

Eesti Kunstiakadeemia  
Kunstikultuuri teaduskond  
Muinsuskaitse ja konserveerimise osakond

Käthi Niman

## **LASERPUHASTUS KONSERVEERIMISES**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Prof. Hilkka Hiiop

Tallinn

2021

Eesti Kunstiakadeemia  
Kunstikultuuri teaduskond  
Muinsuskaitse ja konserveerimise osakond

Käthi Niman

# **LASERPUHASTUS KONSERVEERIMISES**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Prof. Hilkka Hiiop

Tallinn

2021

## Autorideklaratsioon

Kinnitan, et:

- 1 käesolev bakalaureusetöö on minu isikliku töö tulemus, seda ei ole kellegi teise poolt varem (kaitsmisele) esitatud;
- 2 kõik bakalaureusetöö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd (teosed), olulised seisukohad ja mistahes muudest allikatest pärinevad andmed on bakalaureusetöö nõuetekohaselt viidatud.

Ülaltoodust lähtudes selgitan, et:

- käesoleva bakalaureusetöö koostamise ja selle sisalduvate ja/või kirjeldatud teoste loomisega seotud isiklikud autoriõigused kuuluvad minule kui bakalaureusetöö autorile ja bakalaureusetöö varalisi õigusi käsutatakse vastavalt Eesti Kunstiakadeemias kehtivale korrale;
- keelatud on käesoleva bakalaureusetöö ja selles sisalduvate ja/või kirjeldatud teoste kopeerimine, plagieerimine ning mistahes muu autoriõigusi rikkuv kasutamine.

---

*(kuupäev)*

---

*(bakalaureusetöö autori nimi ja allkiri)*

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele:

---

*(kuupäev)*

---

*(bakalaureusetöö juhendaja allkiri, akadeemiline või teaduskraad)*

## **Sisukord**

1. Sissejuhatus.....	4
2. Laser kui seade.....	6
2.1 Laseri loomine ja areng.....	6
2.2 Laseri tööpõhimõte.....	7
2.3 Laserite tüübid.....	8
3. Laserpuhastuse kontseptsioonid.....	12
3.1 Olulisemad parameetrid laserpuhastuses.....	14
3.1.1 Valguse lainepikkus.....	14
3.1.2 Välke energia, kestvus ja sagedus.....	15
3.1.3 Energiatihedus.....	16
3.2 Laserpuhastuse põhimõtted materjaliti.....	16
3.2.1 Kivi ja keraamika.....	16
3.2.2 Metall.....	18
3.2.3 Nahk.....	19
3.2.4 Klaas.....	20
3.2.5 Paber.....	20
3.2.6 Puit.....	21
3.2.7 Tekstiil.....	21
3.3 Mitme materjaliliste kunstiobjektide laserpuhastamine.....	22
3.3.1 Tahvelmaalid.....	22
3.3.2 Seinamaalingud.....	23
3.3.3 Uuringud Eestis.....	25
4. Eeluuringud.....	27
4.1 Mudel L.....	28
4.2 Mudel E.....	29
4.3 Mudel K.....	31
4.4 Eesti Kunstiakadeemia koridori sein.....	32
5. Metoodika.....	35
6. Protsess ja tulemused.....	37
7. Kokkuvõte.....	42
8. Conculsion.....	44
9. Kasutatud kirjandus.....	46
9.1 Trükised:.....	46
9.2 Artiklid:.....	46
9.3 Muud allikad:.....	49
Lisa 1 – Optilise mikroskoopia toestamine mudelitega L, E ka K.....	52
Lisa 2 – Mudelite L, E, K ja EKA seinaproovide FTIR spektrid.....	53
Lisa 3 – Fiiberlaser ja sellega puhastamine.....	54
Lisa 4 – Laserpuhastuse proovid Mudelil L.....	55
Lisa 5 – Mudel E laserpuhastuse järgselt.....	56
Lisa 6 – Mudel K laserpuhastuse järgselt.....	57
Lisa 7 – Puhastusproovid paekivil, metallil ja poleeritud marmoril.....	58

# 1. SISSEJUHATUS

Konserveerimine ja restaureerimine on pidevalt muutuv ja arenev valdkond, mis otsib aina uusi vahendeid ja meetodikaid vajalike tööde läbiviimiseks. Laserid on maailmaareenil olnud juba kümneid aastat ning juba 20. sajandi teine pool nägi nende rakendumist conserveerimise vallas. Lisaks erinevatele uuringutele on laserseadmed leidnud rakendust ka väärtuslike objektide puhastamisel, mis on võetud ka käesoleva töö uurimisobjektiks.

Eesti kontekstis on tehtud väheseid uuringuid laserpuhastuse teemadel, eriti kui räägime conserveerimise valdkonnast. See asjaolu sai ajendiks bakalaureusetöö teema valikul. Bakalaureusetöökä peamiseks eesmärgiks uurida laserpuhastuse meetodi rakendamist seinamaalingute conserveerimisel. Töö eesmärgi saavutamiseks on seatud kolm uurimisküsimust:

1. Millisel määral suudab fiiberlaser eemaldada seinamaalingu pinnalt ebavajalikud kihid (sh lubjakihid, ülemaalingud)?
2. Milliseid muutusi kutsub laserpuhastus esile seinamaalingu pinnal?
3. Millisel määral mõjutab laserpuhastus maalingut ennast (sh pigmente, värvi)?

Laiemalt on bakalaureusetöö jaotatud kaheks: teooria ja uuringud. Teooria all kajastatakse teadusartiklite analüüsil saadud teadmisi. Esimene peatükk keskendub laserile kui seadmele, vaadeldes selle loomislugu, tööpõhimõtteid ja liigitust. Teine peatükk keskendub laserpuhastusele, vaadeldes erinevaid laserpuhastuse liike ning selle meetodi rakendamist. Kuna materjalide omadustest tingituna käituvad nad ka laserpuhastusel erinevalt, siis on ka vastav teooria osa jaotatud materjaliti. Käsitletakse kivimeid (sh keraamikat, mineraale – pigmente), metalli (sh puhtaid metalle, sulameid ja väärismetalle), nahka, klaasi, puitu. Eraldi on vaadeldud ka tahvelmaale, kuid põhirõhk on seatud seinamaalingutega seotud uuringutele.

Uuringute all sooritatakse empiirilisi katseid, vaatlemaks laserpuhastuse mõju seinamaalingutele. Kolmes peatükis tehakse esmalt eeluuringud, mille eesmärk on kindlaks määrata seinamaalingu seisukorda ja selle teostamisel kasutatud materjale. Teooria ja eeluuringutega saadud teadmised koondatakse meetodikat kirjeldavasse peatükki, milles tuuakse muuhulgas välja teostatava katse ülesehitus. Uuringute osa lõppeb tulemuste analüüsiga, mille põhjal üritatakse teha omapoolseid järeldusi.

Laserpuhastuse valdkonnas pöörduti eksperdi, Tartu Ülikooli Optika ja gaaslahenduse kaasprofessori PhD Peeter Parise poole. Puhastatavad objektid modelleeritud olukorraks on loovutanud Eesti Kunstiakadeemia tudengid Lea Tall, Kärt Petser ning anonüümseks jääda sooviv tudeng. Uuringuid teostati TalTech-is õppejõu Urve Kallavuse juhendamisel. Praktilisi katsetusi aitas läbi viia Laserest OÜ.

Kui ei ole öeldud teisiti, siis on joonised ja fotod töö autori tehtud.

## 2. LASER KUI SEADE

Võõrsõnade leksikoni kohaselt on mõiste „laser” defineeritud kui optiline kvantgeneraator, mille abil saab luua intensiivseid ja kitsaid valgusvihke. Laser on lühend ingliskeelsest fraasist „*Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*”<sup>1</sup>, mis eesti keelde tõlgituna on „valguse võimendamine kiirguse stimuleeritud emissiooni teel”. Täpsemalt käsitletakse „laseri” termini all optilisi seadmeid, mis toodavad monokromaatseid<sup>2</sup> koherentseid<sup>3</sup> kiiri.<sup>4</sup>

### 2.1 Laseri loomine ja areng

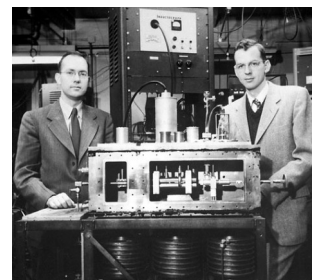
Lasereid hakati arendama juba 19. sajandil, kui Nikola Tesla leiutas nn „nööplambi” (ill. 1). Leiutisest ei saanud küll maailma esimest laserit, kuid see oli esimene samm selle loomise suunas. Oma töödes kirjeldab Tesla rubiini kasutamist „nööplambis” ning selle töötamisel tekkinud peenikest valguskiirt, mistõttu arvatakse, et Tesla leiutas esimese teadlasena monokromaatset koherentset kiirt loova seadme – rubiinlaseri.<sup>5</sup>

Teadlastel oleks olnud võimalik juba 1930. aastatel ehitada lasereid, kuid teadmata põhjustel selleni ei jõutud. Alles 1951. aastal arendati välja laseri eelkäija MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation* – ill. 2). Selle leiutamine sai alguse Charles Townes-i poolt tehtud uuringutest, mille eesmärk oli luua seade, tekitamaks lühilainelist<sup>6</sup> võimsat radiatsiooni. Townesi loodud aparatuuri ja teadmisi aitasid edasi arendada Herbert Zeigler ja James P. Gordon.<sup>7</sup>

1950. aastate teisel poolel soovisid teadlased arendada MASER-it võimsamaks. Ühe variandina arendati teadlase Arthur Schawlowa



1 - Perkins-Matheri süsinik nööplamp 1880. aastatest. Sparkmuseum. Early Incandescent Lamps. [http://www.sparkmuseum.com/LAMP\\_EARLY.HTM](http://www.sparkmuseum.com/LAMP_EARLY.HTM) (vaadatud 03.I 2021)



2 - Esimene MASER. The Laser. Creation. <https://lasernhd.tripod.com/tl1.html> (vaadatud 03. I 2021)

1 Welt der Physik. Konventionelle Laser. <http://www.weltderphysik.de/de/3786.php> (vaadatud 27. XII 2020).

2 *Monokromaatiline* – ühevärviline, kindla sagedusega elektromagnetlaine (Võõrsõnade leksikon).

3 *Koherentne* – muutumatu faasivahega, tihedalt seotud (Eesti keele seletav sõnaraamat, 2009).

4 Giancoli, D. C., Physics. New Jersey: Prentice Hall, 1998, lk 820–823.

5 Biblioteca Pleyades. Nikola Tesla. [http://www.bibliotecapleyades.net/tesla/esp\\_tesla\\_2.htm](http://www.bibliotecapleyades.net/tesla/esp_tesla_2.htm) (vaadatud 27. XII 2020)

6 *Lühilaineline* – lühikese lainepikkusega.

7 American Institute of Physics. Bright Idea: The First Lasers.

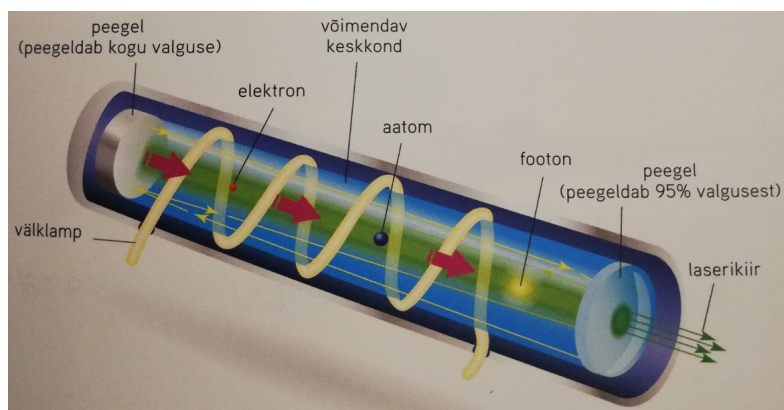
<http://www.aip.org/history/exhibits/laser/sections/raydevices.html> (vaadatud 27.XII 2020).

poolt välja peeglite süsteem, mis peaks valguse peegeldumise seaduspärasust rakendades võimendama väljuvat kiirt. Paralleelselt töötas Gordon Gould oma idee kallal, mis rakendas aatomite ergastamise teooriat. Seda seadet, mida ta polnud veel ehitatud, nimetas Gould laseriks. Nendest uuringutest alates kiirenes laserite areng.<sup>8</sup>

Kui teadlased avastasid laseri ja tema võimed, kerkisid hullud ideed, kuidas seadmeid rakendada. Sellest nähti potentsiaali sulatada ohtlike jäämägesid, asendada telefoni- ja elektrivõrgustikud laser „võrgustikuga”. Realistlikumalt nägid teadlased laserit kui meditsiinilist töövahendit (laserkirurgia), tuumaprotsesside soodustajat, täpsete löigete teostamise vahendit (metallitööstus) ja informatsiooni salvestajat (CD-d ja hologrammid).<sup>9</sup>

## 2.2 Laseri tööpõhimõte

Teaduslikud arengud on viinud selleni, et meil on lugematutes variatsioonides lasereid, mis erinevad suuresti oma ehituselt (ja selles kasutatud materjalides). Laserid koosnevad peamiselt energiallikast, võimendavast keskkonnast ja peeglitest (ill. 3). Sõltuvalt sellest, millist tüüpi laserit vaadeldakse, on neil täiendavaid osi.



3 - Üldine laseri ülesehitus. Lukner, H., Mürsepp, M., Füübits. Tallinn: Tammerraamat, 2017, lk. 37.

8 American Institute of Physics. Bright Idea: The First Lasers. <http://www.aip.org/history/exhibits/laser/sections/raydevices.html> (vaadatud 27.XII 2020).

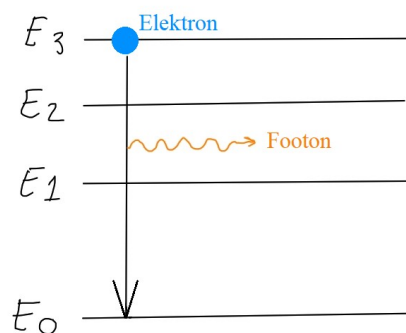
9 OPI online courses, Why invent the laser? [http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M01\\_C01/co/Contenu\\_03.html](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M01_C01/co/Contenu_03.html) (vaadatud 10. III 2021).



Üldiselt on laseri tööpõhimõtte järgmine<sup>10</sup>:

1) Esmalt ergastatakse aatomid<sup>11</sup> (ill. 4).

- Seda saavutatakse enamjaolt tänu valgusenergiale. Selle käigus viiakse elektronid valguselt tuleva energia abil kõrgematele energiatasemetele. Laskudes taas madalamatele tasemetele, kiiratakse üleliigne energia valguskvandi ehk footonina aatomist välja.



4 - Skeem kirjeldamaks footoni eraldumist elektroni laskumisel madalamatele energiatasemetele.

- Üldiselt ergastatakse aatomit seni, kuni osa tema elektrone on nulltasemest kaks kuni kolm taset kõrgemal, et tõsta nn populatsiooni inversiooni<sup>12</sup>.
- Laseri efektiivsus on võrdeliselt seotud ergastatud olekus aatomite hulgaga.

2) Teisalt võimendatakse kiir.

- Võimendamise eesmärgiks on ergastada rohkem aatome, et luua laserkiir.
- Selles protsessis põrkuvad aatomist väljunud footonid võimendavas keskkonnas ringi, ergastades oma korda teisi aatome, kus taas elektronide laskumisel madalamatele energiatasemetele, kiiratakse footon.

3) Viimakse tekib monokromaatne kohherentne laserkiir, mis suunatakse seadmest välja.?

### 2.3 Laserite tüübid

Nagu mainitud, esineb mitut erinevat tüüpi lasereid. Kõige tavapärasemalt liigitatakse lasereid neis kasutatava võimendava keskkonna materjali põhjal. Järgnevalt vaatame kolme enim kasutatavat tüüpi.

1. Tahke oleku ehk tahkise laserites on kasutatud tahkest ainest koosnev südamik. Tadiisiooniliselt on neis kasutatud rubiini, kus kaasajal on võetud kasutusele erinevad sulamid.<sup>13</sup> Laser koosneb valgusallikast (aatomite ergastamiseks), HRC peeglist<sup>14</sup> (valguse

10 M. Weschler. How Lasers Work. <http://www.howstuffworks.com/laser.htm> (vaadatud 27.XII 2020).

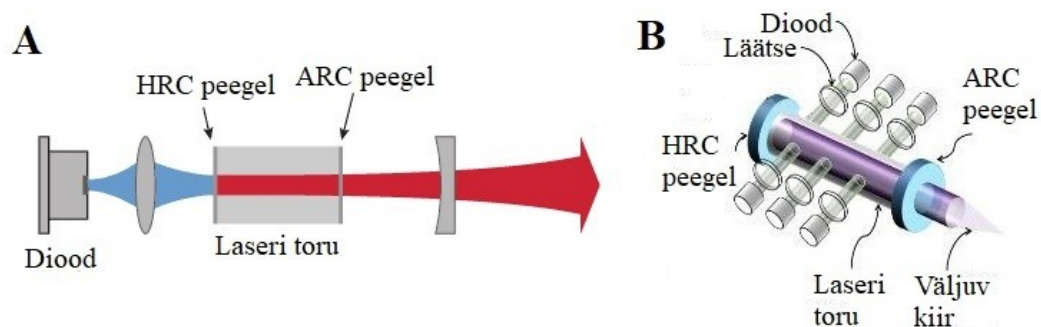
11 *Aatomi ergastamine* – aatomile lisaenergia andmine, et viia elektronid kõrgemale energia tasemele.

