

АДДИТИВНЫЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАГРЕВА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

С.В. Егоров, А.Г. Еремеев, И.В. Плотников, К.И. Рыбаков, А.А. Сорокин, В.В. Холопцев, Ю.В. Быков
Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии
наук, ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Россия
egr@ipfran.ru, aeremeev@ipfran.ru, plotnikov@ipfran.ru, rybakov@ipfran.ru,
asorok@ipfran.ru, holo@ipfran.ru, byk@ipfran.ru

Рассмотрены возможности использования электромагнитного излучения миллиметрового диапазона для аддитивного изготовления биосовместимых керамических изделий. Порошковые компакты из гидроксипатита и оксида циркония, стабилизированного 3% оксида иттрия, спечены до близких к теоретическим плотностей при их объемном нагреве СВЧ излучением с частотой 24 ГГц за значительно более короткие времена, чем при традиционном методе нагрева. Продемонстрирована возможность уплотнения порошковых слоев гидроксипатита сфокусированным пучком излучения частотой 263 ГГц.

Ключевые слова: аддитивные технологии; микроволновый нагрев; гиротрон, биокерамика.

ADDITIVE MANUFACTURING OF CERAMICS BY MILLIMETER-WAVE HEATING

S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, I.V. Plotnikov, K.I. Rybakov, A.A. Sorokin, V.V. Kholoptsev, Yu.V. Bykov
Federal Research Center Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences
46 Ul'yanov Str., 603950 Nizhny Novgorod, Russia,
egr@ipfran.ru, aeremeev@ipfran.ru, plotnikov@ipfran.ru, rybakov@ipfran.ru,
asorok@ipfran.ru, holo@ipfran.ru, byk@ipfran.ru

Additive manufacturing of ceramic articles making use of concentrated energy flows attracts the research interest worldwide. Uniform volumetric sintering of 3D-printed structures and layer-by-layer sintering by focused millimeter-wave radiation appear to be promising methods of additive manufacturing. This paper describes the studies of fast millimeter-wave sintering of yttria-stabilized zirconia and hydroxyapatite ceramics. Coefficients of the millimeter-wave absorption and their temperature dependencies are determined for the frequency range 24 – 200 GHz and for the temperature range 20 – 1300 °C. Near-full densities of both compositions were obtained by 24 GHz millimeter-wave sintering with a heating rate of 50 – 100 °C/min and zero hold time. Using a gyrotron millimeter-wave source operating at a frequency of 263 GHz with an output cw power up to 1 kW and the purposely designed electrodynamic focusing structures, intensities of up to 20 kW/cm² have been achieved, which was sufficient for fast localized heating of ceramic layers to the solidification temperature. Due to short duration of the millimeter-wave sintering process (which is reduced by a factor of 10² – 10³ compared with the conventional process), the sintered samples had finer microstructure, yet their microhardness and fracture toughness were comparable to those of the conventionally sintered counterparts.

Keywords: additive manufacturing; millimeter-wave heating; gyrotron; bioceramics.

Введение

Аддитивные технологии (АТ) все более широко используются в различных отраслях современного производства, таких как автомобильная и аэрокосмическая промышленность, машиностроение, биомедицинские приложения, благодаря преимуществам АТ перед традиционными технологическими методами, основанными на удалении материала из исходной заготовки (см обзор [1]).

До недавнего времени методы АТ использовались в основном для изготовления изделий из разнообразных полимеров и металлических порошков. Возникший в последние годы интерес к использованию методов АТ для изготовления изделий из керамических/композиционных материалов обусловлен в значительной степени тем, что традиционные методы сталкиваются с большими трудностями при изготовлении изделий сложной геометрической формы из материалов, характеризующихся высокой твердостью и склонностью к хруп-

кому разрушению. Основные принципы и подходы метода АТ, развитые и используемые для изготовления изделий из полимеров и металлических порошков, остаются в целом неизменными при работе с керамическими/композиционными материалами [2]. Технологические подходы могут быть отнесены к одному из двух направлений. В одном случае первоначально методом 3D-печати по разработанной CAD-модели создается объемное «сырое» изделие заданной конфигурации; затем его спекание осуществляется выдержкой в печи в течение нескольких часов при температурах, как правило, значительно превышающих 1000 °C. Другой подход заключается в послойном изготовлении изделия. В этом случае, отверждение содержащих керамическую составляющую слоев, последовательно наносимых тем или иным способом, происходит путём локального нагрева концентрированным потоком энергии – в большинстве случаев лазерным излучением.

