

Научная статья
УДК 67.02
doi: 10.17223/7783494/4/5

Разработка технологии стереолитографической 3D-печати порошковым материалом на основе ZrO_2

Дмитрий Александрович Ткачев¹, Янис Юрьевич Верхошанский²,
Илья Александрович Жуков³

^{1, 2, 3} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *d.tkachev11@gmail.com*

² *verkhoshanskiy@yandex.ru*

³ *gofra930@gmail.com*

Аннотация. В работе представлены результаты исследования аддитивного получения образцов на основе материала ZrO_2 методом стереолитографической 3D-печати (DLP). Изучены параметры полимеризации суспензий с содержанием порошка до 70%. Разработаны режимы термообработки, обеспечивающие плотность 4,55 г/см³, что составляет 75% от теоретической плотности ZrO_2 , и микротвердость 12,4 ГПа при температуре спекания 1650°C

Ключевые слова: 3D-печать, стереолитография, ZrO_2 , глубина отверждения, микроструктура, твердость по Виккерсу

Благодарности: исследования микроструктуры выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

Для цитирования: Ткачев Д.А., Верхошанский Я.Ю., Жуков И.А. Разработка технологии стереолитографической 3D-печати порошковым материалом на основе ZrO_2 // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 43–53. doi: 10.17223/7783494/4/5

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/5

Development of stereolithographic 3D printing technology with powder material based on ZrO_2

Dmitry A. Tkachev¹, Yanis Y. Verkhoshanskiy², Ilya A. Zhukov³

^{1, 2, 3} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *d.tkachev11@gmail.com*

² *verkhoshanskiy@yandex.ru*

³ *gofra930@gmail.com*

Abstract. The additive method of stereolithographic 3D printing is a promising method of forming powder materials, which significantly simplifies the technological process of obtaining products with a developed geometry based on them. In this direction, there are a number of scientific problems related to the study of the relationships between the physical and mechanical properties of the final sintered materials and the characteristics of the initial powder materials, the parameters of the additive formation processes and heat treatment. This paper presents the results of a study of additive formation processes by projection stereolithographic 3D printing (DLP) of materials based on ZrO_2 ceramic powder. As a result of the study of the dispersion and microstructure of the initial powder material, it was revealed that the powder used is presented in the form of granules with an average size of about 50 microns. To achieve an acceptable viscosity of the suspensions, a modification of the surface of the initial powder material was applied by adding 3 wt. % of the dispersant. Polymerization parameters, such as: curing depth (C_d), photosensitivity (D_p) and critical energy polymerization (E_c), suspensions for 3D printing, depending on the degree of filling with powder material, have been studied. The curing depth of the suspensions obtained in the work is up to 70 wt. % ZrO_2 , which provides the possibility of 3D printing with a layer thickness of up to 80 microns. For samples of ceramic materials obtained by the additive method, according to the results of thermogravimetric analysis, heat treatment modes were studied. According to the results of the microstructure study, it was revealed that the developed heat treatment modes provide complete uniform removal of the binder with a linear shrinkage of up to 30%. In the course of the work, ceramic samples were obtained with a density from 3.9 to 4.55 g/cm³, which is

from 64% to 75% of the theoretical density (6.05 g/cm^3) of ZrO_2 , respectively, and a microhardness from 8.29 to 12.4 GPa at sintering temperatures of 1400 and 1650°C, respectively. The obtained physical and mechanical characteristics correlate well with the properties of ZrO_2 -based ceramics obtained by a similar additive method cited by other authors, and confirm the prospects of using DLP 3D printing technology for the formation of ceramic products based on ZrO_2 .

Keywords: 3D printing, stereolithography, ZrO_2 , curing depth, microstructure, Vickers hardness

Acknowledgments: Microstructure studies were carried out on the equipment of the Tomsk Regional Center for Collective Use of the National Research Tomsk State University (Grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-15-2021-693 (No. 13.CCU.21.0012)).

Funding: The research was funded by the Russian Science Foundation, Project No. 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>

For citation: Tkachev, D.A., Verkhoshanskiy, Ya.Y. & Zhukov, I.A. (2023) Development of stereolithographic 3D printing technology with powder material based on ZrO_2 . *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 43–53. doi: 10.17223/7783494/4/5 (In Russian).

Введение

Стереолитография – одна из развивающихся технологий аддитивного производства, позволяющая изготавливать детали сложной формы с высокой точностью. Одним из перспективных методов 3D-печати по технологии стереолитографии является метод DLP (Digital Light Processing), основанный на послойном отверждении жидкого исходного материала согласно заданной геометрии. Исходный материал представляет собой фотополимеризующую композицию (ФПК), полимеризация которой происходит при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения с заданной длиной волны. При печати методом DLP воздействие УФ-излучения осуществляется за счет его проецирования на поверхность ФПК согласно заданной геометрии слоя. В качестве источника УФ-излучения выступает светодиодная матрица с фиксированной длиной волны. Таким образом, первый полимеризованный слой закрепляется на платформу для печати, которая затем перемещается на расстояние, соответствующее толщине следующего слоя, после чего для отверждения нового слоя повторно производится процесс полимеризации. По сравнению с другими аддитивными методами, согласно которым печать основана на последовательном отверждении исходного материала лазерным лучом (SLA) [1] либо на послойном нанесении расплава через сопло (FDM) [2], метод DLP предполагает обработку всей площади отверждаемого слоя материала УФ-излучением. Это позволяет в несколько раз сократить время печати относительно других аддитивных методов, обеспечивая при этом высокую точность.

