

НАЦИОНАЛНА ХУДОЖЕСТВЕНА АКАДЕМИЯ
ФАКУЛТЕТ ЗА ИЗЯЩНИ ИЗКУСТВА
КАТЕДРА „СТЕНОПИС“

ЗДРАВКО ПЕТРОВ КАМЕНАРОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ НА НЕТЕРМИЧНА ПЛАЗМА ПРИ
АТМОСФЕРНО НАЛЯГАНЕ В РЕСТАВРАЦИЯТА
ОЦЕНКА НА ЕФЕКТИВНОСТТА НА РЕДУКТИВЕН И ОКСИДИРАЩ РЕЖИМ
НА ДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ КОНКРЕТНИ ПРОБЛЕМИ В ПРОИЗВЕДЕНИЯ НА
ИЗКУСТВОТО

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

Научен консултант: проф. Олег Гочев

София
2015

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на редовно заседание на катедра „Стенопис” при ФИИ на НХА на 29.04.2015 г.

Дисертационният труд е в размер на 231 страници и съдържа – увод, пет глави, заключение, декларация за оригиналност, библиография, състояща се от 201 източника, приложение и списък на използваните съкращения. Резултатите и анализите от изследването са илюстрирани от фигури, схеми, таблици и диаграми.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2015 г отч. в зала на НХА, София.

Рецензиите, становищата на членовете на научното жури и авторефератът са публикувани в сайта на учебното заведение - <http://www.nha.bg/>

НАЦИОНАЛНА ХУДОЖЕСТВЕНА АКАДЕМИЯ

ФАКУЛТЕТ ЗА ИЗЯЩНИ ИЗКУСТВА

КАТЕДРА „СТЕНОПИС“

ЗДРАВКО ПЕТРОВ КАМЕНАРОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ НА НЕТЕРМИЧНА ПЛАЗМА ПРИ
АТМОСФЕРНО НАЛЯГАНЕ В РЕСТАВРАЦИЯТА
ОЦЕНКА НА ЕФЕКТИВНОСТТА НА РЕДУКТИВЕН И ОКСИДИРАЩ РЕЖИМ
НА ДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ КОНКРЕТНИ ПРОБЛЕМИ В ПРОИЗВЕДЕНИЯ НА
ИЗКУСТВОТО

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

Научен консултант: проф. Олег Гочев

София

2015

СЪДЪРЖАНИЕ

УВОД	5
Предмет на изследване	6
Обект на изследване	6
Цели и задачи на изследването	6
Актуалност и граници на изследването	7
Методологически подходи на изследване	9
Историография	10
ОПИС НА СТРУКТУРАТА НА РАБОТАТА ПО ГЛАВИ	12
1. Първа глава. „Дефиниция, характеристики, източници и основни приложения на нетермична плазма при атмосферно налягане”	12
2. Втора глава. „Приложение на нетермична плазма при атмосферно налягане в областта на опазване на произведенията на изкуството. Исторически преглед”	15
3. Трета глава. „Оценка на действието на нетермична плазма при атмосферно налягане за редуциране на сулфидни корозионни продукти от сребро и сребърни сплави”	20
4. Четвърта глава. „Оценка на оксидиращ режим на нетермична плазма при атмосферно налягане. Приложение върху покрития на база изкуствени смоли, нанесени върху метал и темперна живопис”	25
5. Пета глава. „Изследване на ефективността на нетермична плазма при атмосферно налягане (Ar/O_2) за отстраняване на маслено-смолен лак от повърхността на икона”	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
ПРИЛОЖЕНИЕ	42
ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ	43
ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА	44
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА	44

УВОД

Една от основните цели на съвременното общество в областта на културата се явява духовното възраждане, предполагащо ефективно съхранение, опазване и активно експлоатиране на историко-културното наследство. Изобилието от обекти, част от които движими и недвижими паметници на културата, дава на социалната държава големи възможности за тяхното използване в политиката, икономиката и други аспекти, но и налага сериозна отговорност за тяхната реставрация и съхранение. Опазването на паметниците е от изключителна важност за обществото, тъй като те се явяват първоизточник за обективното разбиране на историческите и културни процеси. Затова необходимостта от защита и реставрация не трябва да се свързва с емоционални обяснения, а с научни изследвания, доводи и теоретична обосновка за ролята им в обществения живот.

Научно-техническият прогрес и неговите грандиозни успехи оказват мощно трансформиращо въздействие на съвременната култура и се актуализира особено в изкуството и културните практики. Произхождащото в постиндустриалното общество техническо и информационно превъоръжаване се характеризира с взаимодействието на високо технологични сфери на производства, научни изследвания и обусловените от тях социално културни трансформации. Получава се интензивно насищане на инфраструктурата, човешката дейност и културното пространство с високо технологични обекти и средства. Именно през втората половина на XX в. става ясно, че техниката и свързаната с нея научна, инженерна и реставрационна дейност се явяват значителна културосъзидателна сила.

Предмет на изследване

Дисертационният труд се фокусира върху най-новите тенденции, свързани с използване на иновативни и безконтактни технологии в научнопрактическата реставрационна дейност през последните десетилетия. Предмет на изследване на дисертационния труд е обстоятелството проучване на приложението на нетермична плазма при атмосферно налягане в активирането, редуцирането и трансформирането на повърхностни слоеве от органичен и неорганичен произход.

Обект на изследване

Обект на изследване в настоящия труд е тестването и оценка на приложимостта на нетермична плазма при атмосферно налягане за отстраняването на повърхностни слоеве от произведения на изкуството. Реализацията на реставрационния протокол се базира на иновативна технология, разработена от научни и реставраторски колективи от началото на XXI в. Предвид широкото поле на приложение на плазмата, настоящият труд е насочен към анализ на определен модел на действие на техниката, приложена върху конкретни образци, репрезентативни за основни проблеми в реставрацията. Проследява се редуциращ и оксидиращ режим на действие на апаратурата. Ефективността на първият се отчита при редуциране на корозионни продукти от сребро, мед и сребърно-медни сплави (лабораторни проби и реални обекти – сребърен поднос, ваза, чаша и дискус). Вторият е свързан със степента на отстраняване чрез трансформиране на органични покрития на базата на естествени и синтетични полимери (от лабораторни проби и реален обект - икона „Св. Николай“).

Цели и задачи на изследването

Целта на дисертационния труд се явява изясняването на механизма на действие на нетермична плазма при атмосферно налягане върху конкретни обекти, анализ на постигнатите резултати и съпоставка с традиционни и

алтернативни методи в третирането на слоеве от органичен и неорганичен произход. В съответствие с поставената цел са определени следните **задачи**:

1. Да се проучи и анализира съществуващата и достъпна литература, свързана със същността, устройството и физико-химичното действие на плазмата, с проблемите на опазването на културното наследство и реставрацията на произведения, както в световен, така и в национален аспект.

2. Да се проследи технико-технологичното развитие и степента на приложение на иновативните технологии и съвременните алтернативни методи на реставрацията.

3. Да се издирят съществуващите и проведени до момента опити за приложение на плазмената технология с цел да бъдат анализирани и класифицирани използваните в тях параметри на действие, технологични похвати и постижения.

4. Да се класифицират видовете плазмени устройства и да се изясни техният принцип на действие и степен на приложимост в реставрацията.

5. Изучаване, обобщаване, систематизиране, теоретическо и практическо осмисляне на процеса на оксидиращ и редукиращ режим на действие върху лабораторни проби и реални образци - сребърен поднос, ваза, чаша, дискус и икона „Св. Николай”.

6. Да се изясни същността на понятийния апарат, прилаган към характеристиките на плазмената технология в реставрацията.

7. Да се даде оценка на новата реставрационна технология като средство за усъвършенстване на общата технологична и реставрационна култура.

Актуалност и граници на изследването

Актуалността на дисертационния труд е обусловена от научната и практическа необходимост от обобщение и анализ на методологическата, методическата и технологическата практика в прилагането на иновативни подходи

в реставрацията. Разбирането на същността на третирането с плазма предотвратява прилагането на погрешни политики и операции в опазването на културното наследство. Проведеният анализ на научните изследвания, технологическите процеси и методи на третиране с плазма, позволяват да се обоснове значението на реставрацията като научна, практическа дисциплина. Теоретическото значение на дисертацията се състои в създаването на единна концепция на реставрационна дейност с плазма върху конкретни обекти, разкриваща същността на действие и произтичащите процеси, и е представена като съществен фактор в сферата на съвременната реставрация.

Дисертационният труд, независимо че се базира върху максимално обширната проблематика на принципа на действие на плазмата и нейното приложение - е центриран в периода на приспособяването ѝ за целите на реставрацията. Въпреки че първите известни проучвания, свързани с употребата на плазма в опазването на художествени произведения датират от 1979 година, то едва през последното десетилетие интересът и изследванията на „студена” плазма с атмосферно налягане са силно повишени, поради същественото ѝ приложение в различни области. Именно в този период са разработени и научно обосновани технико-технологичните методи на реставрация на произведения на изкуството, свързани с отстраняване, редуциране и активиране на повърхностни наслоения от органичен и неорганичен произход. Хронологичните рамки на изследването са в границите на 2004 - 2014 г. – десетилетие, насочващо вниманието на научната общност към действието на плазма на базата на атмосферно налягане. Иновативната технология, щадяща околната среда, е предложена като алтернативна или съпътстваща към конвенционалните подходи на реставрация.

