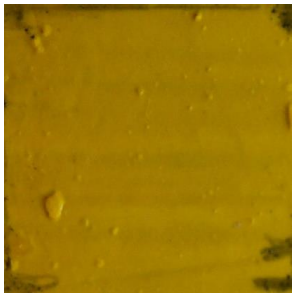
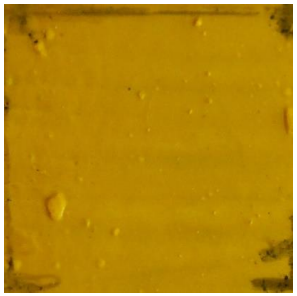
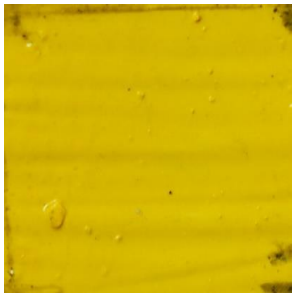
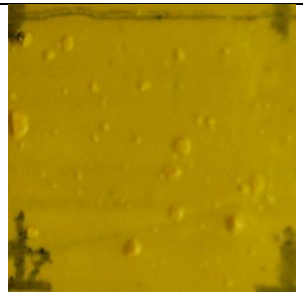
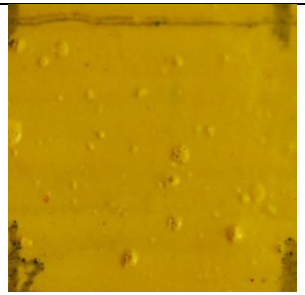
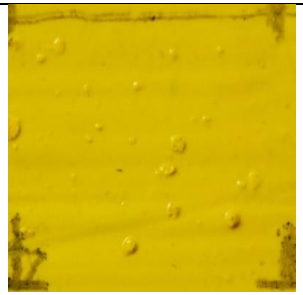
	h°	80,81	80,97	81,09	80,8	80,76	80,55	80,48	80,62	80,56	81,07	80,56	80,5	80,7300
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	75,69	75,75	75,03	75,95	75,94	76,33	75,64	75,56	75,46	75,68	75,51	74,92	75,6217
	a*	12,50	12,96	12,60	13,00	12,69	12,43	13,66	13,55	13,62	12,62	13,13	13,01	12,9833
	b*	86,44	86,48	85,42	87,87	86,99	83,29	86,49	87,76	88,19	88,21	86,97	85,64	86,6042
	C*	87,34	87,45	86,34	88,83	87,91	84,21	87,56	88,8	89,24	89,11	87,95	86,62	87,6142
	h°	81,77	81,48	81,61	81,59	81,7	81,51	81,03	81,22	81,22	81,86	81,42	81,36	81,4800

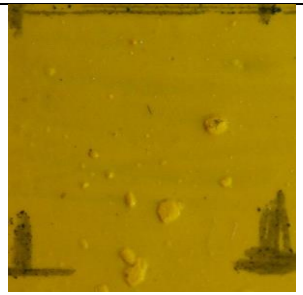
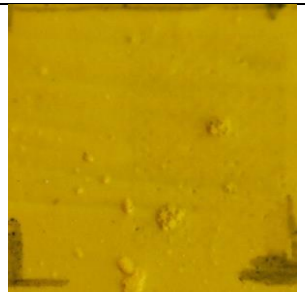
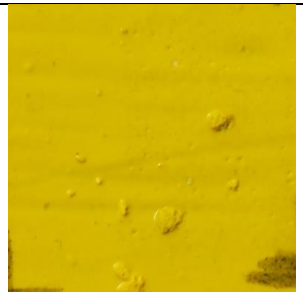
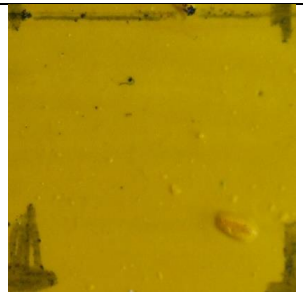
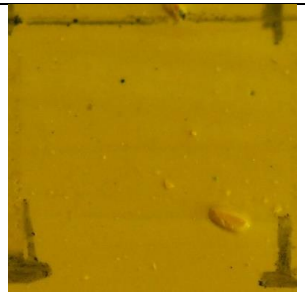
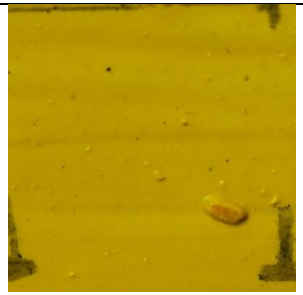
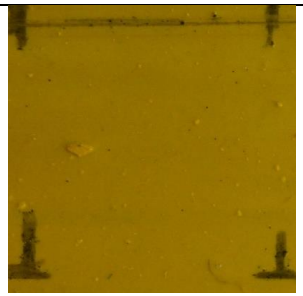
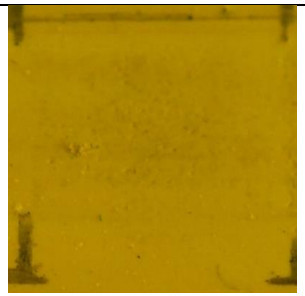
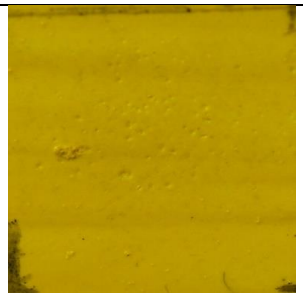
	ΔE	1,61	1,04	1,67	1,97	2,73	5,41	4,58	3,12	3,18	1,23	1,51	3,6	2,6375
	ΔE 2000	0,85	0,59	0,54	0,76	0,95	1,37	1,02	0,8	0,94	0,69	0,79	1,11	0,8683
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	77,10	77,29	76,30	76,94	76,04	75,83	77,25	76,87	76,87	77,36	76,49	75,14	76,6217
	a*	12,99	12,94	12,47	13,21	12,98	12,17	14,01	13,90	14,01	12,78	12,82	12,71	13,0000
	b*	90,25	90,25	89,32	93,06	91,03	84,55	91,80	93,79	94,11	93,50	90,44	89,04	90,9308
	C*	91,18	91,17	90,19	94	91,95	85,42	92,86	94,82	95,15	94,37	91,34	89,95	91,8667

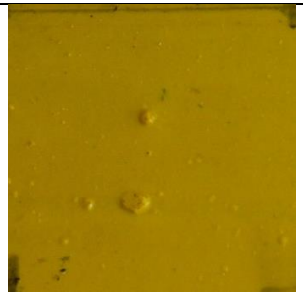
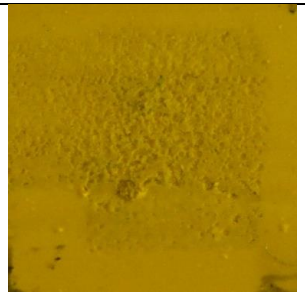
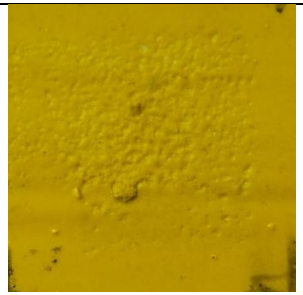
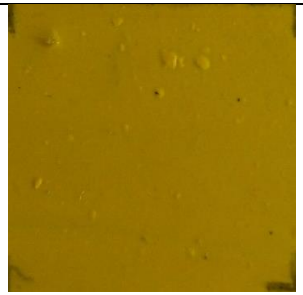
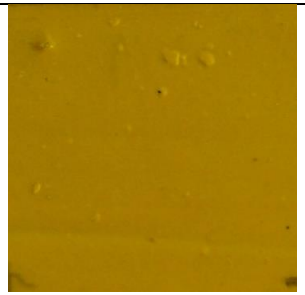
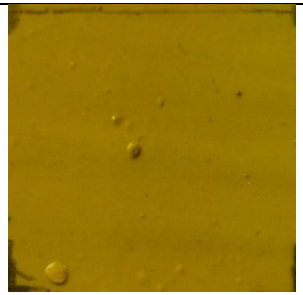
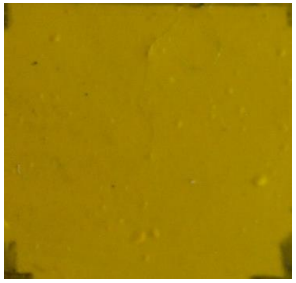
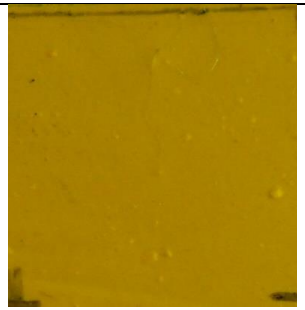
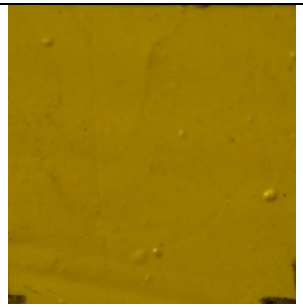
	h°	81,81	81,84	82,06	81,92	81,88	81,81	81,32	81,57	81,53	82,22	81,93	81,88	81,8333
	ΔE	3,84	3,69	3,08	4,22	2,5	4,43	2,23	3,62	3,46	5,67	3,55	2,2	3,5425
	ΔE 2000	1,52	1,24	1,32	1,47	1,06	1,36	1,37	1,35	1,19	1,84	1,42	1,25	1,3642

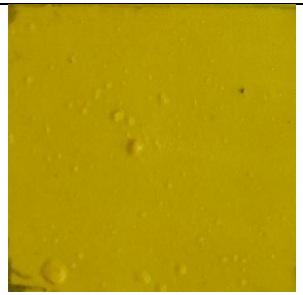
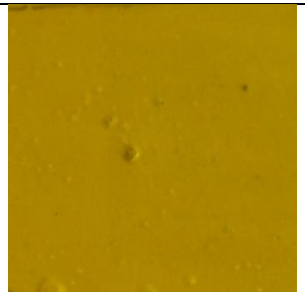
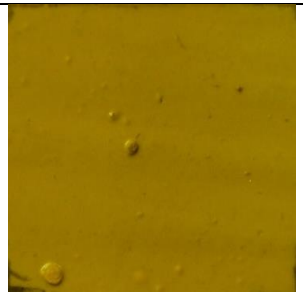
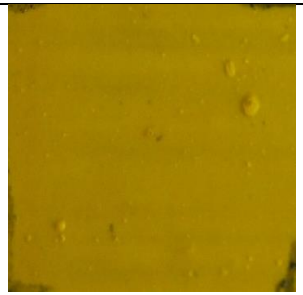
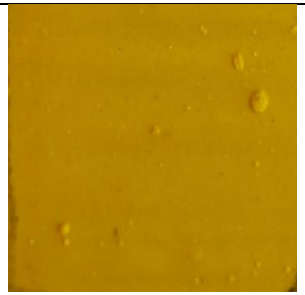
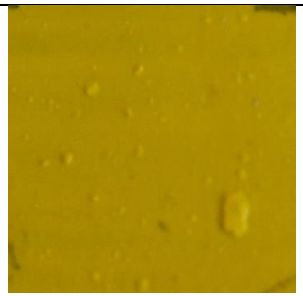
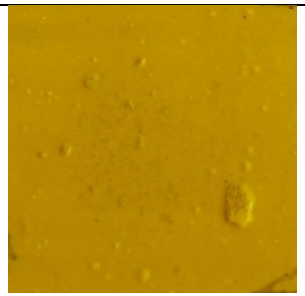
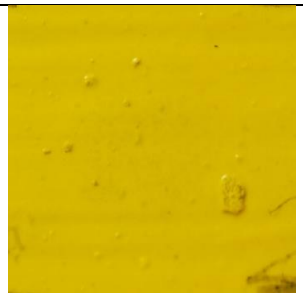
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 7 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem)(SPEX)	75,69	15,23	90,79	92.06	80.48	x	x
Próba po starzeniu (SPEX) – fragment próbki o podobnym odcieniu, starzony, ale nie naświetlany laserem	75,05	13,45	84,98	86,04	81,00	6,11	1,37

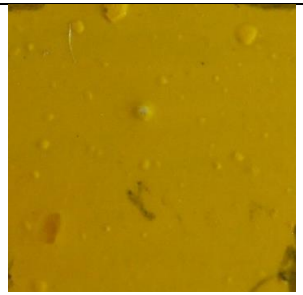
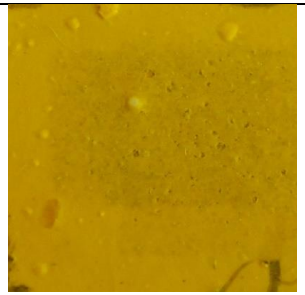
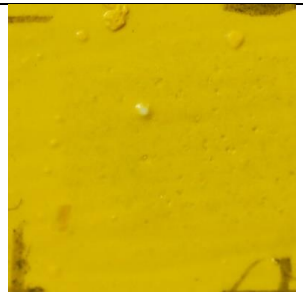
Tab. II-56. Żółcień kadmowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Lekkie zniszczenia
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Lekkie zniszczenia, minimalna ablacja

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Ablacja i zniszczenia, pociemnienie w obszarze naświetlania laserem (zniknęło po czasie)

II.2.2.18. *Żółcień kadmowa – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla waveformu 0 niewielkie zniszczenia warstwy malarskiej pojawiają się przy próbie z użyciem fluencji 1,19 J/cm^2. Promieniowanie laserowe o zbyt wysokiej energii, przy jednokrotnym przejeździe, powoduje minimalny efekt ablacji w postaci mikrokraterów, co jest trwałym zniszczeniem. Natomiast zaraz po naświetleniu laserem widoczne jest przyciemnienie w polu pracy lasera odzwierciedlające siatkę przejazdu wiązki. Po upływie czasu efekt ten znika bez śladu. Przy ośmiokrotnym powtórzeniu przejazdu wiązki brak zniszczeń stwierdza się tylko dla fluencji 0,316 J/cm^2. Dla ośmiokrotnie powtórzonego przejazdu wiązki o fluencji 0,717 J/cm^2 efekt jest taki sam jak przy jednokrotnym przejeździe wiązki o fluencji 1,19 J/cm^2. Z kolei ośmiokrotne powtórzenie przejazdu wiązki o fluencji 1,19 J/cm^2 prowadzi do bardzo wyraźnej degradacji powierzchni, której towarzyszy krótkotrwały efekt przyciemnienia.

Dla waveformu 18. wszystkie badane fluencje użyte jednokrotnie są bezpieczne lub nie wywołujące bardzo wyraźnych działań niepożądanych. Pierwsze zniszczenia w postaci niewielkiego przyciemnienia widoczne są dla ośmiokrotnego przejazdu wiązki 0,708 J/cm^2 (po czasie znika). Przy ośmiu przejazdach wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2 widoczne są już mikrokratery oraz krótkotrwałe przyciemnienie napromieniowanego obszaru.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Przyciemnienie warstwy malarskiej wywołane zbyt dużą dawką promieniowania zniknęło całkowicie po cyklu starzenia (trudno określić dokładny moment).

Przeprowadzony cykl starzenia w komorze Xenotest Alpha nie wykazał różnic w starzeniu obszarów poddanych uprzednio działaniu lasera NIR. Odnotowane zmiany są efektem stopniowego starzenia materiałów malarskich.Zaszły one równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na przyspieszone, sztuczne starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemiejsze).

Badania barwometryczne

Pigment bardzo odporny na promieniowanie laserowe oraz na starzenie. W drugiej serii pomiarów niewielkie zmiany ΔE (1-5 jednostek) i ΔE2000 (0,5-1,37 jednostek). Dla tej tury pomiarów czytelnym jest, że największe wartości ΔE uzyskały

próby, w których użyto największą fluencję w ośmiokrotnym powtórzeniu – próby nr 6 i nr 12. W pomiarze po cyklu starzenia następuje niewielki wzrost ΔE (sięga wartości między 2,2 a 5,67), ΔE2000 nie przekracza 2. Co ciekawe wartości największe w drugiej turze pomiarów nieznacznie zmalały i „zrównały się" do średniej wartości wszystkich pomiarów dla tego pigmentu w trzeciej turze.

Tab. II-57. Umbra naturalna – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	30,94	30,15	29,09	28,81	28,99	28,17	28,35	30,00	31,10	29,43	29,07	28,83	29,4083
	a*	2,47	2,58	1,88	1,50	1,81	1,57	1,99	3,91	4,13	2,78	2,14	1,61	2,3625
	b*	4,63	4,76	3,74	3,83	3,81	3,6	3,88	6,23	6,81	4,8	4,13	3,65	4,5317
	C*	5,24	5,41	4,19	4,11	4,22	3,93	4,36	7,35	7,97	5,54	4,65	3,99	5,0825

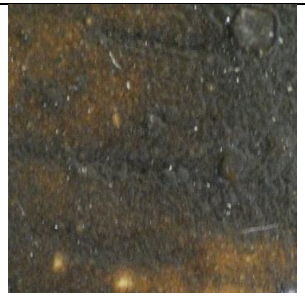
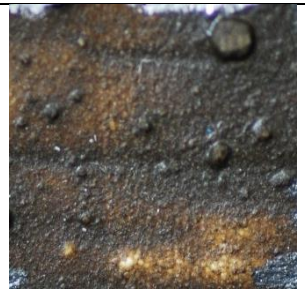
	h°	61,94	61,53	63,29	68,63	64,6	66,4	62,84	57,9	58,74	59,94	62,61	66,12	62,8750
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	33,04	31,17	30,68	29,59	30,72	30,83	30,3	32,46	31,59	30,03	29,97	31,70	30,9992
	a*	4	3,79	2,59	2,42	2,73	2,82	2,29	3,26	4,03	2,89	2,66	2,67	2,9308
	b*	6,55	6,22	4,85	4,51	5,79	6,71	4,58	5,14	6,56	4,79	4,64	6,52	5,5708
	C*	7,67	7,28	5,5	5,11	6,4	7,28	5,12	6,09	7,7	5,59	5,35	7,05	6,2633
	h°	58,54	58,61	61,91	61,8	64,77	67,18	63,45	57,61	58,4	58,93	60,18	67,73	61,1000

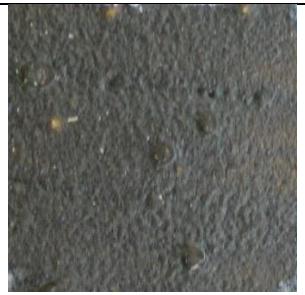
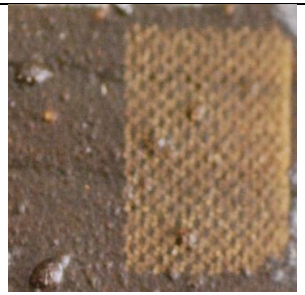
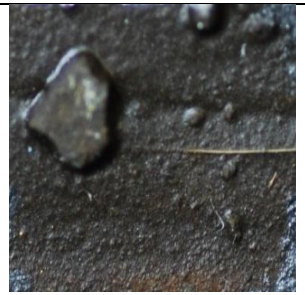
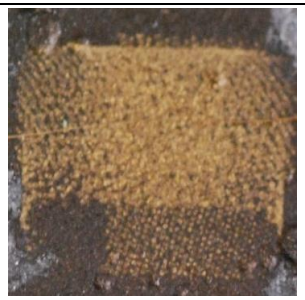
	ΔE	3,24	2,15	2,06	1,38	2,78	4,28	2,1	2,77	0,56	0,61	1,16	4,2	2,2725
	ΔE 2000	2,81	1,94	1,74	1,43	2,32	3,51	1,64	2,21	0,44	0,48	1,02	3,42	1,9167
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	32,51	29,91	29,14	28,74	30,67	30,02	29,20	29,64	31,23	29,72	29,46	31,99	29,8517
	a*	5,30	3,50	2,11	1,94	3,40	2,86	2,13	3,21	4,78	3,18	2,73	2,42	3,1308
	b*	8,67	5,59	4,08	3,99	7,2	6,87	3,85	5,19	7,43	4,95	4,58	6,01	5,7000
	C*	10,16	6,6	4,6	4,44	7,97	7,44	4,39	6,1	8,83	5,89	5,33	6,48	6,5208

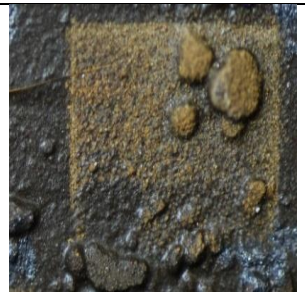
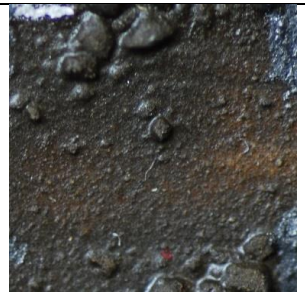
	h°	58,59	57,96	62,68	64,05	64,7	67,42	61,07	58,29	57,24	57,26	59,26	68,09	61,3008
	ΔE	5,18	1,27	0,41	0,48	4,1	3,97	0,86	1,3	0,9	0,52	0,83	4,03	1,9875
	ΔE 2000	4,38	1,27	0,4	0,61	3,43	3,29	0,68	1,12	0,82	0,57	0,86	3,24	1,7233

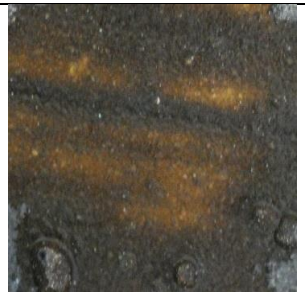
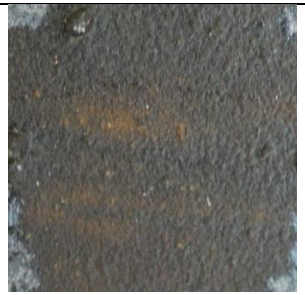
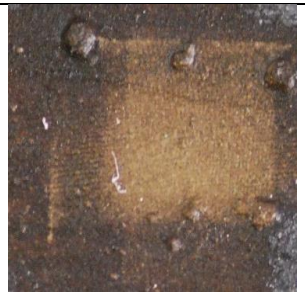
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 11 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	29,07	2,14	4,13	4,65	62,61	x	x
Próba po starzeniu (SPEX) (miejsce starzone, nie naświetlane laserem)	29,48	1,83	3,8	4,22	64,3	0,61	0,57

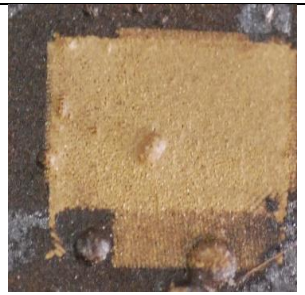
Tab. II-58. Umbra naturalna – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.19. *Umbra naturalna – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla zakresu parametrów należących do waveformu 0 bezpieczna okazała się być tylko fluencja 0,316 J/cm^2. Nie stwierdzono żadnych zniszczeń warstwy malarskiej zarówno dla jednokrotnego, jak i ośmiokrotnego przejazdu wiązki przy tej fluencji. Dla wszystkich innych wartości fluencji i powtórzeń, począwszy od jednokrotnego przejazdu wiązki o fluencji 0,717 J/cm^2 zaobserwowano zniszczenia warstwy malarskiej. Od najsłabszych, gdzie odznaczyła się siatka przejazdu wiązki laserowej w postaci rozjaśnienia warstwy malarskiej (które po czasie straciło intensywność i zszarzało), aż do zniszczeń, gdzie doszło do ablacji i trwałej degradacji powierzchni w obrębie naświetlanego laserem miejsca.

W testach ustawień lasera w zakresie waveformu 18 wystąpiło mniej zjawisk negatywnych. Pierwsze zmiany stwierdzono dla jednokrotnie użytej wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2. Jednakże pojaśnienie w kształcie prostokątnego pola testu z czasem straciło na intensywności i w dużym stopniu powróciło do odcienia pierwotnego. Podobna sytuacja zaszła w przypadku ośmiokrotnego przejazdu wiązki o fluencji 0,708 J/cm^2, gdzie pojaśnienie zniknęło po cyklu starzenia w komorze ksenotest. Fluencja 1,2 J/cm^2 spowodowała już nie tylko rozjaśnienie (utratę barwy), ale i trwałe zniszczenia powierzchni.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Pojaśnienia wywołane naświetlaniem laserem zostały prawie całkowicie zniwelowane z czasem.

Po przeprowadzeniu testu starzeniowego w komorze Xenotest Alpha nie stwierdzono znaczących różnic między obszarami naświetlanymi laserem w zakresie NIR a pozostałą powierzchnią.Ewentualne zmiany są konsekwencją starzenia materiałów, na które wpływ miały również zmiany w spoiwie. Zaszły one równomiernie na całej powierzchni próbki eksponowanej na starzenie (miejsca przykryte w czasie starzenia zmieniły się w inny sposób, są ciemniejsze).

Badania barwometryczne

Wyniki pomiaru testu nr 1 po cyklu starzenia należy traktować jako anomalię. Prawdopodobnie nie trafiono idealnie w miejsce, w którym zmierzony był wzorzec (dane

z pierwszej serii pomiarów, niebieska część tabeli), a na powierzchni były nieroztarte, ciemne ziarna pigmentu na niejednorodnym, laserunkowym tle. Reszta pomiarów odzwierciedla realne efekty testów wpływu promieniowania laserowego tzn. wartość ΔE i ΔE2000 jest wyższa tam, gdzie faktycznie widoczne są zmiany. Zgodnie z rzeczywistymi rezultatami, gdzie zmiany odcienia nie są duże, skok wartości tych parametrów jest niewielki.

Tab. II-59. Umbra palona cypryjska – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	34,16	26,74	24,96	24,03	36,23	25,45	29,06	25,36	26,43	25,50	24,36	25,53	27,3183
	a*	1,27	2,53	3,05	3,24	1,01	3,14	2,27	3,24	4,27	2,84	2,92	2,96	2,7908
	b*	1,43	2,87	2,77	2,86	1,48	2,64	2,6	2,69	3,28	2,61	2,69	2,64	2,5875
	C*	1,91	3,83	4,11	4,33	1,79	4,1	3,45	4,21	5,38	3,85	3,97	3,96	3,7408

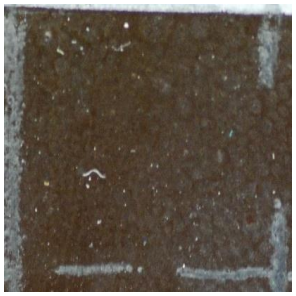
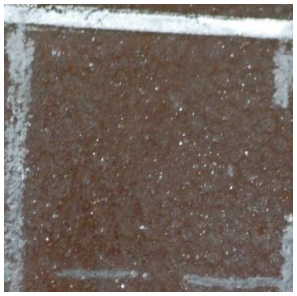
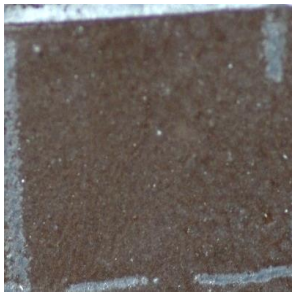
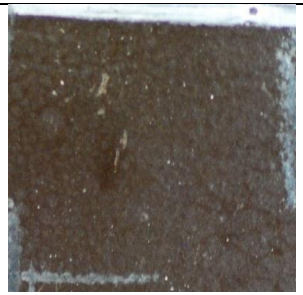
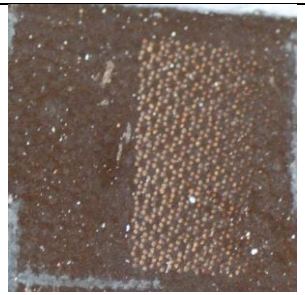
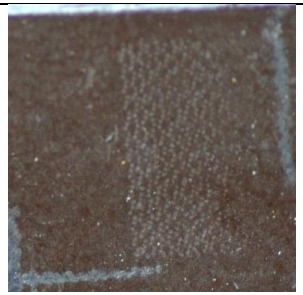
	h°	48,24	48,54	42,24	41,41	55,83	40,06	48,91	39,77	37,55	42,55	42,63	41,73	44,1233
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	27,83	29,21	27,85	27,49	29,54	29,36	27,67	28,83	28,89	28,91	27,45	29,62	28,5575
	a*	2,55	2,34	2,78	2,7	2,58	2,86	2,83	2,78	3,38	2,81	2,67	4,12	2,9500
	b*	2,68	2,57	2,82	2,69	2,95	3,2	2,96	2,87	3,31	3,44	2,64	4,42	3,0483
	C*	3,7	3,48	3,96	3,82	3,92	4,29	4,09	4	4,73	4,44	3,76	6,04	4,1883
	h°	46,38	47,62	45,39	44,89	48,8	48,18	46,27	45,86	44,43	50,71	44,61	47,05	46,6817

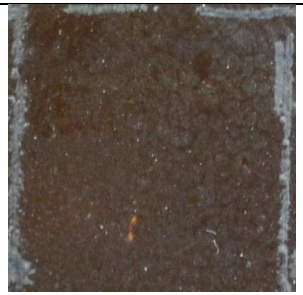
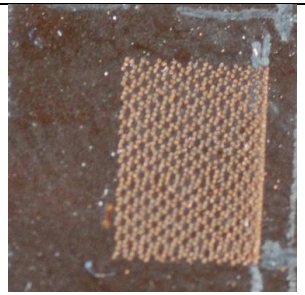
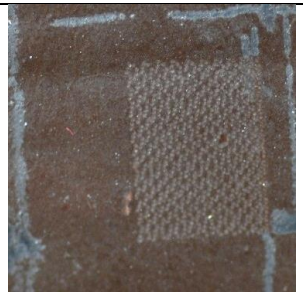
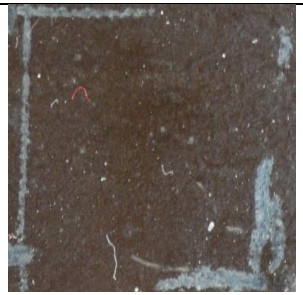
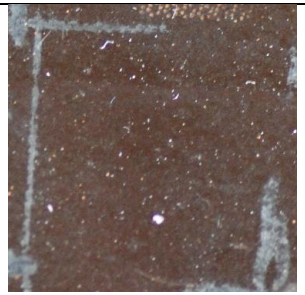
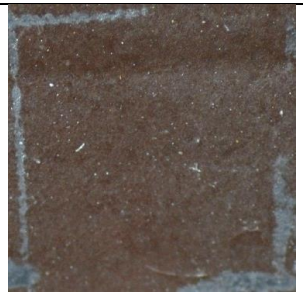
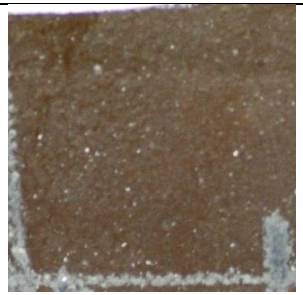
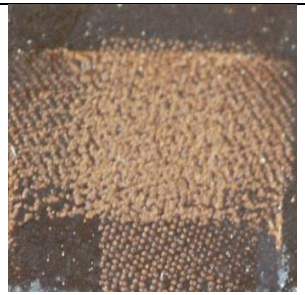
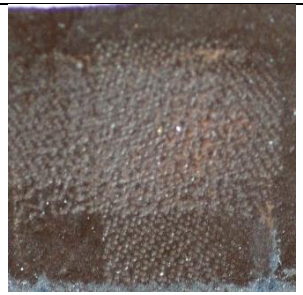
	ΔE	6,58	2,5	2,9	3,51	7,03	3,96	1,54	3,51	2,61	3,51	3,1	4,62	3,7833
	ΔE 2000	5,33	1,9	2,17	2,64	5,88	3,01	1,3	2,67	2,15	2,66	2,3	3,65	3,1375
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	24,02	24,29	25,28	23,92	25,84	26,13	24,25	24,82	25,92	24,92	23,74	27,25	24,9492
	a*	3,22	3,04	3,39	3,35	3,25	3,94	3,24	3,26	4,25	2,92	3,32	4,52	3,4517
	b*	2,63	2,57	2,68	2,69	2,97	4,25	2,62	2,61	3,51	2,63	2,66	4,57	2,9983
	C*	4,16	3,98	4,33	4,29	4,41	5,79	4,16	4,18	5,51	3,93	4,26	6,43	4,6208

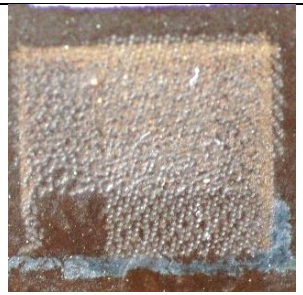
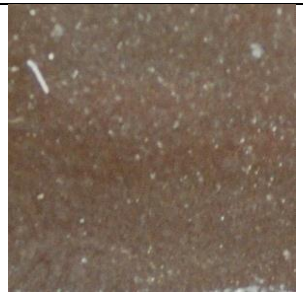
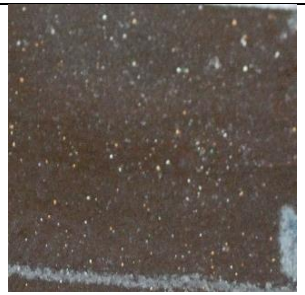
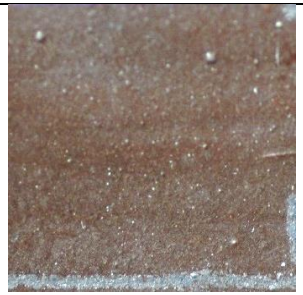
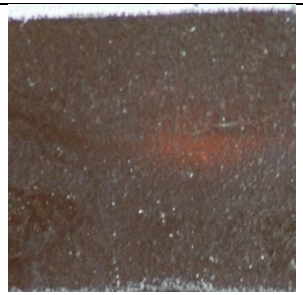
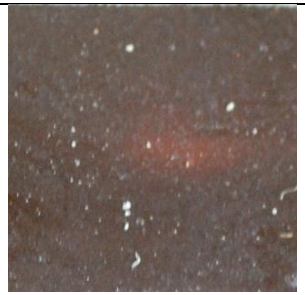
	h°	39,26	40,14	38,31	38,7	42,42	47,14	38,96	38,63	39,55	42,03	38,7	45,35	40,9317
	ΔE	10,39	2,52	0,48	0,23	10,73	1,92	4,9	0,55	0,56	0,59	0,74	3,02	2,5917
	ΔE 2000	8,21	1,95	0,51	0,23	8,73	1,68	3,79	0,4	0,43	0,44	0,68	2,67	2,5517

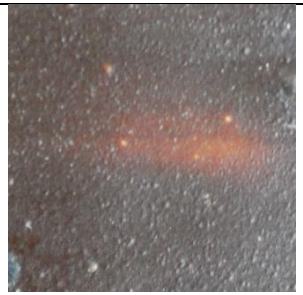
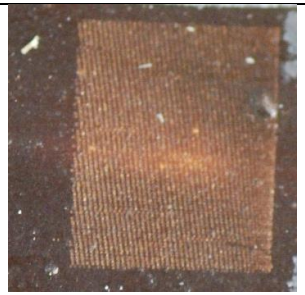
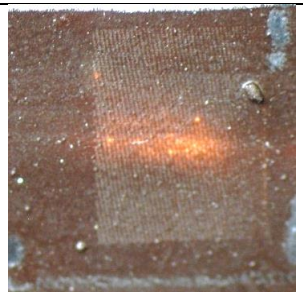
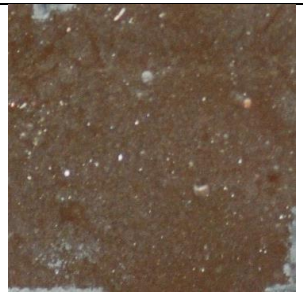
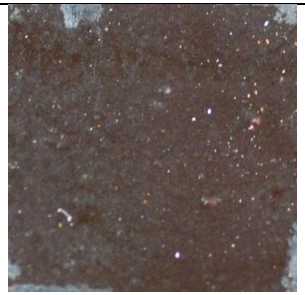
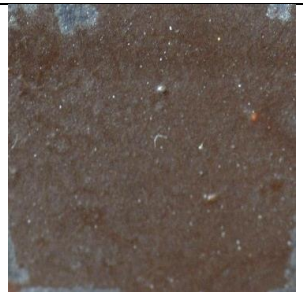
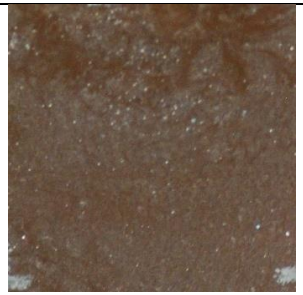
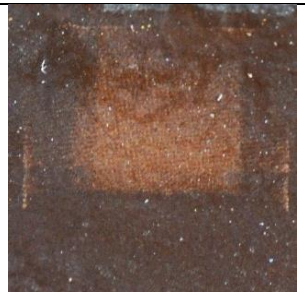
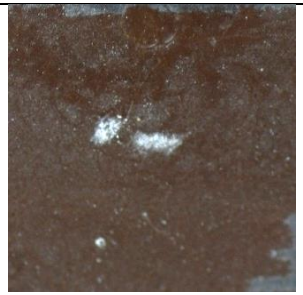
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 7 (przed naświetlaniem laserem i przed starzeniem) (SPEX)	29,06	2,27	2.6	3.45	48.91	x	x
Próba po starzeniu (SPEX) – miejsce o podobnym odcieniu, nie naświetlane laserem, starzone	25,77	2,77	2,40	3,67	40,89	3,33	2,56

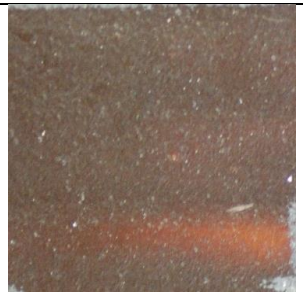
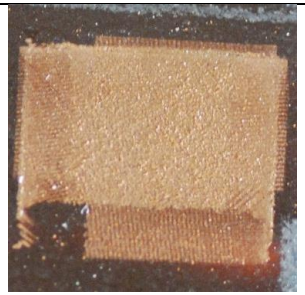
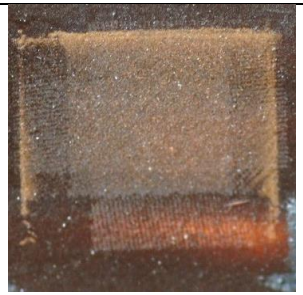
Tab. II- 60. Umbra palona cypryjska– dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia i ablacja.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia i ablacja.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.20. *Umbra palona cypryjska – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla waveformu 0 i dobranych w eksperymencie parametrach skanowania tylko fluencja 0,316 J/cm^2 jest bezpieczna dla warstwy malarskiej. Dotyczy to użycia wiązki w jednokrotnym przejeździe oraz ośmiokrotnym. Pozostałe fluencje prowadzą do trwałych zniszczeń. Począwszy od jednokrotnego przejazdu wiązką o fluencji 0,717 J/cm^2, gdzie zniszczenia w polu działania promieniowania odzwierciedlają ścieżkę skanowania lasera. Zaraz po naświetlaniu obszar ten, dokładnie w miejscach przejazdu wiązki, jest intensywnie jasny (jasnobeżowy), a po pewnym czasie wyraźnie blednie ku szarości.

Dla waveformu 18. poza fluencją 0,302 J/cm^2 zastosowaną jednokrotnie i ośmiokrotnie, również bez zagrożenia dla warstwy malarskiej możliwy jest jednokrotny przejazd wiązki o fluencji 0,708 J/cm^2. Pierwsze zniszczenia pojawiają się przy jednokrotnym przejeździe wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2 i mają podobny charakter jak w teście nr 2 i 3 (dla waveformu 0, fluencje 0,717 J/cm^2 i 1,19 J/cm^2). Przy ośmiokrotnym zastosowaniu fluencji 0,708 J/cm^2 pojawia się rozjaśnienie całego pola napromieniowania. Po upływie czasu rozjaśnienie wraca do ciemniejszej barwy, wtapiając się „bez śladu" w otoczenie. Trwała destrukcja powierzchni zachodzi przy ośmiokrotnym powtórzeniu wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2. W tym wypadku również doszło do intensywnego rozjaśnienia naświetlanego pola, które po upływie czasu zszarzało.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Efekt pojaśnienia wywołany naświetlaniem laserem cofa się prawie całkowicie.

Starzenie przeprowadzone w komorze Xenotest Alpha po ekspozycji na promieniowanie laserowe nie ujawniło wyraźnych różnic w szybkości zmian optycznych materiału w obszarach naświetlanych NIR. Obserwowane efekty są zgodne z naturalnym starzeniem materiałów i zmianami w spoiwie. Starzenie spowodowało równomierne zmiany na całej odsłoniętej powierzchni próbki, natomiast fragmenty przykryte uległy odmiennym zmianom i stały się ciemniejsze.

Badania barwometryczne

Napromieniowanie laserem wywołuje raptowną reakcję materiału w postaci rozjaśnienia. Tylko dwa testowane miejsca odbiegają od tej tendencji: nr 1 oraz nr 5. Może mieć to związek z błędem pomiaru na pierwszym etapie eksperymentu, ponieważ o ile w teście nr 5 doszło do zmian wywołanych przez laser, o tyle w pierwszym teście

naświetlanie laserem nie miało żadnych widocznych konsekwencji dla warstwy malarskiej. W drugiej serii pomiarów („po laserze”) dla większości pomiarów wartości ΔE i ΔE2000 są wyższe niż w trzeciej serii („po starzeniu”). Świadczy to o pewnej „odwracalności” zmian wywołanych przez laser.

Tab. II-61. Bister – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite.

		Testy naświetlania warstwy malarskiej laserem RedEnergy G4 EP-Z (1064 nm)												
	Waveform	0						18						
	Fluencja w [J/cm^2] (ilość powtórzeń)	0,316 (1x)	0,717 (1x)	1,19 (1x)	0,316 (8x)	0,717 (8x)	1,19 (8x)	0,302 (1x)	0,708 (1x)	1,2 (1x)	0,302 (8x)	0,708 (8x)	1,2 (8x)	
	Nr testu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Wartość średnia z 12 pomiarów
Pomiar przed naświetleniem laserem (wzorzec)	L*	25,70	23,73	23,26	24,29	24,29	24,87	23,70	25,20	23,60	23,06	23,40	24,51	24,1342
	a*	0,24	-0,27	-0,29	-0,23	-0,24	-0,25	-0,26	0,00	-0,30	-0,32	-0,33	-0,18	-0,2242
	b*	1,49	-0,10	-0,15	0,04	0,01	0,02	-0,14	0,75	-0,06	-0,01	0,00	0,26	0,1708
	C*	1,51	0,29	0,33	0,23	0,24	0,25	0,29	0,75	0,31	0,32	0,33	0,32	0,4158

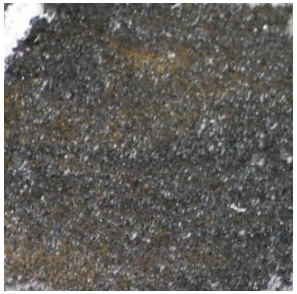
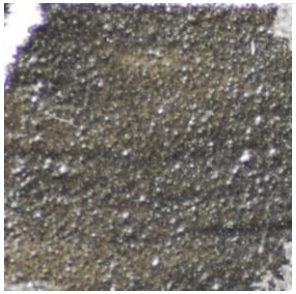
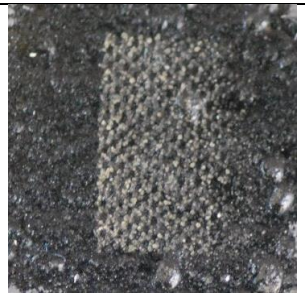
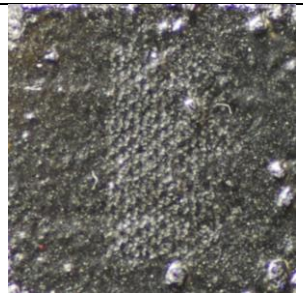
	h°	80,91	199,87	206,48	169,81	178,32	175,24	208,48	89,7	191,52	181,47	180,01	125,26	157,5883
Pomiar po naświetleniu laserem	L*	30,87	24,75	24,82	24,56	26,06	25,04	22,47	27,72	23,67	23,39	24,16	26,08	25,2983
	a*	0,13	-0,06	-0,08	-0,05	0,04	0,00	-0,06	0,15	-0,06	-0,12	-0,09	0,04	-0,0108
	b*	1,52	0,04	-0,14	-0,13	0,37	0,32	-0,34	0,84	-0,22	-0,31	-0,2	0,5	0,1883
	C*	1,53	0,07	0,16	0,14	0,37	0,32	0,35	0,85	0,23	0,33	0,22	0,51	0,4217
	h°	84,96	149,15	239,74	249,2	84,31	89,48	260,74	80,07	253,78	249,73	245,27	85,38	168,4817

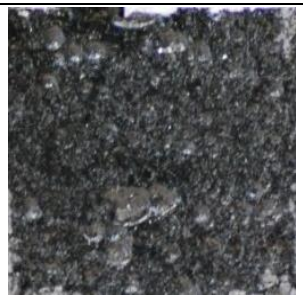
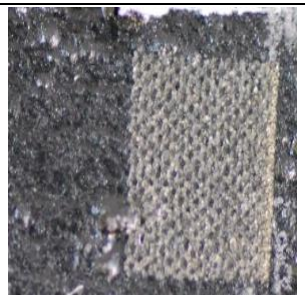
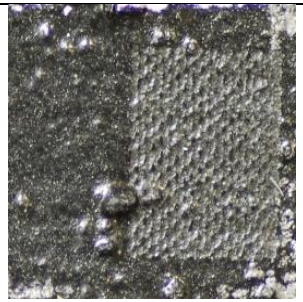
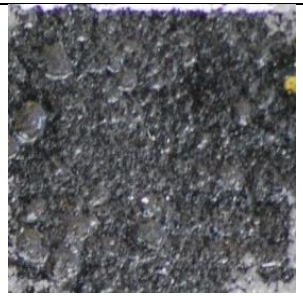
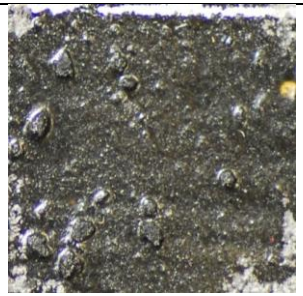
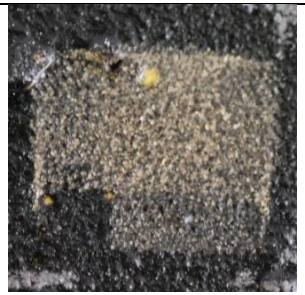
	ΔE	5,17	1,05	1,57	0,37	1,83	0,43	1,26	2,53	0,3	0,49	0,82	1,61	1,4483
	ΔE 2000	3,92	0,82	1,17	0,38	1,41	0,5	0,95	1,89	0,39	0,48	0,68	1,22	1,1517
Pomiar po naświetleniu laserem i po starzeniu	L*	25,56	23,10	22,55	23,63	24,20	25,74	25,43	24,35	22,63	22,56	23,47	26,00	23,7733
	a*	0,4	-0,08	-0,07	-0,04	0,07	0,39	-0,15	0,15	-0,08	-0,05	-0,09	0,16	0,0433
	b*	1,57	0,09	-0,21	-0,2	0,37	2,05	-0,12	0,33	-0,12	-0,35	-0,24	1,08	0,3542
	C*	1,62	0,12	0,22	0,2	0,38	2,09	0,19	0,36	0,15	0,35	0,25	1,1	0,5833

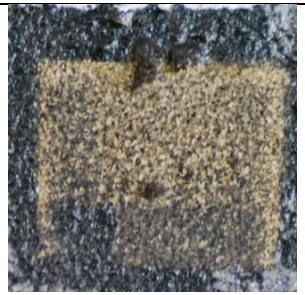
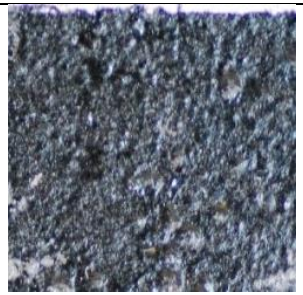
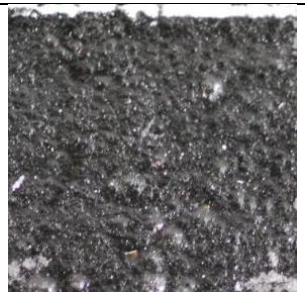
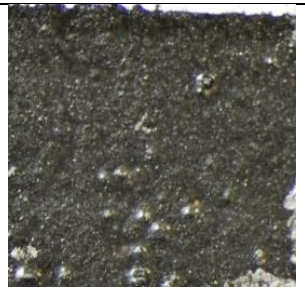
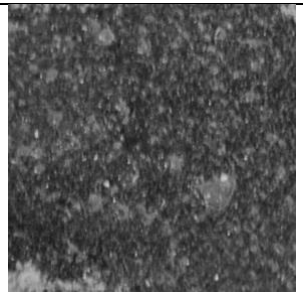
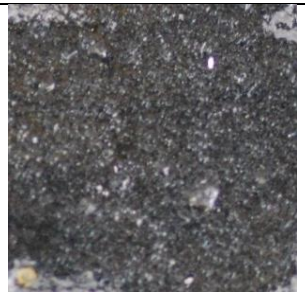
	h°	75,78	130,87	252,53	257,41	79,1	79,14	219,24	65,09	237,08	262,33	248,6	81,41	162,3800
	ΔE	0,23	0,69	0,76	0,73	0,49	2,3	1,73	0,96	1	0,66	0,34	1,74	0,9717
	ΔE 2000	0,26	0,57	0,62	0,6	0,59	2,25	1,27	0,78	0,77	0,63	0,42	1,45	0,8533

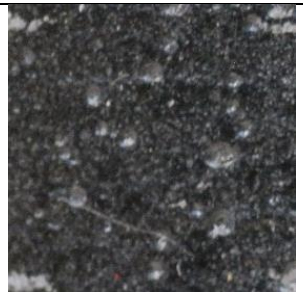
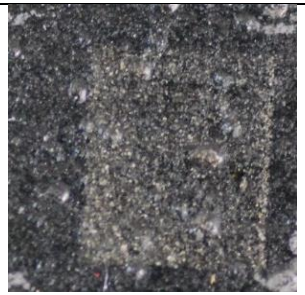
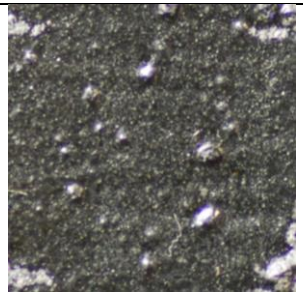
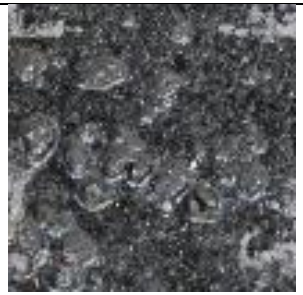
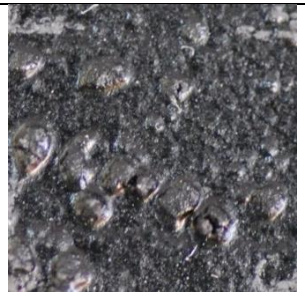
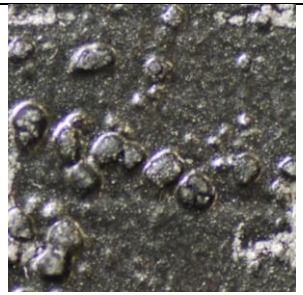
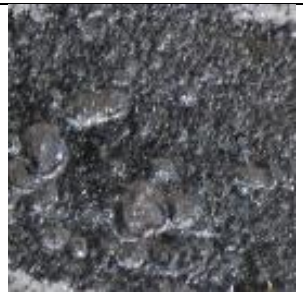
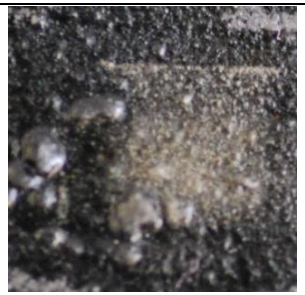
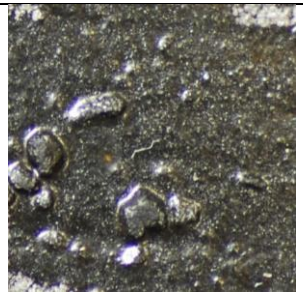
	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE	ΔE 2000
Wzorzec: test nr 9 (przed naświetlaniem laserem oraz przed starzeniem) (SPEX)	23,60	-0,30	-0,06	0.31	191.52	x	x
Próba po starzeniu, nie naświetlana laserem (SPEX)	24,29	-0,08	-0,04	0,09	206,68	0,72	0,59

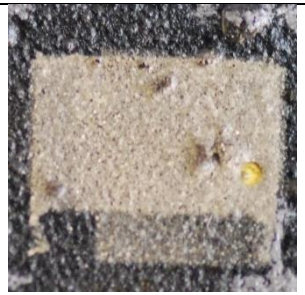
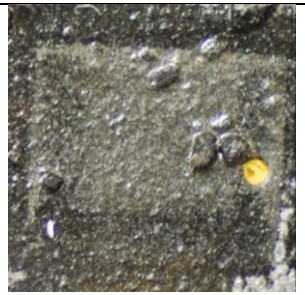
Tab. II- 62. Bister – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron

Nr	Fotografia próbki przed naświetleniem laserem (1)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem (2)	Fotografia próbki po naświetleniu laserem i po starzeniu w komorze Xenotest Alpha (3)	Parametry wiązki laserowej	Czy zaszły zmiany (tak/nie)	Inne
1				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
2				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Lekkie zniszczenia i ablacja.

