

6. Peyre P., Fabbro R. Laser shock processing: a review of the physics and applications // Optical and Quantum Electronics. 1995. Vol. 27. P. 1213—1229.
7. Devaux D., Fabbro R., Virmont J. Generation of shock waves by laser-matter interaction in confined geometries // J. de Phys. IV. Coll. C7, suppl. au J. de Physique III. 1991. Vol. 1. P. 179—182.
8. Ballard P., Fournier J., Fabbro R., Frelat J. Residual stresses induced by laser-shocks // J. de Phys. III. Coll. C3, suppl. au J. de Physique III. 1991. Vol. 1. P. 487—494.
9. Бартнев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 240 с.
10. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
11. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 1. 448 с.

#### Сведения об авторах

- Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург;  
E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru
- Андрей Александрович Самохвалов** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург;  
E-mail: andrugko@list.ru

Рекомендована  
Программным комитетом  
симпозиума

Поступила в редакцию  
14.12.13 г.

УДК 536.775

В. П. ВЕЙКО, А. А. СЛОБОДОВ, Г. В. ОДИНЦОВА

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕТАЛЛЫ

Предложен расчетный термодинамический метод определения (с учетом кинетических ограничений) зависимости фазово-химического состава поверхности металлов и сплавов, формируемой при лазерном окислении в атмосфере, от их компонентного состава, условий лазерного облучения на примере лазерного нагрева в воздухе технического титана ВТ1-0.

**Ключевые слова:** лазерные технологии, физическая химия, тонкие пленки, лазерное облучение металлов, термодинамика, расчет, титан.

**Введение.** Известно, что при нагревании титана (как и других металлов и сплавов) за счет химического взаимодействия с атмосферой на его поверхности образуются цветные интерференционные пленки [1]. При лазерном воздействии этот эффект может быть локализован в пределах зоны облучения, что позволяет, например, разработать технологию цветной лазерной маркировки [2]. Для реализации возможности „лазерного управления“ интерференционными цветами требуется детальная информация о физико-химических процессах, протекающих на поверхности, в том числе о химическом и фазовом составе полученных пленок.

Несмотря на значительное число работ по этой тематике [3—5], не определено, что служит изменению цвета: собственные цвета оксидов металлов различного состава или интерференция в тонком оксидном слое. Также разные авторы существенно расходятся при определении состава образующихся на одном и том же металле пленок, соответствующих одному и тому же цвету. Также расхождения вызваны в основном сложностью интерпретации

результатов, полученных различными экспериментальными методами, такими как сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния и др.

В настоящей работе предложен расчетный термодинамический метод определения зависимости фазово-химического состава поверхности металлов и сплавов, формируемой при лазерном воздействии в атмосфере, от их компонентного состава, условий лазерного облучения и состава атмосферы [6].

**Экспериментальные результаты.** Процессы лазерного окисления изучались на образцах технического титана (марка ВТ1-0) толщиной 1 мм. Поверхность размером 5×5 см облучалась сканирующим пучком волоконного лазера на длине волны  $\lambda = 1,06$  мкм со средней мощностью  $P_{cp} = 1—20$  Вт, длительностью  $\tau = 100$  нс и частотой следования  $f = 10—100$  кГц импульсов при плотности мощности  $q = (0,1—1,8) \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Металл окрашивался при построчном сканировании его поверхности последовательностью лазерных импульсов (диаметр пучка  $d_0$ ) при заданных плотности мощности излучения и перекрытиях в направлениях  $X$  ( $l_x$ ) и  $Y$  ( $l_y$ ) (рис. 1; штриховая линия — „холостая“, в этот момент облучение не происходит).

