

УДК 666.3.022:678.07

## О ВЛИЯНИИ ХРОМА НА СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКУЮ ПЕЧАТЬ СУСПЕНЗИЯМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. Л. В. Ермакова\*, В. В. Дубов, Р. Р. Сайфутяров, Д. Е. Лелекова, С. К. Белусь, В. Г. Смыслова, П. В. Карпюк, П. С. Соколов\*\*

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

\*e-mail: [ermakova.lydiav@yandex.ru](mailto:ermakova.lydiav@yandex.ru), [ermakova\\_lv@nrcki.ru](mailto:ermakova_lv@nrcki.ru)

\*\*e-mail: [sokolov-petr@yandex.ru](mailto:sokolov-petr@yandex.ru), [sokolov\\_ps@nrcki.ru](mailto:sokolov_ps@nrcki.ru)

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Изучено влияние небольших добавок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и иона  $\text{Cr}^{3+}$  на оптические свойства порошков и фотоотверждаемых суспензий для трехмерной печати на основе высокочистого оксида алюминия. Показана сильная зависимость глубины полимеризации суспензий от количества окрашивающей добавки в порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методом DLP 3D-печати с последующим высокотемпературным спеканием были изготовлены тонкостенные планарные образцы высокоплотной керамики периодической структуры. Изучены микроструктура и люминесцентные свойства полученной керамики. На спектре фотолюминесценции присутствует красное излучение в виде узкой интенсивной линии при 694 нм (характеристическая линия рубина). Кривые затухания люминесценции имели одноэкспоненциальный характер с временем затухания  $\sim 3.7$  мс.

**Ключевые слова:** 3D-печать, оксид алюминия, оксид хрома

**DOI:** 10.31857/S0002337X24010112, **EDN:** MGZDQP

### ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические керамические материалы на основе оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , корунд) играют важную роль в различных областях науки и техники [1–13] благодаря таким свойствам, как высокая прочность, твердость и отличная коррозионная стойкость [1, 2]. Кроме того, корунд является важным широкозонным неорганическим материалом, подходящим для ряда практических приложений, в частности в лазерах [3–6] или сцинтилляторах [7–10]. Например, известен коммерческий керамический материал  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  марки Chromox-6 [10], который применяется в виде тонких пленок как ключевой компонент детекторов в ядерной физике.

Керамика, в особенности транслюцентная или прозрачная, имеет определенные

преимущества перед монокристаллами, прежде всего в диапазоне доступных размеров и цене [3–6]. Керамика может быть изготовлена в виде изделий сложной формы различными методами, например с использованием 3D-печати [11–16]. Стереолитография по сравнению с другими методами 3D-печати, широко распространенными на практике, обеспечивает наиболее высокое пространственное разрешение [13–17], что особенно важно для областей, где требуется создание миниатюрных термически и химически стойких керамических изделий высокой сложности. В основе метода лежит послойная контролируемая полимеризация фоточувствительных мономеров при световом облучении. Поэтому при печати керамическими материалами важно знать, как будет световое излучение источника в использованном 3D-принтере взаимодей-

**Таблица 1.** Расчетная глубина проникновения ( $D_p$ , мкм) и критическая энергия полимеризации ( $E_c$ , мДж/см<sup>2</sup>) для стереолитографических суспензий HDDA/w9010/TPO-L с наполнением 35 об.% различными керамическими порошками ( $R^2 > 98\%$ )

| Порошок | Состав                                                                            | $D_p$  | $E_c$  |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| 1       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (BMA-15)                                           | 107(2) | 6.9(3) |
| 2       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.13 мас. % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 96(3)  | 9.6(7) |
| 3       | Смесь Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.28 мас. % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 62(4)  | 6(1)   |
| 4       | BK94-1                                                                            | 86(6)  | 33(3)  |
| 5       | Al <sub>1.998</sub> Cr <sub>0.002</sub> O <sub>3</sub>                            | 50(6)  | 18(2)  |
| 6       | Al <sub>1.996</sub> Cr <sub>0.004</sub> O <sub>3</sub>                            | 46(4)  | 26(2)  |

Примечание. Порошки 5 и 6 синтезированы методом гомогенного осаждения и отожжены при 1200 °С для формирования альфа-фазы, по химическому составу порошки 5 и 6 практически идентичны смесям 2 и 3.

ствовать с центрами окраски, введенными в фотоотверждаемую суспензию [14, 15] или в исходные порошки [16–18]. Подобные вопросы уже неоднократно поднимались в работах российских [14–17] и зарубежных [18–22] ученых для оксидных и неоксидных материалов.

В общем случае глубина полимеризации зависит от целого ряда факторов, таких как природа органической основы, вязкость и степень дегазации суспензии, природа и количество фотоинициатора, условия печати (прежде всего температура), объемная доля керамического порошка, его природа и дисперсность. Однако, если суспензии имеют общую органическую основу и готовятся единообразно, становятся важными иные факторы, в частности, окраска используемых порошков [19, 20] или каких-либо добавок, например сажи [14, 21, 22] или органического красителя [14], специально вводимых в состав суспензий для увеличения разрешения 3D-печати. По сведениям авторов, в литературе отсутствует информация о влиянии активаторного иона Cr<sup>3+</sup> и окрашивающей примеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стереолитографическую печать фотоотверждаемыми суспензиями на основе тонких порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более того, в литературе практически не встречается примеров изготовления керамики α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (рубина) сложной формы с помощью прямой трехмерной печати.