12 *Populatsiooni inversioon* – ergastatud aatomite ja nulltasemel olevate aatomite vaheline suhe.

13 M. Weschler. How Lasers Work. <http://www.howstuffworks.com/laser.htm> (vaadatud 27.XII 2020)

14 *HRC peegel* – *High Reflection* (kõrge peegeldumise) peegel.

peegeldamiseks) ja ARC peegelist<sup>15</sup> (valguse osaliseks neeldumiseks), tahkest torust (traditsiooniliselt rubiin, kuid tänapäeval on võetud kasutusele ka neodüüm-ütrium-alumiiniumi sulam). Selles laseris kasutatakse välist valgusallikat (peamiselt spetsiaalseid diode), et ergastada aatomeid. Seda protsessi nimetatakse „pumpamiseks” ning nende valgusallikate positsioonist toimub veel omakorda jaotumine *End-Pump* („pumpamine” toimub laseri toru otsast) ja *Side-Pump* („pumpamine” toimub toru külje pealt) laseriteks (ill. 5).<sup>16</sup> Selleks, et kiirgus liiga intensiivseks ei lähe, on laserisse paigaldatud osaliselt valgust neelav peegel.



5 - A: *End-Pump laser* (RP Photonics Encyclopedia, Solid-state Lasers. [https://www.rp-photonics.com/solid\\_state\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/solid_state_lasers.html) (vaadatud 03. I 2021)) ja B: *Side-Pump laser* (Lee, H., Low, M. J., Tham, N., Lim, C. H. J., Lasers in additive manufacturing. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology – VII, 2017.).

Tahkise laserite hulka kuuluvad ka fiiberlaserid. Viimaste korral on tegemist seadmetega, kus võimenduskeskkond on tehtud lisanditega fiibrimest<sup>17</sup> (ill. 6), jäädes oma tööpõhimõtte poolest sarnaseks teiste tahke oleku laseritega, kus pumbatud valgus satud fiibrisse, mis täieliku sisepeegeldumise abil võimendab kiirt<sup>18</sup>. Lisanditeks võivad olla erbium (Er), neodüüm (Nd), üterbium (Yb), tuulium (Tm) või praseodüüm (Pr)<sup>19</sup>.

Fiiberlaserite kasutusvaldkondade hulka kuuluvad muu seas materjalide töötlus (keevitus, lõikamine, markeerimine jms), meditsiinilised protseduurid (nt. kirurgia), sõjandus (nt. Raketitõrjevahendid) ja reaalteaduslikes uuringutes (nt. osakeste kiirendamine, laseriga esilekutsutud tuumareaktsioonid).<sup>20</sup> Tuleb mainida, et toodud kasutusvaldkondade ei ole ainsad fiiberlaseri rakendusvaldkonnad (neid leidub veel).

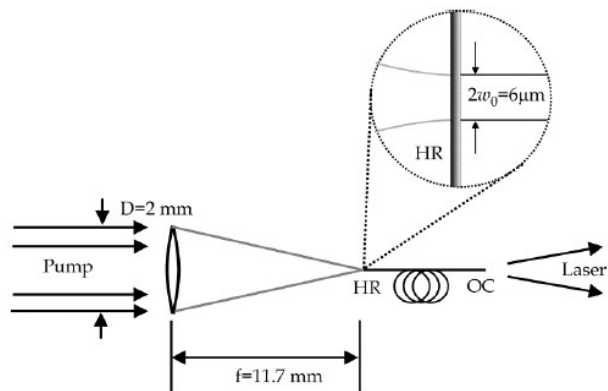
15 *ARC peegel* – *Anti-Reflection* (peegeldumisvastane) peegel.

16 Al-Khursan, A. H., Solid State Laser. Horvaatia: InTech, 2012, lk 3.

17 RP Photonics Encyclopedia, Fiber Lasers. [https://www.rp-photonics.com/fiber\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/fiber_lasers.html) (vaadatud 17. V 2021).

18 Macera, G., Principles, Typologies and Applications of Fiber Lasers. Magistritöö 2013-2014. Kättesaadav: [https://www.researchgate.net/publication/276024952\\_Fiber\\_Lasers](https://www.researchgate.net/publication/276024952_Fiber_Lasers) (vaadatud: 17. V 2021), lk 25–28.

19 RP Photonics Encyclopedia, Fiber Lasers. [https://www.rp-photonics.com/fiber\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/fiber_lasers.html) (vaadatud 17. V 2021).

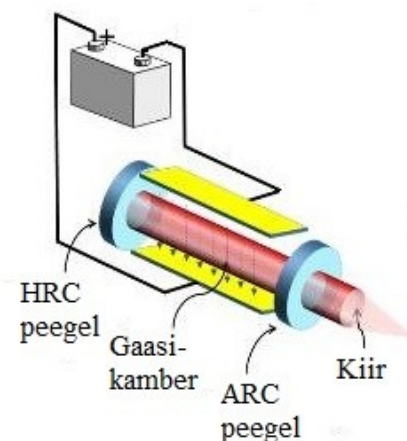


6 - Fiiiber laser. Macera, G., Principles, typologies and applications of Fiber Lasers. Magistritöö 2013-2014. Kättesaadav:

[https://www.researchgate.net/publication/276024952\\_Fiber\\_Lasers](https://www.researchgate.net/publication/276024952_Fiber_Lasers) (vaadatud: 17. V 2021), lk 22.

Konserveerimises on laialdaselt kasutatud:

- QS Nd:YAG laser – Q-vahetusega<sup>21</sup> neodüüm lisandiga ütrium-alumiinium granaat laser.<sup>22</sup>
- Er:YAG laser – Erbiumi lisandiga ütrium-alumiinium laser.<sup>23</sup>
- SFR Nd:YAG laser – *Short Free Running* neodüüm lisandiga ütrium-alumiinium granaat laser.<sup>24</sup>
- LQA Nd:YAG laser – *Long Q-Switched* neodüüm lisandiga ütrium-alumiinium granaat laser.<sup>25</sup>



7 – Gaaslaser: Lee, H., Low, M. J., Tham, N., Lim, C. H. J., Lasers in additive manufacturing. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology – VII, 2017.

2. Gaaslaserid sarnanevad oma olemuselt tahke oleku laseritele (ill. 7). Nende erinevus seisneb selles, et

20 Macera, G., Principles, Typologies and Applications of Fiber Lasers. Magistritöö 2013-2014. Kättesaadav: [https://www.researchgate.net/publication/276024952\\_Fiber\\_Lasers](https://www.researchgate.net/publication/276024952_Fiber_Lasers) (vaadatud: 17. V 2021), lk 42–43.

21 *Q-vahetus* – energiyälgete saamise meetod. RP Photonics Encyclopedia, Q Switching. [https://www.rp-photonics.com/q\\_switching.html](https://www.rp-photonics.com/q_switching.html) (vaadatud 05. II 2021).

22 DermaNet NZ, Neodymium YAG Laser Treatment. <https://dermnetnz.org/topics/ndyag-laser-treatment/> (vaadatud 05. II 2021).

23 DermaNet NZ, Erbium YAG Laser Treatment. <https://dermnetnz.org/topics/eryag-laser-treatment/> (vaadatud 05. II 2021).

24 Catalano, I. M., et al., The Influence and Use of the SFR or LQS Nd:YAG Laser Beam on the Cleaning and Restoration of Two Diverse Church Facades. – Proceedings Volume 5777, XV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, 2005.

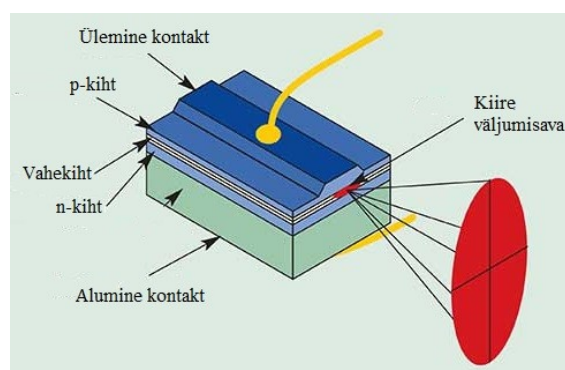
25 Catalano, I. M., et al., The Influence and Use of the SFR or LQS Nd:YAG Laser Beam on the Cleaning and Restoration of Two Diverse Church Facades. – Proceedings Volume 5777, XV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, 2005.

tahkest ainest toru on asendamas gaasiga täidetud toru. Enim kasutatavad gaasid on neon, heelium, argoon, krüpton, ksenoon, lämmastik<sup>26</sup> jt. Leidub ka gaaslasereid nimega *excimer laser* ehk eksimeerlaserid, kus on kasutatud argooni, krüptooni või ksenooni gaasid kloriidi või fluoriidi lisanditega.<sup>27</sup> Ka tööpõhimõttelt on gaaslaser sarnane tahke oleku laseriga. Nad erinevad sellest poolest, kuidas toimub ergastumine. Gaaslaserites ergastatakse aatome tänu elektrilisele tühjaks laadimisele, keemilisele reaktsioonile, diodiga „pumpamisele” või Raman laserile.<sup>28</sup>

Konserveerimises on kasutusel:

- KrF eksimeerlaser – Krüpton-fluoriid eksimeerlaser.<sup>29</sup>

3. Pooljuht- ehk diodlaserid on erilist tüüpi seadmed. Oma ülesehituselt täiesti omanäoliselt koosnevad need pn-siirdest (õhukesed kihid ühe ja sama kristalli lisandjuhtivustüübi<sup>30</sup> ala piiril)<sup>31</sup>, ülemisest ja alumisest kontaktist (ill. 8). Ergastumise protsess toimub tänu elektron-auk juhtimisele. See kujutab endast olukorda, kus elektronid n-kihilt liiguvad p-kihile. Tekkinud valgus võimendub, kui elektronid ja augud rekombineeruvad.<sup>32</sup>



8 – Pooljuhtlaser. Photonics marketplace. Semiconductor Lasers: An Overview of Commercial Device. [https://www.photonics.com/Articles/Semiconductor\\_Lasers\\_An\\_Overview\\_of\\_Commercial/a25099](https://www.photonics.com/Articles/Semiconductor_Lasers_An_Overview_of_Commercial/a25099) (vaadatud 03. I 2021).

26 RP Photonics Encyclopedia, Gas Lasers. [https://www.rp-photonics.com/gas\\_lasers.html?s=ak](https://www.rp-photonics.com/gas_lasers.html?s=ak) (vaadatud 27. XII 2020).

27 M. Weschler. How Lasers Work. <http://www.howstuffworks.com/laser.htm> (vaadatud 27. XII 2020)

28 RP Photonics Encyclopedia, Gas Lasers. [https://www.rp-photonics.com/gas\\_lasers.html?s=ak](https://www.rp-photonics.com/gas_lasers.html?s=ak) (vaadatud 27. XII 2020); Baricholo, P., Design, Fabrication and Characterisation of a Locally Made CO<sub>2</sub> Gas Laser. Thesis. Zimbabwe: National University of Science and Thechnology (vaadatud 27. XII 2020).

29 RP Photonics Encyclopedia, Excimer Lasers. [https://www.rp-photonics.com/excimer\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/excimer_lasers.html) (vaadatud 05. II 2021).

30 *Lisandjuhtivustüüp* – elektron-aukjuhtivus.

31 Saveljev, I., Füüsika üldkursus 2. Tallinn: Valgus, 1978, lk. 208–209.

32 Saveljev, I., Füüsika üldkursus 2. Tallinn: Valgus, 1978, lk. 208–209; Basu, P. K., Mukhopadhyay, B., Basu, R., Semiconductor Laser Theory. Boca Raton: CRC Press, 2016.

### 3. LASERPUHASTUSE KONTSEPTSIOONID

Üllataval kombel on laseriga pinna puhastamise idee üsnagi noor teadusliku arengu aspektist. Esimesed artiklid sellel teemal kirjutati 20. sajandi viimases veerandis. Täpsemalt ilmusid esimesed uuringud aastatel 1987–1988, mis viisid tehnoloogia patenteerimiseni aastal 1991 vene teadlaste poolt. Samal aastal sai ka Ameerika teadlane Prof. S. D. Allen USA patendi oma laserpuhastuse tehnoloogiale.<sup>33</sup> Laserpuhastuse korral on tema suurimaks eelistuseks mittemehaaniline lähenemine<sup>34</sup> ehk mustus eemaldatakse objektilt mehhaanilisi puhastusvõtteid (pintslid, skalpellid jms) kasutamata. Järgnevalt on tabel, milles on koondatud laserpuhastuse eelised ja puudujäägid:

<i>Laserpuhastuse eelised<sup>35</sup>:</i>	<i>Laserpuhastuse puudujäägid<sup>36</sup>:</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Kontaktivaba</i> (originaali pinda ei puuduta muu kui laserkiir);</li> <li>• <i>Lokaalne</i> (võimalik puhastada ainult väikest osa tervikust);</li> <li>• <i>Reguleeritav</i> (mitte ainult üldiste parameetrite poolest, vaid ka puhastamissügavuse poolest);</li> <li>• <i>Kohene tagasiside</i> (tulemused ja potentsiaalsed kahjustused on pea koheselt märgatavad);</li> <li>• <i>Võimaldab säilitada originaalidetailsuse.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Kõrge hind</i> (aparatuurisoetamine ja ülalpidamine);</li> <li>• <i>Laserpuhastus nõuab ekspert-tasemel oskustöölisi.</i></li> </ul>

Materjalis olevate osakeste vahel eksisteerib adhesioon<sup>37</sup>, mistõttu ei eraldu kihid iseeneslikult (selleks on vaja rakendada välist jõudu). Selleks, et meil oleks võimalik pindu puhastada, on tarvilik rakendada jõudu (negatiivset tõmbejõudu,  $-\vec{F}_t$ ), mis on vastupidine adhesiooni jõule ( $\vec{F}_A$ ). Lihtsustatud öeldes annab laser osakestele piisavalt suure energia, et ületada

33 Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 7–8.

34 Simileanu, M., et al., Overview on Laser Cleaning of Leather Objects. – UPB Scientific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics, I 2009.

35 Marczak, J., et al., Characterization of Laser Cleaning of Artworks. – Sensors, 2008.

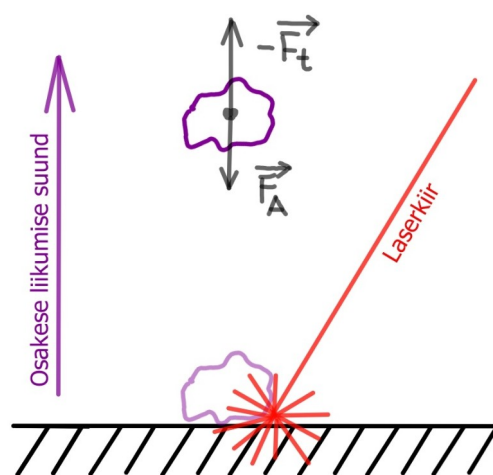
36 Sanjeevan, P., Klemm, A. J., A Review of Laser Technique Application in Cleaning Process of Porous Construction Materials. – Proceedings of the 2nd Scottish Conference for Postgraduate Researchers of the Built and Natural Environment (PRoBE) 16–17 November 2005, Glasgow Caledonian University, 2005.

37 *Adhesioon* - „molekulaarjõudude põhjustatud seos eri faaside või kehade kokkupuutepindade vahel. Adhesiooni tõttu näiteks klaas märgub ja grafiit jääb kirjutamisel paberi külge.” (Eesti Entsüklopeedia, 2009)

adhesiooni jõud ja eraldada pinnalt (ill. 9).<sup>38</sup> Selline protsess kutsub esile ablatsiooni<sup>39</sup>, mis tähendabki osakeste eemaldumist pinnalt. Ablatsiooni mehhanism seisneb selles, et eemaldatav aine neelab endasse laserist tuleva energia, mistõttu on osakesel suutelised ka ületama adhesiooni jõude.<sup>40</sup> Ablatiivset laser puhastust käsitletakse ka eraldiseisva laserpuhastuse meetodina, mis leiab rakendust vase korrosiooni eemaldamisel, maalide ja marmori puhastamisel.<sup>41</sup>

Tegelik füüsika, mis seletab ära laserpuhastuse tööpõhimõtte, on kordades keerulisem kui võib ette kujutada, laskudes pea kõikidesse füüsika harudesse (nt mehaanikasse, osakeste füüsikasse, termodünaamikasse<sup>42</sup> jms).<sup>43</sup>

Uuringute käigus on arendatud välja kaks peamist mehhanismi, mille alusel pindu puhastatakse. Nendeks on kuiv laserpuhastus ja auru (või ka märg) laserpuhastus.<sup>44</sup>



9 - Laserpuhastuse skeem.