Методологически подходи на изследване

Методите на изследване са продиктувани от характера на обекта и предмета на изследване. Използвана е специално разработена методология, която има комплексен характер за максимално пълно покриване на целите и нуждите на дисертационния труд, включваща исторически, описателен и иконологичен метод, сравнителен и иконографски анализ; изобразителен метод – събиране и класифициране на изобразителен материал; експериментално-аналитичен метод – провеждане и протоколиране на експерименти и съставяне на изводи въз основа на получените резултати; научно-изследователски метод. Последният включва анализиране на предварително подбрани проби посредством високотехнологична апаратура – микроскопски наблюдения; измерване на цвят, блясък, порьозност, температура на повърхността, промяна в масата, контактен ъгъл; инфрачервена спектроскопия, калкулиране на редуционната ефективност на плазмата и др.

Изясняването на понятийните конструкции е от изключителна важност за всеки един труд, посветен на анализ на определен етап от развитието на реставрационната култура. Съществува обаче литература, уточняваща термините и понятията от общ характер, както и тези свързани с практическата, художествената и аналитичната дейност. Специализираната терминология, прилагана в рамките на труда, се разпростира основно в технико-технологичният контекст на изследването, поради което значението и смисълът, в който е използвана, са уточнени и развити на мястото на употребата ѝ, в текста на дисертацията.

Материалът, отразяващ формирането на новото методологическо, методическо и технологическо ниво в реставрационната практика, свързан с отстраняването на слоеве от различен произход, е обобщен и критически осмислен в дисертацията. Съществена част, явяваща се ключова по отношение на защитимостта на основните изводи в труда са проведените експерименти и изследвания, онагледени в таблици, схеми, диаграми и фигури. Важността и

логическата им свързаност с текста налагат използването на структура, обединяваща теоретичния анализ с визуалния материал.

По отношение на използваните съкращения и апаратура е приложен подробен списък.

Историография

Информационната база, върху която стъпва изследването, е свързана с книги, публикации, текстови описания, разработки в сферата на реставрацията, физиката и химията, изобразителни източници, както и анализи на реализирани проекти с приложението на иновативни техники и продукти в областта на опазването на културното наследство.

Съществуващата до момента литература е посветена на определянето на същността и физиката на плазмата (Langmuir, I. "*Oscillations in Ionized Gases*" (1928); Rutscher, A. "*Plasmatechnik. Grundlagen und Anwendungen Eine Einfuhrung*, (1982) и др.).

Разглеждани са и основните принципи и схеми на нетермична плазма с ниско налягане (Roth, J. R. "*Industrial Plasma Engineering: vol. 1–Principles* (1995); *vol. 2, Application to non thermal plasma processing*" (2001); Schutze A, Jeong J Y, "*The atmospheric pressure plasma Jet: A review and comparison to other plasma sources*" (1998); Kunhardt E. E, "*Generation of large volume, atmospheric-pressure non equilibrium plasmas*" (2000); Daun, Y, Hung C & Yu Q S "*Low temperature direct current glow discharges at atmospheric pressure*" (2005) и др.).

Работено е и по проблема за модифицирането на свойствата на повърхността чрез третиране с плазма, като са изследвани многобройните научни и промишлени приложения (Bruggeman, P., Leys C, "*Non thermal plasmas in and in contact with liquids*" (2009); Borcia, G, Chipera, A. "*Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties*" (2006); Benedict, J, Forcke K, Yanguas-

Gil A, Von Keudell A. *“Atmospheric pressure micro plasma jet as a depositing tool”* (2006) и др.).

В световен аспект съществува и литература посветена на съвременните материали и способности, и тяхното приложение в опазването на културното наследство. Изследвания, свързани с технико-технологичната иновативност в областта на консервацията и реставрацията в България липсват. Литературните източници, посветени специално на реставрационните проблеми на национално ниво, се свеждат до публикации, фокусирани върху конкретно произведение и не касаят оценката на потенциала на световните технологически новости (*„По някои методологични проблеми при консервацията и реставрацията на паметници на културата от метал”* (1984 г.) на В. Инкова; *„Върху спецификата на подхода при консервация на съвременната кавалетна живопис”* (1984 г.) на Г. Григоров; *„За консервацията и опазването на тракийската гробница край с. Александрово”* (2013 г.) на В. Тодоров, П. Попов; *„Подови мозайки от античния Филипопол – проблеми и състояние”* (2013 г.) на Е. Кангарева-Дечева, М. Боспачиева, С. Лук; *„За реставрацията на старата митрополитска църква „Св. Първоапостоли Петър и Павел” във Велико Търново (1913–1981)”* на П. Петров; *„Разкриване, консервиране и реставриране на иконата „Архангел Михаил” от 1663 г.* (1985 г.) на Л. Прашков; *„Консервация и реставрация на художествени произведения върху хартия”* (1984 г.) на М. Вълкова и др.).

Съществуват публикации, посветени на първите опити за използване на плазма в областта на опазването на културното наследство в световен аспект, но те са разпокъсани по отношение на период, предмет и проблем на изследване и т. н. (Laroussi, M. *“Low temperature plasma based sterilization: Overview and state of the art”* (2005); Barger, M. S., Giri, A. P. *“Cleaning Daguerreotypes”* (1986); Schmidt-Ott, K., Boissonnas, V. *“Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron”* (2002); Lecoq, E. Leclaire, C. Oriol, G. Clement, F. *“Fungal decontamination by cold plasma: an innovating process for wood treatment”* (2008);

Mainusch, Pflugfelder, N., Hammer, I. “*Cleaning of Wall Paintings and Architectural Surfaces by Plasma*” (2007); Da Cortà, S. “*Alcune sperimentazioni del plasma atmosferico per la pulitura della pietra*” (2009) и др.). Същевременно за някои параметри и следствия от работата с плазма, свързани с конкретни приложения в консервационния процес, достъпните изследвания са твърде оскъдни, недостатъчни или непълни. До момента все още няма конкретна разработка за приложението на плазма в отстраняването на маслено-смолни лакове от икони. Липсата на цялостен и компактен труд наложи необходимостта от провеждането и написването на настоящето дисертационно изследване.

Трудът е структуриран в увод, пет глави, заключение, приложение с използваната в рамките на изследването апаратура, декларация за оригиналност, библиография и списък на съкращенията.

ОПИС НА СТРУКТУРАТА НА РАБОТАТА ПО ГЛАВИ

1. Първа глава. „Дефиниция, характеристики, източници и основни приложения на нетермична плазма при атмосферно налягане”

Глава първа цели изясняването на някой от фундаменталните аспекти на действие на газ разрядни плазми и осигурява общ преглед на различните устройства, поставяйки акцента върху този с диелектричен бариерен разряд. Разглежда се класификацията на видовете плазма, физика на плазмата и произхода на частиците, основните схеми на атмосферна нетермична плазма и приложенията им в индустрията.

Плазма е частично или напълно йонизиран газ, състоящ се от неутрални атоми или молекули и заредени частици от йони и електрони. Образува се в резултат на термична обработка при високи температури под въздействие на електромагнитно поле с високо напрежение и при облъчване на газ с поток от

заредени частици с висока енергия. Газовете преминават в състояние на плазма, когато част от изграждащите го атоми (молекули), под въздействието на гореспоменатите фактори се лишат от един или повече електрони и по този начин се превърнат в положителни йони. Плазма може да се получи при ниско налягане или при атмосферно налягане, чрез свързване на енергия в газова среда по различни начини, за да се дисоциират молекулите на газообразните компоненти в йони, електрони, неутрални газови молекули, и други частици. По този начин се създава енергична среда, която съчетава частици и излъчвания с разнообразна природа, невероятно богат източник на физиката, която не се среща в други състояния на материята. Плазмата съществува в изключително широк диапазон на температура и налягане и представя поведение много различно от това на обикновения газ или течност.

Разгледани са основните реакции, протичащи в обема на плазмата - между частиците в газова фаза и между плазмените частици и твърда повърхност, потопена, или в контакт с плазмата. Тези типични реакции, базисни по отношение на приложението на плазмата в различните области, вкл. и в сферата на реставрацията, са онагледени в таблици.

На основата на плазмената плътност и относителните температури на електроните, йоните и неутралните атоми, плазмата се класифицира като „високотемпературна“ (високо налягане) и „нискотемпературна“ (ниско налягане) плазма. Класификацията и параметрите на различни видове плазми са дадени в таблица.

