

*М. Салхаб, Ч. Лакшан,
В. А. Парфенов, О. С. Васильев,
О. Н. Карпов (Санкт-Петербург)*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОРОНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

МНОГИЕ ОБЪЕКТЫ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ, изготовленные из железа и стали, имеют цветную декоративную отделку, которая может потускнеть со временем при воздействии неблагоприятных условий окружающей среды. Они обретают тусклый вид в результате медленного действия многих газов, находящихся в воздухе. В результате на их поверхности образуется тонкий слой оксида, сульфида или карбоната. В других случаях воронение повреждается из-за коррозии железа.

Одним из видов цветной декоративной отделки металлов является воронение. Воронение – это процесс получения слоя оксидов железа синего, желтого и некоторых других цветов на поверхности углеродистой, низколегированной стали или чугуна. Со временем в результате воздействия окружающей среды, в первую очередь из-за коррозии, воронение может быть повреждено, даже полностью утрачено. Проржавевшие слои должны быть удалены, после чего необходимо точно восстановить первоначальный цвет изделия.

Удаление коррозии и восстановление воронения – это сложная реставрационная задача. Для удаления коррозии обычно применяют химические и механические методы. Но такие процедуры не всегда дают ожидаемый результат, особенно в тех случаях, когда продукты коррозии находятся в труднодоступных местах, например, на гравированных поверхностях. Кроме того, возможны повреждения реставрируемых объектов,

что недопустимо по канонам реставрации. Например, механическая очистка может повредить поверхность произведения искусства. То же самое может происходить в результате химической обработки. По этой причине для восстановления воронения актуален поиск новых, более эффективных, но одновременно и деликатных методов. С этой точки зрения представляет интерес исследование возможности применения лазерной обработки.

Как показал многолетний опыт применения лазеров для очистки поверхности памятников, лазерная обработка – это бесконтактный избирательный метод, который обеспечивает удовлетворительную сохранность поверхности благодаря своей эффективности и безопасности при работе с произведениями искусства из металла и многих других материалов¹. По сравнению с традиционными методами реставрации работа с лазером дает ряд существенных преимуществ, среди которых можно назвать возможность «точечного» (локального) воздействия лазерного луча на поверхность памятника во время его обработки, что позволяет осуществлять чрезвычайно точный контроль воздействия лазера и эффективно воздействовать на ржавчину и другие виды загрязнений.

Лазерное оксидирование металлов широко используется в промышленности для повышения коррозионной стойкости². Лазерное окрашивание – это техника облучения поверхности, которая использует реакции пиролиза, заставляя металлическую матрицу реагировать с окружающим газом при высоких температурах и создавая слои оксида металла³. По длительности импульса излучения лазеры, облучающие металлические поверхности, подразделяются на наносекундные, пикосекундные и фемтосекундные лазеры. Как показано во многих публикациях, для создания цвета на металлических поверхностях можно использовать все три указанных типа лазеров.

В данной статье рассматривается возможность восстановления утраченной декоративной цветной отделки произведений искусства из металла на железной основе. Ранее один из авторов данной работы уже предлагал идею такого подхода в реставрации⁴, но принципиальная возможность ее использования была экспериментально подтверждена совсем недавно⁵. В данной работе этот подход получил дальнейшее развитие.

II. Результаты проведенных исследований

А. Модельные образцы и использованное оборудование

В экспериментах использовались модельные металлические образцы, изготовленные из конструкционной углеродистой стали марки СтЗсп (ГОСТ 3778-77), которая имеет следующий элементный состав: железо (Fe) – 97 %, углерод (С) – 0,14–0,22 %, марганец (Mn) – 0,4–0,6 %, кремний (Si) – 0,05–0,15 %. Согласно результатам анализа, проведенного с использованием метода рентгеновской флуоресценции, образцы также содержали небольшие количества легирующих элементов, таких как никель (Ni), медь (Cu), хром (Cr), титан (Ti), мышьяк (As), рубидий (Rb), молибден (Mo) и серебро (Ag). В России марка стали с таким химическим составом называется Сталь 20. Поскольку многие археологические объекты были изготовлены из черных металлов, которые имеют схожий химический состав со Сталью 20, эта сталь была выбрана для наших экспериментов.

