

## Определение глубин полимеризации бессвинцовых пьезокерамических паст для УФ 3D-печати

© А. Тихонов, С. Чугунов, И. Шишковский<sup>¶</sup>

Сколковский институт науки и технологий,  
121205 Москва, Россия

<sup>¶</sup> e-mail: i.shishkovsky@skoltech.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

В окончательной редакции 11.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

В настоящей работе глубины полимеризации для осуществления процесса лазерной стереолитографии в системе (олигомер–пьезокерамика) на длинах волн 445–465 nm УФ диапазона были определены в оригинальных ВТО, KNN и NBT бессвинцовых пьезокерамических пастах. Показано, что порошковые пасты, которые обеспечивают глубину полимеризации более 150  $\mu\text{m}$ , являются перспективными для использования в 3D-печати. Такая глубина была выбрана, чтобы гарантировать достаточное перекрытие соседних слоев во время полимеризации при скорости перемещения лазерного луча от 1 m/s и расстоянии между лазерными дорожками 50  $\mu\text{m}$ . Для NBT пасты успешная фотополимеризация была проведена впервые, а для KNN пасты удалось существенно повысить производительность процесса.

**Ключевые слова:** бессвинцовая пьезокерамика, стереолитографическая 3D-печать керамики, УФ отверждение и полоса пропускания.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53625.3825-22

### 1. Введение

Керамическая 3D-печать на основе стереолитографии (SLA-BC) является широко известной методикой производства высококачественных керамических деталей сложных форм [1,2]. Технологические установки Ceramaker (SLA процесс, Франция) и Lithoz (Digital Light Processing — DLP, Австрия) рекомендуют для своих потребителей в основном пасты оксидных конструкционных керамик на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ , а также гидроксипатит для медицинских приложений [3,4]. Ранее нами было предложено использовать пьезокерамику в технологической цепочке SLA-BC процесса. Это открывает путь для проектирования и производства функциональных микро-электромеханических систем (МЭМС) любой сложной формы типа датчиков, актуаторов, сенсоров или других интеллектуальных устройств медицинского назначения [5,6].

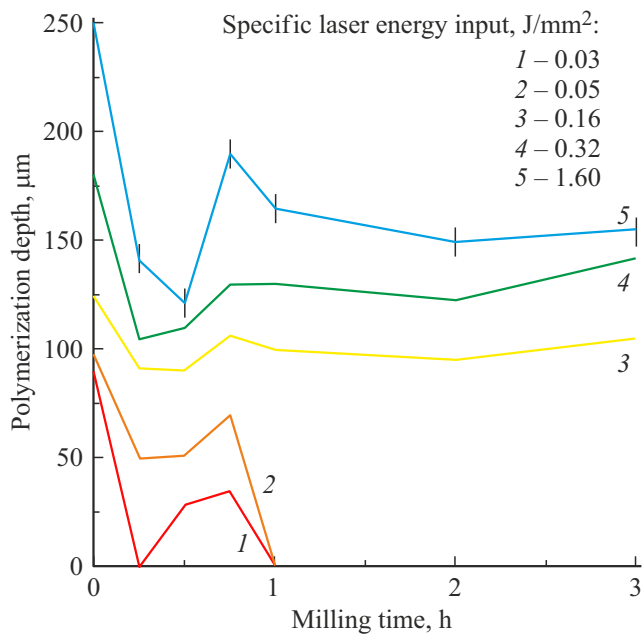
ЦТС керамика на основе титаната-цирконата свинца  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  обладает высокими пьезоэлектрическими свойствами [2]. Однако содержание свинца ( $\sim 60 \text{ mass}\%$ ) вызывает экологические проблемы на всех этапах жизненного цикла ЦТС устройств. Для защиты окружающей среды от загрязнения свинца в ЕС, начиная с 2003 г., законодательно запрещено его использование. В качестве альтернативы, пьезокерамики на основе  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО),  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) могут быть рекомендованы и демонстрируют высокий потенциал вместо широко используемой ЦТС керамики [5].

