

**НАНОСТРУКТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ  $ZrO_2$ ,  
ПОЛУЧЕННАЯ ПО АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Н.В. Грунт<sup>1</sup>, Н.А. Шульц<sup>1</sup>, В.В. Промахов<sup>1,2</sup>

Научные руководители: д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов, д.ф.-м.н. А.С. Жуков

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: vvpromakhov@mail.ru

**NANOSTRUCTURED CERAMICS BASED ON  $ZrO_2$ ,  
OBTAINED BY ADDITIVE TECHNOLOGY**

N.V. Grunt<sup>1</sup>, N.A. Shults<sup>1</sup>, V.V. Promakhov<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisors: Dr. A.B. Vorozhtsov, Dr. A.S. Zhukov

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies SB RAS, Russia, Altai region,

Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

E-mail: vvpromakhov@mail.ru

**Abstract.** *The aim of this work was to study nanostructured powders based on  $ZrO_2$  and analyzing the properties of thermoplastic pastes for 3D printing of experimental samples. Data on structure and properties of the nanopowders were obtained. Using the method of Fusing Deposition Modeling were obtained ceramic samples.*

**Введение.** Опираясь на мировой опыт в развитии современных подходов физического материаловедения и новых технических решений необходимо признать, что изготовление узлов и отдельных деталей из новых конструкционных и функциональных материалов без развития аддитивных технологий осуществить невозможно. Аддитивные технологии, прежде всего, позволяют с минимальными затратами реализовать любые конструкторские и инженерные идеи в наукоемких отраслях производства, таких как авиастроение, двигателестроение, ракетостроение, современные электронные приборы и др. [1].

С использованием методов селективного лазерного спекания к настоящему времени проведены исследования по формованию изделий, в том числе и из керамических порошков [2]. Однако механизмы структурообразования, которые определяются диффузионными процессами, не реализуются в случае кратковременного воздействия на порошки лазерным лучом. Вследствие этого, структура керамики неоднородна – присутствуют большое количество пор и трещин. Относительная плотность образцов составляет 57-77% в зависимости от мощности лазера. Это недопустимо в изделиях конструкционного и функционального назначения, что позволяет сделать вывод о неприменимости лазерного спекания керамических порошков. Большое количество работ посвящается альтернативным (гибридным) подходам по формированию «качественной» структуры керамических изделий [3]. Это обуславливает актуальность настоящей работы.

**Экспериментальная часть.** К настоящему времени специалистами Томского государственного университета был разработан оригинальный метод аддитивной печати сложнопрофильных изделий, основанный на принципах послойного наплавления FDM (Fusing Deposition Modeling) термопластичных дисперсных систем, представляющих собой смесь порошка материала и термопластичного вещества (технологической связки) [4]. Создан 3D принтер, адаптированный к работе с термопластичными пастами (суспензиями) на основе керамических порошков. Общий процесс включает в себя подготовку сырья, нанесение материала через сопло (фильеру) и постобработки. Стадия постобработки включает удаление связующего и спекание. Полный технологический цикл отработан на керамических материалах из оксида алюминия. В данном случае был использован шликер марки ВК-95, содержащий 95% оксида алюминия и 5 % кордиерита. В результате синтеза керамики помимо основной фазы корунда формируется фаза муллита, однако её содержание не превышает 1 масс % и не оказывает влияния на физико-механические свойства образцов. Пористость образцов не превышала 5%. Контролируемая усадка при спекании составляла 14-15 % [5,6]. Для расширения номенклатуры материалов, используемых для 3D печати была изучена возможность выращивания образцов из порошков на основе диоксида циркония. Свойства этого материала хорошо изучены и его применение в различных технических устройствах весьма актуально.

Получение образцов проводили с использованием порошков фирмы Tosoh. На рисунке 1 представлены результаты исследования порошков  $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$  методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно, что порошки представляют собой гранулят со средним размером гранул 40÷80 мкм, рисунок 1(а). При этом гранулы состоят из наночастиц средним размером около 100 нм, рисунок 1(б). Частицы имеют довольно узкое распределение по размеру.

