

К. Т. Н. С. П. Богданов<sup>1</sup> (✉), д. т. н. М. М. Сычев<sup>1,2</sup>, Л. А. Лебедев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 004:[666.3:546.62-31]:66.046.4

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ 3D-КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

Предложено рассматривать керамические изделия с периодической топологией как систему с организованной структурой различных уровней. Изучено изменение структуры разного уровня масштаба для керамики на основе корунда, полученной методом 3D-печати в результате ее обжига при 1700 °С. Показан характер изменения геометрии тела, слоеной структуры печатного образца, зерновой структуры материала и параметров кристаллической решетки зерен  $\alpha-Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** 3D-печать, керамика на основе  $Al_2O_3$ , топология, кристаллическая решетка.

### ВВЕДЕНИЕ

Говоря о структуре твердого вещества, чаще всего рассматривают порядок в расположении в нем атомов и молекул; на этом уровне различают аморфные и кристаллические вещества. В свою очередь, разнообразные области с определенной кристаллической структурой могут иметь свою геометрию и слагать структуру материала. Именно в таких терминах, например, рассматривают структуру сплавов. Изучение композиционных материалов, как искусственных, так и природных, заставляет говорить о структуре таких тел как о некотором особом взаимном расположении наполнителя в матрице. Появление аддитивных технологий позволило изготавливать изделия со сложной периодической топологией, которая требует также описания в рамках структурной терминологии.

Академиком В. Я. Шевченко [1, 2] высказана идея использования изделий с топологией гризды периодических поверхностей минимальной энергии для условий экстремальных нагрузок. Получать изделия с такой сложной топологией можно только методом 3D-печати [3, 4]. Такого рода керамические изделия, изготовленные методом 3D-печати, будут обладать сложной организацией, которую можно разделить на несколько структурных уровней:

первый уровень (атомно-молекулярный) — закономерное расположение атомов, молекул, ионов в кристалле (тип кристаллической решетки), а также нарушения ее строения, в том числе размер и геометрия областей когерентного рассеивания (ОКР) кристаллитов;

второй уровень — дисперсия поликристаллических зерен, состоящих из кристаллитов. Различия фазового состава зерен;

третий уровень — закономерное расположение слоев (шаг и направление укладки), состоящих из зерен керамического материала. Обусловлено процессом послойного изготовления изделия;

четвертый уровень — периодическая топология, определена выбранной математической моделью.

Технология получения керамических изделий с использованием фотополимеризующихся составов (DLP-метод) подразумевает стадию формирования так называемого сырца (заготовки в виде полимерно-керамического композита) и стадию его спекания [5, 6]. В качестве исходного керамического материала используют мелкодисперсные порошки с повышенной реакционной способностью. Для напечатанных заготовок характерны наличие анизотропии и большое содержание связующей органической фазы, в результате чего изделие имеет сложную многоуровневую структурированность. В процессе спекания происходит как выгорание связующего, так и изменение структуры керамических зерен. В свою очередь, изменение структуры сырца может изменить и форму всего спеченного изделия. Закономерности физико-химических процессов при спекании определя-



С. П. Богданов  
E-mail: BogdanovSP@technolog.edu.ru

ют окончательную структуру, размеры и свойства готового изделия.

В настоящей работе исследована структура разного уровня масштаба корундовой керамики, полученной методом 3D-печати: как заготовки (сырца), так и изделия после спекания при 1700 °С. Описаны происходящие в процессе спекания изменения структуры.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом DLP 3D-печати из наполненной корундом фотополимерной пасты на 3D-принтере ProMaker V6000 был изготовлен образец с топологией типа «примитив Шварца» (рис. 1), которая описывается уравнением

$$\cos(x) + \cos(y) + \cos(z) = t, \quad (1)$$

где  $t$  — коэффициент, определяющий соотношение объемов  $w$  двух полупространств, разделенных поверхностью с нулевой кривизной,  $w = 0,5 \div 0,29t$ .

Изменения микроструктуры образцов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 SBH (Tescan) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) AZtec X - Act. Изучение кристаллической решетки с применением рентгеноструктурного анализа проводили на дифрактометре D8-Advance (Bruker). Использовали  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 30 кВ при токе 25 мА. Съемку образцов вели в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 90 град с шагом 0,02 град. Параметры рефлексов измеряли с помощью программы Difwin1. Автоматически определяли центр тяжести, интенсивность, площадь и ширину на половине высоты пика. Во время измерений дуплет разделяли на две ветви. Для характеристики структуры использовали левые ветви  $\text{K}\alpha$ -дуплета  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda_1 = 0,154051$  нм). Форму выделенных рефлексов считали симметричной и описывали уравнением Гаусса. Для идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF.