В настоящей работе исследованы проблемы фотополимеризации стереолитографических паст из без-

свинцовой керамики для использования их при SLA-BC 3D-печати. Эти проблемы традиционно связаны с большой разницей в индексах преломления между керамическим порошком и органическим олигомерным связующим [7]. В спектральной области 350–410 nm, типичной для SLA/DLP установок, пьезокерамические материалы на основе ВТО имеют большой показатель преломления (2.65–2.81) в сравнении с рекомендованными производителями технических керамик, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.79–1.8) или  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный иттрием (2.22–2.26). Из литературы [5,8] известно, что для ВТО керамики оптимальная полоса пропускания составляет 465 nm, для NBT — 640–670 nm, а для KNN благоприятный диапазон  $> 460 \text{ nm}$ . Ранее была показана успешная полимеризация на полосе  $\sim 465 \text{ nm}$  для ВТО в [8]. Поэтому теперь были изучены оптические свойства и оптимизированы режимы фотополимеризации для приготовленных нами порошков ВТО, NBT и KNN пьезокерамик.

### 2. Материалы и оборудование

Исходные материалы для синтеза ВТО, NBT и KNN керамик были приобретены у поставщиков из РФ. Синтезированные керамические порошки были размолоты в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritch, Германия) в течение от 0 до 3 h в присутствии 3 mM изопропилового спирта и циркониевых шариков. Затем порошки сушили в печи при 70°C в течение 3 h, чтобы удалить остатки изопропилового спирта. Было сделано 7 партий порошков: („как есть“, размол в течение 15, 30, 45, 60, 120 и



**Рис. 1.** Глубина фотополимеризации образцов ВТО пасты, заполненных порошком с различными временами размолта, в зависимости от удельного лазерного энергозклада.

180 min). Распределение размеров частиц измельченного порошка и удельная площадь поверхности определялись методом лазерной дифракции на Nanotec Analyzette 22 (Fritsch GmbH, Германия). Размеры зерна керамических фаз (соединений), их морфология были изучены на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JSM-6390LA (Jeol Ltd, Япония) [7,8].

Всего было подготовлено 137 серий керамических паст (полимер-керамических композиций) из синтезированных нами порошков ВТО, KNN и NBT. Оригинальные пасты были разработаны нами на основе акрилатных мономеров, с фотоинициатором, чувствительным к УФ излучению в диапазоне 440–470 nm (с возможностью расширения до 650 nm) и пластифицирующими добавками, включающими полиэтиленгликоль и/или дибутилфосфат. В качестве дисперсантов для керамических порошков использован Dysperbyk-111 и/или Disperbyk-180 (Chemie-BYK, Германия). Наполнение паст порошками ВТО, NBT и KNN керамик составляло от 10 vol.% для первых тестов, которые опробовались сначала для всех составов компонентов, до типичных значений паст, рекомендованных в 3D-печати — 50–52 vol.%. На отдельных пастах нам удалось достичь значений наполнения керамическим порошком ~ 52–58 vol.%.

Исследования показали, что заполнение пасты порошком можно проводить и до больших величин, но лишь в некотором диапазоне величин наполнения паста сохраняет достаточную текучесть и возможность быть распределенной механическим способом на платформе 3D-печати. Приведенные выше соотношения (олигомер–пьезокерамика) при полученных значениях

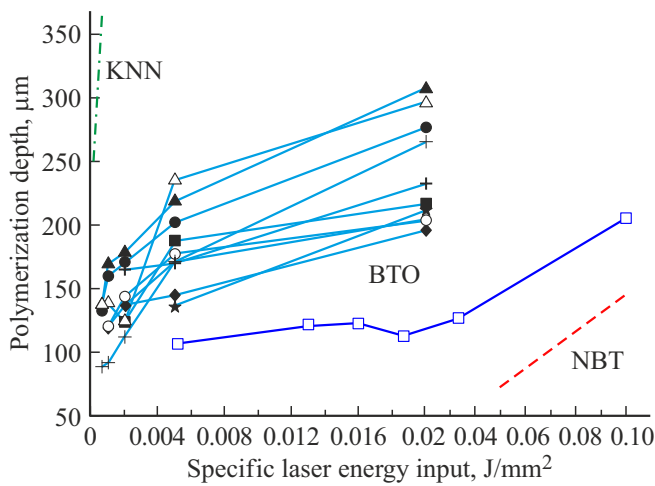
наполнения порошком сохраняли способность сдвигаться под механическим воздействием. Контроль текучести пасты и ее реакция на механический сдвиг оценивались визуально и экспериментально по ее вязкости. Вязкость оригинального олигомера, измеренная нами, составляла ~ 80 mPa·s (вискозиметр Brookfield DV2T). При добавлении керамики она возрастала до значений  $10^8$ – $10^4$  mPa·s при скоростях сдвига ~ 0.1–100 s<sup>-1</sup>.

