

# **Laserreinigung von Kunst- und Kulturgut am Beispiel organischer Materialien**

**Jörg Krüger**

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin



- **Vorstellung BAM**
- Warum Laser?
- Laserreinigung, Schwerpunkt organische Materialien
- Zusammenfassung

# Vorstellung BAM

## Leitlinie und Aktivitäten

### Leitlinie

- **Sicherheit in Technik und Chemie**

### Aktivitäten

- **Forschung und Entwicklung**
- **Prüfung, Analyse, Zulassung**
- **Beratung und Information**

# Vorstellung BAM

## Zahlen und Daten



### Organisation

Direktorium  
 11 Abteilungen untergliedert in  
 53 Fachbereiche und  
 11 Referate



### Mitarbeiter

1658 gesamt, davon  
 1057 unbefristet beschäftigt und  
 67 Auszubildende



### Etat

135,5 Mio. Euro (Grundfinanzierung durch den Bund)  
 20,0 Mio. Euro (Drittmittel)  
 8,7 Mio. Euro (an den Bund abgeführte Gebühreneinnahmen)



### Ergebnisse

911 Publikationen  
 1441 Vorträge und Kurse  
 ca. 6000 Prüfzeugnisse, Zulassungen und Gutachten



### Beratung und Mitarbeit

1370 nationale und internationale Gremien  
 221 Gesetze/Verordnungen  
 570 Normen und technische Regeln (z. B. ISO, CEN, DIN)  
 150 Lehraufträge und Professuren

# Vorstellung BAM

---

- 1 Analytische Chemie; Referenzmaterialien
- 2 Chemische Sicherheitstechnik
- 3 Gefahrgutumschließungen
- 4 Material und Umwelt
- 5 Werkstofftechnik
- 6 **Materialschutz und Oberflächentechnik**
  - **Fachbereich 6.4 Technologien mit Nanowerkstoffen**
    - **Kompetenzbereich Kurzpulslasertechnologien**
    - **Kompetenzbereich Chemische Sensorik; Impedanzmesstechnik; Sol-Gel-Verfahren**
- 7 Bauwerkssicherheit
- 8 Zerstörungsfreie Prüfung
- 9 Komponentensicherheit
- S Akkreditierung, Qualität im Prüfwesen

## Vorstellung BAM



# BAM

### Fachbereich 6.4

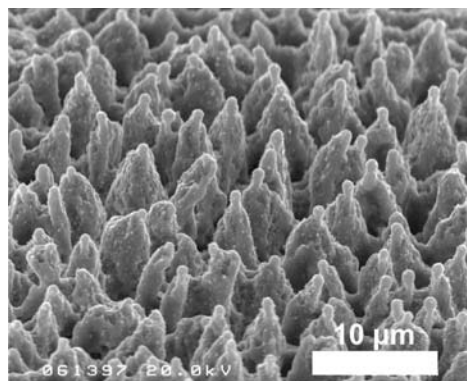
### - Kurzpulslasertechnologien -

#### Laser- Sicherheit



Laserbelastungstest (EN 207)  
Induzierte Transmission  
Zerstörschwellen (ISO 11254)  
Laserschutzmaterialien  
Optische Komponenten

#### Laser-Mikro-/ Nano-Bearbeitung



Mikro- & Nanostrukturierung  
von Oberflächen

#### Laser- Reinigung



Kulturguterhaltung  
Organische Materialien

## Femto- und Nanosekundenlaser

- Vorstellung BAM
- **Warum Laser?**
- Laserreinigung, Schwerpunkt organische Materialien
- Zusammenfassung

## Warum Laser?

# Laseranwendungen

- **Fügen (Schweißen)**
- **Trennen (Schneiden)**
- **Oberflächenbearbeitung (Härten)**
- **Mikrobearbeitung (Strukturieren)**
- **Markieren (Beschriften)**
- **Reinigung**

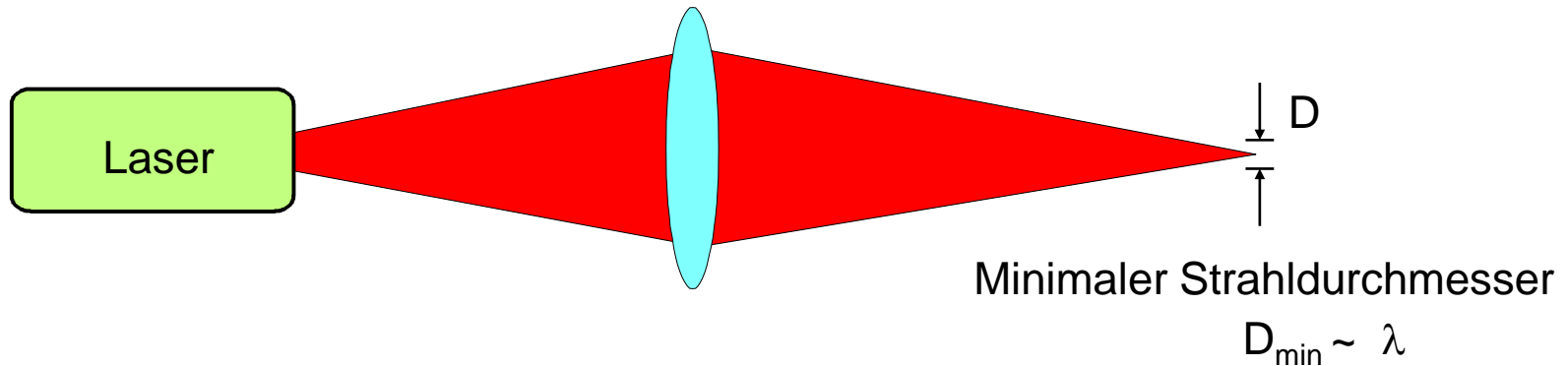


Schweißen, 20-kW-Faserlaser,  
BAM Fachbereich 9.3 Schweiß-  
technische Fertigungsverfahren

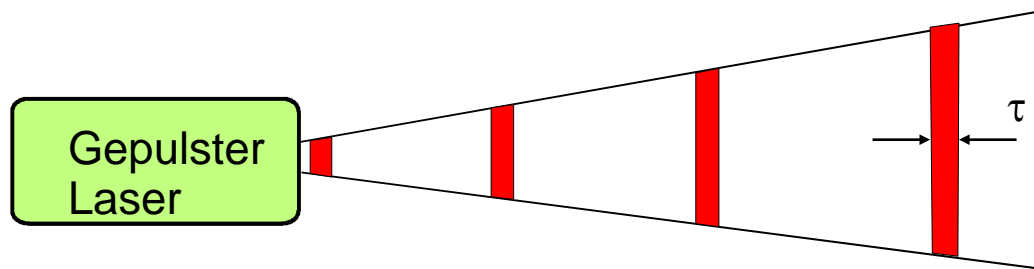


# Warum Laser?

## Pulslaser: räumliche & zeitliche Fokussierung



Räumliche Fokussierung



Zeitliche Fokussierung

Minimale Pulsdauer

$$\tau_{\min} \sim \lambda/c$$

$$\tau_{\min} \sim 3 \text{ fs (@800nm)}$$

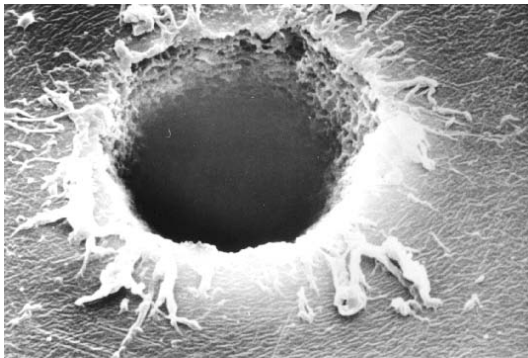
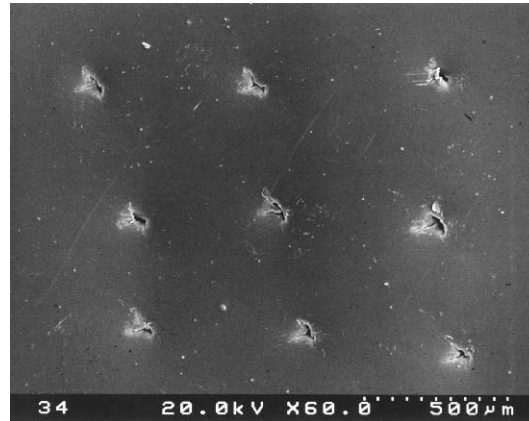
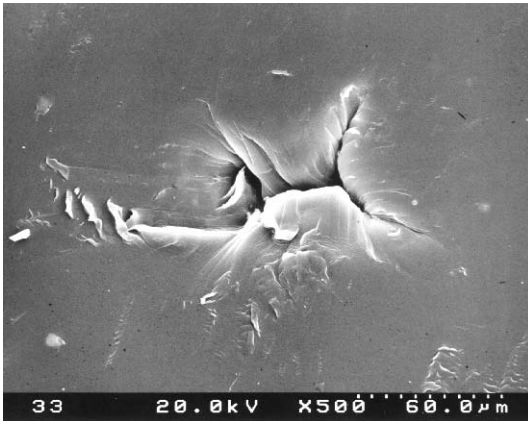
$\lambda$ : (Mitten)Wellenlänge  
 $c$ : Lichtgeschwindigkeit

