05.2;06.3;06.5;15.2

3D-печать топологических композитов методом фотополимеризации из субмикронной пьезокерамики

© *Т. Аршад*[1], *О.Н. Дубинин*[1], *И.В. Шишковский*[1,2]

[1] Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия
[2] Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Самара, Россия
E-mail: shiv@fian.smr.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 29 мая 2024 г.
Принято к публикации 3 июня 2024 г.

Реализован новый масштабируемый подход к проектированию и 3D-печати полуфабрикатов топологических композитов из порошка цирконата-титаната свинца или титаната бария для изготовления пьезоизделий с низкой плотностью для медицинских или гидрологических приложений. Приготовлены керамополимерные суспензии с содержанием пьезокерамики субмикронных размеров от 13 до 50 vol.%, оптимизированы режимы их печати. Плотности 3D-полуфабрикатов сплошных $(0-3)$ и решетчатых $(1-3)$, $(3-3)$ 3D-образцов определены методом Архимеда.

Ключевые слова: иерархические решетчатые структуры, цирконат-титанат свинца, титанат бария, УФ-полимеризация, цифровая обработка света (DLP).

DOI: 10.61011/PJTF.2024.18.58631.19940

Пьезокерамика применяется для широкого спектра приложений в качестве сенсоров или исполнительных механизмов [1]. Традиционные технологии изготовления пьезокерамики включают сухое прессование, ленточное литье и формование в рулонах. Однако из керамических материалов затруднительно изготавливать электронные устройства со сложной геометрией традиционными методами [2]. Между тем форма изделий и плотность пьезокерамики могут напрямую влиять на их функциональные свойства, такие как коэффициент согласования с исследуемой средой. Аддитивные технологии (АТ) обеспечивают гибкость и контроль над геометрией, формой, размером и плотностью, а также управляемость пьезоэлектрическими и механическими свойствами 3D-печатных изделий. Применение АТ открывает широкие перспективы для создания пьезоматериалов, обладающих сложной геометрией и новым комплексом пьезо- и диэлектрических свойств [1], а также дает возможность настраивать необходимые функциональные характеристики материалов в соответствии с назначением изделий.

УФ-полимеризация (УФП) является одним из основных подходов АТ, который позволяет изготавливать керамические структуры и устройства сложной формы высокого разрешения по цифровой модели [1]. Вязкость суспензий, используемых для УФП, зависит от объема и состава наполнителя и оказывает непосредственное влияние на качество 3D-печати и конечные свойства изготавливаемых деталей. Подобные изделия востребованы при производстве специальных датчиков, применяемых в морской акустике, сейсмологии, медицинской ультразвуковой диагностике [2–5] и т. п. Дополнительным преимуществом применения полимерно-керамических композитов (ПКК) является возможность повышения механической прочности материала при одновременном снижении плотности [4]. Обсуждаемые технические решения при 3D-печати пьезокерамики будут востребованы для изготовления иерархических решетчатых структур (ИРС) с топологической связностью [1,4]. Далее представлен оригинальный и масштабируемый подход изготовления решетчатых топологических структур из ПКК на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) или титаната бария (ТБ). Отсутствие свинца в ТБ, безусловно, будет предпочтительно для медицины.

Пьезокерамические порошки PZT-5H (ЦТС), $BaTiO_3$ (ТБ) и УФ-смола Harz Labs произведены в России. ЦТС и ТБ синтезированы с использованием традиционного метода твердофазного синтеза в Московском политехническом университете [1,6]. Средний размер частиц порошков ЦТС находился в субмикронном диапазоне: 10, 5, 3.5 и $1-2\,\mu$m со значительным количеством сателлитных наночастиц размером $\sim 0.5\,\mu$m и менее. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) порошок ТБ имел дисперсность D_{50} по среднему размеру частиц $\sim 0.25\,\mu$m (рис. 1). Как видно, форма частиц ЦТС крайне нерегулярна. Наноразмерные частицы ТБ имели высокую степень сферичности, и их укладка после спекания может быть довольно плотной. Различные составы ПКК (паст) были приготовлены для изучения реологических свойств, определения глубин УФП и времен их деградации при хранении. В суспензии не добавляли никаких дополнительных ингибиторов, пластификаторов или диспергаторов. С использованием четырех указанных выше размеров частиц ЦТС было приготовлено 28 паст с содержанием ЦТС $\varphi = 13$, 18, 26, 30, 37, 45 и 50 vol.%. Для порошка ТБ готовились пасты с содержа-