В части 3D-печати керамическими порошковыми материалами методом DLP такой аддитивный подход используется как способ формирования геометрии изделий, которые впоследствии подвергаются дополнительной термообработке для получения готового изделия. В данном случае в качестве исходного материала выступают суспензии на основе ФПК в

качестве связующего, смешанного с порошковым керамическим материалом. На этапе термообработки в первую очередь производится удаление связующего, а затем осуществляется высокотемпературное спекание керамики. Принципиально такой подход имеет сходство с традиционными методами шликерного и инъекционного литья. При этом аддитивный метод существенно упрощает этап формирования геометрии изделия, так как не требует дополнительных оснасток и практически не имеет ограничений по геометрии. Последние несколько лет происходит активное развитие в данной области. В научной литературе описывается успешный опыт DLP 3D-печати изделий на основе таких керамических материалов, как оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), нитрид алюминия (AlN), нитрид кремния (Si_3N_4) и др [3–6].

Очевидно, что при введении в ФПК непрозрачных частиц порошкового материала одной из ключевых научных проблем является изучение взаимодействия данных частиц с УФ-излучением в ходе полимеризации материала. Так, в [7] показано, что меньшая разница в показателях преломления между керамическим порошком и ФПК и меньшая светопоглощающая способность керамического порошка способствуют повышению чувствительности материала к УФ-излучению и увеличению максимально возможной глубины его полимеризации. Данные параметры, в свою очередь, определяют принципиальную возможность использования суспензии для стереолитографической 3D-печати и являются основой для разработки режимов печати (выбора энергии воздействия УФ-излучения, толщины единичного слоя и т.д.).

Другой не менее важной научной проблемой является обеспечение заданных физико-механических характеристик спеченного материала, влияние на которые оказывают такие факторы, как степень наполнения суспензии для 3D-печати порошковым материалом, свойства исходного порошка и режимы термообработки. В работе [6] исследовано влияние

содержания порошкового материала на основе SiO₂ на плотность спеченной керамики. Авторами показано, что содержание SiO₂ более 40 об. % обеспечивает плотность более 99% от теоретической.

Таким образом, настоящая работа направлена на разработку составов и режимов DLP 3D-печати материалов на основе ZrO₂. С этой целью проведены исследования влияния свойств и содержания исходных порошковых материалов на параметры полимеризации суспензий на их основе и физико-механические характеристики получаемых изделий. Изучены закономерности формирования структуры и свойств образцов керамики при различных конфигурациях и режимах 3D-печати и варьировании температурно-временных режимов термообработки.

Материалы и методы

Исходные порошковые материалы и приготовление суспензии для 3D-печати

В работе с целью исследования влияния свойств исходного порошкового материала на параметры полимеризации УФ-отверждаемых суспензий, структуру и физико-механические свойства спеченной керамики был рассмотрен промышленно выпускаемый порошок ZrO₂, стабилизированный 3 мол. % Y₂O₃: гранулированный порошок марки TZ-3Y-E (Tosoh, Япония, Токио).

В качестве УФ-отверждаемого связующего использовалась коммерчески доступная смола (HARZ Labs, Россия, Москва) на основе уретандиметакрилата (до 70 масс. %) и 2-гидроксипропил метакрилата (до 30 масс. %) и оксида дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфина (промышленное сокращение TPO) в количестве до 3 масс. % от массы акрилатов в качестве фотоиницирующей добавки.

Перед смешиванием с УФ-отверждаемым связующим поверхность керамических порошков модифицировалась путем введения диспергирующей добавки на основе сложного эфира фосфорной кислоты (промышленное наименование DISPERBYK-111, BYK-Chemie, Германия, Везель) для образования покрытия из функциональных групп используемой добавки на поверхности частиц. Согласно работам [8, 9], в результате взаимодействия основных функциональных групп добавки с неорганической поверхностью порошкового материала и органической составляющей УФ-отверждаемого связующего снижается вязкость получаемой суспензии и улучшается стабилизация порошкового материала. Добавка DISPERBYK-111 вводилась в количестве 3 масс. % от массы порошка. Для равномерного распределения диспергирующей добавки ее введение

осуществлялось в среде спирта с последующим перемешиванием в планетарной мельнице при частоте вращения 14 Гц с мелющими телами на основе ZrO₂ в соотношении 3:1 к массе порошка в течение 15 мин. После перемешивания порошок высушивался до постоянной массы при 80 °С в течение 6 ч и протирался через сито с номинальным размером ячейки 0,1 мм. Далее модифицированный порошковый материал смешивался с УФ-отверждаемым связующим. Содержание порошкового материала варьировалось от 50 до 70 масс. %. Полученные суспензии вакуумировались и перемешивались до получения однородной массы в планетарной мельнице в течение 30 мин при частоте вращения 14 Гц в присутствии мелющих тел на основе ZrO₂.

3D-печать и термообработка образцов

Перед 3D-печатью образцов для полученных суспензий, с целью изучения вклада свойств и содержания исходного порошкового материала в параметры полимеризации суспензий и определения оптимального времени УФ-отверждения, были исследованы зависимости глубины отверждения монослоя материала от времени экспозиции УФ-излучения. Для этого в область воздействия УФ-излучения наносился слой, превышающий максимально возможную глубину отверждения (~900 мкм), после чего на поверхность материала осуществлялось воздействие УФ-излучением с длиной волны 405 нм и мощностью источника 6 500 мВт/см² в течение от 5 до 180 с. Полученный в результате воздействия слой полимеризованного материала очищался от остатков непрореагировавшей жидкой суспензии, после чего измерялась его толщина с использованием микрометра с погрешностью ±0,002 мм. Используя закон поглощения Бира–Ламберта, определяли основные параметры полимеризации. Так, данный закон описывает глубину отверждения C_d смолы согласно формуле

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right), \quad (1)$$

где E_0 – энергия света, используемая для воздействия; E_c – критическая энергия или наименьшее количество энергии, необходимое для полимеризации смолы; D_p – проникаемость смолы. E_c и D_p являются характерными константами УФ-отверждаемой суспензии [10–12]. Построение графика зависимости C_d от E_0 в полулогарифмических координатах дает возможность вычислить из формулы прямой, аппроксимирующей построенные на графике точки, значение D_p , используя которое согласно формуле (1) можно также вычислить значение критической энергии E_c . Далее на основе полученных данных возможно сформировать параметры 3D-печати таким образом,

чтобы толщина единичного слоя была меньше возможной глубины отверждения материала, что будет обеспечивать хорошую межслойную адгезию.