3				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Zniszczenia i ablacja.
4				Częstotliwość: 20 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 26 % Fluencja: 0,316 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
5				Częstotliwość: 30 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,717 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Zniszczenia i ablacja.

6				Częstotliwość: 40 kHz Waveform: 0 Procent użytej mocy: 40 % Fluencja: 1,19 J/cm^2 Prędkość skanowania: 12 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.
7				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-
8				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	nie	-

9				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 1x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Lekkie zniszczenia.
10				Częstotliwość: 80 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 24 % Fluencja: 0,302 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	nie	-
11				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 29 % Fluencja: 0,708 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	-

12				Częstotliwość: 100 kHz Waveform: 18 Procent użytej mocy: 38 % Fluencja: 1,2 J/cm^2 Prędkość skanowania: 10 000 mm/s Odstęp między liniami: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Powtórzenie: 8x	tak	Rozjaśnienie, widoczne po laserze, zniknęło po czasie. Ablacja i zniszczenia.

II.2.2.21. *Bister – podsumowanie:*

Wpływ promieniowania laserowego

Dla waveformu 0, podobnie jak w przypadku brązowych pigmentów żelazowych, dla czerni bister, również tylko jednokrotny oraz ośmiokrotny przejazd wiązki o fluencji 0,316 J/cm^2 nie wywołuje zmian w warstwie malarskiej. W pozostałych przypadkach występowanie i gradacja zniszczeń jest analogiczne jak dla wyżej wspomnianych brązów. Również występuje efekt rozjaśnienia tuż po naświetlaniu laserem, który z czasem traci na intensywności (np. bister, test nr 2, fluencja 0,717 J/cm^2). Największa degradacja warstwy malarskiej wystąpiła po ośmiokrotnym przejeździe wiązką o fluencji 1,19 J/cm^2.

Więcej dobrze rokujących wyników zaobserwowano dla zestawów parametrów w ramach waveformu 18. Bezpieczny dla warstwy malarskiej był jednokrotny przejazd wiązką o fluencji 0,302 J/cm^2 oraz 0,708 J/cm^2. Najwyższa fluencja 1,2 J/cm^2 docierała już do granicy progu bezpieczeństwa, ponieważ zaraz po napromieniowaniu na powierzchni widoczne było rozjaśnienie w formie prostokąta w obrębie, którego operowano wiązką. Jednakże rozjaśnienie zniknęło prawie całkowicie po cyklu starzenia. Taki sam efekt zaistniał dla ośmiokrotnego przejazdu wiązki o fluencji 0,708 J/cm^2. W wyniku ośmiokrotnego przejazdu wiązki o fluencji 1,2 J/cm^2 wystąpiły już zniszczenia powierzchni oraz intensywne rozjaśnienie, które z czasem uległo zszarzeniu.

Wpływ przyspieszonego, sztucznego starzenia

Rozjaśnione promieniowaniem laserowym miejsca uległy poszarzeniu i zmniejszeniu intesywności, ale nadal są widoczne.

Cykl starzeniowy przeprowadzony w komorze Xenotest Alpha, po wcześniejszym naświetlaniu laserem, nie wykazał istotnego zróżnicowania w procesie starzenia obszarów uprzednio poddanych działaniu promieniowania laserowego z zakresu NIR.Zaobserwowane zmiany mają charakter stopniowego starzenia się pigmentu, z dodatkowym wpływem przemian zachodzących w spoiwie. Zmiany były równomierne na całej powierzchni próbki poddanej ekspozycji, natomiast obszary przykryte w trakcie starzenia uległy innym przemianom i są ciemniejsze.

Badania barwometryczne

Pigment bardzo stabilny, chociaż na podstawie wyników badań barwometrycznych można dojść do wniosku, że naświetlanie laserem chwilowo zmienia jego odcień. Dochodzi do lekkiego pojaśnienia i poszarzenia, nawet dla testów, których

zmiany nie były widoczne gołym okiem. Wzrasta również wartość ΔE i ΔE2000. Po cyklu starzenia wartości pomiarów w przybliżeniu wracają do tych z pierwszej serii badań barwometrycznych. W trzeciej serii pomiarów wartości ΔE i ΔE2000 tylko dla testu nr 6 przekraczają 2 jednostki.

II.2.3. Wnioski

Przeprowadzone badania pigmentów pozwalają na zaproponowanie ważnych wniosków z punktu widzenia użytkowników pulsacyjnego lasera światłowodowego działającego w NIR. Jak dotąd nie przeprowadzono systematycznych testów pigmentów i barwników pod wpływem lasera o tak dużym zakresie częstotliwości powtarzania oraz czasu trwania impulsu, z wyjątkiem niedawno opublikowanych badań, w kwietniu 2026 r. zespołu Uniwersytetu w Vigo i Turynie (Rivas et al., 2026).. W przypadku tego systemu istnieją możliwości jakich dotąd lasery stosowane w konserwacji zabytków wcześniej nie oferowały, takie jak skanowanie wiązki, w dodatku o bardzo dużej prędkości, bo aż do 17 m/s. Regulacja prędkości skanowania to jeden z parametrów, którym można obniżać ryzyko zniszczeń fototermicznych wywołanych przez laser, co w przypadku polichromii jest bardzo pożądaną cechą. Sprawia to jednocześnie, że nawet jeśli testy odporności pigmentów w IR (także w UV) były już wcześniej przeprowadzane przez innych autorów, to systemy laserowe, którymi je wykonywano były zupełnie inne oraz nie miały takiej regulacji wiązki. Stąd spodziewano się, że wyniki w porównaniu z literaturą mogą się różnić, mimo zastosowania np. podobnych fluencji. Nawet w ramach tego eksperymentu można zauważyć różne rezultaty dla tego samego pigmentu, stosując impulsy o różnych częstotliwościach, energii i prędkości skanowania wiązki, ale tej samej gęstości energii.

Uzyskane rezultaty wykazały, że reakcja warstw malarskich na naświetlanie laserem jest silnie uzależniona od obecnego w warstwie malarskiej pigmentu, a także od energii impulsu i liczby powtórzeń przejazdu wiązki. W wielu przypadkach kluczowym czynnikiem zwiększającym ryzyko uszkodzeń okazało się ośmiokrotne powtórzenie skanowania, które znacząco obniżało próg bezpieczeństwa (jest to sygnał do obniżenia fluencji) nawet wtedy, gdy pojedynczy przejazd nie powodował widocznych zmian. Porównanie dwóch zestawów parametrów pokazało również, że waveform 18 (niższa energia impulsu) w większości przypadków łagodniej oddziaływał na powierzchnię oraz umożliwiał szerszy zakres bezpiecznych ustawień niż waveform 0.

W grupie badanych materiałów odnotowano pigmenty i barwniki o bardzo wysokiej odporności na promieniowanie laserowe, takie jak smalta, indygo czy kraplak, które nie wykazywały widocznych zmian w obrębie testowanych zakresów parametrów. Jednocześnie wskazano pigmenty szczególnie wrażliwe, w których dochodziło do wyraźnych i niepożądanych efektów, takich jak wybielenie, pociemnienie, mikrokratery lub ablacja. Najbardziej problematycznym pigmentem okazał się cynober, w przypadku którego nawet umiarkowane wartości fluencji powodowały silne, trwałe i nieodwracalne zmiany barwy oraz degradację warstwy malarskiej. Podwyższoną wrażliwość wykazywały również m.in. błękit pruski, lapis lazuli, malachit oraz czerwień kadmowa ciemna, dla których zakres bezpiecznych parametrów był wyraźnie ograniczony.

Przeprowadzony po naświetlaniu laserem cykl starzenia w komorze Xenotest Alpha nie ujawnił tendencji do przyspieszonej degradacji obszarów wcześniej napromieniowanych. Zmiany obserwowane po starzeniu miały w większości charakter ogólny i były związane z naturalnymi procesami starzenia materiałów, w tym przede wszystkim ze zmianami w spoiwie. W wielu przypadkach odnotowano także częściową lub całkowitą odwracalność efektów optycznych powstałych bezpośrednio po ekspozycji na promieniowanie (np. zanik pociemnień lub powrót barwy).

Analiza barwometryczna potwierdziła, że część zmian rejestrowanych w parametrach barwy nie była jednoznacznie związana z oddziaływaniem lasera, lecz wynikała z procesu starzenia oraz reakcji spoiwa. Jednakże w przypadkach pigmentów wrażliwych wartości ΔE i $\Delta E2000$ osiągały wysokie poziomy, wskazując na wyraźne, a niekiedy niedopuszczalne zmiany barwy.

Podsumowując, wyniki eksperymentu pozwalają stwierdzić, że zastosowanie lasera w konserwacji warstw malarskich może być bezpieczne jedynie po indywidualnym doborze parametrów do konkretnego pigmentu. Największe znaczenie dla ograniczenia ryzyka ma redukcja energii impulsu oraz unikanie wielokrotnych przejazdów przy wyższych fluencjach. Rozdział ten potwierdza konieczność wykonywania testów wstępnych przed zastosowaniem czyszczenia laserowego na obiektach zabytkowych, szczególnie w przypadku pigmentów znanych z wysokiej wrażliwości na intensywną dawkę promieniowania.

Wszystkie pigmenty były całkowicie odporne na fluencje ok. 0,3 J/cm^2, przy jednokrotnym przejeździe wiązki, niezależnie czy był to waveform 0, czy 18. Taka wartość jest tożsama z wynikami jakie można znaleźć w literaturze. Pozostałe wyniki zebrano w tabeli (**Tab. II-63**). Reszta wyników i obserwacji w tym doświadczeniu ma

bardziej zróżnicowany rozkład. Dodatkowo uzyskane wyniki można podzielić na kilka grup:

- bardzo odporne na promieniowanie laserowe:
  - indygo,
  - kraplak,
  - ochra burgundzka (z pewnymi ograniczaniami),
  - żółcień kadmowa (z pewnymi ograniczeniami)

  Komentarz: Są to pigmenty, które w ocenie wizualnej nie zmieniły się w wyniku naświetlania laserem (w większości testów) oraz wartości ΔE i ΔE2000 w badaniach barwometrycznych dla miejsc naświetlanych laserem i starzonych oraz nie naświetlanych laserem i starzonych były bardzo niskie (ok. 0-2 jednostki).
- pigmenty, które w analizie wizualnej nie uległy zmianie także po starzeniu, a odnotowały skok ΔE i ΔE2000:
  - biel cynkowa: widoczny niewielki wzrost wartości (1-2 jednostki)
  - biel ołowiowa: widoczny wzrost wartości o ok. 2 jednostki,
  - smalta
  - błękit pruski: poza testami, gdzie doszło do ewidentnych zniszczeń wartości ΔE i ΔE2000 są porównywalne do miejsc starzonych i nienaświetlanych,
  - malachit: j.w,
  - ochra burgundzka: j.w,
  - żółcień kadmowa: j.w,

Komentarz: Wartości ΔE i ΔE2000 wzrosły, ale w taki sam sposób jak w pomiarze miejsca starzonego, a nie naświetlanego laserem. Pomiar zmian barwy miejsca nie naświetlanego laserem, ale odcieniem najbardziej zbliżonym do miejsca wybranego spośród testów dla danej próbki, wskazuje, że samo starzenie pigmentu w spoiwie ma przeważający wpływ na wzrost wartości ΔE i ΔE2000 w trakcie trwania eksperymentu. Wartości ΔE i ΔE2000 są bardzo zbliżone, do wyników próbek naświetlanych laserem i starzonych. Można wnioskować, że promieniowanie laserowe zwiększa ryzyko zmian barwy, ale nieznacznie i to w bardzo długiej perspektywie czasowej, istotnie przewyższającej długość sztucznego cyklu starzenia w tym eksperymencie. W

przeprowadzonych badaniach, mimo niezaprzeczalnego wzrostu ΔE i ΔE2000, w miejscach nie zniszczonych wyraźnie przez wiązkę (zmiana barwy, destrukcja powierzchni przez ablację) nie stwierdzono na podstawie analizy wizualnej tendencji do szybszego tempa starzenia miejsc naświetlanych laserem. Ryzyko zmian pod wpływem promieniowania laserowego nie jest dla badanych pigmentów zupełnie zerowe, ale przy stosowaniu bezpiecznych parametrów możliwe jest jego zminimalizowanie do poziomu niewiele wyższego od normalnych zmian starzeniowych materiałów.

- pigmenty, które uległy zmianie barwy po naświetlaniu laserem, a po starzeniu zmiana ta została zredukowana lub była odwracalna:
  - biel ołowiowa: czernienie po czasie cofa się, ale w tym samym miejscu widoczny jest chłodniejszy odcień bieli,
  - lapis lazuli: intensywne rozbielenie (rozjaśnienie), przechodzi w czerń
  - malachit: czerń znika, ale nie cofa się zupełnie, zostawiając lekko brązowozłoty odcień,
  - azuryt: czerń znika,
  - błękit pruski: lekkie zblednięcie intensywnego rozjaśnienia,
  - ochra burgundzka: jeśli nie doszło do ablacji, a tylko do rozjaśnienia, to zmiana jest całkowicie odwracalna po czasie,
  - żółcień kadmowa: pociemnienie, które całkowicie znika po czasie,
  - umbra naturalna: lekkie rozjaśnienie, które blednie z czasem,
  - umbra palona cypryjska: j.w.,
  - bister: j.w.
- pigmenty najbardziej narażone na trwałe zmiany pod wpływem promieniowania laserowego:
  - cynober
  - czerwień kadmowa ciemna
  - błękit pruski: poza testami, gdzie doszło do ewidentnych zniszczeń wartości ΔE i ΔE2000 są porównywalne do miejsc starzonych i nienaświetlanych,
  - lapis lazuli: dla waveformu 18. wyniki nie odbiegają od wartości dla miejsca nienaświetlanego, natomiast dla waveformu 0 są 1,5-2 razy wyższe, co może skutkować szybszym tempem zmian barwy w przyszłości, chociaż na chwilę obecną są niedostrzegalne.

Tab. II-63. Podsumowanie bezpieczeństwa (laser / starzenie / barwa)

Legenda skrótów: **✓ bezpieczne, ~ graniczne / drobne, często odwracalne, ✗ niebezpieczne (zniszczenia/ablacja/trwała zmiana)**

Fluencje wg opisu: ok. 0,316 / 0,717 / 1,19 J/cm² (waveform 0) oraz 0,302 / 0,708 / 1,2 J/cm² (waveform 18). W nawiasie podano liczbę powtórzeń.

Pigment	**Laser – waveform 0 (1×)**	**Laser – waveform 0 (8×)**	**Laser – waveform 18 (1×)**	**Laser – waveform 18 (8×)**	**Najczęstsze zniszczenia**	**Starzenie po naświetlaniu laserem – ocena wizualna**	**Barwometria – główny trend**
Biel cynkowa	✓ do 0,717; ✗ 1,19	✓ do 0,717; ✗ 1,19	✓ wszystkie	✓ wszystkie	zniszczenia dopiero przy 1,19	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	wzrost L*, spadek C* (wybielenie)
Biel ołowiowa	✓ 0,316; ~ 0,717–1,19	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316–0,717; ~ 1,2	✓ 0,316; ✗ wyższe	lekkie pociemnienia (odwracalne)	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	zmiany głównie od starzenia
Biel tytanowa	✓ 0,316; ✓ 0,717; ✗ 1,19	✓ 0,316; ~ 0,717; ✗ 1,19	✓ 0,302; ✓ 0,708; ✗ 1,2	✓ 0,302; ~ 0,708; ✗ 1,2	mikrokratery/ablacja przy wysokich	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	stabilna, niewielkie ΔE

Azuryt	✓ wszystkie	✓ do 0,717; ✗ 1,19	✓ wszystkie	✓ wszystkie	grafitowe ściemnienie (odwracalne)	powrót barwy po starzeniu	ocieplenie/zmiana odcienia (spoiwo)
Lapis lazuli	~ 1,19; ✓ niższe	✓ 0,316; ✗ 0,717–1,19	✓ wszystkie	✓ 0,302; ~ 0,708; ✗ 1,2	rozbielenie → czernienie, ablacja	brak uwypuklenia	tendencja do ciemnozielono-granatowej
Smalta	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	brak zmian	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	zmiany ogólne (spoiwo)
Błękit pruski	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302–0,708; ~ 1,2	✓ 0,302; ✗ wyższe	wybielenie/wyblaknięcie, czasem ablacja	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	ΔE umiarkowane, głównie od spoiwa
Indygo	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	brak zmian	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	bardzo stabilny (ΔE ok. ≤2)
Malachit	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302–0,708; ~ 1,2	✓ 0,302; ✗ wyższe	mikrokratery, pociemnienie (odwracalne)	powrót barwy po starzeniu	parametry wracają po starzeniu

Cynober	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302; ✗ wyższe	✓ 0,302; ✗ wyższe	trwałe sczernienie, degradacja	nieodwracalność zmian barwy	ΔE bardzo wysokie (silne zmiany)
Czerwień kadmowa ciemna	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302; ✗ wyższe	✓ 0,302; ✗ wyższe	wybielenie, ablacja	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	barwa względnie stabilna, ale ryzyko
Kraplak	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	✓ wszystkie	brak zmian	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	niewielkie ΔE2000, dobra odporność
Ochra burgundzka	✓ wszystkie	✓ 0,316; ~ 0,717; ✗ 1,19	✓ wszystkie	✓ wszystkie; ~ 1,2 (8×)	chwilowe wyblaknięcie/ablacja	miejsca naświetlane nie zmieniają się szybciej od reszty próbki	zmiany cofają się po starzeniu
Żółcień kadmowa	✓ do 0,717; ~ 1,19	✓ 0,316; ~ 0,717; ✗ 1,19	✓ wszystkie	✓ 0,302; ~ 0,708; ~ / ✗ 1,2	mikrokratery + chwilowe pociemnienie	pociemniecofa się	niskie ΔE2000 (wysoka odporność)
Umbra naturalna	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302–0,708; ~ 1,2	✓ 0,302; ~ 0,708; ✗ 1,2	rozjaśnienie, ablacja	pojaśnienia cofają się	ΔE rośnie tam gdzie realne zmiany

Umbra palona cypryjska	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302–0,708; ~ 1,2	✓ 0,302; ~ 0,708; ✗ 1,2	gwałtowne rozjaśnienie → szarzenie	pojaśnienia prawie całkowicie cofają się	zmiany odwracalne po starzeniu
Bister	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,316; ✗ wyższe	✓ 0,302–0,708; ~ 1,2	✓ 0,302; ~ 0,708; ✗ 1,2	rozjaśnienie, degradacja przy wysokich	nadal widoczne, ale słabsze	chwilowa zmiana odcienia (ΔE rośnie)

Najważniejsze wnioski:

A. Wpływ lasera (NIR) – zależność od pigmentu i parametrów
   - Waveform 18 (niższa energia impulsu) był w większości przypadków wyraźnie bezpieczniejszy i dawał szerszy zakres dopuszczalnych fluencji, szczególnie przy pojedynczym przejeździe.
   - Waveform 0 (wyższa energia impulsu) częściej prowadził do:
     - mikrokraterów,
     - ablacji,
     - wybieleń / rozjaśnień,
     - pociemnień (czasem odwracalnych),
     - trwałych zmian struktury warstwy malarskiej.

B. Znaczenie liczby przejazdów

   - Ośmiokrotny przejazd prawie zawsze podnosi ryzyko (często próg bezpieczeństwa spada do najniższej fluencji).
   - W wielu pigmentach bezpieczne parametry dla 1 przejazdu stają się niebezpieczne przy 8 przejazdach.

C. Starzenie (w komorze Xenotest Alpha) – wpływ na ocenę skutków lasera

Starzenie zwykle nie uwypuklało negatywnych zmian powierzchni – zmiany po starzeniu były najczęściej:

- ogólne,
- równomierne na całej próbce,
- związane głównie z procesami zachodzącymi w spoiwie.
- W kilku przypadkach zaobserwowano odwracalność zmian powierzchni wywołanych naświetleniem laserem (np. zanik pociemnienia lub powrót barwy).

D. Barwometria (ΔE, ΔE2000)

W wielu przypadkach odnotowano zmiany barwy, ale często:

- nie układały się w „kształt pola skanowania”,
- były typowe dla starzenia spoiwa.
- Wyjątkiem są pigmenty bardzo wrażliwe (np. cynober) – tam zmiany były silne i trwałe, a ΔE bardzo wysokie.

II.2.4. Podsumowanie rozdziału II.2

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki eksperymentu oceniającego wpływ promieniowania laserowego z zakresu NIR na warstwy malarskie zawierające wybrane pigmenty, a następnie przeanalizowano trwałość ewentualnych zmian po cyklu przyspieszonego, sztucznego starzenia w komorze Xenotest Alpha. Badania przeprowadzono w dwóch zestawach parametrów pracy lasera (waveform 0 oraz

waveform 18), przy zastosowaniu trzech poziomów fluencji oraz dwóch wariantów liczby przejazdów wiązki (jednokrotnego i ośmiokrotnego). Ocenę skutków działania promieniowania uzupełniono pomiarami barwometrycznymi.

II.3. Oczyszczanie laserowe obiektów zabytkowych

II.3.1. Obiekty drewniane, polichromowane

II.3.1.1. Porównanie metody oczyszczania laserowego z metodami konwencjonalnymi na przykładzie usuwania przemalowań olejnych z obiektu drewnianego

Rozdział rozpoczyna prosty ekperyment, który na przykładzie czynności często wykonywanej w pracowniach konserwatorskich pokazuje efekty oczyszczania laserowego w zestawieniu z najczęściej stosowanymi metodami – mechaniczną i chemiczną. Stanowi on dobry wstęp do dalszej części rozdziału, który poświęcony został praktycznemu zastosowaniu lasera światłowodowego (włóknowego) RedEnergy G4 1064 nm. Usuwanie farby olejnej z obiektów drewnianych bardzo często jest konieczne, niejednokrotnie obejmuje duże powierzchnie obiektów stanowiących wyposażenie zabytkowych wnętrz, najczęściej sakralnych. Stosowanie przemysłowych farb emulsyjnych – olejnych, alkidowych, czy na bazie innych spoiw organicznych zyskało popularność w XX wieku, szczególnie w jego drugiej połowie. Skutki tak chętnego sięgania po tego typu materiały odczuwane są do dzisiaj – nadal wiele obiektów drewnianych pokrytych jest wieloma warstwami farb olejnych lub pochodnych. Aby je usunąć, najczęściej sięga się po metody mechaniczne takie jak szpachle, skalpel lub nóż szewski, wspomagane nagrzewnicą ciepłego powietrza lub środkami chemicznymi. Te ostatnie to najczęściej żele rozpuszczalnikowe o silnym działaniu, które są w stanie rozmiękczyć tak grube i usieciowane warstwy farb. Jest to rozwiązanie bardzo popularne, a żele są dostępne w sklepach budowlanych lub robione są według receptur w pracowni konserwatorskiej. Zagrożenia jakie niesie za sobą m.in. taka metoda stanowiły impuls do rozpoczęcia prac m.in. nad tzw. „zieloną konserwacją", która w swych założeniach ma doprowadzenie do wdrożenia nowych, bardziej bezpiecznych i ekologicznych metod

stosowanych w ochronie obiektów dziedzictwa[9]. W tej dziedzinie jest to realny problem, do którego należą szczególnie zagrożenia dla zdrowia osób pracujących z tego typu substancjami chemicznymi oraz problemy z utylizacją wytwarzanych odpadów. Dodatkowo pojawia się aspekt kontaktu ostrych narzędzi z materią zabytkową, które zawsze zostawiają ślad na powierzchni oczyszczanej. Metoda laserowa może być odpowiedzią na wymienione wyżej problemy, chociaż wymaga to uważnego jej stosowania.

W części teoretycznej tej pracy poruszono temat zestawienia metod konwencjonalnych z techniką laserową. Do tej pory nie pokazano takiego porównania na przykładzie lasera włóknowego ze skanowaniem wiązki oraz o tak dużym spektrum regulacji parametrów. Daje to nowe możliwości oraz istotnie może przyczynić się do lepszych wyników w praktyce. Ze względu na swoje zalety i istotną przewagę nad laserami Nd:YAG i Er:YAG lasery włóknowe ze skanowaniem wiązki zdobywają powoli rynek komerycyjny. Na przykładzie oczyszczania zabytkowego elementu drewnianego, w tym doświadczeniu zostanie zaprezentowana propozycja podejścia do oczyszczania takich drewnianych elementów z grubych warstw naturalnie wystarzonej, położonej dekady temu, farby olejnej. Rozwiązanie tak podstawowego problemu konserwatorskiego stanowi również wstęp do bardziej złożonych działań w kolejnych podrozdziałach.

II.3.1.2. Opis eksperymentu

Obiektem oczyszczanym w przeprowadzonym doświadczeniu porównawczym był drewniany, konstrukcyjny element zabytkowy, obecnie już nie użytkowany, pochodzący z jednego z kościołów z terenów Warmii i Mazur. Zbliżony kształtem do prostopadłościanu blok wykonany został z drewna dębowego i był częścią wyposażenia kościelnego datowanego na ok. XVII/XVIII wiek. W pewnym momencie, prawdopodobnie w poprzednim stuleciu, został pokryty warstwą brązowej farby[10], częściowo z warstwą podkładową z bieli (która może być też śladem wcześniejszych renowacji o podobnym charakterze z tego okresu). Na przykładzie usuwania brązowej

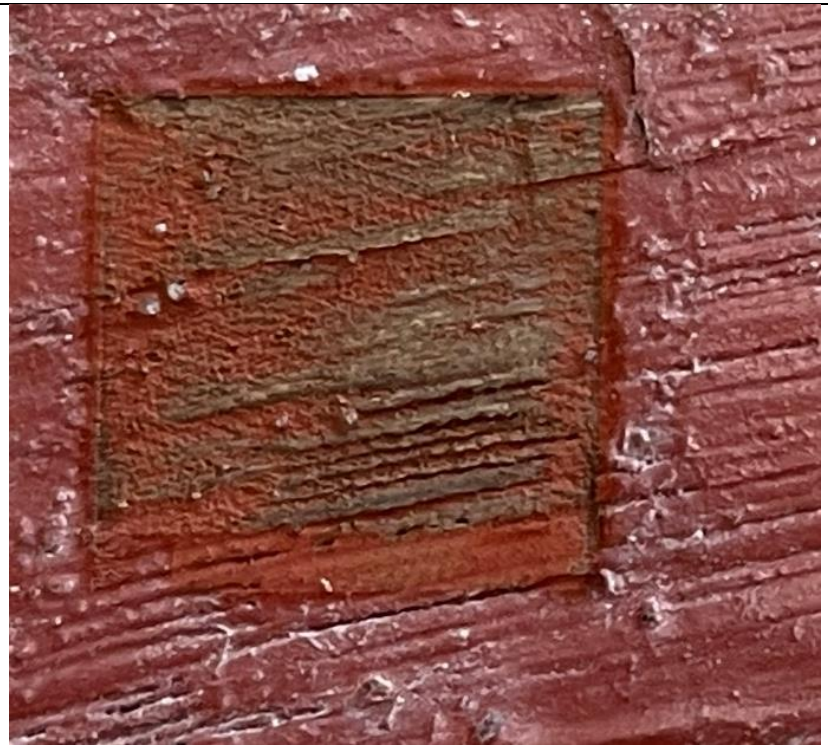
[9] W 2022 r. europejskie konsorcjum uczelni i instytutów naukowych zainicjwało działalność projektu finansowanego z budżetu Unii Europejskiej: GOGREEN: GREEN STRATEGIES TO CONSERVE THE PAST AND PRESERVE THE FUTURE OF CULTURAL HERITAGE. Jednym z modułów tego przedsięwzięcia jest poszukiwanie nowych, „zielonych" alternatyw dla dotychczasowych chemicznych metod oczyszczania w konserwacji zabytków. Strona internetowa projektu: https://gogreenconservation.eu/

[10] Materiał przemysłowy, prawdopodobnie farba olejna.

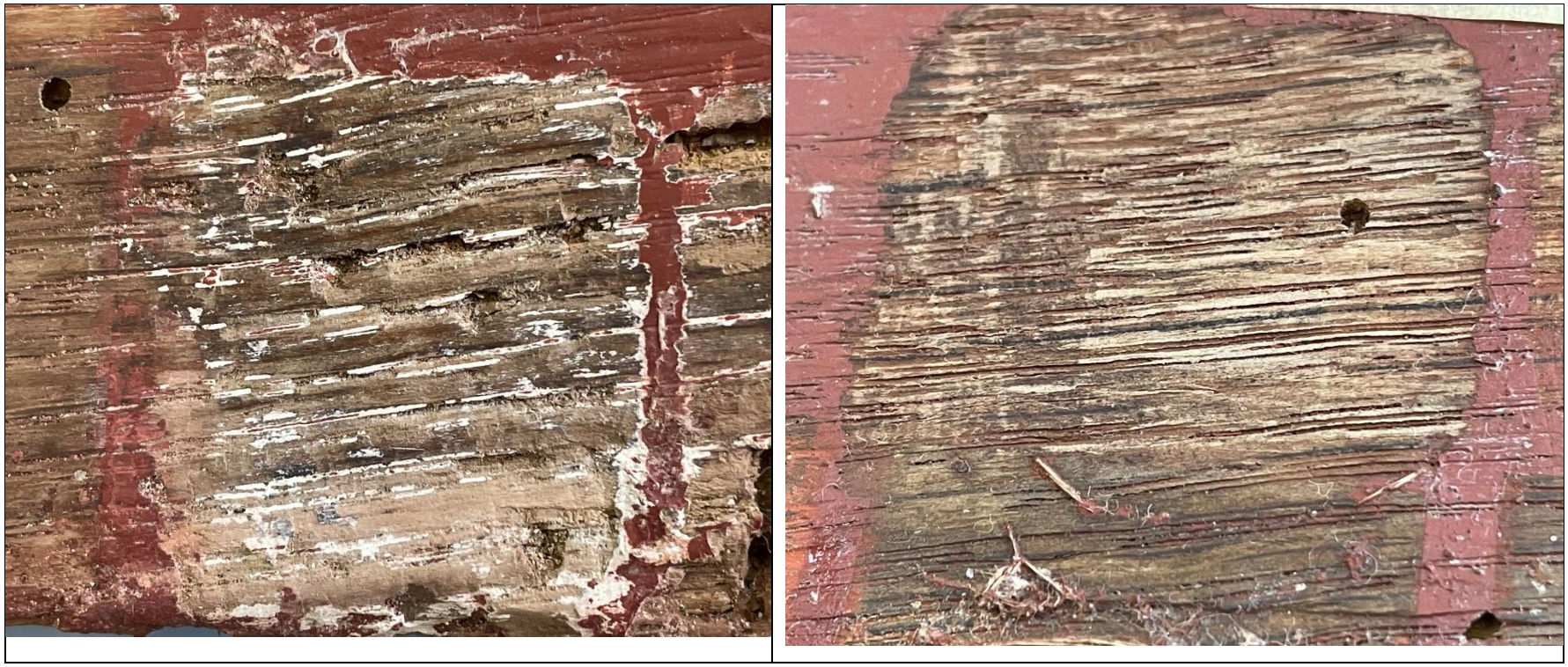
warstwy olejnej z drewna oraz białej emulsji podkładowej zostaną zestawione ze sobą trzy metody oczyszczania: laserowa, chemiczna i mechaniczna. Do oczyszczania laserowego wykorzystano laser RedEnergy EP-Z G4 1064 nm oraz niewielką ilość wody. Z kolei w metodzie chemicznej posłużono się komercyjnie dostępnym żelem rozpuszczalnikowym „V33", przeznaczonym do usuwania starych powłok i nakładanym pędzlem. Po położeniu żelu na ok. 2-3 minuty przykryto oczyszczane miejsce folią. Po rozmiękczeniu warstwy usunięto ją przy pomocy skalpela, a powierzchnię drewna przemyto benzyną lakową. Na koniec zaprezentowano metodę mechaniczną wspomaganą nagrzewnicą ciepłego powietrza, które zmiękczało warstwę emulsji umożliwiając jej usunięcie przy pomocy narzędzi (skalpel, nóż szewski, czy szpachelka). Wyniki oceniono na podstawie analizy wizualnej, sfotografowano oraz zestawiono w tabeli.

II.3.1.3. Zestawienie oczyszczania metodą chemiczną, mechaniczną wspomaganą ciepłym powietrzem oraz laserem 1064 nm

Tab. II-64 METODA LASEROWA. Fot. A. Faron

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Nr testu**	**Inne parametry**	**Fotografia**
30	0	60	2,46	1a	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-247 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4x8 (na dwie raty 4x4) (pion poziom skos skos) zwilżenie wodą przed czyszczeniem	
80	18	60	2,05	1b	Prędkość: 8 500 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4x10 (na dwie raty 4x5) (pion i poziom skos skos) + zwilżenie wodą	

						Fotografia przykładowa, pokazująca jak wygląda powierzchnia po oczyszczeniu w etapie 1a dokładnie tą samą metodą i parametrami.  Fotografia pokazująca efekt oczyszczania po etapie 1a i 1b.

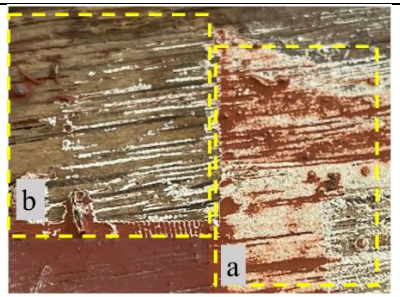


Ryc. II-41. *Metoda chemiczna. Fot. A. Faron*



***Ryc. II-42**. Metoda mechaniczna oraz ciepłe powietrze (mikro nagrzewnica Restauro-Technika). Fot. A. Faron*

Tab. II-65. Zestawienie przetestowanych metod.

	Oczyszczanie laserem włóknowym 1064 nm	**Oczyszczanie chemiczne (V33, benzyna lakowa)**	**Oczyszczanie mechaniczne połączone z użyciem mikro nagrzewnicy (strumień gorącego powietrza)**
Warstwa farby brązowej bezpośrednio na drewnie			
Warstwa farby brązowej na białym podkładzie	 a - po usunięciu wierzchniej (brązowej) warstwy farby; b – po usunięciu wierzchniej (brązowej) warstwy farby oraz białej warstwy podkładowej		

II.3.1.4. Obserwacje

W przypadku metody laserowej bardzo grubą warstwę farby usunięto w dwóch etapach, które wykonano dość szybko i efektywnie. W pierwszym etapie usunięto większość nawarstwienia stosując wiązkę opartą o parametry waveformu 0, o najwyższej dla tego lasera energii. Zastosowano również dość wysoką moc (60% maksymalnej) oraz niską jak dla tego urządzenia częstotliwość (30 kHz). Z powodu wysokiej prędkości skanowania (10 000 mm/s) fluencja nie była bardzo wysoka (2,46 J/cm^2). Należy zauważyć, że taka wartość wykluczałaby usuwanie przemalowań z delikatnych materiałów, w tym przypadku jednak drewno nie było oryginalnie polichromowane. Przed oraz po 16 przejazdach wiązki zwilżono miejsce naświetlane wodą przy pomocy pędzelka. Po wykonaniu oczyszczania wstępnego (etap 1A – por. **Tab. II-64**)również zwilżono powierzchnię wodą. Następnie naświetlono czyszczone miejsce wiązką o niższej energii, wybierając waveform 18. Obniżono prędkość skanowania, podwyższono częstotliwość (ok. 2,5 raza), a fluencja spadła do 2,05 J/cm^2. W dalszym ciągu, mimo, iż było to doczyszczanie, zadanie w fazie „B" polegało na usunięciu dość grubych cząstek twardej warstwy malarskiej o bardzo dobrej adhezji do podłoża, stąd taki rząd wielkości wartości fluencji. Również w połowie tego etapu zwilżono powierzchnię wodą. Uzyskano dość dobry efekt, chociaż nie uniknięto pozostawionych w zagłębieniach faktury drewna resztek farby olejnej. Jednakże możliwe było ich łatwe usunięcie przy pomocy skalpela, ponieważ po napromieniowaniu stały się bardziej kruche. Ciemniejsza warstwa farby brązowej usuwana była skuteczniej, z uwagi na większą absorbcję. Oczyszczanie drewna z białej warstwy podkładowej było trudniejsze, ponieważ wiązka o tych samych parametrach była gorzej absorbowana przez materiał. W tym przypadku również konieczne było doczyszczenie mechaniczne.

Warstwa brązowej monochromii rozmiękczona żelem rozpuszczalnikowym została bez problemu usunięta z powierzchni drewna. Łatwiej także było usunąć resztki pozostające w zagłębieniach, ze względu na działanie żelu V33. Na koniec pozostałości żelu zostały zebrane, a powierzchnia przemyta benzyną lakową. Do wad tej metody można zaliczyć nierówny kolor powierzchni drewna po oczyszczeniu. Biała farba podkładowa słabiej rozmiękczała się pod wpływem żelu i wymagała drobiazgowego oczyszczania.

Trzeci sposób pracy polegający na oczyszczeniu mechanicznym wspomaganym ciepłym powietrzem był najmniej efektywny. Podgrzewanie warstwy (90-120 °C) trwało

dość długo. Był to również zabieg wymagający precyzji i drobazgowści, gdyż wszytkie resztki zalegajace w zagłębieniach faktury drewna należało usunąć mechanicznie. Jeśli chodzi o fragment, gdzie dodatkowo usuwano biały podkład emulsyjny trudnością była jego większa odporność na wysoką temperaturę. Należy zauważyć, że stosowanie tej metody na większej powierzchni obiektu zabytkowego wiąże się z ryzykiem przypalenia powierzchni.

II.3.1.5. Wnioski

W przeprowadzonym badaniu porównano nowatorską metodę oczyszczania laserem ze skanowaniem wiązki i bardzo wysoką częstotliwością powtarzania pulsów z klasycznymi metodami oczyszczania drewna z grubych przemalowań olejnych - mechaniczną i chemiczną. Efekt końcowy usuwania nawarstwień przy pomocy lasera nie ustępuje znanym dotąd technikom w praktyce konserwatorskiej. Co więcej ze względu na bezkontaktowość i powtarzalność jego działania pozwala stwierdzić, że jest to metoda zapewniająca bardziej jednolity efekt oczyszczania. W tym wypadku oczyszczano bardzo odporny i wytrzymały mechanicznie gatunek drewna jakim jest dąb. Jednak trzeba wspomnieć, że fluencja stosowana do usuwania nawarstwień z elementów drewnianych nie może być zbyt wysoka ze względu na ryzyko przypalenia i uszkodzenia mechanicznego powierzchni (odwzorowanie śladu przejazdu wiązki). O ile to możliwe, warto stosować podejście dwuetapowe, działając wyższą fluencją w celu usunięcia grubej warstwy materiału, pozostawiając jego cieńszą warstwę, którą można usunąć wiązką o niższej fluencji, łagodniejszej dla powierzchni. Ciekawym podejściem może być też łączenie metod: laserowej – w celu usunięcia najgrubszych nawarstwień i chemicznej – do dokładnego doczyszczenia mniejszą ilością środków chemicznych. Również można rozważyć użycie promieniowania laserowego do oczyszczania obiektów o wyraźnie zniszczonej strukturze wewnętrznej, gdzie działanie mechaniczne jest obarczone większym ryzykiem wywołania uszkodzeń. Niestety, drewno, które było w przeszłości nasycane żywicami sztucznymi, np. w celu impregnacji, będzie bardziej wrażliwe na promieniowanie laserowe lub takie działanie może być wręcz wykluczone[11]. Wówczas pozostają metody chemiczne i mechaniczne. Mimo wszystko metoda laserowa wydaje

[11] Z doświadczeń autorki wynika, że w przypadku oczyszczania drewna nasycanego w przeszłości żywicami sztucznymi (np. w celu ich wzmocnienia, impregnacji) znacznie wzrasta ich palność. Nawet niewielka dawka promieniowania może wywołać taką reakcję.

się być bardzo efektywna, bezpieczniejsza dla użytkownika[12] oraz środowiska, w czym upatruje się jej potencjał na przyszłość.

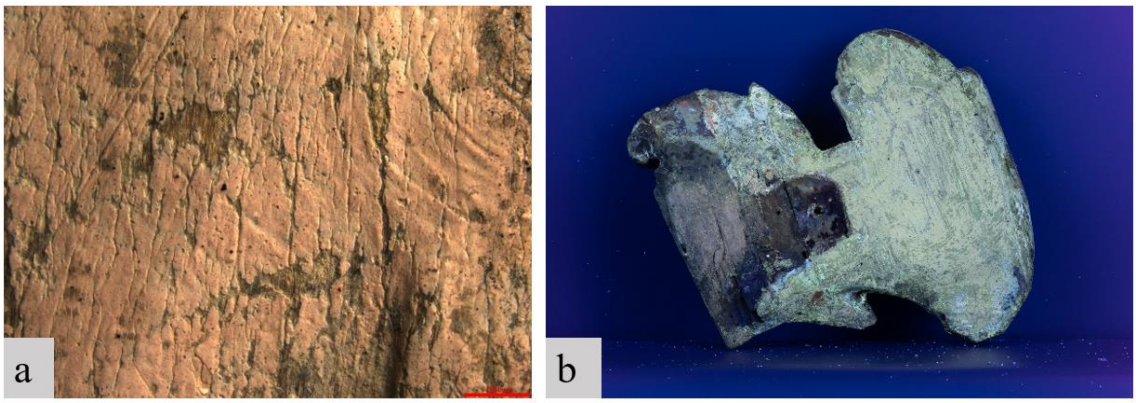
II.3.2. Selektywne usuwanie przemalowań z rzeźby polichromowanej pokrytej zaprawą

Kontynuacją poprzedniego eksperymentu, ale idące o krok dalej jest drugie doświadczenie dotyczące drewna polichromowanego. Również jest to pewnego rodzaju problem podstawowy w konserwacji zabytków. Selektywność metody laserowej teoretycznie pozwala na taki dobór parametrów, aby móc rozdzielić dwie różne pod względem technologicznym warstwy. Nie jest znana proweniencja fragmentu rzeźby będącego przedmiotem eksperymentu (**Ryc. II-43**), ale sytuacja, w której usuwane są wtórne, najczęściej olejne monochromie, przysłaniające oryginalną warstwę kredowo-klejową typu *chipolin* jest dość często spotykana w wielu obiektach z terenów Polski. Usunięcie takich przemalowań bez użycia metod mechanicznych wspomaganych żelami rozpuszczalnikowymi miałoby bardzo duże zastosowanie w praktyce konserwatorskiej. Weryfikacja skuteczności tej metody w odsłanianiu zaprawy kredowo-klejowej pozwoli poszerzyć zakres możliwości postępowania w konserwacji obiektów pierwotnie wykończonych w technice chipolin. Ponadto wykorzystanie bezkontaktowej metody, która nie wymaga wprowadzenia żadnej substancji chemicznej jest dobrym rozwiązaniem z punktu widzenia konserwacji zabytków oraz bezpieczeństwa pracy.

[12] Konieczne jest spełnienie wymogów BHP, tj. ochrona oczu okularami chroniącymi przed odpowiednim zakresem promieniowania, a także ochrona dróg oddechowych jeśli wydzielane są toksyczne pyły lub opary.



***Ryc. II-43**. Fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, od lewej: widok od strony lica, widok od strony odwrocia. Fot. A. Adamski*



***Ryc. II- 44**. (a) fotografia mikroskopowa, fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, widok od strony odwrocia, zbliżenie na warstwę malarską. Fot. A. Faron; (b) fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, widok od strony odwrocia, fluorescencja wzbudzona w UV. Fot. A. Adamski*

II.3.2.1. Opis eksperymentu

Eksperyment polegał na usunięciu dwóch warstw przemalowań olejnych i pozostawieniu warstwy oryginalnej zaprawy kredowo-klejowej na elemencie snycerskim wykonanym z drewna lipowego. Zbadano, czy możliwe jest zastosowanie lasera RedEnergy EP-Z G4 1064 nm działającego w obszarze bliskiej podczerwieni do selektywnego usuwania przemalowań olejnych z rzeźb drewnianych pokrytych zaprawą kredowo-klejową.

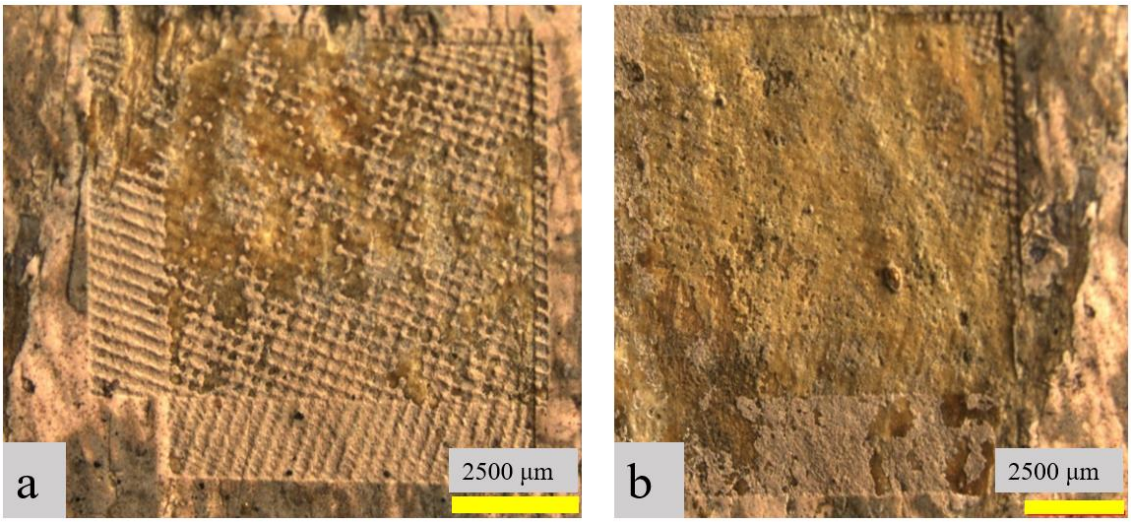
II.3.2.2. Wyniki

W poniższej tabeli zebrano parametry użyte do oczyszczenia elementu, w dwóch etapach (1A i 1B).

Tab. II-66. Parametry wiązki laserowej wykorzystane do usunięcia farby olejnej z zaprawy kredowo-klejowej na drewnie.

Częstotliwość [kHz]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Nr testu	Inne parametry
30	0	60	2,46	1A	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie 4x4 (pion poziom skos skos) zwilżenie wodą przed oczyszczaniem
30	0	50	1,94	1B	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 35-247 ns Odległość od soczewki: 35 cm; Energia impulsu: 1,05 mJ Powtórzenie 4x12 (pion poziom skos skos) zwilżenie wodą przed czyszczeniem

W pierwszym etapie (1A - **Ryc. II-45-a**) usunięto najgrubsze nawarstwienia z farby różowej, częściowo naruszając również warstwę szarą. Wykorzystano do tego celu wiązkę o najwyższej możliwej dla tego urządzenia energii (1,05 mJ). W drugim etapie (1B - **Ryc. II-45-b**) nie zmieniono waveformu (pozostawiono 0), ale obniżono moc o 10%, dzięki temu fluencją spadła o ok. 0,5 J/cm^2. Pozostałe nawarstwienia były w dalszym ciągu twarde i mocno związane z podłożem, dlatego wymagały zastosowania tylko nieco odmiennych parametrów.



Ryc. II-45. *Fotografie mikroskopowe: (a) laserowe usuwanie nawarstwień, po etapie 1A. (b) laserowe usuwanie nawarstwień, po etapie 1B. Fot. A. Faron*

II.3.2.3. Wnioski

Dzięki różnicom we właściwościach chemicznych i absorbcji promieniowania podczerwonego w materiałach, rozwarstwienie farby o spoiwie olejnym oraz zaprawy kredowo-klejowej było możliwe przy doborze odpowiednich parametrów. Wysoka odporność kredy na promieniownie laserowe powoduje, że istnieje niewielkie ryzyko zmian wywołanych przez promieniowanie laserowe. To cecha istotna, ponieważ usuwanie warstw przemalowań olejnych to zabieg wymagający użycia wyższej fluencji i dostarczenia do materiału wyższej ilości energii. Gdyby na tej warstwie znajdowałyby się polichromie lub monochromie zawierające pigmenty wrażliwe na promieniowanie laserowe, nie oddzielone żadną warstwą buforową, taki zabieg byłby zapewne niemożliwy do wykonania.