Измерения проводились на модульном компактном реометре MCR 92 (Anton Paar GmbH, Австрия) с использованием термостатируемой измерительной ячейки типа плоскость–плоскость в режиме частотных осцилляций. Разработанные (олигомер–пьезокерамика) пасты показали значения динамической вязкости и модулей вязкопластического сдвига на несколько порядков ниже по сравнению с коммерческой пастой на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это означает, что процесс создания объемных изделий будет встречать трудности с точки зрения производительности. Поэтому проведение реологических исследований для полноценной оптимизации состава и поведения пасты во время печати будет нами продолжено.

Обработка режимов полимеризации отдельных слоев проводилась на лабораторном SLA-BC стенде, разработанном в Сколтех и оборудованном XY-гальванометром, со сменными УФ лазерными модулями KLM-650-1000 (650 nm, 1000 mW, cw режим, ООО „ФТИ-Оptronик“, РФ) с импульсно-периодическим источником DMLS445-3.5W (445 nm, 3.5 W, ООО „ЛаС“, РФ) и лазером LDM450-3-12 (465 nm, Purelogic R&D, Воронеж, РФ). Форма пятна в фокусе от указанных источников имела вид эллипсоида 0.8 × 0.9 mm, и использовалась диафрагма для получения окружности. Система нанесения и разравнивания пасты соответствовала известным техническим решениям, реализованным на технологической установке 3D Ceramaker (France). Мощность лазерного излучения (ЛИ) варьировалась от минимальных до максимальных значений (~ 1–0.9 mW) во всем диапазоне скоростей сканирования лазерного пучка.

### 3. Результаты и их обсуждение

Каждый тип приготовленной пасты был использован для экспериментов на определение максимальной глубины фотополимеризации и для последующей 3D-печати образцов пьезокерамики. Тестирование условий фотополимеризации проводилось при различной скорости сканирования ЛИ. Глубина полимеризации уменьшается с уменьшением размера порошка (рис. 1). Только порошки, размолотые за 15–45 min, демонстрировали фотополимеризацию даже при большой скорости лазерного сканирования (до 50 mm/s). Лучшая глубина фотополимеризации (> 100 µm) наблюдалась для порошка, размолотого в течение 45 min, при скорости лазерного сканирования 1–10 mm/s. Дополнительные тесты для пасты ВТО были сделаны для скорости лазерного сканирования 3 mm/s. Эти тесты показали глубину



**Рис. 2.** Минимальные глубины полимеризации фотополимер-керамических композиций на базе синтезированных бесвинцовых пьезокерамических порошков KNN, BTO и NBT, в зависимости от удельного лазерного энерговклада. Серия кривых с треугольниками (▲, △) соответствует пастам с порошками BTO10 и BTO17.

полимеризации 146 μm, что подходит для обеспечения полимеризации монослоев пасты толщиной 100 μm в процессе 3D-печати. Толщины монослоев должны быть достаточно толстыми (~ 100 μm), чтобы обеспечить высокую производительность процесса, а также достаточно тонкими (~ 50 μm), чтобы обеспечить точность изделий 3D-печати. Нами были рекомендованы следующие режимы 3D-печати толстых образцов: расстояние между дорожками 0.2 mm, скорость лазерного сканирования 3 mm/s, толщина слоя 100 μm.

Анализ результатов размола и просева по фракциям BTO пьезокерамики показал, что при лазерных энерговкладах 0.2–1.6 J/mm<sup>2</sup> результаты фотополимеризации показывают стабильность. Размолы от 30 до 60 min достаточны и могут быть рекомендованы для 3D-печати.

Лазерный удельный энерговклад может быть увеличен двумя способами — уменьшением скорости движения лазерного луча и уменьшением расстояния между дорожками от лазера. Так как скорость 50 mm/s слишком низкая для 3D-печати (типичные значения в технологических установках в диапазоне 1000 mm/s), было в 2 раза уменьшено расстояние между дорожками, до 50 μm. При повторных тестах были получены относительно твердые квадратные монослои, сохраняющие свою форму при извлечении из пасты. Толщины пленок составили 198–225 μm (рис. 1). В качестве оптимального расстояния между дорожками лазера было выбрано значение 50 μm.