Для DLP 3D-печати использовался 3D-принтер Photon Mono X (Anycubic, Китай, Шэньчжэнь). Поскольку полученная УФ-фотоотверждаемая суспензия характеризовалась высокой вязкостью, ограничивающей ее эффективное равномерное распределение по площади печати, Photon Mono X был дополнительно оснащен автоматическим лезвием, как показано на рис. 1 [13].

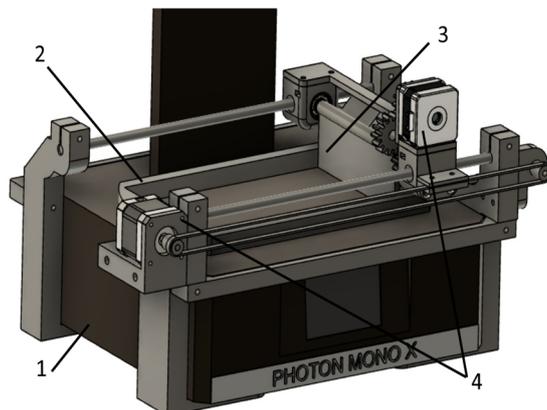


Рис. 1. Модель 3D принтера с автоматическим ракелем для распределения материала: 1 – 3D принтер; 2 – емкость для УФ-отверждаемого материала; 3 – лезвие; 4 – шаговые двигатели, отвечающие за угол наклона и линейное перемещение

Fig. 1. Model of a 3D printer with an automatic blade for material distribution: 1 – 3D printer; 2 – vat for UV-curable material; 3 – blade; 4 – stepper motors responsible for tilt angle and linear movement

Полученные образцы подвергались термообработке с целью удаления связующего и спекания. Для разработки температурно-временного режима удаления связующего был проведен его термогравиметрический анализ с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter («NETZSCH», Германия, Зельб) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10°C/мин. Обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Термообработку образцов осуществляли в камерной печи марки АГНИ ВПК (АГНИ, Россия, Щеглово) в атмосфере воздуха.

Методы исследования

Исследование дисперсности исходного порошкового материала осуществляли методом лазерной дифракции с использованием прибора Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания, Малверн). Микроструктура материалов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе QUANTA 200 3D (FEI, США, Хиллсборо) с приставкой для элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для оценки

Конфигурация предполагает опускание платформы, на которой осуществляется построение модели, в емкость с материалом на расстояние от экрана, на который проецируется УФ-излучение, равное толщине слоя, с последующей засветкой нового слоя; построение модели в таком случае осуществляется снизу вверх в перевернутом состоянии [14].

Были получены образцы кубической формы (для печати использовалась 3D-модель куба с размерами 10×10×10 мм) с использованием суспензии, содержащей 70 масс. % керамического порошка.

размера зёрен спеченные образцы керамики подвергали термическому травлению путём нагрева до 1300°C и выдержки в течение 30 мин. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в воде. Фазовый состав материалов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 (Shimadzu, Япония, Киото). Определение микротвердости проводилось по методу Виккерса с нагрузкой 100 г и выдержкой 10 с на микротвердомере ПМТ-3 (Метолаб, Россия, Москва).

Результаты

Исследования исходных порошков на основе ZrO₂

На рис. 2 представлены гистограмма распределения частиц исходного порошкового материала по размерам и изображения микроструктуры исходного порошкового материала.

Как видно из рис. 2, порошок TZ-3Y-E представлен сферическими гранулами размером до 100 мкм, которые состоят из отдельных частиц в микронном и субмикронном диапазоне.

На рис. 3 приведена дифрактограмма исходного порошкового материала. Согласно полученной дифрактограмме порошок представлен смесью моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония.

Параметры полимеризации суспензий на основе ZrO_2 для 3-D печати

На рис. 4 представлен график зависимости глубины отверждения (C_d) от энергии воздействия УФ-излучения (E_0) в полулогарифмических координатах для суспензий на основе ZrO_2 марки TZ-3Y-E с

варьируемым содержанием порошкового материала от 50 до 70 масс. %.

С возрастанием энергии воздействия с ~ 30 до ~ 1100 мДж/см², что соответствует 5 и 180 с воздействия УФ-излучения, глубина отверждения для всех исследованных суспензий возрастает от 60–80 до 140–160 мкм.

Используя уравнения аппроксимирующих прямых, построенных на рис. 4, согласно формуле (1) были вычислены значения коэффициента проницаемости суспензий (D_p) и критической энергии (E_c), которые представлены в табл. 1.

