

05;07;08;12

## Исследование условий селективного лазерного спекания керамических порошковых материалов системы цирконата–титаната свинца

© Д.М. Гуреев, Р.В. Ружечко, И.В. Шишковский

Самарский государственный технический университет

Поступила в Редакцию 30 апреля 1999 г.

В окончательной редакции 27 сентября 1999 г.

Исследованы условия послойного селективного лазерного спекания стехиометрической смеси порошков оксидов  $PbO$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  с целью формирования объемных изделий из синтезируемой ЦТС керамики непосредственно в течение лазерного воздействия либо после него, в результате дополнительного отжига. Изучались микроструктура и фазовый состав синтезированной керамики.

Изделия из керамических материалов на основе твердого раствора цирконата–титаната свинца  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (ЦТС) традиционно изготавливаются в виде монолитных композитов, которые после простейшего формования поляризуются и находят самое широкое применение в технике за счет свойственного им пьезоэлектрического эффекта [1]. Однако существуют приложения (медицинская ультразвуковая техника, гидрология и т.п.), для которых важны, даже возможно за счет ухудшения других параметров, например пьезомодуля, более высокие значения гидростатического заряда  $d_h$ , гидростатического напряжения  $g_h$  и величины акустического согласования — между керамикой и исследуемой средой [2]. Получение керамических биосовместимых объемных изделий из системы ЦТС любой наперед заданной формы и пониженной плотности невозможно традиционными методами и требует использования новых технологических подходов.

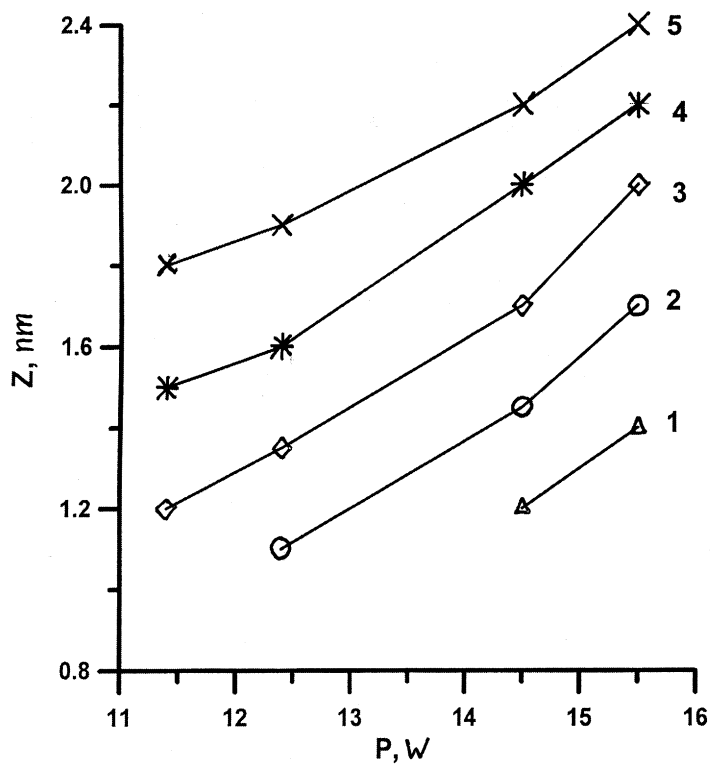
В последнее время получила развитие технология послойного лазерного синтеза из различных материалов объемных изделий (англ. термины Rapid Prototyping or Solid Free Form Fabrication) [3]. В частности, в [4] из заранее приготовленной порошковой ЦТС керамики методом выборочной (селективной) заливки порошковой среды

расплавом полимера выращиваются послойно объемные изделия любой наперед заданной формы. В настоящей работе исследуется возможность замены одной или нескольких операций (спекание, формование) при традиционном синтезе изделий из ЦТС керамики путем использования технологии послойного селективного лазерного спекания (СЛС).