Целью работы являлось исследование влияния хрома как на возможность получения функциональных керамических материалов со сложной геометрией методом трехмерной печати, так и на их свойства

путем получения составов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с введением добавок Cr двумя методами: при синтезе порошка и в процессе приготовления суспензий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные материалы.** В качестве наполнителя стереолитографических суспензий использовали коммерчески доступный высокочистый (4N) нанокристаллический порошок α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BMA-15 (Baikowski, Франция) [3]. В суспензии 2 и 3 (табл. 1) с оксидом алюминия вводили отечественный порошок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («ч.д.а.», ДЗХР) как реакцию и окрашивающую добавку. Чистый α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> белого цвета (бесцветный), тогда как окраска порошка Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ярко-зеленая. Для изучения суспензий использовали две концентрации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.13 и 0.28 мас.%, что соответствует формульному содержанию Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>  $x = 0.002$  и  $0.004$  соответственно. Выбор составов обусловлен данными [4, 6, 23]: при  $x \leq 0.01$  интенсивность характеристической R-линии (при ~694 нм) в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) близка к максимальной.

Дополнительно методом гомогенного осаждения были синтезированы высокодисперсные порошки Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.002$ ,  $0.004$  и  $0.008$ ), которые затем подвергали термообработке при 1200 °С для формирования альфа-фазы. Окраска таких порошков бледно-розовая.

Как образец сравнения использовали отечественный промышленный порошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки BK94-1 (22ХС), отмытый от примесей

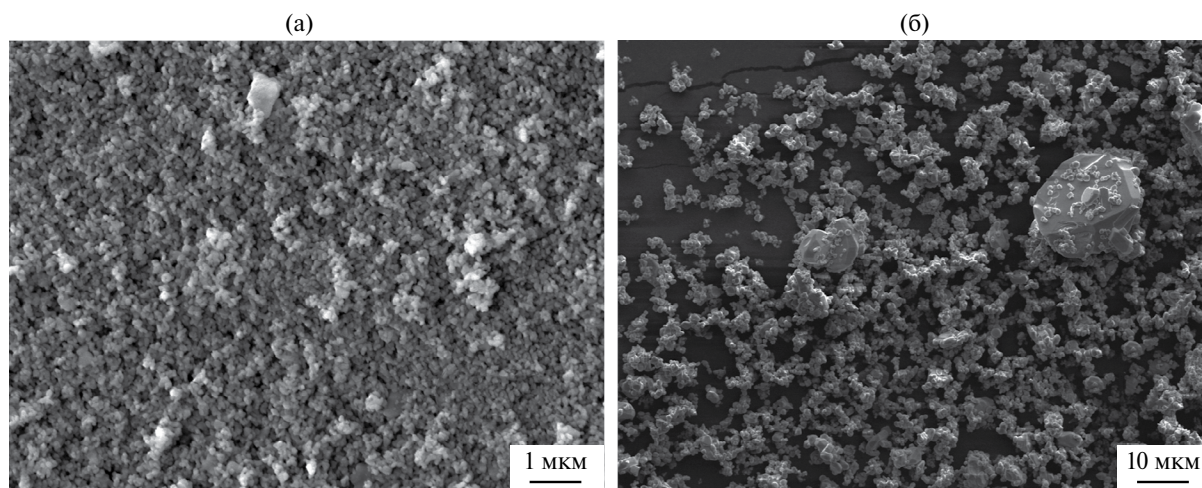


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошков  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  BMA-15 (а) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (б).

железа и марганца в соляной кислоте. Окраска такого порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  ярко-розовая. По данным элементного анализа, содержание оксида хрома в порошке ВК94-1 составило 0.49 мас. %.

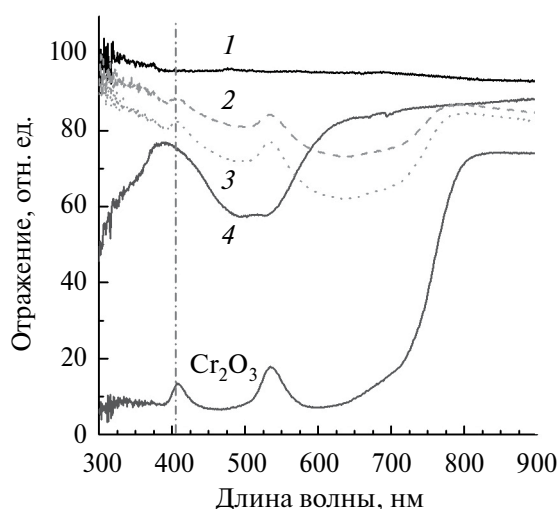
В качестве органической основы для изготовления суспензий использовали 1,6-гександиол диакрилат (HDDA, 80%, Sigma-Aldrich, США). HDDA часто упоминается в литературе как модельный мономер низкой вязкости с хорошей кинетикой отверждения [18,19,24,25]. Для активации реакции радикальной полимеризации использовали УФ-фотоинициатор этилфенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфинат (ТРО-Л) в количестве ~1 мас.% от мономера. Как диспергирующую добавку брали ВУК w9010 (ВУК-Chemie GmbH, Германия) в силу ее бесцветной окраски и хорошей разжижающей способности [25]. Концентрация диспергирующей добавки ~3 мг/м<sup>2</sup>.