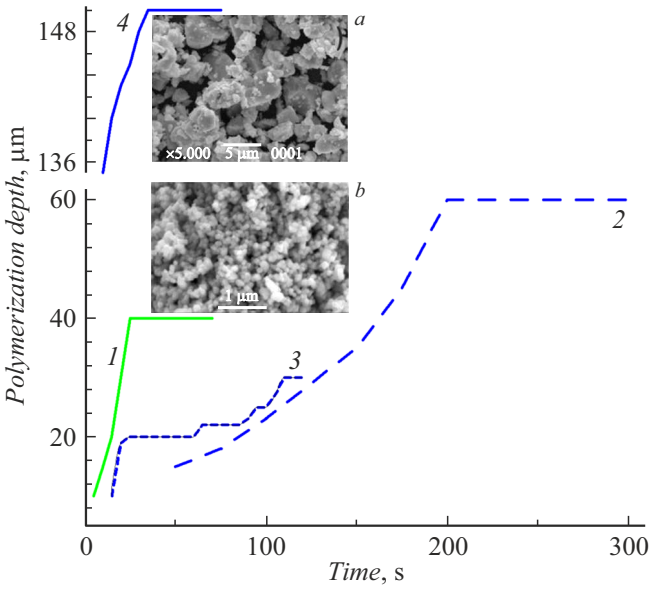


Рис. 1. Глубина фотополимеризации 3D-образцов паст с ТБ и ЦТС в зависимости от времени экспозиции. *1* — 37 vol.% ТБ, средний размер частиц керамики 0.25 μm; *2* — 50 vol.% ЦТС, 2 μm; *3* — 37 vol.% ЦТС, 3.5 μm; *4* — 37 vol.% ЦТС, 5 μm. На вставках — СЭМ-изображения исходных пьезокерамических порошков: ЦТС (*a*) и ТБ (*b*).

нием ТБ от 13 до 37 vol.%. При этом плотность исходной керамики ЦТС составляла 7.5 g/cm^3, ТБ — 6.03 g/cm^3, а плотность смолы, согласно заявлению поставщика, была равна 1.1 g/cm^3. Вес ПКК тщательно контролировался и был измерен с помощью аналитических весов Galaxy HR-250AZ. После смешивания ПКК помещали в вакуумную камеру (Struers Citovac), чтобы удалить весь воздух, попавший внутрь пасты в процессе смешивания. Для печати использовался проекционный 3D-принтер Phrozon Sonic 8k Mini (China) с открытым исходным *G*-кодом, в принципе работы которого лежит послойная 2D-масочная засветка УФ-излучением отдельных слоев пасты (метод digital light processing (DLP), светодиодный модуль с длиной волны $\lambda = 405$ nm). После отверждения детали просушивались в духовом шкафу при температуре 60°C в течение 3 h для удаления остатков влаги. Размеры измерялись штангенциркулем (ошибка измерения 0.5 mm), вес и плотность образцов рассчитывались методом Архимеда с помощью анализатора плотности OHAUS Pioneer^{TM} (OHAUS Instruments Co., Shanghai) с коэффициентом погрешности ± 0.06.

Глубину полимеризации C_d регистрировали при различных временах выдержки, чтобы определить максимальную величину отверждения суспензии для всех объемных составов наполнителей. C_d зависит от условий поглощения и рассеяния УФ-излучения керамическим порошком в смоле и описывается модифицированным уравнением Бугера–Бера

$$C_d = \frac{2\lambda D_{50}}{3\varphi h \Delta n^2} \ln \frac{E}{E_c}, \qquad (1)$$

где E и E_c — прилагаемая и критическая дозы облучения, h — расстояние между частицами порошка, Δn — разница между показателями преломления керамического порошка и УФ-смолы. Поглощающая способность коммерческих порошков ЦТС составляет 0.37, ТБ ~ 0.25, в то время как поглощающая способность паст составляет ~ 0.22 в УФ-излучении с длиной волны 405 nm [1,7].

На рис. 1 представлены результаты для составов с максимальным наполнением ЦТС или ТБ из исследованного диапазона. Для всех графиков (*1*–*4*) характерен выход на насыщение, когда дальнейшее увеличение времени экспозиции уже нецелесообразно. Чрезмерная экспозиция может удлинить процесс печати и привести к большему рассеянию света, что приведет к получению деталей, размеры которых превышают заданные в CAD-модели (CAD — computer aided design). Меньшее время выдержки может обеспечить неполную полимеризацию слоев или отслоение исходного слоя от формовочной плиты или предыдущего слоя при многослойной печати. Были определены оптимально высокие толщины слоев для каждого типа паст с наибольшим включением керамики. Эксперименты показали, что в процессе печати ПКК используется только половина общей высоты слоя. Поэтому при многослойной 3D-печати с перекрытием было рекомендовано считать, что вторая половина общей глубины отверждения для 3D-печати гарантирует достаточный запас адгезионной прочности в оптимальном диапазоне глубин отверждения каждого предыдущего слоя.