### Kuiv laserpuhastus

Kuiv laserpuhastus kujutab endast protsessi, kus substraadi<sup>45</sup> (aine) või osakese paisumine viib selle eemaldumiseni puhastatava objekti pinnalt, mis on üks mitmest kuiv laserpuhastuse mudelist. Näiteks on muste eemaldumine laserpuhastuse korral võimalik ka tänu pinna resonantsi nähtusele. Aine või osakese paisumise all on mõeldud mateeria termilist (ehk soojuslikku) paisumist, millega kaasneb mitmete parameetrite muutused (nt maht, mõõtmed jms).<sup>46</sup>

38 Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 1–11.

39 Ablatsioon – irdumine (Võõrsõnade leksikon).

40 Siano, S., Salimbeni, R., The Gate of Paradise: Physical Optimization of the Laser Cleaning Approach. – Stud. in Cons., 2001.

41 Kane, D. M., Laser Cleaning II. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006, lk. 30.

42 Turner-Walker, G., The Nature of Cleaning: Physical and Chemical Aspects of Removing Dirt, Stains and Corrosion. Conference Paper, XI 2012, pagineerimata.

43 Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 1–11.

44 Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 23.

45 Substraat – „mitmesuguste nähtuste ühine alus; aluseks olev aine, ainealine alus.” (EKSS, 2009)

46 Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 51–82.

## Aur laserpuhastus (või Märg laserpuhatus)

Aur laserpuhastuse meetoodika või mehhanismi areng sai alguse uuringutest, kus teadlased üritasid puhastada tundlikust silikoonist kattekihte. Traditsiooniline märgpuhastus ei andnud tulemusi, ultraheliga töödeldud vesivannis maskid hävisid ning vesivannist tulles määrdusid maskid kiiremini kui enne. Üllatavalt oli silikoonkiht vastupidav lühiajaliste välgetega laseri kiirgusele, kannatades töötlust energiatihedusel  $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  (edasiste uuringute tulemusena jõuti  $300\text{-}500 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  energiatiheduse juurde, millega õnnestus eraldada kihtidelt sekundaarsed osakesed originaalset kihti kahjustamata).<sup>47</sup>

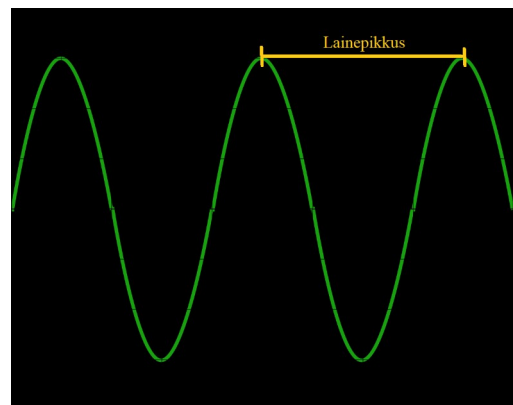
Aur laserpuhastuses kaetakse puhastatav pind õhukese veekihiga. Selle kasutamise eesmärgiks on parandada lahti löödud osakeste eemaldumist pinnalt ja minimaliseerida laserkiirguse toimet originaalpinnale.

### 3.1 Olulisemad parameetrid laserpuhastuses

Laserpuhastust võib läbi viia väga mitmel erineval viisil ning erinevate laseritega. Selleks, et saaksime lasereid ning puhastusprotsesse paremini kirjeldada ja võrrelda, seletame lahti mõned olulisemad parameetrid.

#### 3.1.1 Valguse lainepikkus

Teadlased jõudsid juba aastakümneid tagasi arusaamale, et valgus koosneb lainetest (neid nimetatakse elektromagnetlaineteks). Üheks füüsikaliseks suuruseks, mis aitab meil valguse lainet kirjeldada on lainepikkus. Tegemist on füüsikalise suurusega, mis näitab vahemaad kahe laine harja vahel (ill. 10). Edasiste uuringutega jõuti ka selleni, et teatud lainepikkustele vastavad kindlad energiavahemikud ja seeläbi ka kindlad

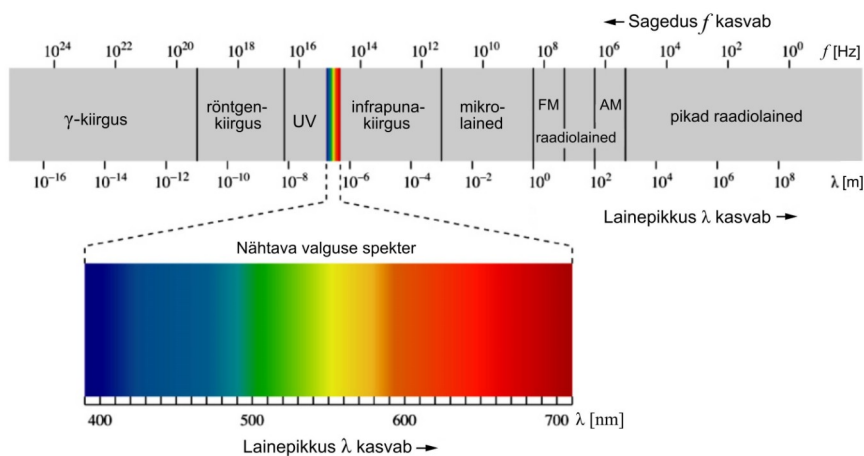


10- Lainepikkus.

valgusspektri osad (ill. 11). Seose olulisus seisneb selles, et erinevad valgused on erinevate omadustega. Nimelt on madalama lainepikkusega kiirgused (näiteks UV-kiirgus ja gammakiirgus) suutelised ioniseerima või ergastama aineid, samas on kõrgemate lainepikkustega kiirgused (näiteks mikrolained ja raadiolained) võimelised kutsuma esile

<sup>47</sup> Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002, lk. 26–27.

soojuslikke reaktsioone. Laserpuhastuses kasutatakse erinevaid lainepikkusi vastavalt lähifirapuna<sup>48</sup> ja ultravioletti<sup>49</sup> spektriosadele, mis on seotud puhastatava materjaliga.



11 - Elektromagnetlainete skaala. Reimann, T., Elektromagnetväli.

Elektromagnetlained. Elektromagnetlainete skaala.

<https://vara.e-koolikott.ee/taxonomy/term/3747> (vaadatud 18. II 2021).

### 3.1.2 Välke energia, kestvus ja sagedus

Välge<sup>50</sup> on lühiajaline valgusimpulss, mida laser kiirgab. Selle kirjeldamiseks võtame kasutusele kaks suurust – energia ja kestvus.

Energia all käsitletakse optilise välke energiat ehk ühe välke energeetilist väärtust.<sup>51</sup>

Energiavälke kestvus on defineeritud kui ühe optilise välke ajaline kestvus. Erinevate optiliste vahendite välgete ajalised piirangud on erinevad ja võivad varieeruda atosekunditest ( $10^{-18}$  sekundit) kuni mitmete sekunditeni.<sup>52</sup>

48 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012; Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998; Gasper, P., et al., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Stud. in Cons., 2000.

49 Gasper, P., et al., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Stud. in Cons., 2000, lk 189-200.

50 Välge – optiline „löök” vastu pinda.

51 RP Photonics Encyclopedia, Pulse Energy. [https://www.rp-photonics.com/pulse\\_energy.html](https://www.rp-photonics.com/pulse_energy.html) (vaadatud 27. II 2021).

52 RP Photonics Encyclopedia, Pulse Duration. [https://www.rp-photonics.com/pulse\\_duration.html](https://www.rp-photonics.com/pulse_duration.html) (vaadatud 27. II 2021).



Tihtiilugu on artiklites ära toodud ka välgete sagedused. See suurus kirjeldab, mitu välget tehakse ühes sekundis. Tihtiilugu varieeruvad need väärtused 1–25 Hz<sup>53</sup> (hetrsi), kuid erandkorras võib sagedus olla ka alla 1 Hz<sup>54</sup>.

### 3.1.3 Energiatihedus

Energiatiheduse all on käsitletud füüsikalist suurust, mis näitab optilise energia jaotumist pindalaühiku kohta. Kõige tavapärasemalt kasutatakse ühikuid  $J \cdot cm^{-2}$  (alternatiivsel kujul  $J/cm^2$ ) või  $mJ \cdot cm^{-2}$  (alternatiivsel kujul  $mJ/cm^2$ ).<sup>55</sup>

## 3.2 Laserpuhastuse põhimõtted materjaliti

Kuigi laserpuhastamise tööpõhimõte ei sõltu objekti materjalist, esineb siiski teatud erisusi, mis on tingitud puhastatavast materiasist. Järgnevalt vaatame erinevaid materjale läbi erinevate katsete, keskendudes metallile, kivile ja nahale. Tuleb märkida, et enamus vaadeldud uuringuid on tehtud mudelite ehk *mock-up*-ide abil (välja arvatud uuringud kivi ja metalli korral).

### 3.2.1 Kivi ja keraamika

Kivi on defineeritud kui „looduses, maakoos esinev kõva mineraalne aine” (EKSS, 2009). Tegemist on üsnagi tugeva materjaliga, mida on palju rakendatud arhitektuursete ja figuuraalsete objekti loomisel. Seetõttu pole imestada, et kivist objekte hakati laseriga puhastama.

---

53 Turner-Walker, G., The Nature of Cleaning: Physical and Chemical Aspects of Removing Dirt, Stains and Corrosion. Conference Paper, XI 2012, pagineerimata.

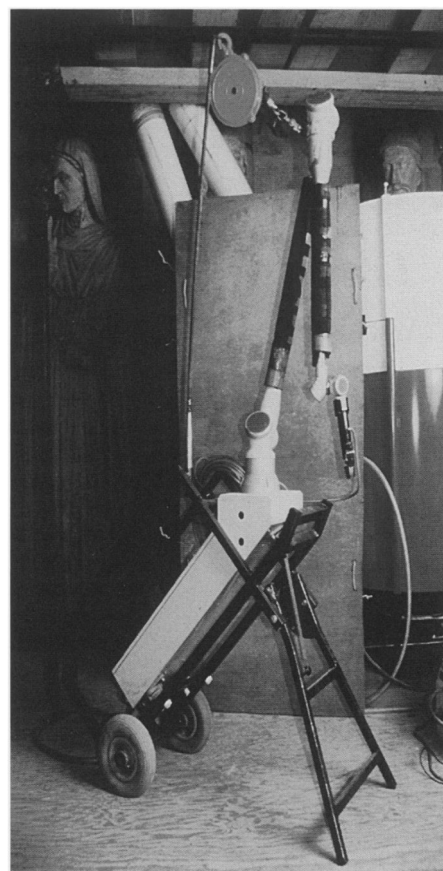
54 Gasper, et al., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Stud. in Cons., 2000, lk 189–200.

55 RP Photonics Encyclopedia, Fluence. <https://www.rp-photonics.com/fluence.html> (vaadatud 27. II 2021).

Nimelt olid 1980. aastate laserpuhastuse alased uuringud kivist artefaktide puhastamisel ühed esimesed, mis tehti<sup>56</sup>. Aastate pikkused uuringud näitasid, et laserpuhastus on efektiivne meetod kivi pinnalt tumenenud mustuse kihi eemaldamisel<sup>57</sup>, bioloogiliste organismide eemaldamisel<sup>58</sup> ja teistel sarnastel protsessidel. Mineraalsetest ainetest uuriti ka pigmente, keskendudes nende võimalikule diskoloreerumisele, tingituna pigmendi enda omadustest<sup>59</sup>. Uuringuid erinevatel ajaloolis-kunstilise väärtusega objektidel viidi ennekõike läbi Nd:YAG laseriga, mille kiirguse lainepikkus on 1064 nm.<sup>60</sup>

Näiteks kasutati Nd:YAG laserit (ill 12) 1990. aastatel Amiensi katedraali lõunaportaali (*Portail de la Mere Dieu*) puhastamisel. Kohalikust lubjakivist (*craie d'Amiens*<sup>61</sup>) portaal oli hästi puhastatav, kuigi 1990. aastateks oli portaal habras ja sulfaatide rohke, kasutades tabelis toodud laseri parameetreid<sup>62</sup>:

<b>Lainepikkus</b>	1064 nm
<b>Spektri osa</b>	Lähi-infrapuna
<b>Kiire diameeter</b>	7 mm
<b>Välke kestvus</b>	9 ns
<b>Välke sageduste vahemik</b>	1–20 Hz
<b>Energiatihedus</b>	< 1 J·cm <sup>-2</sup>



12 - "Portail de la Mere Dieu" konserveerimisel kasutatud NL101 Nd:YAG laser (toodetud B.M. Industries poolt). Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998.

- 56 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.
- 57 Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998; Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phys. A, II 2012.
- 58 DeCruz, A., et al., Investigation of the Er: YAG Laser at 2.94 μm to Remove Lichens Growing on Stone. – Stud. in Cons., 2009.
- 59 Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998.
- 60 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.
- 61 *Craie d'Amiens* – raua ja tulekivi sisaldav peeneteraline tihe fossiilide rohke lubjakivi. Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998.
- 62 Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998; Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

Omaette lähenemist vajavad keraamilised materjalid, mille alla võime lugeda savist ja terrakotast objekte. Tegemist on materjaliga, mis on kohati üsnagi tundlik abrasiivsetele protsessidele ja mehaanilistele kahjustustele, mis sai ka põhjuseks laserpuhastuse meetodi kasutamiseks selliste materjalide kooral. Näiteks sooritati 2000. aastal laserpuhastus 18. sajandist pärinevate Portugali keraamiliste põrandaplaatide proovidega, kus laseriga õnnestus plaadi pinnalt eemaldada mustus, kuigi 1064 nm lainepikkuse juures esines glasuuri sulamist<sup>63</sup>. Katset sooritati Nd:YAG laserit kasutades, mis katse käigus töötas järgmistel väärtustel<sup>64</sup>:

<i>Lainepikkus</i>	1064 nm	532 nm	266 nm
<i>Spektri osa</i>	Lähi-infrapuna	Nähtav valgus (roheline)	Ultraviolet
<i>Välke energia</i>	500 mJ	250 mJ	60 mJ
<i>Välke kestvus</i>	6 ns		
<i>Välke sageduste vahemik</i>	0,63 – 10 Hz		
<i>Jaotus</i>	Mitte-Gaussaalne <sup>65</sup>		

### 3.2.2 Metall

Metall on üks vastupidavamaid materjale, mis meil kasutusel on. Need on ained, kus osakeste vahelised metallilised sidemed määravad sellele materjalile omased füüsilised ja keemilised omadused (nt: soojus- ja elektrijuhtivus, plastsus, peegeldusvõime jne). Enamus metalle, välja arvatud mõned vähem aktiivsed metallid, esinevad meil looduses mingite ühenditena.

Laserpuhastuse meetodi kasutamine metallide puhastamisel sai hoo sisse Lorenzo Ghiberti Paradiisi värvate konserveerimistöodega 21. sajandi alguses, kuid siiski tuleb märkida, et sellele eelnevalt olid teadlased uurinud laserpuhastuse võimalusi arheoloogilise metalli puhastamisel (1990. aastatel). Enamjaolt on metallide puhastamisel võetud kasutusele Nd:YAG laser, mille kiir oli lainepikkusega 1064 nm.<sup>66</sup>

63 Gasper, P., et al., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Stud. in Cons., 2000, lk 189-200.

64 Samas.

65 *Gaussaalne jaotus* – ehk normaaljaotus näitab, kuidas vaeldeldava suuruse väärtusi kirjeldab pidev jaotus. Mitte-Gaussaalne jaotus on normaaljaotuse vastand jaotuste kogumik (nt ekpotentsiaaljaotus jms). Statistics How To, <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/non-normal-distributions/> (vaadatud 05. II 2021).

66 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

Näiteks kasutati Ghiberti loodud Paradiisi väravate puhastamisel Nd:YAG laser, mis töötab parameetritel<sup>67</sup>:

<i>Lainepikkus</i>	1064 nm
<i>Spektri osa</i>	Lähi-infrapuna
<i>Kiire diameeter</i> <sup>68</sup>	15 mm
<i>Välke kestvus</i>	28 ns

### 3.2.3 Nahk

Nahk on Eesti keele seletavas sõnaraamatus (EKSS, 2009) defineeritud kui „hulkraksete loomade keha väliskeskonna mõjustuste eest kaitsev, väliskeskkonnast ärritusi vastu võttev ning hingamises ja ainevahetuses osalev õhuke tihe väliskate.” Materjaliteaduses on nahk käsitletud pigem kui „loomade keha väliskate nülituna, pargituna v. nahkesemeteks töödelduna” (EKSS, 2009).

Nahka mõjutavad peamiselt keskkonnast tingituna tekkinud tolm ning muud saasteained, mille puhastamisel on meil võimalik rakendada erinevaid meetodeid, kaasa arvatud laserpuhastust, kuigi viimane pole väga laialdast rakendust leidnud.<sup>69</sup>

2009. aastal sooritati uuringud nahaproovidel, mis olid mudeltatud eksisteerivate nahkade alusel. Uuringute käigus loodi viis kindlate parameetritega loomsest nahast proovi, mis on toodud järgmises tabelis<sup>70</sup>:

<i>Proovi number</i>	<i>Loom</i>	<i>Tüüp</i>	<i>Parkimine</i>
6MaC3	Veis	6M	Kombineeritud: taimne + kroom
6Mbi	Veis	6M	Kombineeritud: taimne + kroom
MbC2	Vasikas	M	Taimne
QbC2	Vasikas	Q	Taimne
TC2	Veis	T	Taimne

Katses määrati nahaproovid tehislilikult, et simuleerida ajaloolist määrdumist. Katsetes kasutati Nd:YAG laserit, mis pandi tööle erinevatel lainepikkustel (1064 nm, 355 nm ja 266 nm), kus selgus, et lähi-infrapunas ehk 1064 nm lainepikkuse juures on laserpuhastus kõige

67 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

68 *Kiire diameeter* – tegemist on laserkiire poolt tekitatud valgustäpi suurusega pinnal.