II.3.3. Oczyszczanie laserowe obiektów złoconych

II.3.3.1. Oczyszczanie złoceń położonych w technice na pulment i na mikstion olejny z przemalowań z zastosowaniem różnych typów lasera

W tym podrozdziale opisany został szerszy eksperyment, który koncentrował się wokół laserowego usuwania warstw wtórnych z obiektów złoconych. Z uwagi na niewielkie powodzenie początkowych prób z użyciem do tego celu lasera redEnergy EP-Z G4 1064 nm zdecydowano się porównać skuteczność innych systemów laserowych stosowanych w konserwacji zabytków. Dzięki grantowi w programie FIXLAB europejskiego projektu IPERION HS (w ramach programu Europa Horyzont 2020) możliwy był wyjazd studyjny na przeprowadzenie systematycznych badań porównawczych we współpracy ze specjalistami z IESL-FORTH w Heraklionie z wykorzystaniem tamtejszej infrastruktury badawczej[13]. Projekt zatytułowany LASART obejmował testy usuwania nawarstwień z próbek wykonanych w 1993 r. w klasycznych technikach pozłotniczych: złoto polerowane położone na pulment, złoto i szlagmetal położone na mikstion olejny. Warstwami wtórnymi były przemalowania wykonane z farby metalicznej imitującej srebro (występującej na rynku pod różnymi nazwami handlowymi) oraz laserunek z farby olejnej w kolorze indygo (Talens, Holandia). Materiały wykorzystane w próbkach modelowych odzwierciedlają historyczne techniki pozłotnicze obecne w zabytkach oraz pokazują wybrane najpopularniejsze nawarstwienia dodane w późniejszych renowacjach, czy zabiegach konserwatorskich. Wykorzystano do tego celu cztery różne typy lasera, w tym trzy znajdujące się właśnie w IESL-FORTH.

II.3.3.1.1. Metodologia

Próbki modelowe były poddawane stopniowym testom napromieniowywania wiązką laserową w celu oczyszczenia powierzchni z imitacji nawarstwień, aż do ich całkowitego usunięcia i odsłonięcia nienaruszonej w tym procesie warstwy złoceń. Dzięki systematycznym testom o stopniowo zwiększanych parametrach m. in. fluencji, było

[13] Kierownikiem projektu LASART była dr hab. Magdalena Iwanicka, prof. UMK, wykonawcą mgr Anna Faron (praca na miejscu ze stroną grecką i opracowanie wyników). Ze strony instytucji współpracującej IESL-FORTH (Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology – Hellas) prace wykonywała grupa badawcza „Photonics for Heritage Science" pod kierownictwem dr Paraskevi Pouli w składzie: mgr Evdoxia Dimitroulaki (operator lasera KrF 248 nm, LQS 1064 nm, Q-Switch 355&1064 nm), mgr Kristalia Melessanaki (konsultacje).

możliwe określenie progu ablacji oraz progu zniszczeń. Eksperyment na bieżąco poddawano analizie. Rezultaty określano w pierwszej kolejności za pomocą oceny wizualnej. Po uzyskaniu satysfakcjonującego wyniku, poddawano go jeszcze oględzinom z zastosowaniem mikroskopii optycznej. Dla najbardziej udanych prób wykonano większe testy, na obszarze ok. 1x1 cm^2. Następnie obszar próby sfotografowano pod mikroskopem stereoskopowym. Wybrane testy wykonano ponownie w miejscach monitorowanych przy pomocy koherencyjnej tomografii optycznej OCT przed oraz po usuwaniu nawarstwień.

Podczas pracy w IESL-FORTH poza analizą wizualną metodą bieżącej oceny skutków testów napromieniowywania wiązką o różnych parametrach była obserwacja próbek w świetle VIS i UV pod mikroskopem „Dino" (Delta Microscopes). Wybrane rezultaty zostały sfotografowane w Toruniu za pomocą mikroskopu stereoskopowego z kamerą cyfrową (Nikon SMZ745T z kamerą cyfrową Deltapix CMOS 5 MP). Przekroje stratygraficzne pokazujące budowę warstwową próbek modelowych użytych w eksperymencie (***Ryc. II-46***) także zostały udokumentowane przy pomocy fotografii mikroskopowej (Nikon Eclipse E600 z przystawką UV i filtrem UV-2A: EX 330-380 nm, DM 400 nm, BA 420 nm).

Jak wspomniano wyżej wytypowane najlepsze rezultaty były powtórzone w miejscach monitorowanych przy pomocy koherencyjnej tomografii optycznej (ang. Optical coherence tomography – OCT). Jest to nieinwazyjna technika optyczna wywodząca się z zastosowań w obrazowaniu medycznym, o wysokiej dokładności odzwierciedlania przekrojów półprzeźroczystych warstw budujących badany obiekt (Drexler&Fujimoto, 2015). Użyty w tym badaniu instrument OCT został zbudowany na potrzeby badań dzieł sztuki i od wielu lat jest wykorzystywany do badań obiektów dziedzictwa, także do monitorowania zabiegów oczyszczania (Targowski et al., 2015; Iwanicka et al., 2018; Moretti et al., 2019; Iwanicka et al., 2022). Urządzenie dzięki wiązce z zakresu 750-960 nm osiąga rozdzielczość 12 μm i rozdzielczość osiową w powietrzu 3,2 μm (Targowski et al., 2020). Ponadto zdecydowano się również włączyć dodatkową metodę – MA-XRF, która wspomagała proces weryfikacji wykonanych zabiegów oczyszczania laserowego dając informacje o składzie pierwiastkowym odsłanianych i usuwanych warstw (Łydżba-Kopczyńska et al., 2021). Skaner jaki zastosowano w ramach tego projektu badawczego to M6 Jetstream (Bruker Nano GmbH).

II.3.3.1.1.1. Opis zestawu próbek modelowych

Próbki modelowe zostały wyselekcjonowane z pośród zestawu przygotowanego przez Elżbietę Grzesiak w 1993 r. w ramach pracy magisterskiej[14] (Grzesiak, 1993). Wytypowano siedem próbek, które zostały włączone w opisywany w tym rozdziale eksperyment. Zostały one wykonane na jednakowo przygotowanych podłożach drewnianych pokrytych zaprawą kredowo-klejową.

Każda próbka została wykonana na drewnianej desce o wymiarach 10x10x^2 cm, przeklejona klejem kostnym i zagruntowana ośmioma warstwami zaprawy kredowo-klejowej[15], a następnie wyszlifowana. Każdy z typów próbek został wykończony w inny sposób:

- imitacja złoceń „na poler": nałożono dwie warstwy pulmentu czerwonego (French Red, Canada) utartego z 5% klejem zwierzęcym, które wypolerowano wiszerem i następnie położono złoto płatkowe. Po pewnym czasie (zależnym od wilgotności w pomieszczeniu) powierzchnia złota została wypolerowana agatem,
- imitacja złoceń olejnych „na mat": nałożono dwie warstwy farby temperowej róż wenecki (Talens, Holandia), którą zaizolowano pięcioma warstwami 5% szelaku (roztwór w alkoholu etylowym). Na taki podkład położono wartwę sześciogodzinnego mikstionu olejnego (LeFranc). W odpowiednim momencie położono na nim:
  - płatek złota
  - szlagmetal (zaizolowany po położeniu 5% roztworem szelaku w alkoholu etylowym).

[14] Praca dostępna w archiwum Katedry Konserwacji i Restauracji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu: Grzesiak Elżbieta, Usuwanie zabrudzeń powierzchniowych i przemalowań z powierzchni złoconych, praca napisana pod kierunkiem prof. Marii Roznerskiej, Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń 1993. Próbki stanowią własność Katedry Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej WSP UMK i zostały udostępnione do badań autorce tej pracy przez kierownika Katedry dr hab. Jacka Stacherę, prof. UMK.

[15] Przeklejenie deski stanowiły zaaplikowane na ciepło dwie warstwy kleju kostnego. Stężenie pierwszego roztworu wynosiło 12%, a w drugiej warstwie było to 20%. Zaprawa była wykonana w proporcji dwóch części kredy szampańskiej i jednej części wody klejowej, 12% wodnego roztworu żelatyny. Do mieszaniny dodano kilka kropel terpentyny weneckiej (Talens, Holandia) jako plastyfikatora.

Warstwy wtórne zostały wykonane dwoma typami materiałów: laserunek olejny w kolorze indygo[16] oraz srebrna farba[17] pełniąca rolę zamiennika srebrzeń (w typie popularnej farby „Srebrol") położona w pięciu warstwach. Według przeprowadzonych badań SEM-EDS[18], głównym składnikiem tej farby są aluminium i żelazo. W celu pokazania układu warstw i ich grubości wykonano przekroje stratygraficzne oraz ich fotografie mikroskopowe w świetle VIS i UV (**Ryc. II-46**).

Po wykonaniu próbek poddano je starzeniu. Proces polegał na naświetlaniu trzysta godzin lampą UV oraz stopiędziesiąt godzin lampą IR. Do przeprowadzenia przyspieszonego starzenia wykorzystano lampy UT-800 (Farmed, Łódź) oraz Emita VP-60 (Farmed, Łódź).

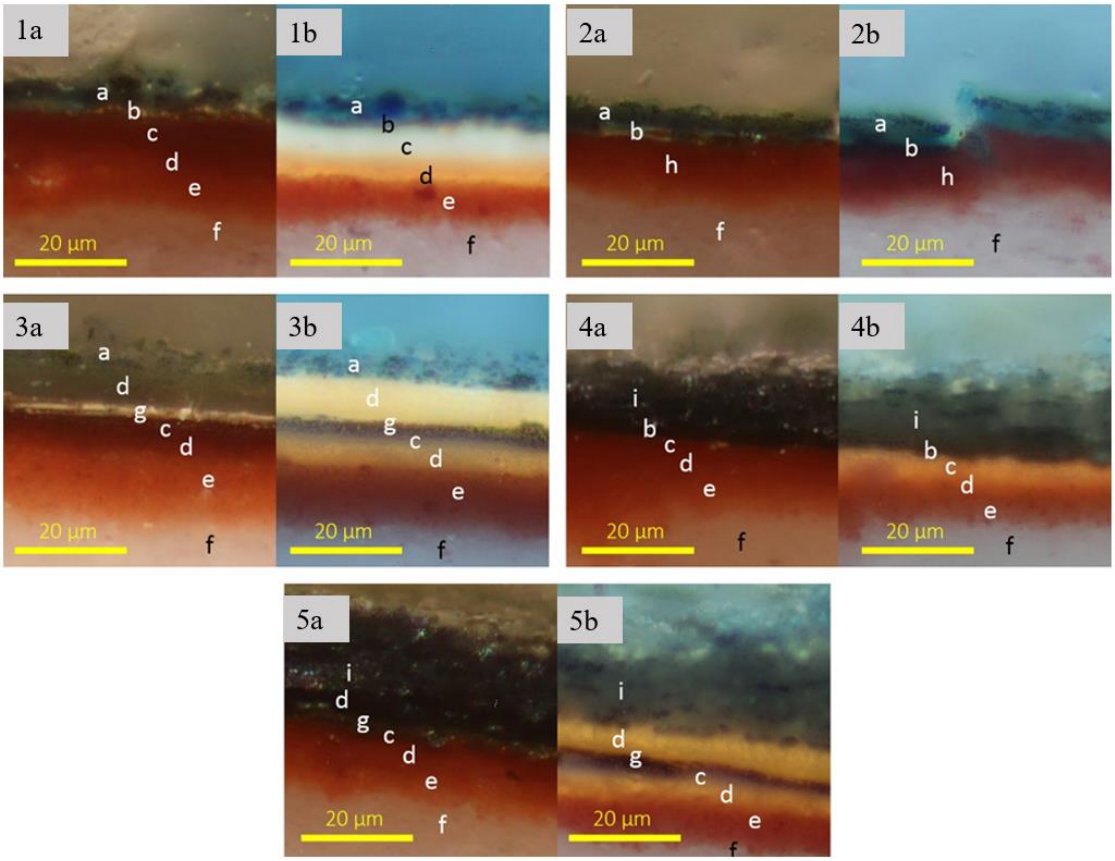
Tab. II-67. Konfiguracja warstw na próbkach włączonych w eksperyment. Numeracja próbek obowiązuje także na **Ryc. II-46**.

		Podłoże drewniane, pokryte zaprawą kredowo-klejową		
		Złoty płatek na mikstionie olejnym (mat)	Złoty płatek na czerwonym pulmencie („na poler")	Szlagmetal na mikstionie olejnym (zabezpieczony 5% szelakiem)
Rodzaj warstwy przemalowania	laserunek olejny indygo	próbka nr 1	próbka nr 2	próbka nr 3
	farba syntetyczna koloru srebrnego	próbka nr 4	-	próbka nr 5

[16] Laserunek zawierał: farbę olejną w kolorze indygo (Talens, Holandia) (1 cz.), 15% werniks damarowy w olejku terpentynowym (5 cz.).

[17] Wyprodukowana na początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku przez Fabrykę Chemiczną „Jano" w Piasecznie.

[18] Analiza wykonana przez dr Barbarę Łydżbę-Kopczyńską, prof. UWr na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



Ryc. II-46. *Próbki pobrane z warstw (przekroje poprzeczne) – stratygrafia próbek modelowych biorących udział w testach, fotografie mikroskopowe. 1: złoto płatkowe na warstwie mikstionu olejnego podmalowanego temperą (róż wenecki) + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 1a – VIS; 1b – UV; 2: wypolerowane złoto płatkowe na czerwonym pulmencie + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 2a – VIS; 2b – UV; 3: zabezpieczony szelakiem szlagmetal położony na mikstionie olejnym i podkładzie z czerwonej tempery (róż wenecki) + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 3a – VIS; 3b – UV; 4: złoto płatkowe na warstwie mikstionu olejnego podmalowanego temperą (róż wenecki) + warstwa przemalowania (farba srebrna), 4a – VIS; 4b – UV; 5: zabezpieczony szelakiem szlagmetal położony na mikstionie olejnym i podkładzie z czerwonej tempery (róż wenecki) + warstwa przemalowania (farba srebrna), 5a – VIS; 5b – UV. Opis warstw: a – warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo); b – złoto płatkowe; c – mikstion olejny; d – szelak; e – czerwona tempera (róż wenecki); f – zaprawa kredowo-klejowa; g – szlagmetal; h – pulment czerwony; i – farba srebrna. Wyk. A. Faron*

II.3.3.1.1.2. Zastosowane systemy laserowe

W eksperymencie zastosowano cztery systemy laserowe, w tym były to lasery o trzech różnych długościach fali – 248 nm, 355 nm oraz 1064 nm. Dzięki temu porównano nie tylko różne urządzenia, ale i skuteczność wiązki z różnych zakresów widma – od UV do IR. Ponadto sprawdzono działanie kształtu plamki prostokątnej (laser ekscymerowy) po eliptyczną (Nd:YAG) i okrągłą (laser włóknowy). Pomiędzy laserami dostępnymi w Heraklionie a laserem włóknowym redEnergy EP-Z G4 istnieją ogromne różnice w parametrach wiązki. Najbardziej zwraca uwagę różnica w częstotliwości powtarzania impulsu, która dla lasera włóknowego jest kilkadziesiąt tysięcy razy większa. Bardzo

niewielka jest również energia impulsu (1.11 mJ), chociaż w tym wypadku różnica pomiędzy zaprezentowanymi systemami laserowymi nie jest aż tak duża.

Jedną z części eksperymentu było wykorzystanie metody oczyszczania laserowego opracowanej w IESL-FORTH – jednoczesnego użycia dwóch długości fal wiązek zwany „wavelength blending". Opracowanie tej metody było związane z przygotowaniem metodyki oczyszczania laserowego zabytków z zespołu Ateńskiego Akropolu. Miała ona na celu zminimalizowanie ryzyka żółknięcia marmurów pod wpływem promieniowania laserowego. Połączenie działania promieniowania laserowego IR i UV na niższych fluencjach w porównaniu do ich osobnego użycia okazało się dawać bardzo dobre efekty. Ponadto taka kombinacja dwóch wiązek była pozbawiona skutków ubocznych stosowania każdej z nich osobno w sposób umożliwiający ablację (Frantzikinaki et al., 2007; Pouli et al., 2016).

Tab. II- 68. Charakterystyka systemów laserowych i ich parametrów użytych w eksperymencie

	Typ lasera	Model i producent	Miejsce przechowywania	Długość fali [nm]	Czas trwania impulsu	Częstotliwość	Zakres energii [mJ]
1	Ekscymerowy KrF	LPX 210, LAMBDA PHYSIK, Niemcy	IESL-FORTH, Heraklion	248	30 ns / 0.5 fs	1 Hz	18,8-54,2
2	Q-switch Nd:YAG	SL850, SPECTRON (zmodyfikowany przez FORTH), Wielka Brytania	IESL-FORTH, Heraklion	1064	15 ns	1 Hz	15,6-67,00
				355	15 ns	1 Hz	9,7-45,7
3	LQS Nd:YAG	EOS1000, ElEn, Włochy	IESL-FORTH, Heraklion	1064	ok. 100 ns	1-20 Hz	1-150
4	Laser włóknowy	RedEnergy G4 EP-Z, SPI Lasers, Wielka Brytania	UMK w Toruniu	1064	47-330 ns	30 kHz	1,11

II.3.3.1.2. Wyniki

Spośród kilkuset wykonanych testów wybrano najlepsze rezultaty, pokazujące skuteczność wybranych metod laserowego usuwania przemalowań. W celu zaprezentowania wybranych wyników w sposób uporządkowany, zdecydowano się podzielić je względem podłoży złoconych w różnych technikach, których bezpieczne odsłonięcie było celem eksperymentu. Dla ułatwienia czytelności badania podsumowano w tabeli (**Tab. II-69**), w której zawarto rezultaty oczyszczania próbek modelowych z ich nawarstwień każdym z laserów.

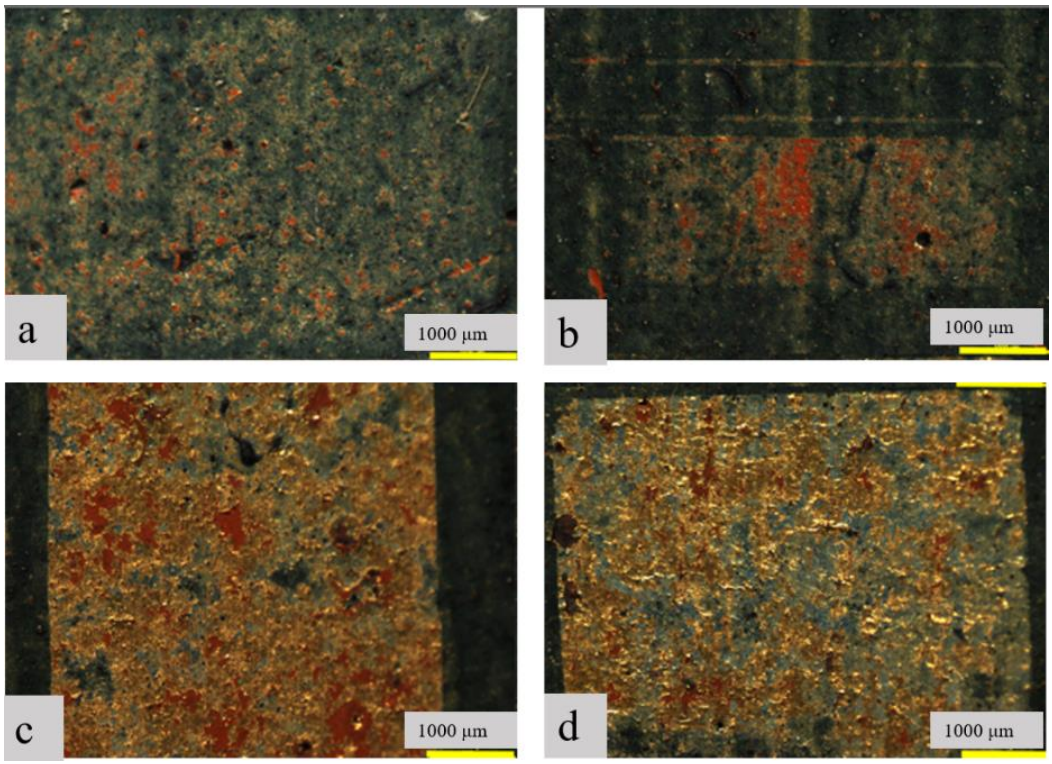
Tab. II-69. Podsumowanie wyników prób laserowego usuwania przemalowań ze złoconych w różnych technikach próbek modelowych

		Nr próbki przypisany z **Ryc. II-46**, układ warstw				
		1 złoto płatkowe na mikstionie olejnym, przemalowanie olejne (laserunek indygo)	2 złoto płatkowe na pulmencie („na poler"), przemalowanie olejne (laserunek indygo)	3 szlagmetal na mikstionie olejnym, przemalowanie olejne (laserunek indygo)	4 złoto płatkowe na mikstionie olejnym, przemalowanie (srebrna farba)	5 szlagmetal na mikstionie olejnym, przemalowanie (srebrna farba)
Typ lasera	Ns KrF 248 nm (ekscymerowy)	0,2 J/cm^2; 3 p. (**Ryc. *II*-47**-a);	Brak zadawalającego wyniku	0,6 J/cm^2, 5 p. (**Ryc. II-54**-a)	Brak zadawalającego wyniku	0,6 J/cm^2, 18 p. (**Ryc. II-56**-a)
	Fs KrF 248 nm (ekscymerowy)	0,26 J/cm^2; 5 p. (**Ryc. *II*-47**-b)	0,1 J/cm^2; 7-20 p. (**Ryc. II-51**-a)	0,25 J/cm^2, 20 p. (niedoczyszczony)	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku
	QS Nd:YAG 1064 nm	0,3 J/cm^2; 3-5 p (**Ryc. *II*-47**-c); 0,4 J/cm^2; 3 p (**Ryc. *II*-47**-d)	0,3 J/cm^2; 3p. (**Ryc. II-51**-b)	0,4 J/cm^2, 10 p. (**Ryc. II-54**-b)	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku
	QS Nd:YAG 355 nm	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku	0,25 J/cm^2, 2-3 p (**Ryc. II-54**-c)	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku
	Dual wavelength	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku	0,3 J/cm^2 (IR), 0,1 J/cm^2 (UV), 1-2 p. (**Ryc. II-54**-d)	Nie testowano	Nie testowano
	LQS Nd:YAG 1064 nm	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku	3,1 J/cm^2, 5-10 p.	1,4 J/cm^2, 8-10 p (**Ryc. *II*-48**-a)	1,4 J/cm^2, 8-10 p (**Ryc. II-56**-b)

	Laser włóknowy 1064 nm	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku	0,7 J/cm^2, 10 przejazdów (**Ryc. II-54**-e)	Brak zadawalającego wyniku	Brak zadawalającego wyniku

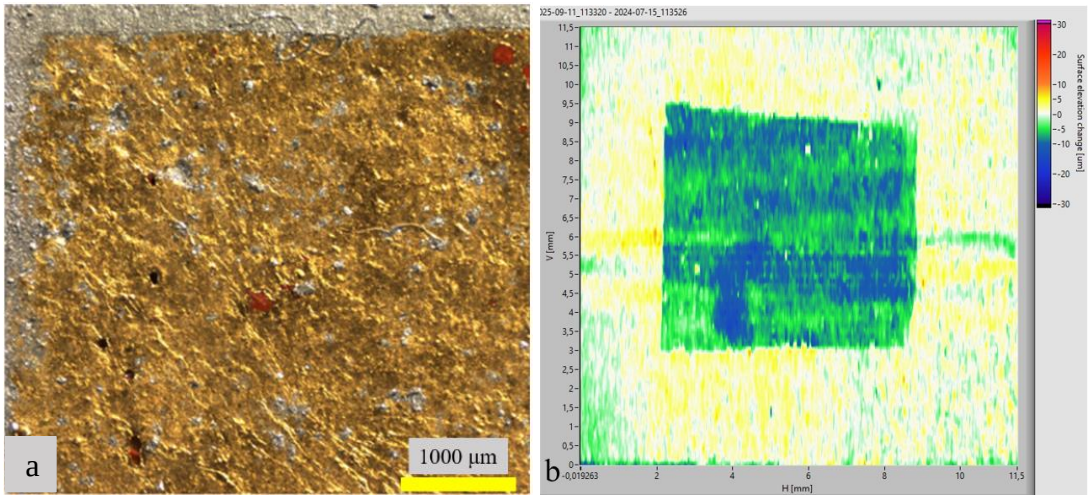
II.3.3.1.2.1. Oczyszczanie złota płatkowego („mat") położonego na mikstionie olejnym

Usuwanie laserunku olejnego indygo metodą laserową z olejnego złocenia nie przyniosło w pełni satysfakcjonujących rezultatów. Spośród wszystkich systemów laserowych wytypowano trzy – nanosekundowy i femtosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm oraz Q-switch Nd:YAG 1064 nm. Dla nanosekudowego lasera ekscymerowego wystarczająca do usunięcia przemalowania była fluencja 0,2 J/cm^2 i trzykrotne powtórzenie impulsu (**Ryc. II-47**-a). Efekt końcowy sprawia wrażenie niedoczyszczenia, ale nie należy zwiększać fluencji, ponieważ różnica pomiędzy progiem zniszczeń a progiem ablacji jest bardzo niewielka. W przypadku femtosekundowego wariantu lasera ekscymerowego skuteczność usuwania laserunku olejnego jest dość podobna. Miejscami złoto jest oczyszczone bardziej równomiernie, ale zależy to prawdopodobnie od grubości warstwy malarskiej, a ta jest zróżnicowana (**Ryc. II-47**). Na niekorzyść lasera KrF 248 nm o krótszych impulsach przemawia również fakt, że w miejscach, gdzie złoto płatkowe prawdopodobniej gorzej przylega do mikstionu przy parametrach lasera usuwających przemalowania dochodzi również do zniszczeń złoceń. Wyniki dla lasera operującego w bliskiej podczerwieni nie okazały się diametralnie różne od tych dla lasera ekscymerowego. Użycie lasera Q-switch Nd:YAG 1064 nm podobnie jak lasera działającego w obszarze ultrafioletu także spowodowało uszkodzenia oraz pozostawienie na powierzchni resztek farby. Prawdopodobnie miejsca, w których wykonano próby nie miały jednakowej adhezji płatka złota do mikstionu oraz jednolitej grubości przemalowania. Z tego powodu gorzej wypadła próba o fluencji 0,3 J/cm^2 (3-5 impulsów, **Ryc. II-47**) niż 0,4 J/cm^2 (3 impulsy, **Ryc. II-47**).



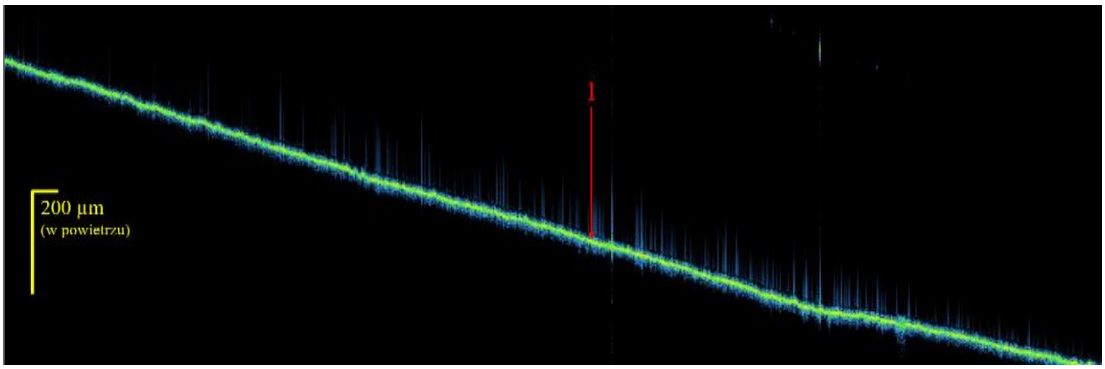
Ryc.* II-*47. *Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny: a – nanosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.2 J/cm^2, 3 impulsy; b – femtosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.26 J/cm^2, 5 impulsów; c - Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm^2, 3-5 impulsów; d - Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.4 J/cm^2, 3 impulsy. Fot. A. Faron*

Drugi rodzaj przemalowania, jakim była srebrna farba metaliczna, z punktu widzenia ablacji laserowej był trudniejszym przypadkiem. Syntetyczne spoiwo z latami stało się twardsze i dobrze usieciowane, dodatkowo warstwa ta była grubsza od olejnej warstwy laserunkowej w kolorze indyga. Jaśniejsza barwa srebrnej farby i metaliczny połysk również zmniejszały absorbcję promieniowania laserowego. W efekcie tylko w przypadku jednego z biorących w eksperymencie laserów osiągnięto dobry rezultat. Najskuteczniejszy okazał się być laser LQS Nd:YAG 1064 nm. Zastosowano fluencję wyższą niż w innych systemach, ale ze względu na inne parametry wiązki (laser LQS ma możliwość wysyłania dłuższych impulsów niż QS, do ok. 100 ns) niemożliwe jest takie porównanie pomiędzy różnymi technologiami. Bardzo dobre efekty osiągnięto stosując fluencję 1,4 J/cm^2, w każdym miejscu powtarzając impuls 8 do 10 razy.

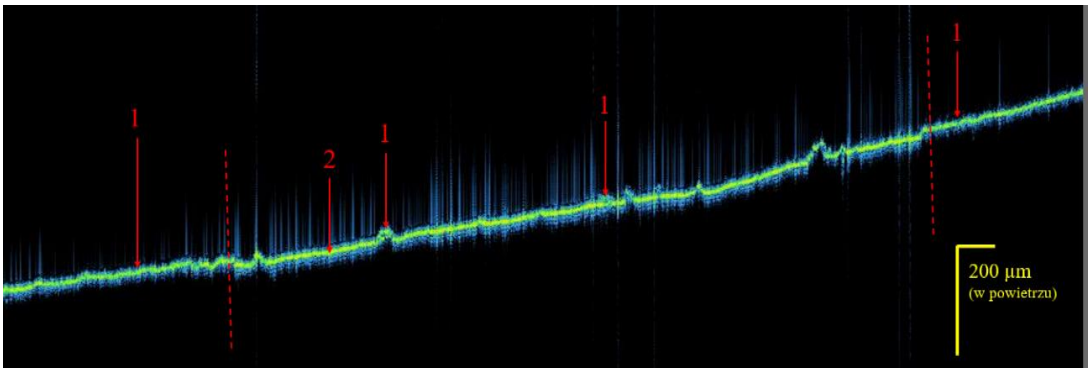


Ryc.* II-*48. *a – obraz mikroskopowy (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania ze srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny: LQS Nd:YAG 1064 nm, F=1.4 J/cm^2, 8-10 impulsów. Fot. A. Faron; b – mapa różnicowa powierzchni, wytworzona na podstawie danych z dwóch pomiarów OCT wykonanych w tym samym miejscu, przed i po oczyszczeniu; miejsce testu przedstawionego na (a). Wyk. M. Iwanicka*

Dla prób laserowego usuwania farby imitującej srebro jako metodę monitorowania zabiegu wykorzystano koherencyjną tomografię optyczną OCT. W miejscu, w którym wykonano udaną próbę usuwania nawarstwień (**Ryc. II-48**) pomiar zrealizowano także przed ablacją, rejestrując charakter powierzchni z przemalowaniem (**Ryc. II-49**). Po usunięciu srebrnej farby z warstwy złoceń pomiar OCT wykazał warstwową budowę próbki modelowej oraz potwierdził selektywność metody laserowej. Na tomogramie widoczne są również niewielkie resztki przemalowania. Warstwy znajdujące się poniżej złotego płatka nie są widoczne na tomogramie ze względu na nieprzejrzystość wierzchniej warstwy metalicznej farby (**Ryc. II-50**). Pomimo tego ograniczenia, grubość usuniętej warstwy przemalowania i równomierność procesu jej ablacji można ocenić na mapie różnicowej (**Ryc. II-48**-b). Jest to obraz *en face* wytworzony z danych OCT, na których kolorem zakodowana jest grubość materiału usuniętego w wyniku testu oczyszczania.



Ryc.* II-*49*:.** *Tomogram OCT wykonany przed usuwaniem przemalowań z srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny (**Ryc.* **II-*48 *). Widoczna równa i ciągła powierzchnia przemalowania. Opis warstw: 1 – srebrna farba (przemalowanie). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron*

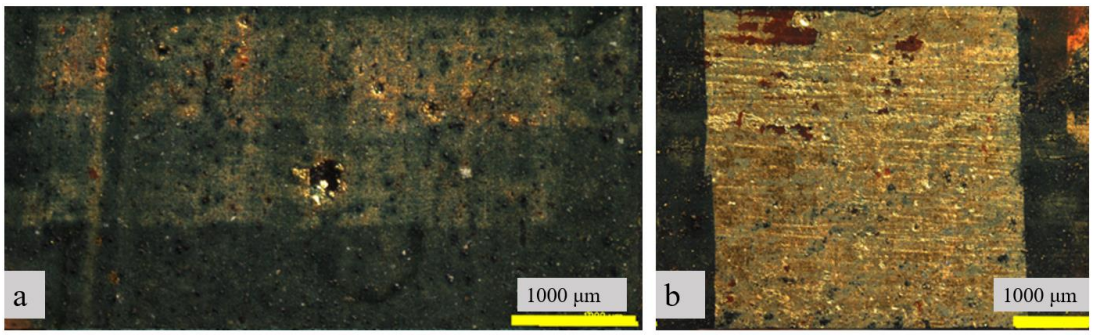


Ryc.* II-*50. *Tomogram OCT wykonany po usuwaniu przemalowań z srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny (**Ryc.* **II-*48*)**. Miejsce oczyszczane oddzielone jest uskokiem i znajduje się wyraźnie poniżej warstwy przemalowań (1). Na warstwie złoconej (2) można dostrzec resztki przemalowań (1). Niższe warstwy, takie jak mikston nie są widoczne. Opis oznaczeń: 1 – srebrna farba (przemalowanie); 2 – złoty płatek; przerywanana linia wyznacza zasięg testu oczyszczania. Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron*

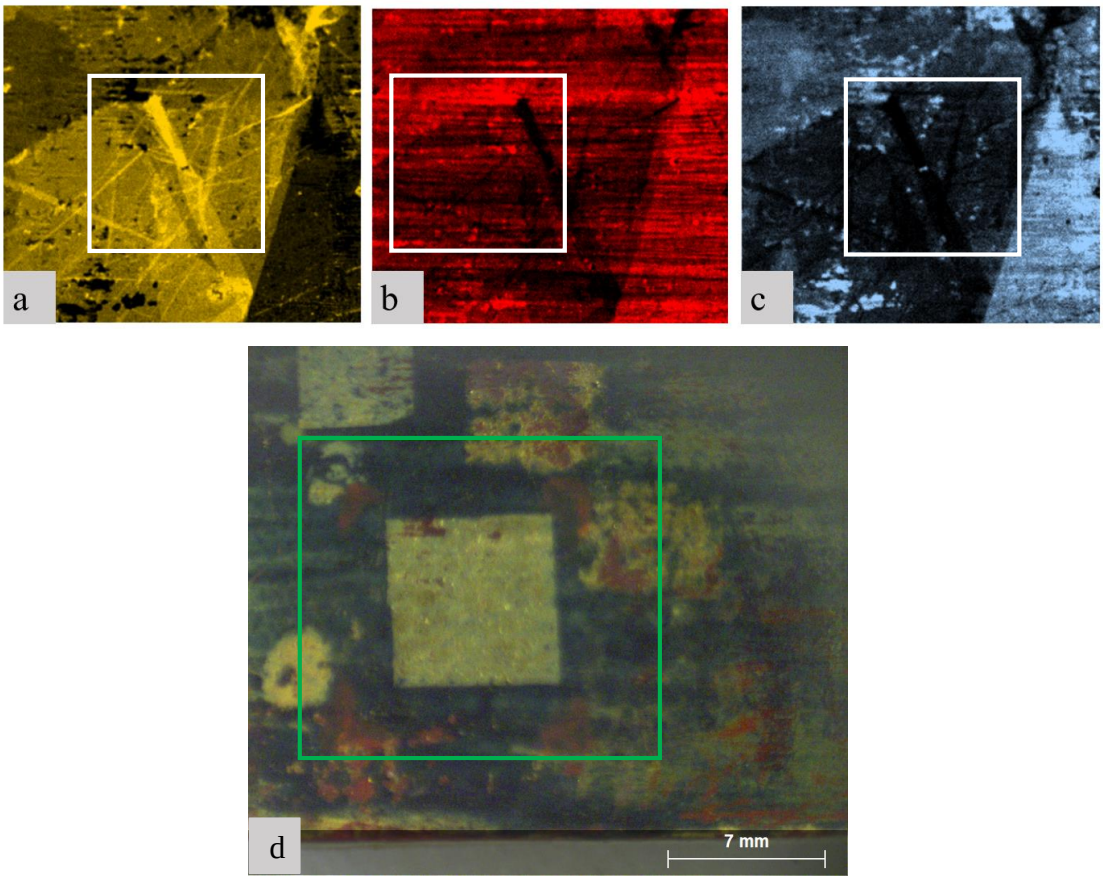
II.3.3.1.2.2. Oczyszczanie złota płatkowego („poler") położonego na pulmencie

Laserowe usuwanie laserunkowego przemalowania olejnego z polerowanego złota na pulmencie było możliwe w zasadzie tylko przy pomocy lasera Q-switch Nd:YAG 1064 nm. Jednakże jako potencjalnie rozwojowe oceniono również oczyszczanie tych samych nawarstwień z tego podłoża, ale przy pomocy femtosekundowego lasera ekscymerowego KrF 248 nm. Ta technologia posłużyła do znalezienia możliwości ścieniania warstwy przemalowania, nie powodując uszkodzeń warstwy złota. Wielokrotne powtórzenie impulsów o bardzo niskiej fluencji 0,1 J/cm^2 pozwoliło na bardzo stopniowe przeprowadzanie zabiegu (**Ryc. II-51-**a). W przypadku lasera Q-switch Nd:YAG 1064 nm cel został w pełni osiągnięty i odsłonięto warstwę złota, zachowując przy tym walory tej powierzchni tj. połysk i kolor. Efekt oczyszczania jest również bardzo jednorodny, pozostało bardzo niewiele resztek przemalowań (**Ryc. II-51**-b). Dla lasera Q-switch

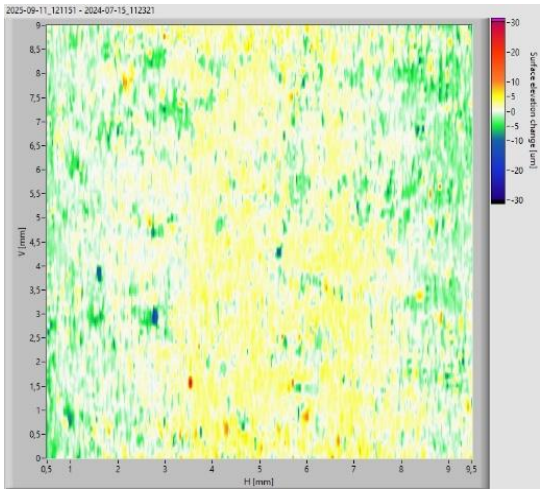
fluencja wiązki, jaką użyto do ablacji była wyższa, wynosiła 0,3 J/cm^2, ale pozwoliła na bezpieczne usuwanie warstwy w kolorze indygo już po ok. 3 impulsach. Stan warstwy złoconej zweryfikowano skanowaniem MA-XRF – można go ocenić jako bardzo dobry na podstawie mapy rozmieszczenia złota (**Ryc. II-52-**a). Resztki barwnika indygo są dostrzegalne na mapie rozmieszczenia wapnia (**Ryc. II-52-**c), chociaż wykazują one słabsze natężenie sygnału niż np. od wapnia pochodzącego z ubytków, gdzie odsłonięty jest cienki pulment leżący na zaprawie kredowo-klejowej. W tym wypadku lepszym narzędziem oceny skuteczności i precyzji usunięcia przemalowania olejnego okazało się skanowanie makro XRF w porównaniu z tomografią optyczną. Ze względu na to, że warstwa przemalowania z indygo jest cieńsza niż rozdzielczość osiowa techniki OCT (ok. 4 μm to minimalna grubość możliwej do zarejestrowania warstwy) na mapie różnicowej (**Ryc. II-53**) nie jest widoczny efekt ablacji.



Ryc. II-51. *Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze złota płatkowego na pulmencie („na poler”): a – femtosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.1 J/cm2, 7-20 impulsy; b – Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm2, 3 impulsy. Fot. A. Faron*



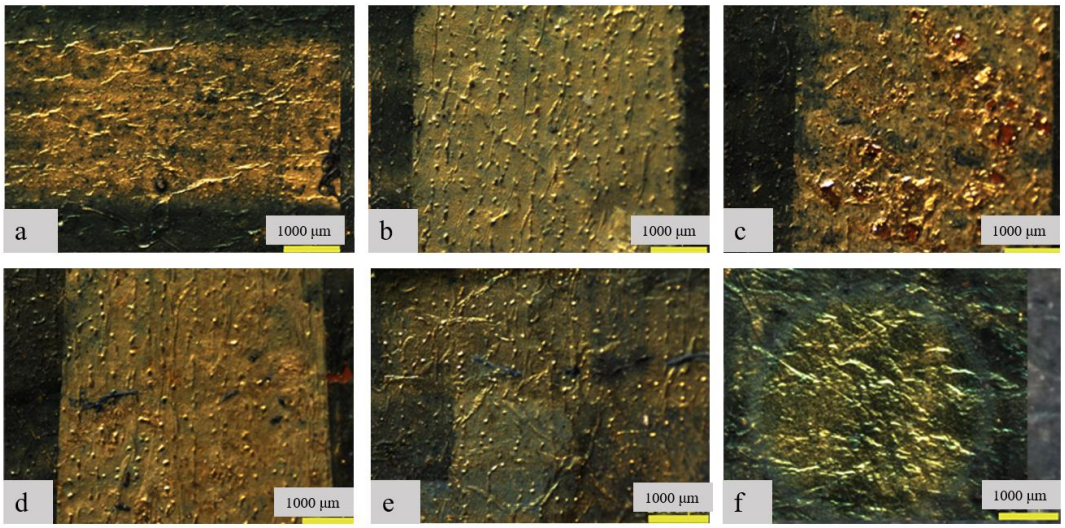
Ryc. II-52. *Mapy wynikowe makro XRF rozmieszczenia pierwiastków w miejscu po oczyszczaniu z ryc. b: a – złoto (Au); b – żelazo (Fe); c – wapń (Ca); d – obraz zarejestrowany podczas pomiaru makro XRF (M6, Bruker GmbH), zielona ramka odpowiada obszarowi widocznemu na mapach (a, b, c) na próbce, białe ramki odpowoadają obszarowi oczyszczonemu (widoczny na „d”). Wyk. M. Iwanicka*



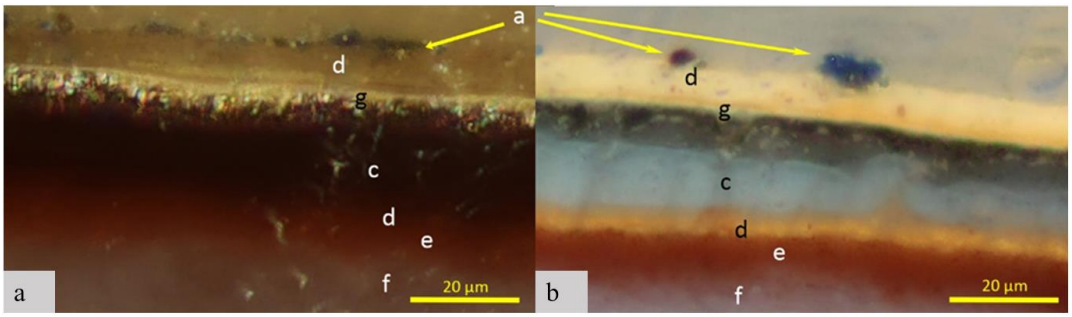
Ryc. II-53. *Mapa różnicowa przygotowana na podstawie dwóch pomiarów OCT w tym samym miejscu, przed i po oczyszczeniu:* ***Ryc. II-51****-b, Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm2, 3 impulsy. Wyk. M. Iwanicka*

II.3.3.1.2.3. Oczyszczanie szlagmetalu położonego na mikstion olejny

Wyniki dotyczące usuwania przemalowania olejnego w kolorze indygo były pozytywne dla każdego z wybranych sześciu laserów oraz także dla techniki łączącej dwie wiązki „dual wavelength" (**Tab. II-69**). Spośród laserów ekscymerowych KrF 248 nm lepszy okazał się ten o impulsach nanosekundowych, gdzie wykorzystano wiązkę o fluencji m.in. 0,6 J/cm^2 (5 impulsów) (**Ryc. II-54-**a). Efekty oczyszczania tym laserem można porównać na fotografii mikroskopowej (**Ryc. II-55-**b), pokazującej stratygrafię miejsca oczyszczanego po zastosowaniu wiązku o fluencji 0,4 J/cm^2 (10 impulsów) oraz na fotografii mikroskopowej ukazującą pełny układ warstw dla tej próbki modelowej (**Ryc. II-55-**a). Na próbce pobranej po oczyszczaniu bardzo dobrze widoczna jest nienaruszona warstwa szelaku i niewielkie resztki laserunku indygo. Świadczy to o selektywności metody. Ten sam system laserowy, ale o impulsach femtosekundowych, również pozwalał osiągnąć efekty, które nie niszczyły powierzchni po wybraniu właściwych parametrów wiązki. Jednakże najlepszy rezultat jaki osiągnięto przy fluencji 0,25 J/cm^2 (20 impulsów), pozostawiał powierzchnię niedoczyszczoną.



Ryc. II-54. *Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze szlagmetalu na mikstionie olejnym: a – nanoskeundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.6 J/cm^2, 5 impulsów; b – Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.4 J/cm^2, 10 impulsów; c - Q-Switched Nd:YAG 355 nm, F=0.25 J/cm2, 2-3 impulsów; d - Dual wavelength: (Q-Switched Nd:YAG) 355 nm& (Q-Switched Nd:YAG) 1064 nm, IR F=0.3 J/cm^2, UV F=0.1 J/cm^2, 1-2 impulsów; e - 1064 nm laser włókowy, F=0.7 J/cm^2, 10 przejazdów; f - LQ-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=3.1 J/cm^2, 5-10 impulsów. Fot. A. Faron*

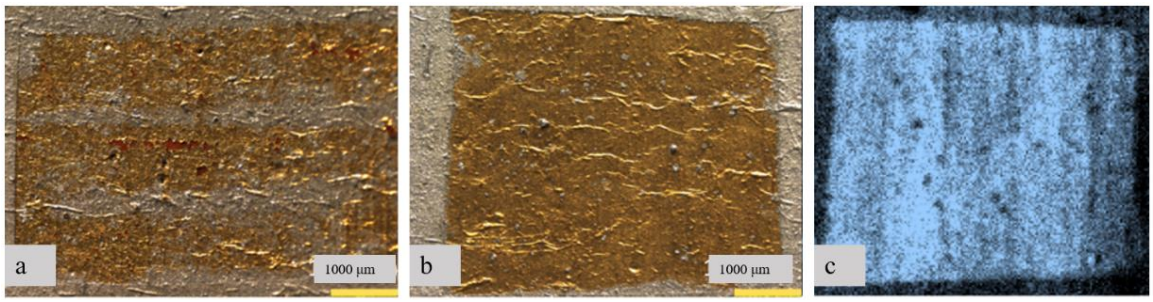


Ryc. II-55. *Przekroje stratygraficzne, fotografie mikroskopowe: a – VIS (po laserowym usuwaniu przemalowań olejnych nanosekundowym laserem ekscymerowym KrF 248 nm F=0.4 J/cm², 10 impulsów), b – UV (po laserowym usuwaniu przemalowań olejnych nanosekundowym laserem ekscymerowym KrF 248 nm F=0.4 J/cm², 10 impulsów). Opis warstw: a – pozostałości przemalowania olejnego (indygo); c – mikstion olejny; d – szelak; e – czerwona tempera (róż wenecki); f – grunt kredowo-klejowy; g – szlagmetal. Fot. A. Faron*

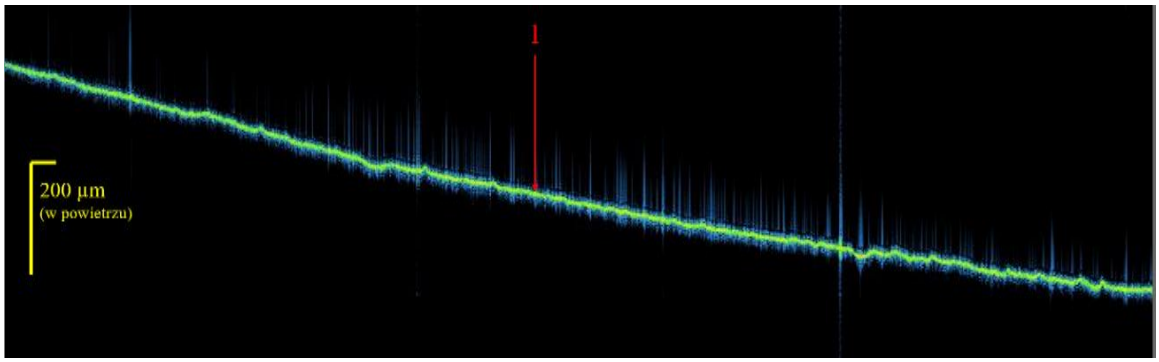
Dla lasera Q-switch Nd:YAG 1064 nm najbardziej optymalnymi parametrami wiązki była fluencja 0,4 J/cm^2 (10 impulsów). Powierzchnia po usuwaniu nawarstwień była nienaruszona, chociaż dostrzegalny był lekki woal w kolorze indygo (**Ryc. II-54**-b). Miejscami próbowano również z sukcesem fluencji 0,3 J/cm^2 (1-5 impulsów). Ta sama technologia, ale wysyłająca wiązkę z zakresu UV o długości fali 355 nm, została uznana za mniej bezpieczną dla warstwy złoceń. Fluencja 0,25 J/cm^2 (2-3 impulsy) może dawać nadzieję na stosowanie tej długości fali po dopracowaniu metody, ponieważ poza obszarami zniszczonymi (mogły być osłabione, np. odspojone) efekty usuwanie nawarstwień są dość poprawne (**Ryc. II-54**-c). Innowacyjne podejście do oczyszczania laserowego zaproponowane przez IESL-FORTH w Heraklionie z zastosowaniem połączonej wiązki Q-switch Nd:YAG 355 nm i 1064 nm przyniosło bardzo dobre efekty. Powierzchnia wygląda na równomiernie oczyszczoną, nie ma też śladów zniszczenia folii złotej (**Ryc. II-54**-d). Dla wiązki z zakresu podczerwieni (1064 nm) wybrano na drodze eksperymentalnej fluencję 0,3 J/cm^2, a dla pasma ultrafioletu (355 nm) dobrano wartość fluencji 0,1 J/cm^2. Do usunięcia nawarstwień wystarczyły 1-2 impulsy. Wariant technologii Q-switch Nd:YAG, ale o dłuższych impulsach – Long Q-switch Nd:YAG, także o długości fali 1064 nm, również był testowany w ramach tego projektu badawczego. Co prawda wykonano tylko niewielkie próby, ale pozwalają one wnioskować, że fluencja 3,1 J/cm^2 (5-10 impulsów) może być skuteczna w usuwaniu cienkich przemalowań olejnych (**Ryc. II-54**-f). Możliwości usuwania tego przemalowania zostały również porównane z laserem znajdującym się w Toruniu. Dla lasera włóknowego RedEnergy EP-Z G4 1064 nm najskuteczniejsze parametry wiązki to

fluencja 0,7 J/cm^2 i 10 przejazdów. Usunięto przemalowanie pozostawiając na wierzchu zabezpieczającą szlagmetal warstwę szelaku (**Ryc. II-54-**e).