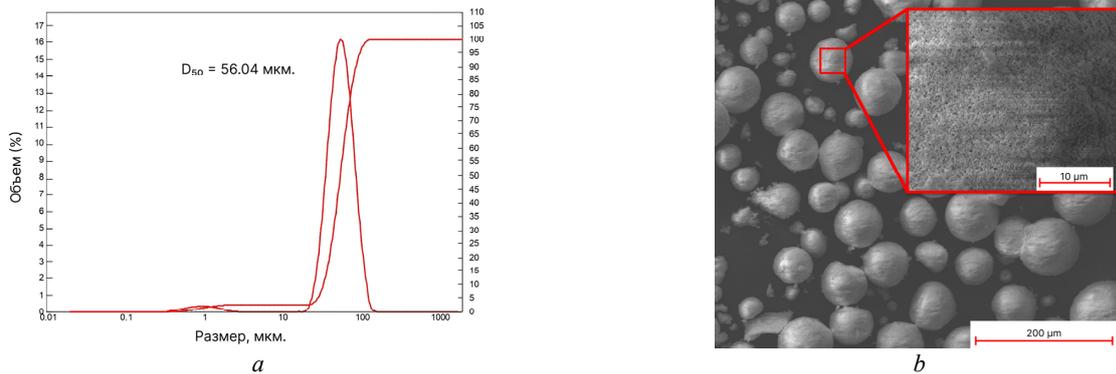


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размеру и микроструктура порошка TZ-3Y-E

Fig. 2. Histogram of particle size distribution and microstructure of TZ-3Y-E powder

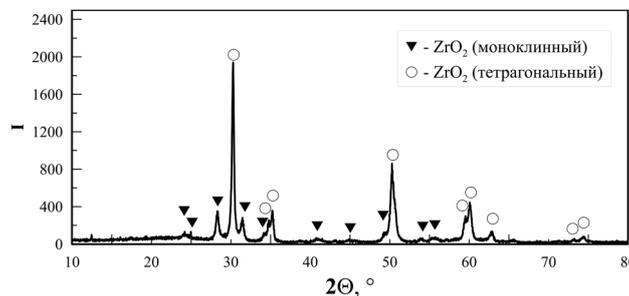


Рис. 3. Дифрактограмма исходного порошкового материала

Fig. 3. XRD pattern of the initial powder

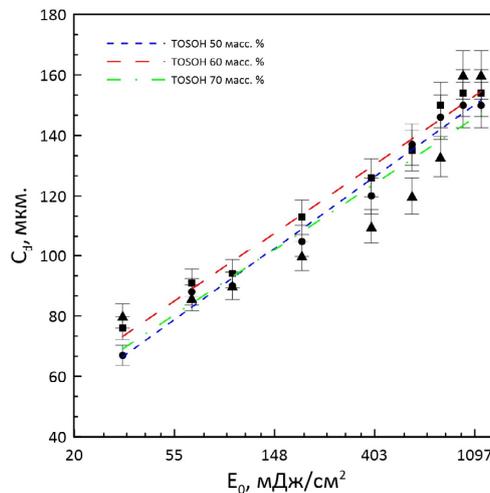


Рис. 4. Зависимость глубины отверждения от энергии воздействия УФ-излучения

Fig. 4. The dependence of the curing depth on the energy of exposure to UV radiation

Основные параметры полимеризации УФ-отверждаемых суспензий

Порошковый материал	Содержание порошкового материала, масс. %	E_c , мДж/см ²	D_p , мкм
TZ-3Y-E	50	1,99	23,8
	60	1,29	22,7
	70	1,37	21,8

На основании полученных параметров полимеризации суспензий DLP 3D-печать образцов материалов осуществлялась с толщиной единичного слоя 80 мкм и длительностью экспозиции УФ-излучения для полимеризации каждого слоя 30 с, что составляет ~190–200 мДж/см².

3D-печать и термообработка образцов на основе суспензий с варьируемым содержанием ZrO₂

Согласно исследованиям [15, 16], форма, размер и распределение частиц в жидком связующем оказывают существенное влияние на вязкость. Чем форма частиц ближе к сферической, тем ниже вязкость суспензий. Суспензии на основе гранулированных

сферических порошков марки TZ-3Y-E имели приемлемую вязкость для получения на их основе образцов методом DLP 3D-печати. На рис. 5 представлен снимок образца, полученного методом DLP 3D-печати согласно конфигурации «bottom-up» с использованием суспензии с содержанием 70 масс. % ZrO₂ марки TZ-3Y-E.

Как видно из рис. 5, геометрические размеры образца имеют отклонения от заданных геометрических размеров модели для 3D-печати в пределах ~10%, такое явление связано с паразитной засветкой в результате длительного воздействия УФ-излучения.

Результаты термогравиметрических исследований исходного УФ-отверждаемого связующего приведены на рис. 6.

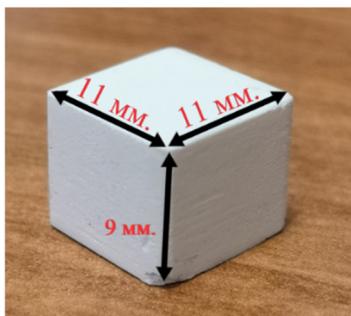


Рис. 5. Фото и геометрические размеры образца

Fig. 5. Photo and geometric dimensions of the sample

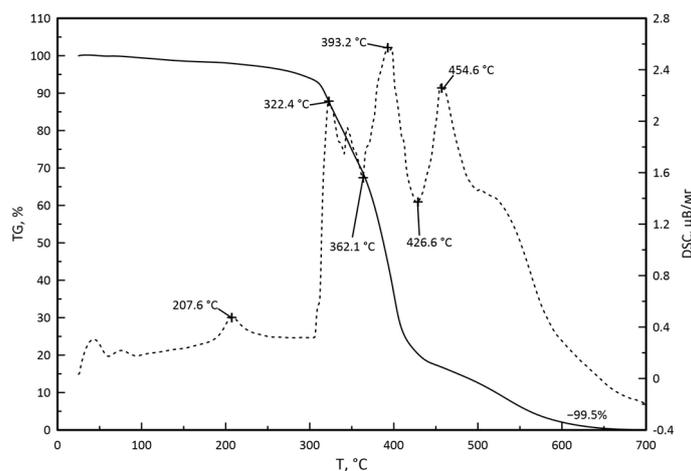


Рис. 6. Кривые ТГ (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) термического разложения исходного УФ-отверждаемого связующего

