

Polimeryzacja indukowana fotochemicznie w przyrostowych metodach formowania elementów ceramicznych

dr inż. Anna Więclaw-Midor, ORCID: 0000-0003-3395-2596, mgr inż. Joanna Tańska, ORCID: 0000-0001-6772-7536, dr inż. Paweł Falkowski, ORCID: 0000-0002-7614-943X, dr hab. inż. Paulina Wiecińska, ORCID: 0000-0003-3553-1461, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Słowa kluczowe	Keywords
fotopolimeryzacja, druk 3D, cyfrowe przetwarzanie światła, fotoutwardzalna dyspersja	photopolymerization, 3D printing, digital light processing, photocurable dispersion

Streszczenie

O ile technologie druku 3D dla tworzyw sztucznych i metali są powszechnie stosowane, o tyle w przemyśle ceramicznym metody te są ciągle udoskonalane, tak aby móc je stosować komercyjnie. Ze względu na szereg proponowanych rozwiązań przyrostowe techniki formowania uznawane są za potencjalnie najlepsze w otrzymywaniu elementów ceramicznych o skomplikowanych kształtach. W porównaniu z konwencjonalnymi procesami obróbki skrawanej metody te są konkurencyjne w szczególności w przypadku formowania wyrobów jednostkowo lub małoseryjnie charakteryzujących się unikalnymi kształtami i rozmiarami. W niektórych metodach druku 3D wykorzystywana jest reakcja fotopolimeryzacji rodnikowej jako mechanizm utwardzania pojedynczej wydrukowanej warstwy. W tego typu technikach istotnym etapem jest opracowanie składu i przygotowanie stabilnej w czasie, homogenicznej, fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej. Masy te są zazwyczaj układami organicznymi i do ich przygotowania konieczne jest stosowanie często szkodliwych dla środowiska związków organicznych. W pracy sprawdzono możliwość zastosowania wodnych, fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych w formowaniu elementów ceramicznych o skomplikowanym kształcie wykonanych z tlenku glinu za pomocą metody cyfrowego przetwarzania światła (DLP). Wyniki badań wykazały, że opracowane masy ceramiczne charakteryzują się odpowiednimi właściwościami reologicznymi (lepkość przy szybkości ścinania 10 s^{-1} nie przekracza $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) i dużymi głębokościami sieciowania (ok $0,8 \text{ mm}$), dzięki czemu mogą być stosowane w technikach druku 3D takich jak SLA (stereolitografia) czy DLP.

Summary

Photopolymerization in additive manufacturing of ceramics

While 3D printing technologies for plastics and metals are widely used, in the ceramic industry these methods are constantly being improved so that they can be used commercially. Due to the number of proposed solutions, additive manufacturing techniques are considered potentially the best in obtaining ceramic elements with complex shapes. Compared to conventional subtractive fabrication processes, these methods are competitive, in particular in the case of forming single or low-volume products characterized by unique shapes and sizes. Some 3D printing methods use a radical photopolymerization reaction as a mechanism for curing a single printed layer. In this type of techniques, an important step is to develop the composition and prepare a time-stable, homogeneous, photocurable ceramic dispersion. These slurries are usually organic systems and it is necessary to use organic compounds, often harmful to the environment. In this work, the possibility of using aqueous, photocurable ceramic dispersions in the fabrication of complex shaped ceramics from alumina using the digital light processing (DLP) method was examined. The results showed that the developed ceramic slurries are characterized by appropriate rheological properties (viscosity at a shear rate of 10 s^{-1} does not exceed $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) and large cure depths (ca. $0,8 \text{ mm}$), thus they can be used in 3D printing, such as SLA (stereolithography) or DLP.

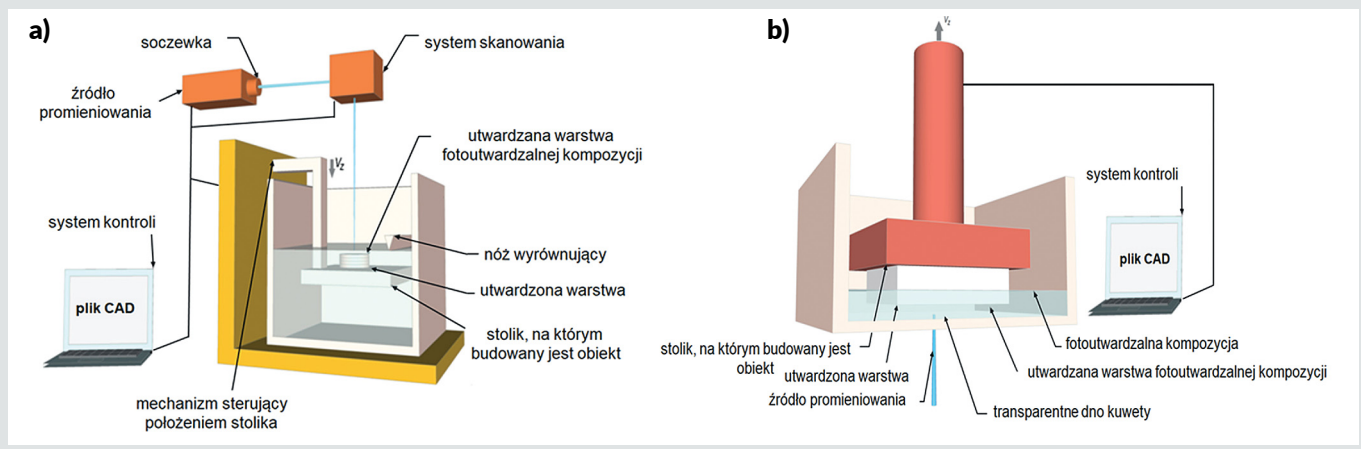
1. Wprowadzenie

1.1. Formowanie przyrostowe

Rosnące zapotrzebowanie na elementy ceramiczne o skomplikowanych kształtach powoduje wzrost zainteresowania oraz dynamiczny rozwój przyrostowych technik formowania w technologii ceramiki. Metody te polegają na budowaniu obiektów warstwa po warstwie z masy ceramicznej o odpowiednich właściwościach reologicznych na podstawie zaprojektowanego w programie graficznym modelu 3D. Formowanie elementów ceramicznych za pomocą technik druku 3D jest często szybsze niż konwencjonalne procesy produkcji subtraktywnej. Ponadto w przyrostowych metodach są niemal nieograniczone możliwości w zakresie geometrii produktu i indywidualnego kształtowania, które są trudne do zrealizowania tradycyjnymi technikami¹.

Grupą najczęściej wykorzystywanych technik formowania przyrostowego są metody fotopolimeryzacji w kadzi (ang. *vat photopolymerization*, VP), w których to żywica znajdująca się w kadzi (wymienne nazywanej kuweta) jest utwardzana dzięki reakcji polimeryzacji indukowanej fotochemicznie.