Атмосферните нетермични плазми са обект на голямо внимание през последните две десетилетия, заради значителния им пробив в различни научни области, както в микроелектронната индустрия, така и в обработката и трансформацията на материалите. Съвременните технологии, базирани на този вид плазма, имат безпрецедентен растеж на изследователската сцена поради все по-увеличаващото им се приложение в екологичното и космическото инженерство,

биомедицината, текстилната индустрия, аналитичната химия и др. Огромният потенциал на атмосферната нетермична технология произлиза от характеристики като: гъвкавост и способност за създаване на нови продукти; възможност за спестяване на енергия и не на последно място екологични предимства.

Атмосферна нетермична плазма е събирателно наименование за разнообразие от източници на електрически разряди като коронарен разряд, диелектричен бариерен разряд, атмосферно налягане плазмена струя и микро кух катоден разряд, всички имащи собствени характерни свойства и приложения. Основните характеристики на плазмата на тези устройства са представени в таблица със съпътстващо кратко описание на най-често използваните форми.

Перспективата за използване на плазми без вакуум оборудване в многобройните сфери на промишлеността и индустрията, инициира методи за създаване и усъвършенстване на нетермична плазма. Уникалните характеристики на „студената“ плазма позволяват значителни пробиви в съвременните технологии, особено в бързо развиващата се област на нано технологиите. В процеса на развитие и използване на тези плазмени източници се налага мнението, че нискотермичната газоразрядна плазма при атмосферно налягане е обещаваща технология, която се доказва в редица жизненоважни области. Разгледаните аспекти на плазмата, видовете устройства, възможностите и употребата им в множество технически сфери, дава основание за сериозен размисъл по отношение на приложението им в областта на опазването на културното наследство. В този смисъл, в последното десетилетие фокусът на приложение на нискотермичната газоразрядна плазма при атмосферно налягане се разширява в областта на консервацията и реставрацията - с цел създаване на устройства и протоколи на действие в сферата на безконтактното третиране на повърхности на произведения на изкуството.

2. Втора глава. „Приложение на нетермична плазма при атмосферно налягане в областта на опазване на произведенията на изкуството. Исторически преглед”

Глава втора разглежда основните принципи на "студена" (нетермична) плазма с ниско налягане. Проследява се историята на нейното използване в областта на опазването на културното наследство в световен аспект.

Плазмата с ниско налягане намира голяма ефективност като недеструктивен метод за лечение на различни материали, много от тях, принадлежащи и към областта на културното наследство - в операции като: почистване на атомно ниво, обеззаразяване, повърхностно активиране, нанасяне на покрития. Действието на плазма на базата на атмосферно налягане е иновативна технология, щадяща околната среда, предложена като алтернативна или съпътстваща към конвенционалните методи на реставрация.

Взаимодействието плазма- твърда повърхност може да се раздели на три подкатегории: **(1)** отстраняване на материал от повърхността на третирания обект – **оксидиращ (за органични слоеве) и редукиционен (за неорганични слоеве) режим на действие**; **(2)** активиране на повърхността с плазма – химическа и/или физическа промяна чрез частиците в плазмата, и **(3)** нанасяне на покритие с плазма – отлагане на тънък слой материал върху повърхността. Газът, който се използва при генерирането на плазмената струя, определя вида на действието, което е показателно за крайния резултат. Наличието на кислород (O_2 , Ar/O_2 , компресиран въздух и т.н.) определя т.нар. оксидиращ режим на действие, при който се цели отстраняването на повърхностни слоеве от органичен произход. Редуцирането на материали от неорганичен произход се постига в редукиционен режим на действие на плазмата чрез употребата на различни процентни съотношения на водород в газовата смес (Ar/H_2 , He/H_2 , N/H_2 и т.н.).

Първите известни проучвания, свързани с употребата на плазма за целите на опазването на художествени произведения, датират от 1979 г., а през следващите

десетилетия изследванията за приложението ѝ се задълбочават. Националният музей в Цюрих (Швейцария), започва масовото приложение на метода на водородна плазма при редуцирането на корозионни продукти от повече от 13 000 исторически метални обекта от различна периодика, подобрявайки техниката и методологията на работа. Редукцията на корозионни продукти чрез плазма, в условия на вакуум, се превръща в интегрална част от реставрационната практика на тази страна. През 1981 г. започва прилагането на подобен метод за плазма редукция на сребърни сулфиди от дагеротипи.

Подобряването на техниката и методологията на третирането с плазма дава основание за прилагането ѝ под атмосферно налягане чрез струя, избягвайки недостатъците на вакуумната среда. Възможността за използването на нетермична плазма при атмосферно налягане за почистване на повърхността на корозирали дагеротипи от XIX в. е доказана в изследването на италиански специалисти. Правилното използване на възможностите на атмосферната плазма и прилагането на последователни третирания, води до успешното редуциране на повърхностните корозионни продукти и възвръщането на първоначалните визуални характеристики на изследвания дагеротип. Ето защо, техниката бива предложена като ефективно средство за почистване на потъмнели дагеротипи, а авторите насочват вниманието на аудиторията и върху необходимостта от бъдещо подробно изследване за пълноценно приложение на плазмата в областта на опазването на културното наследство.

Първите известни проучвания, свързани с употребата на плазма за целите на опазването на художествени произведения в оксидиращ режим на действие, също са извършени във вакуумна среда. Изследователският център на НАСА се съсредоточава върху разработка на безконтактна техника за отстраняване на органични депозити от повърхности и оценка на ефекта на действие на кислородните атоми върху различни материали. Ефективността на техниката (вакуумна плазма) е доказана при почистване на сажди от малки пробни участъци

от незащитена маслена живопис, акрилно гесо и платно. Процесът, който е патентован от НАСА, не е предназначен да бъде заместител на конвенционални техники, но има за цел да се превърне в допълнително средство, в случаите, в които традиционните методи не са ефективни.

Във Франция е проведено изследване, акцентиращо върху ефективността на ново, фунгицидно лечение на дървесина, извършено с помощта на плазма при атмосферно налягане. Резултатите представят технологията „студена плазма” като екологично съобразен метод - алтернативен на конвенционалните похвати за обеззаразяване на дървени повърхности. Третирането е описано като сух метод на почистване, който предлага множество предимства и може да отговори на специфичните нужди в областта на опазване на културното наследство. Авторите акцентират върху фунгицидната ефективност на плазмения разряд, реализиран чрез нетермична плазма при атмосферно налягане, но подчертават необходимостта от задълбочено цялостно изследване, както на различна апаратура, работеща на този принцип, така и на повече параметри и условия.

Изследване, проведено през 2007 г. посочва, че методът на третиране с плазма е частично успешен, когато става въпрос за отстраняване на покрития на база на акрилни смоли от стенописи и архитектурни елементи. В същото изследване се оценява и ефективността на тестваната апаратура при отстраняване на сажди от варова мазилка с живописен слой. Проучването завършва с обобщение, посочващо частичната успешност на метода на почистване чрез третиране с плазма.

Друго паралелно изследване, проведено в Германия през 2007 г., описва съвместен подход на лазерна и плазма технология за отстраняване на графити от каменни артефакти. Целта е комбиниране на предимствата на двете техники - за да се редуцират взаимните ограничения: лазера трудно отстранява полимерни материали, като напр. акрилни, алкидни или полиестерни смоли, докато плазмата има ограничения по отношение на времето, необходимо за отстраняване. Резултатите потвърждават увеличение в капацитета на ефективност на

комбинираната апаратура, в сравнение с този на отделните инструменти, но само в случаите на приложение върху материи, върху които са нанесени бои, абсорбиращи лазерното излъчване.

През 2010 г. екип от италиански учени представя нови резултати по отношение приложимостта на този тип иновативно третиране с цел опазване на културното наследство от камък. Технологиата е доказана като селективна в премахването полимери, както и лесно контролируема по отношение на дебелина (в нано мащаб) и количеството на материала, който се отстранява. Това позволява почистване, без да се променят химико-физичните и естетически характеристики на каменния субстрат. Използването на плазмената струя при атмосферно налягане - като техника за почистване на каменни повърхности от полимерни материали, се оказва успешна при третиране на органичната верига на полимера.

Най-мащабното и цялостно изследване на ефективността и възможността за приложение на нетермична плазма в областта на реставрацията е в рамките на европейски проект (2011-2014г.). В това проучване употребата на плазмена горелка е използвана както в оксидиращ, така и в редуционен режим на действие. Тази амбиция включва отстраняването на различен спектър от материали – сажди, графити, надживописвания, черна коричка и полимерни покрития, редуциране на корозионни слоеве. Проектът акцентира върху оценка на плюсовете и минусите на съществуващата апаратура, използвана за почистване на различни обекти от културното наследство, като финалната цел е създаването на изцяло нов уред – прототип на нетермична плазма при атмосферно налягане, проектиран и произведен специално за нуждите на реставрацията.

