

Fotoutwardzalne masy ceramiczne do formowania metodami druku 3D

Streszczenie

Postęp technologiczny przyczyniający się do miniaturyzacji powoduje wzrost zainteresowania procesami otrzymywania elementów o skomplikowanym kształcie i niewielkich rozmiarach. Obiecującą grupą technik umożliwiającą otrzymywanie tego typu tworzyw są pręźnie rozwijane metody druku 3D. Polegają one na budowaniu obiektu warstwa po warstwie z masy ceramicznej o odpowiednich właściwościach, na podstawie zaprojektowanego w programie graficznym modelu 3D. Dużym zainteresowaniem cieszą się przyrostowe techniki formowania, które wykorzystują reakcję fotopolimeryzacji rodnikowej jako mechanizm utwardzania pojedynczej, wydrukowanej warstwy. Głównym etapem procesu otrzymywania obiektu ceramicznego za pomocą tego typu technik druku 3D jest przygotowanie stabilnej w czasie, jednorodnej, fotoutwardzalnej masy ceramicznej. Niezbędnymi jej składnikami są przede wszystkim komercyjnie dostępne, często toksyczne, monomery organiczne, proszki ceramiczne i fotoinicjatory oraz opcjonalnie związki upłynniające i rozpuszczalniki. Reakcja fotopolimeryzacji rodnikowej zostaje zainicjowana poprzez naświetlanie wydrukowanej warstwy promieniowaniem UV. W wyniku zajścia reakcji fotopolimeryzacji w zawiesinie powstaje polimer o strukturze liniowej lub usieciowanej, immobilizujący cząstki proszku ceramicznego. Pomimo wielu swoich zalet, takich jak szeroki wybór i łatwa dostępność monomerów organicznych i fotoinicjatorów rodnikowych, duża szybkość reakcji, czy możliwość prowadzenia procesu w warunkach standardowych, fotopolimeryzacja rodnikowa posiada również istotne wady. Z tego względu ważnymi aspektami w fotoinicjowanych rodnikowo metodach druku 3D jest zminimalizowanie skurczu polimeryzacyjnego oraz ograniczanie lub całkowite wyeliminowanie niekorzystnego zjawiska inhibicji tlenowej, które wpływają negatywnie na jakość i właściwości mechaniczne wyrobów ceramicznych. Ponadto, w etapie spiekania tworzyw ceramicznych faza organiczna ulega całkowitemu rozkładowi termicznemu, zatem zmniejszenie udziału związków organicznych w dyspersjach do druku 3D będzie skutkowało uwalnianiem do atmosfery mniejszej ilości substancji gazowych.

Celem badań w ramach niniejszej rozprawy było otrzymanie wodnych dyspersji ceramicznych na bazie komercyjnie dostępnych monomerów akrylanowych i dimetakrylanowych dla potrzeb druku 3D tworzyw ceramicznych. Masy o takim składzie nie były dotychczas stosowane w technologii ceramiki w przyrostowych technikach formowania.

Ponadto, sprawdzono możliwość zastosowania fotopolimeryzacji kationowej jako mechanizmu utwardzania mas ceramicznych na bazie handlowo dostępnych monomerów oksetanowych. Reakcja ta nigdy wcześniej nie była stosowana w technologii ceramiki i ze względu na szereg swoich zalet może stanowić alternatywę dla powszechnie wykorzystywanej fotopolimeryzacji rodnikowej.

W badaniach zastosowano dwa proszki ceramiczne: Al_2O_3 o symbolu TM-DAR i średniej wielkości cząstek 150 nm oraz SiO_2 o symbolu KE-P50 i średniej wielkości cząstek 500 nm. Do otrzymania utwardzonych warstw z układów kationowych konieczne było zmodyfikowanie powierzchni proszków SiO_2 (poprzez wyprażenie w temperaturze 800°C) i Al_2O_3 (poprzez osadzenie warstwy SiO_2 na powierzchni cząstek i utworzenie struktury typu rdzeń-powłoka). W badaniach zastosowano szereg monomerów organicznych, tj. akrylan 2-hydroksyetylu (HEA), akrylan 2-karboksyetylu (CEA), dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), dimetakrylan glikolu poli(propylenowego) (PPGDMA), monomery oksetanowe Curalite Ox i Curalite Ox Plus. Określono właściwości reologiczne monomerów oraz za pomocą analizy DSC wyznaczono temperatury zeszklenia odpowiadającym im polimerom.