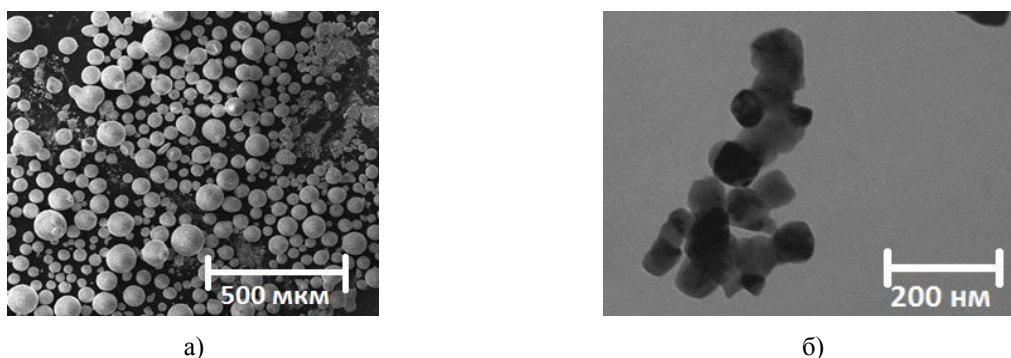


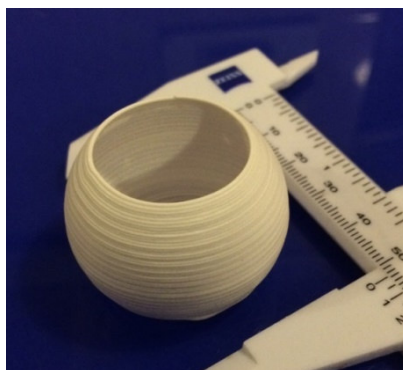
Рис.1 Изображения нанопорошков системы  $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$

Удельная поверхность, измеренная по низкотемпературной адсорбции паров азота (метод многоточечного БЭТ) составила 7,83 м<sup>2</sup>/г. Элементный состав порошков исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Установлено, что в порошках содержится Zr – 65%, O – 29%, Y – 3%, Hf – 2%. В небольших количествах обнаружены Al – 0.13%, Cl и S – по 0,11%, в также C, Ce, Fe, Si. Фазовый состав порошка представлен фазами  $ZrO_2$ . Содержание фаз: тетрагональной – 50%, моноклинной 22%, кубической 28%.

Из порошков были подготовлены термопластичные пасты с различным содержанием связующего. Определены параметры вязкости системы с использованием ротационного вязкозиметра. Установлена

зависимость между содержанием связующего и вязкостью материала, а также зависимость вязкости от температуры в диапазоне  $60\div 100^{\circ}\text{C}$ . Выявлено, что при содержании связующего от 28 до 32 масс % в диапазоне температуры  $90\div 100^{\circ}\text{C}$  вязкость суспензии не превышала 25 Па·с, что позволяет реализовать процесс печати с использованием FDM способа.

На рисунке 2 представлен экспериментальный образец, полученный методом 3D печати.



*Рис. 2 Изображение экспериментального образца из порошков  $\text{ZrO}_2(3\%\text{Y}_2\text{O}_3)$ , полученного с использованием 3D печати*

**Выводы.** Таким образом, изучены исходные нанопорошки на основе диоксида циркония, получены термопластичные суспензии, изучены закономерности изменений реологических свойств суспензий в зависимости от температуры. Получены экспериментальные образцы наноструктурной керамики с использованием аддитивной технологии послойного наплавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК - 2424.2017.8 договор № 14.Y30.17.2424-МК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao W. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering //Computer-Aided Design. – 2015. – Т. 69. – С. 65-89.
2. Enrique Juste etc. Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed // J. of Mater.Res., Vol.29, 2014, №29, P. 2086-2094
3. Leuven K. U. et al. Additive manufacturing of ceramics: a review //Journal of Ceramic Science and Technology. – 2014. – Т. 5. – №. 4. – С. 245-260.
4. О Возможности получения аддитивных керамических структур с использованием метода послойного наплавления // Промахов В.В., Жуков И.А., Ворожцов С.А., Шевченко М.В., Третьяков Б.Г., Жуков А.С., Ворожцов А.Б. – В сборнике: Аддитивные технологии: настоящее и будущее / материалы II Международной конференции. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2016. С.12.
5. Промахов В.В., Жуков И.А., Ворожцов С.А., Шевченко М.В., Платов В.А., Архипов В.А., Муравлев Е.В. Аддитивный способ формирования изделий из порошков тугоплавких соединений // Ползуновский вестник. – 2016 – № 4.– С. 59-63.
6. Promakhov V. et al. On the possibility to fabricate ceramics using fused deposition modeling //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Т. 1772. – №. 1. – С. 030003.