Использование микроволнового (МВ) излучения для консолидации керамических изделий, изготавливаемых методом АТ, представляется перспективным альтернативным методом. Объемное поглощение МВ излучения частот порядка и более 30 ГГц в большинстве представляющих интерес для практики керамических материалах делает возможным быстрый, не ограниченный процессом теплопроводностного переноса энергии, нагрев изделий, приводя к значительному сокращению времени высокотемпературной стадии спекания материалов. Высокая пространственная однородность плотности излучения на частотах порядка и более 30 ГГц в рабочих камерах существующих гиротронных комплексов, использующих в качестве источников излучения гиротроны с выходной мощностью в единицы и десятки киловатт, обеспечивает быстрый и однородный объемный нагрев до температур, достаточных для спекания изделий из керамических и композиционных материалов с характерными размерами несколько десятков сантиметров [3].

С другой стороны, в гиротронных комплексах киловаттной мощности на частотах порядка и выше 250 ГГц МВ излучение может быть сформировано с помощью квазиоптических устройств в волновой пучок с характерными поперечными размерами порядка единиц миллиметров и интенсивностью порядка 10^4 Вт/см² [4]. Это делает актуальными исследования возможностей использования сфокусированного МВ излучения в процессах послойного создания изделий сложной конфигурации путем последовательного локального отверждения слоев спеканием или сплавлением порошковых композиций.

В настоящей работе обсуждаются первые результаты исследования возможностей использования МВ излучения в процессах уплотнения порошков и порошковых компактов гидроксипатита и диоксида циркония.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовались порошки гидроксипатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ марки ГАП-85д (НПО Полистом, Россия) и диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия (3YSZ), (TZ-3YE Tosoh, Япония). Средний размер частиц порошка 3YSZ составил 40 нм, удельная поверхность равнялась 16 ± 3 м²/г. Порошок гидроксипатита имел размеры частиц от 0.7 до 2 мкм с удельной поверхностью 3 – 10 м²/г.

Методом одноосного прессования при давлении 200 МПа из порошков без использования связующих компонентов компактировались диски диаметром 8 мм и толщиной порядка 2,5 мм. Относительные плотности полученных компактов равнялись 48.3% (3YSZ) и 48.0% (ГА) от теоретических значений плотности, равных 6.05 г/см³ и 3.16 г/см³, соответственно.

Эксперименты по спеканию и измерению коэффициента поглощения МВ излучения с частотой 24 ГГц проводились на гиротронных комплексах мощностью 2.5 и 5 кВт [3]. Компактированные диски спекались в рабочей камере гиротронных комплексов при атмосферном давлении. Компакты располагались в средней части сквозного канала диа-

метром 10 мм, просверленного в блоке из слабо поглощающего пористого оксида алюминия (AL-30, ZIRCAR Ceramics, США). Температура компактов измерялась неэкранированной термопарой, головка которой заводилась в канал, просверленный в центре компакта до середины его толщины. Постоянная скорость нагрева компактов до заранее предустановленной температуры обеспечивалась автоматическим управлением поступающей в рабочую камеру МВ мощностью. Для сравнения характеристик и результатов микроволнового и традиционного спекания часть образцов нагревались в печи резистивного нагрева «Термокерамика».

Плотности спеченных образцов определяли методом Архимеда по результатам их взвешивания в дистиллированной воде. Микроструктуру спеченных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LV. Микротвердость и трещиностойкость спеченных образцов измеряли на механическом тестере «Struers Duramin-5». Перед измерениями одну сторону спеченных образцов сошлифовывали на глубину порядка 100 мкм и затем полировали алмазной пастой.