Рис. 1. Образец с топологией «примитив Шварца»

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием после кипячения в воде в течение 3 ч, открытую пористость — методом водопоглощения, микротвердость измеряли на микротвердомере PMT-3 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузке 1,962 Н по ГОСТ 9450.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Четвертым уровнем структурных особенностей изучаемого объекта является его топология (см. рис. 1). В процессе спекания изделия визуально топология его не изменяется, но происходит усадка, т. е. изменяются линейные размеры и объем как твердой фазы, так и полостей. Так как изделие было сформировано путем послойного роста, то его геометрию описывали, используя стартовую плоскость и направление оси роста. Размер изделия измеряли по девяти точкам на каждой грани. Установлено, что вдоль обеих нормалей к оси роста линейная усадка при спекании была одинакова и составляла  $(17,4 \pm 0,3) \%$ . Однако вдоль оси роста усадка оказалась выше и составила  $(19,2 \pm 0,9) \%$ .

При измерении физических свойств образцов установлено, что открытая пористость в керамике после спекания отсутствует. Плотность спеченного образца достигла  $3,76$  г/см<sup>3</sup>, что составляет 96,4 % от теоретической плотности корунда. Микротвердость составила  $(12,2 \pm 1,6)$  ГПа. Неравномерность усадки объясняется структурными особенностями следующего уровня. Как видно из рис. 2, а, сырец построен из слоев, периодически повторяющихся с шагом 100 мкм, что соответствует шагу печати (третий структурный уровень). Слои представляют собой полимерный композит с частицами корунда (рис. 2, б, второй структурный уровень). После спекания слои образца более плотные, и шаг уменьшается до 83 мкм. Как видно из рис. 2, б, г, распределение частиц внутри слоя носит изотропный характер. Средний размер частиц сырца составляет порядка 200–300 нм (до 70–80 % всех частиц, см. рис. 2, б), однако наблюдаются и более крупные частицы размерами до 3 мкм. После спекания средний размер частиц возрастает на порядок и составляет 2–3 мкм (см. рис. 2, г). Появляются области слияния границ отдельных частиц; частицы способны прорасти в смежные слои.

Кроме изменения размера частиц корунда происходят изменения в их кристаллической решетке (первый структурный уровень). Рентгеновские спектры обоих образцов соответствуют единственной кристаллической фазе —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3). При этом наблюдаются качественные различия спектров: после спекания в образце наряду с общим увеличением интенсивности всех пиков (см. рис. 3) изменились их относительные интенсивности. Особенно уве-

