

ИНДУЦИРУЕМАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СТАЦИОНАРНАЯ СВЧ ПЛАЗМА НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

Е.И. Мезенин¹, В.А. Степанов^{1,2}

¹Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д. 1, Калужская обл., г. Обнинск, Россия, 249030

E-mail: spw.rch@gmail.com, stepanov@iate.obninsk.ru

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр.6, Москва, Россия, 117342

Исследовали одновременное лазерное и плазменное воздействие на материалы, при которых происходит синтез и сплавление высокотемпературных оксидных фаз, а также формируется сплошная бездефектная поверхность. Первичное инициирование плазмы в результате пробоя воздуха достигается специальной конфигурацией составного СВЧ-вibrатора, в который входят четверть- и полуволновые антенны. С помощью полуволнового вибратора можно локализовать зону плазменной обработки керамики. Тип керамики, примесный состав и состояние ее поверхности оказывают влияние на характер поверхностного плазменного разряда.

Плазма на поверхности высокотемпературных оксидных керамик может быть инициирована за счет антенного эффекта области лазерного облучения, когда нагретый диэлектрик является ионным проводником и частью СВЧ-вibrатора. Показана возможность инициирования плазмы в условиях СВЧ воздействия на облучаемую лазером поверхность керамических материалов. В условиях лазерного (длина волны 10,6 мкм) плавления и кристаллизации цирконата кальция и кальций-стабилизированного оксида циркония развитая микроструктура керамики исчезает и образуется гладкая без макроскопических дефектов поверхность при дополнительном воздействии СВЧ (2,45 ГГц) плазмы.

Ключевые слова: СВЧ-плазма, лазерное облучение, оксид циркония, высокотемпературная керамика, микроструктура

LASER-INDUCED STATIONARY MICROWAVE PLASMA ON THE SURFACE OF HIGH-TEMPERATURE CERAMICS

E.I. Mezenin¹, V.A. Stepanov^{1,2}

¹National research nuclear university (NRNU) MEPh, 1 Studgorodok st., Kaluga rg., Obninsk, Russia, 249040

E-mail: spw.rch@gmail.com, stepanov@iate.obninsk.ru

²Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology, Presidium of RAS, Profsoyuznaya street, 65, Moscow, Russia, 117997

Simultaneous laser and plasma effects on materials were studied, during which high-temperature oxide phases are synthesized and fused, and a continuous defect-free surface is formed. Primary plasma initiation as a result of air breakdown is achieved by a special configuration of a composite microwave vibrator, which includes quarter- and half-wave antennas. With the help of a half-wave vibrator, it is possible to localize the zone of plasma processing of ceramics. The type of ceramic, the impurity composition, and the state of its surface affect the nature of the surface plasma discharge. Plasma on the surface of high-temperature oxide ceramics can be initiated due to the antenna effect of the laser irradiation region, when the heated dielectric is an ionic conductor and part of a microwave vibrator. The possibility of plasma initiation under conditions of microwave action on the surface of ceramic materials irradiated by a laser is shown. Under conditions

of laser (wavelength 10.6 μm) melting and crystallization of calcium zirconate and calcium-stabilized zirconium oxide, the developed ceramic microstructure disappears and a smooth surface without macroscopic defects is formed under additional exposure to microwave (2.45 GHz) plasma.

Key words: microwave plasma, laser irradiation, zirconium oxide, high-temperature ceramics, microstructure

Для цитирования:

Мезенин Е.И., Степанов В.А. Индуцируемая лазерным излучением стационарная свч плазма на поверхности высокотемпературных керамик. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 25–29. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.5.

For citation:

Mezenin E.I., Stepanov V.A. Laser-induced stationary microwave plasma on the surface of high-temperature ceramics. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 25–29. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.5.