Нагрев порошковых слоев материала ГА сфокусированным излучением проводился на гиротронной установке, работающей на частоте 263 ГГц [4].

Результаты и их обсуждение

Для исследования зависимостей коэффициентов поглощения МВ излучения частоты 24 ГГц в порошковых компактах ГА и 3YSZ от температуры нагрева использовался калориметрический метод, в котором поглощенная в нагреваемом материале МВ мощность определялась на основе данных о разности скоростей нагрева и охлаждения и плотности падающей на компакты МВ мощности при ее выключении в моменты достижения заранее заданных значений температур. Величина коэффициента поглощения компактов ГА возрастает от 0.15 см⁻¹ до 2.00 см⁻¹ при увеличении температуры компактов от 440 °С до 1100 °С. В компактах 3YSZ рост коэффициента поглощения составил от 0.22 см⁻¹ до 1.99 см⁻¹ при изменении температуры в диапазоне 390 – 1300 °С.

В диапазоне частот 100 – 200 ГГц диэлектрические свойства ГА определялись с использованием спектрометра на основе высокооборотного ($Q_0 \sim 10^6$) открытого резонатора Фабри-Перо. Результаты измерений показывают, что тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ увеличивается с ростом плотности материала почти в 2 раза. При начальной относительной плотности сырого образца 48% величина $\text{tg } \delta$ на частоте 180 ГГц равнялась $4.5 \cdot 10^{-3}$, а при плотности 98% величина $\text{tg } \delta$ составляла $8.3 \cdot 10^{-3}$. При этом показатель преломления в указанном интервале плотностей изменялся линейно от 1.68 до 3.07. Используя полученные данные, в качестве оценки сверху коэффициента поглощения интенсивности излучения на частоте 180 ГГц в насыпном порошке ГА при комнатной температуре можно получить величину порядка 0.5 см⁻¹.

Результаты измерения диэлектрических потерь при фиксированной плотности образца ГА в зависимости от частоты излучения f указывают на слабую зависимость $\text{tg } \delta (f)$ в исследуемом диапазоне

частот. Так, для образца с относительной плотностью 70% при изменении частоты электромагнитного излучения от 108 ГГц до 190 ГГц величина $\text{tg } \delta$ изменялась от $3.3 \cdot 10^{-3}$ до $4.5 \cdot 10^{-3}$, а показатель преломления равнялся 2.39 во всем интервале частот.

На рис. 1 приведены графики зависимостей относительных плотностей компактов ГА и 3YSZ от температуры их спекания при МВ нагреве на частоте 24 ГГц и при традиционном нагреве (ТН) в резистивной печи. При МВ спекании образцы нагревались со скоростью 50 °С/мин (ГА) и 100 °С/мин (3YSZ) до заданного значения температуры и спекались без изотермической выдержки. При традиционном спекании скорость нагрева образцов обоих составов равнялась 2 °С/мин; время изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева составляло 2 ч (ГА) и 0.5 ч (3YSZ).

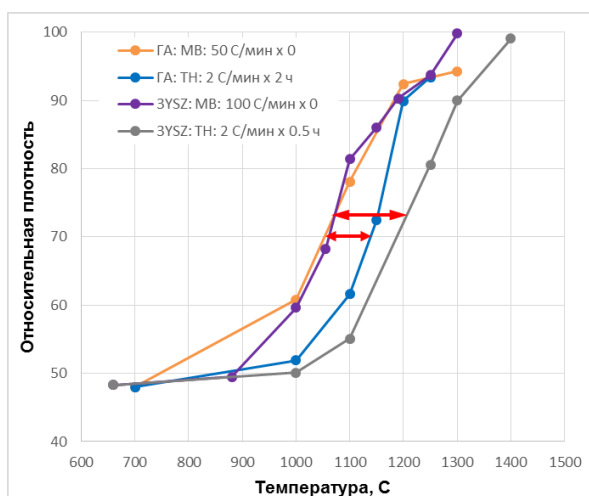


Рис. 1. Зависимости относительной плотности компактов ГА и 3YSZ от температуры их МВ и традиционного спекания