W metodach tych stosuje się wiązkę światła o określonej długości fali (zazwyczaj w zakresie ultrafioletowym) do selektywnego sieciowania fotoutwardzalnej masy umieszczonej w kuwecie. Fotochemicznie indukowany proces polimeryzacji (utwardzania) zachodzi po naświetleniu wybranego obszaru fotoutwardzalnego układu. W zależności od tego czy proces formowania przebiega w trybie z góry na dół (rys. 1a), czy z dołu do góry (rys. 1b), po zakończeniu utwardzania pojedynczej warstwy ruchoma platforma, na której powstaje obiekt, jest opuszczana lub podnoszona o grubość usieciowanej warstwy.



Rys. 1. Schemat procesu stereolitografii przebiegający w trybie a) z góry na dół, b) z dołu do góry²

Rozwiązanie „z góry na dół” jest bardziej korzystne w przypadku formowania z fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych. W systemie oddolnym możliwe jest występowanie silnej adhezji utwardzonej warstwy do transparentnego dna kuwety z fotoutwardzalną masą, co znacznie utrudnia lub uniemożliwia uniesienie się stolika z wydrukowaną warstwą. Na rynku istnieje kilka wiodących firm oferujących komercyjne rozwiązania sprzętowe, jak np.: odgórny system operacyjny firmy 3DCeram (Francja)³, odgórny system DLP z Instytutu Technicznego w Georgii (USA)⁴, oraz oddolne systemy DLP z firmy Lithoz (Austria)⁵ i z Politechniki w Guangdong (Chiny)⁶.

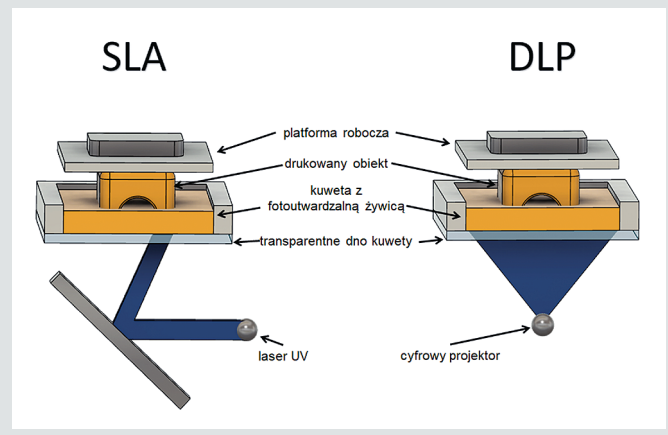
Po wydrukowaniu i utwardzeniu wszystkich warstw gotowy produkt jest oczyszczany z niespolimeryzowanej masy za pomocą rozpuszczalników i naświetlany jeszcze przez określony czas, aby cały został finalnie utwardzony (ang. *post-curing*)⁷. Zawiesiny ceramiczne powszechnie stosowane w technikach VP zawierają proszek ceramiczny (40–60%_{obj.}), związki upłynniające oraz organiczne medium dyspergujące (monomer, rozpuszczalnik i fotoinicjator)⁸.

Halloran i współpracownicy są autorami wielu doniesień literaturowych opisujących wykorzystanie addytywnych metod formowania z grupy *vat polymerization*^{9,10}. Pierwsze ich prace opisywały stosowanie zawiesin ceramicznych o zawartości fazy stałej do 65%_{obj.} zawierających krzemionkę, tlenek glinu i azotek krzemu. Wykazali oni, że pomyślność przeprowadzenia procesu formowania zależy od właściwości reologicznych mas, w tym długoterminowej stabilności i odpowiedniej lepkości. Cząstki ceramiczne muszą być jednorodnie i skutecznie zdyspergowane w zdolnym do fotopolimeryzacji medium i pozostawać stabilne przez odpowiednio długi czas. Niestabilne zawiesiny mogą skutkować pojawianiem się niejednorodności materiału w wytwarzanych elementach.

Do najczęściej stosowanych technik drukowania z opisanej grupy VP należą stereolitografia (ang. *stereolithography*, SLA) i cyfrowe przetwarzanie światła (ang. *digital light processing*, DLP)^{11,12}.

1.2. Porównanie technik SLA i DLP

W technice DLP promieniowanie z cyfrowego projektora wykorzystywane jest do utwardzania drukowanych warstw, a źródło światła UV pozostaje nieruchome i jednocześnie utwardza całą warstwę fotoutwardzalnej żywicy. W metodzie DLP część, która ma pozostać nienaświetlona, jest maskowana przez projektor. Natomiast w technice SLA materiał jest utwardzany przy użyciu wiązki lasera UV, która porusza się od punktu do punktu, zgodnie z projektem 3D^{13–15}. Istotnymi parametrami, które wymagają optymalizacji w celu przeprowadzenia procesu drukowania za



Rys. 2. Schemat procesu SLA i DLP

pomocą tych metod są: czas naświetlania, grubość pojedynczej warstwy, a także intensywność światła. Przykładowe schematy obu procesów zostały przedstawione na rys. 2.

1.3. Fotopolimeryzacja rodnikowa

We wspomnianych metodach druku 3D wykorzystywana jest reakcja polimeryzacji rodnikowej jako mechanizmu utwardzania pojedynczej wydrukowanej warstwy. W tego typu technikach istotnym etapem jest opracowanie składu i przygotowanie stabilnej w czasie, homogenicznej, fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej.

Z definicji polimeryzacja jest polireakcją łańcuchową, do rozpoczęcia której niezbędny jest tzw. inicjator ulegający rozpadowi na rodniki lub jony pod wpływem:

- podwyższonej temperatury,
- promieniowania elektromagnetycznego,
- reakcji chemicznej.

W technikach druku 3D najczęściej stosowana jest polimeryzacja inicjowana fotochemicznie, powszechnie nazywana fotopolimeryzacją. Centra aktywne (jony lub rodniki) powstają z rozpadu fotoinicjatora po procesie napromieniowania światłem widzialnym (VIS) lub nadfioletowym (UV). Zastosowanie światła do zainicjowania reakcji fotopolimeryzacji umożliwia uzyskanie bardzo dużych szybkości reakcji, co wynika z faktu szybkiego tworzenia się centrów aktywnych powstających po naświetlaniu promieniowaniem o dużej intensywności. Do głównych zalet fotopolimeryzacji można zaliczyć: dużą szybkość zachodzenia procesu, prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej, możliwość stosowania kompozycji bezrozsypczych, małe zużycie energii, wytwarzanie materiałów o wcześniej zaprojektowanych właściwościach.