Для определения оптимального лазерного энерговклада для паст на основе BTO, KNN и NBT и выбора скорости сканирования лазерного луча были проведены испытания на сериях новых керамических паст, подготовленных нами из синтезированных порошков. В рам-

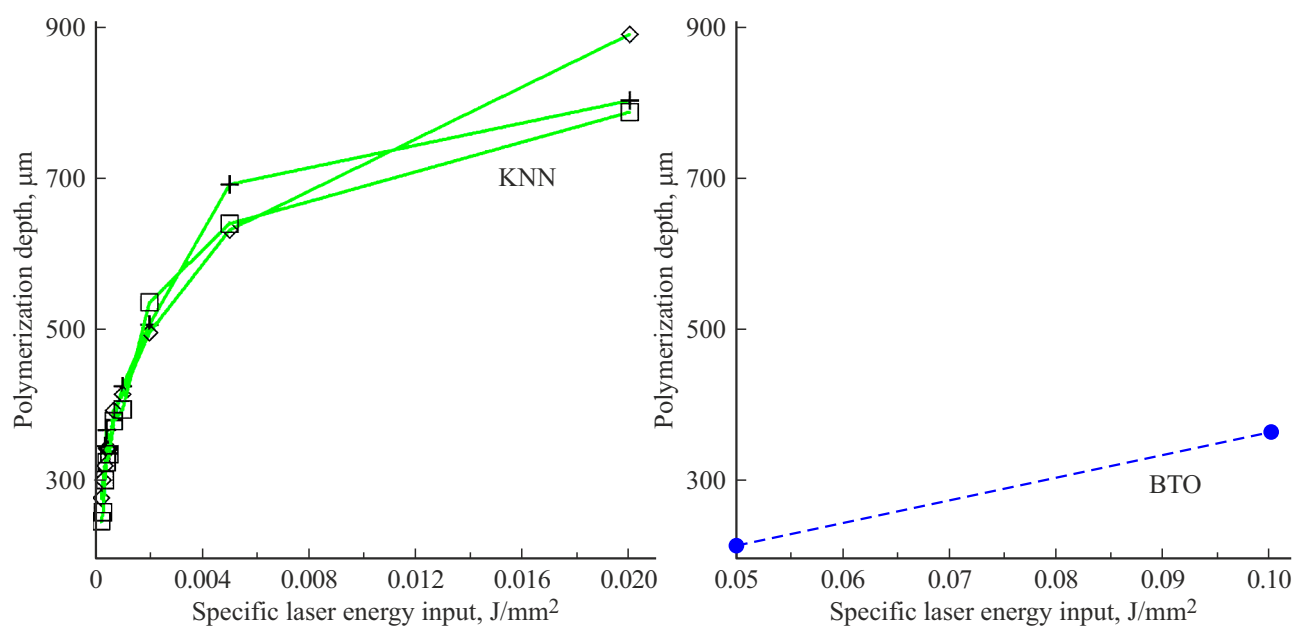
ках экспериментов были полимеризованы квадратные области (1 × 1 cm) в слое нанесенной на подложку керамической пасты (глубина слоя до 1 mm). Полимеризация проводилась при разных скоростях движения лазерного луча — от 10 до 1500 mm/s. Далее измерялись толщины полимеризованных монослоев (рис. 2, 3). По результатам таких тестов (1) отсеивались синтезированные порошки, снижающие фотополимеризацию керамической пасты и (2) выбирались оптимальные режимы лазерной обработки.

На рис. 2 показаны минимальные глубины полимеризации паст из BTO, KNN и NBT керамики, при которых можно рассчитывать на успех при 3D-печати. Глубина в 150 μm была выбрана для обеспечения достаточного перекрытия соседних слоев при полимеризации, чтобы избежать деляминации (расслоение) изделия при толщине слоев в 50 или 100 μm. Для BTO пасты были выбраны порошки BTO10 и BTO17 (рис. 2). В целом пьезокерамика BTO показала средние характеристики по фотополимеризации керамических паст (сплошные кривые на рис. 2).