В последните десетилетия съществено внимание се отделя на стремежа за повишаване на адхезията на повърхностите с цел получаване на трайни и устойчиви покрития. Използването на плазма може да модифицира повърхностните свойства на силно порьозни материали, като степента на третиране може да се контролира прецизно. При равномерната модификация на повърхностните слоеве

нараства адхезионното взаимодействие между материали като бои, лепила и лакове. Плазменото третиране активизира повърхността, като свободните радикали инициират химически реакции на между молекулярни свързвания. Равномерната обработка същевременно почиства, увеличава повърхностната енергия и мокримостта. Способи за модификация на повърхности с нетермична плазма с цел нанасяне на покрития са проучени и патентовани в САЩ и ЕС.

Важна функция на предложената техника, която би имала потенциално ефективно приложение в областта на културата, е способността на третирането с плазма да променя степента на блясък на лакове, прилагани предимно като защитно покритие. За различните исторически артефакти, като картини, икони, произведения от метал, са необходими предпазни слоеве - лакове с разнообразни нива на гланц. Третирането с плазма позволява при използването на едно и също лаково покритие да се постигне различна степен на блясък.

Освен модифицирането на повърхността, нанасянето на тънкослойни покрития с помощта на атмосферна плазма също е обект на засилен интерес от страна на учени, изследователи и реставратори. Нанасянето на покрития чрез плазма се определя и като плазмена полимеризация.

До настоящия момент няма приложение на плазмата с цел активиране на повърхността или нанасяне на покритие върху конкретно произведение, обект на културното наследство, а повечето изследвания са извършени в следствие на третиране с вакуумна плазма. Методологията демонстрира голям потенциал, който би позволил консервация и защита на произведения с историческа и художествена стойност чрез висока хомогенност и стриктен контрол на условията на третиране, но са необходими по-цялостни и задълбочени изследвания на базата на тези първи обещаващи резултати.

3. Трета глава. „Оценка на действието на нетермична плазма при атмосферно налягане за редуциране на сулфидни корозионни продукти от сребро и сребърни сплави”

Глава трета разглежда възможността за прилагане на иновативен безконтактен метод за отстраняване на корозионни продукти, избягвайки употребата на агресивни химични или механични средства.

Почистването на произведения от сребро е деликатна операция, тъй като процедурите, прилагани върху корозиралата повърхност могат сериозно да увредят или дори да отстранят част от сребърния слой. Разгледаните в главата традиционни методи, като механично или химично почистване, не са достатъчно прецизни и е трудно да се избегне нараняването на чувствителните оригинални повърхности. Лазерната технология има широко приложение в третирането на произведения на изкуството в това число и на метални артефакти, но поради нехомогенният корозионен слой и известната абразивност, също среща редица ограничения в употребата си върху сребърни артефакти.

Изследването на потенциала на която и да е иновативна технология или материал за почистване, директно върху уникални, ценни обекти на културното наследство е неетично и недопустимо, ето защо за целите на изследването са подготвени тестови проби, репрезентативни за най-често използваните в областта на изкуството сребро и сребърно-медни сплави - Ag999 (99,9 w% Ag) и Ag925 (92,5 w% Ag/7,5w% Cu). Образуването на сулфидни корозионни продукти върху сребърната повърхност е доминиращ корозионен процес, следователно образци от двата вида метал са подложени на изкуствено, ускорено потъмняване в добре контролирани лабораторни условия. Процесът на сулфидизация е постигнат в рамките на 5 часа, следвайки норма NBN EN ISO 8891:2000, а получените продукти са основно Ag_2S , Cu_2O и Cu_2S . Тъй като сребърните сплави са съставени главно от Ag и Cu във вариращи пропорции, почистващите технологии трябва да бъдат тествани както върху сребърни, така и върху медни сулфиди. Това е и

причината за провеждането на редуциращи експерименти с плазма и върху медни проби - Cu999.

Процесът на сулфидизация на пробите от чисто сребро, доведе до образуването на двуслойна, нехомогенна, зърнеста система на сребърната повърхност. Сулфидните слоеве, формирани на повърхността на проби Ag925 са с по-комплексен състав от тези на Ag999, т. като се състоят от микрокристали, богати на сребро и острови с преобладаващо съдържание на мед. Морфологията на двете зони в сулфидния слой е също различна. Повърхностните участъци с по-високо съдържание на мед корозират първи и водят до формирането на богат на мед сулфиден слой. Среброто корозира на следващ етап. Медните проби също индикират развитие на няколко слоя на повърхността след 5 часа на сулфидизация, като могат да се идентифицират най-малко три пласта.

Редукционният режим на действие на нетермична плазма при атмосферно налягане е оценен, тествайки три вида търговски плазмени горелки: „Neoplas/Kinpen”, „PlasmaPen/PVA Tepla” и „PlasmaSpot/Vito”.

Ефективността на третирането с плазма се оценява чрез **електролитни изследвания**, които дават информация за количеството сулфидни частици на повърхността. По време на третирането се очаква възвръщане на оригиналния цвят на метала. Тази промяна може да се отчете като векторна стойност чрез **колориметър**. За калкулирането на редуциранията ефективност на плазмата, **SEM-EDX** и **X-ray** спектър отчитат наличието на S-сигнал върху сплавите. Морфологията на повърхността се следи чрез **оптичен стерео микроскоп**. Дебелината на корозионния слой се определя чрез направата на шлифове. Ориентираща информация дава и измерването на масата на пробите преди и след подлагане на корозия, както и преди и след редуцирането й.

Дебелината на сулфидния слой е един от критериите оценени по време на третирането с плазма. За целта са подготвени шлифове на корозирали проби Ag999

и Ag925 преди и след почистване. Формираният върху Ag999 тъмносив сулфиден слой е с дебелина 2–3 μm , а върху Ag925 е - 3-4 μm .

На база на проведените тестове се установява, че най-задоволителни резултати са получени при третиране на сулфидния филм с търговска плазмена горелка „Neoplas Kinpen”. Ето защо, редукиционната способност на този уред е изследвана чрез пълна характеристика на пробите преди и след подлагане на действието на плазмата.

Опитите за почистване с плазма показват, че при Ag999 сулфидният слой може лесно да бъде редуциран, тъмно-сивият цвят изчезва, но блясъкът не може да бъде възврънат. Редукиционната способност на плазмата е равна на 74%, което заедно с останалите аналитични методи доказва ефективността на техниката приложена върху този материал.

При третиране с плазма на сулфидният слой, формиран върху Ag925, богатите на Ag продукти могат лесно да бъдат редуцирани до чиста метална повърхност – 83%, докато островите, съдържащи Cu – не подлежат на трансформиране или отстраняване– 0.3%.

Базирайки се на гореописаните тестове, може да се заключи, че наличните търговски плазмени източници не са способни да редуцират корозионни продукти, формиранни върху сплави с високо съдържание на Cu. С устройство „PlasmaPen/PVATePla” не се постига редукия, освен това, поради работа с „arc discharge”, се характеризира с отлагане на метални частици на повърхността на обекта (дължаща се на ерозия на централния електрод). Апаратурата „Vito” има същият недопустим недостатък. Тези две горелки са с висока мощност и водят до значително повишаване на повърхностната температура на обекта.

Аналитичните изследвания водят до заключението, че нетермична плазма при атмосферно налягане („Neoplas Kinpen”), използваща газова смес Ar/H₂ (95/5 w%) ефективно и лесно отстранява богатите на сребро сулфидни продукти, но не е в състояние да редуцира медни сулфиди. Същевременно „Kinpen” запазва

амбиентна температура дори и след няколко часа непрестанна работа, което я прави подходяща за третиране и на силно термочувствителни повърхности.

Оценката на третирането в контролирани лабораторни условия, доведе до определянето най-ефективни и същевременно безопасни параметри на работа, с цел извършване на реставрация с плазма на реални обекти. Първоначалните тестове доказаха, че състава на повърхността и вида корозионни продукти имат основополагащо значение за приложимостта на редукиционния режим на действие на предложената техника. Това определи изборът на реални обекти, върху които да се приложи иновативната технология, а именно:

- Дискаус - Ag800;
- Ваза, поднос и чаша – посребрен месинг;

Почистването на реалните артефакти се извърши с търговско устройство „Kinpen” на фирмата „Neoplas”. Образуваният повърхностен слой от сребърен сулфид е подложен на третиране с плазма при следните параметри: газ - Ar/H₂ (95/5 w%), работна дистанция между уреда и повърхността 1-2 mm, сила 8 W, поток на газа 4.5 L/min, време на третиране – 2 min на точка с диаметър 1 cm.

Посребреният поднос е с размери: височина: 22 cm, ширина (от дръжка-до дръжка) 38 cm. Чашата е с височина 9,5 cm и диаметър – 4,3 cm, а вазата – съответно: 18,5 cm на 10 cm.

Обектите са съхранявани без защитно покритие, в рамките на двадесет и пет години в условия на променлива влажност на въздуха, което неминуемо е довело до градивното им потъмняване. Сулфидният филм по повърхността им е равномерен - тъмнокафяв, а оригиналният блясък е заменен с богато нюансиране от жълто-червено-синьо и кафяво оцветяване.

