

Közvetlen tintanyomtatás (DIW = Direct Ink Writing) mint 3D gyártási technológia

A hőre lágyuló műanyagok mellett folyamatosan fejlődik a kis viszkozitású, de nyomtatás után alaktartó „tinták” nyomtatásának fejlődése, amelyeket utólag fotopolimerizációval vagy termikus polimerizációval, vagy ezek kombinációjával keményítenek ki. A módszerfejlesztés kulcsa a megfelelő reológia (folyási jellemzők kialakítása). A cikk néhány friss fejlesztést és alkalmazást mutat be.

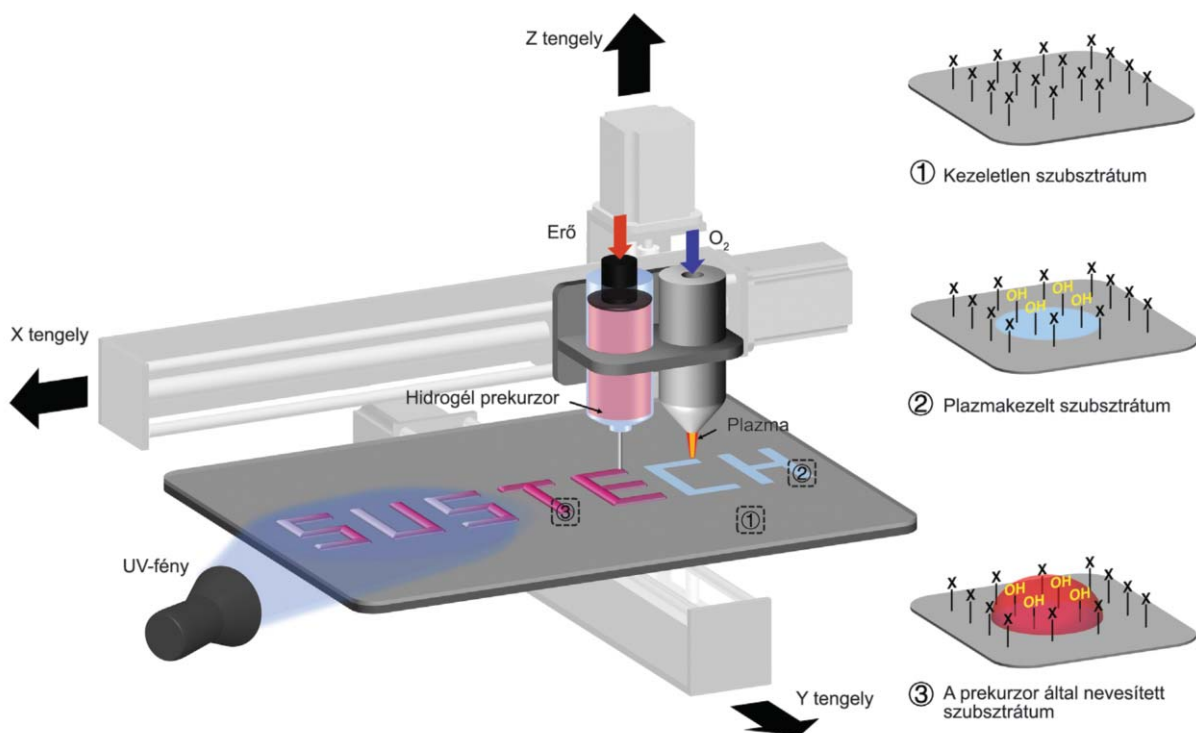
Tárgyszavak: tintanyomtatás, reológia, hidrogélek, kombinált iniciálás, habok nyomtatása, vezető tinta, hőre keményedő reciklálás, kerámia nyomtatás

A műanyag szakemberek számára a 3D nyomtatásnak (vagy additív gyártásnak) leginkább két módja ismert az ömledéknymtatás (FDM – fused deposition modeling), ahol egy megömlesztett hőre lágyuló polimert vagy erre épülő kompozit ömledéket nyomtatnak, a másik pedig a sztreolitográfia (SLA) amelyben fotopolimerizálható monomerek keverékét juttatják a felületre, lézerrel polimerizálják és térhálósítják az anyagot. Az SLA korábban került bevezetésre, de az ezzel előállított tárgyak mechanikai tulajdonságai nem mindenben emlékeztettek a hőre lágyuló polimerekből készültrekre, és nem is lehet azokat ömledékként újra feldolgozni, ezért a későbbiekben a fröccsöntött tárgyak modellezésére inkább az FDM módszer terjedt el. Sok egyéb 3D nyomtatási módszer létezik, ebben a közleményben ennek egy speciális módjáról lesz szó, amelyben tintasugaras nyomtatóval, vagy ahhoz hasonló módszerrel nyomtatnak rétegeket, amelyeket jobb híján „tintának” nevezünk, de ezek tulajdonképpen szuszpenziók (szilárd anyagot tartalmazó diszperziók), vagy esetenként töltőanyagot tartalmazó polimer, vagy monomer oldatok. A kinyomtatott „tinta” funkcionalitását többnyire a szilárd komponens határozza meg (amely pl. lehet villamos vezető, kerámia jellegű anyag stb.), a feldolgozhatóságot pedig a töltőanyag koncentrációja, részecskeméret- és alakeloszlása, és az alkalmazott polimer, oligomer, monomer vagy oldószer viszkozitása határozza meg. A kinyomtatott réteg egyes esetekben egyszerű száradással szilárdul meg, más esetekben kémiai vagy fotopolimerizációval köt meg. Van olyan alkalmazások is, ahol a polimer csak arra szolgál, hogy rögzítse a kerámiatartalmú rétegeket, és azt utólag szinterézéssel alakítják ki a végső formára, amelynek során a polimer kiég a nyomtatott kompozitból.