В подписи к рис. 1 указаны средние размеры частиц керамик. Из сравнения графиков становится ясно, что меньший размер частиц и более высокая концентрация наполнителя ЦТС или ТБ в суспензии значительно уменьшают глубину отверждения и требуют более длительного времени выдержки, но увеличивают разрешение деталей, напечатанных на 3D-принтере. Достичь стабильной УФП для 50 vol.% ТБ возможно [7], но состав пасты потребует добавки ингибиторов, а засветку лучше осуществлять лазерным излучением. Форма пьезокерамического порошка (см. уравнение (1) и рис. 1) влияет на глубину УФП, как и степень укладки керамических частиц в суспензии [7,8]. Субмикронные и наноразмерные частицы (вставка *b* на рис. 1) делают пасту более стабильной для печати и устраняют проблему седиментации суспензии со временем. Пасты с содержанием частиц ЦТС размером 5–10 μm (вставка *a* на рис. 1) позволяют получать глубины полимеризации до 150–200 μm и более, однако при этом ухудшается разрешение при 3D-печати.

Субмикронные пасты обладали хорошей реологией, т. е. заполняли каждый последующий слой при печати за

Геометрические параметры ИРС с топологической связностью

Материал и тип связности	Общее время, min	Высота слоя, μm	Плотность, g/cm^3	ε_H, %	ε_D, %
50 vol.% ЦТС, сплошной образец (0−3)	88.7	15	2.81	0.08	−0.02
ЦТС, лестничная структура (3−3)	133.3	40	4.56	0.09	−0.02
ЦТС, стержневая структура (1−3)	35.7	25	4.41	0.1	0.06
37 vol.% ТБ, сплошной образец (0−3)	8.8	15	5.2*	0.13	−0.02
ТБ, стержневая структура (1−3)	7.5	20	5.0*	0.18	0.09

* Подлежит дополнительной проверке.

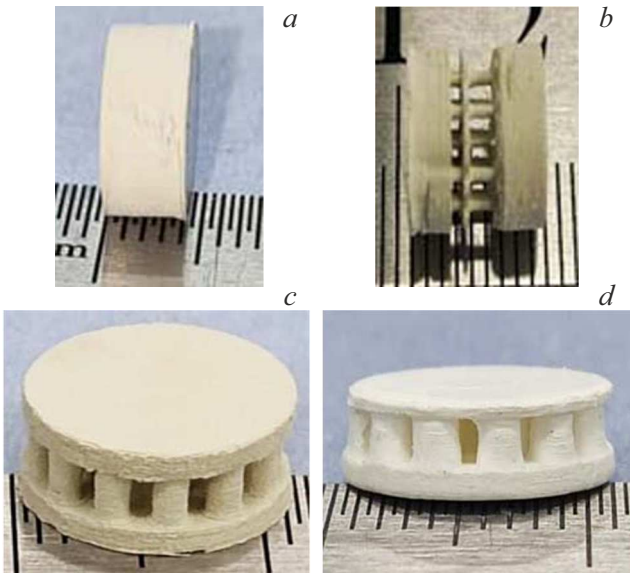


Рис. 2. Внешний вид напечатанных на 3D-принтере ИРС с различными видами топологической связности. *a* — сплошной ЦТС (0−3), *b* — ЦТС (3−3), *c* — ЦТС (1−3), *d* — ТБ (1−3). Цена деления линейки 1 mm.

время движения платформы и были пригодны к работе в течение нескольких недель без каких-либо признаков отделения керамики от смолы. Проведенные нами ранее [7] измерения зависимости вязкости от скорости сдвига показали псевдопластическое поведение паст. Снижение их вязкости с увеличением скорости сдвига может быть обусловлено разрушением запутанной структуры полимеризуемой смолы. Суспензии с размером частиц более 5−10 μm быстрее оседали, и керамический порошок выпадал на дне ванны, блокируя УФ-излучение и ограничивая движение формовочной пластины, что приводило к сбою процесса 3D-печати. Для устранения этой проблемы приходится подбирать подходящие диспергаторы, как это делалось в работах [2,3,7,8].