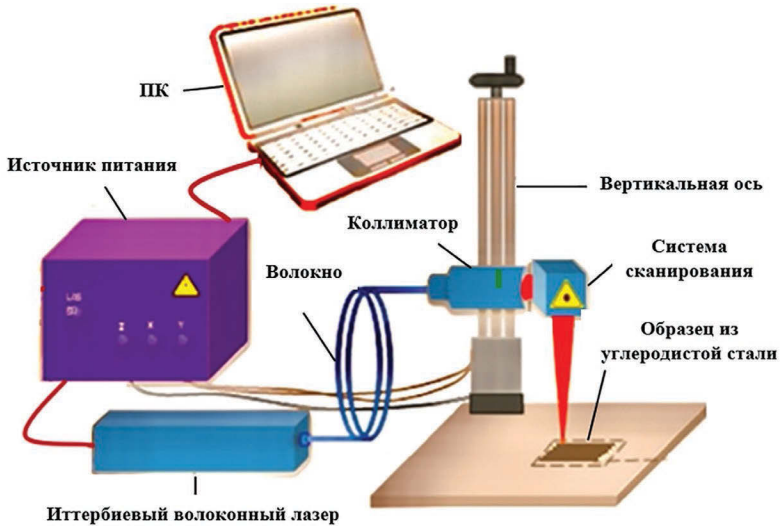
Образцы представляли собой небольшие пластины размером 80×80 мм² и толщиной 3–5 мм. Перед лазерным облучением для предварительной очистки металлических поверхностей использовалась деионизированная вода и осуществлялась их промывка изопропиловым спиртом для обезжиривания поверхности.

Для обработки модельных образцов в экспериментах использовался импульсно-периодический волоконный иттербиевый лазер с длиной волны 1064 нм. На разных этапах исследований использовались различные значения выходных параметров, которые приведены ниже.

Б. Методика и результаты экспериментов по созданию цветных оксидных пленок при помощи лазерной обработки

На первом этапе проведенных исследований при помощи лазерной обработки на поверхности образцов были получены цветные оксидные пленки различных оттенков. Для этого использовался локальный нагрев поверхности модельных образцов сфокусированным лазерным пучком.

Лазер генерировал световые импульсы с длительностью 1–120 нс, частотой повторения 2–1000 кГц и максимальной средней выходной мощностью 50 Вт. Максимальная скорость сканирования пучка лазера составляла до 4000 мм/с, а заполнение линий в процессе сканирования – до 500 линий на миллиметр. Основная идея использования высокоскоростной системы



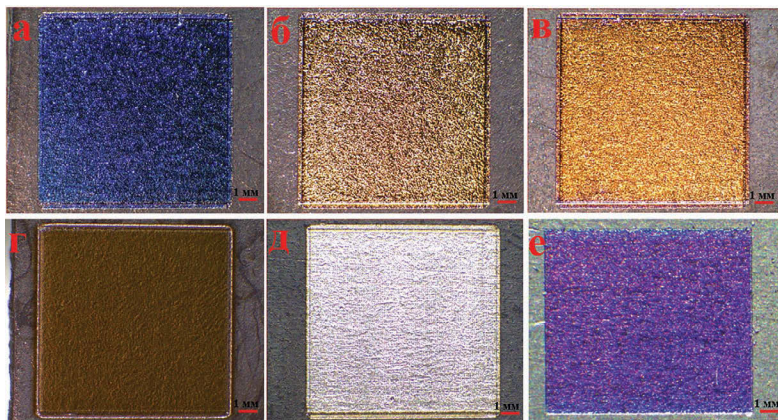
Ил. 1. Схема лазерной установки

сканирования и высоких значений частоты повторения импульсов (в диапазоне кГц) заключается в минимизации нагрева поверхности во время лазерной обработки. Перегрев может привести к разрушению поверхностей хрупких произведений искусства и их художественной отделки.