В качестве исходного спекаемого материала по методике [1] приготавливалась смесь порошков:  $\text{TiO}_2$  (СТУ 62),  $\text{ZrO}_2$  (ПТУ 4357-53) и  $\text{PbO}$  (ГОСТ 5539-50) в следующей пропорции: 67.17%  $\text{PbO}$ , 20.87%  $\text{ZrO}_2$  и 11.95%  $\text{TiO}_2$ . СЛС осуществлялось на непрерывном Nd:YAG лазере. Максимально допустимая мощность лазерного излучения  $P$  не превышала 16 W и контролировалась с помощью прибора ТИ-3. Диаметр пятна фокусировки составлял 50  $\mu\text{m}$ . Компьютер управлял перемещением лазерного луча по любому наперед заданному контуру, а сама скорость сканирования  $V$  могла изменяться в широких пределах. Спекание осуществлялось на воздухе. Подробное описание методики СЛС приведено в работе [5].

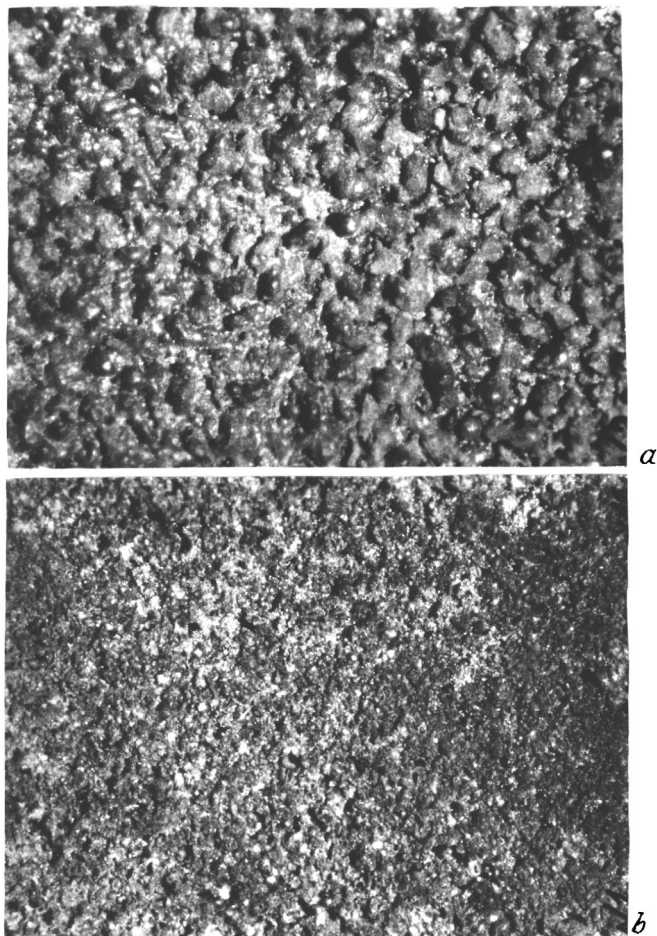
Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе МВТ-71. Фазовый состав ЦТС керамики определяли методом рентгено-структурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $K_\alpha$  излучении кобальта. Отжиг объемных моделей осуществлялся в термической вакуумной печи УВНШ-1600. Режим отжига был следующим [1]: подъем температуры за 30 min до 1000°C, выдержка 10 min, выход на рабочую температуру 1240°C, отжиг 3 h.

Первоначально порошковая композиция обрабатывалась в свободно насыпанном объеме, заведомо большем, чем толщина спекаемого монослоя. В ходе спекания варьировали параметры  $P$  и  $V$ , что позволяло определить интервал возможных толщин спекания  $Z$  за один лазерный проход при минимальных деформациях. На рис. 1 приведены характерные результаты лазерного спекания. При малых мощностях лазера глубина спекаемого слоя настолько мала, что монослой рассыпается от прикосновения. С повышением  $P$  и уменьшением  $V$  толщина спекаемого монослоя увеличивается (рис. 1). Одновременно с этим наблюдается увеличение деформаций, которое достигает критических значений при больших мощностях. Это является нежелательным, поскольку не позволяет в дальнейшем при послойном СЛС эффективно припекать слои друг к другу. В результате из требований прочности и минимизации коробления установлены оптимальные интервалы параметров спекания монослоев керамики:  $P = 11 - 14.5 \text{ W}$ ,  $V = 15 - 30 \text{ mm/s}$ .



**Рис. 1.** Зависимость глубины спекания монослоя  $Z$  в объеме от мощности лазерного воздействия ( $P$ ) при разных величинах скоростей сканирования лазерного луча  $V$ : 1 — 60; 2 — 30; 3 — 20; 4 — 15; 5 — 12 mm/s.