Dużym ograniczeniem fotopolimeryzacji jest możliwość utworzenia stosunkowo cienkich warstw, co wynika głównie ze zjawiska rozpraszania światła w momencie jego przechodzenia przez układ. Ogólny proces fotopolimeryzacji rodnikowej został przedstawiony na rys. 3.

W pierwszym etapie, po działaniu światłem UV, z cząsteczek fotoinicjatora rodnikowego obecnego w fotoutwardzalnym układzie, powstają wolne rodniki. W zależności od budowy użytego monomeru organicznego można wyróżnić dwie ścieżki tego procesu. Pierwsza z nich dotyczy monomerów monofunkcyjnych, które mają jedno wiązanie podwójne C=C. W wyniku zajścia reakcji fotopolimeryzacji powstają z nich polimery liniowe, a łańcuchy główne są proste, bez rozgałęzień. W przypadku drugiej ścieżki fotoindukowanej polimeryzacji ulegają monomery dwu- lub wielofunkcyjne, które mają dwa wiązania lub więcej wiązań podwójnych C=C. W efekcie powstaje trójwymiarowa sieć polimerowa, w której nie da się wyróżnić łańcucha głównego, gdyż występuje wiele rozgałęzionych i splecionych ze sobą struktur. Jest to korzystna ścieżka w przypadku formowania wyrobów ceramicznych z fotoutwardzalnych mas ceramicznych, gdyż powstała sieć jest w stanie utrzymać cząstki proszku ceramicznego (rys. 4), dzięki czemu wytworzony element charakteryzuje się odpowiednio dużą wytrzymałością mechaniczną w stanie surowym, a nadany kształt jest utrzymany.

Reakcja fotopolimeryzacji zachodzi zgodnie z typowym mechanizmem polimeryzacji i obejmuje:

- inicjację,
- propagację,
- terminację¹⁶.

W pracy z fotoutwardzalnymi dyspersjami ceramicznymi należy mieć na uwadze fakt, że etap inicjacji może zostać zakłócony w wyniku powstania rodników o różnej budowie wykazujących odmienne reaktywności względem cząsteczki monomeru. Przykładem tego zjawiska jest np. inhibicja tlenowa¹⁷. W związku z negatywnym wpływem obecności tlenu na proces fotopolimeryzacji niezbędne jest opracowanie skutecznego sposobu odgazowania fotoutwardzalnego układu. Jedną z możliwości rozwiązania problemu inhibicji tlenowej jest prowadzenie całego procesu produkcyjnego w atmosferze gazu obojętnego.

Innym sposobem odgazowania fotoutwardzalnych układów jest stosowanie specjalnej aparatury do jednoczesnego mieszania i odpowietrzania za pomocą urządzeń przeznaczonych do tego celu, jak na przykład firmy Thinky Corporation. Mieszalniki te pracują pod ciśnieniem atmosferycznym i w trybie odpowietrzania. Poprzez zmianę równowagi między szybkością mieszania a szybkością odpowietrzania można efektywnie usunąć pęcherzyki powietrza z fotoutwardzalnego układu. Pod wpływem ruchu obrotowego urządzenia powstaje siła odśrodkowa, która powoduje wypychanie pęcherzyków powietrza na powierzchnię masy. Następnie, w wyniku działania sił ścinających wywołanych ruchem obrotowym pojemnika, pęcherzyki powietrza są niszczone i rozbijane na ściankach pojemnika, w którym umieszczona jest masa. Odgazowanie zawiesin ceramicznych z wykorzystaniem urządzenia firmy Thinky Corporation jest często stosowane w pracach dotyczących formowania mas ceramicznych za pomocą technik druku 3D^{18, 19}.

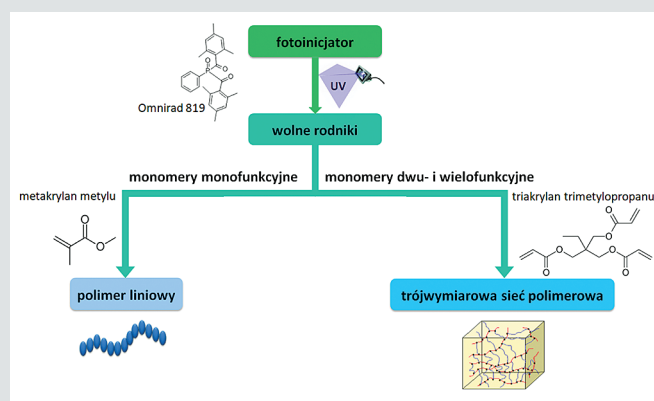
W pracy z układami wykorzystującymi rodnikowy mechanizm sieciowania trudnościami są nie tylko wrażliwość na inhibicję tlenową, ale również stosunkowo duży skurcz polimeracyjny wynoszący około 20%²⁰. Fotopolimeryzacja rodnikowa wymaga stosowania monomerów/oligomerów, które polimeryzują z wytworzeniem silnie usieciowanych struktur polimerowych. Konwencjonalne żywice fotoutwardzalne, nie ceramiczne, stosowa-

ne w druku 3D tworzyw sztucznych składają się z fotoinicjatora, monomerów, oligomerów oraz rozpuszczalników organicznych. Dodatkowe składniki, takie jak obojętne barwniki, środki dyspergujące, inhibitory, wypełniacze i plastyfikatory są dodawane w małych stężeniach i odpowiadają za zapewnienie odpowiednich właściwości (głównie mechanicznych) układu²¹.

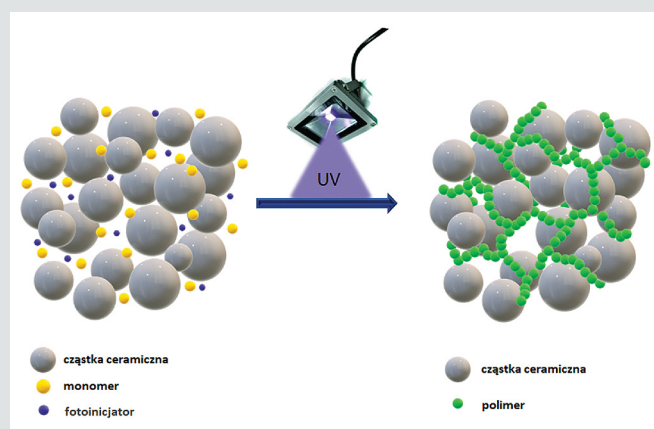
Obecnie na rynku dostępny jest szeroki wybór monomerów wykorzystywanych w procesie fotopolimeryzacji rodnikowej. Ze względu na liczbę wiązań podwójnych C=C występujących w cząsteczce monomeru można podzielić je na monomery jedno-, dwu-, trzy- i czterofunkcyjne.