Луч лазера фокусировался на поверхности стали при помощи линзы F-Theta с полем сканирования 130×130 мм, а диаметр фокального пятна составлял около 50 мкм (при гауссовом распределении интенсивности излучения). Лазерная обработка образцов проводилась на открытом воздухе при комнатной температуре (23 градуса). Экспериментальная лазерная установка схематично показана на ил. 1.

В результате локального нагрева под действием поглощенной энергии лазерного излучения на поверхности модельных образцов происходило образование оксидных пленок площадью около 1 см^2 , цвет которых определяется выбором выходных параметров лазерного излучения (ил. 2).

Второй этап обработки образцов был направлен на создание искусственной коррозии с целью разрушения цветных оксидных пленок, полученных на первом этапе экспериментов. Получение атмосферной коррозии железа и стали является очень



Ил. 2. Оксидные пленки с различными цветовыми оттенками, полученные на поверхности углеродистой стали при облучении Yb-волоконным лазером: а – синий; б – желтый; в – золотисто-желтый; г – коричневый; д – белый; е – фиолетовый

длительным процессом, поэтому мы использовали принудительную коррозию в результате химической обработки образцов. Такой подход хорошо известен и используется для изучения механических свойств стали⁶.

Для проведения данного эксперимента был приготовлен агрессивный раствор соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0,05–1 моль/л. Участки поверхности стали в тех местах, где при помощи лазера были сформированы цветные оксидные пленки, обрабатывались раствором HCl в специальной камере в течение 30–60 секунд. Поскольку хлорид-ион является активным ионом, он может образовывать оксид на поверхности металла⁷. Это увеличивает скорость коррозии металла. Реакция, происходящая на поверхности металла, описывается следующим уравнением:



После химической обработки образцы были извлечены из камеры, промыты под проточной водой, высушены и оставлены на открытом воздухе на 7 дней для появления коррозии металла под воздействием воздуха.

На третьем этапе экспериментов проводилось восстановление исходного цвета образцов. Здесь следует заметить, что изделия на основе железа с художественной отделкой поверхности

(воронением), подвергающиеся воздействию внешней среды, попадая в неблагоприятные условия, могут подвергаться коррозии. Это приводит к повреждениям, а иногда и полной утрате воронения. Для его восстановления необходимо удалить ржавчину, после чего можно попытаться восстановить исходный цвет декоративной отделки поврежденного объекта.

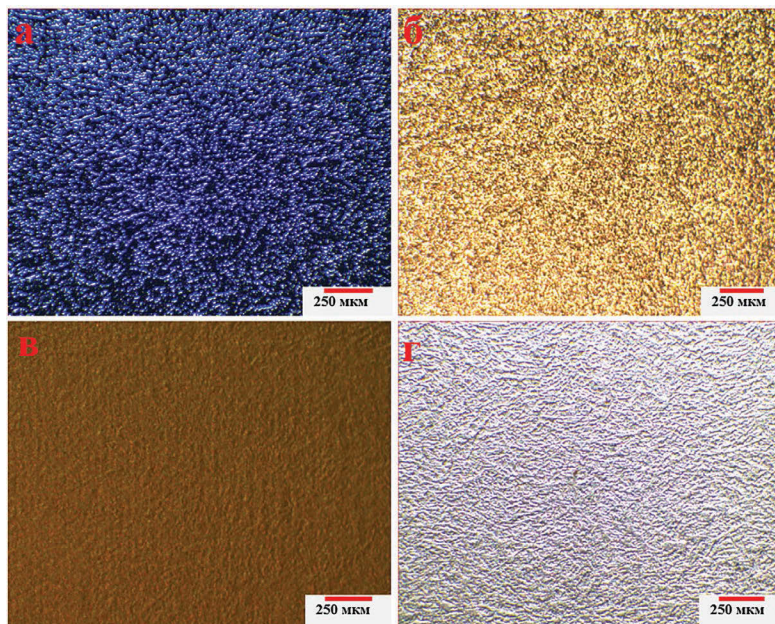
При использовании лазеров работы по восстановлению воронения должны включать очистку поверхности, полировку и локальный нагрев поверхности. Для удаления коррозии с поверхности модельных образцов из углеродистой стали использовался тот же самый импульсный иттербиевый волоконный лазер с длиной волны 1064 нм. И этот же самый лазер использовался для полировки. В обоих случаях лазерная обработка проводилась на воздухе при комнатной температуре без использования поддува технических газов.