**Методы анализа.** Фазовую чистоту порошков подтверждали методом рентгенофазового анализа с использованием настольного дифрактометра D2 Phaser (Bruker, США), оснащенного рентгеновской трубкой  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ . Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора MasterSizer 2000 (Malvern, США). Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 4200e (Quantachrome, США). Поглощающую и отражающую способность порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также

их смесей определяли с помощью спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytik Jena, Германия) в диапазоне 300–900 нм при комнатной температуре с использованием приставки интегрирующая сфера.

Морфологию частиц порошков, 3D-композигов исследовали с помощью лабораторного растрового электронного микроскопа (РЭМ) SU1510 (Hitachi, Япония). Фотolumинесцентные (ФЛ) свойства порошков  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и 3D-керамики исследовали на спектрофлуориметре «Флюорат-02» (Люмэкс-Маркетинг, Россия). Кинетику затухания ФЛ изучали на времяразрешенном люминесцентном спектрометре FluoTime 250 (Picoquant GmbH, Германия) с использованием импульсного светодиодного источника возбуждения с  $\lambda_{\text{возб}} = 403$  нм. Регистрацию осуществляли на  $\lambda_{\text{рег}} = 694$  нм в интервале 50–100 мс при ширине спектральной щели 5.4 нм. Временное разрешение составляло ~33 мкс/канал.

Для изучения микроструктуры керамики, полученной 3D-печатью, некоторые образцы помещали в шайбу из эпоксидной смолы с последующей шлифовкой и полировкой. Полученные шлифы исследовали методом РЭМ с помощью микроскопа JSM 7100 F (Jeol, Япония), оснащенного приставкой для проведения элементного анализа по методу энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Дополнительно 3D-компози́ты и 3D-керамику изучали с использованием



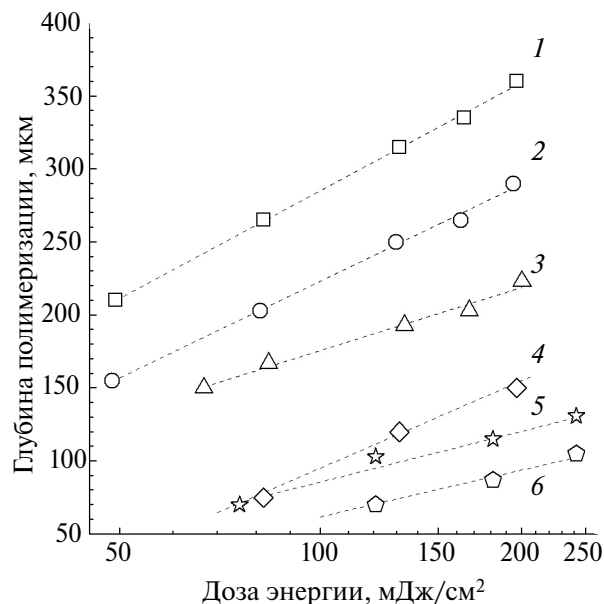
**Рис. 2.** Спектры диффузного отражения порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), смесей  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.13$  мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.28$  мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3), BK94-1 (4) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (вертикальной штриховой линией при 405 нм обозначен максимум светимости УФ-источника, используемого в 3D-принтере Ember).

оптических микроскопов MET 5C и CM0745 («Альтами», Россия).

Термогравиметрический анализ (ТГ, ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) отвержденных суспензий проводили на синхронном анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США) при скорости нагрева  $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $20$  до  $550^\circ\text{C}$  в динамической воздушной атмосфере.

**Изготовление суспензий и трехмерная печать.** Все суспензии готовили единообразно: в полипропиленовый стакан со смесью HDDA, w9010 и TPO-L добавляли небольшими порциями целевой порошок с последующим тщательным перемешиванием до получения наполнения 35 об. % (69 мас. %) [24].

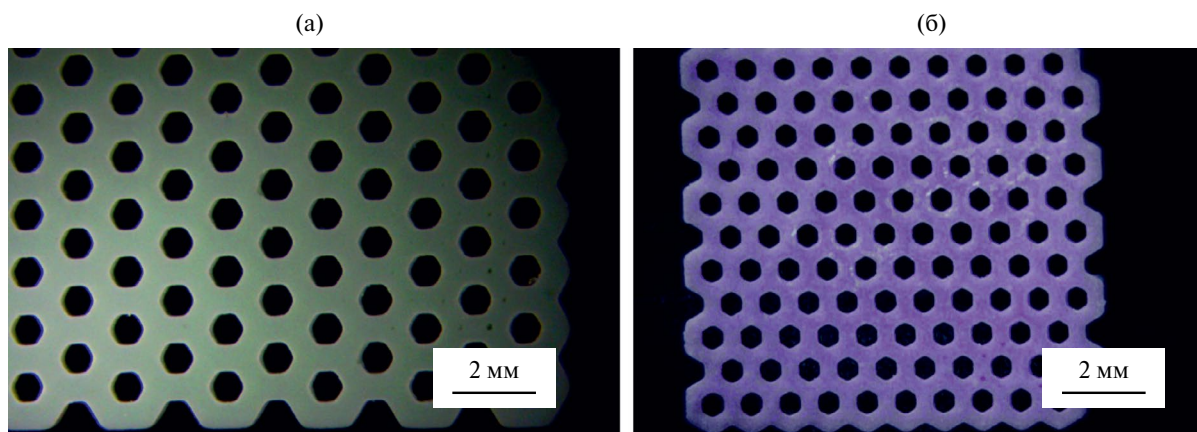
Реологические характеристики суспензий определяли с помощью реометра Physica MCR-52 (Anton Paar, Австрия) в интервале скоростей сдвига от  $1$  до  $200\text{ с}^{-1}$  в геометрии «плоскость-плоскость» при фиксированной температуре  $20.0^\circ\text{C}$ . Диаметр измерительного диска составил  $25\text{ мм}$ , ширина зазора  $0.5\text{ мм}$ . Измерение глубины полимеризации (фоточувствительности) суспензий и изготовление миниатюрных керамических объ-