## Warum Laser?

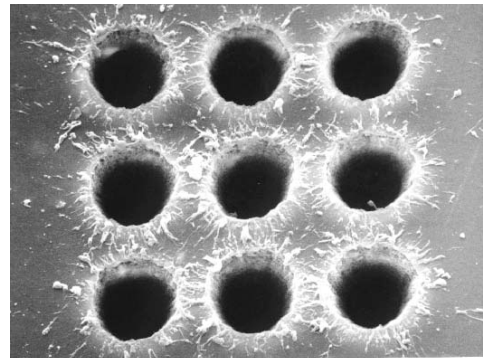
# (Ultra-)kurze Laserpulse: hohe Präzision

Perforation 30  $\mu\text{m}$  dicke Polyethylenmembran (Glukosesensor)

Mechanisch mit Nadel



10  $\mu\text{m}$



30  $\mu\text{m}$

Laser

620 nm, 300 fs

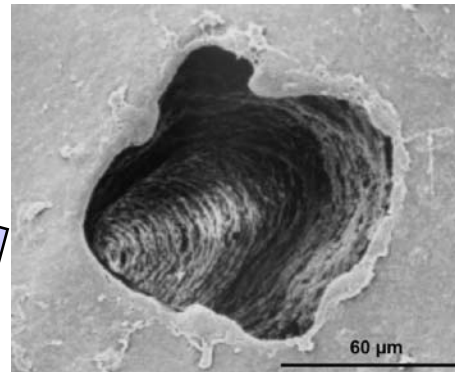
1,0  $\text{Jcm}^{-2}$ , 100-on-1

von Woedtke et al., Sensors and Actuators B **42** (1997) 151

## Warum Laser?

# (Ultra-)kurze Laserpulse: hohe Präzision

## Materialabtrag von menschlichem Gewebe

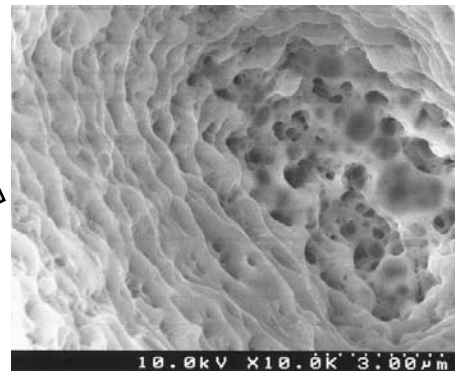


Menschliche **Cornea**

615 nm, 300 fs

3,7 Jcm<sup>-2</sup>, 4000-on-1

Kautek et al.,  
Appl. Phys. A **58** (1994) 513



Menschlicher **Zahn**

615 nm, 300 fs

2,0 Jcm<sup>-2</sup>, 100-on-1

Krüger et al.,  
Appl. Phys. A **69** (1999) S403

- Vorstellung BAM
- Warum Laser?
- **Laserreinigung, Schwerpunkt organische Materialien**
- Zusammenfassung



Wien, Naturhistorisches Museum  
Fassade Reinigung der Allegorie  
von Afrika Kalkstein aus Kroatien

Nd YAG Laser 1064 nm  
Ca. 750 mJ 6Hz



# Laserreinigung, Historie

## Laser-Reinigung von Steinobjekten

L. Lazzarin, L. Marchesi, J.F. Asmus, *Lasers for Cleaning of Statuary - Initial Results and Potentialities*, Journal of Vacuum Science & Technology 10 (1973) 1039-1043

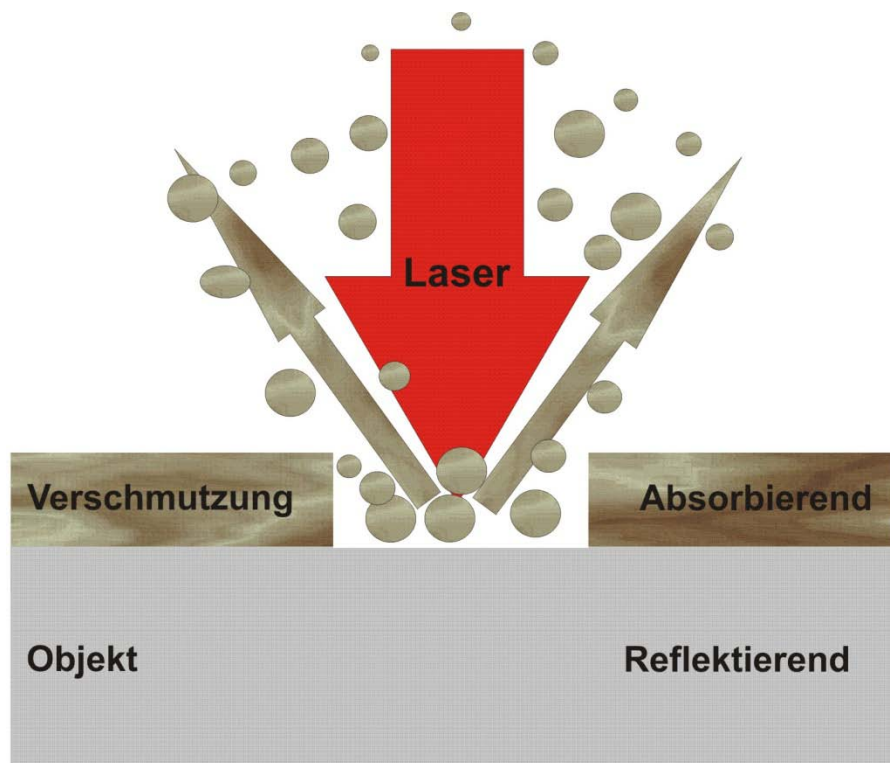
## Erste BAM-Veröffentlichungen (Pergament und Papier)

W. Kautek, S. Pentzien, J. Krüger, E. König, *Laser Cleaning of Ancient Parchments*, Restauratorenblätter, Sonderband "Lasers in the Conservation of Artworks I" (LACONA I), Mayer & Comp., Wien, **1997**, Seiten 69-78

P. Rudolph, S. Pentzien, J. Krüger, W. Kautek, E. König, *Laserreinigung von Pergament und Papier*, Restauro 6 (1998) 396-402

W. Kautek, S. Pentzien, P. Rudolph, J. Krüger, E. König, *Laser Interaction with Coated Collagen and Cellulose Fibre Composites: Fundamentals of Laser Cleaning of Ancient Parchment Manuscripts and Paper*, Applied Surface Science 127-129 (1998) 746-754

# Laserreinigung, Prinzip



**Laserstrahl als berührungs-  
loser Radiergummi**



Energieeintrag in Kontamination

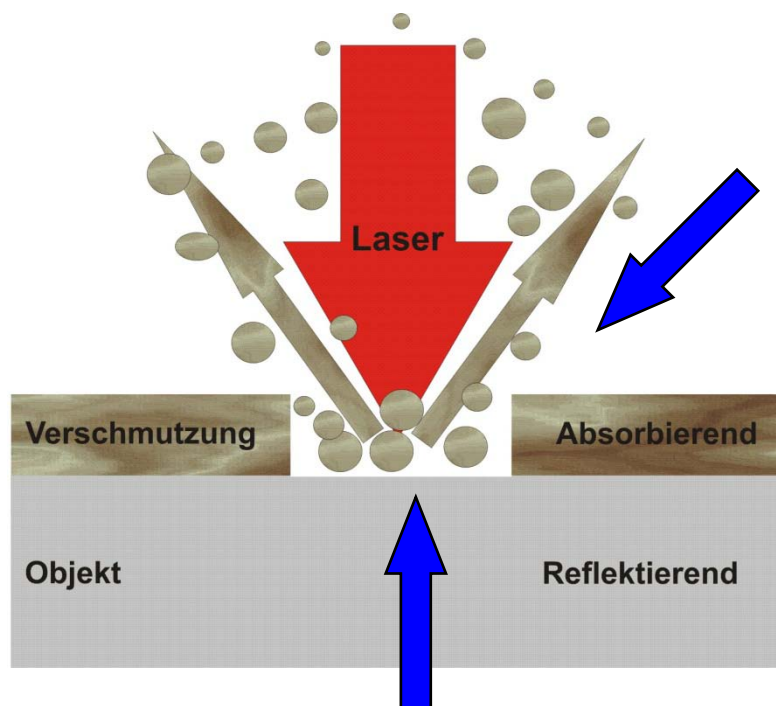


Abtrag der Verunreinigung  
(Verdampfen, Abheben,...)