Заметим, что полировка поверхности образцов была необходима для уменьшения шероховатости поверхности на тех ее участках, где создавалась искусственная коррозия. Это требуется как для улучшения эстетического вида образцов, так и для создания условий для более эффективного повторного создания цветной оксидной пленки.

На всех этапах лазерной обработки для контроля микроструктурных и цветовых изменений поверхности металла использовался стереомикроскоп (МСП-1).

III. Обсуждение полученных результатов

Локальный нагрев поверхности углеродистой стали иттербиевым волоконным лазером показал возможность управления процессом окисления металла и геометрической структуры оксидных слоев. Это позволило создать искусственные многоцветные изображения на поверхности металла. Лазерно-индуцированные оксидные пленки разного цвета были получены путем регулировки основных параметров лазерного излучения – мощности, частоты повторения, скорости сканирования луча и т. д. Эти результаты коррелируют с экспериментальными данными, о которых сообщают авторы других известных из научной литературы работ, но в них проводилась лазерная обработка других металлов, а именно – нержавеющей стали⁸ и титана⁹.



Ил. 3. Микроскопические изображения индуцированных лазером цветных оксидных слоев при увеличении $\times 40$: а – синий; б – желтый; в – коричневый; г – белый

Анализ полученных результатов дает основания предположить, что изменение значений параметров лазера оказывает существенное влияние на цветовые свойства обрабатываемой поверхности, а кроме того, влияет на формирование поверхностной микроструктуры углеродистой стали в результате изменения общего кумулятивного лазерного потока в зоне сканирования лазерного пучка. Лазерно-индуцированные цветные пленки имеют различные морфологии поверхностного слоя, что отчетливо видно в стереомикроскоп (табл. 1). Так, синий оксидный слой был сформирован из большого количества пузырьков синего цвета (ил. 3а). Желтый слой состоял из очень плотных точек (ил. 3б), а коричневая область была более однородной по сравнению с оксидными пленками синего и желтого цвета (ил. 3в). При этом в белом слое под микроскопом отчетливо видно большое количество однородных волнообразных структур (ил. 3г).

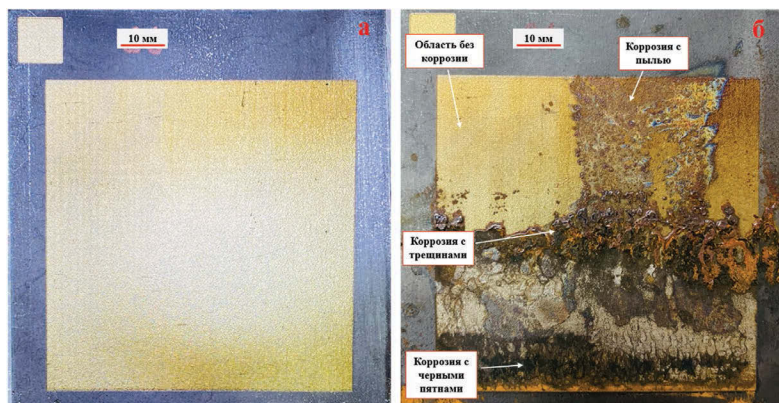
**Параметры лазера, соответствующие
образованию оксидных пленок разного цвета**