Изследването показва, че потъмнялата сребърна повърхност не може да бъде почистена с разтворител като етанол, нито само с плазма (за разлика от лабораторните проби). Третирането с плазма води до активиране на сулфидния слой, който става матов и се отстранява лесно с памучен тампон - напоен с етанол.

Аналогичен резултат се наблюдава и при трите обекта. Това изследване показва, че действието на плазмата върху сулфиден слой, формиран и непочистван в рамките на двадесет и пет години има по-скоро активиращо действие, трансформирайки сребърните сулфиди (1-2 nm) в лесно разтворим в етанол слой.

Аналогични тестове като при посребрените поднос, ваза и чаша бяха извършени и върху сребърният дискус (Ag800 w%) – съчетавайки предварително активиране на повърхността с плазма и последващо почистване с етанол. Постигнатите резултати са съпоставими с тези, получени при тестовете върху лабораторните проби Ag925. Редуцирането на филма от сребърен сулфид, образуван върху повърхността на този обект е затруднено, поради високото съдържание на мед в сплавта (Ag800). Комбинирането на плазма и разтворител води до почистване на повърхността в определена степен.

Аналитичните изследвания доведоха до заключението, че нетермичната плазма при атмосферно налягане, използваща газова смес Ar/H₂ (95/5 w%), ефективно и лесно отстранява богатите на сребро сулфидни продукти, но не е в състояние да редуцира медни сулфиди.

Реставрацията с нетермична плазма при атмосферно налягане е успешна и е предложена като иновативен безконтактен метод за отстраняване на корозионни продукти, избягвайки употребата на агресивни химични или механични средства. Разбирането на същността на третирането с плазма предотвратява прилагането на погрешни политики и операции в опазването на културното наследство. Проведеният анализ на научните изследвания, технологическите процеси и методи на третиране с плазма, позволяват да се обоснове значението ѝ в съвременната реставрация.

4. Четвърта глава. „Оценка на оксидиращ режим на нетермична плазма при атмосферно налягане. Приложение върху покрития на база изкуствени смоли, нанесени върху метал и темперна живопис”

Глава четвърта е фокусирана върху възможността за използване на технологията с цел отстраняване на стари, деструктурирани и/или нежелани органични покрития от повърхността на художествени произведения. Комбинацията на различни материали - използвани в структурата на всеки артефакт, непредвидимата степен на проникване между отделните слоеве, както и факта, че всеки материал представя различен процес на стареене, превръща повърхностното почистване в една най-важните, но в същото време, и най-сложните, рисковани и трудно контролируеми операции в процеса на консервация.

Докато авторските и консервационни интервенции се финализират с нанасянето на лак, то една от първите операции в реставрационната практика е почистването на стари, деструктурирани покрития. Комбинацията от различни фактори, оказващи върху тях деструктивно влияние (експозиционни условия – влага, замърсявания на въздуха, вандализъм и т.н.), както и на различни материали, изграждащи цялостта на произведението (органични и неорганични), и имащи нееднакво сцепление с лака, често пъти превръща отстраняването му в основен реставраторски проблем, който до момента се разрешава чрез механични и/или химични методи. Целият диапазон от химически способности включва прилагането на силни реактиви - органични разтворители - използвани индивидуално или под формата на смеси, пасти, гелове и компреси. Традиционните способности невинаги гарантират добри резултати и крият редица рискове, както за художествените произведения, така и за реставраторите.

Технологията на плазмено преобразуване в присъствието на кислород (чрез употребата на компресиран въздух или смеси като Ar/O_2) предлага възможност за третиране на повърхности от органичен произход – оксидиращ режим на действие. Приложимостта на нетермична плазма при атмосферно налягане за отстраняване на

покрития на база изкуствени смоли е все още нова област на изследване, което налага нуждата от сравнение между традиционните методи на почистване на подобрите лакове и възможностите предлагани от наличната плазмена апаратура.

Тази част от изследването е съсредоточена върху оценка на възможността за използване на нетермична плазма при атмосферно налягане за отстраняване на лак на база изкуствени смоли от произведения на изкуството. За целта, възможностите за прилагане на плазмената технология са изследвани върху лабораторни проби, представителни за областта на културното наследство, използвайки различни търговски плазмени горелки. Изследването в тази глава е разделено на два етапа, оценявайки приложимостта на техниката при отстраняване на защитни покрития върху метал и темперна живопис. За всяко устройство и проба, най-добрите параметри на лечение се определят в зависимост от: мощност, вид газ, консумация на газ, разстояние между основа и плазма, както и време на експозиция. Анализът на резултатите дава сравнителна характеристика на приложимостта на тези плазми в оксидиращ режим на действие.

Субстратите, избрани за направата на лабораторните проби (50 x 50 x 4 mm) в първия етап, са два вида репрезентативна за произведения на културното наследство медна сплав: бронз (Cu/Sn - 90/10 w%) и месинг (Cu/Zn - 70/30 w%). Изборът на материал, върху който да се нанесе и впоследствие отстрани полимерно покритие се обосновава с факта, че основно такъв вид защита се прилага главно на произведения от метал (бронз, месинг, сребро). От друга страна, върху полирания материал много точно може да се установят, както степента на отстраняемост, така и възможни нежелани резултати, свързани с индукция на температура, оксидация и отлагане на електродни частици.

За да се оцени отстраняването на синтетични органични покрития и евентуалните повреди на по-долулежащите слоеве при третирането с плазма, са селектирани полимерни покрития – „Paraloid B72” и „СНЕМ 2” (5% разтвор в етанол - нанесен с помоща на четка; дебелината на покритието варира от 2 до

4 μm .). Оксидирацият режим на действие на нетермична плазма при атмосферно налягане е оценен, тествайки четири вида търговски плазмени горелки: „Neoplas/Kinpen”; „PlasmaPen/PVA Tepla”, „PlasmaSpot/Vito” и „Plasmablast/Tigres”.

Ефективността на третирането с плазма се оценява чрез наблюдение с **оптичен стерео микроскоп**. Дебелината на покритието се определя чрез направата на шлифове, а **колориметрични изследвания** (системата - CIE L*a*b*), преди и след третиране с плазма, следят за промяна на цвета на метала в случай на оксидация на повърхността. **IR спектроскопията** дава сравнителна съпоставка на степента на почистване на различните устройства, както и след използване на традиционен метод (разтворител).

Покритията, използвани в този етап от изследването се отстраняват лесно с разтворители, но трябва да се отбележи, че повърхността на един реален обект не е толкова гладка и безпроблемна както в случая с лабораторните проби. Има случаи, в които отстраняването с разтворители може да се окаже непосилна задача – като при силно корозирали или порьозни повърхности. Същевременно, почистването на стари и деструктурирани слоеве обикновено изисква употребата на големи количества токсични разтворители. Вероятността от вкарване на органични материали през порите на метала и задействането на химически реакции в структурата на обекта не е за подценяване. Трябва да се отбележи и наличието на оксидация на повърхността след употреба на разтворители, поради бързото им изпарение.

Първите опити са извършени на точка, при различна мощност и струя на газа, но с фиксирани дистанция и време на третиране. Тази стратегия има за цел определяне на зависимостта на лечението от параметрите - време и дистанция. Като следваща стъпка, са извършени тестове на точка, при различна дистанция и време на третиране, но с фиксирана мощност и сила на газа. Температурата на повърхността се измерва по време и след излагане на плазма. Спрямо

изследванията на точка са избрани най-добрите параметри с цел извършване на тестове върху по-голяма повърхност - 2,5 x 2,5 cm.

Изследванията показват, че реакцията на различните проби, защитени с органично синтетично покритие, зависят повече от дебелината на слоя и по-малко от вида на сплавта.

Множеството тестове за отстраняване на акрилно покритие („Paraloid B72” и „СHEM 2”) показват, че „Neoplas Kinpen” трябва да се използва с минимална дистанция между плазмената струя и повърхността на пробата (**1 mm**). Най-ефективна струя се получава при консумация на газ - **4,5 L/min**, а оптимален пламък - при мощността от **8 W**. Втората тествана плазмена горелка – „PlasmaPen/PVATePla” работи при фиксирани мощност и струя на газа. За отстраняване на органични слоеве апаратурата може да се използва с компресиран въздух. Оптималната работна дистанция е **5-7 mm**. Поради високата консумация на газ, тестовете с горелка „Vito” (**80 L/min**) са извършени само при параметри - препоръчани от производителя на апаратурата. Дистанцията между обекта и „Vito” е потвърдена на **5 mm**. Работните газове в оксидиращ режим на работа са: **компресиран въздух (мощност-350 W, T=100 C)** и смес от **Ar/O₂ (98/2%; мощност-150 W, T=100 C)**. Времето на третиране при фиксирано положение на горелката на точка е между **60 sec** и **120 sec**. Тази плазмена апаратура не е способна да отстрани „Paraloid B72” защото първо го размеква, а след това - и изгаря, окислявайки металната повърхност. „Plasmablast/Tigres” отстранява защитното покритие с компресиран въздух (**мощност-250 W, консумация на газ-20 L/min, 1 cm работна дистанция и температура - T=100 C**). Поради генерирането на висока температура в процеса на работа, тази апаратура не е приложима върху чувствителни на топлина повърхности, каквито са повечето произведения на изкуството. „PVATePla/Plasmapen” е много по-мощна апаратура в сравнение с „Kinpen”, но при третиране на чувствителна повърхност, тази характеристика се оказва недостатък. Не само мощността има влияние върху ефективността на

тестваните плазмени устройства. Получените резултати са в следствие на комбинация от работните параметри на използваната апаратура, вида газ и състоянието на третирана повърхност. „Neoplas Kinpen” дава изключително успешни резултати, използвайки Ar/O₂, при сравнително дълго време на третиране, но без риск за производението и без нежелани последици.