Verfahren funktioniert, wenn **optische Eigenschaften der Kontamination verschieden von denen des Objektes** sind (z.B. Ruß auf Papier)

**Ideal: „Natürlicher“ Reinigungsstopp am Objekt**

# Laserreinigung, Prinzip



## Pulsdauer

bestimmt wärmebeeinflusste Zone und evtl. die Absorption

## Wellenlänge

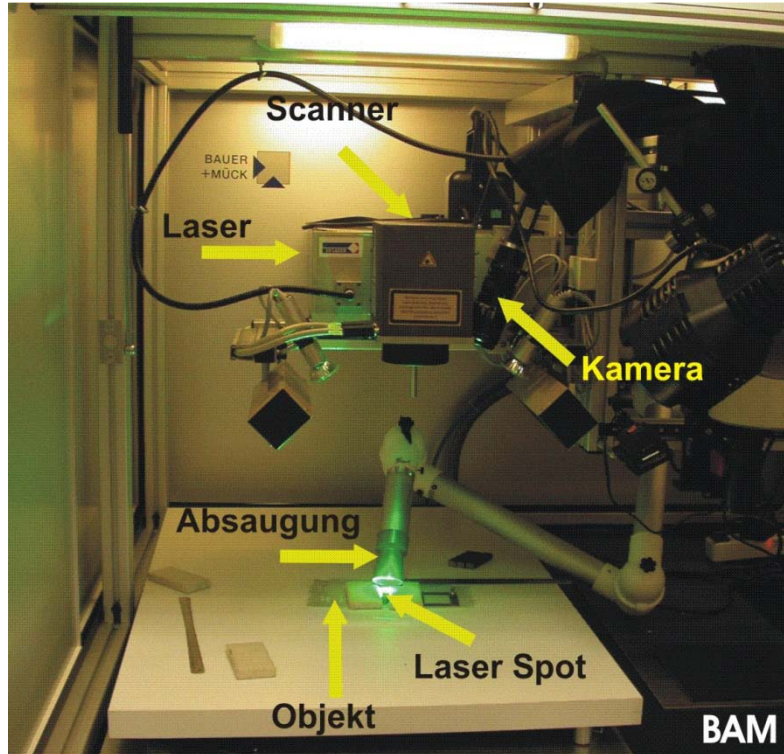
bestimmt Absorption

## Fokussierung

bestimmt Größe des Bearbeitungsbereiches



# Laserreinigung, Experimentelles



## Laser

- Wellenlängen: 1064 nm, 532 nm
- Pulsdauer: 8 ns
- Repetitionsrate: 500 Hz
- Pulsenergien: 5 mJ (1064 nm)  
2.5 mJ (532 nm)
- System computergesteuert
- Absaugung
- Laser-Klasse 1 (ungefährlich)

# Laserreinigung, Experimentelles

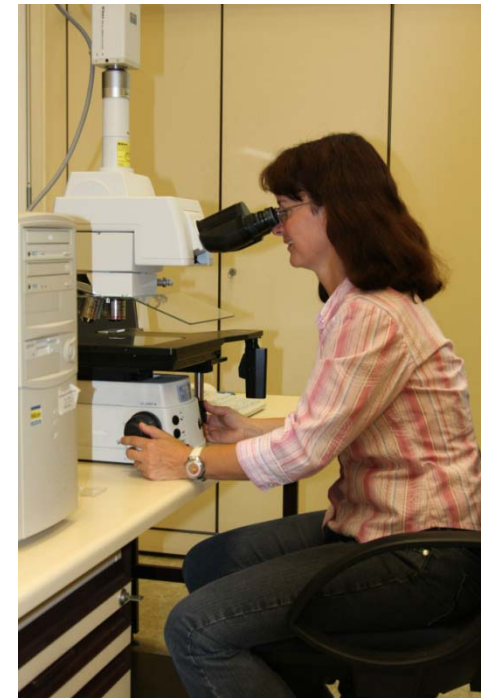
Erfurt, 14.7.2014



# Laserreinigung, Experimentelles

## Analyse des Laser-Reinigungsergebnisses

- Lichtmikroskopie
- MUSIS: Helligkeit, Farbänderungen (Vergilbung)  
= Multi Spectral Imaging System
- Rasterelektronenmikroskopie  
(an Modellproben)



# Laserreinigung

## Fallstudien

- **Oberflächliche Verschmutzungen („Kruste“)** X
- **Entfernung von nachträglichen und unerwünschten Modifikationen des Objektes (Stempel, Beschriftung)** X
- **Verschmutzung an Rissen und Knicken**
- **Leimflecken**
- **Pilzbefall**

## Laserreinigung Papier

### Papierdokument Hadernpapier



350 mJ/cm<sup>2</sup>, 532 nm,  
8 ns, 2 Pulse pro Stelle

S. Pentzien, A. Conradi, R. Koter, J. Krüger, *Cleaning of soiled paper model samples using short and ultrashort laser pulses*, In: P. Engel, J. Schirò, R. Larsen, E. Moussakova, I. Kecskeméti (Eds.), *Proceedings New Approaches to Book and Paper Conservation – Restoration*, Verlag Berger Horn/Wien (2011) 519

## Laserreinigung Postkarte



**Postkarte „Moorlake“**  
Anfang 20. Jahrhundert  
Druck: Chromolithographie

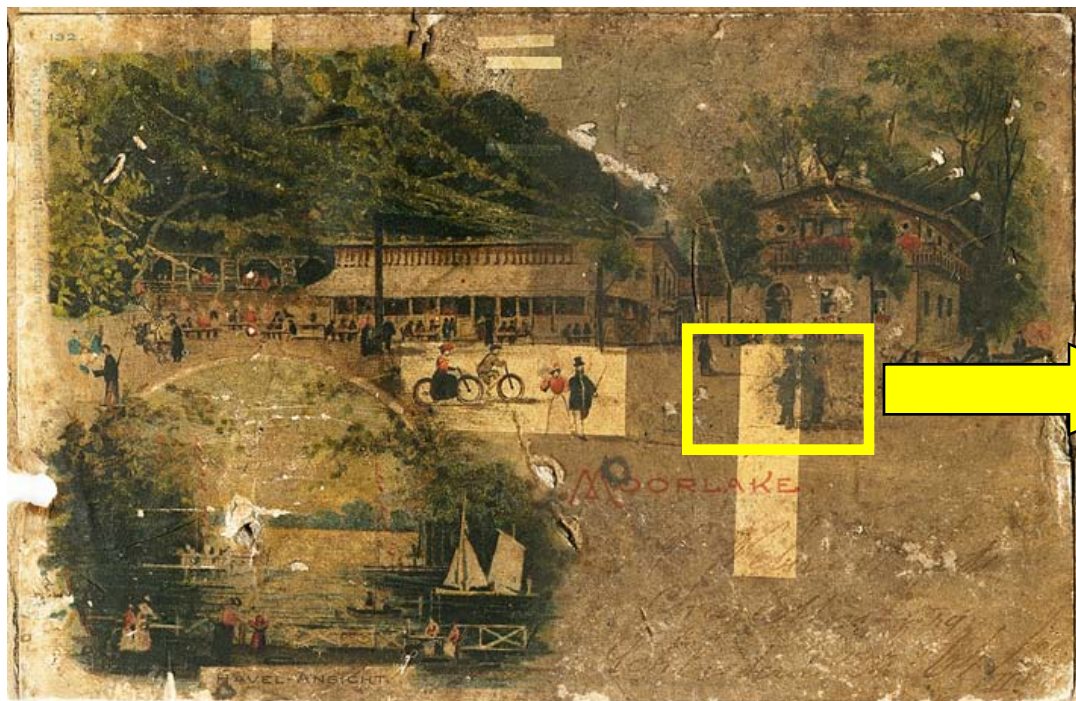
Vorreinigung:

konventionell, trocken  
Pinsel, Radierpulver

Laserreinigung:

53 mJ/cm<sup>2</sup>, 532 nm, 8 ns  
25 Pulse pro Stelle

# Laserreinigung Postkarte



Originalzustand



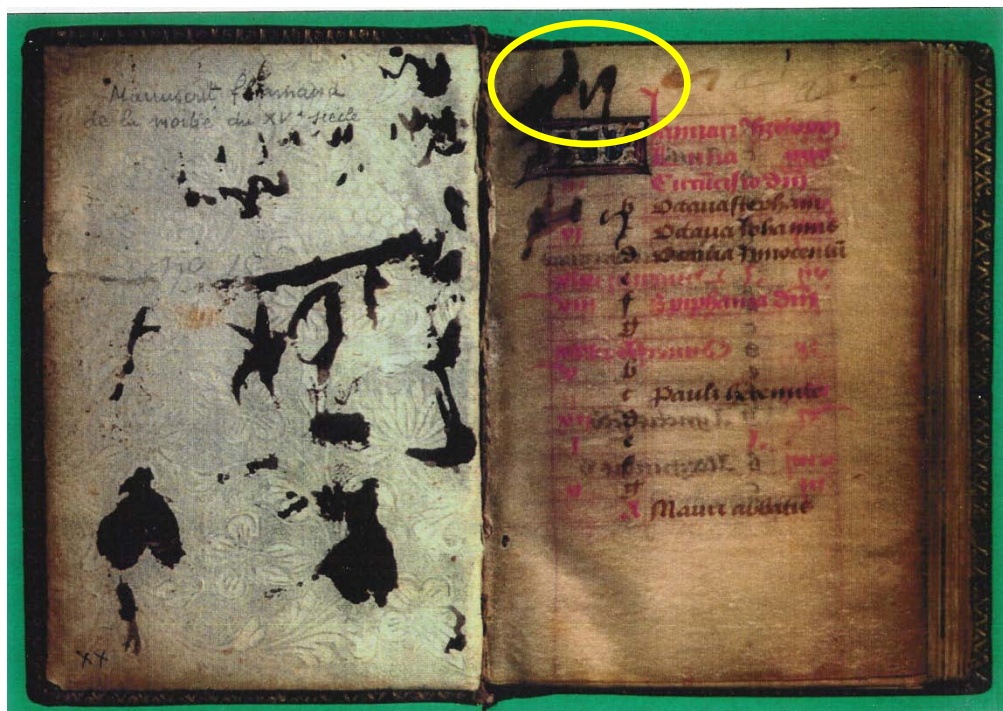
Nach Laserreinigung

Teilweise Laserreinigung einer Postkarte („Moorlake“)

Mäder et al., Springer Proceedings in Physics **116** (2007) 281

# Laserreinigung Pergament

## Stundenbuch, Brügge, ca. 1480



110 mm × 80 mm × 30 mm

Laserreinigung: 1.3 J/cm<sup>2</sup>, 308 nm, 17 ns  
Fokus 0.17 mm × 5.5 mm, Vorschub 0.05 mm/s  
Rep.-rate 1-2 Hz, 2 Durchläufe



Problem: Rußtinten-“M“



Rudolph et al., Restauro 6 (1998) 396



# Can Modern Technologies Defeat Nazi Censorship?

# Laserreinigung Postkarte

Simone Pentzien<sup>1</sup>, Ira Rabin<sup>1</sup>, Oliver Hahn<sup>1</sup>, Jörg Krüger<sup>1</sup>, Florian Kleber<sup>2</sup>, Fabian Hollaus<sup>2</sup>, Markus Diem<sup>2</sup>, and Robert Sablatnig<sup>2</sup>

<sup>1</sup> BAM Federal Institute for Materials Research and Testing  
joerg.krueger@bam.de

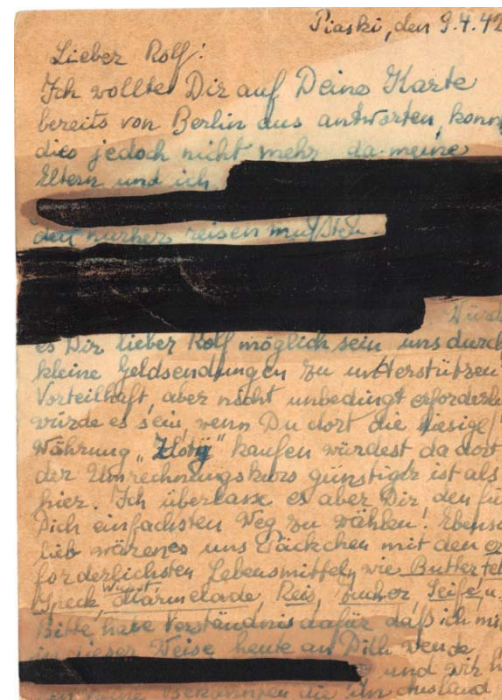
<sup>2</sup> Computer Vision Lab, Vienna University of Technology  
sab@caa.tuwien.ac.at

**Abstract.** Censorship of parts of written text was and is a common practice in totalitarian regimes. It is used to destroy information not approved by the political power. Recovering the censored text is of interest for historical studies of the text. This paper raises the question, whether a censored postcard from 1942 can be made legible by applying multispectral imaging in combination with laser cleaning. In the fields of art conservation (e.g. color measurements), investigation (e.g. analysis of underdrawings in paintings), and historical document analysis, multispectral imaging techniques have been applied successfully to give visibility to information hidden to the human eye.

The basic principle of laser cleaning is to transfer laser pulse energy to a contamination layer by an absorption process that leads to heating and evaporation of the layer. Partial laser cleaning of postcards is possible; dirt on the surface can be removed and the obscured pictures and writings made visible again. We applied both techniques to the postcard. The text could not be restored since the original ink seems to have suffered severe chemical damage.

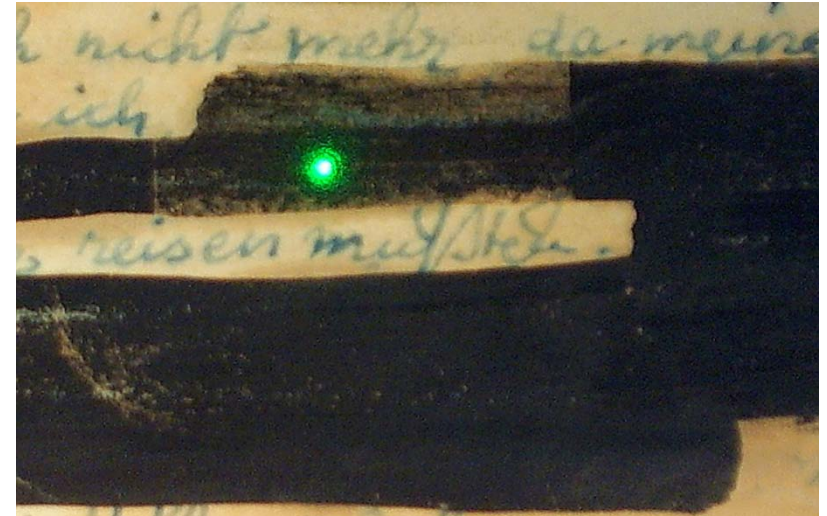
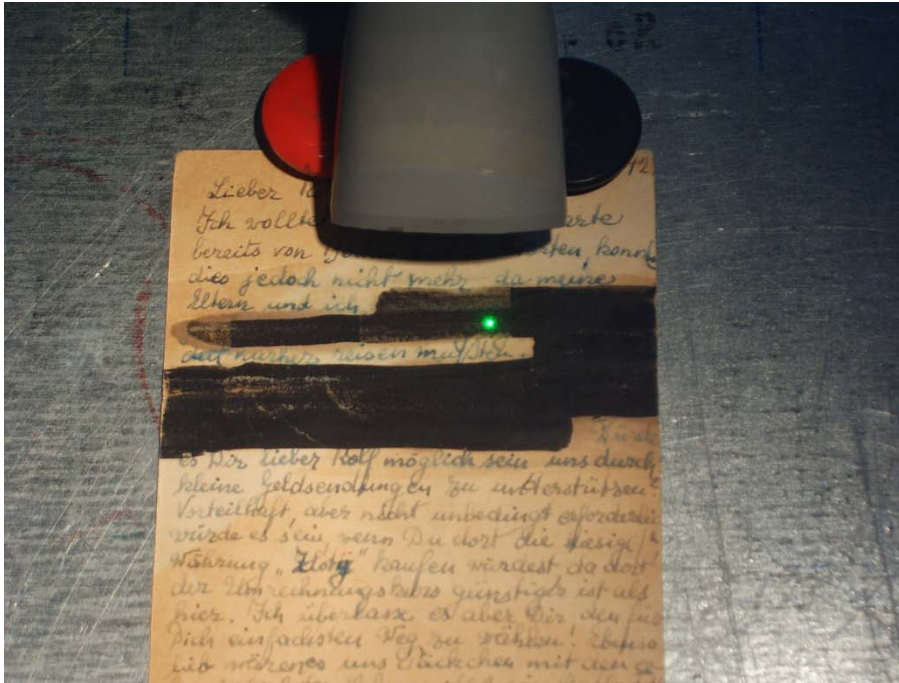
## 1 Introduction