69 Simileanu, M., et al., Overview on Laser Cleaning of Leather Objects. – UPB Scientific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics, I 2009.

70 Samas.

optimaalsem. Sellele järeltulele jõuti, kuna laserpuhastusel tekkinud värvimuutused, mida uuriti kolorimeetriaga, olid minimaalseimad. Lisaks täheldati, et naha pinnafaktuur ega struktuur ei muutunud.<sup>71</sup>

### 3.2.4 Klaas

Klaasmaterjali (muuhulgas vitraaži<sup>72</sup> ja klaasalusel fotograafia<sup>73</sup>) puhastamine on kohati üsnagi keeruline. Habras materjal ei allu kõige paremini mehaanilisele puhastamisele ja keerulisemate objektide korral ei ole ka keemiline puhastus alati võimalik. Laserpuhastus pakub alternatiivi eelmainitud puhastusmeetoditele. Uuringutes on kasutatud ennekõike KrF eksimeerlasereid, mis toodavad kiirt lainepikkusel 248 nm<sup>74</sup>. Selgus, et klaasi korral mängib rolli nii tema koostis kui ka tema värvist ning korrosiooni eemaldamisel tuleb arvestada erinevate värvide tundlikusega.<sup>75</sup> Klaasalustel fotode korral kutsus laser esile nii soovitud (mustuse kihi eemaldamine) kui ka soovimatuid protsesse (pildikihis olevate osakeste ümberpaigutamine ja hõbekihi sulamine).<sup>76</sup>

### 3.2.5 Paber

Paber on defineeritud kui „taimse kiudaine sadestamise teel saadav õhuke kangas- v. lehtmaterjal, hrl. kirjutus- v. pakkematerjalina; ka tükk, leht sellist materjali (hrl. märgivad sisekohakäänded paberit materjalina, väliskohakäänded üksiku lehena).” (EKSS, 2009)

Erinevalt anorgaanilistest ühenditest koosnevatest ainetest (nagu näiteks kivi), on paberi korral laserpuhastus üsnagi keeruline protsess, kuna võib põhjustada fotokeemilisi ja -termilisi muutusi, mis kahjustavad paberit. Lisaks võivad nii infrapunasel kui ka ultravioletsel lainepikkustel töötavad laserid põhjustada paberi kolletumise. Uuringud on näidanud, et õigete parameetrite korral on võimalik puhastada paberilt mustust (nt: tahma), esile kutsumata

---

71 Simileanu, M., et al., Overview on Laser Cleaning of Leather Objects. – UPB Scientific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics, I 2009.

72 Fekrsanati, F., et al., Feasibility Studies on Applying UV-Lasers for the Removal of Superficial Deposits from Historic Glass. – Stud. in Cons., 2001, lk 196-210.

73 Turovets, I., et al., Cleaning of Daguerreotypes with an Excimer Laser. – St. in Cons., 1998, lk 89-100.

74 Fekrsanati, F., et al., Feasibility Studies on Applying UV-Lasers for the Removal of Superficial Deposits from Historic Glass. – Stud. in Cons., 2001, lk 196-210.; Turovets, I., et al., Cleaning of Daguerreotypes with an Excimer Laser. – Stud. in Cons., 1998, lk 89-100.

75 Fekrsanati, F., et al., Feasibility Studies on Applying UV-Lasers for the Removal of Superficial Deposits from Historic Glass. – Stud. in Cons., 2001, lk 196-210.

76 Turovets, I., et al., Cleaning of Daguerreotypes with an Excimer Laser. – Stud. in Cons., 1998, lk 89-100.

suuremaid muudatusi paberi struktuuris. Uuringuid teostati Nd:YAG laseriga, mille kiir oli lainepikkusega 532 nm (nähtava valguse spektriosa).<sup>77</sup>

### 3.2.6 Puit

Puit on poorne materjal, mille korral üldiselt on raskendatud märgtöötlus. Kuna puitpindadel võib kergesti tekkida ka mehaanilisi kahjustusi, siis on teadlased uurinud laserpuhastuse meetodi rakendamist puidu puhastamisel, võttes arvesse meetodiga kaasnevaid võimalikke kahjustusi (nt: muudatused materjali pinnal, põlemine jms).<sup>78</sup>

Puidu korral on tihti soov eemaldada värvi- ja kattekihte. Näiteks on tehtud uuringuid šellaki eemaldamisest, kus nii eksimeer kui ka Nd:YAG laseriga, mille käigus õnnestus leida sobiv energiatihedus šellaki eemaldamiseks, puidule kahjustusi tekitamata.<sup>79</sup> Nd:YAG laserit on rakendatud ka puitpolükroomia puhastamiseks, kus tulemused varieerusid. Sõltuvalt lainepikkusest võis toimuda pinnal värvimuutusi (tumenemine või helenemine).<sup>80</sup>

### 3.2.7 Tekstiil

Tekstiilide korral on laserpuhastust püütud rakendada arheoloogiliste tekstiilide<sup>81</sup> ja brokaadi<sup>82</sup> korral. Arheoloogilise tekstiili korral selgus, et eksimeerlaseriga (KrF) puhastamisel toimub mustuse ablatsioon, morfoloogilisi ja kromaatilisi muudatusi esile kutsumata, sõltuvalt energiatiheduse ja välgete arvu suhtest.<sup>83</sup> Brokaadi puhastamine tuleb omaette väljakutsetega, kus tekstiili ja metalli kiud nõuavad eraldi lähenemisi. Laserpuhastus võib siinkohal pakkuda alternatiivi traditsioonilistele puhastusmeetoditele. Sellekohaseid uuringuid on teostatud Nd:YAG laseriga, mille tulemusena esines mitmeid tulemusi.<sup>84</sup> Hõbedaste brokaatide korral

77 Arif, S., Kautek, W., Laser Cleaning of Paper: Cleaning Efficiency and Irradiation Dose. – Stud. in Cons., Supplement 1, 2015, lk 97–105; Salimbeni, R., Laser Cleaning of Artworks. Conference Paper. - COST Action G7 “Artworks Conservation by Laser”, Brüssel, Belgia, II 2015, pagineerimata.

78 Pelosi, C., et al., Laser Cleaning Experiences on Sculptures’ Materials: Terracotta, Plaster, Wood and Wax. – Proc. SPIE 9065, Fund. of Laser-As. Micro- and Nanotech. 2013, 90650X (28. XI 2013), pagineerimata.

79 Aligizaki, E. M., et al., The Use of Lasers For the Removal of Shellac from Wood. – e-PRES.Science, MORANA RTD d.o.o., 3. VIII 2008, lk 36–40.

80 Castillejo, M., et al., Effect of Wavelength on the Laser Cleaning of Polychromes on Wood. – J. of Cul. Her., 2003, lk 243–249.

81 Belli, R., et al., Laser Cleaning of Artificially Aged Textiles. – Ap. Phy. A, 2006, lk 651–655.

82 Degrigny, C., et al., Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles. – J. of Cul. Her., 2003, lk 152–156; Abdel-Kareem O., Harith, M.A., Evaluating the Use of Laser Radiation in Cleaning of Copper Embroidery Threads on Archaeological Egyptian Textiles. – Ap. Sur. Sc., 2008, lk 5854–5860.

83 Belli, R., et. al, Laser Cleaning of Artificially Aged Textiles. – Ap. Phy. A, 2006, lk 651–655.

84 Degrigny, C., et al., Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles. – J. of Cul. Her., 2003, lk 152–156; Abdel-Kareem O., Harith, M.A., Evaluating the Use of Laser Radiation in Cleaning of Copper Embroidery Threads on Archaeological Egyptian Textiles. – Ap. Sur. Sc., 2008, lk 5854–5860.

täheldati muudatusi materjali väljanägemises (nt: värvimuutused, läike kaduvus jms)<sup>85</sup>, kuid vasksete brokaatide korral õnnestus edukalt eemaldada korrosiooni ning parandada pinna väljanägemist<sup>86</sup>.

### ***3.3 Mitme materjaliliste kunstiobjektide laserpuhastamine***

Laserpuhastamist ei ole rakendatud mitte ainult kindlast materjalist objektide korral, vaid ka kompleksematest materjalide süsteemidest koosnevate objekti juures.

#### **3.3.1 Tahvelmaalid**

Vaatamata pikaajalistele uuringutele (väidetavalt ulatuvad need juba 1980. aastatesse), ei ole laserpuhastamisest eriti rakendatud tahvelmaalide konserveerimisel. Puhastusprotsessi keerukus sõltub tahvelmaalide korral suuresti meediumi, pigmendi, lakkide ja muude materjalide koostõjust<sup>87</sup>. Erinevates uuringutes on kasutatud erinevaid lasereid: eksimeerlasereid<sup>88</sup> ja tahke oleku lasereid<sup>89</sup>, mistõttu on uuringuid sooritatud ka laiald lainepikkuste skaalal<sup>90</sup>.

---

85 Degriigny, C., et al., Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles. – J. of Cul. Her., 2003, lk 152–156.

86 Abdel-Kareem O., Harith, M.A., Evaluating the Use of Laser Radiation in Cleaning of Copper Embroidery Threads on Archaeological Egyptian Textiles. – Ap. Sur. Sc., 2008, lk 5854–5860.

87 Melessanaki, K., et al., Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. – L. Chem., 2006; Moretti, P., et al., Laser Cleaning of Paintings: 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). – Her. Sc., 2019; Bounos, G., et al., Laser Restoration of Painted Artworks. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007, lk. 549–577.

88 Melessanaki, K., et al., Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. – L. Chem., 2006; Moretti, P., et al., Laser Cleaning of Paintings: 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). – Her. Sc., 2019; Bounos, G., et al., Laser Restoration of Painted Artworks. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007, lk. 549–577.

89 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012; Bounos, G., et al., Laser Restoration of Painted Artworks. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007, lk. 549–577.

90 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012; Melessanaki, K., et al., Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. – L. Chem., 2006; Moretti, P., et al., Laser Cleaning of Paintings: 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). – Her. Sci., 2019; Bounos, G., et al., Laser Restoration of Painted Artworks. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007, lk. 549–577.

Tahvelmaalid koosnevad tihtilugu mitmes õhukesest kihist, mis raskendab traditsioonilisemaid puhastamisprotsesse. Laserpuhastus on meetod, mis võimaldab meil üpris kiiresti kontrollida puhastatavat ala ja puhastamise sügavust. Tahvelmaalide korral on oluline märkida, et puhastuse sügavus ei tohiks üldse olla üle 1 µm, kuna see võib kaasa tuua olulise kihi eemaldumise.<sup>91</sup>

Tahke oleku laserid maalide korral töötavad samade printsiipide alusel, nagu on kajastatud eelnevate materjalide juures alapeatükis 3.2. Eksimeerlaseriga teostati uuring 2019. aastal, et eemaldada ühelt 19. sajandist pärineva maali pinnalt ülemaalingud ja vananenud kattekihid. Sooritatud katse käigus õnnestus teadlastel kihiti eemaldada kattekihid ja ülemaalingud. Katseid sooritati KrF laseriga, mis töötab parameetritel<sup>92</sup>:

<i>Lainepikkus</i>	248 nm
<i>Spektri osa</i>	Ultraviolet
<i>Energiatihedus</i>	0,1-1,1 J·cm <sup>-2</sup>
<i>Välke kestvus</i>	24 ns
<i>Välgete arv</i>	1-50

### 3.3.2 Seinamaalingud

Kuigi seinamaalingute laserpuhastust arutava osa võiks viia ka „Kivi ja keraamika” alapeatüki alla, tuli otsus neid siiski eraldi käsitleda. Mis muudab seinamaalingu omalaadseks uurimisobjektiks ning eraldiseisvaks, on tema teostamise tehnika.

Kuna traditsioonilised puhastusmeetodid (mehaaniline ja keemiline puhastamine) seinamaalingutega tegelemisel on üldiselt raskesti kontrollitavad, siis on tehtud uuringuid laserpuhastuse meetodiga, kuna viimane omab kõrgemat kontrollitavust.<sup>93</sup> Aastate jooksul tehtud uuringute eesmärgiks on olnud nn lubjaloori<sup>94</sup> eemaldamine, vananenud konserveerimisel kasutatud vahendite eemaldamine, tumenenud klatsiitsete paksendite eemaldamine ning soojustundlike pigmentide uurimine<sup>95</sup>. Lisaks on uuringutes ette tulnud ka

91 Moretti, P., et al., Laser Cleaning of Paintings: 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). – Her. Sci., 2019.

92 Samas.

93 Brania, A., et al., LIBS Tool to Diagnose the Egyptian Deteriorated Wall Paintings During Laser Cleaning Process, an Experimental Study. – Egypt. J. of Arch. and Rest. Stud., XII 2011, lk 1–14.

94 *Lubjaloor* – õhuke lubjakiht pinnal.

95 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.



kolletunud kihte ning nende eemaldamise problemaatikat<sup>96</sup>. Uuringutel on peamiselt kasutatud tahke oleku lasereid<sup>97</sup>, mis on toodud alapeatükis 2.3 (1.). Kuna seinamaalingute puhastamine laseri abil on käesoleva bakalaureusetöö sihtmärk, siis on järgnevalt vaadeldud erinevates tehnikates teostatud seinamaalingute puhastamisega seonduvaid küsimusi läbi artiklite.

Vana-Egiptuse seinamaalingud olid 2011. aasta uuringute sihiks. Selleks loodi mitmed mudelid, võttes aluseks Vana-Egiptuse seinamaalingute teada olevad materjalid ja stratigraafia. Mudelite aluskiht tehti lubjakivi ja kipsisegust, millele kanti maalingu tegemiseks krundikiht (krohv – *plaster*). Maalingud teostati temperas (artikkel ei täpsustanud tempera liiki), kus kasutati kõige tavapärasemaid pigmente, mida tolle aja maalingutel leidub. Lisaks tehti ka mudeleid, kus sideainetena kasutati liimi, kummiaraabikumi ja albumiini<sup>98</sup>. Selleks, et simuleerida ajalooliste maalingute seisukorda, vanandati mudeleid.<sup>99</sup>

Laserpuhastus sooritati Nd:YAG laseriga, mille lainepikkus oli 1064 nm. Kuigi energiatihedus mudeli puhastamisel jäi samaks, oli välgete arv varieeruv. See oli tingitud pinna ebahõltsusest, mida põhjustas vanandamisprotsess. Puhastuse käigus avastati, et kuigi pinnad puhastuvad, siis kollase pigmendiga – götiidiga (*goethite  $\alpha$ -FeOOH*) – teostatud pinnal esines värvimuutusi. Tõenäoliselt on tegemist kollase ookriga, mis sisaldab götiiti. Lisaks tehti katseid nähtavas valgusspektris oleval lainepikkusel (532 nm), kuid tulemus oli sama. Uuringute käigus jõuti järeldusele, et laserpuhastus on vägagi efektiivne puhastusmeetod seinamaalingute puhastamiseks, kuid tuleb arvestada võimalike värvimuutustega.<sup>100</sup>

2012. aastal tehti uuring, mis keskendus ennekõike pigmentidele. Teadlased valmistasid ette *buon fresco* tehnikas proovid, millega uurida hematiti, kollast ja punast ookrit, põletamata Siennat ning rohelist mulda. Proovid vanandati tehnilikult, kus võeti aluseks eelpool mainitud uurimiseesmärgid (lubjaloori, vananenud Paraloid B72 ja kaltsiitse paksendi eemaldamine).<sup>101</sup>

Laseriteks võeti 1064 nm lainepikkusel töötavad QS, LQS ja SFR Nd:YAG laserid, rakendades nii kuiva kui ka märja laserpuhastuse meetodi. Uuringute käigus selgus, et kuiv laserpuhastus kutsus esile mitmeid pigmentide värvimuutusi, samas kui märg laserpuhastuses

---

96 Gaetani, M. C., Santamaria, U., The Laser Cleaning of Wall Paintings. – J. of Cul. Her., 2000.

97 Samas; Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

98 *Albumiin* – lihtvalk, mis lahustub vees. (EKSS, 2009)

99 Brania, A., et al., LIBS Tool to Diagnose the Egyptian Deteriorated Wall Paintings During Laser Cleaning Process, an Experimental Study. – Egypt. J. of Arch. and Rest. Stud., XII 2011, lk 1–14.