Monomerami organicznymi powszechnie stosowanymi w technikach druku 3D w przemyśle ceramicznym, są: diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu polietylenowego (PEGDA)²², 1,6-bis-(metakryloksy-2-etoksy karbonyloamino) -2,4,4-trimetyloheksan (UDMA)²³, triakrylan trimetylopropanu (TTA)²⁴, dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), 2,2-bis-[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)-fenyl]opropan (Bis-GMA)²⁵.

Głównym problemem w pracy z wymienionymi powyżej związkami jest ich tendencja do kurczenia się podczas reakcji fotopolimeryzacji oraz wrażliwość na inhibicję tlenową. W zależności od budowy monomeru wielkość skurczu jest różna. Akrylany cykloalifatyczne i aromatyczne wykazują mniejszą skurczliwość w porównaniu z monomerami alifatycznymi²⁶. Nadmierna kurczliwość skutkuje powstawaniem licznych defektów i deformacji (zwijanie, rozwarstwianie) w wyrobach otrzymywanych technikami druku 3D. Przykładowym rozwiązaniem ograniczającym efekt kurczenia się jest stosowanie dodatku oligomerycznych akrylanów o dużej masie cząsteczkowej.



Rys. 3. Schemat przebiegu reakcji fotopolimeryzacji rodnikowej



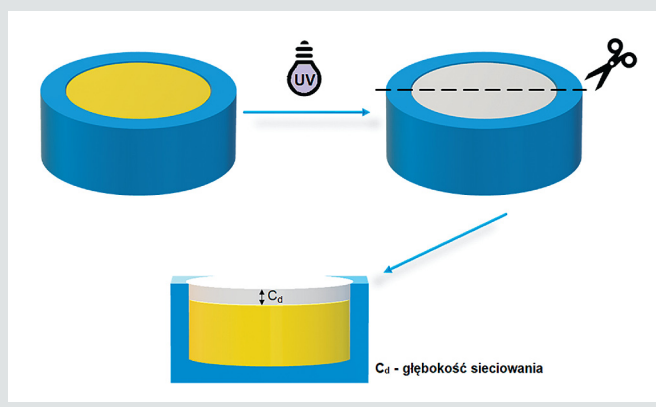
Rys. 4. Schemat obrazujący przebieg procesu fotopolimeryzacji rodnikowej w dyspersji ceramicznej

nr	%obj. Al ₂ O ₃	%obj. HEA:H ₂ O (1:1)*	%wag. SYNTRAN8520	%wag. Omnirad 819**
1	40	60	0	3
2			1	
3			1,5	
4			3	
5			4	
6			5	

* %obj. HEA:H₂O (1:1) – akrylan 2-hydroksyetylu:woda w stosunku wagowym (1:1)

** w stosunku do masy monomeru

Tab. 1. Składy przygotowanych dyspersji ceramicznych



Rys. 5. Schemat obrazujący pomiar głębokości sieciowania (C_d)

W metodach formowania addytywnego najczęściej wykorzystywanymi układami fotoinicjującymi są związki o handlowych nazwach Omnirad i TPO. Przykładowo Liu i inni badacze w swojej pracy stosowali fotoinicjator Omnirad 819 do otrzymania fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych na bazie Al₂O₃ i ZrO₂ i monomerów akrylanowych z wykorzystaniem technik druku 3D²⁷. Ding i współpracownicy opisali formowanie materiałów ceramicznych o złożonych geometriach za pomocą stereolitografii z fotoutwardzalnych mas na bazie SiC, w których jako fotoinicjator zastosowano związek o handlowej nazwie TPO²⁸.

Podsumowując powyższe informacje, można stwierdzić, że fotoutwardzane rodnikowo masy są zazwyczaj układami organicznymi i do ich przygotowania konieczne jest stosowanie często szkodliwych dla środowiska związków organicznych. Coraz większe wymagania stawiane firmom produkcyjnym dotyczące ochrony środowiska przekładają się na poszukiwanie nowych lub udoskonalanie już istniejących układów fotoutwardzalnych. Jednym z proponowanych rozwiązań jest stosowanie łatwych do usunięcia już na etapie suszenia nietoksycznych/niskotoksycznych rozpuszczalników (woda, etanol). Innym natomiast jest wykorzystanie przyjaznych dla środowiska monomerów organicznych, które podczas obróbki termicznej będą rozkładały się do prostych związków (głównie CO₂, H₂O).

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość wykorzystania wodnych, fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych w formowaniu elementów ceramicznych z tlenku glinu przy zastosowaniu technik *photo tape casting* oraz DLP.

2. Materiały stosowane w badaniach

Do badań wykorzystano tlenek glinu o symbolu TM-DAR firmy Taimi Chemicals (Japonia) o średniej wielkości cząstek 150 nm, gęstości 3,98 g/cm³ oraz powierzchni właściwej zmierzonej metodą

BET wynoszącej 11,8 m²/g. Jako monomer organiczny zastosowano komercyjnie dostępny akrylan 2-hydroksyetylu (HEA) firmy Merc. Rolę rozpuszczalnika pełniła woda dejonizowana oczyszczona systemem MilliQ firmy Merc. Dzięki temu do zawiesiny nie zostały wprowadzane dodatkowe jony mogące wpływać na właściwości reologiczne przygotowanych mas ceramicznych. Komercyjnie dostępny tlenek bis (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfiny o handlowej nazwie Omnirad 819 (IGM Resins) stosowany był jako fotoinicjator reakcji polimeryzacji rodnikowej. Dodatkowo jako upłynniacz stosowany był SYNTRAN 8520 (Interpolymer), który według danych producenta jest związkiem na bazie kwasu akrylowego.

3. Metodyka badawcza

Pierwszym etapem badań było otrzymanie fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych i dobranie odpowiedniej ilości związku upłynniającego. W tab. 1 przedstawiono składy przygotowanych mas ceramicznych.

W tym etapie kluczowa była kolejność dodawania poszczególnych składników. W pierwszym kroku rozpuszczono fotoinicjator (Omnirad 819) w monomerze organicznym (HEA). Następnie, dodawano upłynniacz (SYNTRAN 8520) i wodę, pełniącą rolę rozpuszczalnika. Kolejnym krokiem było zdyspergowanie tlenku glinu w fotoutwardzalnym układzie.

Wszystkie przygotowane masy ceramiczne mieszane były w odśrodkowym młynie kulowym (planetarnym) PM 100 firmy Retsch w pojemnikach ze spieku korundowego z szybkością 300 obr./min przez 30 min i następnie z szybkością 350 obr./min przez 15 min. Następnie ujednorodnione dyspersje poddawane były procesowi odpowietrzania w urządzeniu THINKY ARE 250 firmy Thinky Corporation. W konsekwencji tego zmniejszyła się ilość O₂ w przygotowanych masach, co ograniczyło możliwość zajścia inhibicji tlenowej podczas przebiegu fotopolimeryzacji rodnikowej. Ponadto mniejsza ilość cząsteczek tlenu ogranicza możliwość powstawania porowatości. Zastosowano program obejmujący dwa cykle: mieszanie z szybkością 800 obr./min przez 2 min i odpowietrzanie z szybkością 1800 obr./min przez 2 min.