This work presents efforts taken to recover blackened text passages on a postcard sent from the ghetto Piaski in the German-occupied zone of Poland during the WWII and thus subjected to German military censorship. The author of the postcard, Egon Heysemann, was born on November 25, 1925 in Flatow, a small town in West Prussia. Soon after the Nazi rise to power, the life of Jews in this province became unbearable and many moved to Berlin. In Berlin, Egon Heysemann was placed in the Berliner Auerbach orphanage, which opened its doors to the refugees. There he became a close friend of Rolf Rotschild, the addressee. In 1939 Rolf Rotschild succeeded in escaping Germany with a children transport to Sweden, whereas Egon Heysemann was deported to the East on March 28, 1942. On April 1 he arrived in the ghetto Piaski, Poland. On April 9, he sent a postcard to his friend in Sweden, in which he reported on the deportation and asked for help. The censor made unreadable the details of the



# Laserreinigung Postkarte

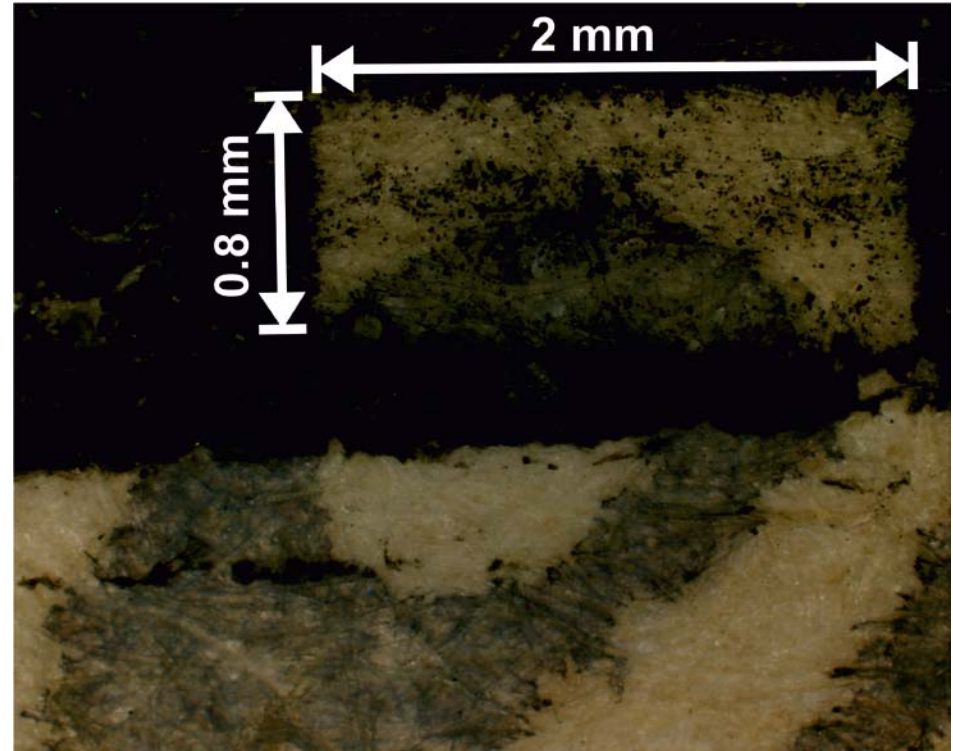
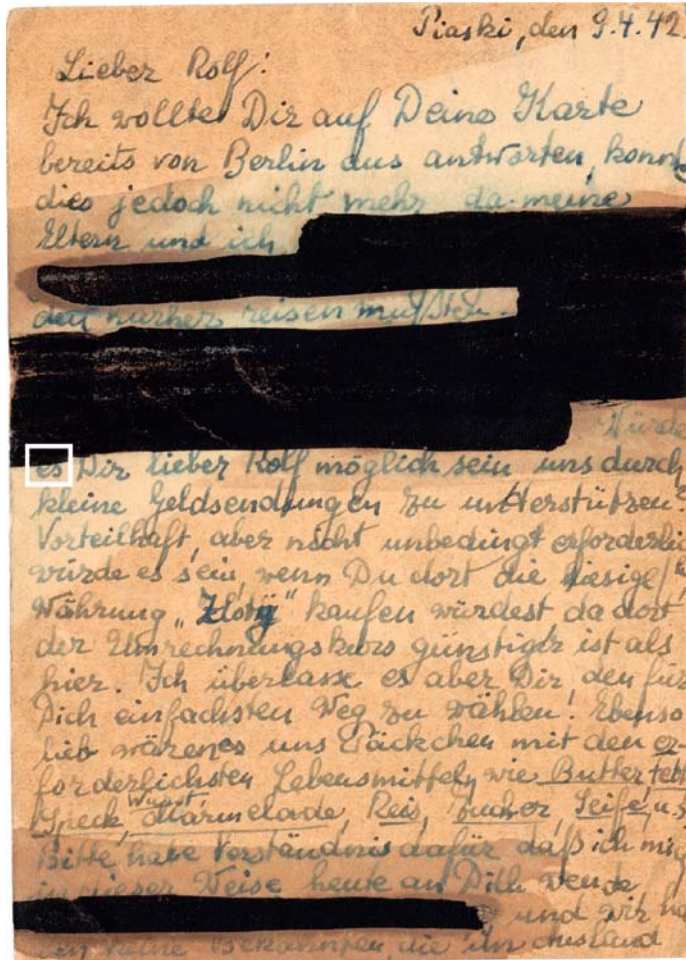
## Untersuchungen zur Wiederherstellung der Lesbarkeit



Laserspot auf zensierten Stellen

# Laserreinigung Postkarte

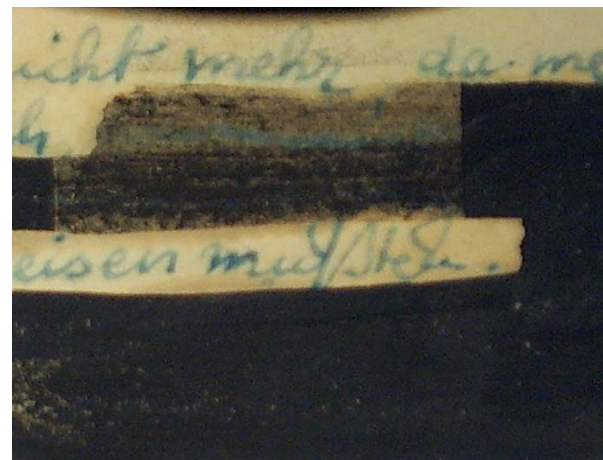
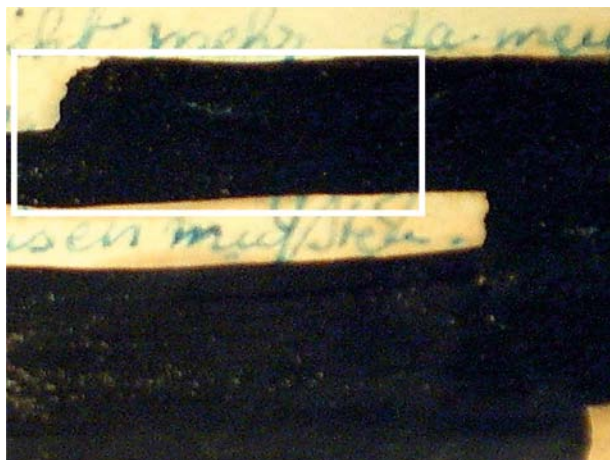
## Untersuchungen zur Wiederherstellung der Lesbarkeit



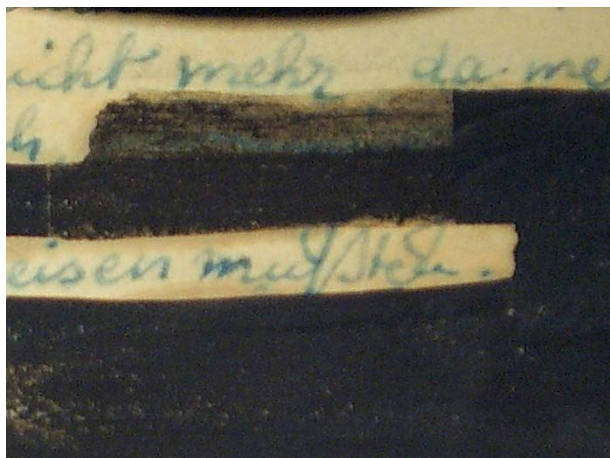
0.1 J/cm<sup>2</sup>, 532 nm, 8 ns, 10 Pulse pro Stelle  
(N = 10)