100 Samas.

101 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

õnnestus neid pea täielikult vältida. Lisaks täheldati, et erinevate kahjustuse juures on üsnagi suur energiatiheduse varieeruvus. Näiteks võis lubjaloor eemalduda juba energiatiheduse  $0,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (kui ta paikenes mustal kaltsiitsel paksendil) ja kaltsiitne paksend tiheduse  $0,3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  juures, kusjuures jäi toimunud värvimuutused pigmentides minimaalseks (inimsilmale märkamatuks). Paraku tuleb meeles pidada, et äsja mainitud uuringuid tehti simuleeritud olukorras. Artikkel toob võrdluseks uuringud, mis tehti Rooma Santa Tecla katakombides, kus selektiivselt õnnestus eemaldada kaltsiitsed paksendid energiatihedusel  $3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , küündides kuni  $5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  raskemini eemalduvatel kihtidel.<sup>102</sup>

Nagu mainitud, on laserpuhastuse rakendamine üsnagi uus praktika, mistõttu pole üldistavat statistikat, mis ütleks meile selgelt meetodi kasutamise ulatust. Artiklite põhjal näeme, et kivi korral on laserpuhastus üks eelistatumaid puhastusmeetodeid<sup>103</sup>. Nii metallide kui ka seinamaalingute korral näib laserpuhastus olevat üks võimalikest vahenditest, mille kasutamine tundub olevat tõusvas joones<sup>104</sup>.

### 3.3.3 Uuringud Eestis

On teada, et 1990. aastate lõpus ja 2000. aastate alguses viisid Tullio Ilomets ja Matti Laan laserpuhastuse alaseid uuringuid läbi ka Eestis. Nad alustasid oma uuringuid Tartu Jaani kiriku terrakota tükkidega, kuna väidetavalt polnud 1990. aastate lõpuks terrakota puhastamise kohta veel uuringuid tehtud.<sup>105</sup> Paraku pole käesoleva bakalaureusetöö kirjutamise ajaks õnnestunud leida Ilometsa ja Laane poolt avaldatud artikleid ega muid akadeemilisi kirjutusi eelmainitud uuringutest.

---

102 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012.

103 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012; Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Stud. in Cons., 1998; DeCruz, A., et al., Investigation of the Er: YAG Laser at  $2.94 \mu\text{m}$  to Remove Lichens Growing on Stone. – Stud. in Cons., 2009; Gasper, P., et al., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Stud. in Cons., 2000.

104 Siano, S., et al., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Ap. Phy. A, II 2012; Siano, S., Salimbeni, R., The Gate of Paradise: Physical Optimization of the Laser Cleaning Approach. – Stud. in Cons., 2001; Gaetani, M. C., Santamaria, U., The Laser Cleaning of Wall Paintings. – J. of Cul. Her., 2000; Brania, A., et al., LIBS Tool to Diagnose the Egyptian Deteriorated Wall Paintings During Laser Cleaning Process, an Experimental Study. – Egypt. J. of Arch. and Res. Stud., XII 2011, lk 1–14.

105 Sootak, V., Laser puhastab kultuuripärandit. – Uni. Tartu.: Tartu Ülikooli ajaleht, 12. XI 1999.

Teiste vaadeldud materjalide korral (nahk ja tahvelmaal) ei näi laserpuhastuse rakendamine olevat üks tavapärastest meetoditest, vaid pigem veel uurimusküsimus<sup>106</sup>. Paberi, puidu, tekstiili ja klaasi kohta on tehtud uuringuid, kus laserpuhastuse tulemused varieeruvad, nõudes täiendavaid uuringuid<sup>107</sup>. Plastiku kohta on üsna vähe informatsiooni, kuid on allikaid, mis väidavad, et need materjalid on üsnagi tundlikud laseri suhtes<sup>108</sup>.

---

106 Simileanu, M., et al., Overview on Laser Cleaning of Leather Objects. – UPB Scientific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics, I 2009; Melessanaki, K., et al., Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. – L. Chem., 2006; Moretti, P., et al., Laser Cleaning of Paintings: 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). – Her. Sci., 2019; Bounos, G., et al., Laser Restoration Of Painted Artworks. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007, lk. 549–577.

107 Fekrsanati, F., et al., Feasibility Studies on Applying UV-Lasers for the Removal of Superficial Deposits from Historic Glass. – Stud. in Cons., 2001, lk 196-210; Turovets, I., et al., Cleaning of Daguerreotypes with an Excimer Laser. – Stud. in Cons., 1998, lk 89-100; Arif, S., Kautek, W., Laser Cleaning of Paper: Cleaning Efficiency and Irradiation Dose. – Stud. in Cons., Supplement 1, 2015, lk 97–105; Salimbeni, R., Laser Cleaning of Artworks. Conference Paper. - COST Action G7 “Artworks Conservation by Laser”, Brüssel, Belgia, II 2015, pagineerimata; Pelosi, C., et al., Laser Cleaning Experiences on Sculptures’ Materials: Terracotta, Plaster, Wood and Wax. – Proc. SPIE 9065, Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013, 90650X (28. XI 2013), pagineerimata; Aligizaki, E. M., et al., The Use of Lasers For the Removal of Shellac from Wood. – e-PRES.Science, MORANA RTD d.o.o., 3. VIII 2008, lk 36–40; Castillejo, M., et al., Effect of Wavelength on the Laser Cleaning of Polychromes on Wood. – J. of Cul. Her., 2003, lk 243–249; Belli, R., et al., Laser Cleaning of Artificially Aged Textiles. – Ap. Phy. A, 2006, lk 651–655; Degrigny, C., et al., Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles. – J. of Cul. Her., 2003, lk 152–156; Abdel-Kareem O., Harith, M.A., Evaluating the Use of Laser Radiation in Cleaning of Copper Embroidery Threads on Archaeological Egyptian Textiles. – App. Sur. Sc., 2008, lk 5854–5860.

108 Coulson Iceblast, Wet & Dry Ice Blasting vs Laser Cleaning. 29. XI 2020.

<https://www.coulsoniceblast.com/blog/wet-and-dry-ice-blasting-vs-laser-cleaning> (vaadatud: 10. III 2021).

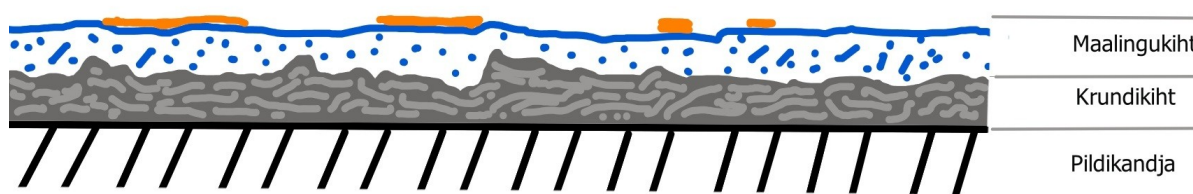
## 4. EELUURINGUD

Kuigi laserpuhastusega seonduvaid uuringuid konserveerimise valdkonnas on tehtud juba aastakümneid, siis sarnaselt teiste puhastusmeetoditega käib ka selle meetodiga kaasas teatud riskid. Tulenevalt objektide struktuurist, koostisest ja säilivusest, reageerivad nad laserpuhastusele erinevalt. Puhastusmeetodi tagajärgi aitavad meil hinnata mitmed uurimismeetodid. Selleks vaadeldaks tihti materjali seisukorda enne ja pärast puhastust. Käesolevas töös vaadeldakse nelja meetodi abil materjali seisukorda enne laserpuhastust ja kahe meetodiga tehakse kontrolluuring peale puhastust.

Kuna Eestis ei ole palju uuritud (või on täiesti uurimata) fiiberlaseri kasutus seinamaalingute puhastamiseks, siis otsustati käesolevas töös esmalt vaadelda laserpuhastust "mock-up" ehk simuleeritud mudelitel.

Mudeliteks on võetud keraamilistele alustele tehtud trafarettmaalingud. Viimased on teostatud Eesti Kunstiakadeemia muinsuskaitse ja konserveerimise tudengite – Lea Talli, Kärt Petseri ja anonüümseks jääda sooviva tudengi – poolt.

Trafarettmaalingud kanti keraamilistele plaatidele, mis krunditi lubikrohviga (toonitud või toonimata). Maalingud tehti kasein-, lubi- või lubikaseiin värviga. Osad maalingud on tehtud ka munatemperaga (ill. 13).



13 - Mudelite skemaatiline ülesehitus.

Selleks, et laserpuhastuse mõju uurida, tehti puhastusele eelnevad pinna- ja materjaliuuringud, milleks rakendati uurimismeetode:

1. Optiline mikroskoopia, mis annab ülevaate pinna makroskoopilistest kahjustustest ja üldisest pinna seisukorrast. Käesolevas töös on selleks kasutatud Dino-Lite mikroskoopi (Lisa 1) ühenduses vastava tarkvaraga.

2. FTIR ehk Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia, mis aitab uurida puhastatava pinna materjale (meediume, pigmente jms). Eelnevalt võeti ühendust maalingud teinud tudengitega, et saada informatsiooni kasutatud materjalidest.
3. SEM ehk Skaneeriv elektronmikroskoopia, mis võimaldab saada mikroskoopilisemal tasandil ülevaate pinnafaktuurist. Lisaks võimaldab SEM näha ka hallitusseeni.
4. EDS ehk Energiat hajutav röntgenspektroskoopia, mida kasutatakse koos SEM-iga, et uurida kvalitatiivselt proovis leiduvaid elemente.

Eeluuritud annavad ülevaate laserpuhastusele eelnevatest kahjustustest ja üldisest seisukorrast. Järgnevalt on vaadatud uuringute tulemusi kolme mudeli korral.

#### **4.1 Mudel L**

Mudel (ill. 14) on Eesti Kunstiakadeemia tudengi Lea Talli poolt loodud. Krundikihiks on lubikrohv ning värvikihis on meediumitena kasutatud lubi-, kaseiin-, lubikaseiin värvi ja munatemperat.



*14 - Mudel L algsel kujul.*

Esmalt vaadeldi proovi optilise mikroskoobi, Dino-Lite abil (ill. 15). 50-kordsel suurendusel oli märgata üksikuid pragusid, mis on tõenäoliselt tingitud materjali kuivamisest. Muid märkimisväärseid pinnakahjustusi ei tuvastatud.

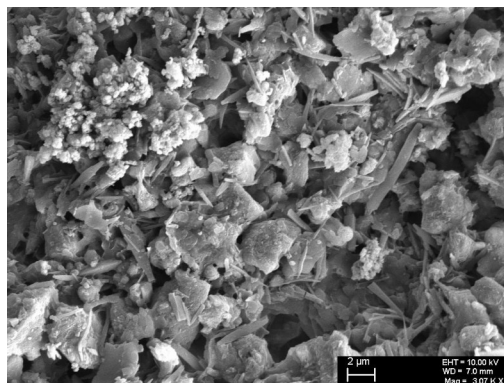
SEM-iga vaadeldi mudeli L kollast aluspinda. Sellega üritada vaadelda pinnafraktuuri. Uuringu



*15 - Mudel L pind 50x suurendusega.*

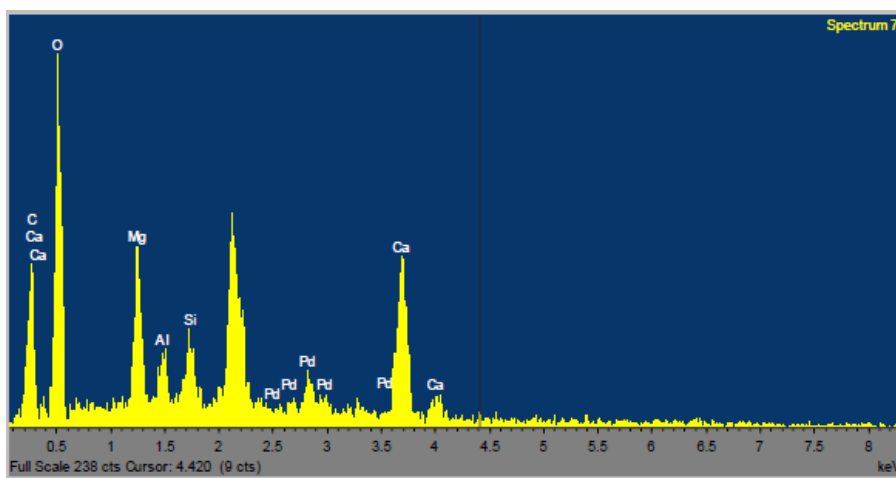
käigus selgus, et enne puhastamist on proovi pind üpriski heterogeene ja vaadeldud kohast hõre (ill. 16). Kuna proov on võetud vaid ühest kohast, siis paraku ei saa me täpset ülevaadet pinnast, vaid saame teha üldistuse nähtu põhjal.

Lisaks pinnauuringutele tehti ka materjaliuuringuid. Kuigi osaliselt on teada, mis meediumi kasutati, siiski olid pigmendid tudengite valida. Mudel L korral võeti FTIR-i jaoks proov ülemises servas olevast valgest alast ja EDS-i jaoks kasutati sama proovi, mis SEM-i jaoks. Tuleb märkida, et EDS-i saabki teha koos SEM-iga.



16 - Mudel L-i pind SEM-is. Foto. U. Kallavus.

Proov on võetud maalingukihist, mudeli vasakpoolselt ülemiselt servalt. Tegemist on lubi- ja lubikaseiin värviga. EDS analüüsi tulemusena (ill. 17) näib valge värv olevat lubivärv (kaltsiumkarbonaat –  $\text{CaCO}_3$ ). Nähtavad magneesiumi, alumiiniumi ja räni piigid tõenäoliselt viitavad lisanditele.



17 - Mudeli L EDS spekter. Graafik: U. Kallavus.

## 4.2 Mudel E

Mudel E (ill. 18) on loodud Eesti Kunstiakadeemia tudengi poolt, kes soovis jääda anonüümseks. Kasutatud on lubikrohvi (toonitud ja toonimata) krundina, maalingud on teostatud lubi-, kaseiin- ja lubikaseiin värviga.



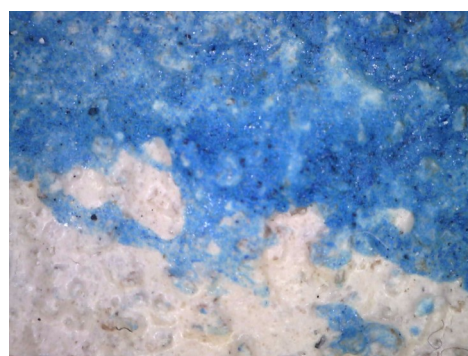
18 - Mudel E algsel kujul.

Sarnaselt mudeli L-ga sooritati esmased vaatlused optilise mikroskoopia abil. Dino-Lite-ga vaadeldi mudeli E pinda 50-kordse suurendusega, mille tulemusena leiti, et mudeli E pinnal on märgata minimaalseid kuivamispragusid (ill. 19).

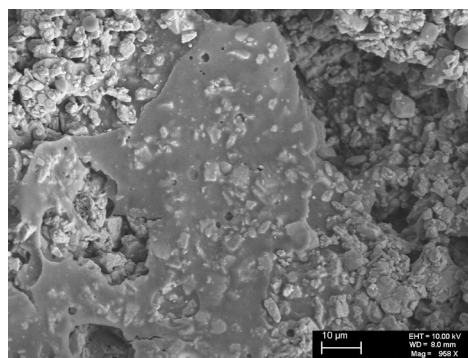
Laserpuhastusele eelnevalt vaadeldi ka mudeli E pinda mikroskoopilisel tasandil. SEM-iga saadud pildil on näha, et mudeli E pind on vaadeldud alas erinevate tihedustega (ill. 20). Tõenäoliselt on sideaine ühtlasemalt jaotunud kui mudeli L korral, mistõttu esineb ka ühtlasemaid piirkondi.

Mudeli E korral on maaling üldjoontes tehtud 4. peatüki alguses mainitud viisil. Huvi pakkus sinine pigment, kuna see oli tundmatu. EDS spekter (ill. 21) annab lisaks kaltsiumkarbonaadi moodustavatele elementidele ka titaani ja väävlipiigid. Tõenäoliselt on

tegemist ultramariinsinisega ja titaanvalgega. Võimalik, et neid pigmente kasutati eraldi (eraldi värvikihtidena) või on tegemist nn „Royal Blue” pigmendiga, mis on kahe eelmainitud pigmendi segu.

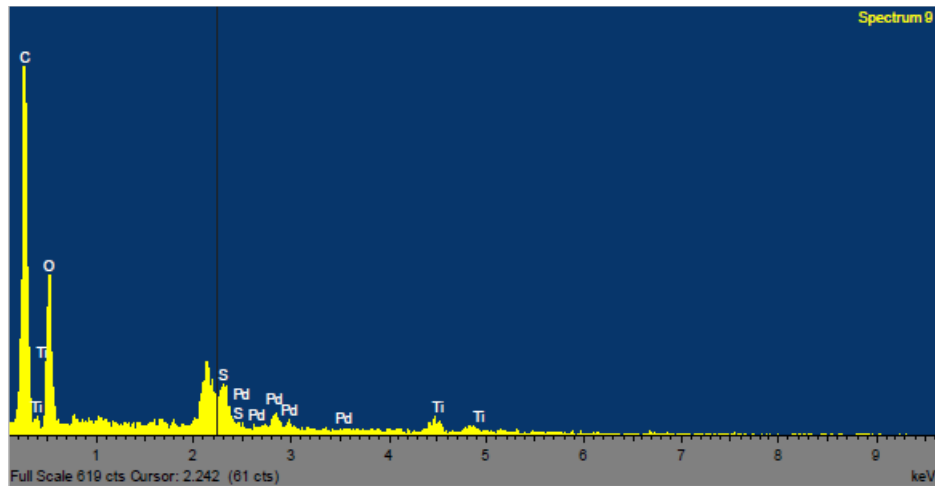


19 - Mudel E pind 50x suurendusel.