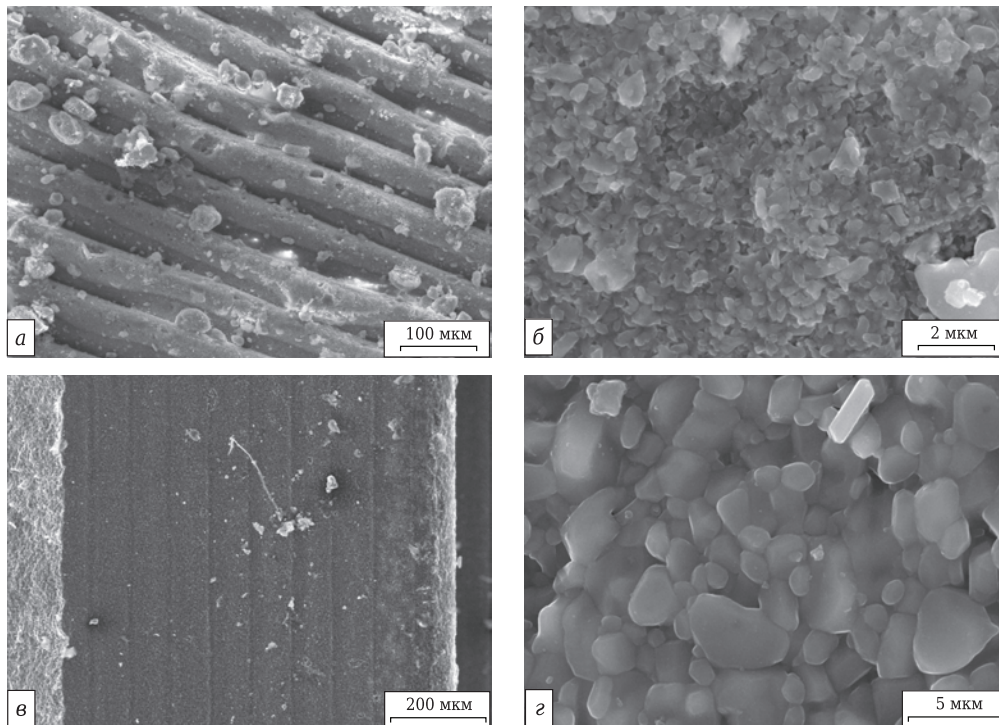


Рис. 2. СЭМ-фото образца до (а, б) и после спекания (в, г)

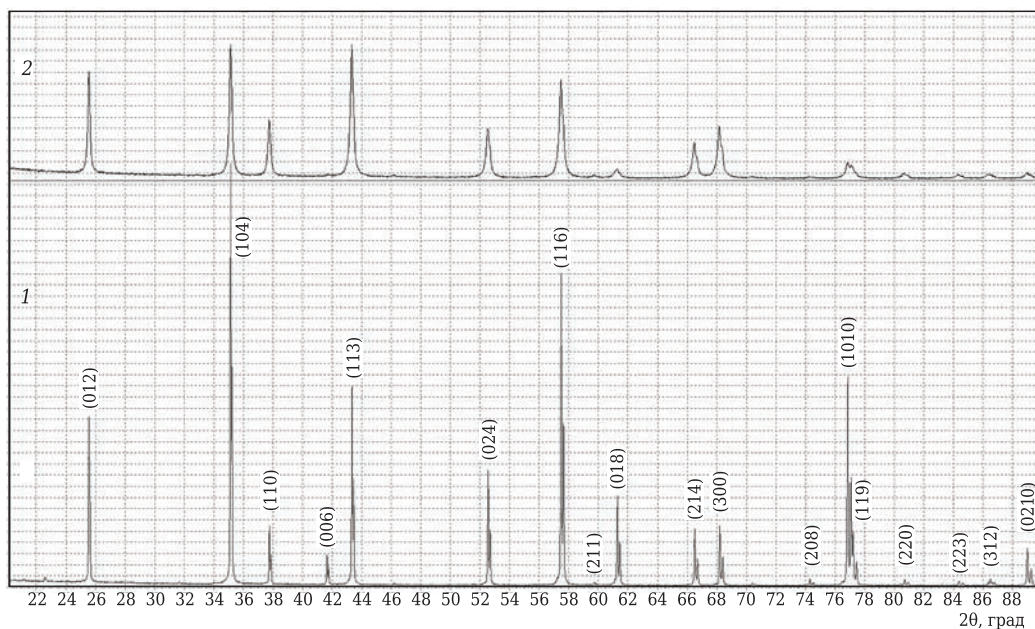


Рис. 3. Рентгеновские спектры образцов 3D-керамики после (1) и до окончательного спекания (2)

личилась относительная интенсивность рефлексов с индексами (116), (104), (113), (1010), а также рефлексов (006), (018), (0210) и уменьшилась относительная интенсивность рефлексов с индексами (110), (300), (220). Все рефлексы стали более узкими.

Для количественной оценки произошедших изменений кристаллической решетки были определены параметры элементарной ячейки и размер ОКР. Известно, что кристаллическая решетка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет пространственную группу

$R\bar{3}c$  и тригональную сингонию с параметрами  $a = b = 0,4758$  нм и  $c = 1,2991$  нм; углы между осями  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [7]. Для кристаллов с гексагональной решеткой параметры  $a$  и  $c$  связаны с межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$  уравнением

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

где  $h, k, l$  — кристаллографические индексы отражающей плоскости.



Тогда параметр  $a$  можно определить по межплоскостным расстояниям для рефлексов с  $l = 0$ :

$$a^2 = (4/3)d^2(h^2 + hk + k^2). \quad (3)$$

Затем, зная  $a$ , можно найти  $c$ :

$$c^2 = l^2 / (1/d^2 - 4(h^2 + hk + k^2) / 3a^2). \quad (4)$$

Однако положение рефлекса на рентгенограмме зависит не только от  $d_{hkl}$ , но и от ошибок, связанных с условиями съемки и работы аппарата. Для устранения большинства самых грубых ошибок достаточно иметь отражение от образца при  $\theta = 90$  град.