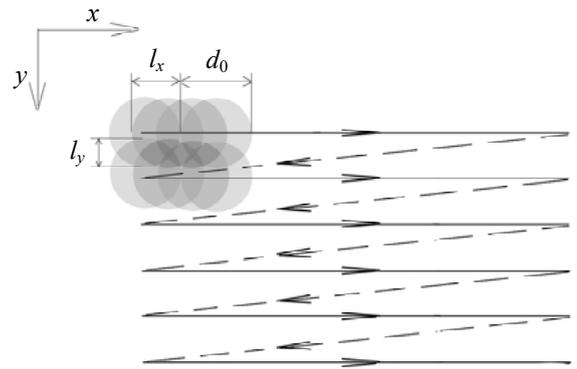


Рис. 1

Для определения элементного состава образующихся на титане цветных пленок использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с применением растрового электронного микроскопа Inspect FEI Company (рис. 2, область воздействия 10×10 мм, глубина проникновения 1 мкм,  $q = 2,91 \cdot 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>,  $l_x = 91$ ,  $l_y = 89$  %). Измерения показали, что полученная пленка содержит титан, кислород и углерод. Количественно содержание титана и кислорода в смеси с помощью этого метода определить невозможно вследствие наложения пиков их эмиссии.

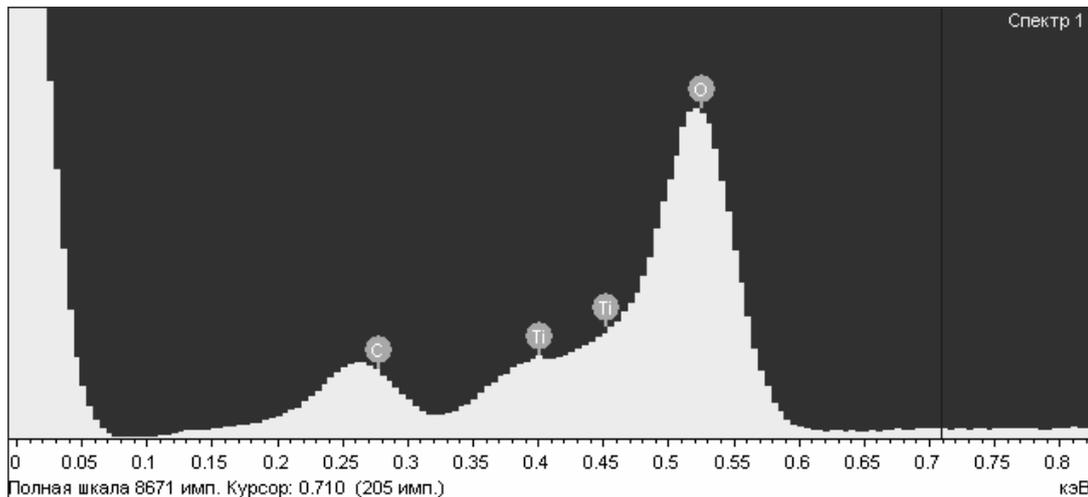


Рис. 2

**Обоснование применимости методов химической термодинамики в случае импульсного лазерного воздействия.** Для определения состава полученных пленок традиционно используется метод химической термодинамики. Как правило, термодинамические методы расчета применимы для равновесных процессов.

В то же время процесс лазерного окисления можно описывать законами равновесного окисления с учетом изменения температуры [7]. Окисление при импульсном нагреве можно считать эквивалентным окислению при максимальной на заданном временном интервале

температуре  $T_{\max}$ , которая поддерживается на протяжении соответствующего эквивалентного времени  $t_{\text{экв}}$ .

При наличии нескольких максимумов температуры (например, когда металл нагревается серией световых импульсов) полное эквивалентное время изотермической реакции равно сумме времен, вычисленных для каждого из максимумов. Таким образом, лазерное окисление можно рассматривать как окисление вследствие воздействия импульсов, попадающих в заданную область, при этом окислительные процессы соответствуют изотермическим в течение  $t_{\text{экв}}$ .

Таким образом, при анализе реальный неизотермический процесс можно заменить изотермическим, т.е. считать, что температура  $T_{\max}$  постоянна в пределах эквивалентного времени  $t_{\text{экв}}$  [8, 9]. В таблице приведено эквивалентное время, рассчитанное для основных цветов на поверхности титана при  $q = 1,24 \cdot 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>,  $I_y = 92$  %,  $T_{\max} = 987$  К.