Различные типы ИРС готовились с использованием программного обеспечения Materialize Magic (версия 25.0.2.435). Образцы ИРС из ПКК на основе 50 vol.% ЦТС с размером частиц 2 μm представлены на рис. 2, *a*–*c*, а на основе 37 vol.% ТБ с размером частиц 0.25 μm — на рис. 2, *d*. Диаметр образцов выбран равным 11 mm. Так, цилиндрические ИРС топологической связности типа (1−3) и (3−3) содержали верхнюю и нижнюю сплошные секции толщиной $\sim$ 1−1.5 mm каждая и среднюю секцию с вертикальной ИРС (рис. 2, *b*–*d*). На образце ИРС (3−3) хорошо виден дефект расслоения. Помимо решетчатых конструкций для сравнения были созданы сплошные цельные цилиндрические образцы (рис. 2, *a*) в виде таблетки с высотой и диаметром, аналогичными таковым для ИРС-конструкций. Впрочем их также можно считать топологической структурой (0−3) согласно общепринятой классификации Newnham [1,4].

В таблице указаны общее время, затраченное на 3D-печать, и оптимизированная высота для каждого слоя. После изготовления и просушки в УФ-боксе для ЦТС была определена плотность. В таблице указана величина, усредненная по пяти образцам. Как видно, для сплошной таблетки (рис. 2, *a*) она составляет лишь $\sim$ 0.4, а для ИРС (рис. 2, *b*, *c*) $\sim$ 0.6 от табличной плотности ЦТС. Неочевидно низкая плотность сплошной таблетки относительно таковой для образцов ИРС может быть связана с более высоким светорассеянием на частицах ЦТС для структуры (0−3), чем в случае структур (1−3) или (3−3). Визуально видно, что размер 3D-печатных образцов больше размера, заданного в CAD-модели. В таблице приведены оценки относительного экспериментального изменения размеров по высоте (ε_H) и по диаметру (ε_D). Если по высоте среднее уширение однородно $\varepsilon_H \sim 0.1\%$, то по диаметру имело место как уширение, так и уменьшение размеров после печати. Сжатие в основном наблюдалось для сплошных (0−3) образцов.

По результатам работы были сформулированы следующие выводы. Субмикронный и наноразмерный порошки керамики рекомендованы для 3D-печати и достижения высокой плотности загрузки в ПКК из ЦТС и ТБ с использованием дешевой технологии DLP и без введения каких-либо добавок. Размер частиц пьезокерамики играет важную роль в стабильности реологических свойств паст без использования пластификаторов. Оптимальный размер частиц в диапазоне 1−2 μm и ниже обеспечивает высокую загрузку керамического порошка в суспензию: до 50 vol.% для ЦТС и 37 vol.% для ТБ. Суспензии с высокой загрузкой пьезокерамики имеют более низкую глубину УФП ($\sim$ 40−50 μm) и длительное время экспозиции. Впервые удалось осуществить 3D-печать полуфабрикатов ИРС с типами топологической связности

(0−3), (1−3), (3−3), что позволит увеличить выходную мощность устройств на их основе.

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Смирнова за предоставление пьезокерамических материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Smirnov, S. Chugunov, A. Kholodkova, M. Isachenkov, A. Vasin, I. Shishkovsky, Ceram. Int., **47** (8), 10478 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.243
[2] J. Ye, H. Gong, Y. Zhang, Q. Xu, X. Zhou, M. Yan, D. Zhai, K. Zhou, D. Zhang, C. Bowen, Addit. Manuf., **79**, 103915 (2024). DOI: 10.1016/j.addma.2023.103915
[3] S. Chang, S. Hur, J. Park, D. Lee, J. Shin, H.S. Kim, S.E. Song, J.M. Baik, M. Kim, H.C. Song, C.Y. Kang, Addit. Manuf., **67**, 103470 (2023). DOI: 10.1016/j.addma.2023.103470
[4] E. Tarasova, I. Juravleva, I. Shishkovsky, R. Ruzhechko, Phase Trans., **86** (11), 1121 (2013). DOI: 10.1080/01411594. 2013.803105
[5] Z. Jiang, L. Cheng, Y. Zeng, Z. Zhang, Y. Zhao, P. Dong, J. Chen, Ceram. Int., **48** (5), 6477 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.243
[6] А.В. Смирнов, А.А. Холодкова, М.В. Исаченков, М.В. Корнюшин, И.В. Шишковский, Стекло и керамика, **95** (8), 28 (2022). DOI: 10.14489/glc.2022.08.pp.028-042
[7] А. Тихонов, С. Чугунов, И. Шишковский, Оптика и спектроскопия, **130** (10), 1555 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53625.3825-22 [A. Tikhonov, S. Chugunov, I.V. Shishkovsky, Opt. Spectrosc., **130** (10), 1297 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.10.54866.3825-22].
[8] K. Liu, C. Zhou, J. Hu, S. Zhang, Q. Zhang, C. Sun, Y. Shi, H. Sun, C. Yin, Y. Zhang, Y. Fu, J. Eur. Ceram. Soc., **41** (12), 5909 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.044