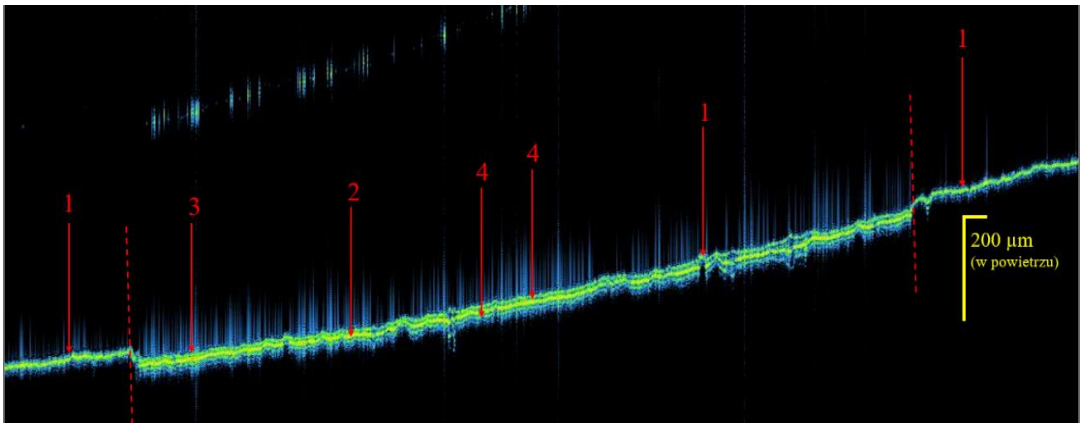
Przeprowadzone próby usuwania metalicznej, syntetycznej farby imitującej folię srebrną pozwoliły na wytypowanie dwóch najskuteczniejszych w tym zakresie systemów laserowych. Zastosowanie nanosekundowego lasera ekscymerowego KrF 248 nm przyniosło zadawalające wyniki, ale wymagają one dalszego udoskonalenia w przyszłości. Przemalowanie zostało usunięte, odsłaniając szlagmetal, który zachował swój kolor i połysk. Niewidoczne są również zniszczenia spowodowane działaniem wiązki. Jednocześnie stwierdzono wyraźną niejednorodność efektu oczyszczania. Pomiędzy obszarami skutecznie oczyszczonymi widoczne są poziome pasma z zachowanym przemalowaniem(**Ryc. II-56-**a). Nie było to działanie intencjonalne, więc ogranicza to powtarzalność i kontrolę procesu. Aby usunąć warstwę zastosowano fluencję 0,6 J/cm^2 (18 impulsów). Najlepsze rezulaty usuwania srebrnej farby ze szlagmetalu osiągnięto przeprowadzając proces ablacji laserowej laserem LQS Nd:YAG 1064 nm. Zastosowano dość wysoką fluencję 1,4 J/cm^2 (8-10 impulsów). Była ona jednak w pełni bezpieczna dla szlagmetalu (**Ryc. II-56-**b) oraz dla podłoża kredowo-klejowego, co można zaobserwować na mapie rozmieszczenia wapnia (**Ryc. II-56**-c).



Ryc. II-56. *Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) (a,b) – testy usuwania przemalowania ze srebrnej farby ze szlagmetalu na mikstionie olejnym: a – nanosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.6 J/cm^2, 18 impulsów; b – LQS Nd:YAG 1064 nm, F=1.4 J/cm^2, 8-10 impulsów; c – mapa rozmieszczenia wapnia wykonana w miejscu testu laserem LQS Nd:YAG 1064 nm (b) (MA-XRF). Fot. A. Faron (a, b), wyk. M. Iwanicka (c)*



Ryc. II-57. *Tomogram OCT wykonany przed usuwaniem przemalowań z srebrnej farby ze szlagmetalu położonego na mikstion olejny (***Ryc. II-56-b** *). Widoczna równa i ciągła powierzchnia przemalowania. Opis warstw: 1 – srebrna farba (przemalowanie). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron*



Ryc. II-58. *Tomogram OCT wykonany po usuwaniu przemalowań z srebrnej farby ze szlagmetalu położonego na mikstion olejny (***Ryc. II-56-b***). Miejsce oczyszczane oddzielone jest uskokiem i znajduje się wyraźnie poniżej warstwy przemalowań (2). Na warstwie złoconej (3) można dostrzec resztki przemalowań (2). Opis oznaczeń: 1 – srebrna farba (przemalowanie); 2 – szlagmetal; 3 – szelak; 4 – mikstion olejny (słabo widoczny). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron*

Tak jak w przypadku usuwania srebrnej farby ze złota położonego na mikstion olejny wykorzystano jako metodę monitorowania koherencyjną tomografię optyczną (OCT). Wyniki widoczne na tomogramie ukazującym miejsce testowane przed i po usuwaniu nawarstwień (**Ryc. II-57**, **Ryc. II-58**) potwierdzają selektywny charakter zabiegu – znajdująca się tuż pod warstwą srebrnego przemalowania warstwa szelaku zachowała swoją grubość i ciągłąść. Widoczne są również resztki przemalowania na szlagmetalu pokrytym szelakiem. Mikstion olejny pod folią mosiężną i warstwy leżące pod nim nie jest widoczny z powodu ograniczenia możliwości penetracji promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni przez płatek metalu.

II.3.3.1.3. Wnioski

Przeprowadzony eksperyment na próbkach złoconych dotyka bardzo ważnego tematu w praktyce konserwatorskiej. Elementy oryginalnie złocone, przykryte warstwami wtórnymi w wyniku doraźnych napraw lub niefachowych prac konserwatorskich są szczególnie podatne na zniszczenia podczas zabiegu oczyszczania. Mechaniczne lub chemiczne usuwanie nawarstwień niesie ze sobą ryzyko uszkodzenia oryginalnego płatka metalu. Dlatego metoda laserowa, która wyróżnia się m.in. bezkontaktowością, jest szansą na rozwinięcie metodyki konserwatorskiej w tym zakresie. Naturalnie starzone próbki modelowe wykonane w kilku tradycyjnych technikach pozłotniczych i pokryte często spotykanymi rodzajami warstw wtórnych, trafnie odzwierciedlają problemy zaczerpnięte z codziennej praktyki konserwatorskiej.

W opisanym w tym podrozdziale eksperymencie najbezpieczniejsze okazało się być oczyszczanie laserowe położonego na mikstion olejny szlagmetalu z laserunku z farby olejnej w kolorze indygo. Udało się to osiągnąć przy pomocy wszystkich siedmiu testowanych wariantów oczyszczania laserowego – zarówno działających w spektrum UV, bliskiej podczerwieni, jak i metod łączących obydwa zakresy. Przemalowanie kryjące z tego samego podłoża udało się usunąć już tylko przy pomocy dwóch systemów, z czego tylko test wykonany laserem LQS Nd:YAG 1064 nm naprawdę spełnił wymagania konserwatorskie. Natomiast usuwanie laserunku w kolorze indygo ze złocenia olejnego płatkiem prawdziwego złota nie zostało ocenione jako zadawalające. Zapoczątkowane w niniejszym eksperymencie badania wymagają dalszego dopracowania. Jednakże można dobrze ocenić usuwanie farby srebrnej z tego podłoża laserem LQS Nd:YAG 1064 NM. Oba udane testy tego rodzaju (na złoceniu olejnym oraz na szlagmetalu na mikstionie olejnym) zostały wykonane z zastosowaniem tych samych parametrów, co pozawala uznać go za skuteczny dla takiej konfiguracji materiałów. Wrażliwe na wilgoć i tarcie złoto na pulmencie zostało oczyszczone w stopniu bardzo zadowalającym laserem QS Nd:YAG 1064 nm.

Metody monitorowania zastosowane w projekcie LASART dają informacje o stratygrafii, jak i składzie pierwiastkowym oczyszczanych warstw. Zarówno OCT, jak i MA-XRF już od dawna stosowane są do monitorowania zabiegów konserwatorskich obiektów ruchomych. Obydwie metody zapewniają innego rodzaju informacje, wzajemnie się uzupełniając; dzieje się tak również w przypadku ich użycia do kontroli ablacji laserowej. W przypadku OCT ograniczenie zastosowania do monitorowania

zabiegów usuwania niechcianych warstw polega na tym, że wierzchnie warstwy obiektu muszą być przejrzyste dla promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni. Co więcej, jeśli warstwy te są cieńsze niż ok. 5 μm (co stanowi dwukrotność rozdzielczości osiowej urządzenia, nie jest możliwe wykrycie zmian w ich grubości. W takich sytuacjach OCT można użyć wyłącznie jako techniki profilometrycznej (obrazującej zmiany topografii powierzchni w wyniku oczyszczania). Z kolei ograniczeniem techniki MA-XRF jest rozdzielczość poprzeczna – najmniejszy dostępny rozmiar plamki to ok. 50 μm, więc detale powierzchni mniejsze od tej wartości nie będą widoczne na mapach rozkładu pierwiastków. W praktyce, w obiektach konserwowanych *in situ* i niedemontowalnych, do monitorowania oczyszczania zastosować można samo pobieranie próbek przekrojów stratygraficznych z tego samego miejsca przed i po laserowym usuwaniu nawarstwień, w celu oceny skuteczności usuwania warstw wtórnych i wpływu promieniowania na oryginalne warstwy.

II.3.3.2. Próby oczyszczania laserowego złoconej ramy portretu trumiennego z Krobii (woj. wielkopolskie)

II.3.3.2.1. Opis i cel

Przedmiotem prób był XVII – wieczny portret trumienny pochodzący z kościoła św. Mikołaja w Krobii w województwie Wielkopolskim. Portret jest częścią grupy obiektów, do której należą również cztery tablice z herbami oraz tablica z inskrypcjami. Przedstawieniem głównym jest portret trumienny Andrzeja Pudliszkowskiego, a tondo z inskrypcją datuje obiekt na 1654 r. Podjęto próbę porównania oczyszczania laserowego metalowej ramy do portretu Andrzeja Pudliszkowskiego z oczyszczaniem chemicznym[19].

[19] Eksperyment we współpracy z mgr. Adamem Kaźmierczakiem z Katedry Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych WSP UMK, który wykonał konserwację zespołu portretów trumiennych z kościoła pw. św. Mikołaja w Krobii (woj. wielkopolskie).



Ryc. II-59. *Portret trumienny Andrzeja Pudliszkowskiego wraz z herbami i tablicą inskrypcyjną z 1654 r. Fot. A. Kaźmierczak*

II.3.3.2.2. Metodologia

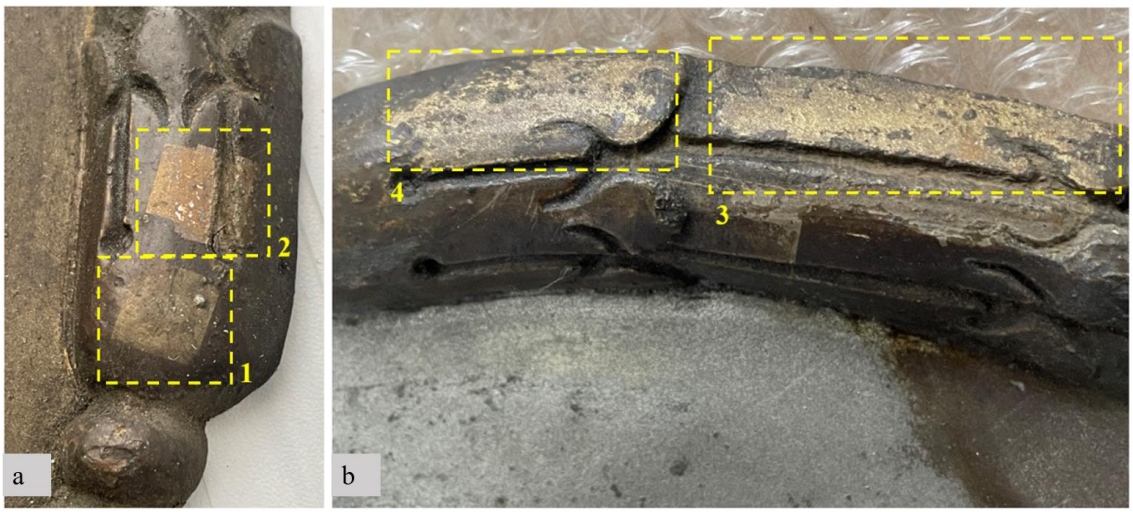
Rama, tak jak i podobrazie, wykonana została ze stopu cynowo-ołowiowego[20]. Pociemniała rama prezentowała zły stan zachowania będąc mocno pociemniałą, co utrudniało ocenę jej techniki wykonania. Ze względu na to, że pod warstwą pociemniałych lakierów znajdowała się jedna warstwa, której prawdopodobnym procent zachowania był większy i warty odsłonięcia, na tym etapie zdecydowano tylko o zdjęciu ciemnej warstwy wierzchniej. Prawdopodobnie najstarsze zachowanie złocenie wykonano złotym płatkiem na wytrawie olejnej. Oczyszczanie mechaniczne wykonano przy pomocy waty nasączonej acetonem, przecierając nią powierzchnię. Natomiast próby laserowego usuwania nawarstwień wykonano laserem włóknowym RedEnergy EP-Z G4 1064 nm. Przetestowano trzy zestawy parametrów, z których wyłoniono jeden, który umożliwił osiągnięcie rezultatu konkurencyjnego dla klasycznych sposobów pracy.

[20] Przed rozpoczęciem prób oczyszczania wykonano badania przenośnym systemem XRF.

II.3.3.2.3. Wyniki

Tab. II-70. Parametry wiązki laserowej wykorzystane do testów usuwania nawarstwień z metalowej ramy. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw dający najlepsze rezultaty.

Częstotliwość [kHz]	**waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**inne**	**nr testu**
150	22	40	1,43	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 30-32 ns Energia impulsu: 0,23 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 2x	1
100	18	40	1,09	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4 x	2
300	27	50	1,31	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 13-16 ns Energia impulsu: 0,1 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 4 x	3



Ryc. II-60. *Portret trumienny Andrzeja Pudliszkowskiego, detal, zbliżenie na ramę podczas prób oczyszania:a – miejsce przeprowadzenia testów oczyszczania laserowego 1 i 2 (***Tab. II-70***); b – miejsce przeprowadzenia testu oczyszczania laserowego nr 3 (***Tab. II-70***) oraz próby rozpuczalnikowej oznaczonej jako nr 4 (aceton). Fot. A. Faron*

Na samym początku wykonano test oczyszczania chemicznego, który miał wyznaczać zakres stopnia oczyszczenia, w jakim należy się poruszać w tym eksperymencie, chociaż rezultat tej próby był niejednorodny. Następnie przetestowano trzy zestawy parametrów

lasera, z których wyłoniono jeden (**Tab. II-70**). Stan zachowania odsłoniętej warstwy złotej nie był wszędzie taki sam. Próby powtórzono na niewielkiej powierzchni w kilku miejscach (**Ryc. II-60**-a,b). Dlatego, ze względu na trafnie wykonaną próbę, efekt jaki uzyskano w teście laserowym nr 3 wydaje się być takim do jakiego należałoby dążyć (**Ryc. II-60**-b).

II.3.3.2.4. Wnioski

Oczyszczanie chemiczne pozwoliło na usunięcie części nawarstwień, jednak jego skuteczność była ograniczona i nierównomierna. W trakcie zabiegów zaobserwowano trudności w precyzyjnym kontrolowaniu działania preparatów chemicznych, co w niektórych obszarach prowadziło do niedostatecznego oczyszczenia, a w innych do ryzyka nadmiernej ingerencji w warstwę złocenia. Zastosowanie lasera włóknowego okazało się metodą bardziej skuteczną i selektywną. Umożliwiło ono precyzyjne usuwanie nawarstwień przy jednoczesnym zachowaniu warstwy złocenia. Efekt oczyszczania był wyraźnie bardziej jednorodny na powierzchni ramy, a stopień uszkodzenia materiału oryginalnego mniejszy niż w przypadku metody chemicznej. Dodatkową zaletą metody laserowej była możliwość bieżącej kontroli procesu oraz ograniczenie stosowania substancji chemicznych.

II.3.3.3. Oczyszczanie laserowe elementów złoconej snycerki z cerkwi w Nowoberezowie

II.3.3.3.1. Opis i cel

Celem tego zadania było przeprowadzenie prób, a następnie oczyszczenie laserowe złoconego elementu drewnianego (ok. XVII w.) pochodzącego z cerkwi pw. św. Jana Teologa w Nowoberezowie (woj. podlaskie). Jest to fragment większej dekoracji snycerskiej, jednak jego dokładna przynależność do konkretnego elementu wyposażenia cerkwi jest nieznana (**Ryc. II-61**). Przez lata był przechowywany na strychu w budynku tejże świątynii. Nigdy nie był poddany zabiegom konserwatorskim, ani doraźnym renowacjom. Warstwami, jakie należało usunąć była gruba warstwa brudu i kurzu, zanieczyszczeń organicznych, oraz popękana i pociemniała warstwa (cienka wartwa kleju lub lakieru). Obiekt jest zbudowany typowo: forma rzeźbiarska drewniana, lipowa,

pokryta białą zaprawą kredowo-klejową, na której nałożono kilka warstw czerwonego pulmentu. Na warstwie pulmetu położono złoto płatkowe i pozłocono go bardzo dokładnie. Miejscami złocenia są pokryte rodzajem laserunku o odcieniach od żółtego do jasnoróżowego, który uległ degradacji. Obiekt jest dwustronny i pełnoplastyczny, wykończony w celu eksponowania go z dwóch stron.

II.3.3.3.2. Metodologia

Próby oczyszczania laserowego wykonano na niewielkim obszarze. Do pracy wykorzystano laser włóknowy redEnergy EP-Z G4 1064 nm. Adekwatnie do rodzaju zabrudzeń, czyli kurzu i brudu, zdecydowano się na dobór parametrów o względnie jak najniższej energii impulsu. Jednakże takie fragmenty jak zdegradowana warstwa laserunku/ pociemniałego lakieru na złocie lub mocno zabrudzone drewno zdecydowano się usuwać w inny sposób. Proces doboru zestawu parametrów i oczyszczania dokumentowano na bieżąco. Po dobraniu zestawu parametrów do każdego z zabrudzeń pracowano w taki sposób, że głowica zamontowana na statywie była nieruchoma, natomiast obiekt trzymany był w ręce i obracany w odpowiedniej odległości, aby przestrzenna forma rzeźbiarska została oczyszczona równomiernie (**Ryc. II-62**).



Ryc. II-61. *Złocony element snycerski pochodzący z cerkwii w Nowoberezowie, przed oczyszczaniem laserowym. Fot. A. Faron*

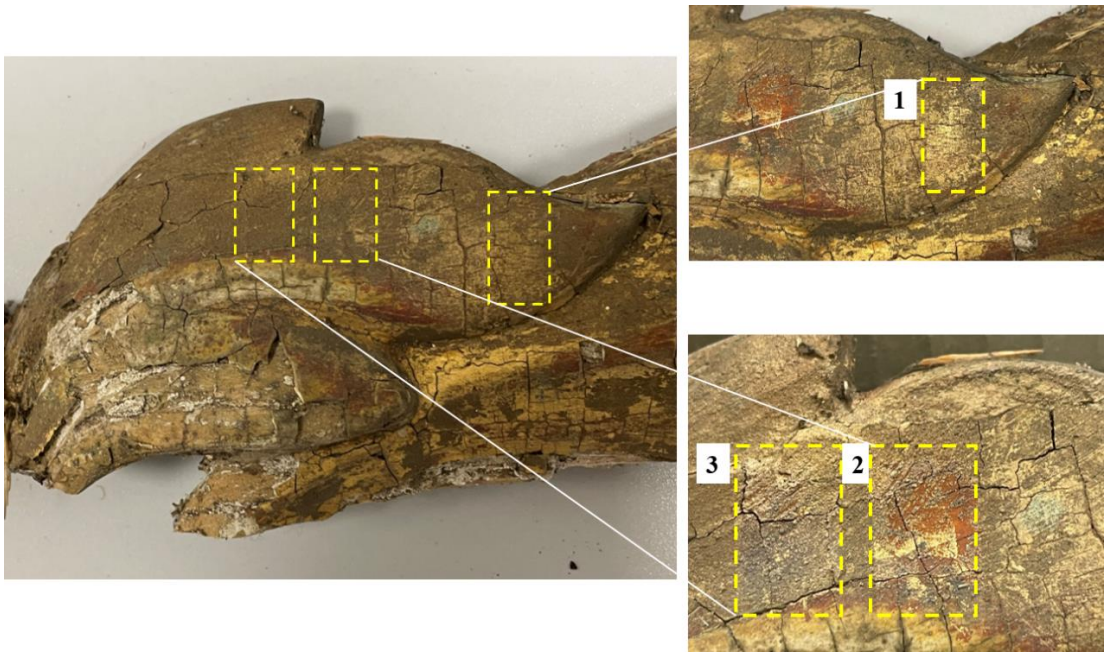


Ryc. II-62. *Złocony element snycerski pochodzący z cerkwii w Nowoberezowie, po oczyszczaniu laserowym. Fot. A. Faron*

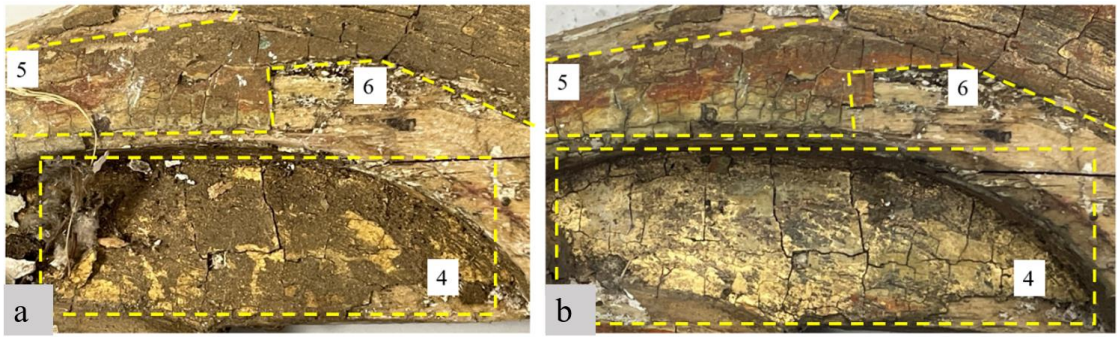
II.3.3.3.3. Wyniki

Tab. II-71. Zestawy parametrów lasera użyte podczas prób i oczyszczania elementu z Nowoberezowa. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw dający najlepsze rezultaty.

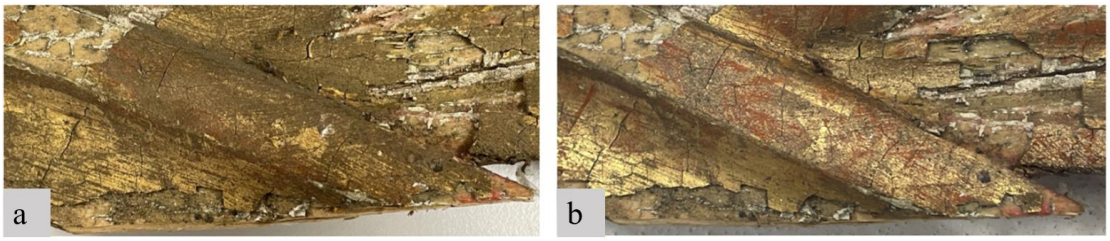
Częstotliwość [kHz]	waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	inne	nr testu
90	16	30	0,684	Prędkość: 12 000mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 43-62 ns Energia impulsu: 0,37 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	1
90	18	40	0,918	Prędkość: 12 000mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	2
50	18	35	0,752	Prędkość: 5000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 46-53 ns Energia impulsu: 0,32 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	3
50	8	30	0,72	Prędkość:10 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 34-122 ns Energia impulsu: 0,57 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	4
50	20	58	0,593	Prędkość:13 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 40-43 ns Energia impulsu: 0,28 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	5
50	2	40	1,38	Prędkość:13 000 mm/s Odstęp: 0,06 mm Czas trwania impulsu: 30-217 ns Energia impulsu: 0,78 mJ Odległość od soczewki: 35 cm;	6



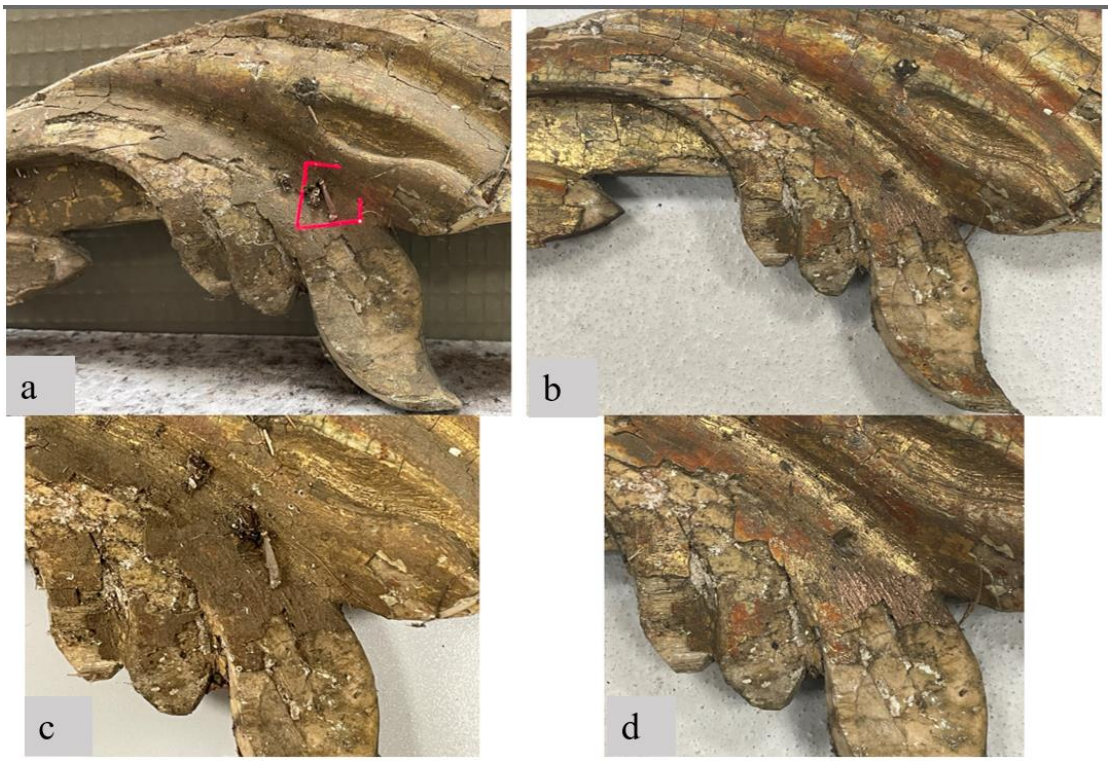
Ryc. II-63. *Próby oczyszczania laserowego na fragmencie złoconego elementu z Nowoberezowa. Po lewej stronie wiodczny jest fragment z przed rozpoczęcia prac, po prawej widoczne są zbliżenia na fragmenty po próbach oczyszczania laserowego, numeracja zgodna z* **Tab. II-71**. *Fot. A. Faron*



Ryc. II-64. *Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment z przed rozpoczęcia prac, b – zbliżenia na fragmenty, gdzie zastosowano każdy z trzech zestawów parametrów, numeracja zgodna z* **Tab. II-71**. *Fot. A. Faron*



Ryc. II-65. *Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment z przed rozpoczęcia prac; b – po wykonanym laserowym usuwaniu nawarstwień. W obszarze zastosowano zestaw nr 5 z* **Tab. II-71**. *Fot. A. Faron*



Ryc. II-66. *Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment sprzed rozpoczęcia prac (czerwony znacznik to celownik lasera); b – po wykonanym laserowym usuwaniu nawarstwień; c – detal z fragmentu ze zdjęcia „a"; d – detal z fragmentu ze zdjęcia „b". W obszarze zastosowano zestaw nr 5 (na złoceniach) oraz nr 6 (na drewnie) z* ***Tab. II-71****. Fot. A. Faron*

Zabrudzenia pokrywały element dość równomiernie i w grubej warstwie, miejscami w większym nagromadzeniu oraz silniej związane z podłożem. Jednakże złoto płatkowe na pulmencie, do tego w dość złym stanie, to bardzo wrażliwe podłoże. Większość powierzchni wymagała lekkiego oczyszczania, przy użyciu wiązki i względnie niskiej energii impulsu oraz w ogólnym rozrachunku niskiej fluencji. Takie kryteria spełniał test nr 5, gdzie fluencja wynosiła 0,593 J/cm^2. Przy niezbyt długiej ekspozycji na promieniowanie (do skutecznego usunięcia nawarstwień) oraz bieżącej kontroli, takie ustawienia nie powodowały ryzyka zniszczeń (**Ryc. II-64**-5, **Ryc. II-65**). W miejscach, gdzie zabrudzenia tworzyły spękaną błonę (**Ryc. II-64.–**4), zastosowano miejscowo parametry o wyższej energii impulsu, niższej prędkości skanowania oraz wyższej fluencji wynoszącej 0,72 J/cm^2 (**Tab. II-71**, test nr 4). Prawdopodobnie był to pociemniały, silnie zabrudzony i zdegradowany laserunek (lub warstwa wtórna). Doczyszczanie takiego fragmentu wykonano już zestawem parametrów z testu nr 5. Z odsłoniętych fragmentów drewna nawarstwienia usuwano wiązką laserową o najwyższej energii impulsu spośród zastosowanych, oraz najwyższej fluencji 1,38 J/cm^2.

II.3.3.3.4. Wnioski

Element snycerski pokryty złotem płatkowym na pulment został oczyszczony trzema zestawami parametrów, które dobrano pod kątem rodzajów zabrudzeń. Równomiernie pokrywająca obiekt warstwa brudu nie jest jednolitej grubości i spójności oraz ma różną adhezję do podłoża, dlatego ustawienia uniwersalne dla całego procesu nie były dobrym rozwiązaniem. Złoto płatkowe jest bardzo wrażliwym materiałem, z tego powodu wiązka laserowa powinna mieć możliwie jak najniższą energię i zarazem fluencję przy zachowaniu możliwości ablacji zabrudzeń. Parametry dobrane do fragmentów, gdzie brud jest trudniejszy do usunięcia, mogą nie spełniać powyższego kryterium, więc dla bezpieczeństwa sąsiadujące, bardziej wrażliwe partie mogłyby być w tym czasie maskowane.

II.3.3.4. Podsumowanie eksperymentów na obiektach złoconych

W pierwszej części tego rozdziału opisane badania zostały ukierunkowane na rozwiązanie problemu oczyszczania obiektów złoconych. Ze względu na to, że przy pomocy lasera włóknowego RedEnergy EP-Z G4 1064 nm znalezienie odpowiedniej kombinacji ustawień początkowo nie powiodło się (poza usuwaniem laserunku w kolorze indygo) zdecydowano się przeprowadzić badania porównawcze z użyciem innych laserów w IESL-FORTH w Heraklionie. Skuteczne próby jakie tam przeprowadzono mogą przyczynić się do rozwoju wykorzystania możliwości lasera redEnergy. Lasery jakie użyto w eksperymentach w Grecji (ekscymerowy KrF 248 nm, QS Nd:YAG 355 nm, 1064 nm, LQS Nd:YAG 1064 nm) mają znacznie mniejszą ilość możliwych kombinacji ustawień niż laser redEnergy EP-Z G4 1064 nm. Jednakże doświadczenia i wiedza zdobyte w greckim ośrodku podczas realizacji tego eksperymentu mogą być inspiracją dla dalszej pracy. Usuwanie przemalowań z obiektów złoconych to bardzo częste zagadnienie w pracach konserwatorskich, ale wciąż nie kojarzone z metodą laserową ze względu na niedostateczną wiedzę na temat metodyki. Do wniosków z przeprowadzonego projektu można zaliczyć: lasery działające w obszarze bliskiej podczerwieni nadają się do oczyszczenia szlagmetalu z przemalowań w formie warstw kryjących (w tym przypadku laser LQS Nd:YAG 1064 nm) oraz laserunkowych (wszystkie przetestowane lasery, także laser włóknowy); laser ekscymerowy jest gorszym wyborem niż laser Nd:YAG 1064 nm czy laser włóknowy. Gorsze wyniki osiągnięto dla

złota prawdziwego, szczególnie w przypadku cienkich przemalowań (laserunek olejny). Wyżej wymienione lasery, za pomocą których zrealizowano te zadania z sukcesem mają duży potencjał rozwojowy, ze względu na swoją mobilność. Dodatkowo, wykazano, że jest możliwe przełożenie możliwości dotychczas opisanych technologii na parametry możliwe do ustawienia w systemie lasera włóknowego, który oferuje efektywniejsze możliwości pracy od lasera Nd:YAG.

W drugiej części rozdziału skupiono się na wdrożeniu lasera RedEnergy EP-Z G4 1064 nm wykonując próby, także realizując całościowe oczyszczanie na złoconych obiektach zabytkowych. Korzystając z doświadczenia zdobytego na próbkach modelowych oraz dotychczasowej wiedzy, wykonano udaną próbę oczyszczania metalowej, złoconej na wytrawę olejną ramy ze stopu ołowiowo-cynowego, stanowiącej obramienie XVII-wiecznego portretu trumiennego. Usunięto bardzo pociemniałe i zdegradowane warstwy lakieru i prawdopodobnie brązy. Posłużono się w tym celu wiązką o dość dużej częstotliwości powtarzania impulsu, którą równoważono wysoką prędkością skanowania (13 m/s) oraz niską energią impulsu (0.1 mJ). Praca nad obiektem wykonanym z metalu była o tyle łatwiejsza, że dawała możliwość wykorzystania wiązki o większej fluencji. Wysoka częstotliwość impulsów zwiększała miejscowo temperaturę, co w przypadku obiektu na drewnie doprowadziłoby do zniszczeń. W obiekcie metalowym, który w całości dobrze przewodzi energię, a tym samym ciepło, zagrożenie degradacji warstwy złota związane z kumulacją ciepła jest dzięki temu minimalizowane. W obiektach drewnianych ciepło kumuluje się w warstwie folii metalowej, co jest częstą przyczyną zniszczeń i znacznym utrudnieniem w pracy z użyciem metody laserowej. Drugim obiektem był złocony na pulmencie i zaprawie detal snycerski. Poza zabrudzeniami powierzchniowymi element był pokryty zdegradowaną, ciemną warstwą (klej lub cienki laserunek), którą prawdopodobnie należy uznać za wtórną (chociaż akcenty różowawe mogły być oryginalne i tych nie usuwano). Dobrano zestawy parametrów dedykowanych trzem różnym rodzajom zabrudzeń: luźno związanym z podłożem, w formie popękanej ciemnej błony na warstwie złota, powierzchniowe lub lekko wtarte w strukturę zabrudzenia drewna. W pracy nad tym obiektem starano się, aby częstotliowość pracy lasera była względnie niska jak dla tego urządzenia, czyli 50 kHz (min. możliwa 20 kHz). Niższa częstotliwość przy wysokiej prędkości skanowania wiązki zapobiegła zniszczeniom warstwy złota.

II.3.4. Oczyszczanie laserowe obiektów malarstwa

II.3.4.1. Malarstwo na płótnie

II.3.4.1.1. Oczyszczanie laserowe niestabilnej warstwy malarskiej

Na opisany w tym podrozdziale projekt badawczy[21] dotyczący laserowego oczyszczania malarstwa sztalugowego składały się dwa doświadczenia. Ich wspólnym mianownikiem było zagadanienie laserowego usuwania nawarstwień z odspajającej się warstwy malarskiej. W pierwszej części na próbce modelowej imitującej silnie spękaną i odspajającą się warstwę malarską wykonano testy oczyszczania laserowego z zabrudzeń z węgla drzewnego. Porównano oczyszczanie warstwy skonsolidowanej z analogicznym zabiegiem przeprowadzonym na warstwie nieskonsolidowanej. Wypracowano również metodykę monitorowania tego procesu przy pomocy badań barwometrycznych. W drugiej części przeprowadzono eksperyment, który polegał na próbach oczyszczania XX-wiecznego obrazu olejnego na płótnie, który prezentował podobny rodzaj zniszczeń – silnie spękaną i osypującą się warstwę malarską. Wykonano próby usuwania nawarstwień bez wcześniejszej konsolidacji, a także zastosowano te same metody diagnostyczne, które wdrożono w pierwszej części dotyczącej eksperymentu na próbce modelowej.

II.3.4.1.2. Metodologia badań – ogólna

Próby oczyszczania laserowego przeprowadzono z użyciem lasera włóknowego RedEnergy G4 EP-Z 1064 nm (prod. SPI Lasers, Wielka Brytania). Głowica lasera znajdowała się na stabilnym statywie, a obiekt oczyszczany był umieszczony na sztaludze. Badania barwometryczne wykonano przy pomocy spektrofotometru odbiciowego sferycznego o geometrii d/8 SP 64 (prod. X-Rite, Stany Zjednoczone). Pomiary prowadzono nie tylko w obszarze czyszczonym przed i po usunięciu nawarstwień, ale także wybrano na obiekcie miejsce, które spełniało funkcję

[21] Wyniki tych badań zostały opublikowane na konferencji „Future of the Past" w Centrum Badań i Konserwacji Dziedzictwa Kulturowego UMK w Toruniu, 14-15 czerwca 2023 r., podczas sesji posterowej: Faron A., Szmit-Naud E., Iwanicka M., 2022. Oczyszczanie laserowe łuszczącej lub odspajającej się warstwy malarskiej – zalety i potencjalne niebezpieczeństwa. W 2026 r. praca ta ukazała się w formie artykułu w publikacji pokonferencyjnej: Faron A., Szmit-Naud E., Iwanicka M., 2026. Oczyszczanie laserowe łuszczącej lub odspajającej się warstwy malarskiej. Zalety i potencjalne niebezpieczeństwa, Przyszłość Przeszłości – Badania i konserwacja dziedzictwa kulturowego, pod red. Wachowiak M., Jagiełło D., Sławińska-Komsta K., Wydawnictwo Naukowe UMK, s. 125-140.

niezabrudzonego wzorca najbliższego tonacji miejsca oczyszczanego. Wyniki w układzie CIE L*C*h* zestawiono w zbiorczej tabeli, a także uzyskane dane przedstawiono na wykresie, gdzie L* oznaczała jasność, C* chromatyczność, h* kąt odcienia, ΔE całkowitą zmianę barwy oraz ΔE2000 zmianę barwy widoczną dla ludzkiego oka. Do interpretacji przyjęto metodykę stosowaną w Katedrze Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu[22].

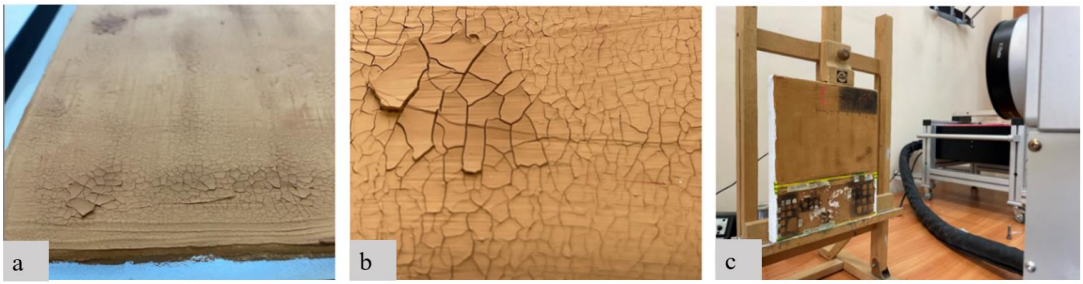
W celu poznania techniki i technologii XX-wiecznego obrazu olejnego na płótnie wykonano analizy przy pomocy wielkoformatowego skanera fluorescencji rentgenowskiej MA-XRF (prod. Bruker, Niemcy). Skład pierwiastkowy warstwy malarskiej jest istotny z punktu widzenia oczyszczania laserowego, gdyż może on narzucać pewne ograniczenia dla parametrów wiązki laserowej (patrz rozdz. I.2.5.1 i rozdz. II.2 tej pracy). W przypadku tego eksperymentu skoncentrowano się na obszarze, w którym wykonano próby usuwania nawarstwień. Proces oczyszczania dokumentowano na fotografiach makro oraz przy pomocy mikroskopu stereoskopowego z rejestracją obrazu (mikroskop Nikon SMZ745T z kamerą Deltapix CMOS).

II.3.4.1.3. Eksperyment (nr 1) na próbce modelowej - opis i cel

Badany obiekt

Próbkę modelową do eksperymentów wstępnych wykonano na fabrycznie zagruntowanym na biało w cienkiej warstwie, płótnie lnianym (prod. Talens. Holandia). Całą powierzchnię płótna pomalowano nierozcieńczoną farbą temperową (sjena naturalna, nr 161, Tempera Fine – Maimeri, Włochy). 15 minut po nałożeniu farby, próbkę umieszczono w piekarniku na 30 minut w temperaturze 150°C. W konsekwencji powierzchnia warstwy malarskiej pokryła się gęstą i zróżnicowaną siatką spękań (**Ryc. II-67**-a). Tam, gdzie spękania były rozłożone rzadziej, ale tworzyły większe łuski, występowały większe tendencje do utraty przyczepności do podłoża (**Ryc. II-67**-b). Na koniec warstwę malarską pokryto sztuczną warstwą zabrudzeń na potrzeby doświadczenia, wcierając pył z węgla drzewnego.

[22] Metodę interpretacji zmian barwy materiałów malarskich i konserwatorskich opracowała prof. dr hab. Elżbieta Szmit-Naud w ramach swojej pracy doktorskiej („Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym", Toruń 2001, mps, napisanej pod kierunkiem prof. dr. Józefa Flika, Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu). W sposób syntetyczny została również opisana w artykule: E. Szmit-Naud., Wrażenie barwy i klasyfikacja barw. Ocena Zmian barwy materiałów stosowanych w konserwacji i restauracji dzieł sztuki, „Acta Universitatis Nicolai Copernici", Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XXXIV, zeszyt 357, Toruń 2005, s. 39-63.



Ryc. II-67. *Próbka modelowa wykonana na zagruntowanym na biało podobraziu lnianym: a – widok z boku; b – zbliżenie na warstwę malarską, widoczne zróżnicowanie siatki spękań i odspojenia warstwy malarskiej; c – podczas testów oczyszczania laserowego. Fot. A. Faron*

Metodyka oczyszczania laserowego

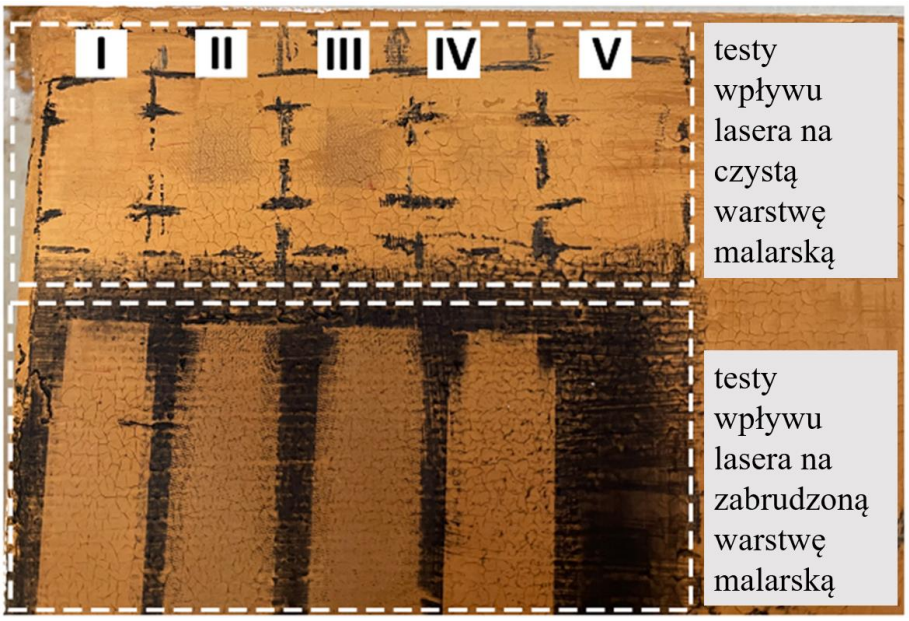
Ze względu na to, że obiekt i głowica podczas działania lasera były nieruchome (**Ryc. II-67**-c), starano się, aby efekt oczyszczania będący wynikiem skanowania wiązki w różnych kierunkach był jak najbardziej jednorodny. Wykonano testy wstępne, dzięki którym oszacowano ilość i kierunek przejazdów wiązki (poziomo, pionowo, pod kątem 45° itp.). Wytypowano pięć różnorodnych zestawów parametrów, o fluencji z przedziału 0,4-0,65 J/cm². Sprawdzono ich działanie na zabrudzonej oraz na niezabrudzonej warstwie malarskiej oraz dokonano ich oceny. Żółte pigmenty ziemne w testach wykonanych innymi systemami laserowymi, jak również w badaniach wykonanych na potrzeby tej pracy również (patrz. rozdz. II.2) zostały uznane za dość odporne na promieniowanie laserowe z zakresu podczerwieni. Na podstawie analizy wizualnej wytypowano najskuteczniejszy zestaw parametrów, biorąc pod uwagę występowanie ewentualnych zniszczeń mechanicznych podłoża oraz zmian barwy. Wykonano test docelowy na większym fragmencie z użyciem wybranego zestawu parametrów, przeprowadzając próbę oczyszczania laserowego oczyszczania skonsolidowanej (5% preparat Plexisol P550, prod. Bresciani, Włochy) i nieskonsolidowanej warstwy malarskiej. Proces monitorowano pomiarami barwometrycznymi.

II.3.4.1.3.1. Wyniki i dyskusja

Tab. II-72. Oczyszczanie próbki modelowej spękanej tempery – zestawy parametrów urządzenia redEnergy G4 EP-Z 1064 nm. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw parametrów dający najlepsze rezultaty.

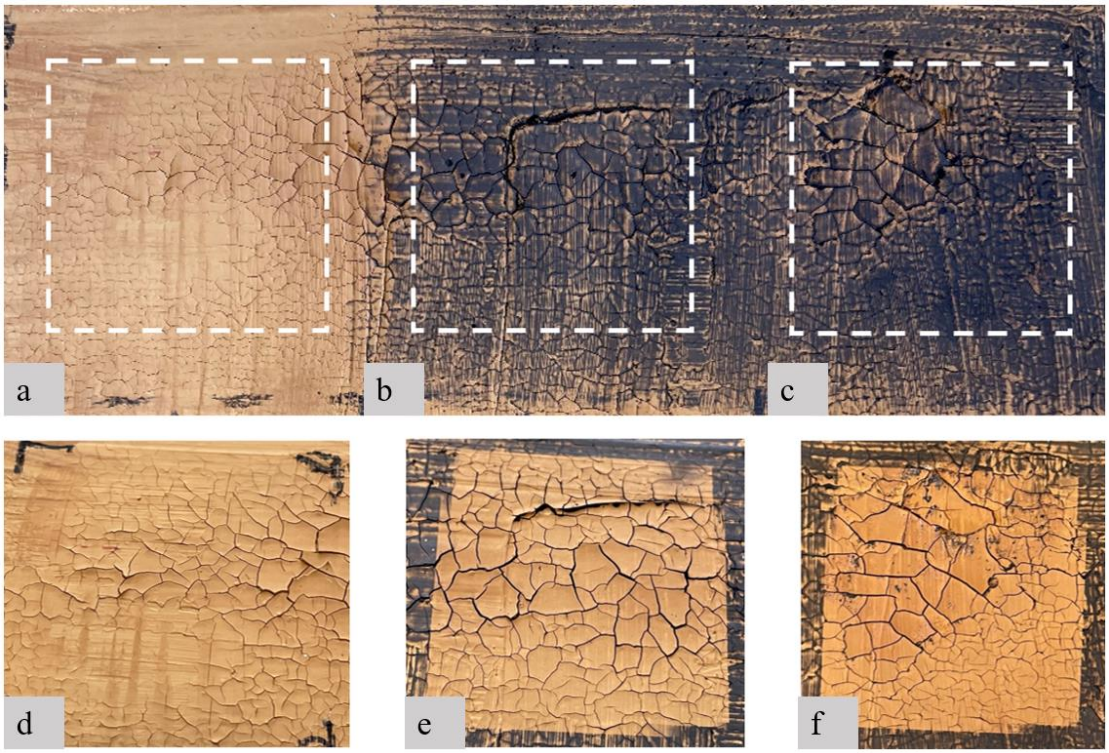
nr	Częstotliwość [kHz]	Czas trwania impulsu [ns]	Energia impulsu [mJ]	Waveform	Fluencja [J/cm^2]	Prędkość skanowania [m/s]	Ocena rezultatu
I	80	46-53	0,32	18	0,403	8,5	bardzo dobry
II	30	35-108	0,51	10	0,502	15	niedobry
III	30	37-88	0,47	12	0,561	15	niedobry
IV	500	13-16	0,1	27	0,671	15	dobry
V	1200	4-6	0,03	31	0,561	15	brak ablacji

Po wykonanych próbach pięciu zestawów parametrów (**Tab. II-72**) najgorzej oceniono wyniki testów nr II i III. Widoczne jest wyraźne poszarzenie warstwy malarskiej, które pojawiło się po naświetlaniu laserem w obydwu przypadkach. Nie jest to związane z zabrudzeniami ani gwałtowniejszym nagrzewaniem się powierzchni podczas absorbcji promieniowania przez czarny brud, ponieważ powierzchnia niezabrudzonej warstwy malarskiej zareagowała w ten sam sposób (**Ryc. II-68**). W tych dwóch zestawach zastosowano prawie najniższą dopuszczalną dla tego urządzenia częstotliwość, czyli 30 kHz (min. to 20 kHz). W próbach II-V zastosowano bardzo wysoką prędkość skanowania, która miała łagodzić działanie promieniowania laserowego na warstwę malarską, ale poza próbą IV nie było to korzystne (**Ryc. II-68**). W próbie IV zastosowano najwyższą fluencję spośród zaproponowanych, która była wynikiem bardzo krótkich impulsów (13-16 ns) oraz częstotliwości ze średniego zakresu możiwości urządzenia (500 kHz). Dalsze zwiększanie częstotliwości nie okazało się być dobrym kierunkiem, co można zaobserwować na przykładzie próby V, gdzie nie doszło w ogóle do ablacji. W tej próbie zastosowano ponadto najkrótsze możliwe dla tego urządzenia impulsy (4-6), które były przypisane fabrycznie do waveformu nr 31, oraz impulsy o najniższej energii (0,03 mJ).