Эквивалентное время для основных цветов  
на поверхности титана

Цвет поверхности	$I_x$ , %	$t_{\text{экв}}$ , мкс
Золотистый	95,96—96,16	2,63—2,77
Коричневый	97,27—97,47	3,90—4,21
Фиолетовый	97,98—98,08	5,26—5,54
Синий	98,59—98,89	7,52—9,57

**Моделирование и расчет фазово-химического состава образующихся соединений на основе информационно-вычислительной системы ASTICS.** Анализ выполнен с помощью специализированной информационно-вычислительной системы ASTICS [6], использующей методы моделирования и расчета фазово-химического состава многокомпонентных гомо- и гетерогенных систем разной природы. Эффективность предлагаемых методов и соответствующего программно-информационного комплекса при исследовании фазовых и химических превращений в различных многокомпонентных природных и технологических системах, в том числе и при импульсном лазерном воздействии, показана в работах [10—13].

Методы решения подобных задач основаны на реализации критерия минимизации определенной энергетической характеристики (той или иной, в зависимости от условий проведения процесса) системы, в результате чего последняя приходит в устойчивое (равновесное) состояние, которое соответствует искомому минимуму данной энергии (термодинамической функции) при заданных условиях [10]. Решение задачи сводится, во-первых, к нахождению зависимости энергии от состава и параметров состояния системы и, во-вторых, к нахождению минимума этой функции при наложении на систему (а следовательно, и на функцию) всех необходимых ограничений.

В общем случае для многокомпонентной многофазной системы, в которой происходят химические превращения, постановка задачи сводится к следующему. Систему могут составлять  $m$  независимых (базисных) компонентов. В результате химических и фазовых превращений в ней образуется  $n$  веществ, из которых  $(n - m)$  — зависимые (внебазисные); ими могут быть как чистые вещества в различных агрегатных состояниях, так и компоненты растворов. В системе должен соблюдаться материальный баланс по каждому из  $m$  базисных веществ, определяемый суммированием по всем  $n$  компонентам. При постоянных температуре  $T$  и давлении  $P$  в системе общие условия равновесия соответствуют минимуму ее энергии Гиббса  $G$  и могут быть представлены в виде следующих соотношений:

$$G = \sum_{i=1}^n (\mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i) y_i \longrightarrow \min \{y_i\}, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} y_i = y_j^0, \quad j \in 1:m, \quad (3)$$

$$y_i \geq 0, \quad i \in 1:m, \quad (4)$$

где  $y_j^0$  — заданные мольные количества базисных элементов;  $\{a_{ij}\}_{n \times m}$  — матрица стехиометрических коэффициентов, которая определяет аналитический состав всех составляющих веществ системы через базисные компоненты;  $y_i$  — искомые число компонентов системы;  $\mu_i$ ,  $\mu_i^0$  — их химический и стандартный химический потенциал соответственно;  $x_i$ ,  $\gamma_i$  — их концентрация и коэффициент активности соответственно.

Неравенство  $y > 0$  описывает условие неотрицательности количества каждого из компонентов системы, решение (2) основано на минимизации функции Лагранжа  $L(\lambda, y)$  целевой термодинамической функции (энергии Гиббса  $G(P, T)$  в данном случае):

$$L(\lambda, y) = \sum_{i=1}^n (\mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i) y_i + \sum_{j=1}^m \lambda_j \left( \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i - y_j^0 \right). \quad (5)$$

В точке минимума функции (5) ее аргументы примут значения, удовлетворяющие поставленным условиям. Описанный метод определения равновесного фазово-химического состава был реализован в виде программного продукта ASTICS, который использует информацию из разработанной базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных химических веществ.

**Система технический титан—воздух.** Если лазерная обработка осуществляется на воздухе, то на поверхности титана марки BT1-0 наиболее вероятно протекание реакций взаимодействия основных компонентов — титана, кислорода, азота, углерода и воды. На начальном этапе воздействия (при свободном взаимодействии компонентов воздуха и титана) большее количество вещества титана участвует во взаимодействии. С увеличением температуры и числа проходов луча происходит послойное наращивание пленки оксида. Чем толще пленка, тем более ограничена диффузия компонентов воздуха к титану.