Fig. 1. Relative density of hydroxyapatite and 3YSZ compacts vs. temperature at microwave and conventional sintering

Приведенные результаты показывают, что спекание обоих материалов значительно ускоряется в случае МВ нагрева. Одинаковые значения плотности достигаются при МВ нагреве при температурах примерно на 100 градусов меньших, чем при традиционном нагреве, несмотря на существенно более короткое время процесса спекания и отсутствие изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева. В выполненных экспериментах время достижения относительной плотности порядка и более 95 % от теоретического значения при микроволновом нагреве было в $10^2 - 10^3$ раз меньше времени спекания при традиционном нагреве.

В результате значительного сокращения времени спекания и отсутствия изотермической выдержки микроструктуры образцы обоих материалов, спеканные при МВ нагреве, имеют более дисперсную микроструктуру. Средний размер зерна в образце ГА, спеканном при МВ нагреве до относительной плотности порядка 94,0%, равен 3 мкм. Микроструктура образца ГА, полученного при традиционном нагреве (плотность 93,4%), представ-

ляет собой плотную упаковку участков сплавленного материала, имеющих нерегулярную форму и характерные размеры порядка 10 – 15 мкм. Средний размер зерна в образце 3YSZ, спеканном при МВ нагреве до относительной плотности 99,8%, равен 0.5 мкм. Частицы в образце 3YSZ, полученном при традиционном нагреве (плотность 99,1%), имеют примерно тот же средний размер. При этом частицы сплавлены между собой в агломераты размером 2 – 3 мкм.

Результаты измерений микротвердости по Викерсу H_v и трещиностойкости K_{Ic} образцов, спеканных при быстром МВ и традиционном нагреве, приведены в таблице 1. Измерения на образцах ГА проводились при нагрузке 0.3 кг, на образцах 3YSZ – при нагрузке 1.0 кг. Механические характеристики измерялись на пяти образцах. На каждом из образцов выполнялось пять измерений.

Таблица 1. Результаты исследований механических свойств спеканных компактов ГА и 3YSZ

Table 1. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and 3YSZ compacts

Материал:	Относительная плотность (%)	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
ГА: МВ	95.1	4.6	0.7
ГА: ТН	93.4	4.5	0.6
3YSZ: МВ	98.6	13.5	2.8
3YSZ: ТН	99.1	13.6	3.1

Из сравнения приведенных результатов следует, что величины микротвердости и трещиностойкости в образцах ГА и 3YSZ, полученных при быстром МВ нагреве, практически совпадают с соответствующими характеристиками образцов, полученных при традиционном нагреве, несмотря на меньшее в 10^3 раз время спекания.

Нагрев порошковых слоев ГАП сфокусированным излучением проводился на гиротронной установке, работающей на частоте 263 ГГц с регулируемой мощностью до 1 кВт [4]. Квазиоптическая система транспортировки поступающего в рабочую камеру излучения обеспечивала фокусировку излучения в пятно с поперечным сечением порядка 2,5 мм, что соответствовало максимальной плотности мощности 20 кВт/см². Нагреваемый порошок свободно насыпался в тигель из теплоизолирующего материала из Al_2O_3 (AL-30, ZIRCAR Ceramics, США) с внешними размерами 57×21×12 мм, размер углубления для насыпки порошка составлял 57×12×2.5 мм. Тигель с насыпанным порошком помещался в рабочую камеру так, чтобы поверхность порошка находилась близко к фокальной плоскости сфокусированного пучка излучения. Система перемещения тигля относительно положения фокального пятна обеспечивала сканирование пучка по порошку в одном направлении. Степень нагрева и консолидации порошковых слоев наблюдалась при помощи оптической камеры.