Цвета	Параметры лазера				
	Мощность (Вт)	Частота импульсов (кГц)	Плотность энергии (Вт/см ²)	Скорость сканирования (мм/с)	Длительность импульса (нс)
Голубой	10	555	5.1×10^5	4000	30
Желтый	21	680	10.7×10^5	4000	30
Золотисто-желтый	19.5	750	9.9×10^5	4000	30
Коричневый	17	680	8.7×10^5	4000	30
Белый	18.5	400	9.4×10^5	4000	30
Фиолетовый	17.5	890	8.9×10^5	4000	30

В результате химической обработки окрашенных участков на образцах углеродистой стали были замечены различные степени повреждения окрашенных участков. Было установлено, что коррозийное поведение углеродистой стали значительно изменяется при увеличении концентрации кислоты HCl. По-видимому, увеличение скорости коррозии связано с повышением агрессивности растворов HCl по мере увеличения концентрации кислоты. Коррозия на поверхности металла образовалась после того, как поверхность подверглась воздействию со стороны воздуха и его загрязнителей.

Были выявлены различные формы шероховатости, вызванные коррозией. Одна форма напоминает пыль и встречается на металлических поверхностях, хотя она не проникает очень глубоко. Другая форма проникает глубоко в поверхность металла, тем самым провоцируя образование трещин. На некоторых поверхностях появляются черные пятна. Другим интересным экспериментальным фактом является то, что из-за воздействия кислоты поверхность образцов может изменять свою твердость. Так, на снимке показана поверхность с оксидным слоем желтого цвета, которая стала рыхлой (ил. 4а).

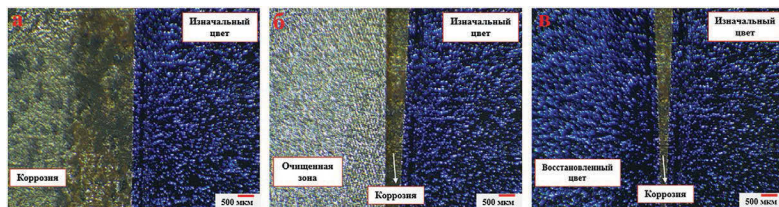
Заметим, что аналогичные изменения обычно наблюдаются и у исторических предметов из стали, у которых повреждения



Ил. 4. Поверхность углеродистой стали с цветной оксидной пленкой желтого цвета: а – до образования коррозии; б – после образования искусственной коррозии

воронения происходят в результате воздействия неблагоприятных условий окружающей среды. Это позволяет сделать вывод о том, что вызванная нами искусственная коррозия стали позволяет эффективно смоделировать процессы повреждения воронения, которые могут происходить в естественных условиях.

Важно отметить, что полный цикл экспериментов по искусственной коррозии, ее удалению, полировке очищенной поверхности и по реконструкции первоначального цвета проводился для образцов с цветными оксидными пленками синего цвета (ил. 5а). Это связано с тем, что синий цвет наиболее характерен для воронения (обычно его применяли для художественной отделки предметов декоративно-прикладного искусства), а следовательно, его



Ил. 5. Микроскопические изображения поверхности углеродистой стали при увеличении $\times 20$: а – участок с коррозией до лазерной очистки и полировки; б – участок после удаления коррозии и полировки; в – тот же участок после восстановления цвета лазером

восстановление представляет наибольший практический интерес с точки зрения реставрации. Ниже в табл. 2 представлены сведения о выходных параметрах волоконного лазера, использованных на всех этапах лазерной обработки образцов с исходным синим цветом.

