

УДК 666.3:681.9

## АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

<sup>1</sup>М.М. Киселев, <sup>2</sup>В.И. Путляев, <sup>2</sup>П.В. Евдокимов, <sup>1</sup>М.А. Вартамян

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,  
г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия

*Обсуждаются современные технологии послойного создания трехмерных объектов (аддитивные технологии). На примере лабораторной технологии биокерамики из фосфатов кальция рассмотрена возможность их применения для получения керамических изделий сложной формы.*

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, 3D-печать, горячее литье, фосфаты кальция

## ADDITIVE MANUFACTURING PROCESSES IN CERAMICS PRODUCTION: PROSPECTS AND PRACTICAL EXPERIENCE

<sup>1</sup>M.M. Kiselev, <sup>2</sup>V.I. Putlyayev, <sup>2</sup>P.V. Evdokimov, <sup>1</sup>M.A. Vartanyan

<sup>1</sup>D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*The paper describes present techniques for layered 3D-objects production (additive manufacturing processes). Possible applications of these processes in manufacturing of complex-shape ceramic items are discussed based on a laboratory technique for calcium phosphate bioceramics production.*

**Keywords:** additive technologies, 3D-printing, hot casting, calcium phosphates

E-mail: mariavartanyan@mail.ru

Технологии формирования трехмерных объектов путем постепенного наращивания (добавления) материала или изменения фазового состояния вещества в заданной области пространства получили интенсивное развитие с 1980-х гг. Эти технологии получили название аддитивных, в отличие от субтрактивных технологий производства, подразумевающих удаление вещества из заготовки [1]. Аддитивное производство нашло свое

применение в тех отраслях промышленности, где реализуется принцип «сжатых сроков разработки» (Time-Compression Engineering) — атомной индустрии, авиационной и аэрокосмической области, медицине и приборостроении, — и где характерным является производство изделий сложной формы, которые не могут быть изготовлены с помощью традиционных производственных технологий, либо необходимы в малых объемах [2, 3].

Суть аддитивных технологий заключается в соединении материалов для создания объектов из данных 3D-модели слой за слоем. На данный момент значительного прогресса достигли методики послойного формирования трехмерных объектов по их компьютерным образам, также известные как «быстрое прототипирование» (Rapid Prototyping) или фаббер-технологии [4]. Аддитивные технологии классифицируют по используемым материалам (жидким, сыпучим, полимерным, металлопорошковым); по наличию лазера; по способу фиксации слоя построения (тепловое воздействие, облучение ультрафиолетом или видимым светом, связующим составом); также предложена классификация по способу образования слоя [4, 5]:

- 1) экструзия (метод моделирования наплавлением; робокастинг);
- 2) фотополимеризация (метод лазерной стереолитографии);
- 3) формирование слоя на выровненном слое порошка (электронно-лучевая плавка; селективное лазерное спекание; селективное термическое спекание; прямое лазерное спекание металлов (Direct Metal Laser Sintering));
- 4) подача проволочного материала (метод электронно-лучевого свободного формования (Electron-Beam Freeform Fabrication));
- 5) ламинирование;
- 6) точечная подача порошка (метод направленной подачи энергии (Directed Energy Deposition));
- 7) струйная печать (3D-печать; метод многоструйного моделирования).

При анализе аддитивных технологий, выбирая в качестве критерия характеристики системы, предназначенной для формования, следует выделить два подхода: формование из дисперсных систем «твердое – газ» (порошок) и «твердое – жидкость» (суспензия). Для консолидации систем первого типа применяют (лазерное) спекание или вводят жидкость затворения, что вызывает протекание реакций химического связывания. Процессы, обеспечивающие консолидацию систем второго типа, определяются составом суспензии или природой жидкости — дисперсионной среды, при этом завершение консолидации происходит в результате спекания при обжиге. Аддитивные схемы получения изделий из неорганических материалов с регулярной пористостью или заданной морфологической архитектурой можно разделить на три группы [6]:

- 1) изготовление сложной полимерной формы,

являющейся прототипом порового пространства заданной геометрии (методами термоэкструзионной печати, стереолитографической печати или с использованием лазерного спекания);

- 2) изготовление неорганического материала из порошка в результате консолидации вследствие протекания реакции химического связывания (с использованием порошкового принтера);

- 3) изготовление полуфабриката, консолидация которого обеспечивается воздействием на компоненты временного технологического связующего, удаляемого в дальнейшем при термообработке (методами стереолитографической печати из суспензий, содержащих мономер и неорганический порошок, или робокастинга (печати из высококонцентрированных суспензий с использованием экструзии)).