20 - Mudel E pind SEM-is vaadatuna.

Foto: U. Kallavus.



21 - Mudel E EDS spekter. Graafik: U. Kallavus.

### 4.3 Mudel K

Mudel K (ill. 22) teostas Eesti Kunstiakadeemia tudeng Kärt Petser, kasutades lubikrohvi krundina ja lubi-, kaseiin- ja lubikaseiin värvi.



22 - Mudel K algsel kujul.

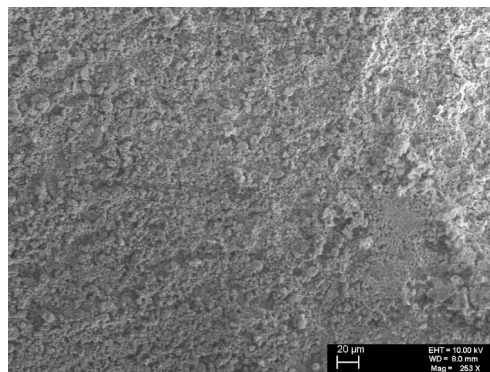
Dino-Lite optilise mikroskoobiga teostati ka uuringuid ka mudeli K-ga. Sarnaselt eelnenud kahe mudeliga, vaadeldi ka mudelit K 50-kordse suurendusega. Pind on üsnagi ühtlane, kuid krobeline, mis on tingitud krundikihist (ill. 23). Lisaks esines ka minimaalselt kuivamispragusid.



23 - Mudel K optilise mikroskoobi all.

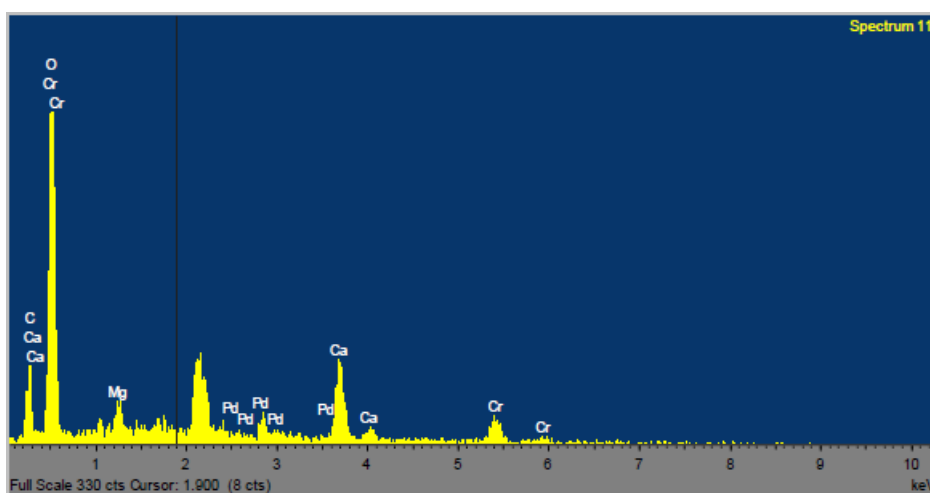


SEM-i all vaatlemiseks võeti proov mudeli all vasakul olevast servast, roheliselt alalt. Proovi pind näib vaadeldavas olevat üsnagi homogeenne (ill. 24). See võib olla tingitud asjaolust, et proovi võtu kohas on krundikiht kaetud värvikihiga, mis võib ühtlustada pinda.



24 - Mudel K vaadelduna SEM-is. Foto. U. Kallavus.

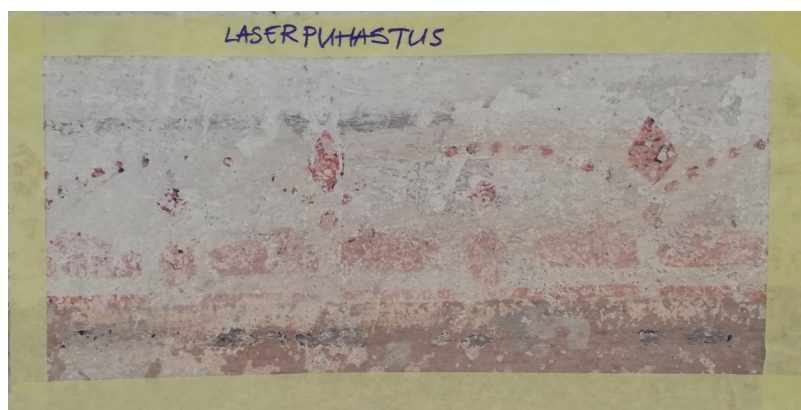
Mudeli K korral on samuti teada krundikihi ja värvikihi meediumid, kuid jällegi ei ole teada pigmentid. Huvi pakkus ennekõike roheline pigment. EDS spekter (ill. 25) kajastab lisaks kaltsiumkarbonaadi moodustavatele elementidele ka magneesiumi ja kroomi piigid. Magneesium on tõenäoliselt lisand meediumis, kuid kroom võib viidata kroom- või kroomoksiid rohelisele.



25 - Mudel K EDS spekter. Graafik: U. Kallavus.

#### 4.4 Eesti Kunstiakadeemia koridori sein

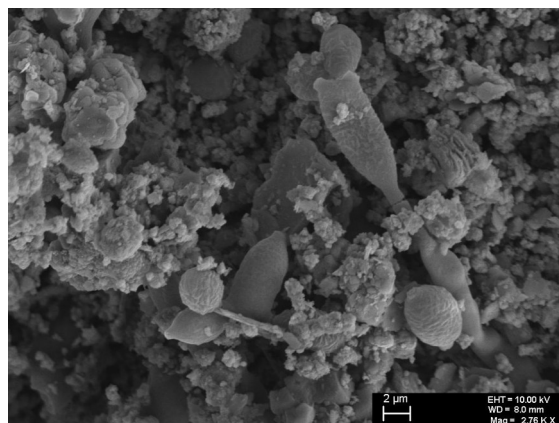
Selleks, et vaadelda laserpuhastuse meetodi rakendumist reaalsemas olukorras, tehti uuringud ka Eesti Kunstiakadeemia (edaspidi EKA) tuletõrje koridori seinal, mis paikneb hoone vanimas tiivas (ill. 26). Puhastusala valik tulenes suuresti selle ligipääsetavusest.



26 - Laserpuhastus meetodi puhastatav ala EKA seinal.

Sarnaselt mudelitele tuli ka siin teha puhastusele eelnevalt proovid, et hinnata seinä olukorda puhastuse-eelselt. Ohtulist mikroskoopiast sellel korral ei rakendatud, kuna pinnakahjustused olid silmnähtavad. Märkata võis pinnale ladestunud mustust, ülevärvimisi, materjalikadusid, pragusid. Osaliselt paljastuv maaling oli skalpelliga proovides üpriski vastupidav ning kohati hästi säilinud.

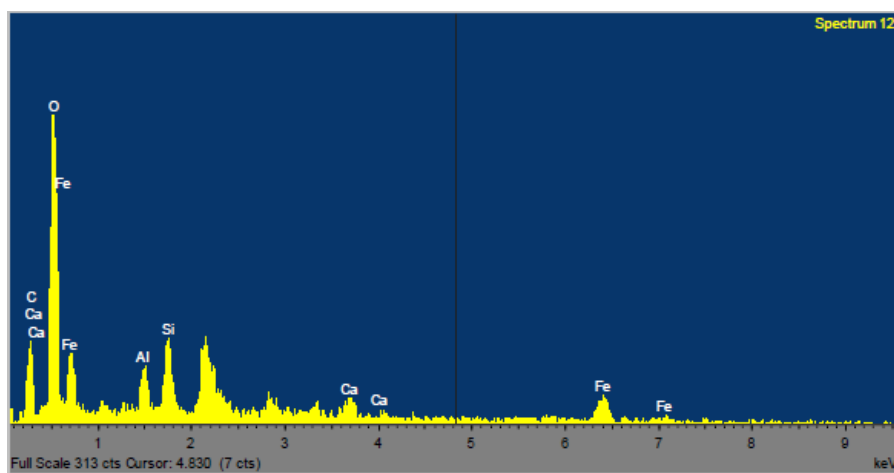
Kuna huvi pakkus puhastatava pinna algne seisund ka mikroskoopilisel tasandil, siis võeti kaks proovi. Esimest proovi vaadeldi skaneeriva elektronmikroskoobiga. Tegemist oli musta tooni prooviga, mis oli võetud puhastatava ala alumises servas paistvalt tumedamalt ribalt. Proovi pind oli üllatav. Oma struktuurilt meenutas ta mudelit L, kuna ka siin oli sideaine ja pigment üsnagi hõredalt jaotunud. Lisaks oli avarustes märkata



27 - EKA koridori pind puhastusele eelnevas seisukorras. Foto: U. Kallavus.

hallitusseeni ja seene-eoseid, mille olemasolu on tingitud ruumi kliimast (kütmata ja niiske trepikoda omab ideaalseid tingimusi seente levikuks) (ill. 27).

Materjaluuuringute meetoditest rakendati siin ka nii EDS-i kui ka FTIR-i. EDS-i uuringu eesmärk oli vaadelda musta pigmenti ning proovida määrata seda. Hüpoteetiliselt on tegemist süsiniku sisaldava pigmendiga (näiteks lambimust, elevandiluumust), kuid huvitaval kombel avaldusid EDS spektril (ill. 28) raua, alumiiniumi ja räni piigid. Viimane on tõenäoliselt seotud pildikandjal oleva krundikihiga, kuid raud on see, mis tekitab küsimusi. Tõenäoliselt on tegemist raudoksiid mustaga ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mis looduslikult esineb magnetiidi kivimis.



28 - EKA seinal oleva mustaga värviga teostatud maalingu osa EDS spekter.  
Graafik: U. Kallavus.

Nii EKA seinä kui ka alapeatükkides 4.1–4.3 kirjeldatud mudelite korral teostati FTIR-i uuringud, mille algne eesmärk oli tuvastada ka nende koostist. Mudelite korral õnnestus saada informatsioon tööd teostanud tudengitelt ja neid juhendanud õppejõult. EKA seinalt võetud proov andis väga sarnased spektrid mudelitele (Lisa 2), mis annab põhjust eeldada, et ka need maalingud on tehtud sarnase ülesehitusega, mida on kirjeldatud joonisel (13).

## 5. METOODIKA

Selleks, et teostada uuringuid laserpuhastuse meetodi toimest seinamaalingutel oli vaja esmalt luua simuleeritud olukorrad peatükis 4 käsitletud mudelite abil.

Kahe mudeliga üritatakse luua olukord, mida esineb valdavalt kohalikus sakraalarhitektuuris, kus seinamaalingud on kaetud mitmete lubjakihtide all. Selleks võetakse mudelid L ja E ning need kaetakse valitud piirkonnas ühe- kuni kahekordse lubjakihiga. Sellega üritatakse vaadelda, kas laser on suuteline eemaldama maalingust heledamat pinda, kahjustamata maalingut ennast. Lisaks on soov vaadelda ka laseri mõju pigmentidele ning kas tekib puhastuse käigus märgatavaid värvimuutusi.

Mudeli K abil üritatakse simuleerida olukorda, mida võib tihti kohata kohalikus mõisapärandis, kus seinamaalingud on tihti kaetud erinevate värvikihtidega, mis on oma olemuselt raskesti eemaldatavad (nt vanaaegsed õli baasil seinavärvid, kaasaegsed sein-, lae- ja põrandavärvid, akrüülvärvid jpm). Mudel K kaetakse kahe eritooni akrüülvärviga ja kahe kaasaegse seinavärviga. Plaan on värvid kanda mudelile ligi 2 cm laiuste ribadena.

Mudelite valmimisel viiakse läbi laserpuhastus. Seda aitavad teostada Priit Piirisild ja Olavi Juhkason firmast Laserest OÜ, kes on aastaid tegelenud laserpuhastuse temaatikaga. Tegemist on ettevõttega, kes hakkas esimesena Eestis pakkuma laserpuhastuse teenust. Peamiselt tegeletakse metalli- ja kivipindade puhastamisega, kuid nende poole on pöördunud ka restauraatorid (värvieemaldamine puitukselt).

Puhastusi proovitakse teha fiiberlaseriga (Lisa 3), mis töötab parameetridel:

<b><i>Kiire lainepikkus:</i></b>	1064 nm				
<b><i>Välke kestvus:</i></b>	200 ns				
<b><i>Välke sagedus:</i></b>	20–100 kHz				
<b><i>Töökiire laius:</i></b>	10–100 mm				
<b><i>Võimsus:</i></b>	5%	25%	50%	75%	100%

Töid alustatakse kõige madalamatel parameetritel, ennekõike kõige madalamal intensiivsusel. Vajadusel tõstetakse võimsust ja reguleeritakse sagedust. Ideaalis peaks eemalduma lubja- ja värvikihid maalingut kahjustamata. Hüpooteetiliselt kahjustub maalingupind märgatavalt, kuna fiiberlaser on „tugevam” võrreldes tavapäraselt konserveerimises rakendatavate tahkise

laseritega. Esmalt tehakse puhastusproovid mudelitega ja seejärel liigutakse EKA seinajuurde.

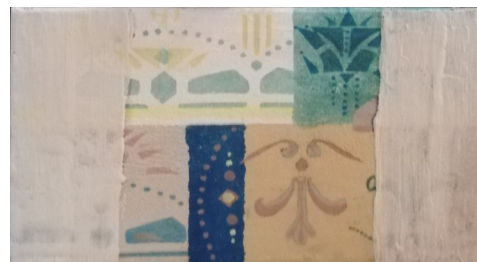
Puhastuse järgselt tehakse optilise mikroskoobi ja skaneeriva elektronmikroskoobiga kontrolluuringud, et vaadelda pinna seisukorda puhastuse järgselt. See aitab tõenäoliselt hinnata pinnaga toimunud muudatusi puhastusprotsessi käigus, kuigi tuleb nentida, et tulemused esitatakse üldistatult olemasolevate andmete põhjal.

## 6. PROTSESS JA TULEMUSED

Laserpuhastuse meetodi uuringuid alustati mudelite ettevalmistamisega. Nagu sai peatükis 5 kirjutatud, kaeti kaks mudelit lubjakihtidega ja üks mudel eritüüpi värvidega.

### *Mudel L*

Mudel L oli kaetud eritüüpi maalingutega ning seetõttu kaeti sellel kaks ala lubjakihtidega, et hõlmata võimalikult palju erinevaid meediume ja pigmente. Mudeli servadesse tehti ligi 9 cm laiused lubjatud alad, millest üks osa oli ühekordse lubjakihi all ja osa kahekordse lubjakihi all (ill. 29). Selleks kasutati Saarema Lubi lubjapastat, mis segati umbes 1:1 veega, et seda veeldada.



29 - Mudel L peale lubjakihtide kandmist maalingutele.

### *Mudel E*

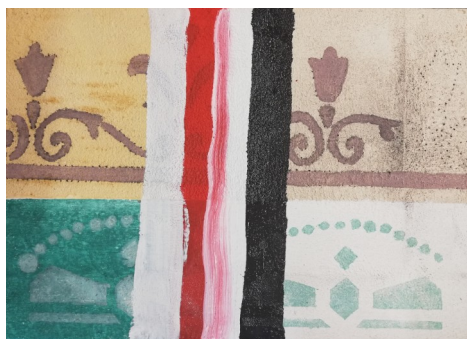
Mudel E sarnaneb mudeliga L, sest ka siin kaeti mudeli pind lubjakihtidega. Siin pakkus huvi sinine pigment, mistõttu koondati lubjakihiid nii, et need kataksid ka osaliselt sinist maalinguala. Ligi 9 cm laiune ala kaeti osaliselt ühekordse ja osaliselt kahekordse lubjakihiiga (ill. 30). Siin kasutati sama lubjapastat, mida mudeli L korral.



30 - Mudel E peale lubjakihtide kandmist maalingule.

### *Mudel K*

Mudeli K korral otsustati katta osa maalingutest erinevate värvikihtidega (ill. 31). Selleks rakendati kaht akrüülvärvi (Kapel – punane, Lefranc Bourgeois – valge) ning kahe alküüdemail värviga (PentaTop M – valge, Pentaprime – must). Värvikihiid kanti ligi 2 cm laiuste ribadena maalingutele, kus osad ribad olid osalise ülekattega, luues kahekordsed värvikihiid.



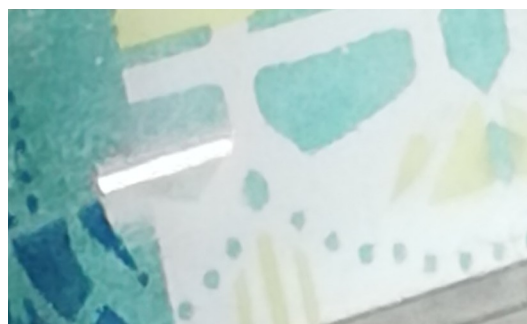
31 - Mudel K peale värvikihtide pealekandmist.