Резултатите, обобщени по-горе, дават основание за провеждане на задълбочено изследване на ефективността на оксидиращия режим на действие на плазмата, не само върху компактен метал, но и върху порьозна живописна повърхност. За целта, ефективността на плазмената технология е изследвана върху лабораторни проби, представителни за кавалетната темперна живопис, използвайки търговската плазмена горелка, дала най-добър резултат в оксидиращ режим на действие върху метали – „Neoplas Kinpen”. Приложимостта на иновативната технология е сравненена с тази на традиционни методи – механично и химично третиране на повърхността.

Субстратите, избрани за направата на лабораторните проби (5x5 cm) на втория етап, са яйчна темпера, нанесена върху дървена основа с грунд, репрезентативни за традиционна средновековна темперна живопис. От технологична гледна точка, иконите са едни от най-сложните обекти на кавалетната живопис. Същевременно тяхното почистване е една от най-трудните процедури в консерваторската практика. От друга страна, подходът към всяка една икона изисква задълбочени познания както за периода, в който е направена, за иконографията, оригиналните материали и техника, използвани от автора, традиционните и най-нови техники на реставрация, така и за бъдещата ѝ роля в обществото, имайки предвид дали тя ще е в музейна експозиция, или в интериора на храм. Ето защо, направата на лабораторните темперни проби следва структурата и материалите, характерни за такъв тип произведения.

За да се оцени отстраняването на органични покрития и евентуалните повреди на по-долулежащите живописни слоеве при третирането с плазма, са

селектирани използвани в практиката полимерни покрития – „Pebeo Crystal Varnish” (5 и 10% р-р. в „White Spirit”) и „СHEM 3” (5 и 10% р-р. в етилацетат). Избраните покрития са нанесени еднослойно, с помощта на четка.

Ефективността на третирането с плазма се оценява чрез наблюдение с **оптичен стерео микроскоп**, а **колориметричните изследвания** (системата - CIE $L^*a^*b^*$), преди и след третиране с плазма, следят за промяна на живописния слой в случай на температурно въздействие и/или окисление на пигментите в него. **IR спектроскопията** дава сравнителна съпоставка на степента на почистване на плазма и на традиционен метод (разтворител).

Целта на почистването с плазма е отстраняване на защитния слой без афектиране на оригиналната живописна повърхност. Апаратурата, използвана в тестовете върху лабораторните иконни проби, е „Neoplas Kinpen” (Ar/O₂ (98/2 %)). Най-добрите параметри на третиране са определени в следствие на множество тестове, разгледани в предходната част на изследването. В зависимост от мощност, вид и консумация на използвания газ, разстояние между основа и плазма, както и време на експозиция, се установи, че максимална ефективност с това устройство се постига при следните условия: **1 mm работна дистанция, мощност 8 W и консумация на газ - 4.5 L/min**. Ефективността на плазмата е сравнена с тази на етилацетат, White Spirit (WS), етанол и на смес от изопропанол/етанол /WS – 1:1:1.

Плазмата, генерирана от горелка – „Neoplas Kinpen” (Ar/O₂ (98/2 %)), е способна да отстрани тестваните покрития, но трябва да се отчете изключителната времеемкост на операцията. За почистването на зона с размери 2.5 x2.5 cm е необходимо третиране с продължителност 1 час, независимо от процентното съотношение и на двата лака („СHEM 3” и „Pebeo”).

Наблюденията под микроскоп потвърждават, че и двата метода (плазма и разтворител) отстраняват нанесените покрития, но се отразяват на живописиста по различен начин. Независимо от процентното съдържание, покритията са отстранени с подобрите разтворители, но неполимеризираният свързвател е

твърде чувствителен и част от живописния слой бива премахнат заедно с лака. Плазмата реагира с повърхността по различен начин. Тестваните покрития са органични, следователно са третираны със смес от Ar/O₂. Използваните параметри водят до оксидиране на органичното покритие без наличие на въздействие върху неорганичните пигменти. Визуално живописната повърхност е почистена без нежелани последици. Микроскопското наблюдение на шлифове от темперните проби - преди и след третиране с плазма- потвърждават ефективността на технологията. Осъществено изследване налага заключението, че използването на нетермична плазма при атмосферно налягане за отстраняването на синтетичен лак от лабораторни образци от темперна живопис е значително по-успешно от това с традиционни методи. Контактният ъгъл отчита, че при употреба на традиционен метод по живописната повърхност има остатък от покритието, разнесено с разтворител. Колориметричните изследвания показват, че за разлика от плазмата, разтворителите засягат живописния слой, като отнемат част от него. Анализите с ER-FTIR демонстрират, че от значение е видът на използваното покритие. „СHEM 3” е отстранено напълно с плазма, докато „Pebeo” в степен – сходна с това на разтворител. Въпреки времеемкостта на метода на почистване с плазма, той е по-успешен, т.к. не засяга живописния слой, и отстранява покритието по-равномерно и контролируемо. Същевременно избягва употребата на вредни за здравето и производението разтворители.

Тестовете, проведени за целите на четвърта глава от изследването, доведоха до заключението, че нетермична плазма при атмосферно налягане, оперираща в оксидиращ режим с газова смес ArO₂, лесно отстранява синтетични покрития като „Paraloid B72”, „СHEM 2”, „СHEM 3” и „Pebeo Crystal Varnish”. Същевременно, апаратурата „Neoplas Kinpen” се оказва както ефективна, така и безопасна за употреба върху произведения на изкуството от метал и темпера. В процеса на настоящето изследване е установен цялостен протокол на отстраняване на покрития на база изкуствени смоли от повърхността на метал и темперна живопис чрез

плазма. Следователно, на този етап от изследването, може да се заключи, че методологията на почистване, включваща нетермична плазма при атмосферно налягане е приложима като безвредно и ефективно средство за отстраняване на органични (синтетични) покрития.

5. Пета глава. „Изследване на ефективността на нетермична плазма при атмосферно налягане (Ar/O_2) за отстраняване на маслено-смолен лак от повърхността на икона”

Пета глава разглежда възможността за отстраняване на маслено-смолен лак – процес, съпътстван от множество усложнения, при който традиционните методи имат нужда от иновативен заместител. Поставената задача е провокирана от изключително успешните резултати, отчетени в предходната глава. Положителната оценка на ефективността на плазмата при отстраняване на органични покрития, дава основание за провеждане на тестове в област, в която конвенционалните методи на реставрация водят до спорни резултати. В конкретния случай се цели почистването на „олифа” – маслен лак, типичен за много руски икони. Това е основен реставрационен проблем, който традиционно се разрешава с драстични интервенции включващи употребата на агресивни разтворители и механични средства. Плазмата представя добра алтернатива на много абразивни или химически методи, използвани в някои области на опазването на произведения на изкуството. Третирането на икони с атмосферна плазма е все още нова област на проучване, което налага изследването да се съсредоточи върху анализ и сравнение между традиционни методи за почистване на „олифа” и третиране с плазма.

На основание на разгледаната практика, свързана с изясняването на начините, възможностите и особеностите на отстраняването на олифа, се отчита, че използването на механични средства и органични разтворители за отстраняването на стари, деструктирали маслени и маслено-смолни лакове има дълга история и

остава стандартен похват за почистване повърхността на източноевропейска, средновековна темперна живопис. Реставрация на произведения с маслени и маслено-смолни покрития е изключително сложена и продължителна, свързана е с множество проби, изясняващи избора на метод и комбинация с други методи, разтворители и разредители, с установяване на сцеплението на лака в различни участъци, в зависимост от използваните пигменти и т.н. Процесът на отстраняване е в много голяма степен рисков по отношение на засягането на по-долу лежащите технологични слоеве. Възможни са разтваряне и размиване на живописата и грунда, както и проникване на замърсявания в дълбочина на структурата на художественото произведение. Всички органични разтворители са взривоопасни и леснозапалими и представляват отрови с различна степен на токсичност. Политиката на Европейският съюз в областта на опазването на културното наследство налага токсичността сред основните фактори, определящи финалния избор на разтворители и тяхното процентно съотношение в сместа. Под внимание трябва да се отчита комплексното влияние на множество параметри като: нестабилността на разтворителя, забавянето на процеса на изпаряване и наличието на остатъци от него на повърхността (диметилформамид, White Spirit и др.), цялостното отстраняване на остатъците от разтворител като продукти на осапунване, възможността за смесване на разтворители, принадлежащи към различни групи като алкохоли и алифатни въглеводороди, въздействието на инхибиращия коефициент на даден разтворител при смесването с друг и т.н. Необходимо е едновременното разглеждане на всички тези фактори, като резултатът от третирането с разтворители значително зависи от уменията и опита на реставратора, неговата информираност и възможност да се съобрази с изискванията за безопасност. В този смисъл съвременните тенденции в областта на наука и реставрация са насочени в разработката на иновативни, безконтактни методи и пособия, облекчаващи значително процеса на работа, щадящи околната

среда и здравето на професионалистите, и най-вече незасягащи структурата на художественото произведение.