# Laserreinigung Postkarte

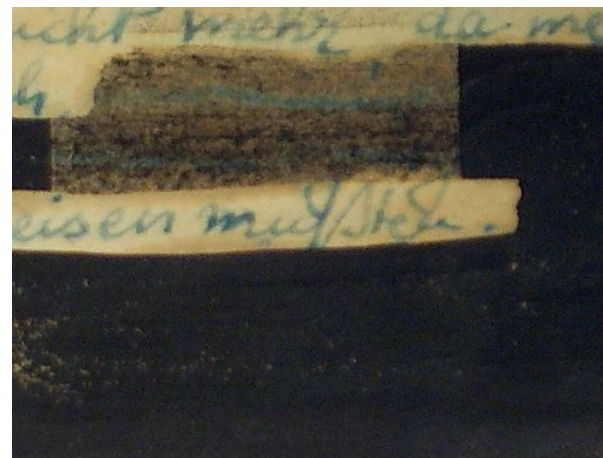
## Untersuchungen zur Wiederherstellung der Lesbarkeit



N = 40



N = 20

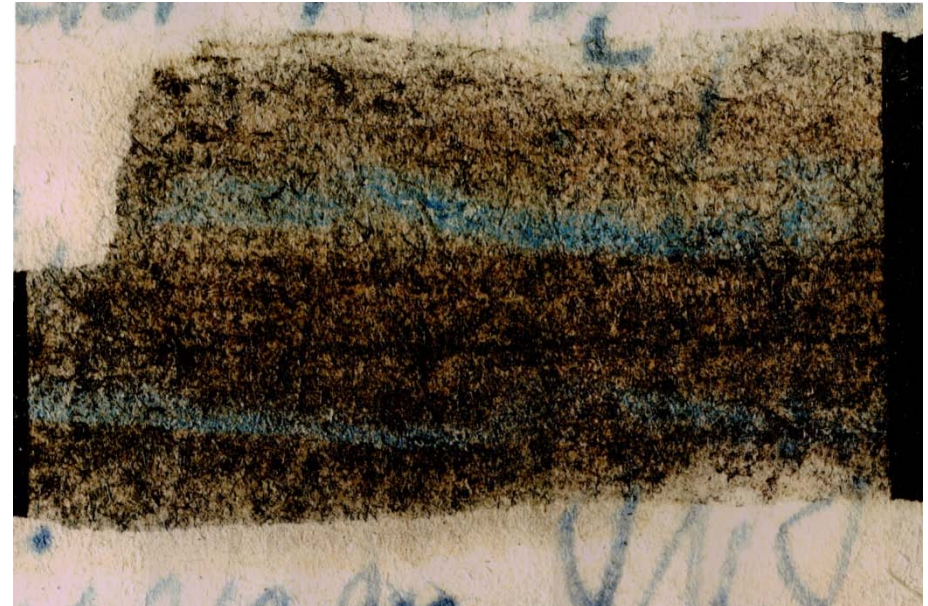
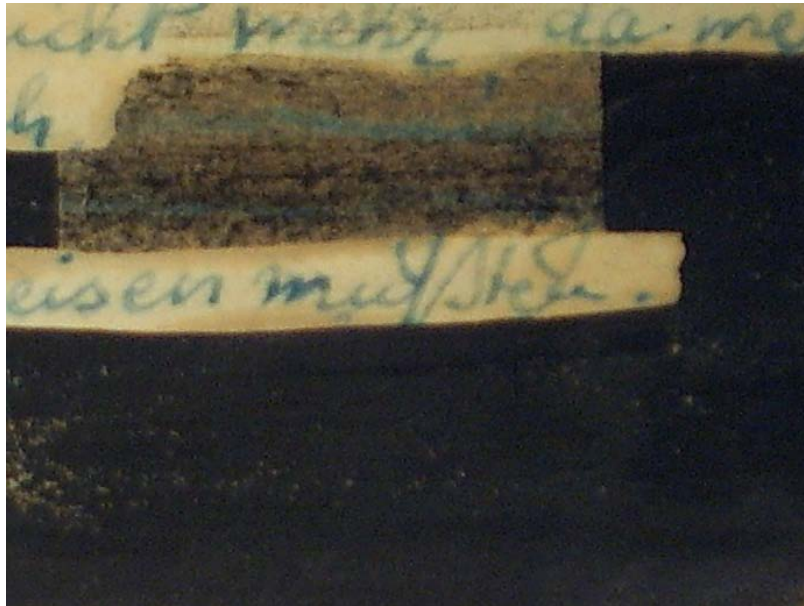


N = 60

0.1 J/cm<sup>2</sup>, 532 nm, 8 ns

# Laserreinigung Postkarte

## Untersuchungen zur Wiederherstellung der Lesbarkeit



0.1 J/cm<sup>2</sup>, 532 nm, 8 ns, N = 60

- Laserreinigung (allein) kann zensierte Stellen nicht wieder herstellen
- +Laserreinigung beeinflusst originale Schrift nicht (Bild rechts unten)

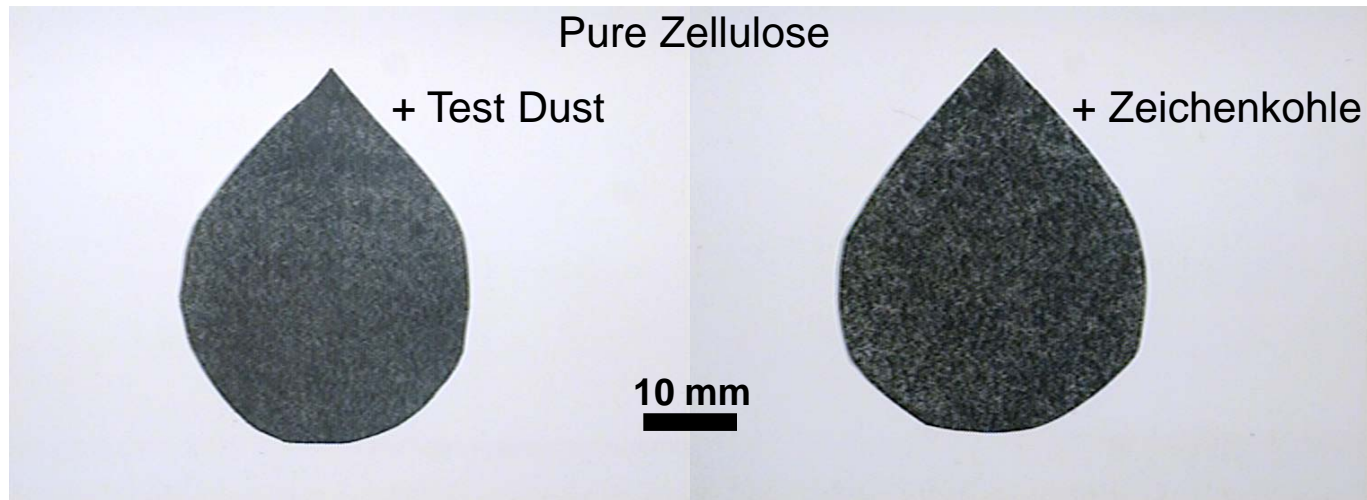
# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

## Papiertyp

- Hadernpapier
- Holzhaltiges Papier
- Pure Zellulose

## Künstliche Verschmutzung

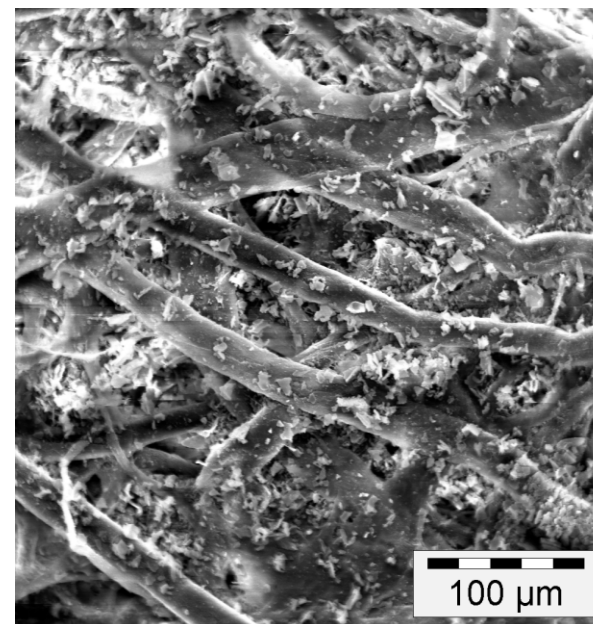
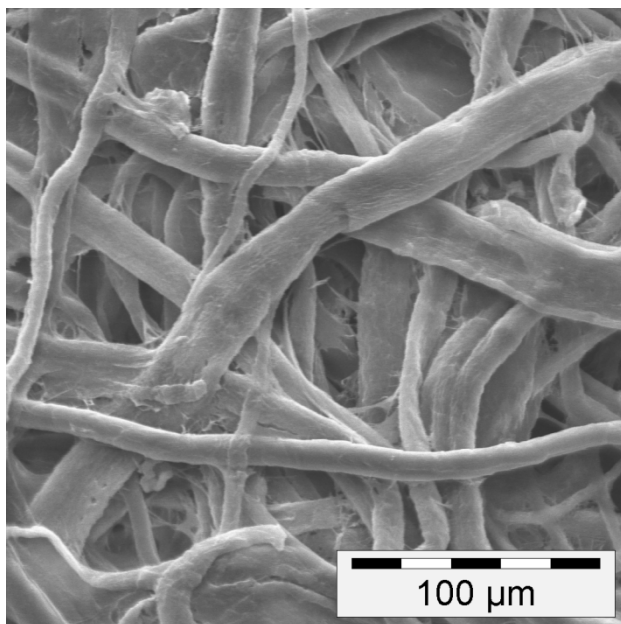
1. Standard Test Dust + Flammruß (20:1)  
(SAE J 726 fine, Particle Technology)
2. Zeichenkohle