Используя экспериментально установленные оптимальные режимы при спекании монослоев, далее проводилось СЛС объемных изделий системы ЦТС. Формирование объемных образцов осуществлялось при: 1)  $P = 11.4$  W,  $V = 30$  mm/s; 2)  $P = 14.5$  W,  $V = 30$  mm/s; 3)  $P = 11.4$  W,  $V = 15$  mm/s (по три на каждый режим). Изделия имели форму параллелепипеда с площадью сечения  $10.1 \times 10.1$  mm и высотой  $\sim 3.2 - 3.5$  mm.



**Рис. 2.** Микроструктура поверхности спеченных образцов ЦТС керамики методом: *a* — СЛС, *b* — СЛС + отжиг. Режим СЛС:  $P = 14.5 \text{ W}$ ,  $V = 30 \text{ mm/s}$ . Увеличение  $\times 16$ .

На рис. 2, *a, b* приведены фотографии микроструктуры поверхности синтезированной ЦТС керамики. Видно, что образцы представляют собой пористую систему, состоящую из равноосных зерен серого цвета.

$I$ , а.е.	$d$ , Å	Фаза
0.19	2.871	ЦТС
0.19	2.544	TiO <sub>2</sub>
0.27	2.454	Pb
0.72	2.103	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.00	1.809	PbO <sub>2</sub>
0.04	1.672	ЦТС
0.28	1.662	ЦТС
0.18	1.569	–
0.22	1.440	ЦТС
0.13	1.403	–

Характерный размер зерна после СЛС составил  $\sim 0.36 - 0.45 \text{ nm}$  (рис. 2, *a*) при исходной дисперсности смеси  $\sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ . Плотность оказалась  $\sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ . На дифрактограмме образца после СЛС кристаллографические рефлексы были слабо выражены, что связано, по нашему мнению, с образованием крупных зерен мелкокристаллической (почти аморфной) фазы после скоростного спекания. Более светлые включения между крупными зернами идентифицировать не удалось. Однако подобная картина наблюдалась и при плазмохимическом синтезе ЦТС керамики [6]. Далее шесть образцов (по 2 на каждый режим) были отожжены по описанной выше схеме. При этом линейная усадка составила не более 10%. Средний размер зерна после отжига уменьшился до  $\sim 0.27 - 0.32 \text{ nm}$ , а плотность образцов возросла до  $2.0 \text{ g/cm}^3$  (рис. 2, *b*). В таблице приведены результаты расчета дифрактограммы ЦТС керамики для этого случая.

Видно, что длительный высокотемпературный отжиг позволил сформироваться ЦТС фазе, хотя интенсивности окислов достаточно высоки. Проблема выделения окислов существует и в традиционной технологии [1] и должна решаться более тщательным подбором режима отжига.

Поляризации подвергались спеченные образцы как до, так и после их отжига. Максимальное напряжение, выдерживаемое образцами до пробоя, составило  $\sim 0.95 \text{ kW/mm}$ . Пробой в основном наблюдался по поровым промежуткам. Заполнение их эпоксидной смолой повышало порог пробоя лишь незначительно. Поэтому для всей партии режим поляризации был выбран следующим: поле с напряжением  $0.54 \text{ kW/mm}$

в течение 2 h 40 min в масле при температуре 70°C. На дифрактограммах поляризованных образцов положение основных линий сохраняется, но наблюдается их незначительное уширение по сравнению с дифрактограммой отожженного образца.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность непосредственного совмещения процессов синтеза и формования методом СЛС объемных изделий из стехиометрической смеси оксидов Рb, Zr и Ti ЦТС керамики, что подтверждается рентгено-структурным анализом. Оптимизированы параметры процесса спекания и последующих отжига и поляризации для формирования основных фаз ЦТС керамики, ответственных за пьезоэлектрические свойства. Получены простейшие объемные изделия из ЦТС керамики.

## Список литературы

- [1] Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.
- [2] Gururaja T.R. // American Ceramic Society Bulletin. 1994. V. 73. N 5. P. 50–55.
- [3] Иванова А.М. и др. // КЭ. 1998. Т. 25. № 5. С. 433–438.
- [4] Vandyopadhyay A., Panda R.K. et al. // Journal of the American Ceramic Society. 1997. V. 80. N 6. P. 1366–1372.
- [5] Багров В.В. и др. Препринт ФИАН № 14. М., 1996. С. 19.
- [6] Дедов Н.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 1. С. 45–50.