Fig. 6. TG and DSC curves of thermal decomposition of the initial UV-cured binder

Согласно результатам анализа термического разложения исходного связующего потеря массы начинается с температуры $\sim 150^{\circ}\text{C}$, после 300°C скорость разложения резко увеличивается и составляет от 5 до 13 масс. %/мин. При нагреве связующего до температуры выше 600°C происходит его полное разложение, значение остаточной массы составляет менее 0,1%. Учитывая полученные результаты, было построено 2 варианта термических режимов для удаления УФ-отверждаемого связующего и спекания керамики (рис. 7).

Так, термообработка части образцов на основе суспензии, содержащей 70 масс. % ZrO_2 марки TZ-3Y-E, осуществлялась в один этап с длительным многоступенчатым нагревом до температуры 600°C для

удаления связующего, после чего производился нагрев до температуры спекания 1400°C с выдержкой 1 ч (рис. 7, а). Для второй части образцов на основе суспензии, содержащей 70 масс. % ZrO_2 марки TZ-3Y-E, был разработан более длительный температурно-временной режим удаления связующего (рис. 7, b, c). При этом процессы удаления связующего и спекание данного образца производились отдельно, в два этапа. Сначала осуществлялся многоступенчатый длительный нагрев до температуры 1000°C (рис. 7, b), после чего производилось высокотемпературное спекание при температуре 1650°C с выдержкой 1 ч (рис. 7, c).

Результаты определения плотности, пористости и линейной усадки образцов представлены в табл. 2.

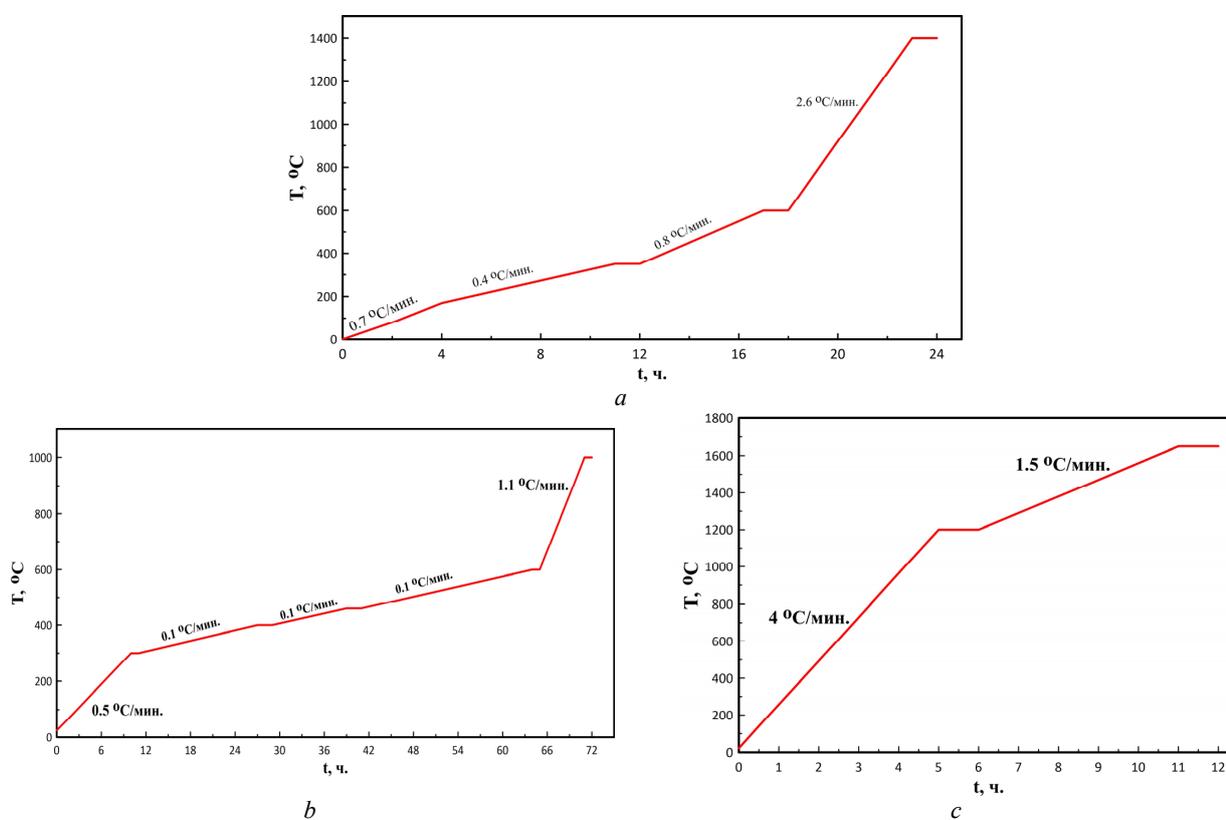


Рис. 7. Температурно-временные режимы термообработки образцов: а – одностадийный режим удаления связующего и спекания; б – отжиг для удаления связующего; с – высокотемпературное спекание керамики

Fig. 7. Temperature-time modes of heat treatment of samples: a – single-stage mode of binder removal and sintering; b – annealing for binder removal; c – high-temperature sintering of ceramics

Характеристики образцов керамик после термообработки

Таблица 2

Материал	Режим термообработки	Линейная усадка, %	Плотность, г/см ³	Пористость, %
TZ-3Y-E (70 масс. %)	Одностадийный, спекание при 1400°C	30,9	3,99	34
TZ-3Y-E (70 масс. %)	Двухстадийный, спекание при 1650°C	27,86	4,55	25

Таким образом, плотность полученных образцов керамик составила до $4,55 \text{ г/см}^3$, т.е. 75% от теоретической плотности диоксида циркония. Установлено,

что более длительный отжиг для удаления связующего с последующим спеканием при температуре 1650°C способствует повышению плотности

керамики. Линейная усадка независимо от режима термообработки составила ~30%.