Pentzien et al., *The influence of paper type and state of degradation on laser cleaning of artificially soiled paper*, In: R. Radvan, J.F. Asmus, M. Castillejo, P. Pouli, and A. Nevin (Eds.), *Proceedings Lasers in the Conservation of Artworks VIII (LACONA VIII)*, Taylor & Francis Group, London (2011) 59

# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

## Künstliche Verschmutzung



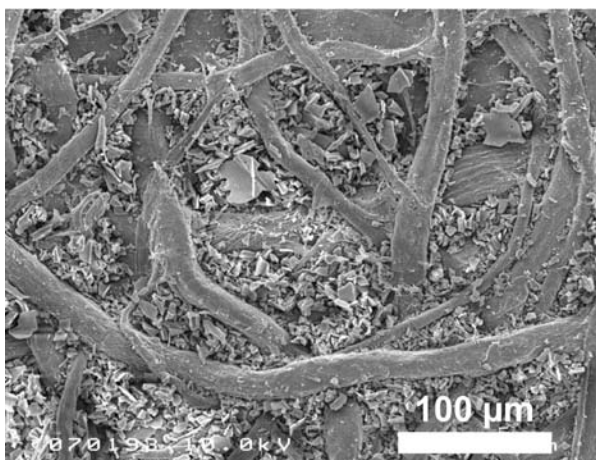
Whatman Filterpapier

Ausgangszustand

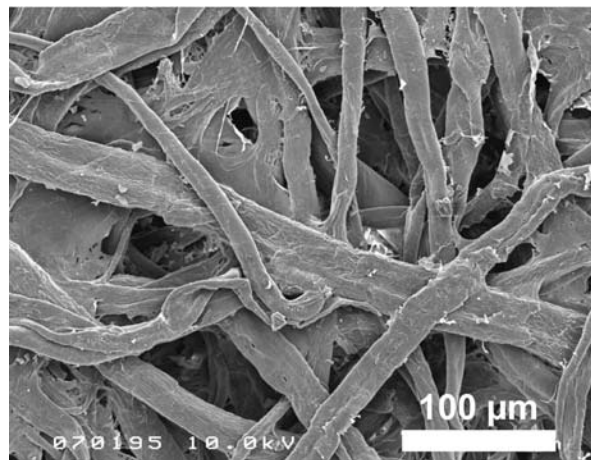
Nach künstlicher Verschmutzung

# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

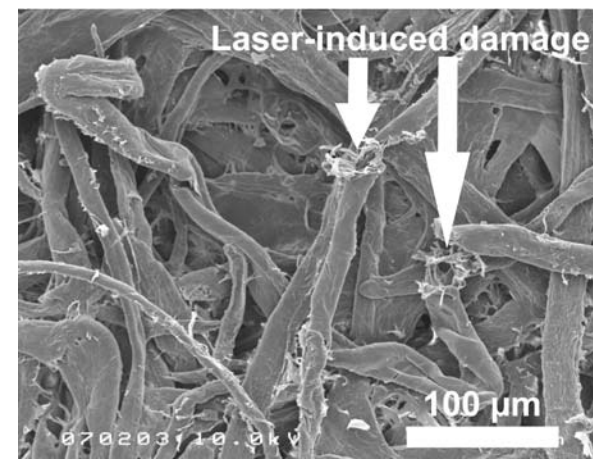
## Rasterelektronenmikroskopische Bilder zur Laserreinigung



Nach künstlicher  
Verschmutzung



Nach Laserreinigung  
532 nm, 2.2 Jcm<sup>-2</sup>, 5 Pulse



Nach Laserreinigung  
532 nm, 10.2 Jcm<sup>-2</sup>, 1 Puls

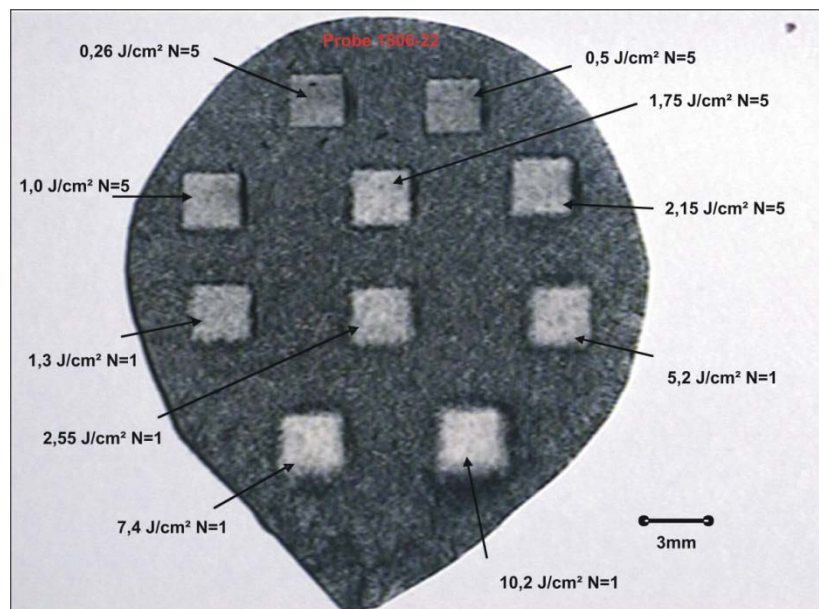
Whatman Filterpapier künstlich  
verschmutzt mit Zeichenkohle