ВВЕДЕНИЕ

Существуют различные технологии синтеза и обработки высокотемпературных диэлектрических материалов. Если необходимо реализовать локальные селективные процессы спекания или синтеза, например, при аддитивной печати или нанесении покрытий, используют концентрированные потоки энергии, часто лазерное излучение или плазменные разряды. Лазерное излучение используют для уменьшения шероховатости поверхности (лазерная полировка) керамик [1], прямого лазерного спекания керамик двухлучевой лазерной системой для отпуска механических напряжений [2], абляции приповерхностного слоя керамик на основе нитрида алюминия с изменением электропроводящих свойств поверхности [3, 4]. Плазменный синтез и обработку поверхности применяли для получения различных видов керамик. Например, обработка искровой плазмой применялась для получения керамики из оксида циркония [5], апатитов [6], получения спечённых искровой плазмой образцов керамики из нитрида кремния [7], в том числе с добавкой оксидов иттрия и других [8, 9]. Микроволновая плазма может быть сравнительно легко получена в виде самостоятельного СВЧ-разряда, который может быть использован для высокотемпературной обработки частиц огнеупорных материалов [10]. Прямое спекание микроволновым излучением также использовалось для получения керамики (без возникновения плазмы) [11, 12]. Наплавляемые покрытия с помощью лазерно-плазменных методов представляют интерес с точки зрения создания теплобарьерных покрытий на материалах, работающих в экстремальных условиях [13–15]. При этом существует значительный интерес в области аддитивных технологий, позволяющих изготавливать керамические изделия в том

числе в области медицинского протезирования [16], однако ограничиваемые трудностями с отпуском механических напряжений или подбором исходного сырья в виде специально приготовленных порошков с использованием селективного лазерного спекания или отверждения фотополимера с частицами исходного сырья, что делает необходимым производить двухстадийный процесс получения керамических заготовок [17–19]. Для отдельных материалов прямое лазерное спекание позволяет получить цельные заготовки, что сопряжено с ограниченным выбором исходных материалов [20].

Лазерное облучение позволяет инициировать процессы в различных объемах материалов путем мощного локального нагрева. Однако быстрое охлаждение после этого часто приводит к растрескиванию и к ухудшению механических свойств. Для избежания этого применяют дополнительные лазерные отжиги или тепловую обработку. Но этого оказывается недостаточно в условиях синтеза высокотемпературных оксидных материалов, которые получают хрупкими с низкой трещиностойкостью. При плазменном воздействии можно эффективно формировать сплошные слои материалов без механического растрескивания и упругих напряжений. Однако плазменная обработка годится только для тонких субмикронных слоёв материалов, не затрагивает всего объёма материала или покрытия. Сочетание двух типов воздействий, лазерного и плазменного, при которых, с одной стороны, происходит синтез и сплавление материала, с другой стороны, формируется сплошная бездефектная поверхность высокотемпературной керамики, было целью настоящей работы. Мы исследовали возможность инициирования плазмы в условиях сверхвысокочастотного (СВЧ) воздействия на облучаемую лазером поверхность керамики

ческих материалов, а также прямое лазерное спекание цирконата кальция и стабилизированного оксидом циркония в условиях отпуска возникающих механических напряжений одновременным плазменным воздействием.

ИНДУЦИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ СВЧ ПЛАЗМЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

Для реализации пробоя воздуха и поджига плазмы на поверхности диэлектрического материала можно использовать четверть- и полуволновую антенны. Первичное иницирование плазмы достигается специальной конфигурацией составного СВЧ-вибратора. Концы антенны необходимо располагать рядом или непосредственно в пучности волны СВЧ-излучения, которое в настоящей работе создавали непрерывной генерацией на частоте 2,45 ГГц от магнетронной системы мощностью

1500 Вт. На рис. 1а и б представлен типичный вид плазменного СВЧ разряда с четвертьволновой прямой антенной и с локализацией на поверхности керамики области разряда полуволновым вибратором. При использовании четвертьволновой антенны разряд стремится замкнуться в кольцо, касаясь концами середины антенны, полуволновая кольцевая антенна же порождает стримеры, распространяющиеся по поверхности керамики. Тип керамики, примесный состав и состояние её поверхности оказывают влияние на характер поверхностного плазменного разряда. Из рисунка 1б видно, что с помощью полуволнового вибратора можно локализовать зону плазменной обработки керамики. При этом конфигурируя вибраторную систему можно добиться самостоятельного возникновения СВЧ-разряда и направить его в необходимую область обработки поверхности.