Структура и твердость полученных аддитивным методом образцов керамик на основе ZrO_2

На рис. 8 представлено изображение микроструктуры образца на основе УФ-отвержденной суспензии с содержанием 70 масс. % порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E до термообработки после DLP 3D-печати.

Согласно рис. 8 имеется погрешность порядка 3% в фактической толщине слоев, которая составляет 75–80 мкм, при заданной толщине единичного слоя, равной 80 мкм. Снимки микроструктуры и данные ЭДС-

картирования позволяют судить о распределении порошкового материала в полимерной матрице. При этом видны крупные гранулы, размер которых сопоставим с толщиной слоя. Каждый слой по плотности распределения в нем порошкового материала условно можно разделить на две части, нижняя часть каждого слоя характеризуется большей плотностью распределенного в полимерной матрице порошкового материала. Толщина более плотной части ~25 мкм от каждого слоя.

Микроструктура и ЭДС-картирование распределения элементов для образца на основе порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E, полученного методом DLP 3D-печати, после спекания приведены на рис. 9.

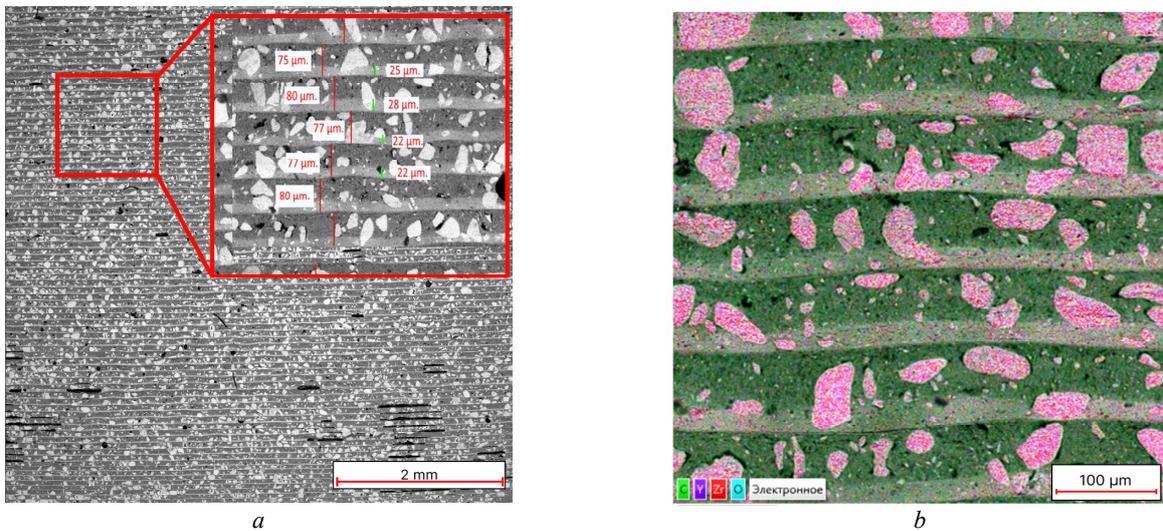


Рис. 8. Изображения микроструктуры образца на основе УФ-отверждаемой суспензии с содержанием 70 масс. % порошка ZrO_2 марки TZ-3Y-E

Fig. 8. Images of the microstructure of a sample based on a UV-curable suspension with a content of 70 wt. % powder ZrO_2 of TZ-3Y-E brand

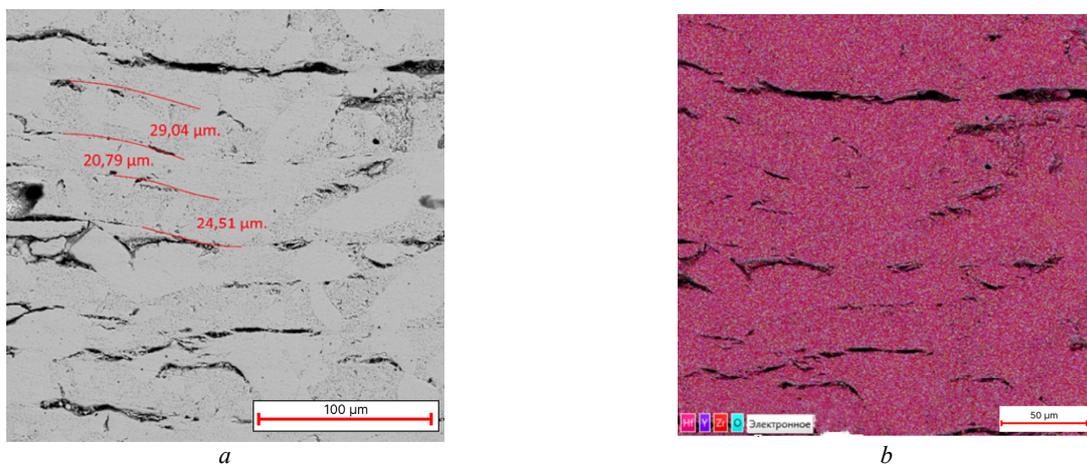


Рис. 9. Изображения микроструктуры образца на основе ZrO_2 марки TZ-3Y-E после термообработки

Fig. 9. Images of the microstructure of the sample based on ZrO_2 of TZ-3Y-E brand after heat treatment

Из рис. 9 видно, что термообработка способствует полному удалению полимерной матрицы. После спекания сохраняется характерная слоистая микроструктура материала с толщиной единичного слоя 20–30 мкм. Спеченная керамика характеризуется неоднородной микроструктурой с наличием полостей в областях прилегания слоев.