Формование керамических деталей непосредственно методами быстрого прототипирования имеет существенные ограничения. Наиболее распространенный метод включает в себя последовательное нанесение связующего вещества на слой сыпучих керамических частиц для прецизионного формования керамического объекта (3D-печать). Объект, полученный таким способом, как правило, является пористым, поскольку частичная упаковка свободных частиц ограничена. Пористость также появляется в результате послойного дотраивания, используемого в большинстве подобных способов, в частности тех, которые опираются на применение липких слоев для связывания частиц порошка в единое целое. Плотность упаковки частиц может быть увеличена с помощью вибрационной обработки или тщательного подбора гранулометрического состава, но этот процесс довольно сложно контролировать. Кроме того, мелкие частицы способствуют появлению пыли, которая может стать причиной проблем с оборудованием. Керамика, произведенная с помощью 3D-печати, зачастую требует последующей обработки, чтобы изделие имело необходимую плотность [7]. Следует отметить, что для материалов, консолидация которых осуществляется путем спекания, особую важность приобретает подбор связующего вещества, с тем, чтобы обеспечить его полное удаление при обжиге без разрушения заготовок.

Альтернативным способом получения изделий из керамики является применение аддитивных технологий для изготовления полимерных форм и прототипов порового пространства с заданной геометрией для технологии шликерного литья, подобный подход обсуждается в работах [7, 8]. Его несомненным достоинством, по срав-

нению с существующими приемами (литье из водных шликеров в гипсовые и полимерные формы, литье термопластичных шликеров (горячее литье) в обогреваемые металлические формы), является возможность создавать полностью неразъемную «жертвенную» форму, удаляемую путем растворения либо при обжиге, что существенно расширяет доступную геометрию изделий. В процессе печати такой формы могут быть запроектированы и выполнены любые необходимые технологические элементы (каналы для подачи теплоносителя, ребра жесткости и пр.).

В настоящей работе выполнена оценка возможности создания методом 3D-печати модельной формы для горячего литья osteoconductive керамики сложной формы из фосфатов кальция (октакальциевого ОКФ и трикальциевого ТКФ). В качестве рабочих использовали модели в виде тиглей, имевших в днище отверстия различного диаметра (0,5–3,0 мм с шагом 0,5 мм), а также ретикулированный вариант структуры Кельвина, представляющей собой объемноцентрированную кубическую решетку из усеченных октаэдров (рис. 1 а и б). Отверстия малого диаметра зачастую получались несквозными, поэтому перед заполнением формы прочищали.

Предварительно разработанные трехмерные модели форм распечатывали на принтере-экструдере. Через раздаточную головку на охлаждаемую платформу-основу подавали капли разогретого термопластика, которые быстро застывали и слипались друг с другом, формируя слой будущего объекта. При этом головка совершала движение по двум координатам, заполняя термопла-

стом сечение создаваемого образца (рис. 1). При работе данного принтера использовали проволоку из термопластичного полимерного материала.

Для приготовления шликера применяли синтезированный в лаборатории фосфат кальция (ФК) определенной модификации (ТКФ или ОКФ), а также парафин в качестве дисперсионной среды. Синтез фосфатов кальция заданной модификации осуществляли в соответствии с методиками, описанными в работах [9, 10], с использованием 4-водного нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и гидрофосфата аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Кроме того, для улучшения смачивания твердых частиц парафином, особенно при приготовлении высококонцентрированных композиций, в шликер добавляли поверхностно-активные вещества (ВУК W 969, ВУК Additives&Instruments; олеиновая кислота) в соотношении ПАВ : ФК = 1 : 100 по массе.