W kolejnym etapie wykonano badania właściwości reologicznych fotoutwardzalnych mas ceramicznych. Pomiary przeprowadzono za pomocą reometru Kinexus Pro firmy Malvern Panalytical w układzie płytka-płytką przy szerokości szczeliny pomiarowej 0,5 mm. Podczas badań wyznaczono zależności lepkości dynamicznej oraz naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania. Pomiary prowadzone były ze wzrostem szybkości ścinania od 0,1 do 100 s⁻¹, a następnie szybkość ścinania malała od 100 do 0,1 s⁻¹. Celem przeprowadzenia pomiarów właściwości reologicznych było: określenie cech badanych mas (rozrzedzane, czy zagęszczane ścinaniem), wyznaczenie lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹ dla badanych mas oraz granic płynięcia definiowanych jako minimalne wartości naprężeń stycznych, powyżej których następuje płynięcie badanego płynu.

Następnym etapem badań było wyznaczenie głębokości sieciowania przygotowanych fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych. W tym celu masę ceramiczną wlewano do silikonowej formy i poddawano naświetlaniu promieniowaniem UV (lampa UVA Lasertex) przez 60 s. Następnie utwardzoną próbkę oczyszczano z niespolimeryzowanej masy i mierzono jej grubość za pomocą śruby mikrometrycznej, co schematycznie przedstawiono na rys. 5.

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU8000 przeprowadzono obserwacje mikrostruktury kształtek w stanie surowym i po spiekaniu.

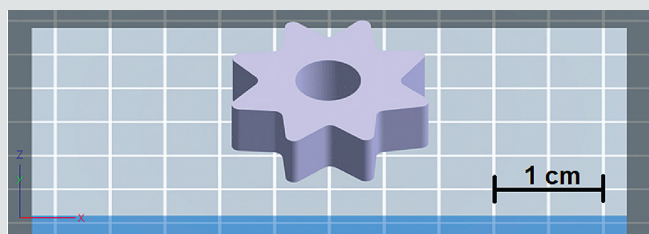
Z fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej charakteryzującej się najkorzystniejszymi właściwościami reologicznymi i głębokością sieciowania przygotowano czterowarstwowe próbki metodą

odlewania folii ceramicznych z wykorzystaniem reakcji fotopolimeryzacji (ang. *photo tape casting*). Folie ceramiczne odlewane były z wykorzystaniem urządzenia do odlewania folii MSK AFA III firmy MTI Corporation. Otrzymane masy utwardzane z wykorzystaniem rodnikowego mechanizmu fotopolimeryzacji nakładano na podłoże pokryte hydrofobizowaną folią poliesterową o handlowej nazwie Mylar. Następnie za pomocą śrub mikrometrycznych ustawiano szerokość szczeliny pomiędzy nożem kalibrującym a podłożem wynoszącą 0,5 mm dla każdej masy ceramicznej. Nóż kalibrujący przesuwiał się z szybkością 10 mm/s. W kolejnym kroku podłoże wraz z uformowaną masą umieszczano pod lampą UVA1 i naświetlano przez 60 s. Następnie mierzono rzeczywistą grubość otrzymanej elastycznej folii za pomocą suwmiarki elektronicznej, co umożliwiało ustawienie odpowiednich nastawów noża kalibrującego dla kolejnej warstwy. Różnice pomiędzy rzeczywistą grubością otrzymanego materiału a założoną grubością wynika z rozplywu masy, efektów brzegowych na styku noża kalibrującego i nakładanej dyspersji oraz skurczu polimeryzacyjnego utwardzanego układu. Następnie odpowiednio do uzyskanych wyników przestawiano nastawy noża kalibrującego i na utwardzoną warstwę nakładano kolejną. Kroki te powtarzano kilkakrotnie w celu otrzymania materiałów wielowarstwowych. Z tak przygotowanych materiałów wielowarstwowych miało na celu zasymulowanie struktur wyrobów otrzymywanych różnymi metodami druku 3D, które składają się często z setki, a nawet tysięcy warstw. Na podstawie analizy wszystkich otrzymanych wyników wytypowano fotoutwardzaną rodnikowo masę ceramiczną o najkorzystniejszych właściwościach dla metody DLP. Następnie w programie graficznym Fusion 360 AUTODESK zaprojektowano model obiektu do wydrukowania. W kolejnym kroku z wykorzystaniem oprogramowania FlashDLPrint przekonwertowano przygotowany plik do rozszerzenia STL, które jest dedykowane do stosowanego urządzenia drukującego. Dodatkowo w tym programie ustawiane są parametry takie jak głębokość sieciowania i czas naświetlania pojedynczej warstwy, dzięki czemu zaprojektowany model dzielony jest na odpowiednią liczbę warstw składowych i szacowany jest czas trwania całego procesu drukowania. Podjęto próby uformowania wyrobów ceramicznych o złożonej geometrii, których model przedstawiono na rys. 6. Jako urządzenie drukujące zastosowano drukarkę Hunter firmy FlashForge.

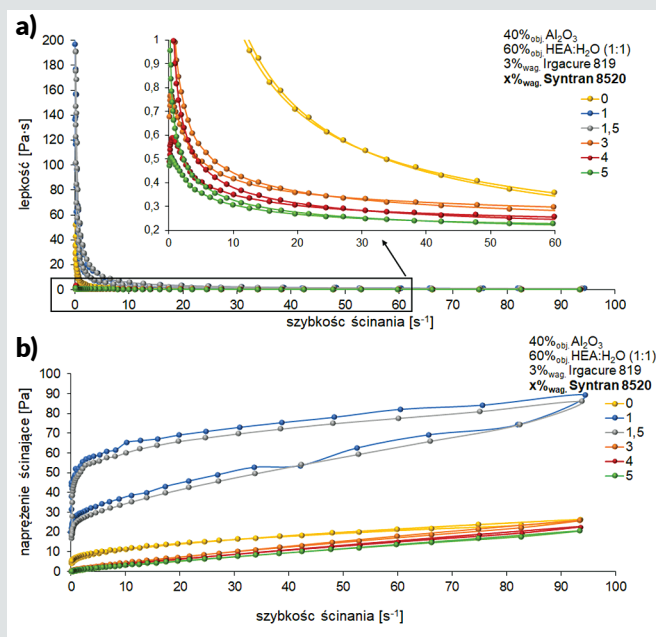
4. Wyniki badań i ich dyskusja

Na rys. 7 przedstawiono wykresy zależności lepkości oraz naprężenia ścinającego od szybkości ścinania przygotowanych dyspersji ceramicznych o różnej zawartości związku upłynniającego SYNTRAN 8520. Na podstawie jego analizy można stwierdzić, że wszystkie otrzymane masy ceramiczne są płynami rozrzedzanymi ścinaniem z granicą płynięcia. Z analizy krzywych lepkości (rys. 6a) wynika, że dla zawartości upłynniacza SYNTRAN 8520 równych lub większych niż 3%_{wag.} uzyskiwane są lepkości przy szybkości ścinania równej 10 s⁻¹ nie przekraczające 0,5 Pa·s. Z analizy danych literaturowych wynika, że takie właściwości reologiczne dyspersji są odpowiednie, aby móc je stosować w metodach druku 3D takich jak SLA czy DLP²⁹.