Иконата, обект на настоящето изследване, представлява широко разпространена композиционна схема, представяща допоясно изображение на един от най-почитаните светци в православие – Св. Николай. Иконата е датирана от късен XVIII в. и е изпълнена, следвайки традиционният метод на яйчена живопис върху дърво. Произведението е с размери 17.8 x 13.5 x 1.3 cm.

По иконата се отчитат значителни загуби на грунд и живописен слой. Част от повърхността (основно в областта на липсите) е покрита с тъмен, неоригинален слой. В участъците с многослойна живопис (лицето и ръцете на светеца) се отчитат кракелюри. Лаковото покритие е силно деструктирало и потъмняло, а пукнатините са запълнени със замърсявания.

Основният консервационен проблем на обекта, в контекста на настоящето изследване, са не надживиписванията, стабилизирането на основата, или загубата на адхезия, а отстраняването на дебелия почернял лак.

Апаратурата, използвана в тестовете върху иконата с изображение на „Св. Николай”, е „Neoplas Kinpen” (Ar/O₂ (98/2 w%)). Най-добрите параметри на третиране са определени в следствие на множество тестове, разгледани в предходните глави на изследването.

Повърхността на иконата е характеризирана преди и след почистващите третираня с UV светлина, оптичен микроскоп, FTIR и колориметър. Направени са шлифове, взимайки проби от вече повредени зони – места с липса на адхезия между грунда, живописния слой и основата. Изследвания потвърждават, че лака върху представената икона принадлежи към т. нар. „олифа”.

Почистването на икони с нетермична плазма при атмосферно налягане е все още нова област на изследване. С цел съпоставка на възможностите на иновативната техника с тези на традиционните методи, почистващите третираня

върху иконата с изображение на „Св. Николай” са разделени на два етапа: традиционно отстраняване и отстраняване с плазма.

От направените проучвания и тестове става ясно, че възможностите за отстраняване на масления лак - в конкретния случай с иконата на „Св. Николай”, са две - или механично изтъняване на лака или комбиниране на механично изтъняване с последващи опити за разтварянето му с увеличаване агресивността (а респективно и токсичността) на разтворителите. В първия случай реставраторът рискува да засегне живописиста механично, а във вторият – към този риск се добавя и липсата на контрол върху разтворителя, действието на размекнатият лак като компрес върху живописния слой и т.н. Тъй като все още няма трети вариант за отстраняване на „олифа”, възможностите на атмосферната плазма бяха приложени в конкретна практическа проблематика, в която „традиционната” реставраторска методология има нужда от допълнение, а и от алтернатива.

Ефективността на плазмата при отстраняването на стари маслено-смолни лакове беше тествана, използвайки плазма с аргон, съдържаща 2% кислород (Ar/O_2 (98/2 %)). Третиранията са извършени при 1 mm работна дистанция и време на действие между 3 и 5 min на точка с диаметър 1 cm. При употребата на нетермична плазма при атмосферно налягане в оксидиращ режим, действието на плазмата се изразява в създаването основно на кислородни йони, озон и свързани радикали. Тези активни частици, генерирани от плазмата водят главно до оксидация на химическите частици на повърхността на обекта с последващо образуване на лесно разтворими или изпарими повърхностни слоеве. За разлика от разтворителите, които проникват до неконтролируема степен в структурата на произведението, действието на плазмата е ограничено до 1-2 nm от повърхността на обекта, а самото третиране протича с температура близка до стайната. Тъй като използваният газ реагира само с органични материали, неорганичните пигменти остават незасегнати от плазмата.

Силно потъмнялата и деструктирала „олифа“ не е отстранима само с разтворители като ацетон, минерален терпентин и етанол. След третиране с плазма повърхността на обекта става матова. Действието на плазмата се изразява в активиране на най-горните слоеве от маслено-смоления лак, след което той е лесно отстраним с минерален терпентин и етанол. Механизмите, чрез които протичат процесите на почистване чрез плазмата са изключително комплексни, поради едновременното взаимодействие на различни елементи. В случай на полимерен материал в контакт с плазма, третирането води до разкъсване на химичните връзки (С-Н, С-С и С-О) и фрагментиране на полимерната верига, до аблация на полимерният повърхностен слой и до създаването на свободни радикали. Разделянето на молекулните вериги улеснява разтворимостта на първоначално неразтворимия полимер в традиционно използваните органични разтворители.

Традиционният химичен и/или механичен метод за отстраняване на стари и деструктирала лакове и органични покрития изискват контакт с повърхността на обекта. Основното предимство на безконтактното третиране с плазма е липсата на всякакви механични или химични модификации на по-долу стоящите живописни слоеве. Важно е да се отбележи, че този метод избягва необходимостта от предварително консолидиране на третираната повърхност, което може да доведе до допълнителни нежелани/отрицателни последици. Това е предимство от съществено значение, тъй като третирането е желателно да се сведе до възможно най-малко операции.

В процеса на третиране се установява, че при силно деструктирала и остарели полимерни покрития, е необходимо съчетаване на действието на плазмата с традиционни методи. Комбинираното третиране значително намалява прилагането на разтворители по отношение на количество и токсичност. Плазмата показва потенциал със синергитичен ефект, правейки комбинираното третиране по-ефикасно и безопасно от използваните до момента методи. Придобитият опит позволява заключението, че плазма почистването няма негативен ефект върху

оригиналните живописни слоеве и степента на почистване е повече от задоволителна. Следователно, използването на плазма в оксидиращ режим на действие е предложено при отстраняване на маслени и маслено-смолни лакове като алтернативно или допълващо третиране към съществуващите техники. Методът представлява изключителна възможност, особено в случаи, в които защитената с органичен материал повърхност не може да бъде приемливо или безопасно почистена от съществуващите конвенционални техники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сериозните ограничения, които демонстрират традиционните методи на консервация и реставрация стимулират разработването на иновативни подходи в областта на опазването на културното наследство. От 80^{те} години на XX в. започват активни проучвания и модификации на апаратура генерираща плазма с цел приложение в реставрацията на художествени произведения. Третирането с плазма е високо-технологична дисциплина, щадяща околната среда, икономична, лесна за създаване и употреба. Генерирана от необходимостта за достъп до пространствен параметър в обработката на материите, недостижим чрез конвенционалните химични или механични способности на реставрация, плазмата с ниско налягане намира голяма приложимост като недеструктивен метод за лечение на различни материали, като редуциране на корозионни продукти, отстраняване на органични слоеве и защитни покрития и др. Взаимодействието на реактивните частици (йони, радикали, възбудени частици) и облъчването на материала, изложен на действие на плазма, може значително да промени свойствата му. Широката гама от процеси като: активиране, отлагане/нанасяне/депозирание, омреждане и присаждане се използва, поради въвеждането на различни функционални групи и модификацията на повърхностната енергия на третирания обект. Чрез обработка с плазма

хидрофобността, адхезията, реактивността към други субстанции, и множество важни свойства могат да бъдат значително повишени. От друга страна, направените в настоящето изследване тестове показват, че химическото действие на плазмата се ограничава до повърхностните слоеве на производението.

Третирането с плазма има няколко предимства пред конвенционалните процеси, използвани в реставрацията/консервацията на произведенията на изкуството:

- сух процес, отговарящ на новите екологични изисквания;
- плазмената струя се генерира под атмосферно налягане и не променя температурата на субстрата;
- неинвазивен процес, осигуряващ целостта на оригиналната повърхност;

Тези спецификации позволяват употребата на плазма върху термочувствителни материали и отварят нов, и обширен спектър от възможни приложения. Усвояването на пълния потенциал на технологията може да доведе до значително ограничаване на използваните топлинни, токсични, агресивни и вредни за производението, реставратора и околната среда традиционни методи.

Положителна характеристика на плазмата е нейното безконтактно действие. Постигането на успешни реставрационни/консервационни резултати, без да се засяга повърхността на обекта е от съществено значение, особено при силно деструктурирани, чувствителни на топлина, допир и течности материали.