**Рис. 3.** Зависимости глубины полимеризации от дозы энергии для суспензий HDDA/w9010/TPO-L на основе высокодисперсных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), смесей  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.13$  мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.28$  мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3), BK94-1 (4),  $\text{Al}_{1.998}\text{Cr}_{0.002}\text{O}_3$  (5) и  $\text{Al}_{1.996}\text{Cr}_{0.004}\text{O}_3$  (6) с наполнением 35 об.%; штриховые линии — аппроксимация методом наименьших квадратов согласно уравнению Джейкобса (см. табл. 1).

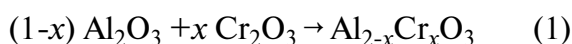
ектов проводили с использованием настольного стереолитографического 3D-принтера Ember (Autodesk, США) открытой архитектуры [15, 26] при комнатных условиях (температура  $20\text{--}28^\circ\text{C}$ , влажность  $15\text{--}45\%$ ). Используемый в принтере DLP-проектор светит в диапазоне от  $385$  до  $425\text{ нм}$ , с максимумом интенсивности излучения при  $405\text{ нм}$  [15, 26]. Длина волны  $405\text{ нм}$  является в настоящее время самой массовой среди стереолитографических принтеров начального уровня. Измеренная с помощью люксметра Model 222 (G&R Labs, США) мощность светового излучения проектора составила  $16.5\text{ мВт}/\text{см}^2$ . DLP 3D принтер Ember имеет номинальное разрешение  $50\text{ мкм}$  в плоскости, параллельной поверхности печати (разрешение XY). Выбранная толщина слоя печати  $100\text{ мкм}$ . Печать планарной сетчатой структуры [27] производили в горизонтальной ориентации с использованием «поддержек». После печати «сырцы» отмывали в HDDA в лабораторной УЗ-ванне.

**Выжигание и спекание.** Выжигание «сырцов» проводили до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью на-



**Рис. 4.** Репрезентативные оптические фотографии: композит  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{HDDA}$  после DLP 3D-печати (а) и керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  после высокотемпературного спекания при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  2 ч (б) (размер отверстий в композите  $760(20)$  мкм, расстояние между отверстиями  $490(10)$  мкм; размер отверстий в керамике  $580(20)$  мкм, расстояние между отверстиями  $380(10)$  мкм).

грева  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  на воздухе в муфельной печи SNOL 6.7/1300. Высокотемпературное спекание проводили на воздухе при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в муфельной печи Nabertherm LHT 2/17 по реакции



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристики исходных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ .** Репрезентативные изображения порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , полученные методом РЭМ, представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Порошок ВМА15 представляет собой агломераты 20–100 мкм, состоящие из изотропных первичных частиц с размером 100–150 нм. Распределение частиц по размерам порошка ВМА15 имело два максимума: при 180 нм и 5 мкм. Наличие второго максимума объясняется присутствием в суспензии обломков гранул. Измеренные удельная поверхность и параметры решетки порошка ВМА15 составили  $16.7\text{ м}^2/\text{г}$  и  $a = 4.7617(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 13.000(2)\text{ \AA}$  соответственно, что совпадает с данными [3]. Порошок ВМА15 имеет хорошую спекаемость. После сухого одноосного прессования и последующего спекания на воздухе при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч измеренная плотность керамики составила  $3.8(1)\text{ г}/\text{см}^3$  ( $>96\%$ ), полное пропускание – более 20% на толщине  $\sim 1$  мм. Аналогичную высокую спекаемость показал порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с малыми добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Согласно электронной микроскопии, исходный порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  представляет собой плотные частицы с выраженной огранкой размером 1–3 мкм, с небольшими включениями крупных частиц размером до 10–20 мкм (рис. 1б). По данным лазерной дифракции, порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имел мономодальное распределение частиц по размерам ( $d_{10} = 1.5\text{ мкм}$ ,  $d_{50} = 3.6\text{ мкм}$ ,  $d_{90} = 7.5\text{ мкм}$ ). Удельная поверхность –  $1.2\text{ м}^2/\text{г}$ , параметры решетки составили  $a = 4.958(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 13.587(1)\text{ \AA}$ .