Поэтому результат фазово-химических превращений на границе пленки оксида и воздуха зависит от массового соотношения титана и компонентов воздуха, исходя из этого был проведен термодинамический расчет в системе ASTICS.

В реакциях титана с компонентами воздуха при лазерном воздействии участвовали следующие элементы: Ti — 0—2,1; O<sub>2</sub> — 0,20; N<sub>2</sub> — 0,78; CO<sub>2</sub> — 0,0003; H<sub>2</sub>O — 0,03 моль.

Первый этап решения задачи — выбор из базы данных всех веществ (с соответствующей термодинамической информацией), в принципе способных образоваться в исследуемой шестикомпонентной системе. Далее осуществляются собственно термодинамическое моделирование и так называемый „фазовый расчет“ — определение чистых веществ (фаз) и их количества, образующегося в результате взаимодействий в системе металл (титан)—воздух (без учета возможного растворения и химического взаимодействия фаз).

Отметим, что на основе полученных зависимостей фазового состава (как функции температуры и исходного состава) определяются типы протекающих реакций, температура структурных, агрегатных, фазово-химических превращений фаз и др.

Важно подчеркнуть, что хотя результаты „фазовых расчетов“ и не учитывают возможных взаимных растворов и химического взаимодействия фаз, именно такие моделирование и расчет позволяют определить основные движущие силы протекающих процессов, что, в частности, создает основу для целенаправленного изучения лазерного воздействия на свойства и поведение металлов и сплавов.

Так, на рис. 3 приведена зависимость количества образовавшегося продукта реакции от содержания титана при температуре 987 К.

Таким образом, в зависимости от количества титана, участвующего во взаимодействии (т.е. от числа проходов лазерного излучения), образуется многослойная многокомпонентная

пленка, верхние слои которой состоят (см. рис. 3) из продукта реакции, содержащего меньше титана по сравнению с составом нижних слоев.

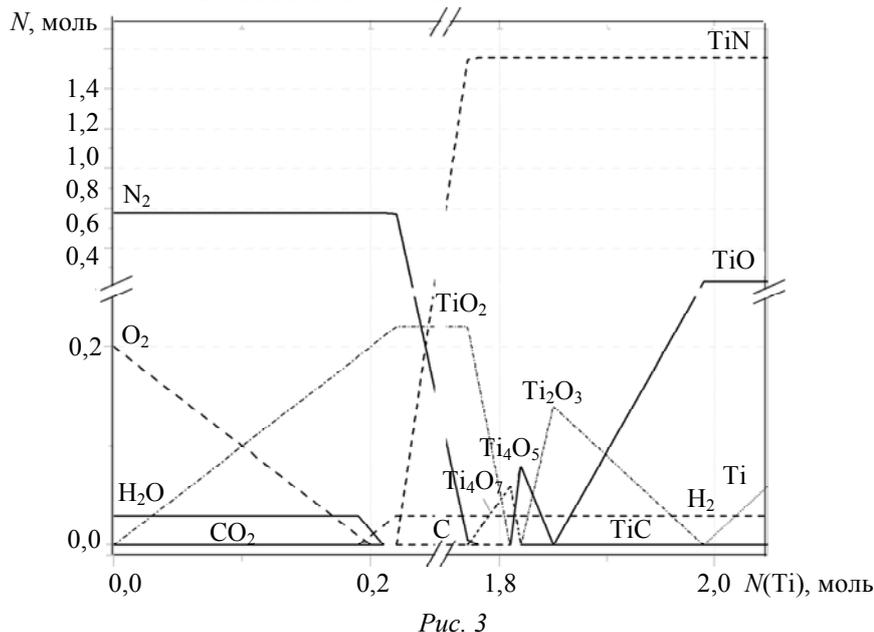


Рис. 3

**Анализ результатов расчета и их обсуждение.** Взаимодействие поступающего в систему титана с атмосферными газами при высокой температуре может быть описано последовательностью различных реакций.