## *Puhastamine*

Laseriga puhastamist alustati esmalt 150 kHz sageduse ja 5% võimsuse juures. Esimesed katsed tehti mudelil L ülemises parempoolses osas. Pärast esimesi katsetusi selgus, et laser ei avaldanud erilist mõju lubjakihile ning otsustati tõsta võimsust. 25%-lise võimsuse korral oli märgata, kuidas pinnalt on eraldumas peene lubjatolm.

Kuna tulemused ei olnud silmnähtavad, otsustati teha puhastus proov maalingupinnal, et vaadelda laseri toimet. Sel korral oli märgata, kuidas valge lubivärvi pinnalt eemaldus tumedam maaling üsnagi kergesti (ill. 32). Siinkohal avaldus ka tõenäolisem põhjus, miks lubjakihte on raskem eemaldada. Nimelt on lubi valget värvi, mis peegeldab täielikult talle langeva valguse. See tähendab seda, et laser ei ole suuteline madalal energial lõhkuma aineosakeste vahelisi sidemeid, et saaks tekkida ablatsioon.

Sellegipoolest otsustati tõsta laseri võimsust 100%-ni, et vaadelda kiire mõju lubjakihile. Oli näha, et lubi hakkas tasapisi eemalduma pinnalt, kuid kuna pind ise oli hele, ei õnnestunud tabada seda hetke, mil laser jõudis maalinguni ja selle eemaldas (ill. 33). Siin avaldub järgmine nõue pinnale – see peab olema piisavalt sile, et laser saaks sellelt võimalikult ühtlaselt kihte eemaldada. Käesolevas töös olid uuritavad pinnad üsnagi



32 - Lubivärvil oleva maalingu eemaldamine laseriga.

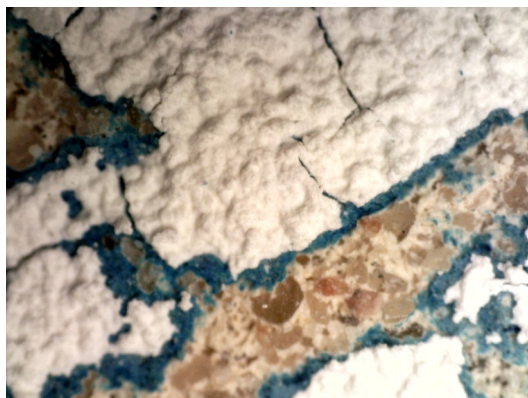


33 - Puhastusproov mudelil L. Võimsus: 100%. Sagedus: 150 kHz.

krobelist, kuna soov oli uurida realistlikke olukordi ning paraku ei ole pärandi korral alati pinnad ideaalselt siledad. Mudelil L tehti veel mõned katsed erinevate võimsustega (75% ja 100%, Lisa 4), et proovida tabada seda hetke, mil maaling avaldub, kuid ka siin oli osaline maalingu pinna hävimine. Illustratsioonil 33 on näha ka fiiberlaseri üks miinus, mis raskendab tema rakendamist pärandi puhastamisel – nimelt koondub fiiberlaseri korral kiired üsnagi

tervatesse tippudesse, moodustades süvendatud joontega pinna. Sellega kaasneb krobelisemate pindade ebaühtlasem puhastus.

Edasi mindi mudeli E juurde. Kuna siin oli soov vaadelda, mis juhtub sinise pigmendiga, siis keskenduti ka puhastusel sellele piirkonnale. Puhastusi tehti ennekõike kahel võimsusel – 50% ja 100%. Ka siin avaldub krobelise pinna probleem – mõlema võimsuse korral on märgata maalingukihi osalist kadu, samas kui on piirkondi, kus lubjakiht jääb eemaldamata (ill. 34). Ka siin tehti katsetamise põhimõttel proov eemaldada sinist kihti. Tulemusena ei



34 - Mudel E pind laserpuhastuse järgselt. Pilt tehtud 50x suurendusega.

eemaldunud mitte ainult sinine värvikiht, aga selle all olev kihti samuti ning paljandus krundikiht, mida võib näha lisas 5 oleval fotol. Nii mudeli E kui mudeli L korral kasutati laseris läätse fookuskaugusega 160 mm (mõjutab kiire laiust).

Järgmisena vaadeldi, kuidas eemalduvad erinevad värvikihid maalingutelt. Selleks võeti ette mudel K ning laseril vahetati eelmainitud 160 mm fookuskaugusega lääts 240 mm fookuskaugusega läätse vastu. Mudelil K tehti puhastus proovid 25%, 50%, 75% ja 100% võimsusega. See puhastus andis huvitavad tulemused. Must alküüdemail värv eemaldus üsnagi hästi pinnalt, eriti võttes arvesse pinna krobelisust (osa värvi jäi



35 - Mudel K pinnal olev punane akrüülvärv laserpuhastuse järgselt.

nõgusamatesse kohtadesse alles ja kõrgendikud said kahjustada). Valge akrüülvärv kui ka valge alküüdemail värv ei reageerinud praktiliselt üldse laserpuhastusele ning need jäid sisuliselt terveks. Omaette huvitav nähtus toimus aga punase akrüülvärviga. Nimelt hakkas kõrgematel võimsustel värv pinnalt justkui maha kooruma, mis oli ootamatu tulemus (ill. 35). Võimalik, et see on tingitud värvi koostise ning laseri võimsuse koostoimest. Kokku tehti mudelil K ligi 15-16 puhastusproovi, mida on kajastatud lisas 6.



Lõpetuseks tehti puhastus proovid ka EKA seinal (ill. 36), kus valitud piirkonnas oli lisaks pildikihile ka mustuse kiht. Laser seati võimsusele 50% ja välke sagedus tõsteti 200 kHz-ni. Esimese katsena prooviti välja puhastada maalingu allservas olevat musta tooni joont, kuid paraku sai takistuseks taas pinna ebatasasus, kus nõrgusatesse aladesse jäid pealmised kihid (erinevad värvikihid) alles ja kõrgematelt eemaldati kuni krundini kõik kihid. Küll aga õnnestus vaadeldava ala vasakust servast maalingult eemaldada õhuke kiht mustust.



36 - EKA koridori seina proovi ala puhastuse järgselt.

Kontrolluuringuteks sooviti rakendada ja skaneerivat elektronmikroskoopi, kuid paraku ei õnnestunud puhastatud pindadelt võtta piisavalt suuri proove, et saaks teha pinnauuringuid SEM-iga. COVID-19 levikuga seonduvate piirangute tõttu ei õnnestunud võtta ka uusi sobivates mõõtmetes proove. Kuna pinnad kahjustusid silmnähtavalt, siis piirduti optilise mikroskoobiaga.

Mudelitel ja seinal teostatud puhastusproovide põhjal võib järeldada, et fiiberlaser ei ole selliste pindade puhastamiseks sobiv laser. Kuna pärandi korral on enamjaolt pinnad krobelised siis tuleks ikkagi eelistada lasereid, mis on „nõrgemad” ning mille kiir koondub täpiks või ümaraks alaks. See võimaldaks paremini teostada lokaalseid puhastusi ning vähendaks pinna ebatasasustest tingitud probleeme. Lisaks on vajalik, et laserkiire ots oleks „lame” ehk ta kataks laiemat pinda, mis tagab parema ülekatte ja seeläbi ka ühtlasema kihi eemalduse.

Fiiberlaser on oma olemuselt liiga „tugev” laser, et puhastada õrnemaid materjale, kuid samas on Laserest OÜ ekspertidel kogemusi metallide ja kivi puhastamisel (ka nende kohta tehti kohapeal paar näidet) on näidanud häid tulemusi. Mudelitele ja seinal tehtud puhastusproovide järgselt tekkis huvi kogeda fiiberlaseri võimekust ning seetõttu tehti puhastusproovid paekivil, poleeritud marmoril ja roostetanud metallil (Lisa 7). Oli näha, et

fiiber laser suudab väga täpselt eemaldada mustuse (paekivilt) ja korrosioonikihid (metallilt). Poleeritud marmori korral oli näha pinnal muudatusi, kus poleeritus kadus ja esile tuli marmori kristalne struktuur.

Pärandi korral on väga oluline õige laseri valik, sest soovitatavate kihtide säilimine (käesolevas töös maalingute) sõltub vägagi palju laseri parameetritest. See on valdkond, mis nõuaks edasiseid uuringuid sobivama laseriga.

## 7. KOKKUVÕTE

Laserpuhastus on olnud konservaatorete huviorbiidil juba pikemat aega. Nimelt sooritati juba 20. sajandi teisel poolel esimesed laserpuhastamisele pühendatud uuringud. Teadlased on uurinud laserpuhastuse mitmeid aspekte: tema toimet materjalile, tema tõhusust, materjali kahjustumise lävendeid, esile kutsutud värvimuudatusi ja palju enam.

Igal eksisteerival materjalil on omad keemilis-füüsikalised omadused, mis mõjutavad teatud laserpuhastuse aspekte, näiteks laserpuhastuse liigi ja laseri enda valikut. Lisaks saab materjal määravaks ka sellele, millistel parameetritel me peame laserid tööle seadma. Kuigi uuringuid on tehtud pea kõikide materjalide kohta, otsustati käesolevas töös peamiselt keskenduda metalli, kivi, naha, klaasi, puidu, paberi ja tekstiiliga seotud uuringutele. Lisaks vaadeldi ka uuringuid, mida on tehtud tahvelmaalide ja seinamaalingutega, keskendudes viimasele.

Sõltuvalt sellest, millise materjali või materjalide süsteemiga meil on tegemist, võime täheldada, et enim kasutatud laserid on tahke oleku laserid (QS Nd:YAG laser, Er:YAG laser, SFR Nd:YAG laser, LQA Nd:YAG laser). Need laserid on peamiselt kasutusel metallist, kivist ja nahast objektide puhastamisel. Ka keraamika, paberi, puidu ja seinamaalingute puhastamisel rakendatakse mainitud tahke oleku lasereid. Tahvelmaalide, klaasi ja tekstiili korral eelistatakse pigem KrF eksimeerlaserit, mis on andnud sobivamaid tulemusi.

Teadlased on uuringute käigus täheldanud, et meil õnnestub teha üsnagi täpseid kiht-kihilt soovimatu materia eemaldamisi uuritava objektilt, kahjustamata originaali. Mitmes artiklis leiti ka need energiatiheduse piirväärtused alates millest hakkas kahjustuma originaali pind. Lisaks tuli artiklitest välja ka asjaolu, et osades pigmentides võib laserpuhastamine esile kutsuda värvimuutusi.

Töö praktilises osas loodi kolm mudelit, millele tehti ka eeluuringud (optiline mikroskoopia, SEM, FTIR, EDS), et uurida fiiberlaseri mõju seinamaalingule. Fiiberlaseri korral on tegemist tahkise laseri alaliigiga, mida rakendatakse ennekõike materjalide lõikamiseks ja markeerimiseks, kuid mis on Eestis leidnud kasutust ka metalli- ja kivipindade puhastamisel. Mudeliks olid trafarettmaalingud, mis olid kaetud lubja- ja värvikihtidega, simuleerimaks tavapärasest maalingute seisukorda Eestis.

Uuringute käigus selgus, et fiiberlaser vajab tööks väga siledat pinda. Krobelse krundikihiga maalingutelt ei suutnud laser ühtlaselt eemaldada üleliigseid kihte, kahjustamata maalingut.

Kõrgendikel eemaldas laser täielikult maalingu, kuid nõgusustes jäi maaling koos teda katvate kihtidega alles. Tumedate (punase ja musta) värvikihtide eemaldamine maalingutelt õnnestus kohati paremini kui lubjakihtide või valgete värvikihtide korral, mida võis ka eeldada, sest valge pind peegeldab täielikult tagasi valguse, kuid laserpuhastus nõuab teatud määral valguse neeldumist. Maalingutes kasutatud pigmentide korral ei täheldatud silmnähtavaid värvimuutusi, kuna maalingu pinna hävimine muutis selle võimatuks.

Eesti Kunstiakadeemia koridori teostatud puhastusproovidel kordus mudelitel nähtud olukord – pinna krobelisuse tõttu eemaldus kõrgemates punktides maaling täielikult, madalamates punktides jäi maaling koos seda katvate kihtidega alles. Samas tehtud mustuste puhastusproovist võis täheldada, et erinevad saastekihid eemaldusid osaliselt pinnal, muutes selgemaks maalingu.

Tulevaste uuringute korral, mis käsitlevad hapraid materjale (nt klaasi, puitu, tahvelmaale, seinamaalinguid), tuleks jälgida ennekõike teist laseri kasutamist. Soovitatav oleks teha uuringuid Nd:YAG laseriga, mis on varasemates uuringutes näidanud tulemusi. Küll aga on Eestis olemas laserid, mis suudavad puhastada kivi- ja metallpindu ning konservaatoritel tasuks kaaluda seda varianti mainitud materjalide puhastamisel. Kuna laserpuhastuse-alaseid uuringuid hapramate materjalidega on Eestis tehtud vähe, siis tasub seda teemat edasi arendada, et lisada nende materjalidega tegelevate kohalike konservaatorite arsenalile veel üks puhastusmeetod.

## 8. CONCLUSION

Laser cleaning has been an interest of conservators for many years. The first experiments regarding laser cleaning in the field of conservation were conducted in the second half of the 20th century. Scientists have studied several aspects of laser cleaning: its effect on materials, its efficiency, the level of degradation caused, discoloration and many more.

Every existing material has its own chemical-physical attributes, which influence several aspects of laser cleaning, for example the type of laser and cleaning method. The material also dictates the necessary parameter of the laser. Even though studies have been done about most materials, the current thesis took a look at metals, stone, leather, glass, wood, paper and textiles. Also easel and wall painting were studied with the focus being on the latter.

Depending on the material or system of materials we have, one can note that the most used lasers are solid state lasers (QS Nd:YAG laser, Er:YAG laser, SFR Nd:YAG laser, LQA Nd:YAG laser). These have been used to clean metal, stone and leather. Also ceramics, paper, wood and wall paintings use the mentioned lasers. For easel paintings, glass and textile KrF excimer lasers are preferred, which has produced desired results.

Scientists have noted that one can do rather precise, layer-by-layer removal of unwanted matter without damaging the original material. Several articles found specific fluence thresholds from which damage to the original material was caused. Articles also showed results in which discoloration of pigments occurred.

In the practical portion of this thesis three mock-ups were created (with preliminary studies using optical microscopy, SEM, FTIR and EDS) to study the effects on wall paintings when cleaned with a fiber laser. It is a subtype of solid state laser with uses in material cutting and marking, but which has found use in Estonia in the cleaning of metals and stone. The mock-ups were made from stencil paintings, which were covered in layers of lime and paint to simulate the condition of wall paintings in Estonia.

The study showed that fiber lasers need a rather smooth surface when cleaning. The laser was unable to clean off the layers of top of the stencil painting without damaging the original layers. On the highest points the laser removed all layers down to the primer layer, whereas in the concavities both the stencil painting and the top covering layers remained. The darker layers of paint (red and black) that covered one of the mock-ups were more easily removed

than the layers of white paint and lime, which was predictable, since white surfaces reflect the falling light, but laser cleaning needs the layers to absorb the energy from the light. Discoloration of pigments used in the stencil paintings were not noted due to the destruction of the painting layers.

Cleaning tests done in the hall of the Estonian Academy of Art showed similar results to the tests done on the mock-ups – higher points were wiped clean with paintings and covering layers remaining in tact in the concavities. At the same time removal of a thin layer of dirt was achieved, making the underlying wall painting more clear.

When conducting future studies, one has to take into consideration the usage of a different laser. Nd:YAG lasers are recommended as studies have shown promising results. Since there have been few studies conducted in Estonia about this topic, it is worth it to develop this topic further to add another cleaning method in the arsenal of the local conservators.

## 9. KASUTATUD KIRJANDUS

### 9.1 *Trükised:*

1. Al-Khursan, A. H., Solid State Laser. Horvaatia: InTech, 2012.
2. Basu, P. K., Mukhopadhyay, B., Basu, R., Semiconductor Laser Theory. Boca Raton: CRC Press, 2016.
3. Bounos, G., Nevin, A., Georgiou, S., Fotakis, C., LASER RESTORATION OF PAINTED ARTWORKS. Raamat: Laser Ablation and its Applications. Šveits: Springer, I 2007.
4. Giancoli, D. C., Physics. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
5. Kane, D. M., Laser Cleaning II. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.
6. Luk'yanchuk, B., Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science. Singapur: World Scientific, 2002.
7. Saveljev, I., Füüsika üldkursus 2. Tallinn: Valgus, 1978.