Серия порошков альфа-фазы  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.002, 0.004$  и  $0.008$ ) имела близкое мономодальное распределение частиц по размерам ( $d_{10} = 1\text{ мкм}$ ,  $d_{50} = 2\text{ мкм}$ ,  $d_{90} = 4\text{ мкм}$ ). Удельная поверхность составила  $\sim 7\text{ м}^2/\text{г}$ . Используемый как образец сравнения отечественный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  марки ВК94-1 имел широкое мономодальное распределение частиц по размерам ( $d_{10} = 0.7\text{ мкм}$ ,  $d_{50} = 3.2\text{ мкм}$ ,  $d_{90} = 11\text{ мкм}$ ) с включениями отдельных плотных и крупных частиц с размером до 20 мкм. Суспензия из этого порошка имела твердые включения и была склонна к быстрой седиментации.

Далее были изучены светоотражающие свойства порошков. Белый порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ВМА-15) отражает свет на уровне внутреннего стандарта прибора (около 100%). Порошки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  интенсивно поглощают излучение в диапазоне лампы проектора, который используется в 3D-принтере Embor (405 нм). Чем выше доля оксида хрома в смеси, тем, соответственно,

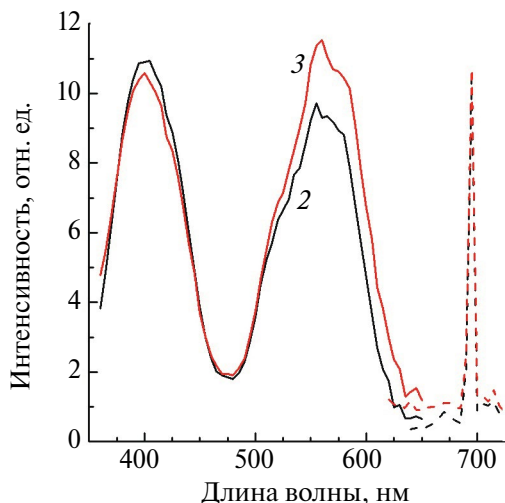


Рис. 5. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 403$  нм) керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  и спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{рег}} = 694$  нм) керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ : сплошные линии — спектры возбуждения ФЛ, штрихпунктирные линии — спектры ФЛ; черная и красная линии — образцы 2 и 3 соответственно (см. табл. 1).

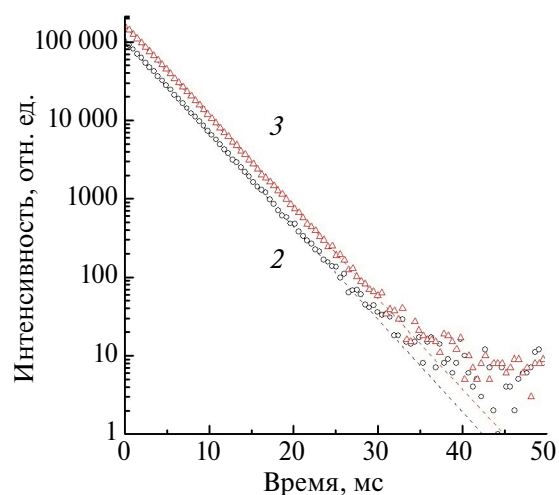


Рис. 6. Кинетика затухания ФЛ керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 694$  нм и  $\lambda_{\text{возб}} = 403$  нм: черные круги и красные треугольники — экспериментальные данные для образцов 2 и 3 соответственно, штрихпунктирные линии — их одноэкспоненциальное описание.

выше поглощение. Наиболее явно поглощение выражено у порошка оксида алюминия с ионом хрома, встроенным в его кристаллическую структуру ВК94-1 (рис. 2). Связано это с тем, что у рубина есть широкая  $Y$ -полоса поглощения с максимумом в районе 410 нм [4, 6, 28], тождественная электронному переходу  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Повышение поглощения света порошком и соответствующей суспензией на его основе существенно влияет на латеральное и вертикальное разрешение при 3D-печати [14, 15, 26].

**Трехмерная печать и ее результаты.** Зависимости глубины полимеризации суспензий от дозы излучения строили в полулогарифмических координатах и аппроксимировали уравнением Джейкобса (рис. 3):

$$C_d = D_p \ln \left( E_{\text{max}} / E_c \right),$$

где  $C_d$  — глубина полимеризации,  $D_p$  — глубина проникновения,  $E_{\text{max}}$  — максимальная энергия воздействия лазера,  $E_c$  — критическая (минимальная) величина энергии воздействия лазера, необходимая для полимеризации мономера. Положение кривой отверждения для чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в целом соответствует результатам [22, 29, 30]. С увеличением доли окрашивающей добавки кривая отверждения заметно выполаживается и рез-

ко смещается вниз, меняются ее ключевые параметры по сравнению с аналогичной суспензией с бесцветным порошком (табл. 1). На рис. 3 хорошо видно, что стереолитографическая печать суспензиями с порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без добавок требует заметно меньшей дозы энергии, чем при печати смесями  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  при полимеризации тождественного слоя. Например, для полимеризации слоя суспензии на основе чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 150 мкм достаточно всего лишь 28 мДж/см<sup>2</sup> (кривая 1), тогда как для составов 2 и 3 потребуется уже 49 и 67 мДж/см<sup>2</sup> соответственно. В то же время для суспензии на основе  $\text{Al}_{1.998}\text{Cr}_{0.002}\text{O}_3$  (состав 5) потребовалось бы уже ~350 мДж/см<sup>2</sup>. Отметим, что для полимеризации до толщины 70–75 мкм суспензии на основе порошка  $\text{Al}_{1.992}\text{Cr}_{0.008}\text{O}_3$  (не представлена на рис. 3) требуется доза облучения 420–480 мДж/см<sup>2</sup>. Такая большая разница легко объяснима: используемая в принтере длина волны (405 нм) лежит рядом с полосой поглощения рубина [4, 6, 28] и часть световой энергии поглощается центром окраски (ионом  $\text{Cr}^{3+}$ ), затем рассеивается на иных длинах волн и в итоге не доходит до молекул ТРО-Л и HDDA.