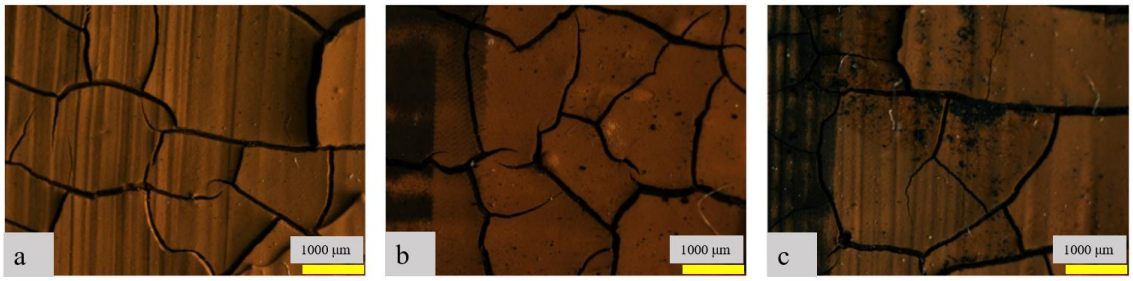


Ryc. II-68. *Próby oczyszczania laserowego temperowej, spękanej warstwy malarskiej. Sprawdzono działanie promieniowania laserowego w pięciu różnych zestawach parametrów zarówno na zabrudzoną warstwę malarską, jak i na niezabrudzoną. Fot. A. Faron*

Wytypowano zestaw I, który był najbezpieczniejszy dla warstwy malarskiej. Charakteryzował się najniższą fluencją, ale także najniższą prędkością skanowania (prawie dwukrotnie w porównaniu z zestawami II-V, patrz. **Tab. II-72**). Na próbce modelowej, wybrany zestaw przetestowano oczyszczając nim skonsolidowaną (**Ryc. II-69-**c, f) i nieskonsolidowaną (**Ryc. II-69-**b, e) warstwę malarską oraz naświetlono laserem fragment niezabrudzony (**Ryc. II-69-**a, d). Połowę przygotowanego do czyszczenia miejsca podklejono, wpuszczając pod łuski konsolidant, którym był 5% roztwór Plexisolu P550 w benzynie (white spirit D40, prod. CTS, Włochy) i pozostawiono do wyschnięcia. Następnie przy pomocy lasera oczyszczono oba fragmenty oraz wykonano dokumentację przy użyciu mikroskopu (**Ryc. II-70**).



Ryc. II-69. *Przebieg pierwszej części eksperymentu nt. oczyszczania spękanej warstwy malarskiej, testy wykonane na próbce z temperową warstwą malarską: a – nie zabrudzona, przed naświetlaniem laserem; b – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana; c – zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550; d – nie zabrudzona, po naświetlaniu laserem; e – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana, po oczyszczaniu; f - zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550, po oczyszczaniu laserowym. Fot. A. Faron*



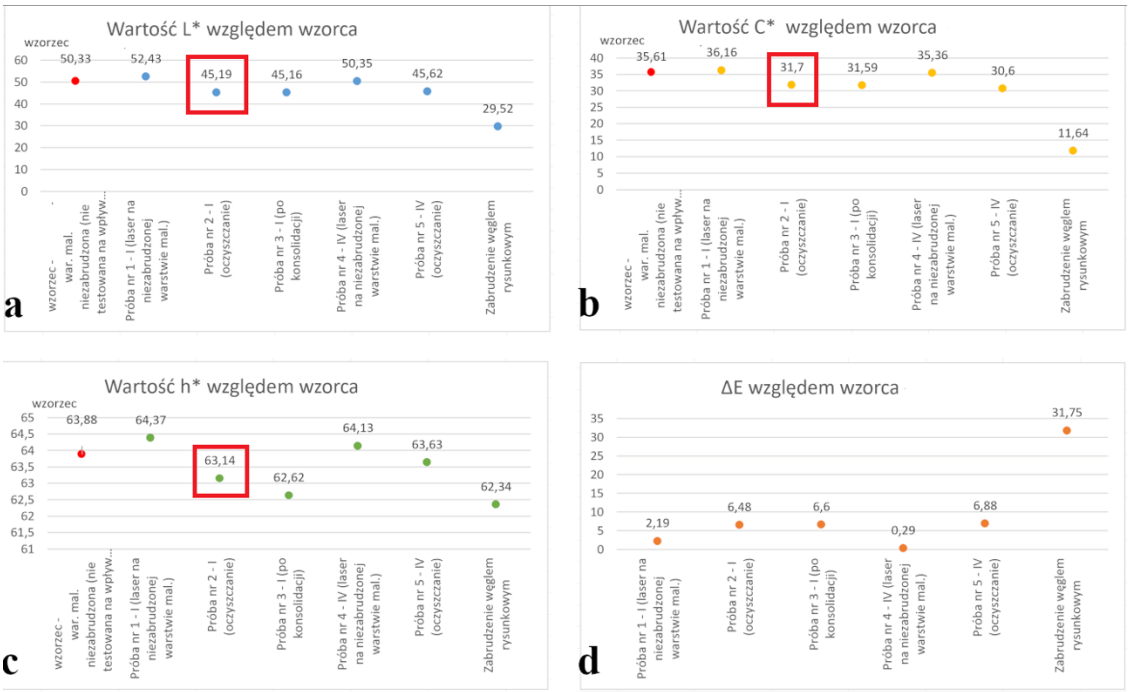
Ryc. II-70. *Przebieg pierwszej części eksprymentu nt. oczyszczania spękanej warstwy malarskiej, testy wykonane na próbce z temperową warstwą malarską, fotografia mikroskopowa (pow. obiektywu 20x): a – nie zabrudzona (**Ryc. II-69**-d), po naświetlaniu laserem; b – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana, po oczyszczaniu (**Ryc. II-69**-e); c – zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550. (**Ryc. II-69**-f). Fot. A. Faron*

W przypadku fragmentu skonsolidowanego (**Ryc. II-69**-f; **Ryc. II-70**-c) po oczyszczeniu zaobserwowano, że na krawędziach łusek brud utrwalił się, przez wklejenie go w wypływający nieznacznie przez krakelury konsolidant. Parametry wiązki laserowej były dobrane pod kątem zabrudzeń z węgla. Były one wtarte, ale jednak nie związane trwale z powierzchnią. W tym zestawieniu korzystniejsza wydaje się być próba, przed

którą nie wykonano konsolidacji (**Ryc. II-70**-c). Brud został dzięki temu usunięty równomiernie.

II.3.4.1.3.2. Metody monitorowania – pomiary barwometryczne

Wykonane analizy barwy porównano względem danych pomiarowych dla wyznaczonego na próbce modelowej niezabrudzonego miejsca wzorcowego, które było najbliższe barwie oczyszczanym miejscom (przed sztucznym zabrudzeniem). Nawet fabrycznie wymieszana farba po nałożeniu jej na płótno pędzlem i wyschnięciu wykazuje niejednorodność w barwie – stąd spektrofotometr, którego czułość na zmiany znacznie przewyższa ludzki zmysł wzorku, wskazywał różnice, chociaż nie były one widoczne okiem nieuzbrojonym. Pomiary wykonano dla miejsca naświetlanego zestawem IV (niezabrudzonego i zabrudzonego) oraz zestawem I, przy użyciu którego oczyszczono większy obszar oraz miejsce skonsolidowane. Dla obydwu zestawów parametrów zmierzono również zmianę barwy w miejscu niezabrudzonym naświetlanym laserem. Zmierzono również miejsce zabrudzone, aby porównać je względem niezabrudzonego wzorca.



Ryc. II-71. *Wyniki pomiarów spektrofotometrem: a – wartość jasności (L*); b – wartość chromatyczności (C*); c – wartość kąta odcienia (h*); d – całkowita zmiana barwy (ΔE*). Wyk. A. Faron*

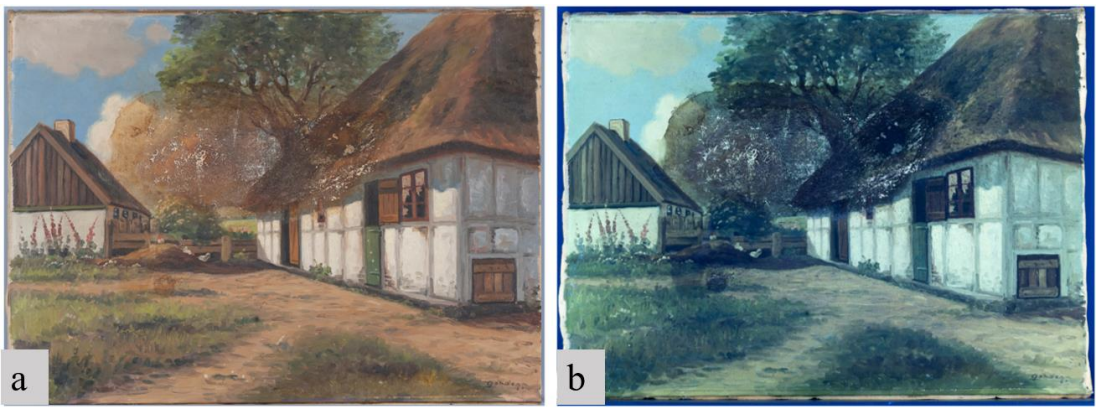
Dla warstwy niezabrudzonej naświetlanej promieniowaniem laserowym o parametrach z zestawu IV (**Tab. II-72**) wyniki wskazują mniejszą zmianę barwy niż dla zestawu I,

chociaż obydwa wyniki pomiarów można ocenić jako poprawne. Jednkaże po porównaniu rezultatów po usunięciu zabrudzeń z węgla, mniejsze zmiany według pomiarów i lepszy efekt wizualny stwierdzono dla próby nr 2 – I, co przejawia się również w ogólnym korzystniejszym wyniku ΔE. Należy zwrócić uwagę na ogólną tendencję ugrowej warstwy malarskiej naświetlanej laserem do dwóch typów reakcji: warstwa niezabrudzona po naświetlaniu laserem wyraźnie zwiększyła parametr jasności (L*) oraz nasycenia (C*), natomiast warstwa oczyszczana lekko poszarzała – spadek jasności i nasycenia. Było to również dostrzegalne w analizie wizualnej.

II.3.4.1.4. Eksperyment (nr 2) na obrazie olejnym na płótnie „Pejzaż z chałupami" (XX w.) – opis i cel

Badany obiekt

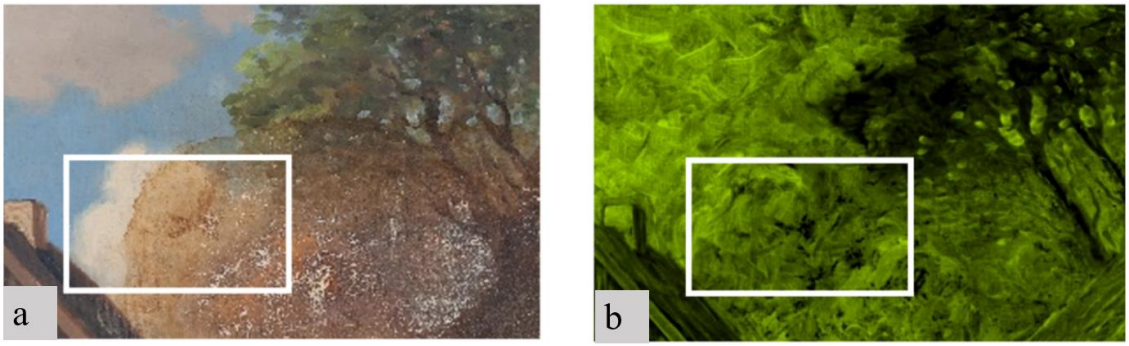
W realizacji tego eksperymentu wykorzystano obraz, który został przekazany do celów naukowych. Był to XX-wieczny obraz w technice olejnej na płótnie, o tematyce pejzażowej pt. „Pejzaż z chałupami" (**Ryc. II-72**). Lico obrazu w centrum kompozycji zostało niegdyś oblane nieznaną substancją organiczną, obecnie już od dawna zaschniętą. W celu lepszej identyfikacji pobrano próbkę zabrudzeń do analizy FTIR, ale uzyskane wyniki nie wskazują na konkretny rodzaj substancji (**Ryc. II-74**). W obrębie powstałego zachlapania występują zniszczenia w formie odspojeń i złuszczeń, które wymagały konsolidacji. Próby oczyszczania z użyciem lasera obrazu „Pejzaż z chałupami" zostały wykonane, ponieważ powstałe odspojenia nie pozwalały na usuwanie nawarstwień bez konsolidacji zabrudzonego obszaru. Chcąc uniknąć utrwalenia warstw wtórnych w obrębie zachlapania w centrum kompozycji, zdecydowano się wdrożyć metodę laserową



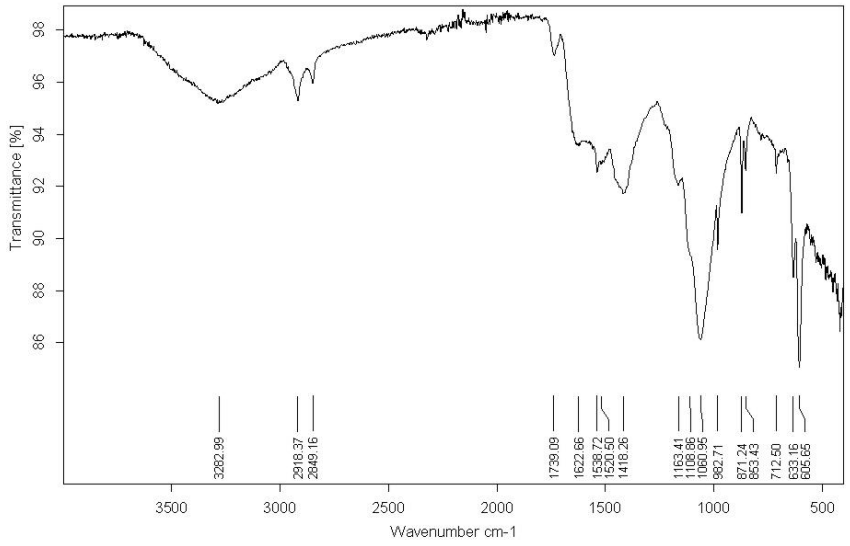
Ryc. II-72. *„Pejzaż z chałupami", olej na płótnie, XX w.: a – fotografia w świetle widzialnym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem ultrafioletowym. Fot. A. Adamski*

Metodyka oczyszczania laserowego

Obraz podczas wykonywania prób był umieszczony na nieruchomo na sztaludze, a głowica lasera zamontowana na statywie. Przed przystąpieniem do prób oczyszczania przeprowadzono wstępną analizę składu pierwiastkowego warstwy malarskiej na podstawie uzyskanych w badaniach MA-XRF map rozmieszczenia wybranych pierwiastków. Rezultaty badań wspomogły proces doboru parametrów, narzucając ograniczenia dotyczące kontaktu materiałów z promieniowaniem laserowym. Próby oczyszczania zostały wykonane po lewej stronie zachlapania, przy krawędzi. Po stronie niezabrudzonej na obrazie znajdował się obłok namalowany w różnych odcieniach bieli, z dodatkiem błękitnej szarości. W trakcie prób oczyszczania odsłaniano dalszy ciąg tego obszaru.



Ryc. II-73. *„Pejzaż z chałupami”, fragment, biały prostokąt wskazuje do jakiego obszaru zawężono eksperyment: a – fotografia w świetle widzialnym. Fot. A. Adamski; b – mapa wynikowa MA-XRF ukazująca rozmieszczenie cynku Zn-KA, fragment. Wyk. M. Iwanicka*



Ryc. II-74. *Widmo FTIR próbki pobranej z zachlapania obrazu „Pejzaż z chałupami”. Wyk. T. Kurkiewicz*

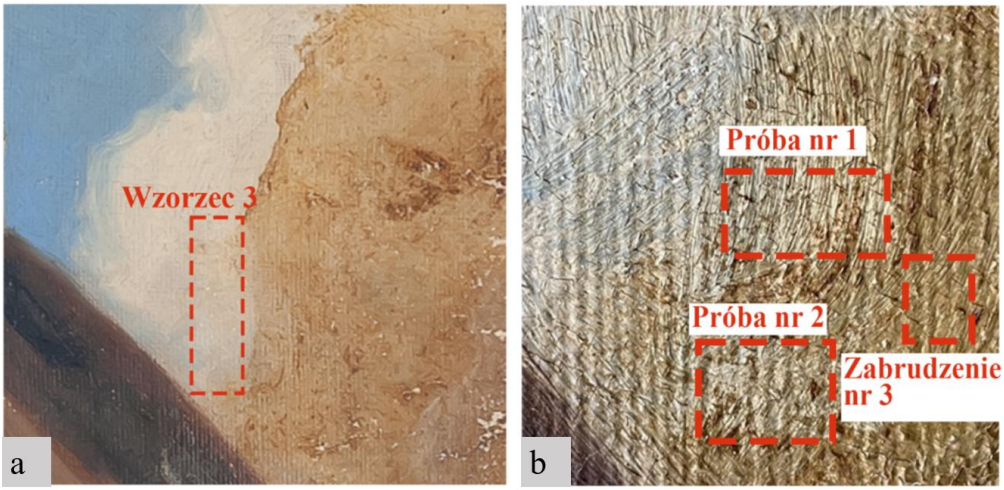
II.3.4.1.4.1. Wyniki i dyskusja

Dzięki pierwszej części tego doświadczenia, jaką był eksperyment nr 1, znany był „bezpieczny" zakres parametrów lasera włóknowego redEnergy wokół, których można się poruszać, aby z sukcesem oczyszczać polichromie. W przeciwieństwie do próbki modelowej materiały obecne w warstwie malarskiej obrazu nie były dobrze znane. Skład pierwiastkowy przybliżyły badania MA-XRF na podstawie których stwierdzono, że chmury zostały namalowane farbą zawierającą dużą ilość cynku. Prawdopodobnie była to biel cynkowa (lub litopon, który mógł stanowić dodatek do farb). Inne pierwiastki jakie wykryto w tym obszarze to wapń (również mógł to być dodatek do bieli) oraz bar i tytan w śladowych ilościach. W literaturze[23] na temat zastosowań lasera do oczyszczania polichromii można znaleźć informację, iż próg zniszczeń dla bieli cynkowej to fluencja wynosząca 0,6 J/cm^2. W badaniach wykonanych w tej pracy dla wiązki laserowej o energii impulsu 1,05 mJ progiem zniszczeń była fluencja 0,717 J/cm^2, natomiast dla wiązki o energii 0,32 mJ dopuszczalna była nawet najwyższa badana fluencja, czyli 1,19 J/cm^2. Wykonano próby oczyszczania laserowego z zastosowaniem różnorodnych parametrów, tak aby testy były jak najbardziej przekrojowe dla możliwości lasera redEnergy.

Tab. II-73. Oczyszczanie laserowe obrazu „Pejzaż z chałupami" z zaschniętych zabrudzeń – zestawy parametrów urządzenia redEnergy G4 EP-Z 1064 nm. Pogrubionym konturem oznaczono zestawy parametrów dające najlepsze rezultaty.

nr	Częstotliwość [kHz]	Czas trwania impulsu [ns]	Energia impulsu [mJ]	Waveform	Fluencja [J/cm^2]	Prędkość skanowania [m/s]	Ocena rezultatu
1	40	40-43	0,28	20	0,624	10	dobry
2	50	40-43	0,28	20	0,315	10	dobry
3	80	46-53	0,32	18	0,396	8,5	niedobry
4	300	13-16	0,1	27	0,574	15	niedobry

[23] Badanie wykonano z użyciem lasera Nd:YAG 1064 nm. Opr. za.: (Bordalo et al., 2006).

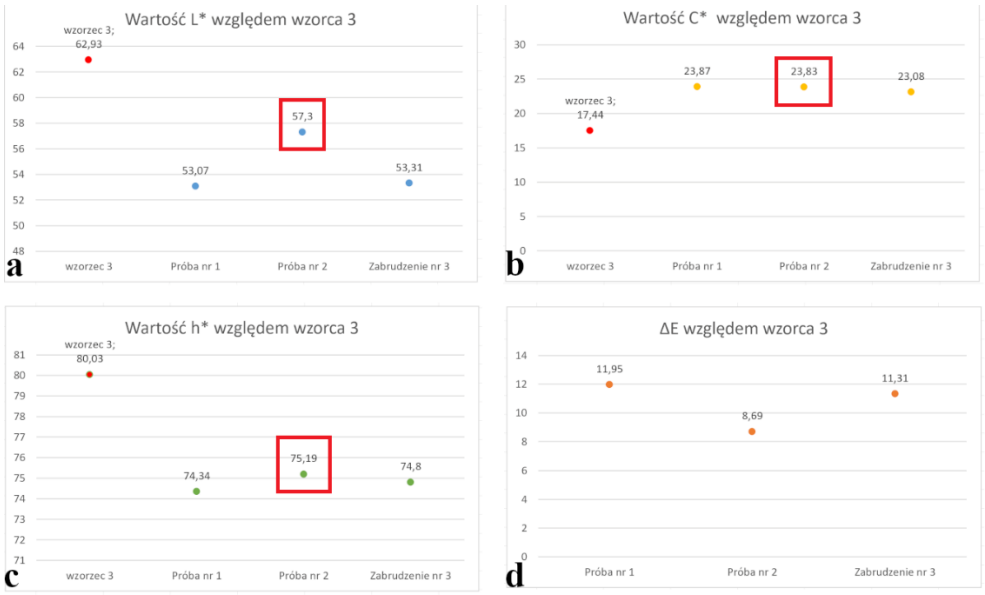


Ryc. II-75. *„Pejzaż z chałupami", fragmenty: a – czerwony prostokąt oznacza miejsce pomiaru barwy dla wzorca nr 3. Fot. A. Faron; b – oznaczenie miejsc, w których wykonano próby oczyszczania (nr 1 i nr 2,* **Tab. II-73** *) oraz pomiar barwy zabrudzenia nr 3. Fot. A. Faron*

Efekty oczyszczania oceniano na bieżąco na podstawie analizy wizualnej. Już na tym etapie wyeliminowano testy nr 3 i nr 4 (**Tab. II-73**), z powodu ewidentnych zmian warstwy malarskiej. Mimo niskiej fluencji skutkiem próby nr 3 było zszarzenie i niewielkie naruszenie impastów białych obłoków. Próba nr 4, o zdecydowanie najwyższej częstotliwości (300 kHz) wywołała zażółcenie tej samej partii. W próbie nr 4 zastosowano również najkrótsze impulsy o bardzo niewielkiej energii oraz wysoką prędkość skanowania. Jednakże wyraźnie lepiej w rozpatrywanym przypadku sprawdziły się impulsy o nieco wyższej energii, niższym, lecz mieszczącym się w średnim zakresie (dla tego urządzenia) czasie trwania i niższej częstotliwości (poniżej 50 kHz).

II.3.4.1.4.1.1. Metody monitorowania – pomiary barwometryczne

Zgodnie z przyjętą metodyką, obok pomiarów miejsc oczyszczanych wykonano również kilka pomiarów wzorcowych w obszarze niezabrudzonym (**Ryc. II-75-**a), tak, aby stanowiły jak najbardziej podobne sąsiedztwo odsłanianych spod zabrudzeń miejsc. Dla porównania zmierzono barwometrycznie również miejsca zabrudzeń, które były podobne w tonacji do usuwanych w danym teście warstw zaschniętego zachlapania. Pomiary wzorca i zabrudzenia umieszczono na wykresach (**Ryc. II-76**).



Ryc. II-76. *Wyniki pomiarów spektrofotometrem (czerwoną ramką zaznaczono próbę nr 2): a – wartość jasności (L*); b – wartość chromatyczności (C*); c – wartość kąta odcienia (h*); d – całkowita zmiana barwy (ΔE*) Wyk. A. Faron*

W analizie wizualnej, przeprowadzonej okiem nieuzbrojonym, lepiej oceniono próbę nr 1. Jednakże po porównaniu pomiarów wykonanych spektrofotometrem (**Ryc. II-76**) miejsce poddane próbie nr 2 było bliższe barwie wzorca nr 3, co potwierdza niższa wartość różnicy parametrów barwometrycznych w tych dwóch punktach (**Ryc. II-75**). Zgodnie z wynikami pomiarów badany obszar w miejscu po próbie nr 2 charakeryzował się niższą jasnością (jasność L* niższa względem wzorca o 5,63), większym nasyceniem barwy (nasycenie C* wyższe względem wzorca o 6,39) oraz nieznacznie przesuniętym odcieniu w kierunku czerwieni (kąt odcienia h* niższy względem wzorca o 4,84°). Całkowita różnica barwy (ΔE) wyniosła 8,69, czyli o 3,26 mniej niż w przypadku rezultatu w próbie nr 1. Należy mieć na uwadze, że rozbieżności w ocenie wizualnej i barwometrycznej mogą wynikać z pierwotnej niejednorodności kolorystycznej warstwy malarskej w miejscach, w których wykonano pomiary.

II.3.4.1.5. Podsumowanie eksperymentu nr 1 i nr 2

Laserowo oczyszczana temperowa warstwa malarska na próbce modelowej uległa jedynie niewielkim zmianom kolorystycznym. Zarówno ocena wizualna, jak i analiza barwometryczna wskazały na delikatne zszarzenie powierzchni ugrowej warstwy malarskiej. Zmiany te przejawiały się spadkiem jasności oraz nasycenia, co dawało efekt lekkiego przygaszenia barwy. Ma to swoje odzwierciedlenie w badaniach wykonanych

w rozdziale II, gdzie można takie tendencje zaobserwować dla ochry burgundzkiej. Co ciekawe, na niezabrudzonej warstwie malarskiej w eksperymencie I odnotowano nieznaczny wzrost jasności i niewielkie podwyższenie nasycenia lub utrzymanie go na poziomie podobnym do stanu wyjściowego). W przypadku eksperymentu II, po próbach i pomiarach barwometrycznych na obrazie testowym stwierdzono obniżenie jasności, wzrost nasycenia oraz przesunięcie kąta odcienia w kierunku czerwieni, co można wiązać z obecnością pozostałości rudawych resztek zachlapania.

Metoda ta wydaje się być bezpieczna i nie wywołująca żadnych zmian warstwy malarskiej, chociaż na tym etapie nadal wymaga drobnych modyfikacji. Należy również pamiętać, że próbki na bieżąco przygotowane do badań reagują na światło lasera inaczej, niż materiały naturalnie postarzone, obecne w obiektach zabytkowych.

W eksperymencie II, który dotyczył oczyszczania obrazu olejnego najbardziej skuteczny zestaw parametrów delikantnie usuwał nawarstwienia. Powierzchnia została nieco niedoczyszczona, ale pozostałe zabrudzenia były rozkruszone i łatwe do usunięcia mechanicznie. Dobrane ustawienia wiązki laserowej charakteryzowały się niezbyt wysoką (jak dla lasera włóknowego redEnergy G4 1064 nm) częstotliwością, średnią prędkością oraz również czasem trwania impulsu, którego wartość plasowała się w wartościach umiarkowanych dla tej technologii. Pozostawienie części zabrudzeń miało wpływ na wynik pomiarów zmian barwy spektrofotometrem, o czym wspomniano już wyżej.

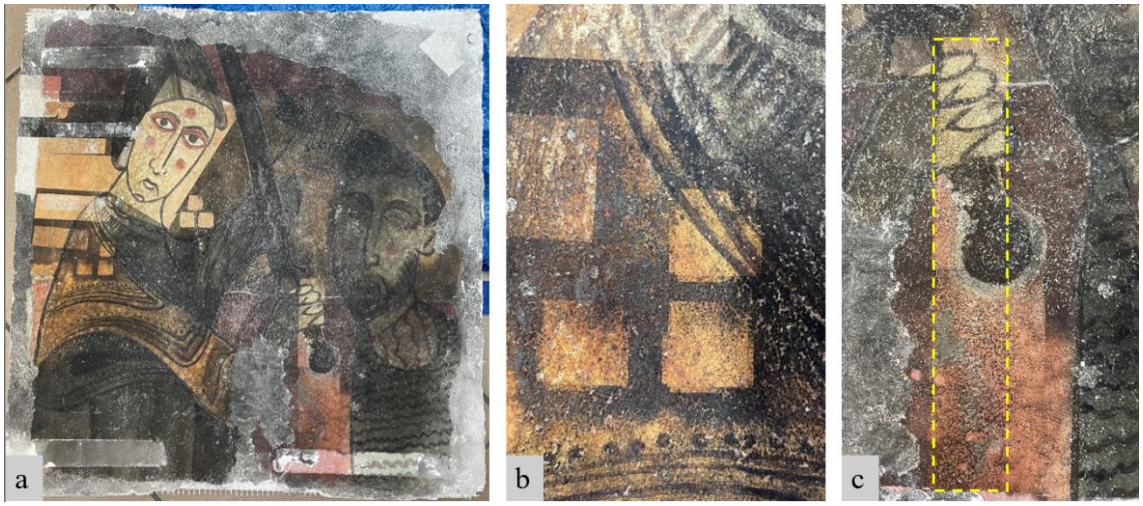
Biorąc pod uwagę dość satysfakcjonujące rezultaty przeprowadzonych doświadczeń, metoda ma szansę na wdrożenie do praktyki konserwatorskiej. Do jej zalet zalicza się przede wszystkim jej bezkontaktowy charakter usuwania zabrudzeń, także z warstw odspajających się. Warstwy w tak złym stanie zachowania przed oczyszczaniem powinno się skonsolidować, podklejając luźne łuski. Jednakże wykorzystując metodę laserową można ten krok pominąć, czyszcząc warstwę nieskonsolidowaną. W przypadku takiej metodyki prac spada ryzyko częściowego utrwalenia zabrudzeń konsolidantem.

W przeprowadzonych badaniach barwometrycznych odnoszono się do wzorca, który nie odpowiadał dokładnie temu samemu miejscu, które było oczyszczane. W warunkach prac konserwatorskich zetkniemy się właśnie z taką sytuacją – efekty oczyszczania porównuje się wówczas do miejsc o zbliżonym wyglądzie, a nie do dokładnie tego samego obszaru, który poddano naświetlaniu w celu ablacji. Mimo trudności interpretacyjnych, jakie taka sytuacja powoduje, wykonane pomiary dostarczają bardzo istotnych informacji o kierunku ewentualnych zmian.

II.3.4.2. Malarstwo ścienne

II.3.4.2.1. Wstępne próby oczyszczania polichromii ściennej – próbka modelowa

Zanim przystąpiono do prób i prac na obiektach dziedzictwa, wstępne rozpoznanie dotyczące doboru parametrów wiązki wykonano na próbce modelowej. Obiektem testowym była wykonana wiele lat wcześniej praca studencka w technice *buon fresco*, przeniesiona w wyniku transferu na podłoże zastępcze. Zabrudzenia zostały wytworzone sztucznie poprzez ekspozycję lica obiektu na działanie dymu ze świecy, dzięki czemu uzyskano powłokę dość grubych i dobrze przylegających do warstwy malarskiej zabrudzeń z sadzy. W testach uwzględniono, aby fluencja była bezpieczna dla pigmentów, około 0,4 J/cm^2. Wybrano doświadczalnie zestaw parametrów, gdzie wybrano waveform 18., częstotliwość wynosiła 80 kHz, prędkość skanowania 8,5 m/s, czas trwania impulsu był w zakresie 46-53 ns. Do oczyszczenia danego fragmentu potrzebny był dwunastokrotny przejazd wiązki (czterokrotny w pionie, poziomie i na skos).



Ryc. II-77. *Transfer studenckiej pracy malarskiej w technice* buon fresco*, próby oczyszczania laserowego (na malowidle robiono już w przeszłości inne testy oczyszczania): a – widok całościowy; b – zbliżenie na trzy próby oczyszczania, wówczas modyfikowano parametry docelowe; c – wzorcowa próba oczyszczania wybranym zestawem parametrów. Fot. A. Faron*

Wnioski

Wybrany zestaw parametrów posłużył jako wskazówka do pracy z zabrudzonymi malowidłami ściennymi i rozwiązywaniu bardziej złożonych problemów związanych z ablacją ciemnych nawarstwień z polichromii na podłożach mineralnych. Na podstawie analizy wizualnej ocenia się, że w tym przypadku wartwa malarska składała się głównie

z pigmentów żelazowych takich jak ugier, umbra naturalna, czerwień żelazowa, czerń. Na podstawie badań opisanych w rozdziale II.2 tej pracy, powyższe pigmenty (nie badano jedynie czerwieni żelazowej) uznaje się za dość odporne, a wielokrotnie powtórzona (badano do 8 powótrzeń, także kilkuktornie wyższe fluencje) wiązka o fluencji 0,403 J/cm^2 nie stanowi zagrożenia dla warstwy malarskiej. Kluczem do doboru właściwego waveformu powinna być energia jednego impulsu, umożliwiająca ablację dość związanych z porowatym podłożem mineralnym zabrudzeń z sadzy. Głowica lasera podczas procesu naświetlania była umieszczana nieruchomo na statywie, dlatego dodatkowo zestaw parametrów powinien również zapewniać jednorodny efekt oczyszczania.

II.3.4.2.2. Oczyszczanie laserowe malowideł ściennych „Ukrzyżowanie" i „Zwiastowanie" (XIV w.) ze skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim (woj. zachodniopomorskie) – problematyka konserwatorska i cel

Wprowadzenie

Opisany w tym podrozdziale projekt badawczo-konserwatorski dotyczył malowideł ściennych z XIV w. znajdujących się w skarbcu konkatedry w Kamieniu Pomorskim (woj. zachodniopomorskie). Zadanie polegało na oczyszczeniu trudno usuwalnych, ciemnych plam, które były związane z atakiem mikroorganizmów i grzybów w przeszłości[24]. W badaniach mikrobiologicznych próbek pobranych z jednego z takich przebarwień wykryto strzępki nieaktywnej już grzybni. Klasyczne metody oczyszczania tj. środki chemiczne, wiązały się m.in. z dużym tarciem, a ich skuteczność była niska. Ponadto namoczona powierzchnia tynku była również mniej czytelna podczas takiego zabiegu. Przy bardzo złym, wręcz szczątkowym stanie zachowania malowideł, których głównym środkiem wyrazu była czarna linia rysunku, był to także argument przeciwko czyszczeniu roztworami.

Miejsce

Osada rybacka Cammin zyskała na znaczeniu w XII w., kiedy w 1188 roku stała się siedzibą biskupa, przejmując dawną rolę pełnioną do tego czasu przez Wolin. Gdyby nie

[24] Prace z wykorzystaniem lasera były częścią kompleksowych prac konserwatorsko-restauratorskich wykonywanych w latach 2022-2025 w ramach dyplomu magisterskiego przez Magdalenę Stefaniak i Tymona Rygielskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Rogala, natomiast badania techniki i technologii zrealizowali oni pod opieką naukową prof. dr hab. Justyny Olszewskiej-Świetlik. Oczyszczanie laserowe przeprowadzono w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

misja chrystianizacyjna Ottona z Bambergu w tym rejonie w roku 1124 i bitwy duńskie, które dotknęły ówczesne biskupstwo w Wolinie, prawdopodobnie Cammin mógłby pozostać spokojną przystanią dla handlarzy ryb. Wiek XII sprawił również, że Kamień Pomorski stał się nie tylko ważnym ośrodkiem religijnym, ale też i politycznym, także siedzibą książąt. Za początek wznoszenia w tym miejscu monumentalnej świątyni przyjmuje się rok 1176, z fundacji księcia pomorskiego Kazimierza I.

Dalszy rozwój bryły katedry można podzielić na trzy główne etapy: I etap – XII w., prezbiterium i absyda (w tej części do dziś zachowały się dekoracje w stylu romańskim), II etap – przełom XIII i XIV w., główna rozbudowa bryły w stylu gotyckim, widocznym do dziś, 1310 r. powstanie krużganków, budowa skarbca w latach 1325-1350, wykonanie polichromii ok. 1360 r., III etap – XIX w., budowa nowej wieży.

Katedra w Kamieniu Pomorskim znana jest również z usytuowanego od strony północnej kościoła wirydarza otoczonego krużgankami, jedynej tego typu budowli w Polsce poza kompleksami klasztornymi..

Obecnie, według najnowszych badań, jest to najlepiej zachowana, o największej wartości dawności i autentyczności, zabytkowa budowla katedralna na Pomorzu Zachodnim. Wewnątrz znajduje się autentyczna więźba dachowa z połowy XIII i XIV w., co jest fenomenem w skali krajowej (Schaaf et al., 2022). Jest to ważny zabytek dziedzictwa europejskiego i często stanowił przedmiot badań w polskiej historiografii. Od 2005 r. całe założenie katedralne znajduje się na liście Pomników Historii.

Malowidła ścienne w skarbcu

Datowane na ok. II połowę XIV w., malowidła umieszczone są na północnej i wschodniej ścianie tarczowej, północnego przęsła krzyżowo-żebrowego pierwszego pomieszczenia skarbca katedry kamieńskiej. Skarbiec powstał nad krużgankami wirydarza w pierwszej połowie XIV w.

Na ścianie północnej znajdują się malowidła z przedstawieniem sceny „Zwiastowania" i „Ofiarowania w świątyni", natomiast na wschodniej „Ukrzyżowania" i „Zmartwychwstania". Polichromie zostały wykonane technologicznie w sposób analogiczny – na podłożu konstrukcyjnym z ceglanego muru narzucono zaprawę wapienno-piaskową o barwie szarokremowej. Warstwa malarska została wykonana w technice tempery żółtkowej, z użyciem takich pigmentów jak biel ołowiowa, brązy żelazowe, cynober, minia, masykot, azuryt oraz czerń węglowa. W warstwach wtórnych zidentyfikowane m.in. biel cynkową, biel tytanową oraz czerń żelazową (użyta także do wzmocnienia konturów). Plamy barwne wypełniają przestrzeń pomiędzy czarnymi

konturami, nie modelując form światłocieniowo. Stylistycznie polichromie z kamieńskiego skarbca należą do nurtu malarstwa linearnego. W latach 90-tych XX w. podczas prac konserwatorskich malowidła zostały w całości pokryte warstwą polialkoholu winylu.

Ważnym do rozwiązania problemem podczas wykonanych w latach 2023-2025 pracach konserwatorskich było m.in. oczyszczanie. Wyzwaniem okazało się usunięcie lub zniwelowanie czarnych plam pozostałych po ataku mikrobiologicznym (głównie grzybów – wykryto strzępki grzybni). Technologia oczyszczania laserowego została wybrana po nieskutecznych próbach usuwania przebarwień metodami chemicznymi. Prace z wykorzystaniem lasera zostały włączone do programu prac konserwatorskich wykonywanych w ramach dyplomu magisterskiego Magdaleny Stefaniak i Tymona Rygielskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Rogala z Katedry Konserwacji-Restauracji Malowideł Ściennych. Badania techniki i technologii konserwowanych polichromii wykonali oni pod kierunkiem prof. dr hab. Justyny Olszewskiej-Świetlik. Oczyszczanie laserowe zostało opracowane w ramach tej rozprawy[25].

II.3.4.2.2.1. Wstępne próby i ocena rezultatów

Metodologia

Przed rozpoczęciem prac z użyciem lasera przeanalizowano wyniki badań instrumentalnych. W celu uczytelnienia oryginalnego rysunku wykorzystano możliwości takich obrazujących technik nieniszczących jak: fotografia w bliskiej podczerwieni w fałszywych kolorach, reflektografia w podczerwieni o wysokiej rozdzielczości w zakresie 950-1700 nm (system Apollo, Opus Instruments) oraz fotografia w świetle widzialnym i ultrafioletowym. Planując oczyszczanie laserowe polichromii korzystano również z wyników badań pigmentów użytych w warstwach oryginalnych oraz w późniejszych ingerencjach. Do prób wstępnych oraz do właściwych działań zastosowano laser włóknowy RedEnergy G4 EP-Z (SPI Lasers, Wielka Brytania) o długości fali 1064 nm. Dla większej kontroli procesu oczyszczania w działaniach *in situ*, szczególnie w wyższych partiach ścian, głowicę lasera zamontowano na specjalnie skonstruowanym

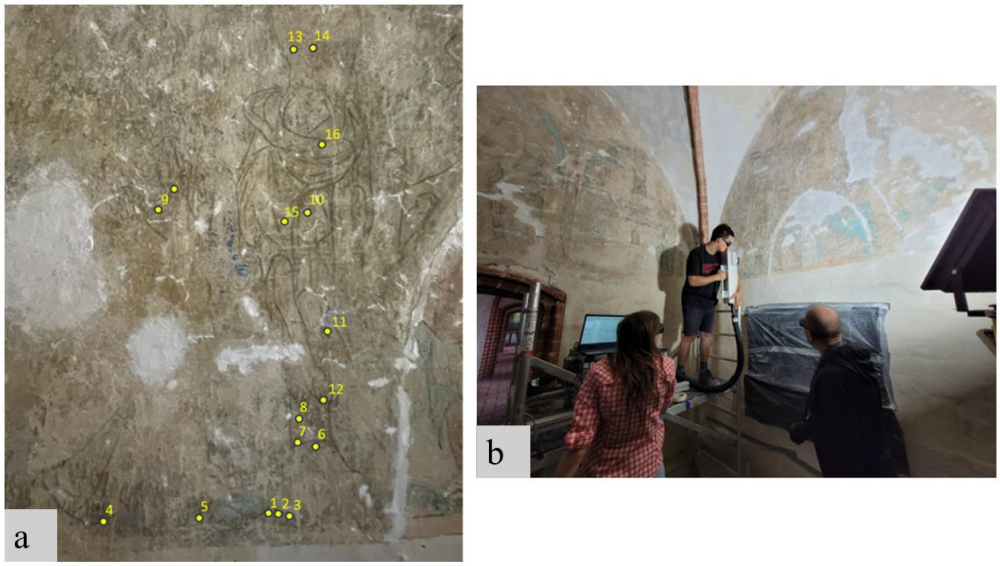
[25] Wyniki tego projektu zostały zaprezentowane podczas sesji posterowej konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków XV", 1-2 grudnia 2025 r., Uniwersytet Warszawski, Warszawa: Faron A., Rogal R., Iwanicka M., Stefaniak M., Rygielski T., Olszewska-Świetlik J., Cupa A., Targowski P., 2025. Oczyszczanie laserowe malowideł ściennych w skarbcu konkatedry w Kamieniu Pomorskim (woj. zachodniopomorskie).

statywie. W pierwszym kroku przetestowano trzy zestawy parametrów, z których wybrano jeden. Następnie wykonano szesnaście niewielkich prób oczyszczania laserowego na malowidle „Ukrzyżowanie”.

Tab. II-74. Oczyszczanie laserowe polichromii w skarbcu konkatedry w Kamieniu Pomorskim – zestawy parametrów urządzenia RedEnergy G4 EP-Z 1064 nm.

nr	Częstotliwość [kHz]	Czas trwania impulsu [ns]	Energia impulsu [mJ]	Waveform	% mocy	Fluencja [J/cm^2]	Prędkość skanowania [m/s]	Ocena rezultatu
1	90	46-53	0,32	18	26	0,387	12	dobry
2	300	13-16	0,1	27	30	0,4	12	niedobry
3	120	30-32	0,23	22	27	0,376	12	niedobry

Pierwsze testy oczyszczania laserowego przeprowadzono w lipcu roku 2023 r. Po analizie wyników, próby oczyszczania na większych powierzchniach wykonano w kolejnym etapie w maju 2024 r. Dobrane w pierwszym etapie parametry wiązki lasera oceniono pozytywnie, w kolejnym roku wprowadzając tylko niewielkie modyfikacje dostosowane na bieżąco do konkretnego miejsca (głównie w zakresie procentu użytej mocy). Usunięto lub ścieniono większość czarnych nalotów zaburzających czytelność i odbiór malowideł: „Ukrzyżowanie” i „Zmartwychwstanie” (ściana wschodnia, granicząca z północnym ramieniem transeptu) oraz „Zwiastowanie” i „Ofiarowanie w świątyni” (ściana zachodnia, granicząca ze wschodnim krużgankiem wirydarza).



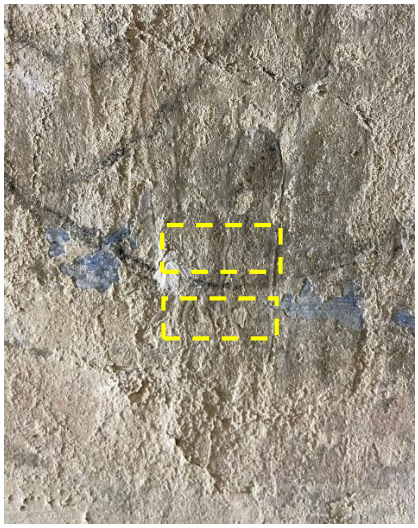
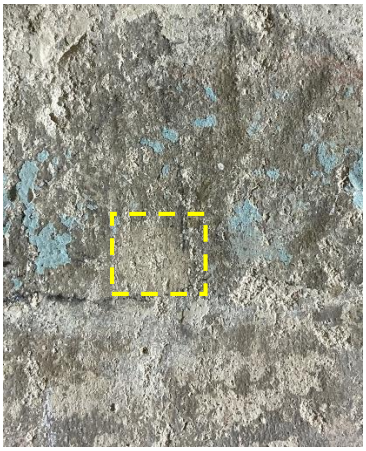
Ryc. II-78. *Kamień Pomorski, konkatedra, polichromie w skarbcu, fragment malowidła na ścianie wschodniej „Ukrzyżowanie”: a – kolorem żółtym zaznaczono miejsca wykonania prób oczyszczania laserowego w lipcu 2023 r.; b – lipiec 2023 r., fotografia wykonana podczas prac. Fot. A. Faron, M. Iwanicka*

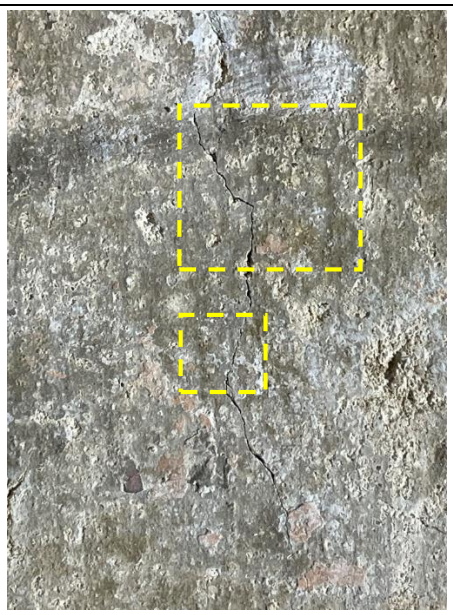
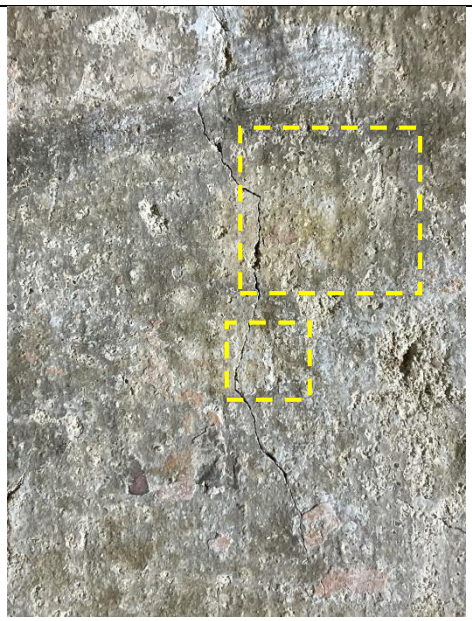
Tab. II-75. Progi przebadanych bezpiecznych parametrów wiązki dla waveformu 18. w badaniach w rozdz. II.2 (ośmiokrotny przejazd wiązki).