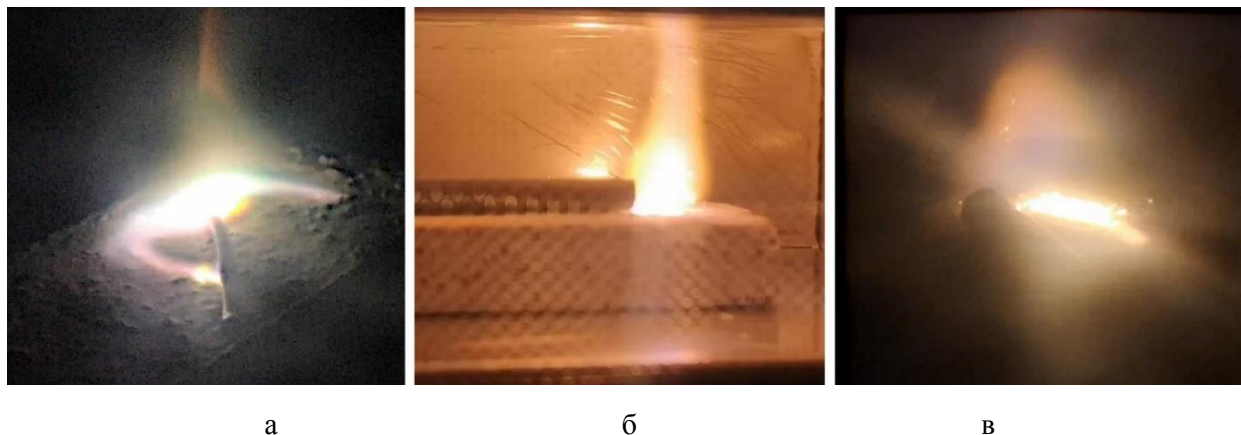


Рис. 1. Вид СВЧ разрядов над поверхностью оксидной керамики
 а) СВЧ разряд с четвертьволновой прямой антенной,
 б) СВЧ разряд с локализацией зоны разряда полу волновым вибратором,
 в) СВЧ разряд с локализацией зоны разряда антенным эффектом от области лазерного воздействия

Первичное иницирование плазмы на поверхности достигается не только с помощью располагаемых на ней антенн, но и лазерным облучением материала. Лазерный нагрев увеличивает ионную проводимость поверхности оксидной керамики, которая в результате становится антенной в условиях СВЧ электромагнитного воздействия. Особенность иницируемой в этом случае плазмы заключается в её формировании на поверхности материала-антенны в условиях высокотемпературной проводимости. Обрабатываемый материал становится элементом системы-резонатора, обеспечивающим устойчивость плазмы и существование устойчивого плазменного сгустка на поверхности обрабатываемого материала. При этом происходит

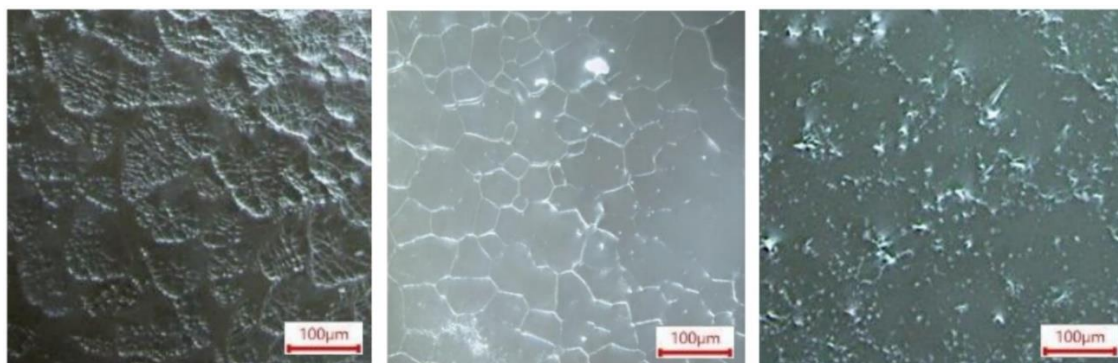
поглощение энергии СВЧ электромагнитного поля на поверхности такой антенны. На рис. 1в показан вид СВЧ разряда на частоте 2,4 ГГц от магнетронной системы мощностью 1500 Вт с локализацией зоны разряда лазерным облучением (длина волны 10,6 мкм, мощность 25 Вт) в пятне диаметром 5 мм на поверхности материала.

МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИКИ ПРИ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

Порошки цирконата кальция с размером частиц до 75 мкм и кальций-стабилизированного (4,5 масс.%) оксида циркония с размером частиц до 45 мкм расплавляли и кристаллизовали под действием лазерного излучения, а также в условиях

дополнительного плазменного воздействия. Для создания условий возникновения ионной проводимости диэлектрического порошка материала и локализации СВЧ-плазмы была изготовлена керамическая ячейка, в которой происходил переход нагретой лазерным лучом области порошка в состояние антенны для СВЧ излучения. Ячейка пред-

ставляет собой керамическую подложку с углублением с запрессованным в нем порошком. При этом удавалось создавать условия, когда горение плазмы и тепловые эффекты от взаимодействия порошка с электромагнитным полем не приводили к его расплавлению. Спекание или плавление порошка происходило только под действием лазерного луча.



а б в
Рис. 2 Микроструктура поверхности керамики цирконата кальция

а) после лазерного плавления, б) после лазерного плавления и кристаллизации при импульсном лазерном воздействии, в) после лазерного плавления в СВЧ плазме с частотой 2,45 ГГц

Микроструктура поверхности цирконата кальция после плавления при лазерном воздействии и быстрой кристаллизации показана на рис. 2а. Образовалась неровная поверхность со структурой границ зерен и субзерен. Медленную кристаллизацию удавалось реализовать путём прогрева периодическими лазерными импульсами (частота 2 Гц). Микроструктура в этом случае (рисунок 2б) характеризуется гладкой поверхностью с контрастом границ кристаллитов. Гладкая поверхность с отсутствием контраста границ (рисунок 2в) возникла при кристаллизации в условиях СВЧ плазмы при переходе нагретой лазерным лучом области порошка в состояние антенны для электромагнитного излучения с частотой 2,45 ГГц.

ВЫВОДЫ

Показано, что плазма на поверхности высокотемпературных оксидных керамик может быть создана электромагнитным излучением частотой 2,45 ГГц и локализована с помощью составных

СВЧ-вибраторов, включающих четверть- и полуволновые антенны. СВЧ плазма может быть инициирована за счет антенного эффекта области лазерного облучения, когда нагретый диэлектрик является ионным проводником и частью СВЧ-вибратора.

Показано, что в условиях лазерного плавления и кристаллизации цирконата кальция и кальций-стабилизированного оксида циркония образуется керамика с развитой микроструктурой. При дополнительном воздействии СВЧ плазмы, локализованной в области лазерного облучения, в процессе кристаллизации образуется гладкая без макроскопических дефектов поверхность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ting Guo, Chao Wang, Junyong Zeng, Wenqi Wang and Zhenyu Zhao. *Micromachines* 2023. N 14. P. 520. DOI: 10.3390/mi14030520.
2. Duran Kaya, Mohamed Abdelmoula, Gökhan Küçük Türk, David Grossin and Artemis Stamboulis. *Materials* 2023. N 16. P. 2507. DOI: 10.3390/ma16062507.

REFERENCES

1. Ting Guo, Chao Wang, Junyong Zeng, Wenqi Wang and Zhenyu Zhao. *Micromachines* 2023. N 14. P. 520. DOI: 10.3390/mi14030520.
2. Duran Kaya, Mohamed Abdelmoula, Gökhan Küçük Türk, David Grossin and Artemis Stamboulis. *Materials* 2023. N 16. P. 2507. DOI: 10.3390/ma16062507.