Друга особеност, която е важна за опазването на произведения на културното наследство, е възможността за прилагане на технологията с изключителна прецизност и контрол на действието върху областта, която се подлага на третиране. Това е възможно поради редуцирания диаметър на плазмената струя и фактът, че тя взаимодейства само с повърхностните слоеве - в рамките на 1-2 nm. Тази характеристика отличава плазмата както от механическите третирания, при които допира с чувствителната повърхност крие риск от загуба на оригинален материал, така и от традиционните химически способности, водещи до

пенетрация в дълбочина, задействане на нежелани реакции в структурата на производението и т.н.

В съответствие с поставената в дисертационния труд цел, са решени набелязаните задачи. Проучи се и се анализира съществуващата и достъпна литература, като се разгледа технико-технологичното развитие и степента на приложение на иновативните технологии и проведените до момента опити за приложение на плазмената технология. За целите на изследването се класифицираха видовете плазмени устройства и се изясни техният принцип на действие и степен на приложимост в реставрацията. Това доведе до избора на четири вида търговски плазмени горелки: „**Neoplas/Kinpen**”; „**PlasmaPen/PVA Tepla**”, „**PlasmaSpot/Vito**” и „**Plasmablast/Tigres**”, които бяха тествани върху лабораторни проби, репрезентативни за конкретни проблеми при опазването на културното наследство. Третирането на тестовите образци с различните устройства, налични в настоящия момент на пазара, показва както предимствата, така и недостатъците на плазмената апаратура.

В рамките на изследването се осъществи изучаване, обобщаване, систематизиране, теоретическо и практическо осмисляне на процеса на оксидиращ и редукиращ режим на действие върху лабораторни проби и реални образци.

Температурата, индуцирана от действието на плазмата може да се контролира чрез подбиране на правилните работни параметри (мощност, газ, дистанция и т.н.), но това е възможно само при добро познаване на възможностите на тази иновативна технология, както и на конкретните устройства. Увеличаването на температурата на повърхността на обекта при третиране с плазма е в пряка зависимост от мощността на апаратурата и от използваната газова смес. Действието на „**Neoplas/Kinpen**” в комбинация с Ar/O_2 ; Ar/H_2 или компресиран въздух не променя температурата на третираната област, независимо от вида на материала, докато мощните „**PlasmaPen/PVA Tepla**”, „**PlasmaSpot/Vito**” и „**Plasmablast/Tigres**” с

компресиран въздух, N_2/H_2 и He/H_2 генерират температура надвишаваща 100 С в рамките на няколко секунди.

Оценявайки ефективността на плазмата, трябва да се отбележи и влиянието на вида на материала - неговата степен на деструкция, полимеризация, хомогенност, сцепление между слоевете, дебелина и т.н. Зависимостта на плазмата от вида на материала се наблюдава в оксидиращ режим на действие. Отстраняването на защитни покрития от лабораторните проби се осъществява безпроблемно само чрез плазма („Neoplas/Kinpen” - Ar/O_2), докато при реалния обект в следствие на пълната полимеризация на покритието – протекла в рамките на няколко века (маслено-смолно покритие от XVIII в.), плазмата има по-скоро активизиращо действие и се налага комбиниране с разтворител (етанол).

Аналогичен резултат се наблюдава и при тестването на плазмата в редуционен режим на действие. Слойт от сребърен сулфид, генериран в контролирани лабораторни условия върху проби от чисто сребро $Ag999$, се отстранява изцяло чрез плазма („Neoplas/Kinpen” - Ar/H_2), докато в случая на реалните образци отново се налага последващо титриране с етанол. При употребата на апаратурата в редуционен режим, за отстраняване на корозионни продукти, значение оказва и вида на сплавта. В конкретния случай се демонстрира, че увеличаването на количеството на мед в сребърната сплав (w%) води до намаляване на ефективността на плазмата, а при изцяло от мед и медни сплави действието ѝ е неефективно.

Съчетаването на действието на плазмата с традиционни методи (механични и/или химични), показва потенциал със синергитичен ефект, правейки комбинираното третиране по-ефикасно от самостоятелната употреба на способите.

Оксидиращите или редуционни свойства на плазмата зависят от вида на използвания газ (съответно кислород или водород), а интензитетът на плазмения ефект се определят от газовата смес. Конкретен пример в изследването е случая с отстраняването на органичното покритие (оксидиращ

режим на действие), където се наблюдава, следната зависимост: резултатите постигнати при употребата на смес от Ar/O_2 са значително по-добри от тези с компресиран въздух.

Основен недостатък, наблюдаван при съществуващите търговски модели плазма, с изключение на „Neoplas/Kinpen”, е отлагането на метални частици от горелката, при употребата ѝ в оксидиращ режим на действие. Това се случва, когато плазмата се генерира в устройство – „arc discharge” с централен електрод. Депозирането на метални частици върху повърхността на оригинално произведение на изкуството е недопустимо, поради което от изследваните видове търговски плазмени устройства само „Neoplas/Kinpen” може да се използва „in situ”.

Новата реставрационна технология е оценена като средство за усъвършенстване на общата технологична и реставрационна култура. Третирането с плазма в контролирани лабораторни условия, променяйки различните работни параметри на използваната апаратура, доведе до определянето на етичен и безопасен режим на приложение на потенциала на плазмата и върху реални обекти. Разбирането на същността на третирането с плазма предотвратява прилагането на погрешни политики и операции в опазването на културното наследство. Проведеният анализ на научните изследвания, технологическите процеси и методи на третиране с плазма, позволяват да се обоснове значението ѝ в съвременната реставрация.

Отчетените в дисертационния труд предимства на нетермичната плазма при атмосферно налягане, както и доказаната в исторически план способност да депозира покрития, да увеличава адхезията същевременно, осъществявайки и биологична дезактивация я превръща в апаратура с изключително широк спектър на приложения. Потенциалът ѝ е приложим в съществена степен и върху произведенията на монументалното изкуство. Плазмената технология успешно може да се използва, както в реставрацията

на стенописи с историческо-художествена стойност, така и в създаването и защитата на съвременни монументални произведения.

Получената информация ще послужи и като основа за допълнително проучване и оценка на ефективността на атмосферно налягане плазма в областта на стенописната практика.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложението има за цел разглеждането и изясняването на технико-технологичните параметри на използваната в рамките на дисертационния труд аналитична и плазмена апаратура. Отбелязани са изследователските лаборатории и екипи, съдействали в анализирането на резултатите получени при тестването на нетермична плазма при атмосферно налягане върху лабораторни проби и реални обекти. Приложен е и списък на използваните в изследването съкращения.

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ

1. Дисертационният труд извежда за първи път в самостоятелна научна тема проблема за приложението на нетермична плазма при атмосферно налягане в областта на реставрацията.
2. За първи път в България се осъществява комплексно технико-технологично проучване и класификация на видовете плазмени устройства с цел изясняване на техният принцип на действие и степен на приложимост в реставрацията.
3. За първи път в България е изучен, систематизиран, теоретически и практически осмислен процеса на редукиционен режим на действие на нетермична плазма при атмосферно налягане върху лабораторни проби и реални образци.
4. За първи път в България е изучен, систематизиран, теоретически и практически осмислен процеса на оксидиращ режим на действие на нетермична плазма при атмосферно налягане върху лабораторни проби и реални образци.
5. В настоящето изследване, за първи път в България, е установен цялостен протокол за отстраняване на корозионни продукти от сребро и сребърно-медна сплав с плазма;
6. За първи път е установен цялостен протокол за отстраняване на маслено-смолен лак от повърхността на икона чрез плазма.
7. За първи път в България е установен цялостен протокол за отстраняване на синтетични лакове от повърхността на метал и темперна живопис с плазма.
8. Приносен акцент в дисертационния труд представлява оценката на ефективността на нетермична плазма при атмосферно налягане в почистването на маслено-смолен лак от повърхността на руска икона „Св. Никола” от XVIII в. Подобно приложение се изследва за първи път както на национално, така и на световено ниво.

9. За първи път в България е анализирана и систематизирана литературата, свързана със същността, устройството и физико-химичното действие на плазмата, с проблемите на опазването на културното наследство и реставрацията на произведения и са обобщени съществуващите и проведени до момента опити за приложение на плазмената технология.

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

За целите на дисертационния труд е използвана библиография, която съдържа книги, статии и публикации на български, руски, италиански и английски език, както и официални виртуални източници.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

- Каменаров, З., *Оценка на действието на Атмосферно налягане нетермична плазма при редуцирането на сулфидни корозионни продукти от сребро и сребърни сплави* – сборник „Форум Реставрация 2014”, АРБ, 2014, С., (под печат)
- Каменаров, З., *Прилагането на нанотехнологиите при реставрацията на иконата* - Християнство и Култура, 2015, С., (под печат);
- Z. Kamenarov et al; *Cleaning of varnish on 18th century Russian icon Saint Nicolas by means of Atmospheric pressure plasma. 6th International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin. Session B: Diagnostics, Restoration and Conservation, (Vol. 2), 2014. pp.427-435. VALMAR-Roma. ISBN 978-88-97987-04-8*