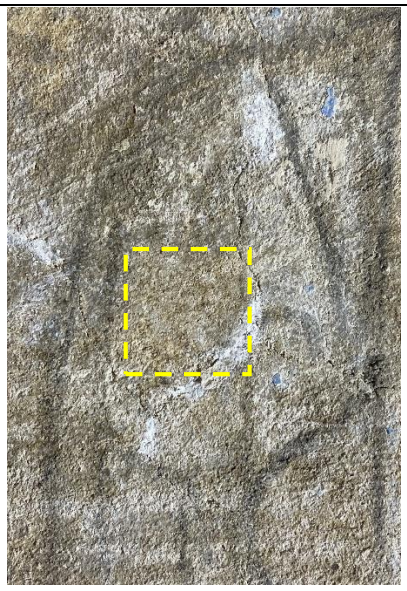
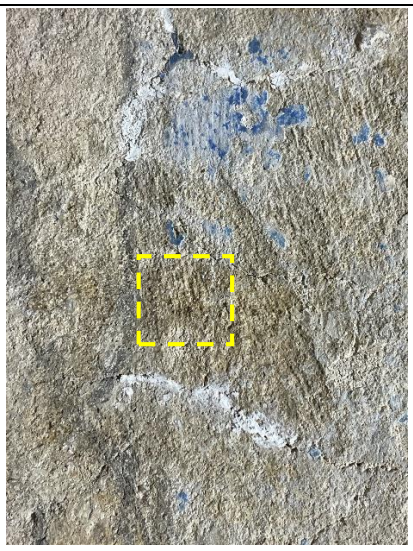
Pigment	Bezpieczna fluencja [J/cm^2]	Pigment	Bezpieczna fluencja [J/cm^2]
biel ołowiowa	0,302	azuryt	0,302-1,2
brązy żelazowe	0,302	czerń węglowa	0,302
cynober	0,302	biel cynkowa	0,302-1,2
minia	nie badano	biel tytanowa	0,302-0,7
masykot	nie badano	czerń żelazowa	nie badano

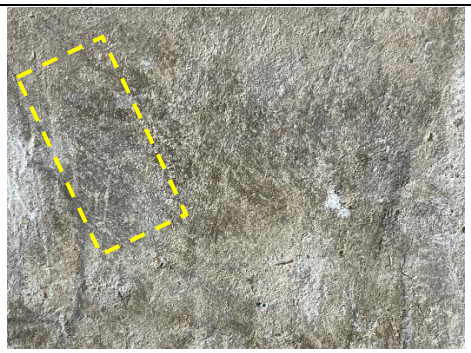
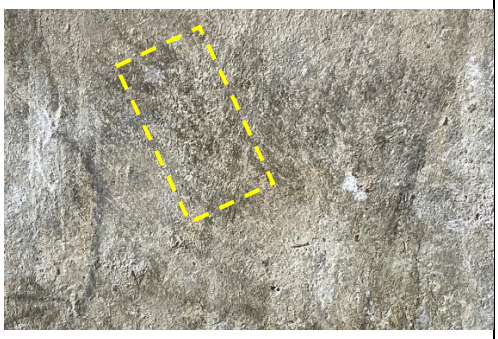
Tab. II-76. Zestawienie przeprowadzonych prób na malowidle na ścianie wschodniej (czerwony znacznik pochodzi od celownika lasera). Fot. A. Faron

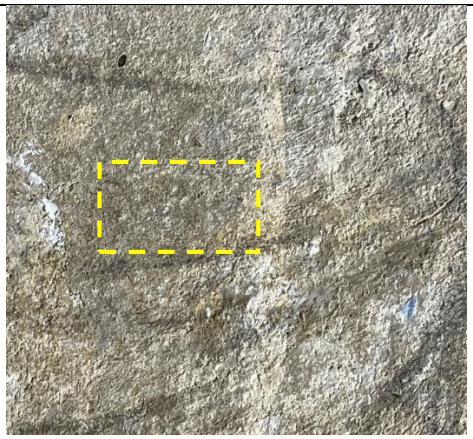
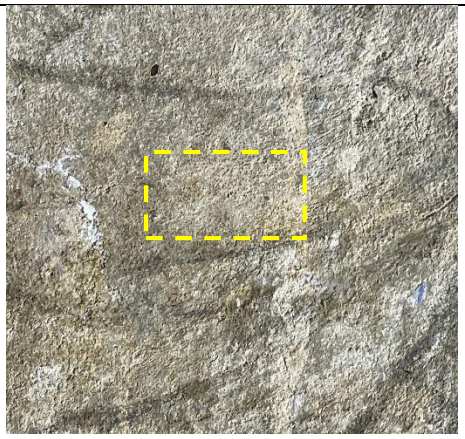
	Fotografia miejsca przed oczyszczaniem laserowym	Fotografia miejsca po oczyszczeniu laserowym
1		
2		

3		
4		
5		

6		
7		
8		

9		
10		
11		

12		
13		
14		Na mokro (fotografia wykonana przed wyschnięciem zwilżonego fragmentu) 

15		
16		

Podsumowanie fazy testów:

Podczas wykonanych prób oczyszczania malowideł w skarbcu skupiono się na kilku kluczowych aspektach tego działania: skuteczności usuwania nawarstwień, neutralności dla materiałów oryginalnych, w tym zachowanej fragmentarycznie warstwy malarskiej. Szczególnie trudny do oczyszczenia bez uszkodzeń był w tym przypadku czarny kontur, który stanowił najlepiej zachowaną warstwę polichromii. W analizie mikrochemicznej wykryto dwa rodzaje czerni: czerń węglową i czerń żelazową. Czerń węglowa, obecna w oryginalnej warstwie, jest intensywniejsza na obrazach reflektografii w podczerwieni, co może ułatwiać jej odróżnienie od czerni żelazowej. Prawdopodobnie to czerń żelazowa, której użyto wtórnie, łatwiej ulegała ablacji, również ze względu na inne, gorsze parametry farby zastosowanej w wykonanych wcześniej pracach konserwatorskich (**Tab. II-76**., poz. 7). W teście nr 7 widoczne jest naruszenie konturu, jednakże pod nim jest inny, o cieńszej, słabszej już linii. Mógł być to kontur oryginalny, poprawiony czernią żelazową. Jednakże w dalszych pracach unikano kontaktu wiązki laserowej z linią

konturu, niezależnie od fazy chronologicznej, w jakiej go wykonano. Ponadto dobrane parametry nie wpływały na podłoże mineralne, a widocznie usuwały lub zmniejszały intensywność zakłócających kompozycję czarnych przebarwień pochodzenia mikrobiologicznego. Stwierdzono również, że zwilżenie powierzchni wodą demineralizowaną przed czyszczeniem nie jest korzystne dla efektu końcowego oraz powiela problem istniejący podczas czyszczenia roztworami, tj. obniża czytelność malowidła podczas zabiegu.

II.3.4.2.2.2. Laserowe usuwanie ciemnych, trudno usuwalnych plam po mikroorganizmach – przebieg zabiegu

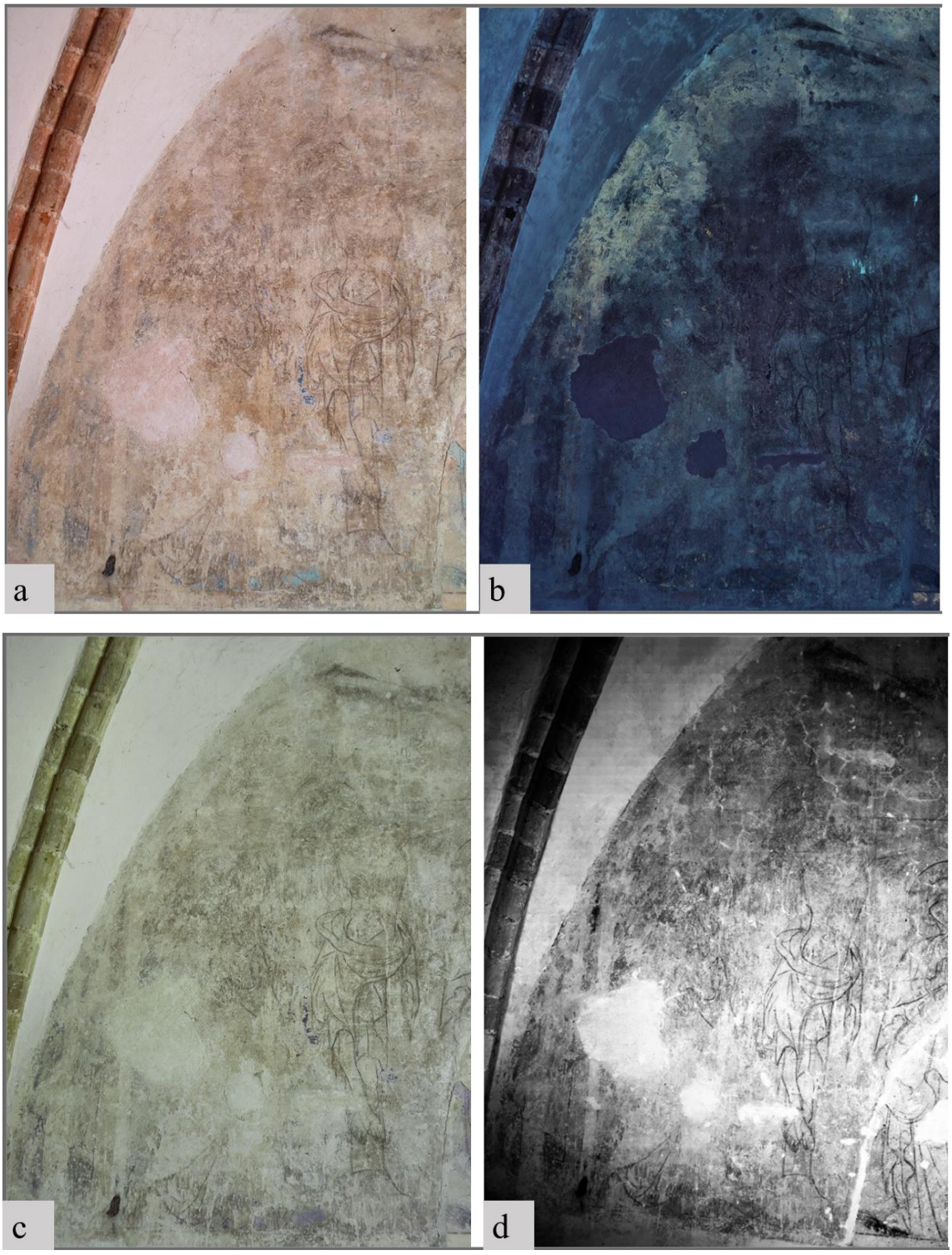
Metodyka

Po serii wykonanych wcześniej prób wytypowano najlepszy zestaw parametrów lasera. Prędkość skanowania wynosiła 12 000 mm/s, częstotliwość 90 kHz, a czas trwania impulsu znajdował się w zakresie 47-53 ns. Fluencja wynosiła 0,378 J/cm^2 do 1,3 J/cm^2, w przypadku trudniej usuwalnych czarnych nalotów. Podejmując się zabiegu ablacji laserowej w wybranych miejscach, konfrontowano ze sobą obrazy uzyskane w różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego (VIS, UV, IR, IRC), aby odróżnić zabrudzenia mikrobiologiczne od pozostałości warstwy malarskiej. W czasie tych prac zastosowano również statyw własnej konstrukcji (Magdaleny i Tymona), który utrzymywał głowicę lasera o wadze ok. 7 kg oraz mieścił się na podeście standardowego, jezdnego rusztowania. Dowodzi to, iż omawiany w tej pracy system laserowy jest możliwy do zaadoptowania także w wymagających warunkach pozalaboratoryjnych. Posługiwano się zarówno głowicą umieszczoną na statywie, jak i trzymaną w ręku.

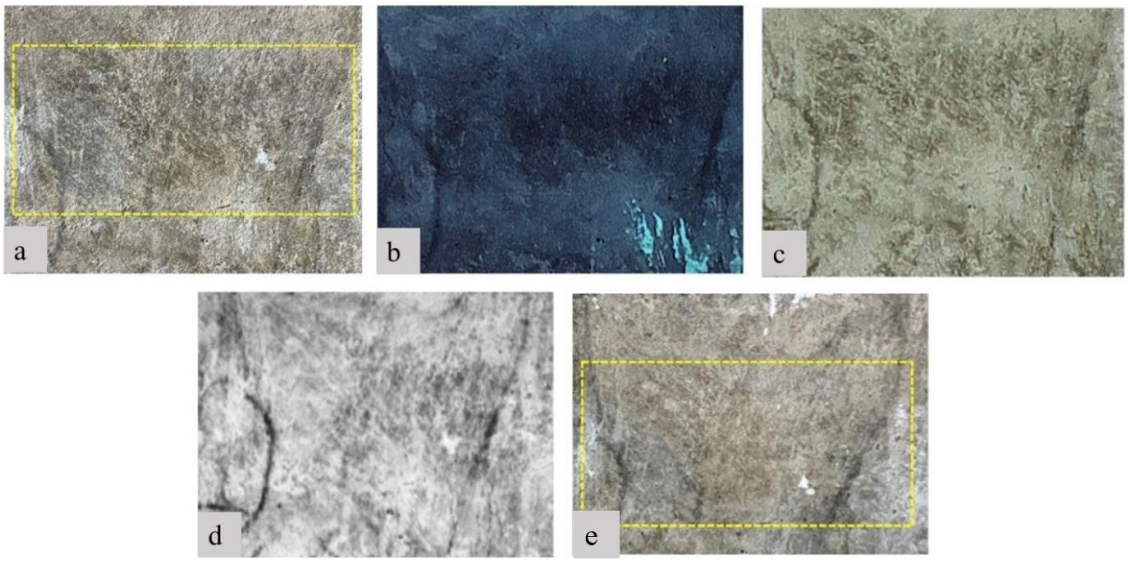


Ryc. II-79. *Kamień Pomorski, konkatedra, polichromie w skarbcu, fragment malowidła na ścianie wschodniej „Ukrzyżowanie", maj 2024 r.: a – oczyszczanie laserowe z głowicą zamontowaną na statywie .; b – oczyszczanie laserowe z głowicą trzymaną w ręku; c – oczyszczanie laserowe z głowicą trzymaną na statywie. Fot. A. Faron (a, b), M. Stefaniak (c)*

Polichromie na ścianie wschodniej

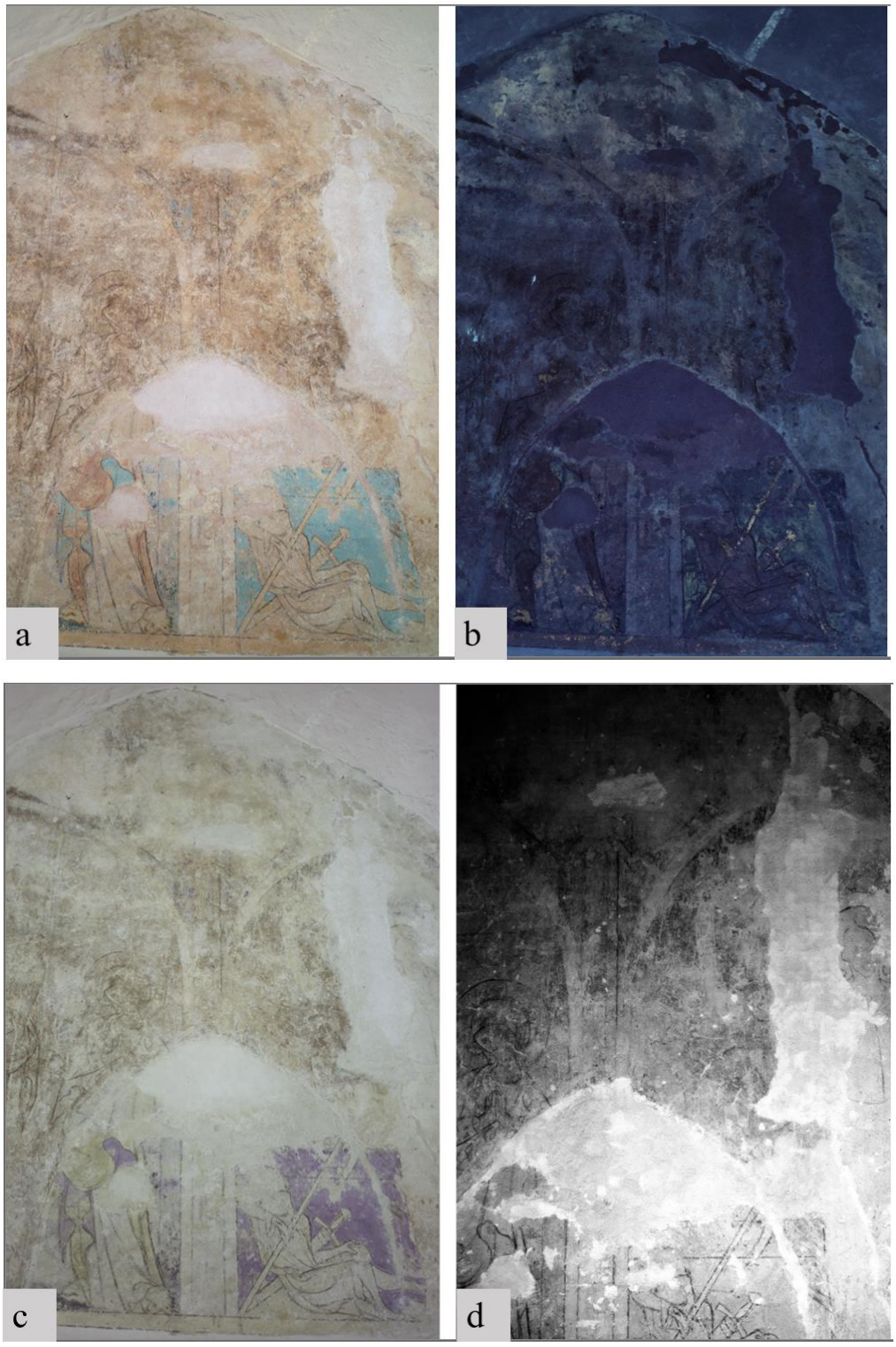


Ryc. II-80. *Malowidło „Ukrzyżowanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni; d – reflektografia w podczerwieni (w trakcie oczyszczania). Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d)*

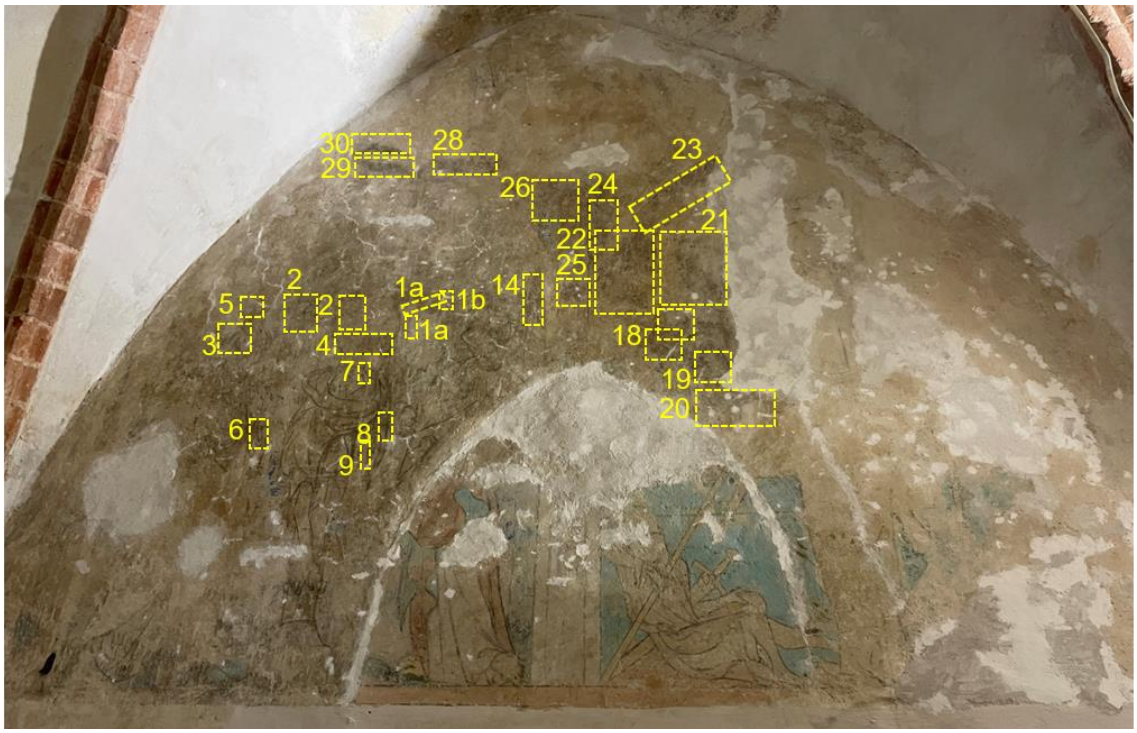


Ryc. II-81. *Fragment malowidła „Ukrzyżowanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm (w trakcie oczyszczania); e – fotografia VIS po oczyszczaniu laserowym. Wyk. A. Cupa (b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d), A. Faron (a, e)*

Oczyszczanie na ścianie wschodniej było najbardziej skoncentrowane w części z malowidłem „Ukrzyżowanie". Głównymi strefami były tu takie miejsca jak na **Ryc. II-80**. – fragment przedstawiający tors Chrystusa, ale też obszar pod poziomym ramieniem krzyża. Rozjaśniono również dość nieczytelny fragment malowidła „Zmartwychwstanie", które znajduje się po prawej stronie tej samej ściany. Sam proces oczyszczania można przeanalizować na przykładzie fragmentu przedstawiającego tors Chrystusa (**Ryc. II-81**; tab. – 4). Plama czarnych zabrudzeń na fotografii w świetle widzialnym przed pracami konserwatorskimi (**Ryc. II-81**-a), była poziomym pasem nie związanym z kompozycją, bez wyraźnych granic. Na fotografii fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV (**Ryc. II-81**-b) oraz podczerwieni w fałszywych kolorach (**Ryc. II-81**-c) oraz na obrazie reflektografii w podczerwieni (**Ryc. II-81**-d; fotografia wykonana w trakcie oczyszczania, lewa strona torsu jest już oczyszczona) nie można doszukać się śladów polichromii w tym miejscu. Zmiany jakie zaszły pod tym nawarstwieniem w wyniku ataku mikrobiologicznego, czyli lekkie pociemnienie tynku w tym miejscu (**Ryc. II-81**-d) są już nieodwracalne, jednakże usunięcie warstwy zabrudzeń znacznie poprawia czytelność i estetykę tej części kompozycji.



***Ryc. II-82**. Malowidło „Zmartwychwstanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm. Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d)*



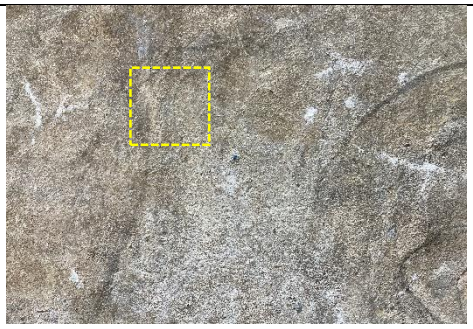
Ryc. II-83. *Polichromie na ścianie wschodniej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Po lewej stronie znajduje się malowidło „Ukrzyżowanie”, natomiast po prawej „Zmartwychwstanie”. Fot., opis A. Faron*

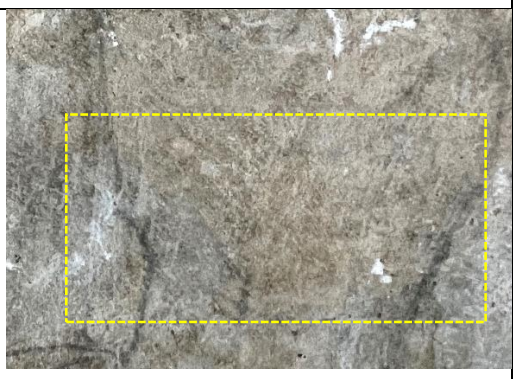


Ryc. II-84. *Polichromie na ścianie wschodniej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim, fragment, postać Matki Boskiej. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Fot, opis. A. Faron*

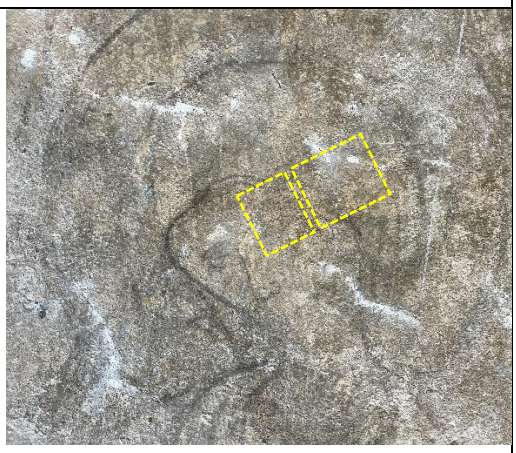
Znacznej poprawie uległa również czytelność postaci Matki Boskiej w grupie „Ukrzyżowania”, która wcześniej była „rozbita” dużą ilością mniejszych plam czerni w zupełnie przypadkowych miejscach (**Ryc. II-86**; **Tab. II-77**, poz. 10-17). Po stronie prawej, gdzie znajduje się przedstawienie sceny „Zmartwychwstania” osłabiono ciemne wypełnienie pomiędzy lewą stroną ostrołukowej arkady, a pionowym uzupełnieniem ubytków (**Tab. II-77**, poz. 18-26). Cały czas konfrontowano oczyszczany fragment z obrazami uzyskanymi w różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego.

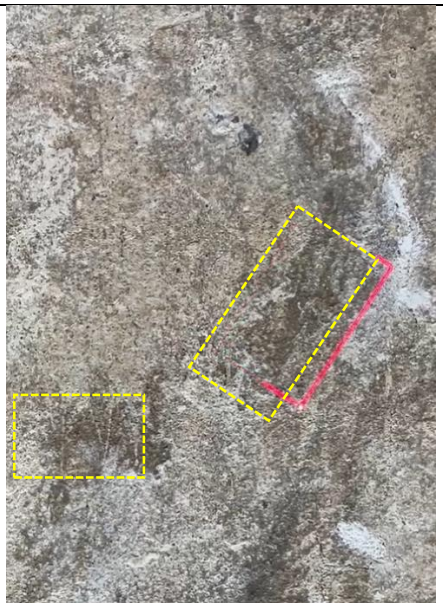
Tab. II-77. Obszary malowidła poddane czyszczeniu laserowemu na ścianie wschodniej. Fot. A. Faron

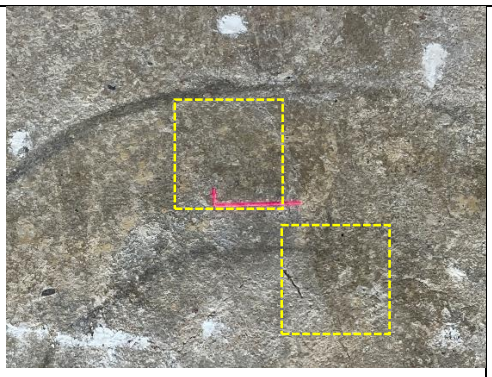
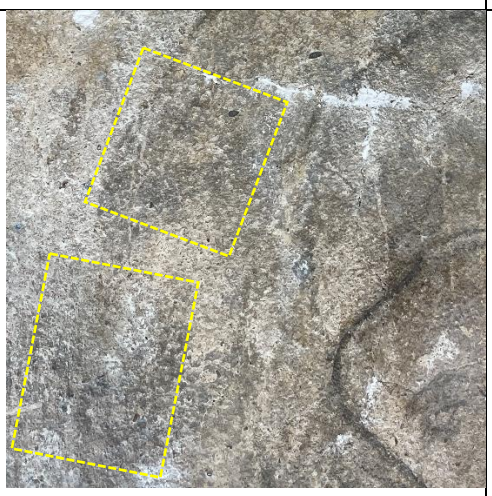
Lp	Fotografia miejsca przed oczyszczaniem laserowym	Fotografia miejsca po oczyszczaniu laserowym
1a		
2		

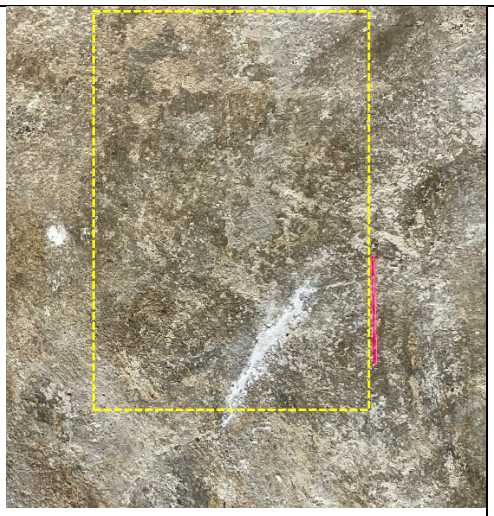
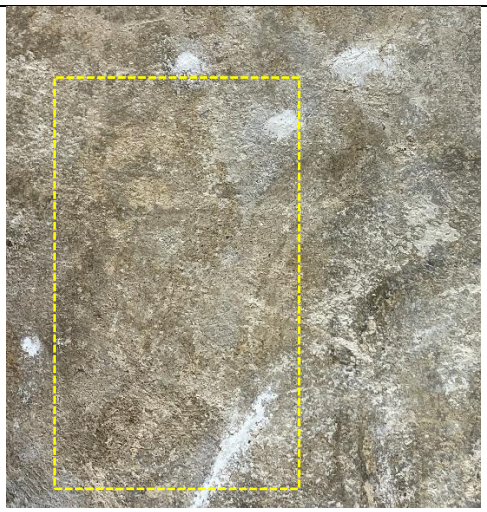
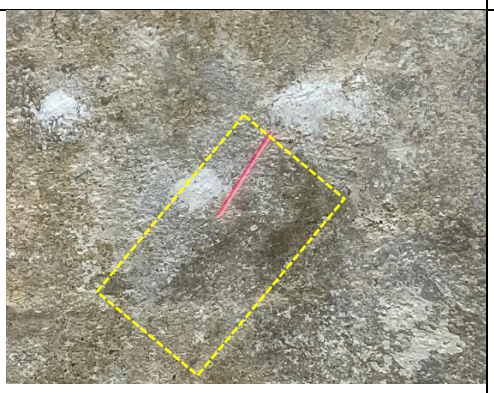
3a		
3b		
4		
5		

6		
7		
8		

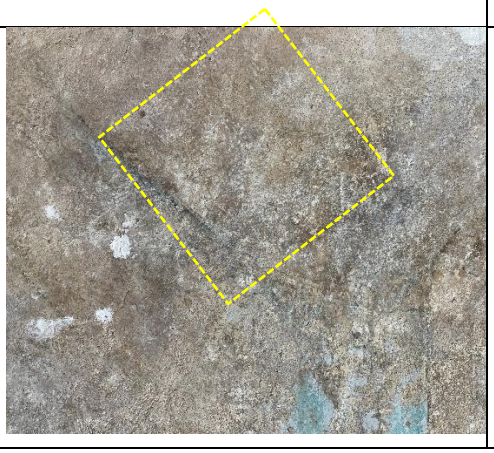
9		
10		
11		

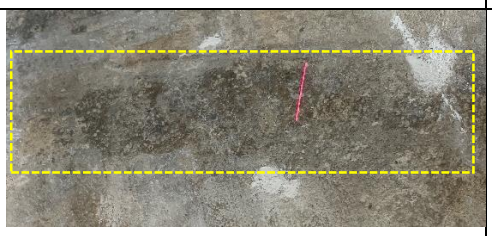
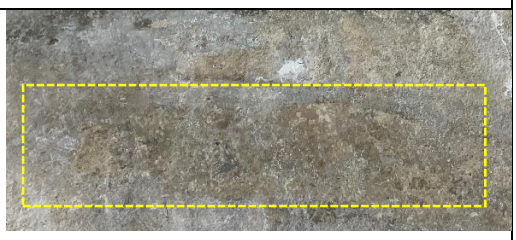
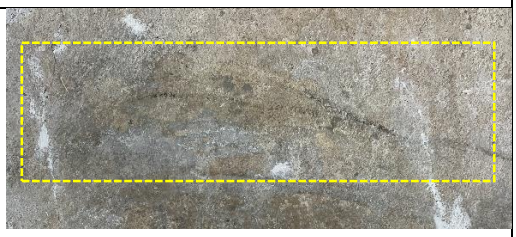
12		
13		
14		

15		
16		
17		

18 a		
18 b		
19		
19 a		

20		
21 a		
21 b		
22		

23		
24		
25		
26		

27		
28		
29		
30		

Polichromie na ścianie zachodniej: „Zwiastowanie” i „Ofiarowanie w Świątyni”



a

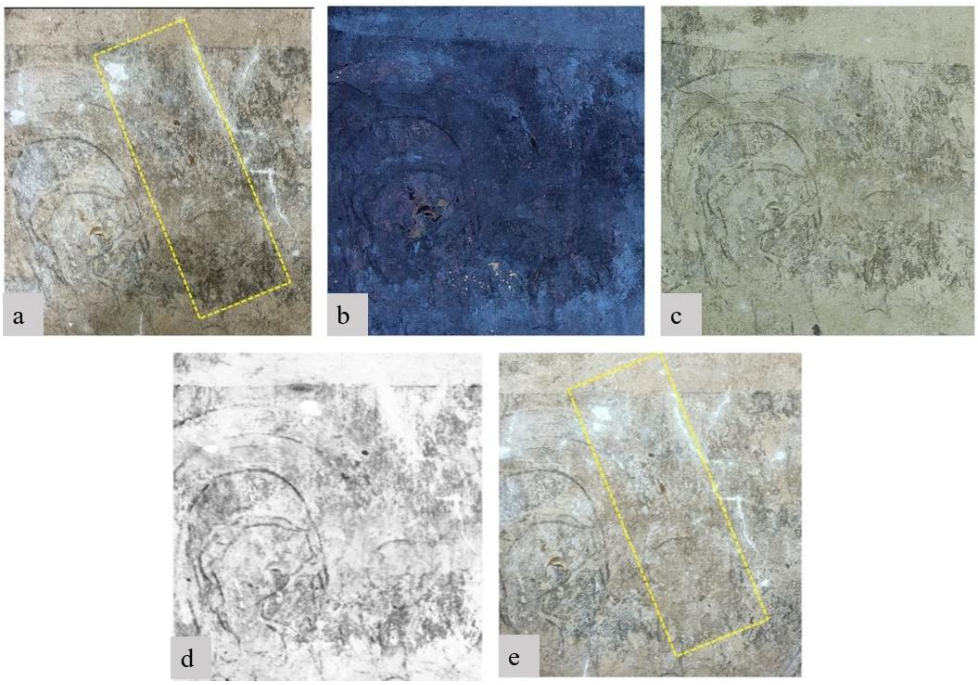


b



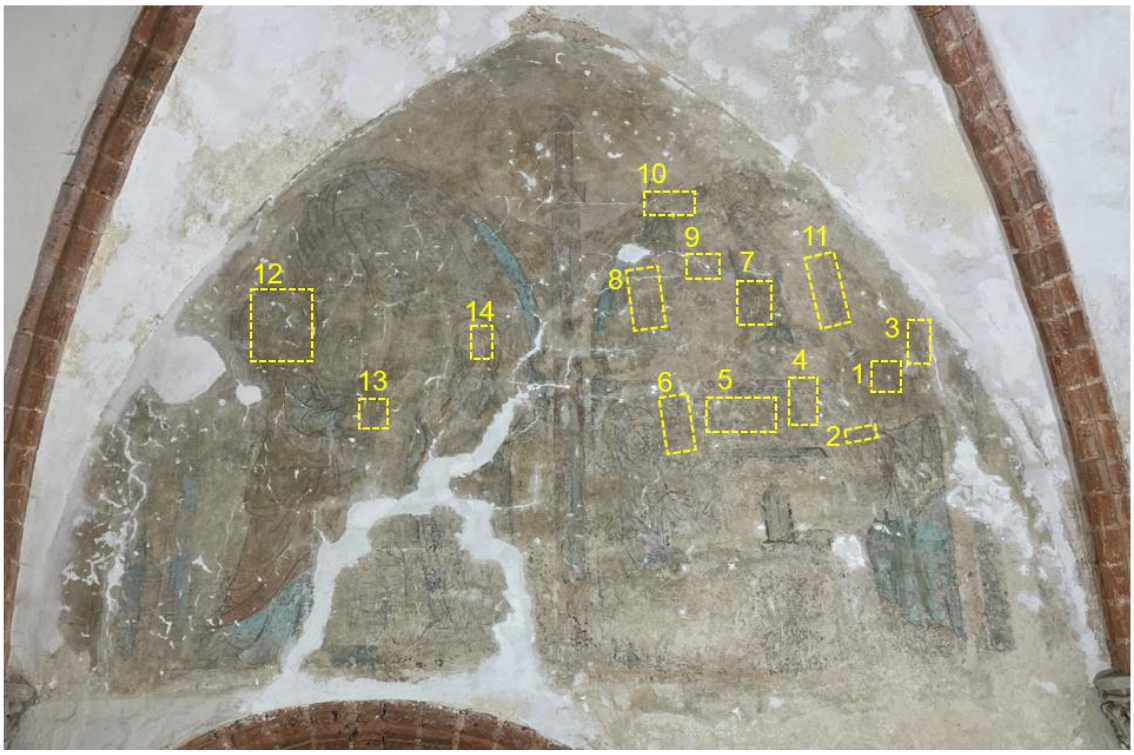
Ryc. II-85. *Malowidło „Zwiastowanie" i „Ofiarowanie w Świątyni (ściana północna): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm. Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d)*

Malowidła na ścianie północnej wymagały mniej interwencji ablacji laserowej. Czytelność tych malowideł nie była aż tak zaburzona przez zabrudzenia w postaci czarnych plam jak w przypadku ściany wschodniej. Oczyszczono tu prawie dwa razy mniej miejsc (łącznie 14), z czego w większości (11 z nich) skoncentrowane były na części z przedstawieniem „Ofiarowanie w Świątyni".



Ryc. II-86. *Fragment malowidła „Ofiarowanie w Świątyni" (ściana północna): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm (w trakcie oczyszczania); e – fotografia VIS po oczyszczaniu laserowym. Wyk. A. Cupa (b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d), A. Faron (a, e)*

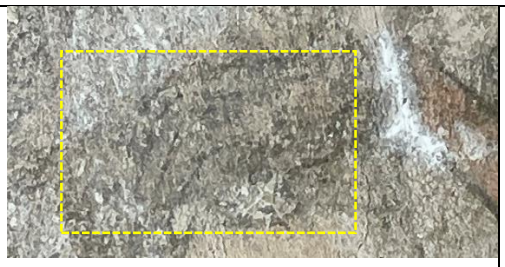
Wybierając miejsca do oczyszczania sprawdzano, czy pod intensywnym, ciemnym przebarwieniem obecne są linie rysunku kompozycji. Jeśli rysunek był widoczny pod zabrudzeniem, to starano się dostosowywać kształt obszarów, gdzie operowano wiązką lasera, tak aby te kontury omijać. Taka sytuacja miała miejsce w przypadku oczyszczania po prawej stronie od głowy i aureoli Marii, na wysokości postaci Dzieciątka (**Ryc. II-86**). Należało być uważnym na kontur torsu, ramion i głowy wewnątrz i wokół których występowały niepożądane zabrudzenia.



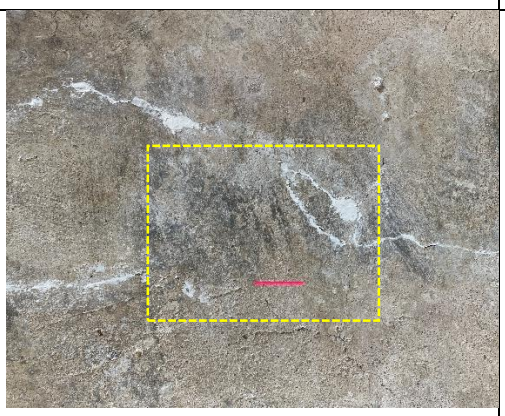
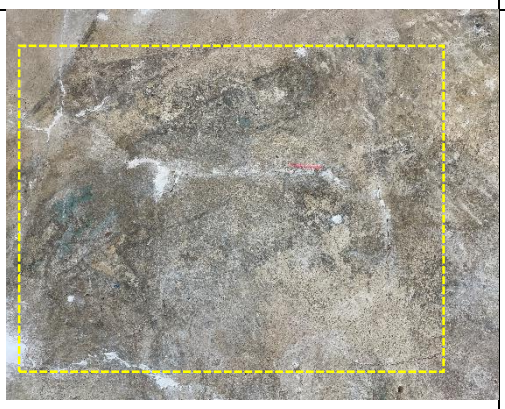
Ryc. II-87. *Polichromie na ścianie północnej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Po lewej stronie ścianie znajduje się malowidło „Zwiastowanie”, natomiast po prawej „Ofiarowanie w Świątyni”. Fot. A. Faron*

Tab. II-78. Obszary malowidła poddane czyszczeniu laserowemu na ścianie wschodniej. Fot. A. Faron

Lp	Fotografia miejsca przed oczyszczaniem laserowym	Fotografia miejsca po oczyszczaniu laserowym
1		

2		
3		
4		

5		
6		
7		

8		
9		
10		

11		
12		
13		

14		

II.3.4.2.2.3. Wnioski

Laserowe usuwanie zanieczyszczeń będących wynikiem ataku mikroorganizmów okazało się dobrą i efektywną metodą rozwiązania postawionego problemu konserwatorskiego. Niska wartość fluencji była konieczna, aby nie naruszyć znajdującego się miejscami pod nawarstwieniami rysunku oryginału. Konieczne było zapoznanie się z wynikami badań materiałoznawczych, aby przewidzieć reakcje pigmentów wrażliwych na promieniowanie laserowe. Następnie porównano fotografie wykonane w różnych pasmach promieniowania elektromagnetycznego, aby określić, jakich materiałów można spodziewać się w danej strefie oraz lepiej rozpoznać zakres występowania oryginalnego rysunku. Odsłanianie warstw oryginału spod zabrudzeń przeprowadzano powoli, etapami, aby zachować jak największą kontrolę nad procesem. W czasie przeprowadzanego zabiegu starano się utrzymywać niskie wartości fluencji. Było to ważne nie tylko ze względu na wrażliwość pigmentów, ale także na możliwość lokalnego przegrzania podłoża mineralnego, czemu starano się zapobiec.

Efektem prac nie miało być „całkowite" oczyszczenie malowideł z czarnych zabrudzeń. Biorąc pod uwagę stopień zaawansowania tych zmian i ich integrację z materią oryginalną byłoby to zbyt ryzykowne. Dążono raczej do łagodnego „wyciszenia" najciemniejszych punktów, które rozbijały kompozycję estetycznie oraz wizualnie przez tworzenie sztucznej dominanty kontrastującej z otoczeniem. Ten efekt udało się uzyskać.

II.3.4.2.2.4. Podsumowanie

W ramach badań nad wdrażaniem lasera RedEnergy EP-Z G4 1064 nm wykonano próby zastosowania go do oczyszczania polichromii na podłożach mineralnych z ciemnych zabrudzeń. Początkowo testy wykonano na transferze modelowego malowidła ściennego wykonanego w technice fresku. W tym przypadku usuwano warstwę ciemnych zabrudzeń powierzchniowych z sadzy. Ten eksperyment stanowił punkt wyjścia do rozwiązania podobnych problemów na malowidle ściennym *in situ*. Malowidła ścienne w skarbcu konkatedry były pokryte ciemnymi plamami powstałymi w przeszłości w wyniku ataku mikrobiologicznego. Oczyszczanie klasycznymi metodami nie dawało satysfakcjonujących efektów. W lipcu 2023 r. przeprowadzono pierwsze próby, podczas których dobrano właściwe parametry wiązki. Wykonano również szesnaście testów ablacji laserowej nawarstwień. W maju 2024 r. przystąpiono do stopniowego usuwania czarnych zabrudzeń. Wykorzystywano przy tym wyniki obrazowania malowidełw różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego, kontrolując dzięki nim, czy oczyszczanie odbywa się w strefie występowania konkretnego pigmentu lub słabo widocznego w świetle widzialnym konturu. W efekcie usunięto najbardziej przykuwające uwagę i niepotrzebnie rozbijające kompozycję plamy, dążąc do uzyskania podobnego natężenia zabrudzeń na każdym z malowideł (był to oczywiście inny efekt na ścianie wschodniej i inny na północnej). Na ścianie wschodniej wykonano ablację na trzydziestu fragmentach, na ścianie północnej na czternastu.

II.3.5. Oczyszczanie laserowe obiektów na papierze – zabytkowe papiery powlekane

Papiery powlekane

Papiery powlekane wprowadzono na przełomie XIX i XX wieku. Głównym zastosowaniem tych papierów był druk ilustracji, ponieważ papier dzięki powleczeniu mniej chłonął farbę, a wydruk zyskiwał na jakości. Powszechnie stosowany w wydawaniu Jest to rodzaj papieru, którego powierzchnię pokrywają warstwy mieszaniny kleju i pigmentów. Stosowanymi powłokami można modyfikować właściwości powierzchni, nadając jej charakter matowy lub o różnym stopniu połysku, a dodatkowo regulować intensywność odcienia bieli. W pewnym sensie warstwy powleczenia można porównać do politury na wyrobach drewnianych. Głównymi składnikami powleczenia papierów są białe minerały i/lub pigmenty w mieszaninie ze spoiwem. Do najczęściej

używanych wypełniaczy należą kaolin, biel barytowa, dwutlenek tytanu, kreda, biel ołowiowa czy talk. Dodatkowo obok pigmentów białych mogą występować śladowe ilości innych barwników i pigmentów, na przykład niebieskich, które optycznie „ochładzają" temperaturę barwy, tworząc wrażenie większego wybielenia. Taki skład mieszanin występujących w papierach powlekanych w konteście oczyszczania laserowego pozwala o nich myśleć jak o warstwach polichromowanych, z podobnymi zagrożeniami związanymi z ryzykiem zmian zachodzących w pigmentach pod wpływem lasera. Drugi składnik tego rodzaju powleczeń to spoiwo, którym może być m.in. kazeina, klej glutynowy (kostny, skórny), guma arabska, skrobia, polialkohol winylu, lateks kauczukowy, POW, kalafonia. Jako substancje pomocnicze mogą być dodawane różnego rodzaju woski, olej lniany, sulfonowy olej rycynowy, glikol polietylenowy, szelak, krzemiany, boraks (w mieszaninach z kazeiną). W uproszczeniu skład papierów powlekanych wygląda następująco: podłoże papierowe, powleczenie: pigmenty, barwniki, spoiwa, dodatki technologiczne (Baker et al., 1989; Lourerio et al., 2011). Projekt dotyczący oczyszczania papierów powlekanych z zabrudzeń powierzchniowych został wykonany we współpracy z dr. hab. Tomaszem Kozielcem, prof. UMK ora mgr Agnieszką Ziębą z Katedry Konserwacji-Restauracji Papieru i Skóry UMK[26].

Cel eksperymentu

W opisanym doświadczeniu prezentowane jest oczyszczanie zabytkowych papierów powlekanych z luźnych i wtartych zabrudzeń z sadzy. W praktyce konserwatorskiej najczęściej sięga się po metody ścierne, które pozostawiają ślad w powleczeniu papieru. Mogą być to różnego rodzaju gumki lub inne materiały ścierne wykonane z takich materiałów jak kauczuki poliwinylowe czy lateksowe. Bezkontaktowa metoda czyszczenia, jaką jest ablacja laserowa, jest pozbawiona wad abrazyjnych sposobów usuwania zabrudzeń, chociaż nie wyklucza innych zagrożeń spowodowanych m.in. działaniem promieniowania laserowego z zakresu bliskiej podczerwieni. Laser w konserwacji zabytków papierowych jest stosowany od lat, jednak zastosowany w tym eksperymencie laser włóknowy RedEnergy EP-Z G4 1064 nm ze względu na swoje parametry wnosi wartość nowatorstwa do dotychczasowej praktyki. W literaturze

[26] Jego wyniki zostały zaprezentowane podczas sesji posterowej konferencji LACONA XIII – Lasers in the Conservation of Artworks, 12-16 września 2022 r., Florencja, Włochy: Kozielec T., Zięba A., Faron A., Iwanicka M. 2022. A novel type of IR fiber laser – implementation in cleaning of pigment-coated historical papers, sesja posterowa.

konserwatorskiej nie ukazały się dotychczas publikacje opisujące wpływ tego typu laserów na obiekty zabytkowe wykonane z papieru, także papieru powlekanego.

II.3.5.1. Metodologia

Wybranymi zestawami parametrów przetestowano wpływ promieniowania laserowego na papier powlekany z początku XX wieku oraz na papier Whatmana jako próbkę referencyjną. W celu zbadania składu pierwiastkowego papierów wykonano mikrochemiczną analizę składu włókien (barwienie Herzberga) oraz warstwy powłokowej (oznaczenie białka – barwienie czernią amidową 10B, oznaczenie Al^{3+} z aluminionem. Oznaczono skład pierwiastkowy pigmentów w powłokach przy pomocy analizy instrumentalnej SEM-EDX na przekrojach poprzecznych próbek oraz korzystając z spektroskopii FTIR-ATR[27]. Testy czyszczenia oceniono po ich wykonaniu oraz ponownie po procesie przyspieszonego sztucznego starzenia w komorze. Oceny rezultatów ablacji laserowej zabrudzeń dokonano posługując się fotografią fluorescencji wzbudzonej w UV (maksymalna emisja lampy o długości fali 360 nm), fotografią w podczerwieni (długość fali 720 nm). Ponadto wykonano analizę wizualną w świetle przechodzącym i odbitym w celu obserwacji zmian powierzchniowych. Ewentualne zmiany kolorystyczne badano kolorymetrem (L*a*b CIE, wskaźnik chromatyczności D65/4, ΔE2000, pomiar powierzchni Ø=4mm).



***Ryc. II-88**. Podczas prac nad eksperymentem w laboratorium w Instytucie Fizyki UMK Fot. M. Iwanicka*

[27] Wszystkie wymienione analizy wykonała mgr Agnieszka Zięba.

Przygotowanie próbek

Papiery zabrudzono sztucznie równomiernie, nanosząc poprzez wcieranie czarny pigment (bister, prod. Kremer Pigmente). Była to imitacja nawarstwień powierzchniowych tj. kurz i brud, również o lekko tłustym charakterze. Przygotowano taką samą ilość próbek zabrudzonych i niezabrudzonych.

Testy laserowe

W serii testów wytypowano dziewięć zestawów parametrów. Założeniem, jakim kierowano się przy doborze parametrów celowo był wybór bardzo wysokiej prędkości skanowania, dość wysokiej częstotliwości powtarzania impulsów, niskiej mocy. Fluencja była znacznie wyższa od tej jaka opisywana jest w literaturze, jednak zdecydowano się przeprowadzić ten eksperyment w sposób niestandardowy, ponieważ energia jednego impulsu w używanym laserze była kilkaset razy mniejsza od systemów opisywanych we wcześniejszych publikacjach. Zdecydowano się sprawdzić potencjał takiej kombinacji parametrów właśnie na przykładzie podłoży papierowych. W testach wstępnych sprawdzono działanie promieniowania o fluencji (wyrażonej w J/cm^2): 0,385; 0,481; 0,519; 0,664; 0,844; 1; 1,11; 1,21; 1,31. Jednakże przy takiej konfiguracji parametrów i podanych powyżej fluencji, nie udało się doprowadzić do skutecznej ablacji zabrudzeń. Dlatego też najmniejszą wartością fluencji jaką wykorzystano w eksperymencie było 1,44 J/cm^2. Przetestowano jeszcze osiem wartości (podane w J/cm^2): 1,53; 1,61; 1,93; 1,94; 1,95; 1,96; 1,99; 3,14. Ostatnia wartość jest skrajnie wysoka, postanowiono ją jednak przebadać, ponieważ rezultat uzyskany dzięki niej nie wykazywał znamion zniszczeń przy ocenie okiem nieuzbrojonym. Należy podkreślić, że bardzo istotne są wartości innych parametrów wiązki, z których fluencja wynika.

Tab. II-79. Zestawy parametrów wybrane do testów oczyszczania papierów.

Częstotliwość [kHz]	**Waveform**	**% mocy**	**Fluencja [J/cm^2]**	**Inne**	**nr zestawu**
105	3	40	3,14	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,08 mm Czas trwania impulsu: 30-197 ns Energia impulsu: 0,72 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 2x, 3x, 4x, 5x	1
100	0	20	1,93	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,08 mm Czas trwania impulsu: 35-261ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	2
92	0	18	1,96	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,05 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns	3

				Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	
90	0	17	1,99	Prędkość: 13 000 mm/s Odstęp: 0,04 mm Czas trwania impulsu: 35-261 ns Energia impulsu: 1,05 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	4
300	22	24	1,95	Prędkość: 10 000 mm/s Odstęp: 0,05 mm Czas trwania impulsu: 30-32 ns Energia impulsu: 0,23 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	5
300	22	22	1,96	Prędkość: 10 500 mm/s Odstęp: 0,04 mm Czas trwania impulsu: 30-32 ns Energia impulsu: 0,23 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	6
280	22	20	1,61	Prędkość: 12 000 mm/s Odstęp: 0,03 mm Czas trwania impulsu: 30-32 ns Energia impulsu: 0,23 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	7
270	22	20	1,44	Prędkość: 12 350 mm/s Odstęp: 0,03 mm Czas trwania impulsu: 30-32 ns Energia impulsu: 0,23 mJ Odległość od soczewki: 35 cm; Powtórzenie 1x, 5x, 10x, 15x, 25x, 30x	8

Każdy test powtórzono trzy razy oraz wykonano go na zabrudzonym i na niezabrudzonym arkuszu. Łącznie wykonano prawie 580 testów – dla dwóch rodzajów papieru (powlekany i Whatmana), ośmiu zestawów parametrów w sześciu różnych ilościach powtórzeń, powtórzonych 3 razy na każdym arkuszu (zabrudzonym i niezabrudzonym). Próby miały kształt kwadratu o boku 1,5 cm.