Среди паст с KNN был выбран порошок KNN6, показавший хорошие результаты по фотополимеризации (рис. 2, штрихпунктирная кривая). Для этого порошка KNN глубина полимеризации превышала 300 μm даже при скорости движения лазерного луча 4000–5000 mm/s.

Для порошка NBT, как отмечалось ранее, исследования фотополимеризации и 3D-печати следует проводить с использованием лазера 650 nm, однако на момент наших исследований этот лазерный модуль не был еще установлен. В связи с этим тесты на фотополимеризацию NBT проводились с фотоинициатором, работающим на длине волны 440–470 nm. В этом спектральном интервале у NBT керамики имеется второй локальный максимум поглощения света. В частности, были получены монослои толщиной 80–120 μm при скорости движения лазерного луча 20 mm/s и даже толщиной 152 μm при скорости 10 mm/s (рис. 2, штриховая кривая). Наполнение паст порошком NBT пьезокерамики составляло ~ 50 vol.%. Таким образом, нами впервые удалось получить керамическую пасту с NBT в качестве наполнителя, однако фотополимеризационная активность такой пасты требует дополнительной оптимизации для ее использования в 3D-печати.

Типичные скорости движения лазерного луча для коммерческих паст на коммерческих 3D-принтерах составляют тысячи mm/s. Для паст на основе BTO и KNN, исследованных в настоящей работе, были достигнуты показатели от 1000 до 5000 mm/s. На рис. 3 показаны успешные результаты по глубинам полимеризации паст на основе KNN и BTO. Нами были получены толщины отверждения до 300 μm для BTO пасты (штриховая кривая, рис. 3) и до 700–900 μm для трех составов на основе KNN. Очевидно, что такие высокие значения глубин полимеризации были получены при значительных лазерных энерговкладах. Это возможно осуществить только при медленных скоростях сканирования ЛИ,



**Рис. 3.** Максимальные глубины полимеризации фотополимер-керамических композиций на базе синтезированных бесвинцовых пьезокерамических порошков KNN (слева) и BTO (справа) в зависимости от удельного лазерного энергозклада.

что, безусловно, серьезно снижает производительность процесса SLA-BC 3D-печати и требует дополнительной проработки.

#### 4. Заключение

3D-печать бесвинцовых пьезокерамических образцов (и монослоев) из BTO, KNN и NBT паст проведена после оптимизации режимов размола и параметров лазерной обработки на длинах волн 445 и 465 nm. Были найдены составы паст, которые показали наилучшие результаты в экспериментах на полимеризацию. Мы рекомендуем скорость сканирования ЛИ для BTO пасты ~ 1000 mm/s. При этом лазерные энергозклады от 0.01 до 0.1 J/mm<sup>2</sup> уже достаточны для уверенной полимеризации. Толщины слоя полимеризации 50–100 μm являются типичными для коммерческих паст и могут быть рекомендованы для 3D-печати пьезокерамик. Впервые скорость движения лазерного пучка удалось увеличить до 1500 mm/s для паст на основе BTO и до 4000 mm/s для паст на основе KNN, что свидетельствует о высокой эффективной фотополимеризации таких паст.

#### Финансирование работы

Данное исследование было проведено при поддержке РФФ (грант № 20-19-00780).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He. *J. European Ceramic Society*, **39**, 661 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
- [2] J.W. Halloran. *Ann. Review of Materials Research*, **46**, 19 (2016). DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-031841
- [3] [Электронный ресурс]. <https://www.lithoz.com/en/our-products/materials>
- [4] [Электронный ресурс]. <https://3dceram.com/ceramics/>
- [5] A. Smirnov, S. Chugunov, A. Kholodkova, M. Isachenkov, A. Vasin, I. Shishkovsky. *Ceramics International*, **47**(8), 10478 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.243
- [6] I. Shishkovsky, V. Scherbakov. *Physics Procedia*, **39**, 491 (2012). DOI: 10.1016/j.phpro.2012.10.065
- [7] T. Chartier, A. Badev. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*, 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, 2013) Ch. 6.5. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00028-9
- [8] S. Chugunov, A. Smirnov, A. Kholodkova, A. Tikhonov, O. Dubinin, I. Shishkovsky. *Applied Sciences*, **12**, 412 (2022). DOI: 10.3390/app12010412