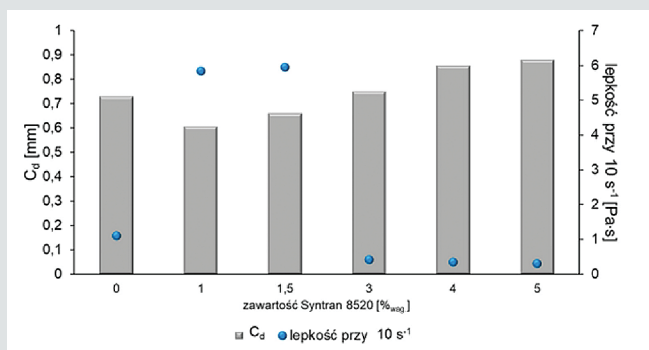
Na podstawie analizy wykresu słupkowego przedstawionego na rys. 8 stwierdzono, że najkorzystniejsze wartości lepkości (0,31 Pa·s), granicy płynięcia (0,05 Pa) i głębokości sieciowania (0,87 mm) uzyskano dla fotoutwardzalnej masy ceramicznej, w której zawartość upłynniacza była równa 5%_{wag.}. Widoczna jest zależność, że im wyższa lepkość, tym niższa głębokość sieciowania. Wynika to z faktu, że w fotoutwardzalnych dyspersjach ceramicznych o wysokiej lepkości faza stała jest niejednorodnie



Rys. 6. Model obiektu ceramicznego formowanego z wykorzystaniem metody DLP



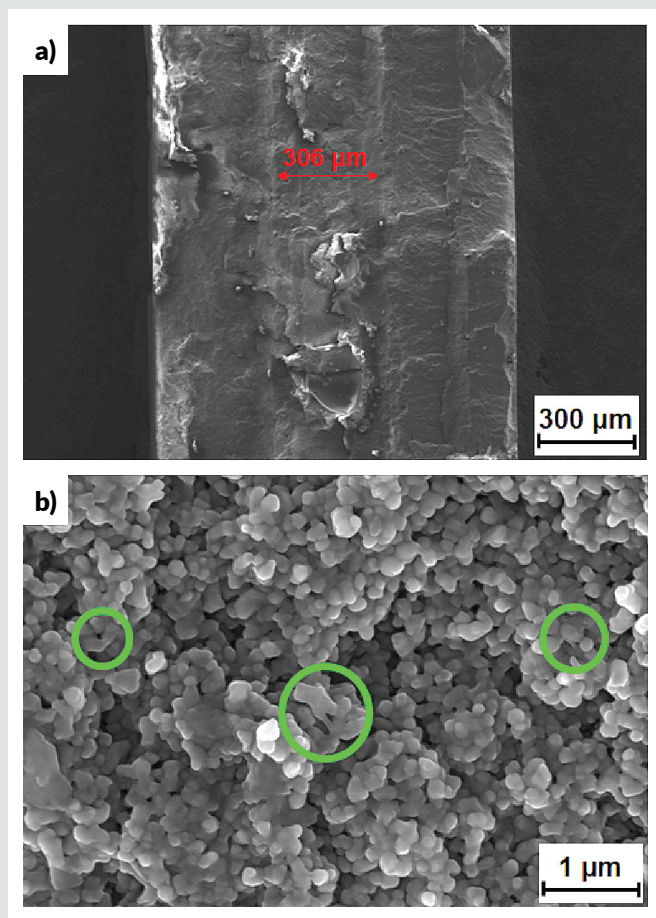
Rys. 7. Wykres zależności: a) lepkości; b) naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dyspersji ceramicznych o różnej zawartości związku upłynniającego SYNTRAN 8520



Rys. 8. Zależność głębokości sieciowania (C_d) i lepkości przy szybkości ścinania 10 s⁻¹ od zawartości związku upłynniającego SYNTRAN 8520

rozmieśczone w fazie ciekłej, jak również proces deaglomeracji nie został efektywnie przeprowadzony. W związku z tym powstały małe odległości pomiędzy cząstkami ceramicznymi, co utrudniało dostęp światła do głębszych warstw masy.

Na rys. 9 przedstawiono zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) kształtek w stanie surowym otrzymanych z fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej zawierającej 5%_{wag.} związku upłynniającego. Na podstawie analizy zdjęcia przedstawionego na rys. 9a wyznaczono średnią grubość pojedynczej warstwy, która była równa 306 μm. Uzyskanie mniejszych niż założone grubości poszczególnych warstw wynika m.in. z rozplywu masy

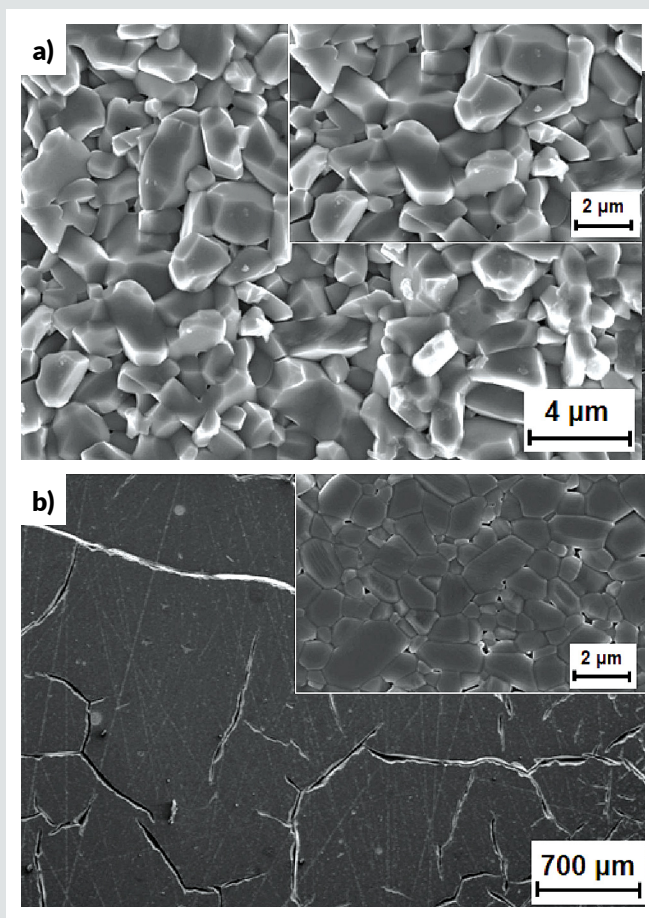


Rys. 9. Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające: a) przekrój warstwowej próbki, b) mikrostrukturę z wnętrza kształtki w stanie surowym