В настоящей работе параметр  $a$  рассчитывали по положению рефлексов (110), (300) и (220). Находили уравнение зависимости расчетной величины  $a$  от положения рефлекса и экстраполировали его в область  $\theta = 90$  град. В качестве функции для экстраполяции была выбрана функция  $\cos^2\theta / \sin\theta$  (рис. 4, а, б). Для расчета параметра  $c$  в уравнение (4) подставляли значения параметра  $a$ , полученные расчетом для выбранного местоположения рефлекса. Найденные значения  $c$  также экстраполировали в область  $\theta = 90$  град (рис. 4, в, г). Установлено, что параметры кристаллической решетки частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  до спекания составляли:  $a = 0,47606$  нм,  $c = 1,29962$  нм (см. рис. 4, а, в). После окончательного спекания параметры уменьшились до  $a = 0,47580$  нм,  $c = 1,29841$  нм (см. рис. 4, б, г).

Для выделения уширения рефлексов образцов, обусловленного только физическими

эффектами, и устранения инструментальной (приборной) ошибки был использован эталон  $\text{LaB}_6$ , не имеющий дефектов кристаллической решетки, приводящих к уширению пиков. Так как профили рефлексов на рентгенограмме аппроксимировали кривой Гаусса, то при наложении двух эффектов

$$B^2 = b^2 + \beta^2, \quad (5)$$

где  $B$  — ширина рефлекса образца на рентгенограмме;  $b$  — ширина рефлекса эталона, обусловленная только инструментальными эффектами;  $\beta$  — уширение рефлекса, вызванное физическими эффектами.

Известно, что размер блоков (ОКР) можно рассчитать по уравнению Селякова – Шеррера

$$L = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}, \quad (6)$$

где  $L$  — размер блоков, нм;  $\lambda$  — длина волны излучения, нм;  $\beta$  — уширение рефлекса на половине его высоты, вызванное малым размером блоков (рад  $2\theta$ );  $\theta$  — положение центра тяжести рефлекса (град  $\theta$ );  $k$  — коэффициент, зависящий от формы блоков. Так как форма блоков неизвестна, то коэффициент  $k$  принимали равным 1. В этом случае  $L$  представляет собой средний эффективный размер блоков.

Для отделения влияния малого размера блоков на физическое уширение рефлексов от влияния микронапряжений использовали графический метод [8], для чего строили зависимость  $1/L = \left( \frac{\beta\cos\theta}{\lambda} \right)$  от  $\sin\theta/\lambda$  (рис. 5). По уравнению полученной прямой можно найти «очищенное» значение  $L$  в точке  $\sin\theta/\lambda = 0$ , а тангенс угла наклона прямой показывает величину микронапряжений  $\Delta d/d$ . Установлено, что наклон прямой аппроксимации для обоих образцов пренебрежимо мал, т. е. микронапряжения в образцах отсутствуют. Размер блоков в необожженном образце 60 нм (см. рис. 5). В процессе обжига в кристаллической решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  произошло снижение дефектов. Плотность дислокаций существенно снизилась, в результате чего средний эффективный размер блоков значительно

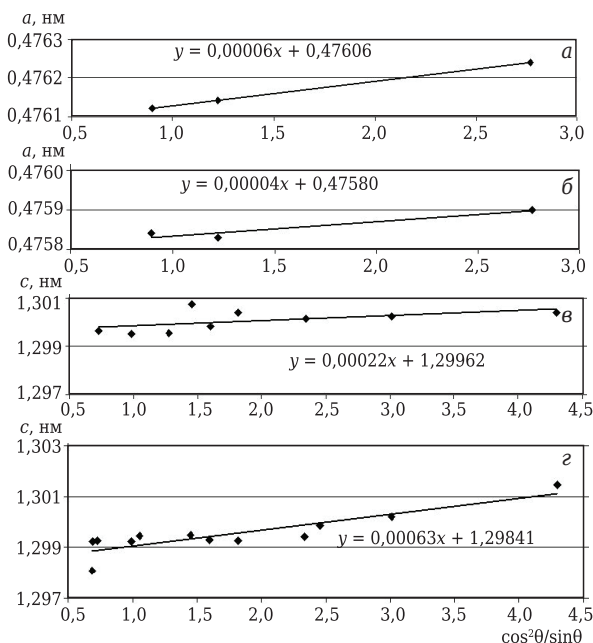


Рис. 4. Экстраполяция параметра  $a$  (а, б) и  $c$  (в, г) зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3D-керамики до (а, в) и после спекания (б, г)