II.3.5.2. Wyniki

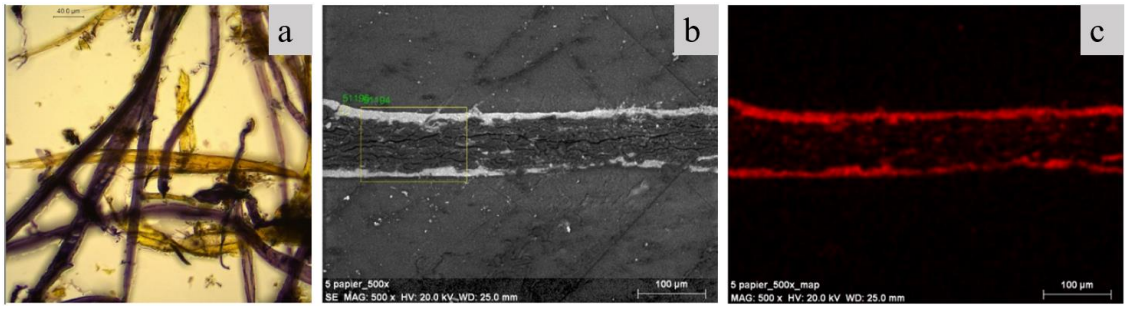
Oznaczenie składu próbek papierów użytych w przeprowadzonym doświadczeniu:

a) papier powlekany (P-CP1): pulpa celulozowa z drewna iglastego z dodatkiem ścieru drzewnego z drewna iglastego, powleczenie wykonane z węglanu wapnia z innymi dodatkami oraz stosunkowo niewielką ilością spoiwa. Powleczenie nie pokrywa szczelnie rdzenia z masy papierowej.
b) papier Whatmana: 100% masa z pulpy bawełnianej

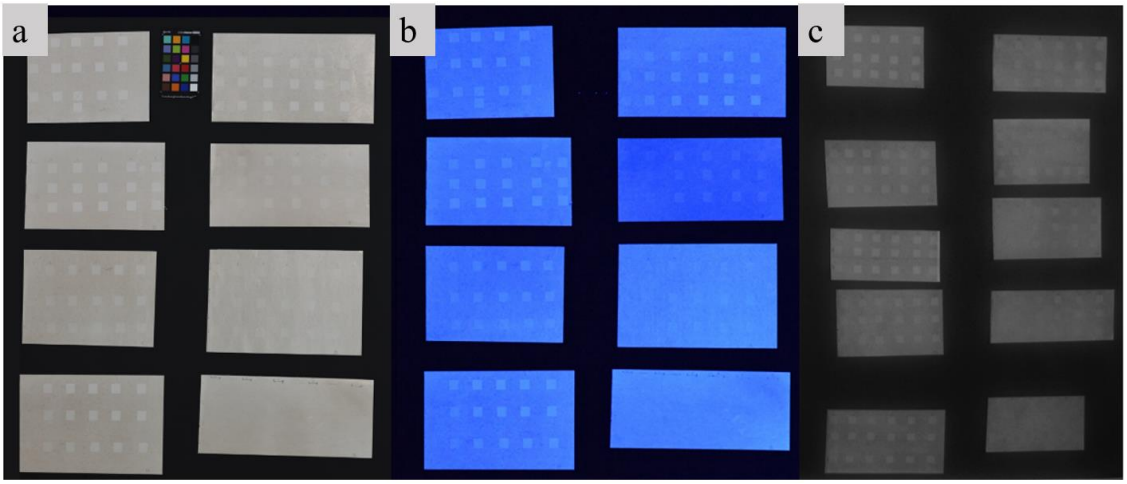
Proces sztucznego przyspieszonego starzenia wywołał zmiany w obu rodzajach niezabrudzonego i zabrudzonego papieru:

a) papier powlekany (P-CP1): ΔE=8,66, ΔL=0,35

b) papier Whatmana (WP): ΔE=2,05, ΔL=0,77



Ryc. II-89. *a – wybarwienie Herzberga na próbce papieru powlekanego: pulpa celulozwa z drewna iglastego zabarwiła się na fioletowo, ścier drzewny z drewna iglastego zabarwił się na żółto; b – obraz SEM próbki papieru powlekanego; c – mapowanie EDX próbki papieru powlekanego: czerwonym kolorem oznaczono wapń. Wyk. A. Zięba*



Ryc. II-90*. Fotografie zbiorów arkuszy zabrudzonych próbek papieru powlekanego (P-CP1): a – VIS; b – fluorescencja wzbudzona w UV; c – IR. Fot. A. Zięba*

Tab. II-80. Rezultaty prób oczyszczania laserowego zabrudzonego papieru powlekanego oraz papieru Whatmana oraz testów naświetlania laserem ich niezbarudzonych odpowiedników. Ocena została wykonana na podstawie analizy kolorymetrycznej.

OBJAŚNIENIE SYMBOLI:

P-CP1 – papier powlekany

WP – papier Whatmana

dla zabrudzonych:

I – bardzo wysoki poziom usunięcia sadzy, $5<\Delta E$

II – średni poziom usunięcia sadzy, $3,5<\Delta E<5$

III – niski poziom usunięcia sadzy, $2<\Delta E<3,5$

IV – bardzo niski poziom usunięcia sadzy, $1<\Delta E<2$

V – niski poziom usunięcia sadzy, $0<\Delta E<1$

dla niezabrudzonych:

A – brak różnic pomiędzy naświetlanym papierem a niezabrudzonym papierem - standardem, nawet dla niedoświadczonego obserwatora, $0<\Delta E<1$

B – niewielka różnica pomiędzy naświetlanym papierem a niezabrudzonym papierem - standardem, tylko dla doświadczonego obserwatora, $1<\Delta E<2$

C – różnice optyczne łatwo dostrzegalne dla niedoświadczonego obserwatora, $2<\Delta E<3,5$

D – wyraźnie widoczne większe różnice optyczne, $3,5<\Delta E<5$

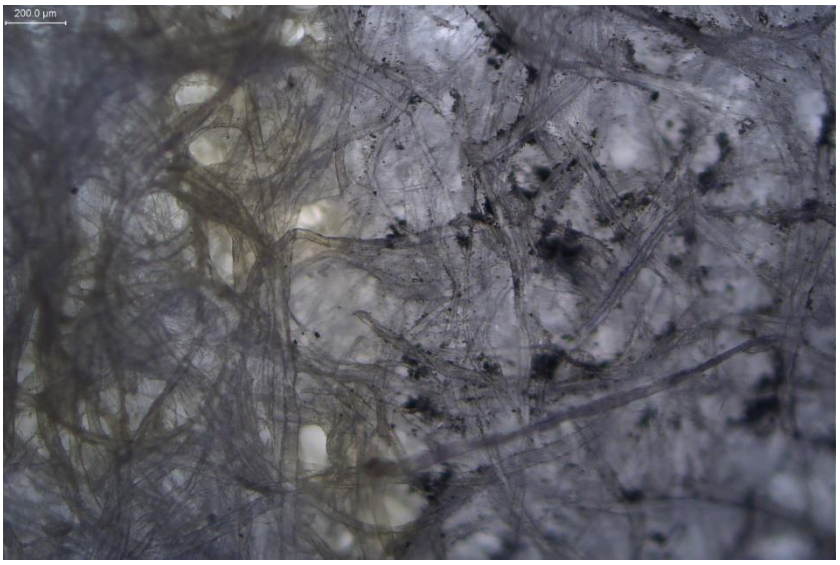
E – największe różnice optyczne, $5<\Delta E$

Zestaw parametrów	Oznaczenie testu	Liczba przejazdów wiązki lasera w polu testu	Efektywność oczyszczania laserowego papieru powlekanego (P-CP1) oraz papieru Whatmana (WP) (standard: papier sztucznie zabrudzony czernią węglową)		Naświetlanie promieniowaniem laserowym papieru powlekanego (P-CP1) oraz papieru Whatmana (WP) (standard: papier niezabrudzony)	
			P-CP1	WP	P-CPI	WP
1	1a	1	IV	I	E	E
	1b	2	II	I	E	E
	1c	3	II	I	E	E
	1d	4	II	I	E	E
	1e	5	II	I	E	E
2	2a	1	III	II	E	E
	2b	5	II	I	E	E
	2c	10	II	I	E	E
	2d	15	II	I	E	E
	2e	25	II	I	E	E
	2f	30	II	I	E	E
3	3a	1	V	I	E	E
	3b	5	IV	I	E	E
	3c	10	III	I	E	E
	3d	15	III	I	E	I
	3e	25	III	I	E	E
	3f	30	III	I	E	E
4	4a	1	IV	II	E	E
	4b	5	II	I	E	E
	4c	10	II	I	E	E
	4d	15	I	I	E	E
	4e	25	I	I	D	E
	4f	30	I	I	D	E
5	5a	1	IV	I	E	E
	5b	5	III	I	E	E
	5c	10	III	I	C	E
	5d	15	III	I	C	E
	5e	25	III	I	C	E
	5f	30	II	I	C	E
6	6a	1	III	II	E	E
	6b	5	II	I	E	E
	6c	10	II	I	E	E
	6d	15	I	I	E	E
	6e	25	I	I	E	E

	6f	30	I	I	D	E
7	8a	1	V	III	E	E
	8b	5	V	I	E	E
	8c	10	V	I	E	E
	8d	15	V	I	E	E
	8e	25	V	I	E	E
	8f	30	V	I	E	E
8	10a	1	V	II	E	E
	10b	5	V	II	E	E
	10c	10	V	II	E	E
	10d	15	V	I	E	E
	10e	25	V	I	E	E
	10f	30	V	I	E	E



Ryc. II-91. *Papier powlekany (P-CP1), fotografia mikroskopowa w świetle bocznym, lewa strona nieoczyszczona, prawa strona oczyszczona (próba 5d). Fot. A. Zięba*



Ryc. II-92. *Papier Whatmana (WP), fotografia mikroskopowa w świetle przechodzącym, przykład oczyszczania laserowego (próba 5d), lewa strona oczyszczona (widoczne zażółcenia wywołane przez laser), prawa strona nieoczyszczona. Fot. A. Zięba*

W przypadku papierów zabrudzonych osiągnięto znacznie lepsze rezultaty, stosując pierwszy, drugi, czwarty i szósty zestaw parametrów, wówczas punktem odniesienia był papier zabrudzony. Wyniki dla papieru Whatmana oraz papieru powlekanego są dość korzystne. Jednakże, rozpatrując te same ustawienia oraz pozostałe, w przypadku papierów niezabrudzonych nie można zakwalifikować tych prób jako satysfakcjonujących. Porównanie czystych, nienaświetlanych laserem powierzchni papieru powlekanego oraz papieru Whatmana z naświetlanym wyraźnie wskazuje na zmiany w obrębie kontaktu z wiązką laserową.

II.3.5.3. Wnioski

W wyniku prób wyłoniono osiem zestawów parametrów. Celowo używano wysokich wartości częstotliwości, aby sprawdzić, jaki będzie wpływ technologii wykorzystującej impulsy o wielokrotnie większej częstości niż dotychczas stosowane lasery Nd:YAG na proces oczyszczania podłoży papierowych. Ponadto energia jednego impulsu była od kilkudziesięciu do kilkuset razy mniejsza, a prędkość skanowania wiązki była na tyle wysoka, że mogła niwelować ewentualne miejscowe nagrzewanie się materiału. Do tej pory właśnie żółknięcie oraz zmiany termiczne były głównymi powodami negatywnej oceny zastosowania lasera 1064 nm do zabytków z tworzyw zawierających celulozę. W tej istotnej zmianie zestawów parametrów wiązki upatrywano potencjał tej metody. Efekt oceny wizualnej oczyszczania laserowego na bieżąco był zadawalający, natomiast po sezonowaniu próbek w komorze do przyspieszonego, sztucznego starzenia stwierdzono zmiany. Niestety, po porównaniunaświetlanego, niezabrudzonego papieru z również czystem, nienaświetlanym wiązką lasera, odrzucono wszystkie uzyskane wyniki jako niezadawalające.

II.3.6. Podsumowanie rozdziału II.3

W rozdziale II.3 opisano studia przypadków oczyszczania laserowego próbek modelowych oraz obiektów zabytkowych należących do kategorii – drewno polichromowane, złocenia na pulment oraz na mikstion, malarstwo ścienne oraz papier.

W doświadczeniu dotyczącym oczyszczania drewna polichromowanego porównano metodę laserową z mechaniczną i chemiczną oraz zaproponowano sposób postępowania dla użycia wiązki laserowej. W kolejnym podrozdziale opisano selektywne oczyszczanie

z olejnych przemalowań elementu snycerskiego, gdzie starano się odsłonić warstwę zaprawy kredowo-klejowej. Selektywność metody oczyszczania laserowego wynika m.in. z różnic absorpcji promieniowania przez poszczególne warstwy. Dobierając parametry wiązki w celu usunięcia warstwy wierzchniej należy mieć na uwadze, że nie powinny one naruszać tej odsłanianej. Eksperyment zakończył się sukcesem.

Obszerne doświadczenie na próbkach modelowych w tradycyjnych technikach złocenia było próbą znalezienia rozwiązania na problem usuwania przemalowań z warstw folii pozłotniczych. Jest to bardzo częsty problem w praktyce konserwatorskiej. Szczególnie interesujące jest usuwanie warstw grubych przemalowań syntetycznych, imitujących folie metalowe – w tym przypadku była to farba w kolorze srebrnym, położona na złocenia na mikstionie olejnym. W takich przypadkach rozpuszczalność warstwy wtórnej i oryginalnej (tzn. mikstionu olejnego) w mieszaninach używanych do usuwania przemalowań często bywa podobna, co może prowadzić do bezpowrotnych zniszczeń. Zastosowano cztery typy laserów, z czego jednym z nich był RedEnergy EP-Z G4 1064 nm, pozostałe trzy znajdują się w IESL-FORTH w Heraklionie na greckiej Krecie. Spośród uzyskanych wyników wyłoniono te pozytywne, gdzie osiągnięto efekt bezpiecznego usuwania nawarstwień.

Dwa kolejne podrozdziały były poświęcone oczyszczaniu zabytkowych obiektów złoconych. Na cynowo-ołowiowej ramie do XVII-wiecznego portretu trumiennego wykonano próby laserowego usuwania warstwy lakierów i brązy, odsłaniając złocenie na wytrawie olejnej oraz porównano tę metodę z chemiczną. Drugim obiektem był drewniany detal, fragment dekoracji w formie florystycznej, złocony na pulment. Pochodzi z cerkwii pw. św. Jana Teologa w Nowoberezowie (woj. podlaskie), ale obiekt, którego kiedyś był częścią prawdopodobnie został zdemontowany i zastąpiony innym. Element był pokryty grubą warstwą zabrudzeń powierzchniowych, miejscami również kruchą, odspajającą się błoną, przypominającą klej. Dobrano trzy zestawy parametrów: do zabrudzeń drewna, zabrudzeń z błony kleju na powierzchni złota oraz luźniej związanych zabrudzeń, również na fragmentach pozłacanych. Zły stan zachowania elementu był przeciwskazaniem do oczyszczania go w jakikolwiek mechaniczny sposób ze względu na ryzyko pogłębienia przetarć w dużej mierze zniszczonych płatków złota.

W trzeciej części rozdziału II.3 przedstawiono eksperyment dotyczący możliwości lasera włóknowego RedEnergy w zakresie oczyszczania laserowego obiektów malarstwa. Rozpoczęto od doświadczenia polegającego na oczyszczeniu laserowym z sadzy próbki modelowej warstwy malarskiej w technice tempery na fabrycznie przygotowanym

płótnie. Wyłoniono eksperymentalnie zestawy parametrów wiązki laserowej oraz porównano efekty oczyszczania warstwy skonsolidowanej i nieskonsolidowanej. W drugim kroku wykonano próby laserowego usuwania nawarstwień z obrazu olejnego na płótnie z odspajającą się warstwą malarską. Zniszczenie powstało najprawdopodobniej na skutek zalania brązową substancją. Dobrano parametry wiązki laserowej. Zarówno w eksperymencie I – na próbce, jak i II – na obrazie olejnym na płótnie, wykonano badania barwometryczne, będące w tym eksperymencie techniką monitorowania zabiegu. Doświadczenie miało na celu zaproponowanie praktycznej metodyki oczyszczania warstw odspajających się bez przeprowadzania zabiegu konsolidacji.

Ostatnim rodzajem polichromii jakie oczyszczano były malowidła na podłożu mineralnym. Ponownie, jak w innych przypadkach, pierwsze testy wykonano na próbce modelowej. Ustawienia wiązki były dobrane, aby skutecznie usunąć czarne nawarstwienia z sadzy. Próby na studenckiej pracy w technice fresku mokrego dały pewien obraz jak należy dobierać zestaw parametrów w przypadku malarstwa ściennego. Następnie wykonano zabieg usuwania czarnych plam po ataku mikrobiologicznym z malowideł ściennych skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Serię szesnastu testów zrealizowano w lipcu 2023 r., a w 2024 r. metodą ablacji laserowej zniwelowano najbardziej dominujące plamy, co było ważnym etapem w procesie konserwacji malowideł, zakończonym w 2025 r. Podczas pracy oczyszczane miejsca porównywano z wynikami obrazowania w różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego.

Obiekty na papierze w aspekcie oczyszczania laserowego opisano w ostatnim podrozdziale. Głównym zagadnieniem, wokół którego zbudowano problematykę badawczą w tym przypadku nie były złożone warstwowo obiekty malarstwa, a powleczenie papieru i jego skład. Papiery powlekane są pokryte warstwami mieszaniny kleju i pigmentów, które ocieplają lub ochładzają barwę papieru oraz modyfikują jego połysk. Ze względu na skład powleczenia, zagrożenia jakie mogą wynikać z użycia lasera, są podobne jak w przypadku polichromii. W opisanym doświadczeniu zrealizowanym wspólnie z pracownikami Katedry Konserwacji-Restauracji Papieru i Skóry UMK przeprowadzono serię testów oczyszczania laserowego. Próby wykonano na papierze powlekanym oraz na papierze Whatmana. Trzeba podkreślić, że ze względu na dotychczas nieopisywany w literaturze dotyczącej konserwacji papieru laser, zdecydowano się zastosować zupełnie inne parametry niż dla lasera Nd:YAG. Zestawy parametrów wiązki były oparte o wysoką częstotliwość, przy bardzo niskiej energii impuslu. Co więcej, lasery Nd:YAG o długości fali 1064 nm nie były rekomendowane

do podłoży papierowych. W tym wypadku również zaobserwowano zmiany starzeniowe, jednakże nie wyczerpano jeszcze potencjału urządzenia. Badania nad znalezieniem odpowiednich parametrów przy pomocy lasera włóknowego 1064 nm powinny być kontynuowane.

III. Podsumowanie i wnioski końcowe

Prace badawcze przedstawione w niniejszej rozprawie miały na celu rozpoznanie specyficznych możliwości jakie oferuje laser światłowodowy (włóknowy) RedEnergy EP-Z G4 1064 nm (SPI Lasers, Wielka Brytania) w konserwacji polichromowanych oraz werniksowanych obiektów zabytkowych oraz nakreślenie najważniejszych zagrożeń jakie mogą wystąpić podczas użytkowania tego urządzenia. Lasery włóknowe działające w obszarze bliskiej podczerwieni ze skanowaniem wiązki są coraz szerzej stosowane w pracach konserwatorskich, także w Polsce. Jak wynika z przedstawionego w części teoretycznej tej pracy omówienia literatury, dotychczas badania nad użyciem tego lasera w konserwacji zabytków nie były szerzej prowadzone ani opisane w literaturze naukowej. Nawiązując do metodyki badań nad laserami ekscymerowymi oraz typu Nd:YAG, w tej pracy starano się uwzględnić najważniejsze zagadnienia, bez których niemożliwe jest bezpieczne stosowanie lasera w konserwacji obiektów dziedzictwa.

Napisanie osobnego oprogramowania w środowisku Labview pozwoliło na szybkie obliczenie wartości fluencji na podstawie danych parametrów wiązki oraz symulację zapełnienia plamką skanowanego obszaru. Ponadto pozwoliło bardziej obiektywnie ocenić zasadność ustawianych parametrów – nie tylko ze względu na efekt jaki przynoszą, ale też w odniesieniu do literatury, gdzie powszechne jest posługiwanie się wartością fluencji. Jak już wspomniano w tej pracy, nie można dosłownie porównywać fluencji wiązki pomiędzy różnymi systemami, miało to tylko na celu określenie „rzędu wielkości". Jednakże w wielu przypadkach, np. dla niektórych pigmentów, wartość fluencji podawana w literaturze dla laserów Nd:YAG mniej więcej pokrywała się z maksymalną wartością fluencji możliwej do zastosowania podczas pracy z laserem światłowodowym RedEnergy EP-Z G4 1064 nm w przypadku najbardziej wrażliwych pigmentów. Nie było to jednak regułą, dlatego postanowiono wykonać szersze doświadczenie sprawdzające odporność większej grupy pigmentów na promieniowanie laserowe z zakresu bliskiej podczerwieni. W momencie planowania i powstawania tej pracy nie było doniesień w literaturze na temat badań odporności pigmentów z

zastosowaniem lasera włóknowego ze skanowaniem wiązki. Jednakże w kwietniu 2026 r. ukazał się artykuł (Rivas et al., 2026), w którym opisano doświadczenie przeprowadzone na pięciu wybranych pigmentach, o czym wspomniano w części teoretycznej niniejszej rozprawy. W przypadku tej pracy doktorskiej jednym z bardziej interesujących wniosków płynących z doświadczenia sprawdzającego odporność pigmentów jest, że to, czy fluencja jest bezpieczna dla pigmentu lub nie, zależy od energii impulsu – jeśli użyjemy dwóch konfiguracji różnych parametrów o tej samej fluencji, to efekty będą inne. Naturalnie bezpieczniejsze dla pigmentów będzie użycie jak najniższej energii impulsu. Daje to również możliwość zastosowania wyższych fluencji niż do tej pory podawano w literaturze. Jest to pośrednio również dowód na to, że dotychczas uzyskane wyniki badań przeprowadzone dla innych systemów laserowych (np. Nd:YAG, ekscymerowych) nie mają bezpośredniego przełożenia na efekty uzyskane laserem światłowodowym. Bezpieczne fluencje i progi zniszczeń, dla różnych systemów laserowych będą różne. Innym ważnym wnioskiem jest stwierdzenie, że w miarę postępowania procesów starzenia materiałów i upływu czasu, miejsce naświetlane laserem włóknowym, niezależnie od pigmentu, nie wykazuje tendencji do przyspieszonych zmian. Jeśli przebarwienie powierzchni nie powstało bezpośrednio po naświetleniu laserem, to nie pojawi się po dłuższym czasie po zabiegu. Co więcej, niektóre zmiany barwy takie jak pociemnienie, gwałtowne rozjaśnienie lub sczernienie w większości przypadków są odwracalne z czasem. Tylko cynober ulega nieodwracalnemu sczernieniu, także lekkie pociemnienie zostaje na warstwie lapis lazuli. W przypadku tego drugiego pigmentu pociemnienie następuje po rozjaśnieniu. Wymaga to jednak jeszcze dalszych badań.

W przypadku oczyszczania obiektów zabytkowych z grubych warstw wtórnych autorka tej pracy jest zwolenniczką praktyki dwuetapowego usuwania nawarstwień, którą to metodę przedstawiła w części badawczej. Efektywne, ale niepełne usunięcie nawarstwień wiązką o wyższej energii oraz fluencji, a następnie w drugim kroku użycie wiązki o niższej energii, łagodniej czyszczącej powierzchnię, dawało najlepsze rezultaty. Ten sposób postępowania chroni powierzchnię oryginalną, którą należy odsłonić. Pozostawienie cienkiej warstwy przemalowań lub brudu działa jak bufor oddzielający naświetlane laserem nawarstwienie od oryginału. Jest to zasadne nawet w przypadku litego drewna, pokrytego grubymi przemalowaniami olejnymi. W przypadku drewna i usuwania grubych warstw, gdzie dochodzi do dużej kumulacji energii w postaci ciepła, dobre efekty przynosi zwilżanie powierzchni wodą.

Jeśli chodzi o powierzchnie złocone i pokryte foliami metalowymi, laser włóknowy RedEnergy ma zastosowanie, aczkolwiek nie do wszystkich przypadków. Wykonano udane próby usuwania lakierów i brąz ze złoconej na mikstion ramy cynowo-ołowiowej. Dobre efekty osiągnięto oczyszczając złocenia na pulment na obiektach drewnianych z dość grubych warstw brudu. Na próbkach modelowych z sukcesem odsłonięto szlagmetal położony na mikstionie spod laserunku olejnego. Usuwanie tych samych warstw ze złota płatkowego, które jest delikatniejsze, nie przyniosło już dobrych rezultatów. Zupełnie nieudane okazało się jak dotąd bezpieczne usunięcie grubych przemalowań z farby imitującej srebro i to zarówno ze złota, jak i szlagmetalu. Jednakże trudności na tym polu stały się impulsem do nawiązania współpracy z jednym z wiodących na świecie ośrodków zajmujących się zastosowaniem laserów w zabytkach w Institute of Electronic Structure and Laser – Foundation for Research and Technology Hellas (IESL-FORH) w Heraklionie na greckiej Krecie. W trakcie wspólnego projektu badawczego pt. LASART, który zrealizowano dzięki grantowi FIXLAB (program IPERION HS, Horyzont Europa 2020) wspólnie z grupą badawczą dr Paraskevi Pouli „Photonics for Heritage Science", znaleziono alternatywne możliwości usuwania grubych nawarstwień/przemalowań z próbek modelowych wykonanych w klasycznych technikach pozłotniczych. Dodatkowo jako techniki monitorowania zabiegu zastosowano metody OCT i MA-XRF, które są dostępne na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Przedstawiono studia przypadków w zakresie oczyszczania warstw malarskich w malarstwie sztalugowym. W wyborze parametrów kierowano się badaniami odporności pigmentów wykonanymi wcześniej w ramach niniejszej pracy. Przeprowadzono eksperymenty do tej pory nieopisywane w literaturze, np. oczyszczania odspajającej się warstwy malarskiej, skonsolidowanej i bez konsolidacji. Eksperyment wykonany na próbce modelowej posłużył do przeprowadzenia podobnego doświadczenia na XX-wiecznym obrazie olejnym na płótnie. Podobieństwo polegało na oczyszczaniu zdeformowanej i odspajającej się warstwy malarskiej, pokrytej zaschniętą błoną ciemnej substancji organicznej. Jako metodę monitorującą zabieg w obu przypadkach zastosowano pomiary barwometryczne spektrofotometrem. Uzyskane wyniki konfrontowano również z analizą wizualną. Przeprowadzone testy, także skonforntowane z wynikami analizy barwometrycznej, oceniono pozytywnie. Najtrudniejszym aspektem tego zabiegu, było pogodzenie ograniczeń w postaci wrażliwości pigmentów na światło z użyciem wystarczającej fluencji umożliwiającej usuwanie zabrudzenia. Jakość materiałów malarskich jakimi namalowano testowany pejzaż również nie była znana, a

miało to istotny wpływ na przebieg eksperymentu, stąd tak ważne jest każdorazowe wykonywanie prób dla każdej nowej czyszczonej powierzchni, mimo znanych wyłonionych doświadczalnie wartości prógu zniszczeń dla danego pigmentu.

Kolejnym rodzajem polichromii do jakich zastosowano dostępny na UMK w Toruniu laser włóknowy były malowidła ścienne. Testy wstępne wykonano na próbce modelowej, odnoszono się również do badań własnych odporności pigmentów. Po wytypowaniu roboczych zestawów parametrów nadających się do usuwania ciemnych osadów, a przy tym nieszkodliwych dla pigmentów, rozpoczęto również próby oczyszczania malowideł *in situ*. Próby oczyszczania laserowego zostały włączone do programu prac konserwatorskich pracy dyplomowej Magdaleny Stefaniak i Tymona Rygielskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Rogala zrealizowanej w skarbcu konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Trudnym problemem do rozwiązania było w tym przypadku usunięcie czarnych przebarwień pozostałych po dawnym ataku mikrobiologicznym. Rezultaty pierwszych testów były na tyle pomyślne, że w drugim etapie dzięki metodzie laserowej usunięto lub osłabiono czarne osady na malowidłach ściennych, co stanowiło ważny etap prac konserwatorskich. Prowadząc prace, opierano się na analizie chemicznej materiałów oraz na wynikach badań uzyskanych za pomocą technik obrazujących.

Ostatnią materią jaką sprawdzono pod kątem bezpieczeństwa użytkowania badanego systemu laserowego był papier powlekany. Niepolichromowany papier został włączony w ramy tematyczne tej pracy ze względu na powleczenie, które zawiera białe pigmenty (z niewielką domieszką barwników ocieplających lub ochładzających odcień). Zdecydowano się przeprowadzić takie doświadczenia we współpracy z pracownikami Katedry Konserwacji Papieru i Skóry UMK w Toruniu. Dotychczas laser o długości fali 1064 nm uznawano za nieodpowiedni do oczyszczania papieru. Podjęto jednak w ramach niniejszej pracy próbę weryfikacji, czy wykorzystanie systemu o parametrach istotnie odbiegających od standardowych urządzeń Nd:YAG pozwoli na skuteczniejsze przeprowadzenie tego procesu. Analiza wizualna uzyskanych wyników pozwalała mieć nadzieję, że osiągnięto dobre rezultaty, jednak badania spektrofotometryczne wykazały pewne zmiany barwy papierów powlekanych po naświetleniu laserem. Należy jednak zauważyć, że zmiany barwy papieru powlekanego były mniejsze niż w przypadku referencyjnego papieru Whatmana, każdorazowo traktowanego laserem z użyciem tych samych parametrów co papier powlekany. Widoczne pod mikroskopem pożółknięcie papieru Whatmana, które jest dowodem zniszczeń włókien celulozy, pokazuje, że na pewno użyto parametrów o zbyt wysokiej fluencji dla papieru wykonanego z

niezabezpieczonej pulpy celulozowej. Warto więc zauważyć, że papier pokryty powleczeniem był zdecydowanie odporniejszy na działanie lasera niż papier niepowleczony. Wyniki jakie uzyskano w tym eksperymencie nie pozwalają jeszcze na ich wdrożenie. Nie wykorzystano jeszcze wszystkich możliwości urządzenia RedEnergy EP-Z G4 1064 nm w ramach tego zagadnienia – badania powinny być kontynuowane.

Do zalet metody laserowej należą m. in. bezkontaktowość i selektywność. Wśród potencjalnych kolejnych zastosowań konserwatorskich, które można rozważyć na podstawie doświadczeń płynących z niniejszej pracy, należy wskazać możliwość wykorzystania lasera w przypadkach, gdy tradycyjne metody mechaniczne mogłyby doprowadzić do uszkodzenia zabytku na skutek nacisku narzędzi. Przykładem takich obiektów są silnie zdegradowane rzeźby drewniane z nawarstwieniami wtórnymi. W sytuacji, gdy drewno zostało niemal całkowicie zniszczone przez drewnojady i procesy biodegradacji, warunkiem koniecznym do użycia lasera byłaby obecność zachowanej warstwy zaprawy, stanowiącej konstrukcyjne wzmocnienie obiektu. Metoda ta umożliwiłaby oczyszczenie rzeźby jeszcze przed procesem impregnacji, która zazwyczaj znacząco utrudnia późniejsze usuwanie zanieczyszczeń.

Podsumowując, w ramach niniejszej pracy przeanalizowano **możliwości i ograniczenia wykorzystania lasera włóknowego 1064 nm** w konserwacji obiektów werniksowanych i polichromowanych. Badania wykazały, że kluczowym czynnikiem bezpieczeństwa pigmentów jest **niska energia impulsu**, a nie sama wartość fluencji. Autorka preferuje dwuetapową metodę usuwania nawarstwień, która chroni oryginał poprzez pozostawienie cienkiej warstwy buforowej. Praca dokumentuje skuteczne próby oczyszczania złoceń, malarstwa sztalugowego oraz ściennego (m.in. w Kamieniu Pomorskim), a także obiecujące wyniki dla papierów powlekanych. Dzięki współpracy międzynarodowej i zastosowaniu metod monitorujących wyznaczono nowe standardy bezpiecznego stosowania systemów laserowych w ochronie dziedzictwa, wskazując laser włóknowy jako skuteczną, bezkontaktową alternatywę dla tradycyjnych metod konserwatorskich.

IV. Bibliografia

Acquaviva S., D'Anna E., De Giorgi M.L., Della Patria A., Pezzati L., Pasca D., Vicari L., Bloisi F., Califano V. (2007). Laser cleaning of gilded wood: a comparative study of colour variations induced by irradiation at different wavelengths, *Applied Surface Science*, 253, s. 7715-7718.

Acquaviva S., Baraldi P., D'Anna E., De Giorgi M. L., Della Patria A., Giotta L., Omarini S., Piccolo R. (2009). Yellow pigments in painting: characterisation and UV laser-induced modifications, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, s. 1664-1667.

Agnoletti S., Brini A., Nicolai L. (2007). Current work in laser cleaning of the Porta del Paradiso, *"Lasers in the Conservation of Artworks VI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VI (LACONA VI)*, 21-25 September 2005, Vienna, Austria", pod red. Nimmrichter J., Kautek W., M. Schreiner, Springer, Berlin-Heidelberg, s. 29-36.

Alabone G., Sanchez Carvajal M. (2020). The removal of bronze paint repairs from overgilded picture frames using an Erbium:YAG laser, *Journal of the Institute of Conservation*, 43, nr 1, s. 107-121.

Andreotti A., Colombini M.P., Nevin A., Melessanaki K., Pouli P., Fotakis C. (2006). Multianaliytical Study of Laser Pulse Duration Effects in the IR Laser Cleaning of Wall Paintings from Monumental Cemetery of Pisa, *Laser Chemistry*, s. 1-11.

Atanassova V., Dinu M., Polizu S-R., Radvan R. (2023). Photonic Applications for restoration and conservation of 19th century polychrome religious wooden artworks, *Coatings*, 13, 1235, s. 1-10.

Athanassiou A., Hill A. E., Fourrier T., Burgio L., Clark R. J. H. (2000). The effects of UV laser light radiation on artists' pigments, *Journal of Cultural Heritage*, 1, nr 2, s. s199-s207.

Asmus J.F., Westlake D.L., Newton H.T. Jr. (1975). Laser technique for the divestment of a lost Leonardo da Vinci mural, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12, nr 6, s. 1352-1355.

Asmus J.F. (1986). More light for art conservation. *IEEE*, Circ. Devices Mag., t. 2, nr 6.

Barbetti I., Felici A. (2010). L'uso dei sistemi laser Nd:YAG per la pulitura dei dipinti murali. Integrazioni con altre metodologie. Confronti e valutazioni sulla loro efficacia, *OPD Restauro*, Nr 22, s. 203-212.

Biscontin G., Zendri E., Bakolas A., Pollini R., Calvelli P., Moropulou A. (1995). Valutazione degli effetti della pulitura mediante laser su alcuni supporti lapidei carbonatici, *Atti del convegno di studi di Bressanone 3-6 luglio 1995*, s. 553-560.

Boonrat P., Dickinson M., Cooper M. (2020). Initial investigation into the effect of varying parameters in using an Er:YAG laser for the removal of brass-based overpaint from an oil-gilded frame, *Journal of the Institute of Conservation*, 43, nr 1, s. 94-106.

Bordalo R., Morais P. J, Gouveia H., Young Ch. (2006). Laser cleaning of easel paintings: an overview, *Laser Chemistry*, s. 1-9.

Bordalo R., Morais P. J., Young Ch. R. T., Santos L. F., Almeida R. M. (2011). The effect of excimer laser irradiation on selected pigments used in the 19th century, *Proceedings of the International Council of Museums – Committee for Conservation (ICOM-CC)*, 16th Triennial Meeting, Lizbona, Portugalia, s. 1-10.

Bordalo R., Morais P. J., Young Ch. R. T., Santos L. F., Almeida R. M. (2012). Characterisation of laser-induced physical alterations of pigmented oil layers, *e-Preservation Science*, 9, s. 47-59.

Bounos G., Nevin A., Georgiou S., Fotakis C. (2007). Laser restoration of painted artworks: Fundamentals. Modeling and Advances, *"Laser Ablation and its Applications"*, pod red. Phipps C., Springer, s. 549-577.

Bracco P., Lanterna G., Matteini M., Nakahara K., Sartiani O. (2001). L'esperienza dell'opificio nella sperimentazione del laser ad erbio per la pulitura dei dipinti, *OPD Restauro*, 13, s. 192-202.

Brunetto A. (2004). *L'utilizzo della strumentazione laser per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici*, Il Prato, Saonara.

Brunetto A. (2008). Il laser per la rimozione delle scialbature dalle pitture murali della cappella del Manto in Santa Maria della Scala a Siena, *Il colore negato e il colore ritrovato: storie e precedimenti di occultamento e descialbo delle pitture murali*, pod red. Danti C., Felici A., Opificio delle Pietre Dure – Nardini Editore, Florencja, s. 193-204.

Brunetto A., Bruno G., Frezzato F. (2020). Er:YAG laser cleaning of 'San Marziale in Gloria' by Jacopo Tintoretto in the church of San Marziale, Venice, *Journal of the Institute of Conservation*, 43, nr 1, s. 44-58.

Capostagno D., Rosowski A., Gabzdyl J., Duka M. (2017). Nanosecond laser welding of dissimilar metals and foils, *prezentacja SPI Lasers*, EMPT 2017 Geneva.

Castillejo M., Martín M., Oujja M., Santamaria J., Silva D., Torres R., Manousaki A., Zafiropulos V., van den Brink O. F., Heeren R. M. A., Teule R., Silva A. (2003a). Evaluation of the chemical and physical changes induced by KrF laser irradiation of tempera paints, *Journal of Cultural Heritage*, 4, s. 257s-263s.

Castillejo M., Martín M., Oujja M., Rebollar E., Domingo C., García-Ramos J., V., Sánchez-Cortés S. (2003b). Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood, *Journal of Cultural Heritage*, 4, s. 243-249.

Chappé M., Hildenhagen J., Dickmann K., Bredol M. (2003). Laser irradiation of medieval pigments at IR. VIS and UV wavelengths, *Journal of Cultural Heritage*, 4, s. 264s-270s.

Chiantore O., Rava A. (2012). *Conserving Contemporary Art: Issues, Methods, Materials, and Research*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.

Ciofini D., Micheli S., Montalbano L., Osticioli I. (2014). Applicazioni laser al trattamento del foxing e del biodegrade, *La Carta: applicazioni laser*, pod red. Patti M., Siano S., Nardini Editore, Florencja, s. 15-49.

Ciofini D. (2015). Removal of Varnish and Overpaint Layers from Easel Paintings Using Pulsed Nd:YAG Lasers. praca doktorska pod kierunkiem Siano S., we współpracy z Baglioni P., Scuola di Dottorato in Scienze, Università degli Studi di Firenze, Florencja.

Ciofini D., Siano S. (2016). Spectroscopic characterisation of laser induced effects on modern paint layers, *Proceedings of Fotonica 2016 – AEIT Italian Conference on Photonics Technologies*, s. 1-8.

Ciofini D., Oujja M., Vega Cañamares M., Siano S., Castillejo M. (2016). Spectroscopic assessment of the UV laser removal of varnishes from painted surfaces. *Microchemical Journal*, 124, s. 792-803.

Ciofini D., Cacciari I., Siano S. (2018). Multi-purpose laser irradiation of cadmium yellow paint films: the influence of binding medium and particle aggregates, *Measurement*, 118, s. 311-319.

Ciofini D., Martínez-Weinbaum M., Castillejo M., Oujja M., Chillé C., Siano S., Osticioli I. (2024). Quantitive spectroscopic characterization of laser-induced effects on oil paint films using 213. *266*, or 2940 nm, *Journal of Cultural Heritage*, 66, s. 155-165.

Courtier S., Lopez M., Bai X., Detalle V. (2024). A new approach for the restoration of gilded surfaces: revealing original decors of the “Bargueño” (16th century) by Er:YAG laser processing controlled by optical coherence tomography, *“Lasers in the Conservation of Artworks XIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks XIII (LACONA XIII)*, 12-16 September 2022, Florence, Italy”, pod red. Siano S., Ciofini D., CRC PRESS, Londyn, s. 140-150.

de Cruz A., Wolbarsht M. L., Hauger S. A. (2000). Laser removal of contaminants from painted surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, 1, s. s173-s180.

Dajnowski A., Dajnowski B. A. (2017). Using the new G.C. Laser Cleaning System for cleaning and surface preparation for re-gilding of a large outdoor bronze monument of Alexander Hamilton, *“Lasers in the Conservation of Artworks XI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks XI (LACONA XI)*, 20-23 September 2016, Kraków, Poland”, pod red. Targowski P., Walczak M., Pouli P., Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, s. 217-228.

Dajnowski A., Tague Jr. T. J., Roberts T., Strutt M., Price B.A., Kelly N.M., Tague D. W., Sutherland K. R., Dajnowski B.A. (2024). You can clean but cannot touch. Graffiti removal from prehistoric pictographs at Hueco Tanks State Park & Historic Site using laser ablation process, *“Lasers in the Conservation of Artworks XIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks XIII (LACONA XIII)*, 12-16 September 2022, Florence, Italy”, pod red. Siano S., Ciofini D., CRC PRESS, Londyn, s. 96-103.

Dobrzyńska-Musiela M. (2014). Światło dla sztuki. Lasery do konserwacji zabytków w praktyce Restauro, *Renowacje i Zabytki*, 3, s. 184-187.

Domasłowski W. (2011). *Zabytki kamienne i metalowe, ich niszczenie i konserwacja profilaktyczna.*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, s. 313-319.

Drexler W, Fujimoto J.G (red.). 2015. Optical Coherence Tomography: Technology and Applica-tions, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer.

Dondieu S. D., Włodarczyk K. L., Harrison P., Rosowski A., Gabzdyl J., Reuben R. L., Hand D. P. (2020). Process optimization for 100 W nanosecond pulsed fiber laser engraving of 316L grade stainless steel, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 4, 110, s. 1-15.

Dudek M., Wawryniuk Z., Nesteruk M., Rosowski A., Cichomski M., Kozicki M., Święcik R. (2022). Changes in the laser-processed Ti6A14V titanium alloy surface observed by using Raman spectroscopy, *Materials*, 15, 7153, s. 1-12.

Einstein A. (1905). Über einen die Erzeugung und Vervandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik*, 17 (6), s. 132-148.

Einstein A. (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung, *Phisische Zeitschrift,* t. 18, s. 121-128.

Faron A., Iwanicka M. (2023). Preliminary study and implementation of nanosecond NIR fibre laser in conservation of polychrome heritage objects, *Laser in the Conservation of Artworks XIII*, pod red. Ciofini D., Siano S., CRC PRESS – Taylor&Francis Group, Londyn, s. 104-112.

Faron A. (2025). Expert opinion on the use of the NARRAN ROD 200 laser for cleaning surface dirt from paintings: “St. Peter Walking on Water” and “The ecstasy of St. Stanislaus from two sacristies of the Church of St. Peter and Paul in Antakalnis (Vilnius. Lithuania*)*, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa, s. 1-6.

Faron A., Szmit-Naud E., Iwanicka M. (2026). Oczyszczanie laserowe łuszczącej lub odspajającej się warstwy malarskiej. Zalety i potencjalne niebezpieczeństwa, *Przyszłość Przeszłości – Badania i konserwacja dziedzictwa kulturowego*, pod red. Wachowiak M., Jagiełło D., Sławińska-Komsta K., Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń, s. 125-140.

Frantzikinaki K., Marakis G., Panou A., Vasiliadis C., Papakonstantinou E., Pouli P., Ditsa T., Zafiropulos V., Fotakis C. (2007). The cleaning of the Parthenon West Frieze by means of combined IR- and UV- radiation, *"Lasers in the Conservation of Artworks VI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VI (LACONA VI)*, 21-25 September 2005, Vienna, Austria", pod red. Nimmrichter J., Kautek W., M. Schreiner, Springer, Berlin-Heidelberg, s. 97-104.

Gaetani M. C., Santamaria U. (2000). The laser cleaning of wall paintings, *Journal of Cultural Heritage*, 1, s. s199-s207.

Gaspar P., Rocha M., Kearns A., Watkins K., Vilar R. (2000). A study of the effect of the wavelength in the Q-switched Nd:YAG laser cleaning of gilded wood, *Journal of Cultural Heritage*, 1, s. 133-144.

Georgiou S., Zafiropulos V., Anglos D., Balos C., Tornari V., Fotakis C. (1998). Excimer laser restoration of painted artworks: procedures. mechanisms and effects., *Applied Surface Science*, 127-129, s. 738-745

Geusic J.E., Marcos H.M, Van Uitert L.G. (1964). Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminum Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets, *Applied Physics Letters*, *4*, s. 182-184.

Godet M., Vergès-Belmin V., Andraud Ch., Saheb M., Monnier J., Leroy E., Bourgon J., Binet L. (2017). Laser yellowing effect: study of the nanophases created by laser

irradiation of synthetic black crusts using transmission electron microscopy,. *"Lasers in the Conservation of Artworks XI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks XI (LACONA XI),* 20-23 September 2016, Kraków, Poland", pod red. Targowski P., Walczak M., Pouli P., Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, s. 63-76.

Graue B., Brinkmann S., Verbeek C. (2011). PROCON TT 49: Laser cleaning of ancient Egyptian wall paintings and painted stone surfaces. *"Lasers in the Conservation of Artworks VIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII (LACONA VIII),* 21-25 September 2009, Sibiu, Rumunia", pod red. Radvan R., Asmus J. F., Castillejo M., Pouli P., Nevin A., Taylor&Francis, s. 53-58.

Grzesiak E., (1993). Usuwanie zabrudzeń powierzchniowych i przemalowań z powierzchni złoconych, praca napisana pod kierunkiem prof. Marii Roznerskiej, Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń.

Hecht J. (2010). A short history of laser development, *Optical Engineering*, 49 (9), 091002.

Hellen R. (2020). Preliminary study into the reduction and removal of naturally aged varnishes from painted surfaces using an Er:YAG laser in two-step cleaning process with solvents, *Journal of the Institute of Conservation,* 43, nr 1, s. 79-93.

Hildenhagen J., Chappé M., Dickmann K. (2005). Reaction of historical colours and their components irradiated at different Nd:YAG laser wavelengths, *"Lasers in the Conservation of Artworks V: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks V (LACONA V),* 15-18 September 2003,

Osnabrück, Germany", pod red. Dickmann K., J., Fotakis C., Asmus J.F., Springer, Berlin-Heidelberg, s. 297-301.

Hildenhagen J., Dickman K. (2011). Compact short pulsed fibre laser offers new possibilities for laser cleaning. *"Lasers in the Conservation of Artworks VIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII (LACONA VIII)*, 21-25 September 2009, Sibiu, Rumunia", pod red. Radvan R., Asmus J. F., Castillejo M., Pouli P., Nevin A., Taylor&Francis, s. 29-31.

Hilling A-M., Nakahara K. (2013). Applicazioni sperimentali di sistemi laser per la pulitura dei dipinti su tela e tavola, *I Dipinti Mobili: Applicazioni sperimentali di sistemi laser per la pulitura*, pod red. Patti M., Siano S., Nardini Editore, Florencja, s. 13-46.

Iwanicka M. (2013). Zastosowanie metody tomografii optycznej (OCT) w nieinwazyjnych badaniach struktury obrazów sztalugowych. *mps rozprawy doktorskiej napisanej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogumiły Rouba*, Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń.

Iwanicka M., Musiela J., Łukaszewicz J. W., Stoksik H., Sylwestrzak M. (2017). The potential of OCT for assessing laser assisted removal of deposits from ceramic tiles, *"Lasers in the Conservation of Artworks XI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks XI (LACONA XI)*, 20-23 September 2016, Kraków, Poland", pod red. Targowski P., Walczak M., Pouli P., Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, s.105-114.

Iwanicka M., Moretti P., van Oudheusden S., Sylwestrzak M., Cartechini L., van den Berg K.J., Targowski P., Miliani C. (2018). Complementary use of Optical

Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings, *Microchemical Journal*, 138, s. 7-18.

Iwanicka M., Moretti P., Pilz K., Doherty B., Cartechini L., Geldof M., de Groot S., Miliani C., Targowski P. (2022). Congregation leaving the Reformed Church in Nuenen by Vincent van Gogh: a combined multi-instrumental approach to analyse the painting's stratigraphy in support of varnish removal, *Heritage Science* 10(1): 167.

Javan A., Bennett W.R. Jr., Herriott D.R (1961). Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture, *Physical Review Letters*, nr 6, s. 106-110.

Jeżewska E. (2020). Badania próbek pobranych z dwóch plafonów z kościoła pw. Św. Św. Piotra i Pawła na Antokolu. Wilno pt.: św. Piotr chodzący po wodzie, pt.: Ekstaza Bł. Stanisława Kazimierczyka, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa.

Jeżewska E. (2025a). Badania próbki czerwieni i zieleni pobranych z plafonu z kościoła pw. św. św. Piotra i Pawła na Antokolu. Wilno pt.: Św. Piotr chodzący po wodzie, Zakrystia Północna, tzw. Rybacka, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa.

Jeżewska E. (2025b). Badania próbki czerwieni pobranej z plafonu z kościoła pw. Św. św. Piotra i Pawła na Antokolu. Wilno pt.: Ekstaza Bł. Stanisława Kazimierczyka, Zakrystia Południowa, tzw. Kapłańska, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa.

Kamińska A., Sawczak M., Ciepliński M., Śliwiński G., Kosmowski B. (2004). Colorimetric study of the post-processing effect due to pulsed laser cleaning of paper, *Optica Applicata*, XXXIV, nr 1, s. 121-132.

Kogou S., Selimis A., Pouli P., Georgiou S., Fotakis C. (2011). The role of the substrate in the laser cleaning process: A study on the laser assisted removal of polymeric consolidation materials from various substrates. *"Lasers in the Conservation of Artworks VIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII (LACONA VIII)*, 21-25 September 2009, Sibiu, Rumunia", pod red. Radvan R., Asmus J. F., Castillejo M., Pouli P., Nevin A., Taylor&Francis, s. 23-28.