Krüger et al., Applied Physics A **92** (2008) 179

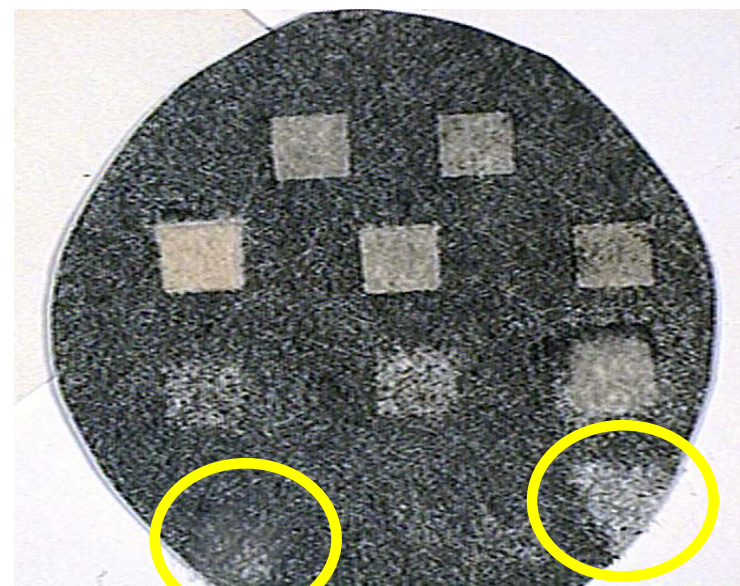


# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

## Laserparametervariation (bis über Zerstörschwelle des Papiers)



Whatman Filterpapier  
Künstliche Verschmutzung mit Zeichenkohle



Hard eraser

Soft eraser

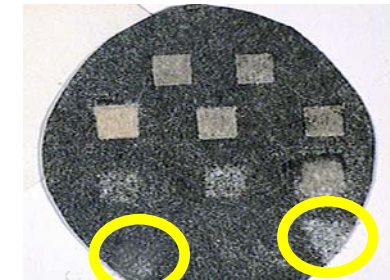
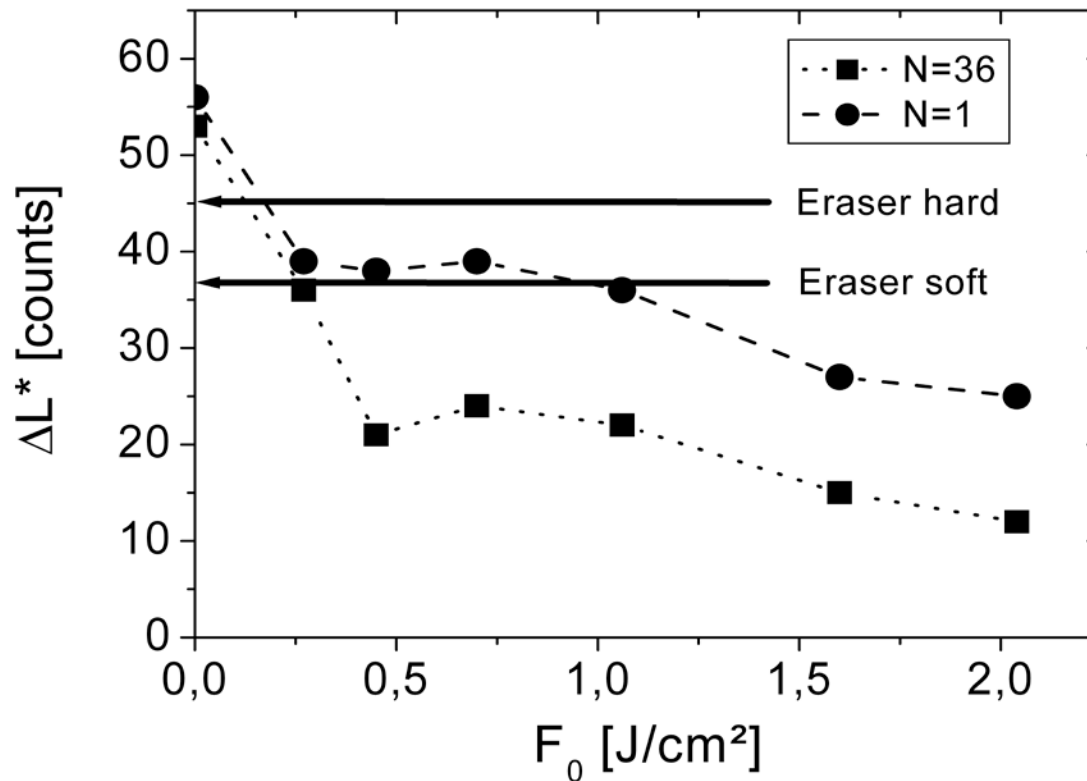
“Journal Gum Austria”

- + Experimente bis über die Modifikationsschwelle der Objekte möglich
- + Anschließend zerstörende Untersuchungen (z.B. REM) durchführbar

Krüger et al., Applied Physics A **92** (2008) 179

# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

## Reinigungseffizienz (MUSIS-Messung)



Hard eraser

Soft eraser

Whatman Filterpapier,  
Künstliche Verschmutzung  
mit Zeichenkohle

$\Delta L^*$ : Helligkeitsdifferenz,  $F_0$ : Maximale Energiedichte, N: Pulsanzahl pro Stelle

Krüger et al., Applied Physics A **92** (2008) 179

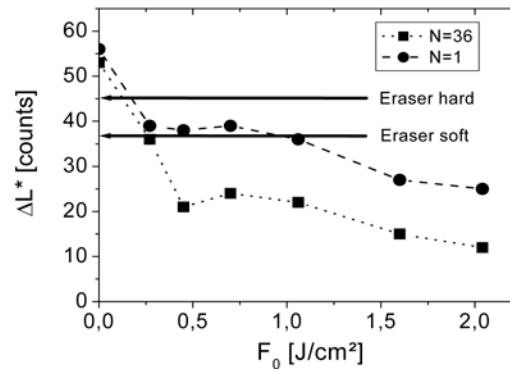
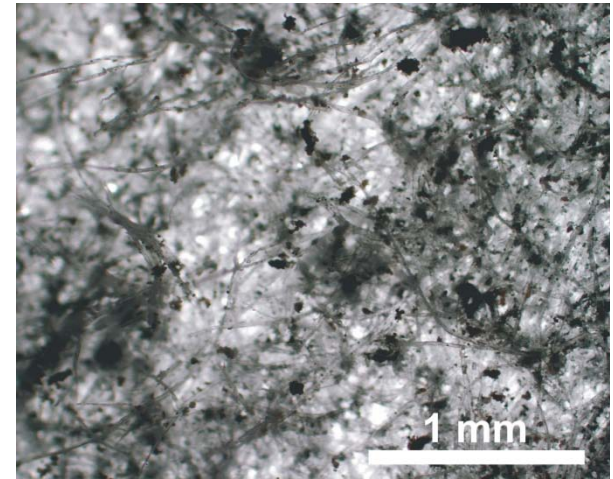
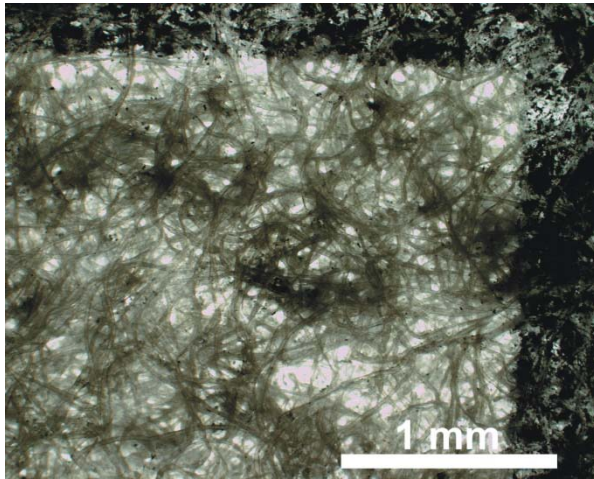
# Laserreinigung Papier (Modellobjekte)

Erfurt, 14.7.2014

## Reinigungseffizienz

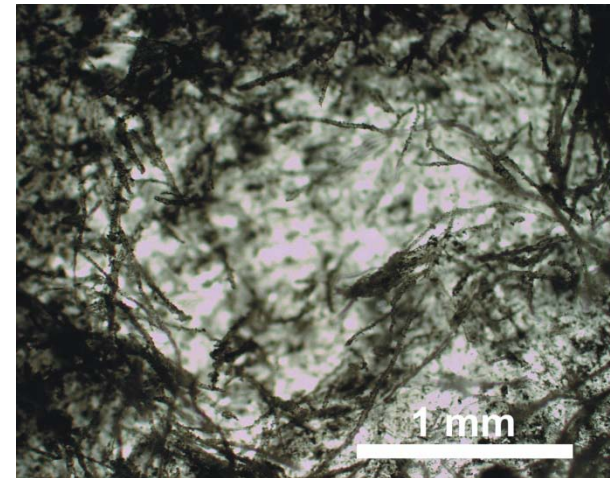
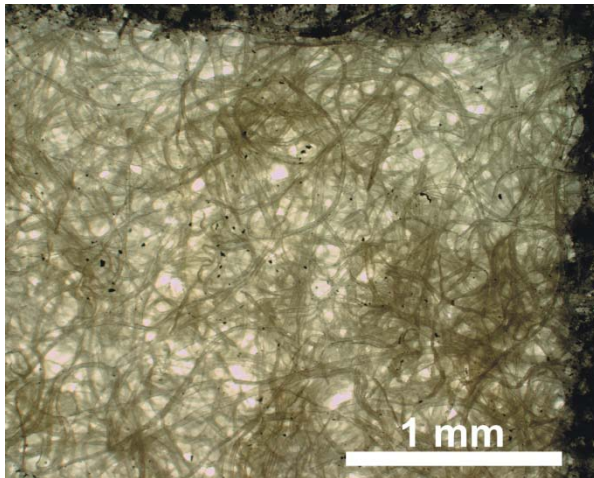
Laser  
N=36  
 $F_0=0.27 \text{ Jcm}^{-2}$

Eraser  
Soft



Laser  
N=36  
 $F_0=2.04 \text{ Jcm}^{-2}$

Eraser  
Hard



Krüger et al., Applied Physics A **92** (2008) 179

- Vorstellung BAM
- Warum Laser?
- Laserreinigung, Schwerpunkt organische Materialien
- **Zusammenfassung**

# Zusammenfassung

---

## Laserreinigung

- Prototyp einer Laserreinigungsanlage an der BAM
- Reinigung von komplexen organischen Verbundmaterialien
- Selektivität und räumliche Präzision der Laserbearbeitung
- Reproduzierbare und objektivierbare Ergebnisse
- Laser als ergänzendes Werkzeug
- Lasereinsatz hinterfragen bei Farbmitteln (z.B. Pigmente)

**Danke**



**Dipl.-Rest.(FH) Birgit Schmidt**

**Dipl.-Ing.(FH) Simone Pentzien**

**Dipl.-Ing.(FH) Andrea Conradi**

 **BAM** Fachbereich 6.4

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit!**