3. Ho C. Y., Hsia Hwa, Zhou Liangliang, Xiong Chang-Wei, Qiao Dongkai. Research Square .2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-903184/v1.
4. Nedyalkov N., Dilova T., Dikovska A., Nikov Ru., Nikov Ro., Koleva M., Stankova N., Daskalova Al. and Angelova L. Journal of Physics: Conference Series, Volume 2240, 22nd International Summer School On Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT 2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2240/1/012044.
5. Musyarofah Musyarofah, Yuliani P Sari, Allif R Hilmi, Muhammad Z Asrori, Triwikantoro, Mochamad Zainuri, Byung-Nam Kim and Suminar Pratapa. Materials Research Express 2023. V. 10. P. 055002. DOI: 10.1088/2053-1591/acd521.
6. Hiroaki Furuse, Daichi Kato, Koji Morita, Tohru S. Suzuki and Byung-Nam Kim. Materials 2022. V. 15. P. 8157. DOI: 10.3390/ma15228157.
7. Xiaolan Lv, Xianhui Li, Junwei Huang, Changchun Ge and Qi Yu. Materials 2022. V. 15. P. 7309. DOI: 10.3390/ma15207309.
8. Andreev P., Drozhilkin P., Alekseeva L., Smetanina K., Rostokina E., Balabanov S., Boldin M., Murashov A. and Shcherbak G. Coatings 2023. V. 13. P. 240. DOI: 10.3390/coatings13020240.
9. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K. (Ken), Khort A. Journal of the European Ceramic Society 2022. V. 43. P. 1343–1351. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036.
10. Waqas A. Toor, M. Ashraf, Anis U. Baig, Nauman Shafqat, Raafia Irfan. Atmospheric Pressure Microwave Plasma System and Applications. 2018 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS). P. 1–1. DOI: 10.1109/ICOPS35962.2018.9576019.
11. Егоров С.В., Быков Ю.В., Еремеев А.Г., Сорокин А.А. Известия вузов. Радиофизика. 2013. Т. LVI. № 8–9. С. 637–645.
12. Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г., Плотноков И.В., Рыбаков К.И., Сорокин А.А., Холопцев В.В. Сверхбыстрое спекание оксидных керамических материалов при микроволновом нагреве. Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 3. С. 402–408. DOI: 10.21883/JTF.2018.03.45598.2398.
13. Лоцинин Ю.В., Размахов М.Г., Пахомкин С.И., Луценко А.Н. Труды ВИАМ. 2019. № 6. (78). С. 95–103.
14. Оковитый В.А., Оковитый В.В., Асташинский В.М., Узлов В.В., Шиманский В.И., Черенда Н.Н. Наука и техника. 2018. Т. 17. № 5. С. 378–389. DOI: 10.21122/2227-1031-2018-17-5-378-389.
15. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 10. С. 30–39.
16. Khaled Q. Al Hamad, Bashar A. Al-Rashdan, Jad Q. Ayyad, Leen M. Al Omrani, Ayat M. Sharoh, Adnan M. Al Nimri, Fatma T. Al-Kaff. J. Prosthodontics 2022. V. 31. N. 8. DOI: 10.1111/jopr.13553.
17. Zipeng Guo, Lu An, Sushil Lakshmanan, Jason N. Armstrong, Shenqiang Ren, Chi Zhou. J. Manuf. Sci. Eng. 2022. V. 144. N 2. P. 021010–0211018.
18. Swee Leong Sing, Wai Yee Yeong, Florencia Edith Wiria, Bee Yen Tay, Ziqiang Zhao, Lin Zhao, Zhiling Tian, Shoufeng Yang. Rapid Prototyping Journal. 2015. V. 23 N 3. P. 611–623. DOI: 10.1108/RPJ-11-2015-0178
19. Xiang Zhang, Nan Li, Xin Chen, Mark Stroup, Yongfeng Lu, Bai Cui. J. Materials Research. 2022. N 38. P. 187–197. DOI: 10.1557/s43578-022-00766-0.