Таблица 2

Параметры лазера, соответствующие различным процессам обработки образцов

Цвета	Параметры лазера				
	Мощность (Вт)	Частота импульсов (кГц)	Плотность энергии (Вт/см ²)	Скорость сканирования (мм/с)	Длительность импульса (нс)
Лазерная очистка	7.5	10	3.8×10^5	4000	120
Лазерная полировка	14	15	7.1×10^5	4000	50
Локальный нагрев	10	555	5.1×10^5	4000	30

На ил. 5б показана микроструктура полированной поверхности образца, а на ил. 5в – та же самая поверхность после восстановления исходного синего цвета. Сравнение изображений на ил. 5а и ил. 5в позволяет сделать вывод о том, что микроструктура поверхности и общий вид образца до и после восстановления цветной оксидной пленки являются идентичными.

IV. Заключение

Проведенные исследования показывают, что применение лазерной обработки является перспективным способом восстановления воронения на поверхности объектов культурного наследия из железосодержащих металлов. Однако данный вывод следует рассматривать как предварительный, поскольку он основан на экспериментальных результатах, полученных при работе с модельными образцами. Для окончательных выводов необходимо провести исследования при лазерной обработке реальных исторических артефактов. Поэтому авторы предполагают продолжить работу в этом направлении.

- ¹ Cooper M. *Laser Cleaning in Conservation: An Introduction*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998; Парфенов В. А. *Лазерная очистка памятников истории и культуры*. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 160 с.
- ² Ruzankina J. S., Parfenov V. A., Vasiliev O. S. Anti-corrosion prevention of carbon steel by means of laser treatment. *Laser Physics*, 2018, V. 29, no. 1, p. 015203. Doi: 10.1088/1555-6611/a6ea7e.
- ³ Lawrence S. K., Adams D. P., Bahr D. F., Moody N. R. Mechanical and electromechanical behavior of oxide coatings grown on stainless steel 304L by nanosecond pulsed laser irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 2013, V. 235, pp. 860–866. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.013; Gorny S. G., Odintsova G. V., Otkeeva A. V., Veiko V. P. Laser induced multicolor image formation on metal surfaces. *SPIE Proceedings*, 2010. Doi: 10.1117/12.889132.
- ⁴ Геращенко М. Д., Парфенов В. А. Формирование цветных оксидных пленок на поверхности металлов под воздействием лазерного излучения // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2011. № 3. С. 68–72.
- ⁵ Ruzankina I., Parfenov V., Vasiliev O., Zotov O., Zotova A. Laser Treatment as a New Approach to the Passivation of Iron-Based Historical Monuments. *Quantum Beam Science*, 2022, V. 6, no. 1, p. 9. Doi: 10.3390/qubs6010009.
- ⁶ A. Abdel-Fattah A., E. Megahed H., A. Ali A., M. Syam S. Inhibitive Action of Polymeric Surfactants on the Corrosion of C-Steel In 0.5 Mhcl. *Benha Journal of Applied Sciences*, 2016, V. 1, no. 1, pp. 1–9. Doi: 10.21608/bjas.2016.169325.
- ⁷ Nikolov N., Marcheva Y., Tsonev V. Methods for preparation of corroded steel specimens for mechanical testing. *MATEC Web of Conferences*, 2019, V. 287, p. 07004. Doi: 10.1051/mateconf/201928707004.
- ⁸ Ma X., Guo J., Si X., Zhao J. The Influence of Laser Parameters on the Coloring Effect and Microstructure of Stainless Steel Surface. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, V. 538, no. 1, p. 012024. Doi: 10.1088/1757-899x/538/1/012024.
- ⁹ Brihmat-Hamadi F., Amara E. H., Kellou H. Characterization of Titanium Oxide Layers Formation Produced by Nanosecond Laser Coloration. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, V. 48, no. 3, pp. 1439–1449. Doi: 10.1007/s11663-017-0952-6.