Из результатов исследования фазовых превращений (см. рис. 3) следует, что основным продуктом взаимодействия титана с кислородом является диоксид титана (в фазе рутила как наиболее устойчивой модификации этого соединения).

При увеличении значения  $N(\text{Ti})$  свыше 0,2, после того как кислород закончится, титан начинает взаимодействовать с водой, в результате чего происходит выделение водорода с образованием диоксида титана. При  $N(\text{Ti})=0,215$  вода заканчивается, происходит восстановление углекислого газа до углерода с образованием диоксида титана. При  $N(\text{Ti})=0,2153$ , когда углекислый газ заканчивается, титан способен взаимодействовать с азотом, образуя нитрид титана (II). Когда заканчивается азот, при  $N(\text{Ti})=1,7753$ , оксид титана (IV) восстанавливается до  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Когда заканчивается диоксид титана, при  $N(\text{Ti})=1,8$ , оксид титана  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  восстанавливается до  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Когда заканчивается  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , при  $N(\text{Ti})=1,82$ , оксид титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  восстанавливается до оксида титана(III), который неспособен конкурировать с углеродом, поэтому образуется небольшое количество карбида титана. Когда заканчивается  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , при  $N(\text{Ti})=1,85$  оксид титана(III) восстанавливается до оксида титана(II).

Помимо термической нестационарности процесса превращений и образования соответствующего продукта имеется еще одна кинетическая (временная), обусловленная тем, что даже если процесс и конечный продукт для заданных условий определены термодинамически корректно, то на вопрос, успеет ли образоваться соответствующий продукт взаимодействия, термодинамика ответа не дает.

Таким образом, встает задача определения времени достижения равновесного (или квазиравновесного) состояния, необходимого для получения ожидаемого продукта взаимодействия. Заранее оценить фазовый и химический состав продуктов взаимодействий, а также скорость их образования бывает весьма затруднительно. Здесь целесообразно использовать экспериментальные данные в целях сопоставления и сравнительного анализа с расчетными данными по химическому и фазовому составу пленок, образующихся в результате лазерного облучения поверхности титана.

В работах [14, 15] методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что при облучении поверхности титана Nd:YAG-лазером ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=35$  нс,  $d_0=50$  мкм,  $q=(1-15)\cdot 10^{12}$  Вт/м<sup>2</sup>) на его поверхности образуется двуслойная структура. На нижнем слое (на границе с подложкой) формируется пленка толщиной до 3 мкм, состоящая из оксидов титана(III) и (II). На верхнем слое (на границе с воздухом) формируется тонкая гранулированная пленка толщиной до 0,5 мкм, состоящая из диоксида титана.

Максимальная температура (970 К) и эквивалентное время для определенных цветных пленок, полученных в настоящей работе (см. таблицу), одного порядка (золотистый — 2,58; коричневый — 3,87; фиолетовый — 5,27; синий — 8,44 мкс) с данными работ [14, 15].

В работе [4] методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано, что при облучении Nd:YAG-лазером ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=5,35$  нс,  $d_0=1,6$  мм,  $f=10$  кГц) на поверхности титана образуется оксинитрид титана, а в близповерхностных слоях обнаружен тонкий слой карбида титана.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии поверхности титана после лазерного облучения подтверждают образование оксидов и карбидов на его поверхности, а также свидетельствуют об отсутствии нитридов, образование которых возможно, согласно термодинамическому расчету.

Следовательно, оксиды титана(II), (III) и (IV) и карбид титана успевают образоваться при данной температуре за эквивалентное время. В литературе образование  $Ti_3O_5$  и  $Ti_4O_7$  экспериментально не доказано.

Таким образом, при лазерном облучении на воздухе на поверхности титана образуется многокомпонентная пленка.