Вязкость суспензии 1 составила 0.68 Па с при 30 с<sup>-1</sup>, что достаточно для эффективной DLP печати [24, 25]. Добавление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

практически не меняет значение вязкости. Ход кривых вязкости имеет псевдопластичный характер.

Согласно термическому анализу отвержденного композита с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается интенсивная потеря массы в интервале 300–500 °С вследствие пиролиза органического связующего. На ДТГ-кривой наблюдаются два максимума: интенсивный узкий при 355 °С и пологий протяженный при 470 °С. На ДСК-кривой присутствуют два экзоэффекта: слабый при 200 °С и сильный при 360 °С. Добавка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  практически не меняет положений термоэффектов, они в целом совпадают с ранее наблюдаемыми для иных оксидных композитов с HDDA [31].

На рис. 4а представлен типичный внешний вид композита, полученного методом 3D печати из смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Цвет композита равномерно светло-зеленый. Изучение образца методом оптической микроскопии показало, что в композите нет видимых дефектов печати, присутствует лишь небольшое коробление (изгиб) детали из-за чрезмерной реактивности HDDA. Такая проблема в целом типична для плоских структур подобного рода [32]. Толщина композита составила ~1 мм (10 слоев по 100 мкм). Типичный вид керамики после высокотемпературного спекания представлен на рис. 4б. Керамика имеет равномерную розовую окраску, что свидетельствует об успешном и полном протекании твердофазной реакции (1) в смесевых сырцах. Равномерное распределение хрома по поверхности шлифа подтверждается данными ЭДС-анализа. Содержание оксида хрома составило 0.14(4) и 0.27(4) мас. %, что стыкуется с заложенными величинами 0.13 и 0.28 мас.% соответственно. Кроме того, на ЭДС наблюдали слабые линии фосфора, возможно, из-за использованного дисперсанта и УФ-фотоинициатора [24, 25]. Линейная усадка в латеральной плоскости ниже, чем вертикальная усадка (23% против 30%). Гидростатическая плотность 3D-печатных керамических образцов после спекания составила 3.7(1) г/см<sup>3</sup>. В пределах погрешности плотность не меняется с увеличением времени спекания до 8 ч и температуры до 1650 °С.

Согласно результатам РЭМ, размер зерен керамики составлял 1–3 мкм, структура керамики практически беспористая. Образцы 3D-сеток прозрачностью не обладали, возможно, из-за наличия единичных пор, межзеренных границ и инородных включений внутри керамики.

Можно полагать, что стереолитографическая печать на иной длине волны, попадающая в интервал прозрачности рубина, например 460 нм, будет протекать проще (быстрее). Такая длина волны проектора типична, например, для коммерческих 3D-принтеров фирмы Lithoz [33]. Другой альтернативный подход – это работа на длине волны 405 нм, но для порошков  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активированных  $\text{Cr}^{3+}$  [28, 34]. Использование более реактивных фотоинициаторов, чем ТРО-L УФ ФИ, таких как ТРО или ВАРО, скорее всего улучшит фоточувствительность стереолитографических суспензий.

Спектры ФЛ и спектры возбуждения для 3D-керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  представлены на рис. 5. На спектрах возбуждения видны широкие полосы в синей и зеленой областях спектра, на спектрах ФЛ виден острый и интенсивный пик при ~694 нм, что типично для активаторного иона  $\text{Cr}^{3+}$  в матрице  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В основании доминантного R-пика видно несколько слабых пологих линий при 670, 706 и 714 нм [4, 6]. Время затухания ФЛ, определенное по одноэкспоненциальным кривым затухания (рис. 6), составило 3.679(1) и 3.757(3) мс для образцов 2 и 3 соответственно. Таким образом, время затухания при увеличении концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  незначительно возрастает и оба значения в целом близки к данным [4, 6]. Фосфоресценция в образцах керамики не обнаружена.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что полученная в работе керамика сложной формы может выступить перспективным сцинтилляционным материалом с высоким световыходом. Форма “солонки” кажется благоприятной для оценки профиля высокоэнергетических пучков протонов и иных тяжелых ионов [10, 35]. Кроме того, предложенная 3D-печатная керамическая форма в паре с иными материалами, чувствительными к прочим