Koh Y. S, Powell J., Kaplan A., Carlevi J. (2007). Laser Cleaning of Corroded Steel Surfaces: A Comparison with Mechanical Cleaning Methods, *"Lasers in the Conservation of Artworks VI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VI (LACONA VI)*, 21-25 September 2005, Vienna, Austria", pod red. Nimmrichter J., Kautek W., M. Schreiner, Springer, Berlin-Heidelberg, s. 13-21.

Koss A., Marczak J. (2015). Lasery w konserwacji dzieł sztuki i zabytków. Zasady – eksploatacja – bezpieczeństwo. *Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki*, Warszawa-Kraków.

Lazzarini L., Asmus J.F. (1973). The application of laser radiation to the cleaning of statuary, *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, t. 13, nr 2, Papers Presented at the First Annual Meeting. AIC, s. 39-49.

Lopez M., Bai X., Wilkie-Chancelier N., Detalle V. (2023). Contribution to controlled method of varnish removal from easel paintings by ns pulsed Nd:YAG laser, *Heritage*, 6, s. 3307-3323.

Łydżba-Kopczyńska B., Iwanicka M., Kowalska M., Targowski P. (2021). Combining macro-XRF. *OCT*, and sampling techniques in the authentication study of the painting attributed to Michael Willmann, *X-Ray Spectrometry*, 50, s. 384-400.

Maiman T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, nr 197, s. 493-494.

Maiman T. H. (1961). Patent nr 102 698 z dn. 13 Kwietnia 1961 r. *Urząd Patentowy Stanów Zjednoczonych.*

Maiman T. H. (2018). *The Laser Inventor – Memoirs of Theodore H. Maiman*. Springer, Cham.

Maravelaki P., Biscontin G., Zendri E., Polloni R., Cecchetti W. (1992). Investigation on surface alteration of limestone related to cleaning processes, *Proceedings of the 7th International Congressnon the deterioration and conservation of stone*, Lizbona, s. 1093-1102.

Martinez-Wienbaum M., Lozano-Carbó M., Maestro-Guijarro L., Carmona-Quiriga M., Oujja M., Castilejjo M. (2023). Comparison of the Use of Traditional Solvents and Nanosecond 213 nm Nd:YAG Laser in Thinning Naturally Aged Varnish on a Contemporary Oil Easel Painting, *Heritage (11)*, s. 957-967.

McGlinchey C., Stringari C., Pratt E., Abraham M., Melessanaki K., Zafiropulos V., Anglos D., Pouli P., Fotakis C. (2005). Evaluating the effectiveness of lasers for the removal of overpaint from a 20th C minimalist painting, *"Lasers in the Conservation of Artworks V: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks V (LACONA V), 15-18 September 2003,*

Osnabrück, Germany", pod red. Dickmann K., J., Fotakis C., Asmus J.F., Springer, Berlin-Heidelberg, s. 209-215.

Moretti P., Iwanicka M., Melessanaki K., Dimitroulaki E., Kokkinaki O., Daugherty M., Sylwestrzak M., Pouli P., Targowski P., van den Berg K. J., Cartechini L., Miliani C. (2019). Laser cleaning of painings: in situ optimization of operative parameters through non-invasive assessment by optical coherence tomography (OCT). reflection FT-IR spectroscopy and laser induced fluorescence spectroscopy (LIF), *Heritage Science*, 7, 44, s. 1-12.

Nevin A. (2018). Pigment alteration. *The Encyclopedia of Archeological Sciences*, pod red. Lopez-Valera S.L., John Wiley&Sons, s. 1-4.

Oujja M., Pouli P., Domingo C., Fotakis C., Castillejo M. (2010). Analytical spectroscopic investigation of wavelength and pulse duration effects on laser-induced changes of egg-yolk based tempera paints, *Applied Spectroscopy*, 64, nr 5, s. 528-536.

Oujja M., Castilejjo M., Pouli P., Fotakis C., Domingo C. (2011). Spectral analysis of the effects of laser wavelength and pulse duration on tempera paints, *"Lasers in the Conservation of Artworks VIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VIII (LACONA VIII), 21-25 September 2009, Sibiu, Rumunia"*, pod red. Radvan R., Asmus J. F., Castillejo M., Pouli P., Nevin A., Taylor&Francis, s. 15-22.

Oujja M., Sanz M., Rebollar E., Marco J.F., Domingo C. Pouli P. Kogou S., Fotakis C. Castilejjo M. (2013). Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 102 (2013),* s. 7-14.

Patel C.K.N. (1964). Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO2, *Physical. Review*, 136, s. A1187-A1193.

Pile D. (2023). Big lasers with mission, *Nature Photonics*, nr 17, 918-919.

Pouli P., Emmony D.C. (2000). The effect of Nd:YAG laser radiation on medieval pigments, *Journal of Cultural Heritage*, 1, s. s181-s188.

Pouli P., Bounos G., Georgiou S., Fotakis C. (2007). Femtosecond laser cleaning of painted artworks; Is this the way forward?, *"Lasers in the Conservation of Artworks VI: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VI (LACONA VI)*, 21-25 September 2005, Vienna, Austria", pod red. Nimmrichter J., Kautek W., M. Schreiner, Springer, Berlin-Heidelberg, s. 287-293.

Pouli P., Selimis A., Georgiou S., Fotakis C. (2010). Recent studies of laser science in paintings conservation and research, *Accounts of Chemical Research*, 43, s. 771-781.

Pouli P., Oujja M., Castillejo M. (2012). Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects, *Applied Physics A*, 106, s. 447-464.

Pouli P., Papakonstantinou E., Frantzikinaki K., Panou A., Frantzi G., Vasiliadis C., Fotakis C. (2016). The two-wavelength laser cleaning methodology: theoretical background and examples from its application on CH objects and monuments with emphasis to the Athens Acropolis sculptures, *Heritage Science*, 4 (9).

Rezza R., Brunetto A., Buscaglia P., Chiantore O., Poli T., Rava A., Roberto M. T., Zenucchini F. (2015). Study on laser cleaning of Sculptures-Éponge by Yves Klein, *Studies in Conservation*, 60:sup1, s. s82-s90.

Rickerby S. (1991). Heat alterations to pigments painted in the fresco technique, *The Conservator*, (15) 1, s. 39-44.

Rivas T., Andrés-Heruedas L., Jiménez-Desmond D., Ricci C., Zenucchini F., Cardelli C., Pozo-Antonio J. S. (2026). New insights into the effects of Yb-doped fiber laser on tempera paintings: influence of the pigment and binder, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 127959.

Sansonetti A., Realini M. (2000). Nd:YAG laser effects on inorganic pigments, *Journal of Cultural Heritage*, 1, nr 2, s. s181-s188.

Salimbeni R., Pini R., Siano S., Calcagano G. (2000). Assessment of the state of conservation of stone artworks after laser cleaning: comparison with conventional cleaning results on a two decade follow-up, *Journal of Cultural Heritage (1)*, s. 385-391.

Sawicki M., Bramwell-Davis V., Dabrowa B. (2011). Laser cleaning from a practical perspective: Cleaning tests of varied gilded-wood surfaces using Nd:YAG Compact Phoenix laser system. *AICCM Bulletin*, 32, s. 44-53.

Schawlow A.L., Townes C.H. (1958). Infrared and Optical Masers. *Physical Review*, nr 112, s. 1940-1949.

Schaaf U., Prarat M., Ważny T. (2022). The mediaeval roof structure over the nave of the cathedral in Kamień Pomorski in the light of architectural and dendrochronological research, *Architectus*, nr 4 (72), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 3-15.

Schnell A., Goretzki L., Kaps Ch. (2005). Nd:YAG laser irradiation of pigments and binders in paint layers. *"Lasers in the Conservation of Artworks V: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks V*

(LACONA V), 15-18 September 2003, Osnabrück, Germany", pod red. Dickmann K., J., Fotakis C., Asmus J.F., Springer, Berlin-Heidelberg, s. 291-296.

Siano S., Casciani A., Giusti A., Matteini M., Pini R., Porcinai S., Salimbeni R. (2003a). The Santi Quattro Coronati by Nanni di Banco: cleaning of the gilded decorations, *Journal of Cultural Heritage 4*, s.123s-128s.

Siano S., Salimbeni R., Pini R., Giusti A., Matteini M. (2003b). Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti, *Journal of Cultural Heritage 4*, s.140s-146s.

Siano S. (2012). Trattamenti laser nel restauro: storia e basi concettuali di una rivoluzione metodologica, *Archeometria e restauro: L'innovazione technologica*, pod red. Siano S., Nardini Editore, Florencja 2012, s. 132-224.

Siano S. (2013). Le attività del progetto TemArt, *I Dipinti Mobili: Applicazioni sperimentali di sistemi laser per la pulitura*, pod red. Patti M., Siano S., Nardini Editore, Florencja, s. 9-11.

Siano S., Osticioli I., Pavia A., Ciofini D. (2015). Overpaint removal from easel paintings using LQS Nd:YAG laser: the first validation study, *Studies in Conservation*, 60, supplement 1, s. s49-s57.

Sobott R. J. G., Heinze T., Neumeister K., Hildenhagen J. (2003). Laser interaction with polychromy: laboratory investigations and on site observations, *Journal of Cultural Heritage*, 4, s. 275s-286s.

Spaarschuh Ch., Wedvik B., Strzelec M., Ciupiński Ł., Garbacz H., Fortuna-Zaleśna E., Koss A., Krzemińska-Maciejko A., Marczak J., Mróz J., Skrzecznowski W., Stachurska M., Zatorska A. (2011). New research on laser cleaning artworks made of metal, *Meddelelser 1*, s. 3-12.

Strickland D., Mourou G. (1985). Compression of amplified chirped optical pulses, *Optical Communications*, t. 56 (3), s. 219-221.

Striova J., Fontana R., Barbetti I., Pezzati L., Fedele A., Riminesi C. (2021). Multisensoral assessment of laser effects on shellac applied on wall paintings, *Sensors*, 21, 3354, s. 1-15.

Strzelec M., Marczak J., Koss A., Szambelan R. (2005). Overpaint removal on a gilded wooden bas-relief using a Nd:YAG laser at 1.064 μm, *"Lasers in the Conservation of Artworks V: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks V (LACONA V), 15-18 September 2003, Osnabrück, Germany"*, pod red. Dickmann K., J., Fotakis C., Asmus J.F., Springer, Berlin-Heidelberg, s. 133-138.

Suzuki A., Riminesi C., Ricci M., Vettori S., Salvadori B. (2023). Testing of a new yb: YAG fiber laser system for the removal of graphic vandalism from marble, *Heritage Science*, 11, 132, s. 1-20.

Szmit-Naud E. (2001). Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym. *mps*, rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem prof. dr. Józefa Flika, Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń.

Szmit-Naud E. (2005). Wrażenie barwy i klasyfikacja barw. Ocena Zmian barwy materiałów stosowanych w konserwacji i restauracji dzieł sztuki, *„Acta Universitatis Nicolai Copernici"*, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XXXIV, zeszyt 357, Toruń, s.39-63.

Targowski P., Iwanicka M., Rouba B.J., Frosinini C. (2015). OCT for Examination of Artwork, pod red. Drexler W., Fujimoto G., Optical Coherence Tomography Technology and Applications. Cham-Heidelberg-New York-Dordrecht-London: Springer, s. 2473-95.

Targowski P., Kowalska M., Sylwestrzak M., Iwanicka M. (2020). OCT for examination of cultural heritage objects., pod red. Wang M.R., Optical Coherence Tomography and Its Non-medical Applications. London, UK: IntechOpen, p. 147-64.

Teppo E. (2020). Introduction Er:YAG lasers to the conservation of artworks. *Journal of the Institute of Conservation*, 43, nr 1, s. 2-11.

Teule J.M., Ullenius U., Larsson I., Hesterman W., van den Brink O. F., Heeren R. M. A., Zafiropulos V. (2002). Controlled laser cleaning of fire-damaged paintings. *Proceedings of the 13th Triennal Meeting of the Committee for Conservation of the International Council of Museums (ICOM-CC'02)*, Rio de Janeiro, Brazil, s. 252-256.

Teule R., Scholten H., van den Brink O. F., Heeren R. M. A., Zafiropulos V., Hesterman R., Castillejo M., Martín M., Ullenius U., Larsson I., Guerra-Librero F., Silva A., Gouveia H., Albuquerque M-B. (2003). Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples, *Journal of Cultural Heritage*, 4, s. 209s-215s.

Tornari V., Bernikola E., Hatzigiannakis K., Melessanaki K., Pouli P. (2013). Synchronized deformation monitoring in laser cleaning: an application for cultural heritage conservation, *Universal Journal of Physics and Application*, 1(2), s. 149-159.

Vergès-Belmin V. (1997). Comparison of three cleaning methods – microsandblasting. chemical pads and Q-Switched YAG laser – on a portal of the cathedral Notre-Dame in Paris, France, *"Lasers in the Conservation of Artworks I: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks I (LACONA I), 4-6 October 1995, Heraklion, Grecja"*, pod red. Kautek W., Konig E., Verlag Mayer&Comp., Wiedeń, s.17-24.

Zadrożna I. (2020). Analiza w podczerwieni (FTIR) próbek pobranych z dwóch plafonów z kościoła pw. św. św. Piotra i Pawła na Antokolu, Wilno, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa.

Zinth W., Laubereau A., Kaiser W. (2011). The long journey to the laser and its rapid development after 1960, *The European Physical Journal H*, nr 36, s. 153-181.

Żurek A. (2025). Report 2 Analyses of samples taken from the ceiling paintings of two sacristies of the church of St. Peter and Paul in Antakalnis. Vilnius, praca niepublikowana, archiwum Instytutu Polonika, Warszawa.

Źródła internetowe:

Cieśliński P.(2024). Prof. Gerard Mourou: Lasery uratują ludzkość. *wyborcza.pl – dział Nauka*, 2.04.2024, https://wyborcza.pl/7, 75400, 30842082, prof-gerard-mourou-lasery-uratuja-ludzkosc.html [dostęp: 2.04.2025]

https://gogreenconservation.eu/ [dostęp: 19.05.2026]

https://polonika.pl/co-nowego-/prace-konserwatorskie-w-kosciele-sw-piotra-i-pawla-na-antokolu-w-wilnie [dostęp: 19.05.2026]

https://pl.wikipedia.org/wiki/Extreme_Light_Infrastructure [dostęp: 19.05.2026]

ZAŁĄCZNIKI

A: SPIS ILUSTRACJI

Ryc. I-1. Próby oczyszczania laserem marmuru kararyjskiego, lata siedemdziesiąte XX w.. Źródło: Lazzarini & Asmus, 1973. 26

Ryc. I-2. Detal architektoniczny z Wenecji, marmurowy kapitel w ekspozycji zewnętrznej, trafił do konserwacji w bardzo złym stanie (wysoki stopień zniszczeń na skutek m.in. wietrzenia chemicznego) po impregnacji żywicą epoksydową został oczyszczony laserowo system Nd:YAG. Źródło: Asmus, 1986. 27

Ryc. I-3. Palazzo Ducale w Wenecji, oczyszczanie laserem rubinowym tzw. kapiteli Ruskina. Źródło: Asmus, 1986. 28

Ryc. I-4. Stanowisko pracy lasera ekscymerowego (Lambda Physik), laboratoria IESL-FORTH w Heraklionie (Kreta, Grecja). Fot. A. Faron 32

Ryc. I-5. Obraz Jana van Vurrena z 1925 r., olej na płótnie, grube warstwy zanieczyszczeń z sadzy i pęcherze, widoczny pas oczyszczony przy pomocy lasera ekscymerowego. Źródło: Teule et al., 2002. 34

Ryc. I-6. Pejzaż na płycie pilśniowej, technika olejna, widoczny pas oczyszczony przy pomocy lasera ekscymerowego. Źródło: Teule et al., 2002. 35

Ryc. I-7. „Kompozycja kwiatowa", autor nieznany, olej na desce, ok. XIX w., własność Rijksmuseum, a – fotografia w świetle VIS; b – fotografia w VIS próbki przekroju stratygraficznego (miejsce pobrania oznaczone żółtą strzałką w „a"); c – fluorescencja wzbudzona w UV próbki przekroju stratygraficznego (miejsce pobrania oznaczone żółtą strzałką w „a"), warstwy: 10 – wosk i zabrudzenia, 9 – werniks, 8 – zabrudzenia, 7 – werniks, 6 – przemalowanie z czerwonej ochry, 5-3 – werniks, 2 – cynober (oryginalna warstwa malarska), 1 – grunt; d – tomogram OCT wykonany przy miejscu pobrania próbki; e – testy laserowe w strefie C (na obrazie „a"). Źródło: Moretti et al., 2019. 36

Ryc. I-8. a – lico, prefuturystyczny obraz przedstawiający bukiet kwiatów, namalowany przez Giacomo Ballę (sygnowany); b – odwrocie obrazu Giacomo Balli, przedstawiające portret kobiety w kapeluszu pokryty przypadkowymi przemalowaniami; przemalowane odwrocie obrazu Giacomo Balli, detal, próby oczyszczania laserem LQS Nd:YAG białych przemalowań na bazie litoponu (1064 nm), c – próba wykonana przy

pomocy fluencji 0,5 J/cm^2; d – próba wykonana przy pomocy fluencji 0,6 J/cm^2. Źródło: Siano et al., 2015. 39

Ryc. I-9. Obraz z odwrocia obrazu Giacomo Balli – "Portret kobiety w kapeluszu" autorstwa Anny Nathan (uczennicy Balli) z 1910 r., po pracach konserwatorskich. Źródło: Siano et al., 2015. 40

Ryc. I-10. a – fotografia mikroskopowa pojedynczego impulsu (F~ 0,4 J/cm^2) wykonanego bez modyfikacji wiązki (gaussowska), ablacja warstwy werniksu (belka skali 200 μm); b – fotografia mikroskopowa pojedynczego impulsu (F~0,3 J/cm^2) wykonanego z modyfikacją wiązki (kapeluszowa), ablacja warstwy werniksu Źródło: Lopez et al., 2023. 42

Ryc. I-11. Scena Narodzin Chrystusa, fragment błękitnego płaszcza Marii, widoczny ciemny świadek pozostawiony po oczyszczaniu laserowym. Źródło: Gaetani et al., 2000. 43

Ryc. I-12. Fotografia w świetle widzialnym, fragmenty malowideł ściennych z Campo Santo w Pizie, na których przeprowadzono testy oczyszczania laserowego. Źródło: Andreotti et al., 2006. 44

Ryc. I-13. Fragment nr 2 malowideł z Campo Santo w Pizie, próby oczyszczania laserowego, fotografie mikroskopowe miejsc oczyszczanych, a – SFR Nd:YAG 250 μs, F=2,8 J/cm^2; b – QS Nd:YAG 20 ns, F=0,3 J/cm^2; c – QS Nd:YAG 500 ps, F=0,2 J/cm^2. Źródło: Andreotti et al., 2006. 44

Ryc. I-14. Próby oczyszczania laserowego na sklepieniu kaplicy del Manto w kościele Santa Maria della Scala w Sienie laserami FR, SFR, QS, LQS. Źródło: Brunetto, 2008. 45

Ryc. I-15. Fotografia w świetle widzialnym, testy oczyszczania laserowego na próbkach modelowych, liczby rzymskie I-V oznaczają typy laserów wraz z parametrami: I – Nd:YAG QS 1064 nm, t=15 ns, F=1.2 J/cm^2, f=5 Hz; II – Nd:YAG LQS 1064 nm, t=100 ns, F=3.1 J/cm^2, f=5 Hz; III – Nd:YAG SFR 1064 nm, t=5 μs, F=2 J/cm^2, f=5 Hz; IV – Ho:YAG 2100 nm, t=95 μs, F=10.2 J/cm^2, f=10 Hz; V – Er:YAG 2940 nm, t=500 μs, F=3.1 J/cm2, f=10 Hz. Źródło: Striova et al., 2021 47

Ryc. I-16. Laserowe oczyszczanie Porta del Paradiso L. Ghibertiego. Źródło: Agnoletti et al., 2007. 49

Ryc. I-17. Fragment złoconej ramy oczyszczonej laserowo (F= 0,1 J/cm^2). Źródło: Sawicki et al., 2011. 51

Ryc. I-18. Wybrane próby oczyszczania elementów ikonostasu, detal, próby C oraz G oceniono najlepiej (fluencja 0,62 J/cm^2). Źródło: Atanassova et al., 2023. 52

Ryc. I-19. a – seria sekwencyjnych (IR, następnie UV) oraz synchronicznych (jednocześnie IR i UV) testów usuwania nawarstwień z kamienia; b – test sekwencyjny: najpierw 4 impulsy IR F=0,4 J/cm^2, potem 4 impulsy UV F=0,6 J/cm^2; c – test synchroniczny: 4 impulsy IR F=0,4 J/cm^2+UV F=0,6 J/cm^2. Źródło: Pouli et al., 2016. 54

Ryc. I-20. Próbki warstwy malarskiej wraz z zabrudzeniami na szkiełkach przedmiotowych oraz rzeźba przypisywana Yves'owi Kleinowi Muzeum Sztuki Nowoczesnej w Turynie. Źródło: Rezza et al., 2015. 55

Ryc. I-21. Kafel z przedstawieniem św. Doroty, górny rząd (przed oczyszczaniem laserowym): od lewej – fotografia w świetle VIS, skany MA-XRF (Pb, Cu, Fe, Cl), dolny rząd (po oczyszczaniu laserowym): od lewej – fotografia w świetle VIS, skany MA-XRF (Pb, Cu, Fe, Cl), obszar zaznaczony żółtym owalem pozostał niewyczyszczony jako tzw. „świadek" i obszar referencyjny. Źródło: Iwanicka et al., 2017. 56

Ryc. I-22. Oczyszczanie obrazu olejnego na płótnie laserem Er:YAG (lewy), panel sterowania lasera Fotona XS Dynamis Er:YAG 2940 nm. Źródło: Hellen, 2020. 58

Ryc. I-23. Obraz Tintoretta „San Marziale in Gloria" przed (lewy) i po (prawy) oczyszczaniu. Źródło: Brunetto et al., 2020. 59

Ryc. I-24. Rama poddana zabiegom oczyszczania laserowego w celu usunięciu farby typu „brąza", po lewej rama przed pracami konserwatorskimi, po prawej rama po zakończeniu etapu oczyszczania z użyciem lasera Er:YAG Fotona Dualis XS o długości fali 2940 nm. Źródło: Alabone et al., 2020. 60

Ryc. I-25. Od lewej: konserwator oczyszczający element złocony skrzyni; laser Er:YAG 2940 nm LightBrush2 500 mJ (prod. El.-En. Spa); element złocony skrzyni w trakcie monitorowania zabiegu oczyszczania tomografem OCT. Źródło: Courtier et al., 2024. 62

Ryc. I-26. Testy laserowego usuania werniksu z warstwy malarskiej wykonane nanosekundowym laserem Nd:YAG 213 nm oraz klasycznymi metodami usuwania zabrudzeń i nawarstwień: 6 – przed oczyszczaniem; 6.1 – ciepła woda; 6.2 – mieszanka rozpuszczalników; 6.3 – laser, F=0,1 J/cm^2; 6.4 – laser, F=0,14 J/cm^2. Źródło: Martinez-Wienbaum et al., 2023. 67

Ryc. II-27. Specyfikacja produccenta modelu emisji lasera. 83

Ryc. II-28. Włączony generator promieniowania laserowego w obudowie, w stanie gotowym do pracy. Fot. A. Faron. 84

Ryc. II-29. Stanowisko do pracy z laserem: głowica umieszczona na stabilnym statywie, który dzięki połączonym z nim silnikom porusza się w osi góra-dół przy pomocy połączonego przewodowo pilota. Ruch lewo-prawo umożliwiony jest za pomocą uchwytu do ręcznego przesuwu. Po prawej komputer z oprogramowaniem sterującym laserem. Fot. A. Faron.....84

Ryc. II-30. Zrzut ekranu programu „dkgalvo 2020", w polu roboczym znajduje się prostokąt, który zaprogramowany został do wypełnienia plamką, W panelu edycji oznaczono czerwonymi kwadratami: a – rysuj prostokąt; b – „wypełnienie". 85

Ryc. II-31. Zrzut ekranu programu „dkgalvo 2020", okno „ustawień wypełnienia". 86

Ryc. II-32. Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 0 dla siedmiu różnych częstotliwości (25 kHz, 50 kHz, 75 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz, 1000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%). 89

Ryc. II-33. Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 18 dla siedmiu różnych częstotliwości (100 kHz, 150 kHz, 200 kHz, 250 kHz, 325 kHz, 500 kHz, 1000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%). 89

Ryc. II-34. Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 28 dla sześciu różnych częstotliwości (1000 kHz, 1420 kHz, 2000 kHz, 2500 kHz, 3500 kHz, 4160 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%). 90

Ryc. II-35. Wyniki pomiarów mocy dla waveformu nr 31 dla siedmiu różnych częstotliwości (1000 kHz, 1500 kHz, 2000 kHz, 2500 kHz, 3000 kHz, 3750 kHz, 4000 kHz) w zależności od procentu użytej mocy lasera (20%, 40%, 60%, 80%, 100%). 90

Ryc. II-36. Zrzut ekranu, program do symulacji pracy lasera i obliczania fluencji w środowisku Labview. 92

Ryc. II-37. Stanowisko pracy do pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. Fot. A. Faron.....117

Ryc. II-38. Próbki warstw malarskich wykonane w 2010 r., od góry: indygo, ochra burgundzka, błękit pruski. Fot. A. Faron 118

Ryc. II-39. Projekt i przykłady próbek użytych w doświadczeniu, z podziałem na miejsca badań: a – projekt ilości i rodzaju testów na próbkach; b – próbka (biel cynkowa); c – malachit; d – ochra burgundzka. Fot. A. Faron.....122

Ryc. II-40. Fotografia ilustruje sposób przeprowadzenia testów: próbka umieszczona pionowo na sztaludze, czerwony znacznik celownika lasera widoczny na warstwie

malarskiej, wymiarami odpowiada jednemu polu badań. Na każdej próbce wyznaczono 12 takich pól, o wymiarach 0,6x0,6 cm. Fot. A. Faron 123

Ryc. II-41. Metoda chemiczna. Fot. A. Faron..... 314

Ryc. II-42. Metoda mechaniczna oraz ciepłe powietrze (mikro nagrzewnica Restauro-Technika). Fot. A. Faron..... 315

***Ryc. II-43**. Fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, od lewej: widok od strony lica, widok od strony odwrocia. Fot. A. Adamski* 320

***Ryc. II- 44**. (a) fotografia mikroskopowa, fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, widok od strony odwrocia, zbliżenie na warstwę malarską. Fot. A. Faron; (b) fragment rzeźby nieznanego pochodzenia, drewno lipowe, widok od strony odwrocia, fluorescencja wzbudzona w UV. Fot. A. Adamski* 320

***Ryc. II-45.** Fotografie mikroskopowe: (a) laserowe usuwanie nawarstwień, po etapie 1A. (b) laserowe usuwanie nawarstwień, po etapie 1B. Fot. A. Faron* 322

Ryc. II-46. Próbki pobrane z warstw (przekroje poprzeczne) – stratygrafia próbek modelowych biorących udział w testach, fotografie mikroskopowe. 1: złoto płatkowe na warstwie mikstionu olejnego podmalowanego temperą (róż wenecki) + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 1a – VIS; 1b – UV; 2: wypolerowane złoto płatkowe na czerwonym pulmencie + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 2a – VIS; 2b – UV; 3: zabezpieczony szelakiem szlagmetal położony na mikstionie olejnym i podkładzie z czerwonej tempery (róż wenecki) + warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo), 3a – VIS; 3b – UV; 4: złoto płatkowe na warstwie mikstionu olejnego podmalowanego temperą (róż wenecki) + warstwa przemalowania (farba srebrna), 4a – VIS; 4b – UV; 5: zabezpieczony szelakiem szlagmetal położony na mikstionie olejnym i podkładzie z czerwonej tempery (róż wenecki) + warstwa przemalowania (farba srebrna), 5a – VIS; 5b – UV. Opis warstw: a – warstwa przemalowania (laserunek olejny indygo); b – złoto płatkowe; c – mikstion olejny; d – szelak; e – czerwona tempera (róż wenecki); f – zaprawa kredowo-klejowa; g – szlagmetal; h – pulment czerwony; i – farba srebrna. Wyk. A. Faron 327

Ryc. II-47. Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze złota płatkowego położenego na mikstion olejny: a – nanosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.2 J/cm^2, 3 impulsy; b – femtosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.26 J/cm^2, 5 impulsów; c - Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm^2, 3-5 impulsów; d - Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.4 J/cm^2, 3 impulsy. Fot. A. Faron..... 331

Ryc. II-48. a – obraz mikroskopowy (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania ze srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny: LQS Nd:YAG 1064 nm, F=1.4 J/cm^2, 8-10 impulsów. Fot. A. Faron; b – mapa różnicowa powierzchni, wytworzona na podstawie danych z dwóch pomiarów OCT wykonanych w tym samym miejscu, przed i po oczyszczeniu; miejsce testu przedstawionego na (a). Wyk. M. Iwanicka.....332

Ryc. II-49:. Tomogram OCT wykonany przed usuwaniem przemalowań z srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny (**Ryc. II-48**). Widoczna równa i ciągła powierzchnia przemalowania. Opis warstw: 1 – srebrna farba (przemalowanie). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron.....333

Ryc. II-50. Tomogram OCT wykonany po usuwaniu przemalowań z srebrnej farby ze złota płatkowego położonego na mikstion olejny (**Ryc. II-48**). Miejsce oczyszczane oddzielone jest uskokiem i znajduje się wyraźnie poniżej warstwy przemalowań (1). Na warstwie złoconej (2) można dostrzec resztki przemalowań (1). Niższe warstwy, takie jak mikston nie są widoczne. Opis oznaczeń: 1 – srebrna farba (przemalowanie); 2 – złoty płatek; przerywanana linia wyznacza zasięg testu oczyszczania. Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron.....333

Ryc. II-51. Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze złota płatkowego na pulmencie („na poler"): a – femtosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.1 J/cm2, 7-20 impulsy; b – Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm2, 3 impulsy. Fot. A. Faron 334

Ryc. II-52. Mapy wynikowe makro XRF rozmieszczenia pierwiastków w miejscu po oczyszczaniu z ryc. b: a – złoto (Au); b – żelazo (Fe); c – wapń (Ca); d – obraz zarejestrowany podczas pomiaru makro XRF (M6, Bruker GmbH), zielona ramka odpowiada obszarowi widocznemu na mapach (a, b, c) na próbce, białe ramki odpowoadają obszarowi oczyszczonemu (widoczny na „d"). Wyk. M. Iwanicka 335

Ryc. II-53. Mapa różnicowa przygotowana na podstawie dwóch pomiarów OCT w tym samym miejscu, przed i po oczyszczeniu: **Ryc. II-51**-b, Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.3 J/cm2, 3 impulsy. Wyk. M. Iwanicka.....335

Ryc. II-54. Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) – testy usuwania przemalowania olejnego (laserunek indygo) ze szlagmetalu na mikstionie olejnym: a – nanoskeundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.6 J/cm^2, 5 impulsów; b – Q-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=0.4 J/cm^2, 10 impulsów; c - Q-Switched Nd:YAG 355 nm, F=0.25 J/cm2, 2-3 impulsów; d - Dual wavelength: (Q-Switched Nd:YAG) 355 nm&

(Q-Switched Nd:YAG) 1064 nm, IR F=0.3 J/cm^2, UV F=0.1 J/cm^2, 1-2 impulsów; e - 1064 nm laser włókowy, F=0.7 J/cm^2, 10 przejazdów; f - LQ-Switched Nd:YAG 1064 nm, F=3.1 J/cm^2, 5-10 impulsów. Fot. A. Faron 336

Ryc. II-55. Przekroje stratygraficzne, fotografie mikroskopowe: a – VIS (po laserowym usuwaniu przemalowań olejnych nanosekundowym laserem ekscymerowym KrF 248 nm F=0.4 J/cm^2, 10 impulsów), b – UV (po laserowym usuwaniu przemalowań olejnych nanosekundowym laserem ekscymerowym KrF 248 nm F=0.4 J/cm^2, 10 impulsów). Opis warstw: a – pozostałości przemalowania olejnego (indygo); c – mikstion olejny; d – szelak; e – czerwona tempera (róż wenecki); f – grunt kredowo-klejowy; g – szlagmetal. Fot. A. Faron..... 337

Ryc. II-56. Obrazy mikroskopowe (powiększenie x20) (a,b) – testy usuwania przemalowania ze srebrnej farby ze szlagmetalu na mikstionie olejnym: a – nanosekundowy laser ekscymerowy KrF 248 nm, F=0.6 J/cm^2, 18 impulsów; b – LQS Nd:YAG 1064 nm, F=1.4 J/cm^2, 8-10 impulsów; c – mapa rozmieszczenia wapnia wykonana w miejscu testu laserem LQS Nd:YAG 1064 nm (b) (MA-XRF). Fot. A. Faron (a, b), wyk. M. Iwanicka (c) 338

Ryc. II-57. Tomogram OCT wykonany przed usuwaniem przemalowań z srebrnej farby ze szlagmetalu położonego na mikstion olejny (**Ryc. II-56-b**). Widoczna równa i ciągła powierzchnia przemalowania. Opis warstw: 1 – srebrna farba (przemalowanie). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron..... 339

Ryc. II-58. Tomogram OCT wykonany po usuwaniu przemalowań z srebrnej farby ze szlagmetalu położonego na mikstion olejny (**Ryc. II-56-b**). Miejsce oczyszczane oddzielone jest uskokiem i znajduje się wyraźnie poniżej warstwy przemalowań (2). Na warstwie złoconej (3) można dostrzec resztki przemalowań (2). Opis oznaczeń: 1 – srebrna farba (przemalowanie); 2 – szlagmetal; 3 – szelak; 4 – mikstion olejny (słabo widoczny). Wyk. M. Iwanicka, opis A. Faron..... 339

Ryc. II-59. Portret trumienny Andrzeja Pudliszkowskiego wraz z herbami i tablicą inskrypcyjną z 1654 r. Fot. A. Kaźmierczak 342

Ryc. II-60. Portret trumienny Andrzeja Pudliszkowskiego, detal, zbliżenie na ramę podczas prób oczyszania:a – miejsce przeprowadzenia testów oczyszczania laserowego 1 i 2 (**Tab. II-70**); b – miejsce przeprowadzenia testu oczyszczania laserowego nr 3 (**Tab. II-70**) oraz próby rozpuczalnikowej oznaczonej jako nr 4 (aceton). Fot. A. Faron 343

Ryc. II-61. Złocony element snycerski pochodzący z cerkwii w Nowoberezowie, przed oczyszczaniem laserowym. Fot. A. Faron 345

Ryc. II-62. Złocony element snycerski pochodzący z cerkwii w Nowoberezowie, po oczyszczaniu laserowym. Fot. A. Faron 345

Ryc. II-63. Próby oczyszczania laserowego na fragmencie złoconego elementu z Nowoberezowa. Po lewej stronie wiodczny jest fragment z przed rozpoczęcia prac, po prawej widoczne są zbliżenia na fragmenty po próbach oczyszczania laserowego, numeracja zgodna z **Tab. II-71**. Fot. A. Faron 347

Ryc. II-64. Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment z przed rozpoczęcia prac, b – zbliżenia na fragmenty, gdzie zastosowano każdy z trzech zestawów parametrów, numeracja zgodna z **Tab. II-71**. Fot. A. Faron.....347

Ryc. II-65. Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment z przed rozpoczęcia prac; b – po wykonanym laserowym usuwaniu nawarstwień. W obszarze zastosowano zestaw nr 5 z **Tab. II-71**. Fot. A. Faron.....347

Ryc. II-66. Oczyszczanie laserowe złoconego elementu z Nowoberezowa: a – fragment sprzed rozpoczęcia prac (czerwony znacznik to celownik lasera); b – po wykonanym laserowym usuwaniu nawarstwień; c – detal z fragmentu ze zdjęcia „a"; d – detal z fragmentu ze zdjęcia „b". W obszarze zastosowano zestaw nr 5 (na złoceniach) oraz nr 6 (na drewnie) z **Tab. II-71**. Fot. A. Faron.....348

Ryc. II-67. Próbka modelowa wykonana na zagruntowanym na biało podobraziu lnianym: a – widok z boku; b – zbliżenie na warstwę malarską, widoczne zróżnicowanie siatki spękań i odspojenia warstwy malarskiej; c – podczas testów oczyszczania laserowego. Fot. A. Faron 353

Ryc. II-68. Próby oczyszczania laserowego temperowej, spękanej warstwy malarskiej. Sprawdzono działanie promieniowania laserowego w pięciu różnych zestawach parametrów zarówno na zabrudzoną warstwę malarską, jak i na niezabrudzoną. Fot. A. Faron.....355

Ryc. II-69. Przebieg pierwszej części eksperymentu nt. oczyszczania spękanej warstwy malarskiej, testy wykonane na próbce z temperową warstwą malarską: a – nie zabrudzona, przed naświetlaniem laserem; b – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana; c – zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550; d – nie zabrudzona, po naświetlaniu laserem; e – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana, po oczyszczaniu; f - zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550, po oczyszczaniu laserowym. Fot. A. Faron 356

Ryc. II-70. Przebieg pierwszej części eksprymentu nt. oczyszczania spękanej warstwy malarskiej, testy wykonane na próbce z temperową warstwą malarską, fotografia

mikroskopowa (pow. obiektywu 20x): a – nie zabrudzona (**Ryc. II-69**-d), po naświetlaniu laserem; b – zabrudzona warstwa malarska, nieskonsolidowana, po oczyszczaniu (**Ryc. II-69**-e); c – zabrudzona warstwa malarska, skonsolidowana 5% Plexisolem P550. (**Ryc. II-69**-f). Fot. A. Faron 356

Ryc. II-71. Wyniki pomiarów spektrofotometrem: a – wartość jasności (L*); b – wartość chromatyczności (C*); c – wartość kąta odcienia (h*); d – całkowita zmiana barwy (ΔE*). Wyk. A. Faron 357

Ryc. II-72. „Pejzaż z chałupami", olej na płótnie, XX w.: a – fotografia w świetle widzialnym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem ultrafioletowym. Fot. A. Adamski 358

Ryc. II-73. „Pejzaż z chałupami", fragment, biały prostokąt wskazuje do jakiego obszaru zawężono eksperyment: a – fotografia w świetle widzialnym. Fot. A. Adamski; b – mapa wynikowa MA-XRF ukazująca rozmieszczenie cynku Zn-KA, fragment. Wyk. M. Iwanicka 359

Ryc. II-74. Widmo FTIR próbki pobranej z zachlapania obrazu „Pejzaż z chałupami". Wyk. T. Kurkiewicz 359

Ryc. II-75. „Pejzaż z chałupami", fragmenty: a – czerwony prostokąt oznacza miejsce pomiaru barwy dla wzorca nr 3. Fot. A. Faron; b – oznaczenie miejsc, w których wykonano próby oczyszczania (nr 1 i nr 2, **Tab. II-73**) oraz pomiar barwy zabrudzenia nr 3. Fot. A. Faron 361

Ryc. II-76. Wyniki pomiarów spektrofotometrem (czerwoną ramką zaznaczono próbę nr 2): a – wartość jasności (L*); b – wartość chromatyczności (C*); c – wartość kąta odcienia (h*); d – całkowita zmiana barwy (ΔE*) Wyk. A. Faron 362

Ryc. II-77. Transfer studenckiej pracy malarskiej w technice buon fresco, próby oczyszczania laserowego (na malowidle robiono już w przeszłości inne testy oczyszczania): a – widok całościowy; b – zbliżenie na trzy próby oczyszczania, wówczas modyfikowano parametry docelowe; c – wzorcowa próba oczyszczania wybranym zestawem parametrów. Fot. A. Faron 364

Ryc. II-78. Kamień Pomorski, konkatedra, polichromie w skarbcu, fragment malowidła na ścianie wschodniej „Ukrzyżowanie": a – kolorem żółtym zaznaczono miejsca wykonania prób oczyszczania laserowego w lipcu 2023 r.; b – lipiec 2023 r., fotografia wykonana podczas prac. Fot. A. Faron, M. Iwanicka 368

Ryc. II-79. Kamień Pomorski, konkatedra, polichromie w skarbcu, fragment malowidła na ścianie wschodniej „Ukrzyżowanie", maj 2024 r.: a – oczyszczanie

laserowe z głowicą zamontowaną na statywie .; b – oczyszczanie laserowe z głowicą trzymaną w ręku; c – oczyszczanie laserowe z głowicą trzymaną na statywie. Fot. A. Faron (a, b), M. Stefaniak (c) 375

Ryc. II-80. Malowidło „Ukrzyżowanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni; d – reflektografia w podczerwieni (w trakcie oczyszczania). Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d) 376

Ryc. II-81. Fragment malowidła „Ukrzyżowanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm (w trakcie oczyszczania); e – fotografia VIS po oczyszczaniu laserowym. Wyk. A. Cupa (b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d), A. Faron (a, e) 377

Ryc. II-82. Malowidło „Zmartwychwstanie" (ściana wschodnia): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm. Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d) 378

Ryc. II-83. Polichromie na ścianie wschodniej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Po lewej stronie znajduje się malowidło „Ukrzyżowanie", natomiast po prawej „Zmartwychwstanie". Fot., opis A. Faron 379

Ryc. II-84. Polichromie na ścianie wschodniej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim, fragment, postać Matki Boskiej. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Fot, opis. A. Faron 379

Ryc. II-85. Malowidło „Zwiastowanie" i „Ofiarowanie w Świątyni (ściana północna): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000 nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm. Wyk. A. Cupa (a, b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d) 391

Ryc. II-86. Fragment malowidła „Ofiarowanie w Świątyni" (ściana północna): a – fotografia w świetle VIS przed oczyszczaniem laserowym; b – fotografia fluorescencji wzbudzonej w UV; c – obrazowanie fałszywym kolorem w podczerwieni do ok. 1000

nm; d – reflektografia w podczerwieni w zakresie 950-1700 nm (w trakcie oczyszczania); e – fotografia VIS po oczyszczaniu laserowym. Wyk. A. Cupa (b, c), M. Iwanicka& P. Targowski (d), A. Faron (a, e) 392

Ryc. II-87. Polichromie na ścianie północnej skarbca konkatedry w Kamieniu Pomorskim. Na żółto zaznaczono miejsca oczyszczane laserem. Po lewej stronie ścianie znajduje się malowidło „Zwiastowanie", natomiast po prawej „Ofiarowanie w Świątyni". Fot. A. Faron 393

Ryc. II-88. Podczas prac nad eksperymentem w laboratorium w Instytucie Fizyki UMK Fot. M. Iwanicka 401

Ryc. II-89. a – wybarwienie Herzberga na próbce papieru powlekanego: pulpa celulozwa z drewna iglastego zabarwiła się na fioletowo, ścier drzewny z drewna iglastego zabarwił się na żółto; b – obraz SEM próbki papieru powlekanego; c – mapowanie EDX próbki papieru powlekanego: czerwonym kolorem oznaczono wapń. Wyk. A. Zięba 404

Ryc. II-90. Fotografie zbiorów arkuszy zabrudzonych próbek papieru powlekanego (P-CP1): a – VIS; b – fluorescencja wzbudzona w UV; c – IR. Fot. A. Zięba 404

Ryc. II-91. Papier powlekany (P-CP1), fotografia mikroskopowa w świetle bocznym, lewa strona nieoczyszczona, prawa strona oczyszczona (próba 5d). Fot. A. Zięba 407

Ryc. II-92. Papier Whatmana (WP), fotografia mikroskopowa w świetle przechodzącym, przykład oczyszczania laserowego (próba 5d), lewa strona oczyszczona (widoczne zażółcenia wywołane przez laser), prawa strona nieoczyszczona. Fot. A. Zięba 407

B: SPIS TABEL

Tab. I-1. Najważniejsze parametry wiązki laserowej i jednostki w jakich są mierzone. 18

Tab. I-2. Zmiany zachodzące pod wpływem bardzo wysokiej temperatury dla wybranych pigmentów używanych w technice fresku mokrego i suchego. Opracowano za: Rickerby, 1991.....68

Tab. I-3. Odporność wybranych pigmentów w spoiwie olejnym na promieniowanie laserowe z zakresu UV (laser ekscymerowy KrF 248 nm). Opracowano za: Bordalo et al., 2012. 75

Tab. I-4. Porównanie laserów najczęściej stosowanych w konserwacji zabytków. ...79

Tab. II-5. Plan szczegółowych pomiarów mocy dla waveformu nr 0, 18, 28 i 31.....88

Tab. II-6. Wyniki pomiarów mocy dla każdego waveformu przy prędkości 1000 mm/s dla 20% mocy średniej i 100% mocy średniej 91

Tab. II-7. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....96

Tab. II-8. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....97

Tab. II-9. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....99

Tab. II-10. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....100

Tab. II-11. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....102

Tab. II-12. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....102

Tab. II-13. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z zaprawy kredowo-klejowej na tekturze.....103

Tab. II-14. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze. 104

Tab. II-*15*. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze 104

Tab. II-16. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze. 105

Tab. II-17. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 106
Tab. II-18. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 107
Tab. II-19. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 107
Tab. II-20. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 108
Tab. II-21. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 110
Tab. II-22. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 110
Tab. II-23. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 111
Tab. II-24. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 111
Tab. II-25. Przykładowy test oczyszczania laserowego zabrudzeń z węgla drzewnego z olejnej warstwy malarskiej na zaprawie kredowo-klejowej na tekturze..... 112
Tab. II-26. Parametry starzenia w komorze Xenotest Alpha w 2010 r..... 119
Tab. II-27. Ponowne starzenie 2023 r. w komorze Xenotest Alpha – parametry procesu. 119
Tab. II-28. Zestawy parametrów użyte w eksperymencie. 120
Tab. II-29. Biel cynkowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite..... 124
Tab. II-30. Biel cynkowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 128
Tab. II-31. Biel ołowiowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite..... 134
Tab. II-32. Biel ołowiowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 138
Tab. II-33. Biel tytanowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite..... 145

Tab. II-34. Biel tytanowa (rutyl) – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych, wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron.....149

Tab. II-35. Azuryt – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 155

Tab. II-36. Azuryt – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron.....159

Tab. II-37. Ultramaryna naturalna (lapis lazuli) – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 165

Tab. II-38. Ultramaryna naturalna (Lapis Lazuli) – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 169

Tab. II-39. Smalta – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 175

Tab. II-40. Smalta – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron.....179

Tab. II- 41. Błękit pruski – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 185

Tab. II-42. Błękit pruski – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami, fot. Anna Faron. 189

Tab. II-43. Indygo – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 195

Tab. II- 44. Indygo– dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron. 199

Tab. II-45. Malachit **–** wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 205

Tab. II- 46. Malachit – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 209

Tab. II-47. Cynober – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 216

Tab. II-48. Cynober – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 220

Tab. II-49. Czerwień kadmowa ciemna – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 227

Tab. II-50. Czerwień kadmowa ciemna – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 231

Tab. II-51. Kraplak – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 237

Tab. II-52. Kraplak – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 241

Tab. II-53. Ochra burgundzka– wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 247

Tab. II-54. Ochra burgundzka – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 251

Tab. II-55. Żółcień kadmowa – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 257

Tab. II-56. Żółcień kadmowa – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 261

Tab. II-57. Umbra naturalna – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 268

Tab. II-58. Umbra naturalna – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 272

Tab. II-59. Umbra palona cypryjska – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 279

Tab. II- 60. Umbra palona cypryjska– dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron 283

Tab. II-61. Bister – wyniki pomiarów barwometrycznych spektrofotometrem X-Rite. 290

Tab. II- 62. Bister – dokumentacja fotograficzna badań odporności pigmentów miejsc badanych wraz z parametrami wiązki laserowej i obserwacjami. Fot. A. Faron.....294

Tab. II-63. Podsumowanie bezpieczeństwa (laser / starzenie / barwa).....304

Tab. II-64 METODA LASEROWA. Fot. A. Faron.....312

Tab. II-65. Zestawienie przetestowanych metod.....316

Tab. II-66. Parametry wiązki laserowej wykorzystane do usunięcia farby olejnej z zaprawy kredowo-klejowej na drewnie.....321

Tab. II-67. Konfiguracja warstw na próbkach włączonych w eksperyment. Numeracja próbek obowiązuje także na **Ryc. II-46**. 326

Tab. II- 68. Charakterystyka systemów laserowych i ich parametrów użytych w eksperymencie.....328

Tab. II-69. Podsumowanie wyników prób laserowego usuwania przemalowań ze złoconych w różnych technikach próbek modelowych.....329

Tab. II-70. Parametry wiązki laserowej wykorzystane do testów usuwania nawarstwień z metalowej ramy. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw dający najlepsze rezultaty. 343

Tab. II-71. Zestawy parametrów lasera użyte podczas prób i oczyszczania elementu z Nowoberezowa. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw dający najlepsze rezultaty.....346

Tab. II-72. Oczyszczanie próbki modelowej spękanej tempery – zestawy parametrów urządzenia redEnergy G4 EP-Z 1064 nm. Pogrubioną ramką zaznaczono zestaw parametrów dający najlepsze rezultaty. 354

Tab. II-73. Oczyszczanie laserowe obrazu „Pejzaż z chałupami" z zaschniętych zabrudzeń – zestawy parametrów urządzenia redEnergy G4 EP-Z 1064 nm. Pogrubionym konturem oznaczono zestawy parametrów dające najlepsze rezultaty. 360

Tab. II-74. Oczyszczanie laserowe polichromii w skarbcu konkatedry w Kamieniu Pomorskim – zestawy parametrów urządzenia RedEnergy G4 EP-Z 1064 nm.....368

Tab. II-75. Progi przebadanych bezpiecznych parametrów wiązki dla waveformu 18. w badaniach w rozdz. II.2 (ośmiokrotny przejazd wiązki). 369

Tab. II-76. Zestawienie przeprowadzonych prób na malowidle na ścianie wschodniej (czerwony znacznik pochodzi od celownika lasera). Fot. A. Faron 369

Tab. II-77. Obszary malowidła poddane czyszczeniu laserowemu na ścianie wschodniej. Fot. A. Faron 380

Tab. II-78. Obszary malowidła poddane czyszczeniu laserowemu na ścianie wschodniej. Fot. A. Faron..... 393

Tab. II-79. Zestawy parametrów wybrane do testów oczyszczania papierów. 402

Tab. II-80. Rezultaty prób oczyszczania laserowego zabrudzonego papieru powlekanego oraz papieru Whatmana oraz testów naświetlania laserem ich niezbarudzonych odpowiedników. Ocena została wykonana na podstawie analizy kolorymetrycznej. 405