При определенных режимах лазерного воздействия на поверхности титана образуется пленка золотистого цвета, механизм образования не интерференционный. Цвет поверхности металла в этом случае определяется золотисто-желтым цветом оксида титана (II) [16], преобладающего в первом слое, состоящем из Ti (cr), TiO (cr), TiC (cr), H<sub>2</sub> (g). Коричневый, фиолетовый и синий цвета поверхности титана получаются за счет цвета второго слоя, состоящего из Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cr), TiO (cr), TiC (cr) (толщина первого и второго слоя не больше 3 мкм) и интерференционных эффектов в тонком третьем (TiO<sub>2</sub> в фазе рутила) слое прозрачного оксида.

### **Заключение**

1. Показано, что методы химической термодинамики применимы (с учетом кинетических ограничений) для определения состава полученных соединений при лазерном воздействии периодической последовательности импульсов наносекундной длительности на металлы и сплавы в атмосфере в случае достаточно большого перекрытия пятен облучения (80—100 %).

2. При лазерном импульсном нагревании на воздухе до максимальной температуры 987 К на поверхности титана образуется многокомпонентная пленка, нижний слой которой состоит из Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO с примесями титана и карбида титана, а тонкий верхний слой из прозрачного оксида титана(IV) TiO<sub>2</sub>. Цвет поверхности определяется цветом нижнего слоя оксида и интерференционными эффектами в тонком верхнем слое прозрачного оксида.

3. Результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Кроме того, расчет термодинамическим методом позволяет получить важную информацию о химических реакциях, фазово-химических превращениях и составе приповерхностного слоя при лазерном нагревании среды в химически активной атмосфере.

Авторы выражают благодарность А. И. Денисюку за определение состава образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, Е. А. Шахно и Е. Б. Яковлеву за помощь в обосновании применимости термодинамического метода в случае лазерного воздействия.

Работа поддержана грантом Президента РФ НШ-1364.2014.2, грантом РФФИ 12-02-00974а, а также при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзуов М. И., Барчуков А. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. Особенности лазерного нагрева окисляющихся металлов в воздухе при наклонном падении излучения // Квантовая электроника. 1979. Т. 6, № 3. С. 466—472.
2. Горный С., Вейко В., Одинцова Г., Горбунова Е., Логинов А., Карлагина Ю., Скуратова А., Агеев Э. Цветная лазерная маркировка поверхности металлов // Фотоника. 2013. № 6.
3. Пряхин Е. И., Ганзуленко О. Ю., Ларионова Е. В. Физико-химические аспекты формирования цветowych оттенков под воздействием лазерного излучения при декорировании металлических изделий // Дизайн. Материалы. Технология. 2010. Т. 2, № 13. С. 52—56.
4. Lavisse L., Sahour M. C., Jouvard J. M., Pillon G., Marco de Lucas M. C., Bourgeois S., Grevey D. Growth of titanium oxynitride layers by short pulsed Nd: YAG laser treatment of Ti plates: influence of the cumulated laser fluence // Appl. Surface Sci. 2009. Vol. 255. P. 5515—5518.
5. Antonczak A. J., Koccon D., Nowak M., Koziol P., Abramski K. A. Laser-induced colour marking-sensitivity scaling for a stainless steel // Appl. Surface Sci. 2013. Vol. 264. P. 229—236.
6. Слободов А. А., Кремнев Д. В., Мищенко А. В., Качер Е. Б., Наймушин А. Б. Возможности и эффективность термодинамического физико-химического моделирования химико-технологических систем и процессов // Известия СПбГТУ. 2009. № 5 (31). С. 26—31.
7. Либенсон М. Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. М.: Наука, 2007.
8. Lynch D. W., Olson C. G. Optical properties of Ti, Zr, and Hf from 0.15 to 30 eV // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11, N 10. P. 3617—3624.
9. Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 1679—1684.
10. Слободов А. А., Кремнев Д. В., Радин М. А., Бабкин В. С., Мищенко А. В. Эффективность методов термодинамического моделирования и расчета фазово-химических превращений в многокомпонентных системах различной природы // Науч.-техн. вестн. „Известия“. 2005. № 20. С. 49—53.
11. Слободов А. А., Крицкий А. В., Зарембо В. И., Пучков Л. В. Термодинамический анализ химических взаимодействий хрома с водными растворами // Прикладная химия. 1993. № 1. С. 47—57.
12. Слободов А. А. Термодинамическое моделирование фазово-химического состава многокомпонентных систем в широкой области параметров состояния: Автореф. ... докт. дис. СПб, 2002.
13. Veiko V. P., Slobodov A. A., Odintsova G. V. Availability of methods of chemical thermodynamics and kinetics for the analysis of chemical transformations on metal surfaces under pulsed laser action // Laser Phys. 2013. Vol. 23. P. 066001.
14. Prerez del Pino A., Serra P., Morenza J. L. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air // Thin Solid Films. 2002. Vol. 415. P. 201—205.
15. Prerez del Pino A., Serra P., Morenza J. L. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation // Appl. Surface Sci. 2002. Vol. 197. P. 887—890.
16. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. М.: Металлургия, 1978.