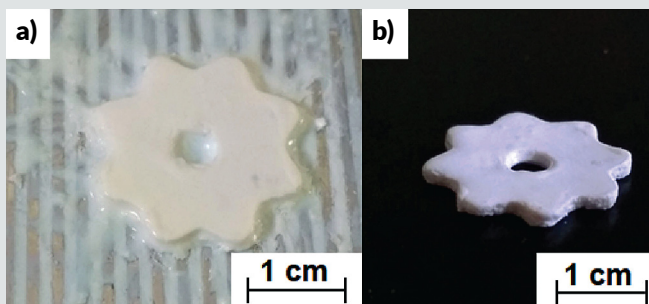
na podłożu przed utwardzeniem oraz skurczu polimeryzacyjnego. Dla otrzymanej próbki można zaobserwować cztery wyraźne warstwy o zbliżonych grubościach, pomiędzy którymi brak jest wolnych przestrzeni. Świadczy to o dobrej adhezji poszczególnych warstw do siebie. Na rys. 9b, przedstawiającym mikrostrukturę kształtki w stanie surowym, widoczne są cząstki proszku Al_2O_3 o nieregularnym kształcie otoczone fazą polimerową. Ponadto wewnątrz próbki można również zauważyć obecność mostków polimerowych (zielone obrysy). Świadczy to o dobrym połączeniu cząstek ceramicznych z wytworzonym spoiwem, co zapewnia elastyczność i odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. Dodatkowo otrzymane próbki charakteryzują się jednorodnym rozmieszczeniem cząstek proszku ceramicznego oraz fazy polimerowej.

Z analizy zdjęć otrzymanych na przelomach spieczonych kształtek można stwierdzić, że analizowana próbka po procesie spiekania charakteryzuje się jednorodną mikrostrukturą (rys. 10a). Na rys. 10b przedstawiono natomiast zdjęcia oszlifowanej i wytrawionej powierzchni otrzymanego spieku. Na powierzchni próbki widoczne są spękania, co może być wynikiem zajścia inhibicji tlenowej podczas procesu formowania analizowanej próbki. Ponadto widoczny jest ponad 20-krotny rozrost ziaren Al_2O_3 , które mają wydłużony kształt będący efektem rozrastania się większych ziaren tlenku glinu kosztem zaniku mniejszych.

Z opracowanej dyspersji ceramicznej o najlepszych właściwościach reologicznych wydrukowano elementy ceramiczne o złożonej geometrii. Na rys. 11 przedstawiono otrzymany wydruk w stanie surowym przed zdjęciem go z platformy roboczej (rys. 11a) oraz produkt po spiekanii (rys. 11b).



Rys. 10. Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające: a) mikrostrukturę z wnętrza spieczonej kształtki, b) powierzchnię wyszlifowanej próbki po spiekanii



Rys. 11. Zdjęcie wydrukowanej kształtki: a) na platformie roboczej drukarki 3D, b) po procesie spiekania

Otrzymany wyrób po procesie spiekania charakteryzował się brakiem spękań i rozwarstwień. Jednakże nie odwzorowywał on w pełni kształtu i rozmiaru zaprojektowanego modelu 3D, dlatego też wymagana jest dalsza optymalizacja parametrów drukowania.

5. Wnioski

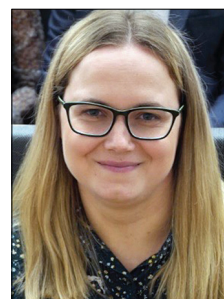
Zastosowanie komercyjnie dostępnego monomeru akrylanu 2-hydroksyetylu umożliwia otrzymanie fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych zawierających wodę jako rozpuszczalnik. Dyspersje o udziale 40%_{obj.} submikronowego tlenku glinu, po 60 s ekspozycji na światło UV ulegają utwardzeniu według mechanizmu fotopolimeryzacji rodnikowej. Opracowane masy ceramiczne charakteryzują się odpowiednimi właściwościami reologicznymi (lepkość przy szybkości ścinania 10 s^{-1} nie przekracza 0,5 Pa·s)

i dużymi głębokościami sieciowania (ok. 0,8 mm), dzięki czemu mogą być stosowane w technikach druku 3D takich jak SLA czy DLP. Dalszej optymalizacji wymagają parametry drukowania (m.in. grubość pojedynczej warstwy, czas naświetlania), które dobiera się indywidualnie dla każdej dyspersji ceramicznej. ■