На основе ТКФ готовили композиции с объемной долей твердой фазы 30, 40 и 50 %. Это связано с тем, что недостаточное количество твердой фазы может привести к чрезмерной усадке при обжиге, а слишком большое — к плохому смешению твердой и жидкой фазы, что в свою очередь ухудшит литьевые свойства шликера. В силу того, что структура ОКФ не позволяет создать устойчивый шликер с высоким содержанием твердой фазы, использовали композицию с наибольшим возможным содержанием твердой фазы без потери литьевых свойств, содержание ОКФ в полученном шликере составляло 9–10 об.%. В процессе приготовления шликеры термостатировали при температуре около 70 °С для поддержания парафина в жидком состоянии.

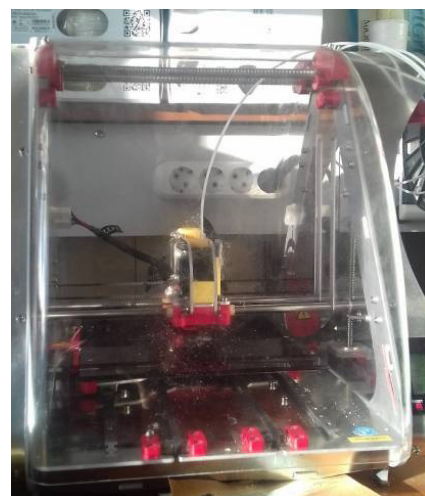


Рис. 1. Модельные формы для горячего литья:  
а — тигли; б — структура Кельвина (по [6])

Рис. 2. Установка для печати модельных форм



Изделия сложной формы получали на лабораторной установке на базе контрпресса модели Corver Model C. При формовании образцов изменяли следующие параметры:

- температура литья (60–80 °С с шагом 10 °С);
- давление прессования (8 и 14 МПа);
- состав и соотношение компонентов в шликере: полиморфная форма ФК, содержание твердой фазы, наличие и вид ПАВ.

Обжиг образцов проводили по описанному в работе [11] режиму, подобранному с учетом данных термогравиметрического анализа, при температуре 1100 °С с выдержкой 3 ч. Первоначально образцы обжигали вместе с формами, предполагая, что при обжиге произойдет удаление полимера, так же как и парафина. Однако в результате разрушения формы нарушалась целостность образца, поэтому в ходе дальнейшей работы формы перед обжигом удаляли органическим растворителем. В качестве растворителя были рассмотрены полярная и неполярная жидкости (ацетон и гептан соответственно), продолжительность выдержки заготовок составила от 1 ч до 1 сут. Установлено, что в результате выдержки в гептане происходило разрушение образцов за счет частичного вымывания парафина. Полное удаление формы было достигнуто после выдержки образцов в ацетоне в течение суток. Внешний вид обожженных образцов показан на рис. 3.

По результатам оценки воспроизводимости заданной формы изделий, а также исходя из данных о величине линейной усадки обожженных материалов можно заключить, что при использовании «жертвенных» полимерных форм наибольшее значение среди рассмотренных технологических факторов имеют полиморфная форма ФК и содержание твердой фазы (шликеры на основе ТКФ). Так, образцы, полученные на основе ТКФ, имели заметно большее число дефектов по сравнению с таковыми из ОКФ, особенно для форм в виде тиглей с отверстиями (рис. 3). Образцы, отлитые из шликеров с содержанием ТКФ 30 и 40 об. %, разрушались при обжиге, причем чем ниже содержание твердой фазы, тем меньше был выход обожженных изделий. В то же время спекшиеся образцы на основе ОКФ, четко воспроизводящие заданную форму, удалось получить из шликеров, содержащих 10 об. % твердой фазы.