На рисунке 2 показан результат нагрева порошка, перемещавшегося со средней скоростью 0.46 мм/с, пучком излучения с плотностью мощности порядка 2 кВт/см² (выходная мощность гиротрона

100 Вт). Перемещение тигля с порошком начиналось после нагрева порошка в области фокального пятна до температуры оптически наблюдаемого свечения; время ожидания нагрева составило около 5 секунд.

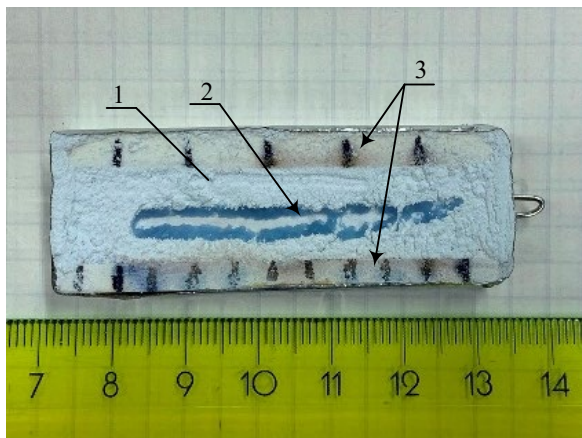


Рис. 2. Результат нагрева порошкового слоя ГА сканирующим сфокусированным излучением с частотой 263 ГГц и плотностью мощности 2 кВт/см²:

1 – слой порошка; 2 – консолидированная часть порошка; 3 – тигель

Fig. 2. Result of heating of a hydroxyapatite powder layer using a scanning focused 263 GHz millimeter-wave radiation beam with an intensity of 2 kW/cm²: 1 – powder layer, 2 – consolidated portion of the powder; 3 – crucible

Как видно из рис. 2, в результате нагрева произошла локализованная консолидация порошка по всей его глубине в области, подвергшейся воздействию сфокусированного МВ излучения. Ширина локализованной области составила 3 – 5 мм, что соответствует размеру пятна сфокусированного излучения.

Заключение

Результаты проведенных экспериментальных исследований демонстрируют принципиальную возможность использования МВ излучения различных частотных диапазонов для реализации аддитивных методов получения керамических материалов как при объемном нагреве компактов, так и при

консолидации порошковых слоев сканирующим сфокусированным МВ пучком.

Величины коэффициента поглощения МВ излучения для двух диапазонов частот, 24 и 100 – 200 ГГц, свидетельствуют об объемном поглощении МКВ излучения в ГА и ЗYSZ.

Близкие к теоретической плотности порошковых компактов ГА и ЗYSZ достигаются при МВ нагреве при температурах примерно на 100 °С меньших, чем при традиционном нагреве, несмотря на сокращение времени нагрева на 2 – 3 порядка и отсутствие изотермической выдержки при максимальной температуре спекания.

В результате сокращения времени нагрева микроструктура обоих материалов, спеченных при МВ нагреве, является более дисперсной по сравнению с традиционно спеченными. Величины микротвердости и трещиностойкости материалов, спеченных при МВ и традиционном нагреве, практически идентичны при близкой конечной плотности, несмотря на значительное различие в режимах нагрева.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11045.

Библиографические ссылки / References

1. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* 2018; 143: 172-196.
2. Chen Z., Li Z., Li J., Liu Ch., Lao Ch., Fu Y., et al. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society* 2019; 39 (4): 661-687.
3. Bogdashov A.A., Bykov Yu.V., Denisov G.G., Eremeev A.G., Glyavin M.Yu., Kalynova G.I., et al. 24-84-GHz gyrotron systems for technological microwave applications. *IEEE Transactions on Plasma Science* 2004; 32(1): 67-72.
4. Glyavin M.Yu., Morozkin M.V., Tsvetkov A.I., Lubyako L.V., Golubiatnikov G.Yu., Kuffin A.N., et al. Automated microwave complex on the basis of a continuous-wave gyrotron with an operating frequency of 263 GHz and an output power of 1 kW. *Radiophysics and Quantum Electronics* 2016; 58(9): 639-648.