излучениям, например нейтронам, может выступить прототипом структурированного [8, 9, 36] или композитного [37, 38] детектора. Безусловно, высказанные гипотезы требуют экспериментальной проверки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрирована возможность прямой DLP 3D-печати высокочистым  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси с реакционной и окрашивающей добавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 0.13 и 0.28 мас.%. После высокотемпературного спекания при 1600 °C получена высокоплотная (>96%) керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  периодической структуры с равномерным распределением хрома. Люминесцентные свойства керамики сравнимы с лучшими известными результатами.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Г.А. Досовицкого за высказанные ценные советы и замечания, А.Л. Михлина за синтез порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ , Е.И. Кожухову и И.С. Компротова за термический анализ композитов, М.С. Малозовскую за измерение удельной поверхности порошков.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт» при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2023-370 от 22.02.2023.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарина И.Б., Колмаков А.Г. Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (Обзорная статья) // Новые огнеупоры. 2021. № 4. С. 20–26. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2021-4-20-26>
2. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и промышленное производство дисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16–23. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23>
3. Ratzker B., Wagner A., Kalabukhov S., Frage N. Improved Alumina Transparency Achieved by High-pressure Spark Plasma Sintering of Commercial Powder // Ceram. Int. 2021. V. 46. № 13. P. 21794–21799. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.198>
4. Ratzker B., Wagner A., Favelukis B., Goldring S., Kalabukhov S., Frage N. Optical Properties of Transparent Polycrystalline Ruby ( $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3520–3526. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.022>
5. Ratzker B., Wagner A., Favelukis B., Ayalon I., Shrem R., Kalabukhov S., Frage N. Effect of Synthesis Route on Optical Properties of  $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramics Sintered Under High Pressure // J. Alloys Compd. 2022. V. 913. № 8. P. 165186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165186>
6. Drdlikova K., Klement R., Drdlik D., Galusek D., Maca K. Processing and Properties of Luminescent  $\text{Cr}^{3+}$  Doped Transparent Alumina Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 7. P. 2573–2580. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010>
7. Santiago M., De Barros V. S., Khoury H. J., Molina P., Elihimas D. R. Radioluminescence of Rare-earth Doped Aluminum Oxide // Appl. Radiat. Isot. 2012. V. 71. P. 15–17. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.02.009>
8. Li H., Yang H., Yuan R., Sun Z., Yang Y., Zhao J., Zhang Z. Ultrahigh Spatial Resolution, Fast Decay, and Stable X-ray Scintillation Screen through Assembling  $\text{CsPbBr}_3$  Nanocrystals Arrays in Anodized Aluminum Oxide // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. № 24. P. 2101297. <https://doi.org/10.1002/adom.202101297>
9. Zhao X., Jin T., Gao W., Niu G., Zhu J., Song B., Tang J. Embedding  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  Scintillators into Anodic Aluminum Oxide Matrix for High-reso-

- lution X-ray Imaging // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. № 24. P. 2101194.  
<https://doi.org/10.1002/adom.202101194>
10. *Jimenez-Rey D., Zurro B., McCarthy K. J., Garcia G., Baciero A.* The Response of a Radiation Resistant Ceramic Scintillator ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ ) to Low Energy Ions (0–60 keV) // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. V. 79. № 10. P. 10E516.  
<https://doi.org/10.1063/1.2953595>
  11. *Carloni D., Zhang G., Wu Y.* Transparent Alumina Ceramics Fabricated by 3D Printing and Vacuum Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 1. P. 781–791.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.051>
  12. *Cooperstein I., Indukuri S.R.K.C., Bouketov A., Levy U., Magdassi S.* 3D Printing of Micrometer-sized Transparent Ceramics with On-demand Optical-gain Properties // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 28. P. 2001675.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202001675>
  13. *Sun Y., Li M., Jiang Y., Xing B., Shen M., Cao C., Wang C., Zhao Z.* High-quality Translucent Alumina Ceramic Through Digital Light Processing Stereolithography Method // *Adv. Eng. Mater.* 2021. V. 23. № 7. P. 2001475.  
<https://doi.org/10.1002/adem.202001475>
  14. *Ievlev V.M., Putlyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V.* Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 13. P. 1297–1315.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>
  15. *Тихонова С.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Голубчиков Д.О., Мурашко А.М., Лео́нтьев Н.В., Филипов Я.Ю., Щербаков И.М.* Формирование композитов с гидрогелевой матрицей, наполненных магнитоэлектрическими элементами феррит кобальта/пьезоэлектрик, методом стереолитографической 3D-печати//Перспективные материалы. 2022. Т. 51. № 8. С. 36–47.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-8-36-47>
  16. *Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S., Protsenko P., Titov D., Antonova O., Konovalov A., Kudryavtsev E., Sviridova I., Kirsanova V., Sergeeva N., Komlev V., Barinov S.* The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics // *Materials.* 2020. V. 13. № 12. P. 2789.  
<https://doi.org/10.3390/ma13122789>
  17. *Смирнов С.В., Малютин К.В., Проценко П.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Кочанов Г.П., Хайрутдинова Д.Р., Баринов С.М.* Технология получения керамических изделий сложной формы из ZrO<sub>2</sub> посредством DLP 3D-печати // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11. № 2. С. 239–242.  
<https://doi.org/10.37614/2307-5252.2021.2.5.048>
  18. *Li Y., Wang M., Wu H., Wang M., Wu H., He F., Chen Y., Wu S.* Cure Behavior of Colorful ZrO<sub>2</sub> Suspensions During Digital Light Processing (DLP) Based Stereolithography Process // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 15. P. 4921–4927.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.035>
  19. *Liu Y., Zhan L., Wen L., Cheng L., He Y., Xu B., Liu S.* Effects of Particle Size and Color on Photocuring Performance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Slurry by Stereolithography // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 4. P. 2386–2394.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.032>
  20. *Ding G., He R., Zhang K., Xie C., Wang M., Yang Y., Fang D.* Stereolithography-based Additive Manufacturing of Gray-colored SiC Ceramic Green body // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 12. P. 7198–7209.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16648>
  21. *Zhao H., Xing H., Lai Q., Zhao Y., Chen Q., Zou B.* Additive Manufacturing of Graphene Oxide/hydroxyapatite Bioceramic Scaffolds with Reinforced Osteoinductivity Based on Digital Light Processing Technology // *Mater. Des.* 2022. V. 223. P. 111231.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111231>
  22. *Quanchao G.U., Sun L., Xiaoyu J.I., Wang H., Jinshan Y.U., Zhou X.* High-performance and High-precision Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Architectures Enabled by High-solid-loading, Graphene-containing Slurries for Top-down DLP 3D Printing // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 1. P. 130–142.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.048>
  23. *Tayoda T., Obikawa T., Shigenari T.* Photoluminescence Spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> in Ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Mater. Sci. Eng. B.* 1998. V. 54. № 1-2. P. 33–37.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00122-6)
  24. *Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Поплевин Д.С., Смылова В.Г., Карпюк П.В., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В.* Влияние акри-