Следует отметить, что основным явлением, влияющим на качество керамического изделия, является так называемая пресс-фильтрация — нарушение сплошности отливки за счет локального фазового разделения, вследствие чего про-



Рис. 3. Образцы керамики на основе ТКФ (слева) и ОКФ (справа)

исходит «закупоривание» поперечного сечения формы дисперсной фазой и выдавливание дисперсионной среды наружу. Это явление возникает при определенных скоростях сдвига шликера и, следовательно, определяется величинами усилия при формовании, а также вязкости шликера. Эти характеристики сложным образом зависят от температуры, давления и скорости формования; физико-химических свойств шликера (доли дисперсной фазы, распределения ее частиц по размерам, агрегативной устойчивости шликера), геометрии формы для литья. Так, полученная величина линейной усадки образцов, отформованных при давлении 14 МПа и температуре 80 °С, практически совпадает с таковой образцов, отформованных при 8 МПа и 60 °С (13,5 и 12,8 % соответственно). Вид используемого ПАВ также практически не влияет ни на литьевые свойства шликеров, ни на свойства конечных изделий.

#### Заключение

1. Применение аддитивных технологий в производстве керамики дает возможность существенно сократить количество технологических операций при формовании, а, следовательно, уменьшить продолжительность изготовления изделия, создавать изделия сложной геометрической структуры. Технологии послойного нанесения предусматривают возможность внесения оперативных изменений на этапе проектирования, а также значительное снижение производственных отходов на этапе формования, также отпадает необходимость в проектировании форм и штампов.

2. Реализация методами аддитивных технологий вспомогательных функций при использовании традиционных приемов формования (шликерного литья) существенно расширяет доступ-

ную геометрию изделий, давая возможность создавать полностью неразъемную «жертвенную» форму, удаляемую путем растворения либо при обжиге. При этом характеристики получаемых изделий зависят только от параметров процесса формования.

3. Использование форм из растворимых полимеров открывает возможность для возврата материала формы в технологический цикл, тем самым уменьшая нагрузку на окружающую среду и способствуя повышению ресурсоэффективности производства изделий из керамики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mota, C. et al. Additive Manufacturing Techniques for the Production of Tissue Engineering Constructs / Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 2012, DOI: 10.1002/term.1635.
2. Шишковский, И. В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий / И. В. Шишковский. — Москва: Физматлит, 2009.
3. Duc-Truong Pham, Dimov, S. Rapid Prototyping. A Time Compression Tool / Ingenia, 2003, iss. 17, P. 43–48.
4. Слюсар, В. И. Фаббер-технологии. Новое средство трехмерного моделирования / Электроника: наука, технология, бизнес / В. И. Слюсар. — 2003, № 5. — С. 54–60.
5. Chua C. K., Leong K. F., Lim C.-S. Rapid Prototyping: Principles and Applications. 3rd Edition / World Scientific Pub Co, 2010.
6. Ievlev, V. et al. Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine / Inorganic Materials, 2015, vol. 51, iss. 13, pp. 1295–1313. DOI: 10.1134/S0020168515130038.
7. Deisinger, U. Generating Porous Ceramic Scaffolds: Processing and Properties / Key Engineering Materials, 2010, vol. 441, pp. 155–179.
8. Крахматова, В. Ю. Формовочные массы для аддитивного производства керамических изделий / В. Ю. Крахматова, А. И. Захаров. — Успехи в химии и химической технологии. — 2016. Т. 30, № 7 (176). — С. 53–54.
9. Putlyaev, V. et al. Features of Octacalcium Phosphate Thermolysis / Refractories and Industrial Ceramics, 2014, vol. 54, no. 5, pp. 420–424. DOI: 10.1007/s11148-014-9624-0.
10. Safronova, T. et al. Calcium Phosphate Powders Synthesized from Solutions with  $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}] = 1$  for Bioresorbable Ceramics / Central European Journal of Chemistry. 2009. vol. 7, no. 2, pp. 184–191. DOI: 10.2478/s11532-009-0016-0.
11. Евдокимов, П. В. Двойные фосфаты  $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$  ( $M = Na, K$ ) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой. Дисс. к.х.н. — Москва: МГУ, 2015.