Результаты исследования микротвердости образцов керамик приведены в табл. 3. Согласно табл. 3 микротвердость полученных на основе суспензий с содержанием 70 масс. % порошкового материала спеченных керамик составляет от 8 до 12 ГПа, значения твердости возрастают за счет повышения температуры спекания, обеспечивающего дополнительное повышение плотности.

Т а б л и ц а 3

Микротвердость спеченных керамических образцов

Материал	Температура спекания, °С	Hv _{0,1} , ГПа
TZ-3Y-E (70 масс. %)	1400	8,29 ± 0,41
TZ-3Y-E (70 масс. %)	1650	12,41 ± 0,62

Обсуждение результатов

На основании результатов исследований процессов полимеризации УФ-отверждаемых суспензий с различной степенью наполнения порошкового материала установлено, что варьирование содержания порошкового материала от 50 до 70 масс. % не приводит к существенному изменению таких параметров, как критическая энергия отверждения (E_c) и проницаемость суспензии (D_p). При этом, для всех смол возможна полимеризация слоя более 60 мкм при энергии воздействия от 30 мДж/м², что говорит о принципиальной возможности их использования для DLP 3D-печати.

При DLP 3D-печати согласно используемой конфигурации, уплотнение материала также достигается за счет воздействия прижимающей платформы для печати. При этом, повышение температуры спекания и использование более плавного режима термического удаления связующего способствовало росту плотности спеченной керамики вплоть до 75% от теоретической плотности ZrO₂. Дополнительное повышение плотности возможно за счет оптимизации режимов подготовки исходных суспензий и дисперсного состава порошков.

Так, по изображениям микроструктуры (рис. 8, 9) видно, что пористость в полученных керамиках могла быть сформирована из-за наличия включений воздуха в исходных суспензиях, что говорит о необходимости их более тщательного вакуумирования в процессе перемешивания. Гранулированный порошок марки TZ-3Y-E, по сути, представлен бидисперсным распределением частиц из-за наличия разрушенных гранул. При этом, отдельные субмикронные частицы формируют в суспензии участки с меньшей плотностью и неравномерно распределяются по объему, как видно из изображений микроструктуры образца

после 3D-печати (рис. 8), слои которого имеют участки толщиной ~25 мкм, сформированные по всей видимости из-за оседания мелких отдельных частиц. Подобное неравномерное распределение частиц порошка в объеме полимеризованного материала приводит к формированию неоднородностей и межслойных дефектов в микроструктуре спеченной керамики (рис. 9), что не позволяет достичь теоретических значений плотности. Повышение плотности упаковки порошкового материала при сохранении приемлемых реологических свойств возможно за счет использования исходных порошков с меньшим различием между средним размером крупных и мелких частиц, либо за счет введения третьей промежуточной фракции частиц [18].

Наибольшей микротвердостью равной 12,4 ГПа характеризуется образец керамики с наиболее высокой плотностью. Полученное значение микротвердости соотносится с литературными данными для керамик аналогичного состава, полученных аддитивными методами стереолитографической 3D-печати [5, 19, 20].

Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение взаимосвязей между такими параметрами, как свойства исходных порошковых материалов при DLP 3D-печати и влияние режима термообработки на физико-механические свойства керамики на основе ZrO₂. Так, была получена керамика на основе ZrO₂ с плотностью 4,55 г/см³ и микротвердостью 12,4 ГПа методом DLP 3D-печати с последующей двухстадийной термообработкой для удаления связующего и спекания при температуре 1650°C. Образцы при печати имели погрешность в линейных размерах относительно исходной 3D-модели до ~10%, линейная усадка после спекания составила ~30%.

Список источников

1. Maines E.M. et al. Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes // Green Chemistry. 2021. Vol. 23 (18). P. 6863–6897. doi: 10.1039/D1GC01489G