#### Сведения об авторах

**Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург;  
E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru

- Александр Арсеньевич Слободов** — д-р хим. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра информационных технологий топливно-энергетического комплекса, Санкт-Петербург; E-mail: aslobd@gmail.com
- Галина Викторовна Одинцова** — аспирант; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург; E-mail: ogv-r@yandex.ru

Рекомендована  
Программным комитетом  
симпозиума

Поступила в редакцию  
14.12.13 г.

УДК 544.032.65

А. В. СТРУСЕВИЧ, Ю. А. ПОЛТАЕВ, Д. А. СИНЕВ

## ЛАЗЕРНАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ОТ ГРАФФИТИ

Рассмотрены особенности технологии одноэтапного лазерного восстановления свойств прозрачности и шероховатости стеклянных поверхностей, подвергшихся воздействию красок на основе кислот.

**Ключевые слова:** лазерная очистка, лазерная полировка, лазерное восстановление стеклянной поверхности.

**Введение.** Современные городские объекты часто подвергаются атакам граффитистов, при этом все чаще уличные художники оставляют свои подписи, „тэги“, используя краски на основе кислоты. Под действием таких красок полированные поверхности разрушаются из-за формирования шероховатостей в результате селективного травления поверхности. Химические, термические или механические методы не позволяют оперативно убрать результаты воздействия, поскольку чаще всего они не предназначены для восстановления шероховатости поверхности или не дают возможность производить локальную очистку. Таким образом, необходимо модифицировать уже известные и хорошо зарекомендовавшие себя методы лазерной очистки для более эффективного восстановления поврежденных поверхностей.

Термическое воздействие лазерного излучения позволяет удалять загрязнения с поверхности материала, при этом формируется размягченный слой стекла, что способствует значительному снижению шероховатости благодаря силам поверхностного натяжения [1—3].

В настоящей работе предпринята попытка объединения двух наиболее известных лазерных методов, используемых для восстановления поверхностей, очистки и полировки, в одном технологическом этапе лазерного восстановления поверхности.

Состав краски для граффити включает в себя травитель (кислота — плавиковая HF или уксусная CH<sub>3</sub>COOH), краситель и стабилизатор (изменяется в зависимости от состава) [4]. Воздействие кислотосодержащей краски приводит к распаду входящих в состав стекла оксидов с образованием фторида кремния и силикафторидов металлов при использовании плавиковой кислоты и ацетатов металлов — при использовании уксусной кислоты [5]. Эти реакции идут с активным выделением воды, что приводит к уменьшению концентрации реагирующей кислоты и стабилизации толщины протравленного слоя на уровне нескольких десятков нанометров. Визуальный эффект такого воздействия усиливается осевшим на поверхности стекла красящим веществом, в роли которого может выступать, например, хлорид аммония NH<sub>4</sub>Cl. Температура лазерного удаления красящих веществ с поверхности стекла может варьироваться, однако она обычно ниже температуры размягчения стекла (для хлорида аммония