- латного мономера на характеристики фотополимеризуемых суспензий для получения керамики из стабилизированного  $ZrO_2$  // *Стекло и керамика*. 2022. Т. 95. № 10. С. 3–10. <https://doi.org/10.14489/glc.2022.10.pp.003-010>
25. Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Смыслова В.Г., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В. Влияние диспергирующих добавок на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе стабилизированного диоксида циркония // *Новые огнеупоры*. 2022. № 10. С. 45–50. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-10-45-50>
  26. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E., Tikhonova S., Karpushkin E., Scherbakov I., Dubrov V., Putlayev V. Stereolithographic Fabrication of Three-dimensional Permeable Scaffolds from CaP/PEGDA Hydrogel Biocomposites for Use as Bone Grafts // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020. V. 110. P. 103922. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103922>
  27. Ermakova L.V., Dubov V.V., Saifutyarov R.R., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Karpyuk P.V., Dosovitskiy G.A., Sokolov P.S. Influence of Luminescent Properties of Powders on the Fabrication of Scintillation Ceramics by Stereolithography 3D Printing // *Ceramics*. 2023. V. 6. № 1. P. 43–57. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010004>
  28. Baronskiy M.G., Tsybulya S.V., Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Snytnikov V.N. Structural Properties Investigation of Different Alumina Polymorphs ( $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) Using  $Cr^{3+}$  as a Luminescent Probe // *J. Lumin.* 2022. V. 242. P. 118554. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118554>
  29. Johansson E., Lidstrom O., Johansson J., Lyckfeldt O., Adolfsson E. Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography // *Materials*. 2017. V. 10. № 2. P. 138. <https://doi.org/10.3390/ma10020138>
  30. Zheng T., Wang W., Sun J., Liu J., Bai J. Development and Evaluation of  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$  Composite Processed by Digital Light 3D Printing // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 8682–8688. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.102>
  31. Sokolov P.S., Komissarenko D.A., Shmeleva I.A., Slyusar I.V., Dosovitskiy G.A., Evdokimov P.V., Putlyayev V.I., Dosovitskiy A.E. Suspensions on the Basis of Stabilised Zirconium Oxide for Three-dimensional Printing // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 347. P. 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012012>
  32. Choe G.B., Kim G.N., Lee H., Koh Y.H., Kim H.E. Novel Camphene/Photopolymer Solution as Pore-forming Agent for Photocuring-assisted Additive Manufacturing of Porous Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 1. P. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.012>
  33. Conti L., Bienenstein D., Borlaf M., Graule T. Effects of the Layer Height and Exposure Energy on the Lateral Resolution of Zirconia Parts Printed by Lithography-Based Additive Manufacturing // *Materials*. 2020. V. 13. № 6. P. 1317. <https://doi.org/10.3390/ma13061317>
  34. Moshkovitz M.Y., Paz D., Magdassi S. 3D Printing Transparent  $\gamma$ -Alumina Porous Structures Based on Photopolymerizable Sol–Gel Inks // *Adv. Mater. Technol.* 2023. P. 2300123. <https://doi.org/10.1002/admt.202300123>
  35. McCarthy K.J., Baciero A., Zurro B., Arp U., Tarrio C., Lucatorto T.B., Morono A., Martin P., Hoidgson E.R. Characterization of the Response of Chromium-doped Alumina Screens in the Vacuum Ultraviolet Using Synchrotron Radiation // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. № 11. P. 6541–6545. <https://doi.org/10.1063/1.1518133>
  36. Lin Z., Lv S., Yang Z., Qiu J., Zhou S. Structured Scintillators for Efficient Radiation Detection // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 2. P. 2102439. <https://doi.org/10.1002/advs.202102439>
  37. Korzhik M., Fedorov A., Komendo I., Amelina A., Gordienko E., Gurinovich V., Guзов V., Dosovitskiy G., Kozhemyakin V., Kozlov D., Lopatik A., Mechinsky V., Retivov V., Smyslova V., Zharova A. GYAGG/ $^6LiF$  Composite Scintillation Screen For Neutron Detection // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. V. 54. № 3. P. 1024–1029. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.09.024>
  38. Shevelev V.S., Ishchenko A.V., Vanetsev A.S., Nagirnyi V., Omelkov S.I. Ultrafast Hybrid Nanocomposite Scintillators: A Review // *J. Lumin.* 2022. V. 242. P. 118534. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118534>