Następnie, przygotowano dwie grupy fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych. Utwardzanie mas z pierwszej grupy przebiegało według mechanizmu rodnikowego, z drugiej, natomiast, według kationowego. Przeprowadzono badania wpływu poszczególnych komponentów na właściwości reologiczne dyspersji i głębokości sieciowania. Dyspersje na bazie akrylanów były płynami rozrzedzanymi ścinaniem, natomiast bezrozpuszczalnikowe układy kationowe na bazie monomerów oksetanowych i SiO_2 miały charakter płynów zagęszczanych ścinaniem. Głębokość sieciowania opracowanych układów wynosiła od 0,8 do 3,2 mm, co jest bardzo korzystnym wynikiem w kontekście druku 3D metodą stereolitografii.

W kolejnym etapie badań określono wpływ zastosowanych monomerów organicznych na właściwości wielowarstwowych kształtek w stanie surowym. Przeprowadzono badania gęstości, wytrzymałości mechanicznej na zginanie, skurczliwości objętościowej oraz obserwacje mikrostruktury. Skurcz polimeryzacyjny próbek utwardzonych według mechanizmu kationowego wyniósł 2%, czyli aż 4-krotnie mniej niż próbek utwardzonych według mechanizmu rodnikowego, co ma znaczący wpływ na zminimalizowanie powstawania mikropęknięć w formowanych tworzywach ceramicznych.

Następnie, przeprowadzono charakterystykę otrzymanych próbek po procesie spiekania ($1550^\circ\text{C}/1\text{ h}$). Częściowe zastąpienie HEA wybranym monomerem dimetakrylanowym ograniczało wrażliwość na inhibicję tlenową na etapie formowania, dzięki czemu uzyskane

spieki charakteryzowały się gęstością względną przekraczającą 95% gęstości teoretycznej. Zastosowanie na etapie formowania akrylanu 2-karboksyetylu (CEA) również umożliwiło otrzymanie dobrze zagęszczonych próbek, o gęstości względnej wynoszącej 95%. Największą wytrzymałością mechaniczną na zginanie (224,6 MPa) oraz największą twardością (13,1 GPa) charakteryzowały się spieki z serii HEA + TEGDMA + H₂O. Z analizy obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego można stwierdzić, że porowatość widoczna jest głównie na granicach warstw.

Ostatnim etapem badań było wykonanie wydruków 3D z wybranych dyspersji ceramicznych przy użyciu drukarek: stereolitograficznej oraz do techniki robocasting. Z obu technik drukowania otrzymano dobrej jakości wyroby ceramiczne zarówno w stanie surowym jak i po spiekaniu. Nie zaobserwowano spękań i rozwarstwień.

Wynikiem przeprowadzonych badań było, zatem, opracowanie nowych, wodnych, fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych na bazie submikronowego tlenku glinu oraz monomerów akrylanowych i dimetakrylanowych. Tego typu dyspersje ceramiczne mogą być konkurencyjne dla obecnie stosowanych mas ceramicznych bazujących jedynie na organicznych mediach dyspergujących. Otrzymane warstwowe kształtki ceramiczne i wydruki 3D charakteryzowały się dobrymi właściwościami zarówno w stanie surowym, jak i po procesie spiekania. Ponadto, z powodzeniem zastosowano reakcję fotopolimeryzacji kationowej w utwardzaniu bezrozpuszczalnikowych mas ceramicznych na bazie monomerów oksetanowych oraz proszków SiO₂ i Al₂O₃/SiO₂ (o strukturze rdzeń-powłoka). Mechanizm kationowy, który ma „żyjący” charakter może być alternatywą dla powszechnie wykorzystywanej fotopolimeryzacji rodnikowej i nigdy wcześniej nie był stosowany w technologii ceramiki w metodach druku 3D.

Słowa kluczowe: fotoutwardzalne dyspersje ceramiczne, stereolitografia, robocasting, fotopolimeryzacja kationowa, druk 3D