2. Kristiawan R.B. et al. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters // *Open Engineering*. 2021. Vol. 11 (1). P. 639–649. doi: 10.1515/eng-2021-0063
3. Li Q. Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. Vol. 104. P. 19–32. doi: 10.1016/j.jmst.2021.05.077
4. Chen F. Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 11268–11274. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.152
5. Zheng J., Zhang H., Li X. Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
6. Cai P. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46 (10). P. 16833–16841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.260
7. Li Y. Research on the effects of surface modification of ceramic powder on cure performance during digital light processing (DLP) // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48 (3). P. 3652–3658. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.146
8. de Camargo I.L. et al. 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization // *Materials Research*. 2021. Vol. 24 (2). P. 1–8. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0457
9. Ермакова Л.В. и др. Влияние диспергирующих добавок на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе стабилизированного диоксида циркония // *Новые огнеупоры*. 2022. № 10. С. 45–50. doi: 10.17073/1683-4518-2022-10-45-50
10. Zabtı M.M., Abid M.E.M., Nwir M.A. Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber // *The International Journal of Engineering and Information Technology*. 2015. Vol. 2 (1). P. 12–17.
11. Zhang X., Jiang X.N., Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures // *Sensors and Actuators A: Physical*. 1999. Vol. 77 (2). P. 149–156. doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2
12. Bennett J. Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing // *Additive manufacturing*. 2017. Vol. 18. P. 203–212. doi: 10.1016/j.addma.2017.10.009
13. Tkachev D. et al. Photocurable High-Energy Polymer-Based Materials for 3D Printing // *Polymers*. 2023. Vol. 15 (21). Art. no. 4252. doi: 10.3390/polym15214252
14. Santoliquido O., Colombo P., Ortona A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39 (6). P. 2140–2148. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044
15. An Z. et al. Effect of particle shape on the apparent viscosity of liquid–solid suspensions // *Powder technology*. 2018. Vol. 328. P. 199–206. doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.019
16. Chhabra R.P., Srinivas B.K. Non-newtonian (purely viscous) fluid flow through packed beds: Effect of particle shape // *Powder technology*. 1991. Vol. 67 (1). P. 15–19. doi: 10.1016/0032-5910(91)80021-A
17. Sun C., Zhang X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 101. P. 364–370. doi: 10.1016/S0924-4247(02)00264-9
18. Zheng J., Zhang H., Li X. Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
19. Sarwar W. A., Kang J. H., Yoon H. I. Optimized zirconia 3D printing using digital light processing with continuous film supply and recyclable slurry system // *Materials*. 2021. Vol. 14. (13). Art. no. 3446. doi: 10.3390/ma14133446
20. Zhao Y. Investigation on 3D printing ZrO₂ implant abutment and its fatigue performance simulation // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 1053–1062. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.221

References

1. Maines, E.M. et al. (2021) Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes. *Green Chemistry*. 23(18). pp. 6863–6897. doi: 10.1039/D1GC01489G
2. Kristiawan, R.B. et al. (2021) A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. *Open Engineering*. 11(1). pp. 639–649. doi: 10.1515/eng-2021-0063
3. Li, Q. (2022) Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades *Journal of Materials Science & Technology*. 104. pp. 19–32. doi: 10.1016/j.jmst.2021.05.077
4. Chen, F. (2020) Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology. *Ceramics International*. 46. pp. 11268–11274. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.152
5. Zheng, J., Zhang, H. & Li, X. (2021) Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic. *Materials Chemistry and Physics*. 269. Art. No. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
6. Cai, P. (2020) Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography. *Ceramics International*. 46(10). pp. 16833–16841. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.260
7. Li, Y. (2022) Research on the effects of surface modification of ceramic powder on cure performance during digital light processing (DLP). *Ceramics International*. 48(3). pp. 3652–3658. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.146
8. de Camargo, I.L. et al. (2021) 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization. *Materials Research*. 24(2). pp. 1–8. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0457
9. Ermakova, L.V. et al. (2022) Vliyanie dispergiruyushchih dobavok na svoystva fotootverzhdaemyh suspenzij na osnove stabilizirovannogo dioksida cirkoniya [The influence of dispersing additives on the properties of photocurable suspensions based on stabilized zirconium dioxide]. *Novye ognepory*. 10. pp. 45–50. doi: 10.17073/1683-4518-2022-10-45-50
10. Zabtı, M.M., Abid, M.E.M. & Nwir, M.A. (2015) Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber. *The International Journal of Engineering and Information Technology*. 2(1). pp. 12–17.
11. Zhang, X., Jiang, X.N. & Sun, C. (1999) Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sensors and Actuators A: Physical*. 77(2). pp. 149–156. doi: 10.1016/S0924-4247(99)00189-2
12. Bennett, J. (2017) Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing. *Additive manufacturing*. 18. pp. 203–212. doi: 10.1016/j.addma.2017.10.009

13. Tkachev, D. et al. (2023) Photocurable High-Energy Polymer-Based Materials for 3D Printing. *Polymers*. 15(21). Art. No. 4252. doi: 10.3390/polym15214252
14. Santoliquido, O., Colombo, P. & Ortona, A. (2019) Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. *Journal of the European Ceramic Society*. 39(6). pp. 2140–2148. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044
15. An, Z. et al. (2018) Effect of particle shape on the apparent viscosity of liquid–solid suspensions. *Powder technology*. 328. pp. 199–206. doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.019
16. Chhabra, R.P. & Srinivas, B.K. (1991) Non-newtonian (purely viscous) fluid flow through packed beds: Effect of particle shape. *Powder technology*. 67(1). pp. 15–19. doi: 10.1016/0032-5910(91)80021-A
17. Sun, C. & Zhang, X. (2002) The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography. *Sensors and Actuators A: Physical*. 101. pp. 364–370. doi: 10.1016/S0924-4247(02)00264-9
18. Zheng, J., Zhang, H. & Li, X. (2021) Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic. *Materials Chemistry and Physics*. 269. Art. no. 124656. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656
19. Sarwar, W.A., Kang, J.H. & Yoon, H.I. (2021) Optimized zirconia 3D printing using digital light processing with continuous film supply and recyclable slurry system. *Materials*. 14(13). Art. no. 3446. doi: 10.3390/ma14133446
20. Zhao, Y. (2021) Investigation on 3D printing ZrO₂ implant abutment and its fatigue performance simulation. *Ceramics International*. 47. pp. 1053–1062. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.221

Информация об авторах:

Ткачев Дмитрий Александрович – аспирант физико-технического факультета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Верхошанский Янис Юрьевич – аспирант, инженер-исследователь лаборатории нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Tkachev Dmitry A., postgraduate student, junior researcher, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

Verkhoshanskiy Yanis Y., postgraduate student, research engineer, Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Zhukov Ilya A., Dr. Sc. (Engineering), head of the Laboratory of nanotechnologies of metallurgy, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gofra930@gmail.com

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 28.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 28.11.2023; accepted for publication 12.12.2023