3. Ho C. Y., Hsia Hwa, Zhou Liangliang, Xiong Chang-Wei, Qiao Dongkai. Research Square .2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-903184/v1.
4. Nedyalkov N., Dilova T., Dikovska A., Nikov Ru., Nikov Ro., Koleva M., Stankova N., Daskalova Al. and Angelova L. Journal of Physics: Conference Series, Volume 2240, 22nd International Summer School On Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT 2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2240/1/012044.
5. Musyarofah Musyarofah, Yuliani P Sari, Allif R Hilmi, Muhammad Z Asrori, Triwikantoro, Mochamad Zainuri, Byung-Nam Kim and Suminar Pratapa. Materials Research Express 2023. V. 10. P. 055002. DOI: 10.1088/2053-1591/acd521.
6. Hiroaki Furuse, Daichi Kato, Koji Morita, Tohru S. Suzuki and Byung-Nam Kim. Materials 2022. V. 15. P. 8157. DOI: 10.3390/ma15228157.
7. Xiaolan Lv, Xianhui Li, Junwei Huang, Changchun Ge and Qi Yu. Materials 2022. V. 15. P. 7309. DOI: 10.3390/ma15207309.
8. Andreev P., Drozhilkin P., Alekseeva L., Smetanina K., Rostokina E., Balabanov S., Boldin M., Murashov A. and Shcherbak G. Coatings 2023. V. 13. P. 240. DOI: 10.3390/coatings13020240.
9. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K. (Ken), Khort A. Journal of the European Ceramic Society 2022. V. 43. P. 1343–1351. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036.
10. Waqas A. Toor, M. Ashraf, Anis U. Baig, Nauman Shafqat, Raafia Irfan. Atmospheric Pressure Microwave Plasma System and Applications. 2018 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS). P. 1–1. DOI: 10.1109/ICOPS35962.2018.9576019.
11. Egorov S.V., Bykov Yu.V., Ereneeve A.G., Sorokin A.A. Radiophysics and Quantum Electronics. 2013. V. LVI. N 8–9. P. 637–645.
12. Bykov Y.V., Egorov S.V., Ereneeve A.G., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Kholoptsev V.V. Technical Physics. 2018. V. 63. N 3. P. 391–397. DOI: 10.1134/S1063784218030052.
13. Loshchinin I.U.V., Razmakhov M.G., Pakhomkin S.I., Lushenko A.N. Trudy VIAM («Proceedings of VIAM»). 2019. N 6. (78). P. 95–103.
14. Okovityi V.A., Okovityi V.V., Astashinskii V.M., Uglov V.V., SHimanskii V.I., CHerenda N.N. Science and Technique. 2018. V. 17. N 5. P. 378–389.
15. Savushkina S.V., Polianskii M.N., Vysotina E.A., Ashmarin A.A. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2018. V. 329. N 10. P. 30–39.
16. Khaled Q. Al Hamad, Bashar A. Al-Rashdan, Jad Q. Ayyad, Leen M. Al Omrani, Ayat M. Sharoh, Adnan M. Al Nimri, Fatma T. Al-Kaff. J. Prosthodontics 2022. V. 31. N 8. DOI: 10.1111/jopr.13553.
17. Zipeng Guo, Lu An, Sushil Lakshmanan, Jason N. Armstrong, Shenqiang Ren, Chi Zhou. J. Manuf. Sci. Eng. 2022. V. 144. N 2. P. 021010–0211018.
18. Swee Leong Sing, Wai Yee Yeong, Florencia Edith Wiria, Bee Yen Tay, Ziqiang Zhao, Lin Zhao, Zhiling Tian, Shoufeng Yang. Rapid Prototyping Journal. 2015. V. 23 N 3. P. 611–623. DOI: 10.1108/RPJ-11-2015-0178
19. Xiang Zhang, Nan Li, Xin Chen, Mark Stroup, Yongfeng Lu, Bai Cui. J. Materials Research. 2022. N 38. P. 187–197. DOI: 10.1557/s43578-022-00766-0.

Поступила в редакцию (Received) 05.06.2023
Принята к опубликованию (Accepted) 08.12.2023