### 9.2 *Artiklid:*

8. Abdel-Kareem O., Harith, M.A., Evaluating the Use of Laser Radiation in Cleaning of Copper Embroidery Threads on Archaeological Egyptian Textiles. – Applied Surface Science, 2008. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433208006302>
9. Aligizaki, E. M., Melessanaki, K., Pournou, A., The Use of Lasers for the Removal of Shellac from Wood. – e-PRESERVATIONScience, MORANA RTD d.o.o., 3. VIII 2008. Kättesaadav: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.550.4238&rep=rep1&type=pdf> (vaadatud 17. V 2021).
10. Arif, S., Kautek, W., Laser Cleaning of Paper: Cleaning Efficiency and Irradiation Dose. – Studies in Conservation, Supplement 1, 2015. Kättesaadav: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/0039363015Z.000000000214>

11. Belli, R., Miotello, A., Mosaner, P., Toniutti, L., Laser Cleaning of Artificially Aged Textiles. – Applied Physics A, 2006. Kättesaadav: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-006-3530-3>
12. Brania, A., Imam, H., Elsayed, K., Elrashdy R., LIBS Tool to Diagnose the Egyptian Deteriorated Wall Paintings During Laser Cleaning Process, an Experimental Study. – Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies, XII 2011. Kättesaadav: [https://journals.ekb.eg/article\\_7482\\_5fe2ae3a59fd864c6b35c03b92695d4e.pdf](https://journals.ekb.eg/article_7482_5fe2ae3a59fd864c6b35c03b92695d4e.pdf)
13. Castillejo, M., Martín, M., Oujja, M., Rebollar, E., Domingo, C., García-Ramos, J. V., Sánchez-Cortés, S., Effect of Wavelength on the Laser Cleaning of Polychromes on Wood. – Journal of Cultural Heritage, 2003. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1296207403000499>
14. Catalano, I. M., Andriani, S. E., Laviano, R., Vona, F., Daurelio, G., Stea, G., The Influence and Use of the SFR or LQS Nd:YAG Laser Beam on the Cleaning and Restoration of Two Diverse Church Facades. – Proceedings Volume 5777, XV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, 2005. Kättesaadav: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/5777/0000/The-influence-and-use-of-the-SFR-or-LQS-Nd/10.1117/12.611321.short?SSO=1>
15. DeCruz, A., Wolbarsht, M., Andreotti, A., Colombini, M. P., Pinna, D., Culberson, F., Investigation of the Er: YAG Laser at 2.94  $\mu\text{m}$  to Remove Lichens Growing on Stone. – Studies in Conservation, 2009. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/27867099?seq=1#metadata\\_info\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/27867099?seq=1#metadata_info_tab_contents)
16. Degriigny, C., Tanguy, E., Le Gall, R., Zafirooulos, V., Marakis, G., Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles. – Journal of Cultural Heritage, 2003. Kättesaadav: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00935179/file/2003-3.pdf>
17. Fekrsanati, F., Hildenhagen, J., Dickmann, K., Mottner, P., Drewello, U., Feasibility Studies on Applying UV-Lasers for the Removal of Superficial Deposits from Historic Glass. – Studies in Conservation, 2001. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/1506810?seq=1&cid=pdf-reference#references\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/1506810?seq=1&cid=pdf-reference#references_tab_contents)



18. Gaetani, M. C., Santamaria, U., The Laser Cleaning of Wall Paintings. – Journal of Cultural Heritage, 2000. Kättesaadav: [https://www.academia.edu/8314460/The\\_laser\\_cleaning\\_of\\_wall\\_paintings](https://www.academia.edu/8314460/The_laser_cleaning_of_wall_paintings)
19. Gasper, P., Kearns, A., Vilar, R., Watkins, K., Malhoa Gomes, M. M., A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles. – Studies in Conservation, 2000. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/1506765?seq=1#metadata\\_info\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/1506765?seq=1#metadata_info_tab_contents)
20. Melessanaki, K., Stringari, C., Fotakis, C., Anglos, D., Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. – Laser Chemistry, 2006. Kättesaadav: [https://www.researchgate.net/publication/26488030\\_Laser\\_Cleaning\\_and\\_Spectroscopy\\_A\\_Synergistic\\_Approach\\_in\\_the\\_Conservation\\_of\\_a\\_Modern\\_Painting](https://www.researchgate.net/publication/26488030_Laser_Cleaning_and_Spectroscopy_A_Synergistic_Approach_in_the_Conservation_of_a_Modern_Painting)
21. 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., Laser Cleaning of Paintings: 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, 2019. Kättesaadav: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-019-0284-8>
22. Siano, S., Agresti, J., Cacciari, I., Ciofini, D., Mascalchi, M., Osticioli, I., Mencaglia, A. A., Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the Use of the Nd:YAG Lasers. – Applied Physics A, II 2012. Kättesaadav: <https://www.researchgate.net/publication/221704212>
23. Siano, S., Salimbeni, R., The Gate of Paradise: Physical Optimization of the Laser Cleaning Approach. - Studies in Conservation, 2001. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/1506776?seq=1#metadata\\_info\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/1506776?seq=1#metadata_info_tab_contents)
24. Simileanu, M., Radvan, R., Puscas, N., Overview on Laser Cleaning of Leather Objects. – UPB Scietific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics, I 2009. Kättesaadav: <https://www.researchgate.net/publication/265104142>

25. Sootak, V., Laser puhastab kultuuripärandit. – Universitas Tartuensis: Tartu Ülikooli ajaleht, 12. XI 1999. Kättesaadav: <https://dea.digar.ee/cgi-bin/dea?a=d&d=universitas19991112.2.9>
26. Marczak, J., Koss, A., Targowski, P., Góra M., Strzelec M., Sarzyński, A., Skrzeczanowski, W., Ostrowski, R., Rycyk, A., Characterization of Laser Cleaning of Artworks. – Sensors, 2008. Kättesaadav: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3707465/pdf/sensors-08-06507.pdf>
27. Turovets, I., Maggen, M., Lewis, A., Cleaning of Daguerreotypes with an Excimer Laser. – Studies in Conservation , 1998. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/1506645?seq=1#metadata\\_info\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/1506645?seq=1#metadata_info_tab_contents)
28. Weeks, C., The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation. – Studies in Conservation, 1998. Kättesaadav: [https://www.jstor.org/stable/1506646?seq=1#metadata\\_info\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/1506646?seq=1#metadata_info_tab_contents)

### **9.3 Muud allikad:**

29. American Institute of Physics. Bright Idea: The First Lasers. <http://www.aip.org/history/exhibits/laser/sections/raydevices.html> (vaadatud 27.XII 2020).
30. Baricholo, P., Design, Fabrication and Characterisation of a Locally Made CO<sub>2</sub> Gas Laser. Thesis. Zimbabwe: National University of Science and Thechnology (vaadatud 27. XII 2020).
31. Biblioteca Pleyades. Nikola Tesla. [http://www.bibliotecapleyades.net/tesla/esp\\_tesla\\_2.htm](http://www.bibliotecapleyades.net/tesla/esp_tesla_2.htm) (vaadatud 27.XII 2020).
32. Coulson Iceblast, Wet & Dry Ice Blasting vs Laser Cleaning. 29. XI 2020. <https://www.coulsoniceblast.com/blog/wet-and-dry-ice-blasting-vs-laser-cleaning> (vaadatud: 10. III 2021).
33. DermaNet NZ, Neodymium YAG Laser Treatment. <https://dermnetnz.org/topics/ndyag-laser-treatment/> (vaadatud 05. II 2021).
34. DermaNet NZ, Erbium YAG Laser Treatment. <https://dermnetnz.org/topics/eryag-laser-treatment/> (vaadatud 05. II 2021).

35. M. Weschler. How Lasers Work. <http://www.howstuffworks.com/laser.htm> (vaadatud 27.XII 2020).
36. Macera, G., Principles, Typologies and Applications of Fiber Lasers. Magistritöö 2013-2014. Kättesaadav: [https://www.researchgate.net/publication/276024952\\_Fiber\\_Lasers](https://www.researchgate.net/publication/276024952_Fiber_Lasers) (vaadatud: 17. V 2021).
37. OPI online courses, Why invent the laser? [http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M01\\_C01/co/Contenu\\_03.html](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M01_C01/co/Contenu_03.html) (vaadatud 10. III 2021).
38. Pelosi, C., Fodaro, D., Sforzini, L., Lo Monaco, A., Laser Cleaning Experiences on Sculptures' Materials: Terracotta, Plaster, Wood and Wax. – Proc. SPIE 9065, Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013, 90650X (28. XI 2013). Kättesaadav: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9065/90650X/Laser-cleaning-experiences-on-sculptures-materials--terracotta-plaster-wood/10.1117/12.2052812.short> (vaadatud 17. V 2021).
39. RP Photonics Encyclopedia, Excimer Lasers. [https://www.rp-photonics.com/excimer\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/excimer_lasers.html) (vaadatud 05. II 2021).
40. RP Photonics Encyclopedia, Fiber Lasers. [https://www.rp-photonics.com/fiber\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/fiber_lasers.html) (vaadatud 17. V 2021).
41. RP Photonics Encyclopedia, Fluence. <https://www.rp-photonics.com/fluence.html> (vaadatud 27. II 2021).
42. RP Photonics Encyclopedia, Gas Lasers. [https://www.rp-photonics.com/gas\\_lasers.html?s=ak](https://www.rp-photonics.com/gas_lasers.html?s=ak) (vaadatud 27. XII 2020).
43. RP Photonics Encyclopedia, Pulse Duration. [https://www.rp-photonics.com/pulse\\_duration.html](https://www.rp-photonics.com/pulse_duration.html) (vaadatud 27. II 2021).
44. RP Photonics Encyclopedia, Pulse Energy. [https://www.rp-photonics.com/pulse\\_energy.html](https://www.rp-photonics.com/pulse_energy.html) (vaadatud 27. II 2021).
45. Salimbeni, R., Laser Cleaning of Artworks. Conference Paper. - COST Action G7 "Artworks Conservation by Laser", Brüssel, Belgia, II 2015. Kättesaadav: <https://www.researchgate.net/publication/301771553> (vaadatud: 24. VI 2020).

46. Sanjeevan, P., Klemm, A. J., A Review of Laser Technique Application in Cleaning Process of Porous Construction Materials. - Proceedings of the 2nd Scottish Conference for Postgraduate Researchers of the Built and Natural Environment (PRoBE) 16–17 November 2005, Glasgow Caledonian University, 2005. Kättesaadav: <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB10654.pdf> (vaadatud 10. III 2021).
47. Turner-Walker, G., The Nature of Cleaning: Physical and Chemical Aspects of Removing Dirt, Stains and Corrosion. Conference Paper, XI 2012. Kättesaadav: <https://www.researchgate.net/publication/235788601>
48. Welt der Physik. Konventionelle Laser. <http://www.weltderphysik.de/de/3786.php> (vaadatud 27. XII 2020).

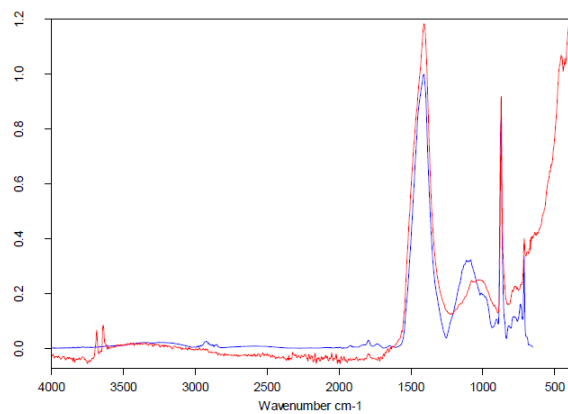
*Lisa 1 – Optilise mikroskoopia toestamine mudelitega L, E ka K.*



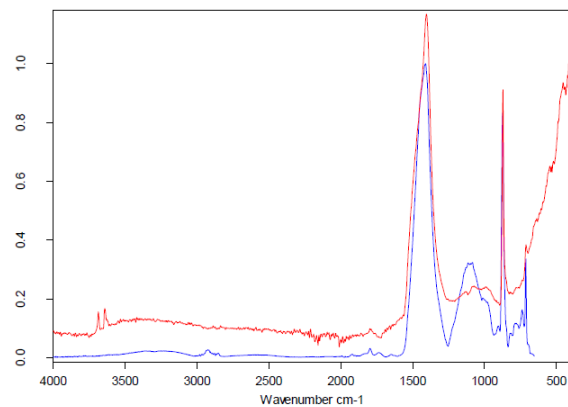
*Fotol on kujutatud Dino-Lite mikroskoobiga tehtavad uuringut mudelil E . Uuringuid tehti 50x suurenduse juures.*

**Lisa 2 – Mudelite L, E, K ja EKA seina proovide FTIR spektrid.**

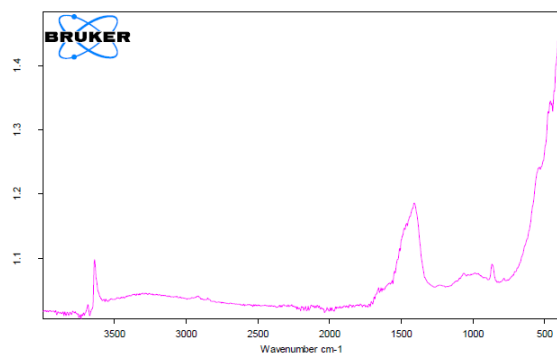
Mudel E



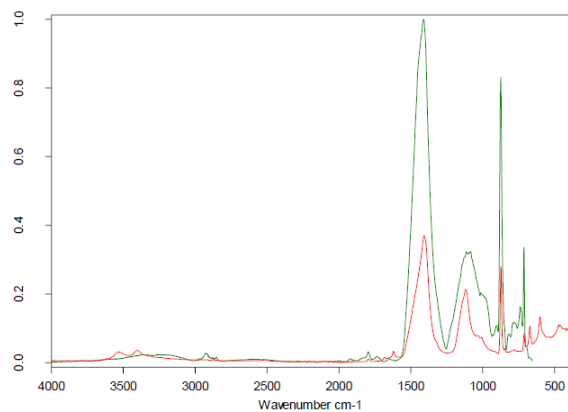
Mudel K



Mudel L



EKA kordior



Graafikud: U. Kallavus.

*Lisa 3 – Fiiberlaser ja sellega puhastamine*



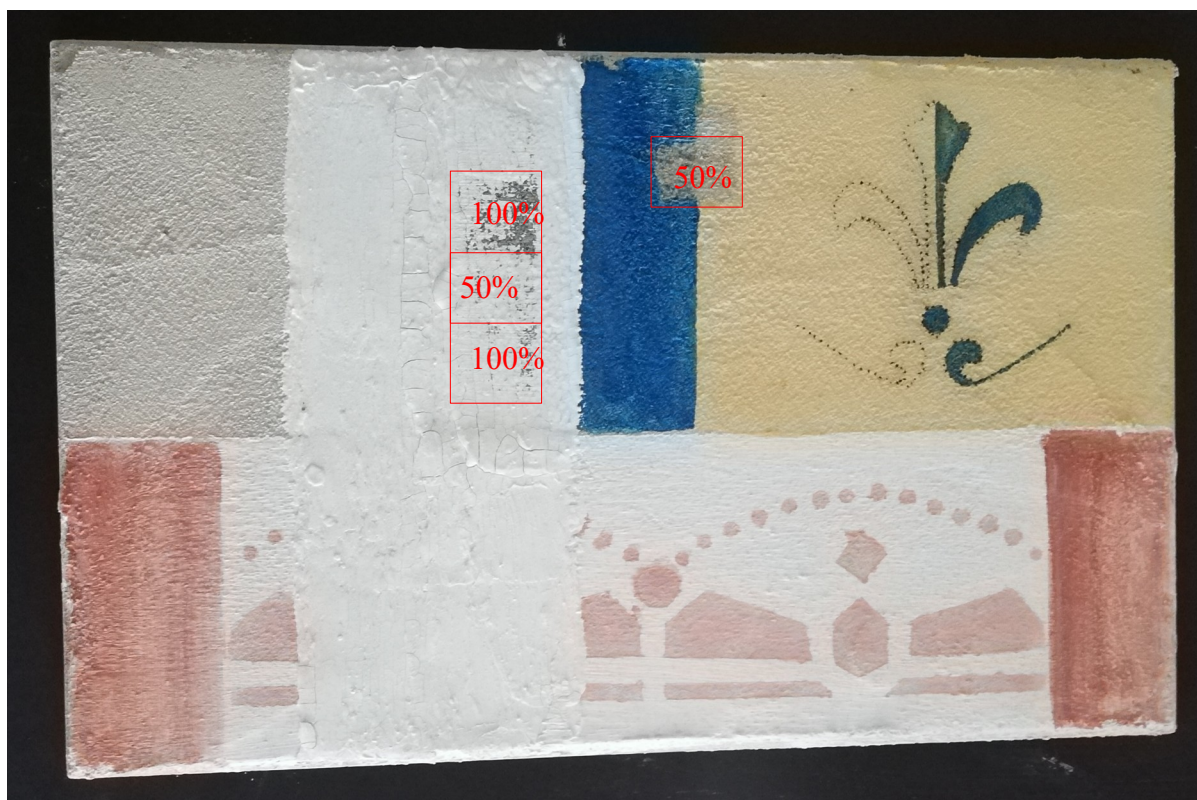
#### *Lisa 4 – Laserpuhastuse proovid Mudelil L*



*Punaste kastidega on markeeritud puhastusproovide perimeetrid ja kastis olev number tähistab võimsust protsentides. Läätse fookuskaugus 160 mm.*



*Lisa 5 – Mudel E laserpuhastuse järgselt.*



*Punaste kastidega on markeeritud puhastusproovide perimeetrid ja kastis olev number tähistab võimsust protsentides. Lätse fookuskaugus 160 mm.*

*Lisa 6 – Mudel K laserpuhastuse järgselt.*



*Punaste kastidega on markeeritud puhastusproovide perimeetrid ja kastis olev number tähistab võimsust protsentides. Lätse fookuskaugus 240 mm.*

*Lisa 7 – Puhastusproovid paekivil, poleeritud marmoril ja metallil.*