- 1 A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, *Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities*, J. Am. Ceram. Soc. 2015, 98. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>
- 2 S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, *A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography*, Addit. Manuf. 2020, 35. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>
- 3 C. Provin, S. Monneret, H. Le Gall, S. Corbel, *Three-dimensional ceramic microcomponents made using microstereolithography*, Adv. Mater. 2003, 15, pp. 994–997. <https://doi.org/10.1002/adma.200304916>
- 4 M. Conrad, *Experimental Investigations and Theoretical Modeling of Large Area Maskless Photopolymerization With Grayscale Exposure*, Georg. Inst. Technol., Georgia Institute of Technology 2011. <http://smartech.gatech.edu/handle/1853/45965>
- 5 R. Felzmann, S. Gruber, G. Mitteramskogler, P. Tesavibul, A.R. Boccaccini, R. Liska, J. Stampfl, *Lithography-based additive manufacturing of cellular ceramic structures*, Adv. Eng. Mater. 2012, 14, pp. 1052–1058. <https://doi.org/10.1002/adem.201200010>
- 6 X. Song, Y. Chen, T.W. Lee, S. Wu, L. Cheng, *Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography integrated with tape-casting*, J. Manuf. Process 2015, 20, pp. 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.JMAPRO.2015.06.022>
- 7 J. Zhao, Y. Yang, L. Li, *A comprehensive evaluation for different post-curing methods used in stereolithography additive manufacturing*, J. Manuf. Process 2020, 56, pp. 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.JMAPRO.2020.04.077>
- 8 Z. Chen, D. Li, W. Zhou, L. Wang, *Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension*, Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf. 2010, 224, pp. 641–651. <https://doi.org/10.1243/09544054JEM1751>
- 9 C.J. Bae, A. Ramachandran, J.W. Halloran, *Quantifying particle segregation in sequential layers fabricated by additive manufacturing*, J. Eur. Ceram. Soc. 2018, 38, pp. 4082–4088. <https://doi.org/10.1016/j.JEURCERAMSOC.2018.02.008>
- 10 J.W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T.R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W.R. Zimbeck, D. Long, *Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 2011, 31, pp. 2613–2619. <https://doi.org/10.1016/j.JEURCERAMSOC.2010.12.003>
- 11 G. Franchin, H. Elsayed, R. Botti, K. Huang, J. Schmidt, G. Giometti, A. Zanini, A. De Marzi, M. D'Agostini, P. Scanferla, Y. Feng, P. Colombo, *Additive Manufacturing of Ceramics from Liquid Feedstocks*, Chinese J. Mech. Eng. Addit. Manuf. Front. 2022, 1, p. 100012. <https://doi.org/10.1016/j.CJMEAM.2022.100012>
- 12 H. Mokbel, F. Dumur, B. Raveau, F. Morlet-Savary, C. Simonnet-Jégat, D. Gignes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Perovskites as new radical photoinitiators for radical and cationic polymerizations*, Tetrahedron, 2016, 72, pp. 7686–7690. <https://doi.org/10.1016/j.TET.2016.03.057>
- 13 I. Leite, D. Camargo, M. Mota, C. Alberto, M. Cristina, *A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization*, Ceram. Int. 2021, 47, pp. 11906–11921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031>
- 14 R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu, Z. Xie, *Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method*, Ceram. Int. 2018, 44, pp. 3412–3416. <https://doi.org/10.1016/j.CERAMINT.2017.11.135>
- 15 K. Wang, M. Qiu, C. Jiao, J. Gu, D. Xie, C. Wang, X. Tang, Z. Wei, L. Shen, *Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology*, Ceram. Int. 2020, 46, pp. 2438–2446. <https://doi.org/10.1016/j.CERAMINT.2019.09.237>
- 16 E. Andrzejewska, *Free-radical photopolymerization of multifunctional monomers*, 2nd ed., Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817827-0.00002-3>
- 17 R. Simič, J. Mandal, K. Zhang, N.D. Spencer, *Oxygen inhibition of free-radical polymerization is the dominant mechanism behind the "mold effect" on hydrogels*, Soft Matter. 2021, 17, pp. 6394–6403. <https://doi.org/10.1039/d1sm00395j>
- 18 J.G. Fernandes, P. Barcelona, M. Blanes, J.A. Padilla, F. Ramos, A. Cirera, E. Xuriguera, *Study of mixing process of low temperature co-fired ceramics photocurable suspension for digital light processing stereolithography*, Ceram. Int. 2021, 47, pp. 15931–15938. <https://doi.org/10.1016/j.CERAMINT.2021.02.167>
- 19 K. Chung, N.S. Nenov, S. Park, S. Park, C.–J. Bae, *Design of Optimal Organic Materials System for Ceramic Suspension-Based*, Additive Manufacturing, 2019. <https://doi.org/10.1002/adem.201900445>
- 20 V. Tomeckova, J.W. Halloran, *Flow behavior of polymerizable ceramic suspensions as function of ceramic volume fraction and temperature*, J. Eur. Ceram. Soc. 2011, 31, pp. 2535–2542. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.019>
- 21 I. V. Khudyakov, *Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems*, Prog. Org. Coatings. 2018, 121, pp. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.PORGCOAT.2018.04.030>
- 22 N.B. Palaganas, J.D. Mangadlao, A.C.C. De Leon, J.O. Palaganas, K.D. Pangilinan, Y.J. Lee, R.C. Advincula, *3D printing of photocurable cellulose nanocrystal composite for fabrication of complex architectures via stereolithography*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017, 9, pp. 34314–34324. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09223>
- 23 J. Yue, P. Zhao, J.Y. Gerasimov, M. Van De Lagemaat, A. Grotenhuis, M. Rustema-Abbing, H.C. Van Der Mei, H.J. Busscher, A. Herrmann, Y. Ren, *3D-Printable Antimicrobial Composite Resins*, Adv. Funct. Mater. 2015, 25, pp. 6756–6767. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502384>
- 24 R. Januszkiwicz, J.R. Tumbleston, A.L. Quintanilla, S.J. Mechem, J.M. DeSimone, *Layerless fabrication with continuous liquid interface production*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016, 113, pp. 11703–11708. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605271113>
- 25 A. Al Mousawi, P. Garra, M. Schmitt, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, J.P. Fouassier, F. Dumur, J. Lalevée, *3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis*, Macromolecules 2018, 51, pp. 4633–4641. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00979>
- 26 L.U. Kim, J.W. Kim, C.K. Kim, *Effects of molecular structure of the resins on the volumetric shrinkage and the mechanical strength of dental restorative composites*, Biomacromolecules 2006, 7, pp. 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/bm060453h>
- 27 W. Liu, H. Wu, Z. Tian, Y. Li, Z. Zhao, M. Huang, X. Deng, Z. Xie, S. Wu, *3D printing of dense structural ceramic microcomponents with low cost: Tailoring the sintering kinetics and the microstructure evolution*, J. Am. Ceram. Soc. 2019, 102, pp. 2257–2262. <https://doi.org/10.1111/jace.16241>
- 28 G. Ding, R. He, K. Zhang, C. Xie, M. Wang, Y. Yang, D. Fang, *Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body*, J. Am. Ceram. Soc. 2019, 102, pp. 7198–7209. <https://doi.org/10.1111/jace.16648>
- 29 I.L. de Camargo, M.M. Morais, C.A. Fortulan, M.C. Branciforti, *A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization*, Ceram. Int. 2021, 47, pp. 11906–11921. <https://doi.org/10.1016/j.CERAMINT.2021.01.031>

dr inż. Anna Więclaw-Midor

adiunkt badawczo-dydaktyczny na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Katedrze Technologii Chemicznej



Zdjęcie: archiwum autora

Należy do Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, zajmuje się badaniami nad zastosowaniem przyrostowych technik formowania, takich jak DIW czy DLP, w formowaniu elementów ceramicznych o złożonej geometrii. Doświadczenie naukowe zdobyła m.in. podczas stażu w National Institute for Materials Science (NIMS) w Japonii.

anna.wieclaw-midor@pw.edu.pl

joanna.tanska.dokt@pw.edu.pl
pawel.falkowski@pw.edu.pl
paulina.wiecinska@pw.edu.pl