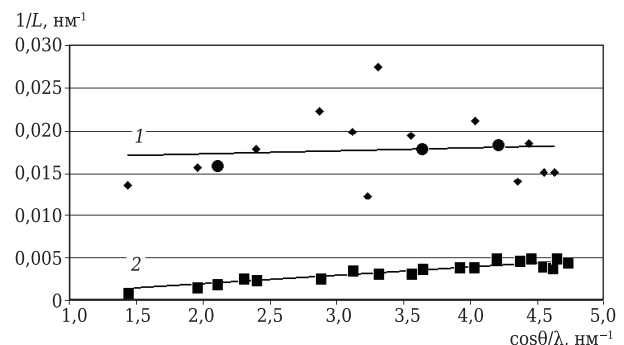


Рис. 5. Экстраполяция параметра  $1/L$  зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3D-керамики до (1) и после спекания (2)

возрос и стал больше предельного значения, доступного для измерений по уравнению Селякова – Шеррера ( $>500$  нм).

Для сырца наблюдается существенный разброс (коэффициент корреляции  $R^2 = 0,008$ ) ширины пиков от плоскостей отличной ориентации (с различными значениями  $hkl$ ) вокруг линии тренда. При этом значения для пиков (110), (300) и (220) находятся на линии тренда, тогда как рефлексы от «косых» отражений, для которых  $l \neq 0$ , разбросаны вокруг линии тренда. После спекания все точки практически ложатся на линию тренда ( $R^2 = 0,87$ ). Наблюдаемое перераспределение интенсивностей рефлексов и изменение их ширины могут быть объяснены снижением количества дефектов упаковки слоев (001) гексагональной решетки, тогда как сами слои (001) практически не имеют дефектов (параметр  $a$  близок к табличному значению). Это, в свою очередь, привело к уменьшению параметра  $c$  при спекании на  $0,0012$  нм, тогда как параметр  $a$  практически не изменился.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прослежено изменение структуры разного уровня масштаба для керамики на основе корунда,

полученной методом 3D-печати, в результате ее обжига при  $1700$  °С.

Показано, что усадка в процессе спекания является анизотропной, что определяется технологией изготовления заготовки (сырца), и составляет  $19,2$  % вдоль оси роста и  $17,4$  % вдоль обеих нормалей к оси роста. Таким образом, при создании математической модели тела через соответствующие коэффициенты следует учитывать эффект неравномерной усадки.

В процессе спекания происходит рост зерен корунда. Средний размер частиц увеличился от  $200$ – $300$  нм до  $2$ – $3$  мкм, т. е. в  $10$  раз. При этом снижается количество как точечных дефектов, так и плотности дислокаций. Уменьшается содержание дефектов упаковки слоев (001) гексагональной решетки. Установлено, что открытая пористость керамики после спекания отсутствует, плотность спеченного образца составляет  $96,4$  % от теоретической плотности корунда. На основании изученного комплекса свойств полученные 3D-печатью изделия можно считать пригодными для практических применений.

\*\*\*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

## Библиографический список

1. Шевченко, В. Я. Керамические материалы с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузжений / В. Я. Шевченко, М. М. Сычев, А. Е. Лапшин, Л. А. Лебедев // Журнал физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 640–643.
2. Шевченко, В. Я. Полимерные структуры с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии / В. Я. Шевченко, М. М. Сычев, А. Е. Лапшин [и др.] // Журнал физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 644–648.
3. Kotz, Frederik. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass / Frederik Kotz, Karl Arnold, Werner Bauer [et al.] // Nature. — 2017/4. — Vol. 544. — P. 337–339.
4. Зленко, М. А. Аддитивные технологии в машиностроении / М. А. Зленко, М. В. Нагайцев, В. М. Довбыш. — М. : ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. — 219 с.

5. Павлушкин, Н. М. Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. — М. : Промстройиздат, 1961. — 208 с.
6. Плетнев, П. М. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов, Е. В. Маликова, А. А. Богаев // Изв. Томского политехнического университета. — 2015. — Т. 326, № 3. — С. 40–49.
7. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства оксидов : справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.
8. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1969. — 160 с. ■

Получено 18.04.18

© С. П. Богданов, М. М. Сычев,  
Л. А. Лебедев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43<sup>RD</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON  
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES  
ceramics.org/icacc2019