Híg hidrogél tinták közvetlen nyomtatása

A közvetlen tintanyomtatás bizonyos korlátokat szab a nyomtatott tinta reológiájára nézve, mert a nyomtatás során cél a minél könnyebb nyomtathatóság (kis viszkozitás), viszont a nyomtatott zsinórnak nagyon hamar alaktartóvá kell válnia, hogy a méretpontosság fennmaradjon. Ez 0,1–1000 Pa·s tartományra korlátozza a hagyományos tinták viszkozitását. Itt olyan kis viszkozitású (0,001 Pa·s) hidrogél nyomtatását írjuk le, amelyet egy felületkezelt alapra nyomtatnak, de a nyomtatólapon kis és nagy felületi energiájú részek váltják egymást és a tinta nedvesíti a nagy

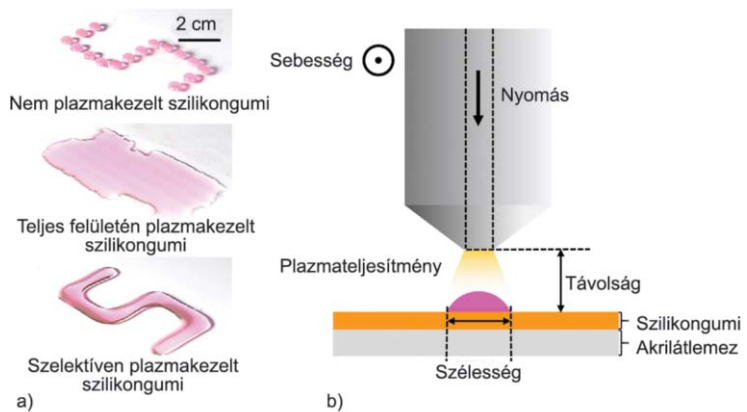
energiájú felületrészeket, viszont a kis felületi energiájú környezet megakadályozza a nyomtatott zsinór szétfolyását, amelyet később a megszilárdulás rögzít. A DIW módszer az SLA-hoz képest kisebb felbontást biztosít, de nem szükséges hozzá feltétlenül fotopolimerizálható mátrix, olcsóbb és lehetővé teszi többféle anyag kombinálását. A lágy anyagok nyomtatásával előállíthatók emberi szövetek, mikrofluidikai eszközök, optikai és villamos eszközök, szenzorok, robotok, funkcionális kompozitok. A nyomtatott tinták közös jellemzője, hogy egy adott határértéknél nagyobb deformációnál csökken a viszkozitásuk, és ez a változás reverzibilis. Mivel ez a viselkedés nem minden tintára jellemző (különösen nem a híg tintákra), a nyomtathatóság miatt sokszor kompromisszumot kell kötni más tulajdonságokban (pl. átlátszóság, mechanikai szilárdság, biokompatibilitás stb.). Ilyenek a hidrogélek, amelyekből rendkívül sokféle érdekes termék előállítható, pl. átlátszó, nyújtható ionos vezetők, élő szervezetben reagálni képes intelligens alkatrészek, akár szervek *in vitro* előállítása, vagy nagyon különböző elemekből felépülő integrált szerkezetek előállítása is lehetséges. Ha a nyomtathatóság érdekében a kis viszkozitású hidrogél prekursorhoz nagy móltömegű polimereket vagy réteges szilikátokat adunk a megfelelő reológiai tulajdonságok eléréséhez, akkor a nyomtató rendszert vagy magát a prekuzort is ehhez kell igazítani, ami ronthatja a termék jellemzőit. Az alginát gélek 1000% körüli szakadási nyúlása mintegy 300%-ra csökken, miközben nyomtathatóvá tesszük. Az eddigi legtöbb próbálkozás a nyomtatott tinta reológiai tulajdonságainak módosítására irányult, pedig a nyomtató szubsztrátum is módosítható. Ha mozgatható plazmafáklyát alkalmazunk és *in situ* felületkezelést végezhetünk el, amelyet azonnal követ a nyomtatás és a felületi energiakülönbség által helyben tartott nyomtatott zsinór UV térhálósítása, akár 1 percen belül. Ez az eljárás sokféle híg hidrogélre és szubsztrátumra kiterjeszhető. A készülék elvét az 1. ábra mutatja.



1. ábra. Az *in situ* plazmakezelést és híg, UV térhálósítható hidrogéleket alkalmazó 3D nyomtatási módszer alapelve.

A berendezés precíziós pozicionálást alkalmaz, része egy plazmafáklya, egy tinta-extruder és egy vezérlőegység. A szubsztrátum felületét eleinte X-csoportok fedik, amelyeket a légköri

nyomású oxigénplazma OH csoportokká alakít, ezt a módosított felületrészt az injektált hidrogél nedvesíti, de mivel a környezet kis felületi energiájú, nem terül szét, és az utólagos UV megvilágítás során megköt. A 2. ábrán látható, hogy milyen lesz a nyomtatás egy kezeltlen, egy teljes felületén plazmakezelt és egy szelektíven plazmakezelt szilikogumi (PDMS) felületen, illetve, hogy mely nyomtatási paraméterekkel befolyásolható a nyomtatott zsinór szélessége.



2. ábra. a) A nyomtatott felület különböző plazmakezelések esetén (poliakrilamid alapú gél); b) a nyomtatott zsinór szélességét befolyásoló paraméterek.

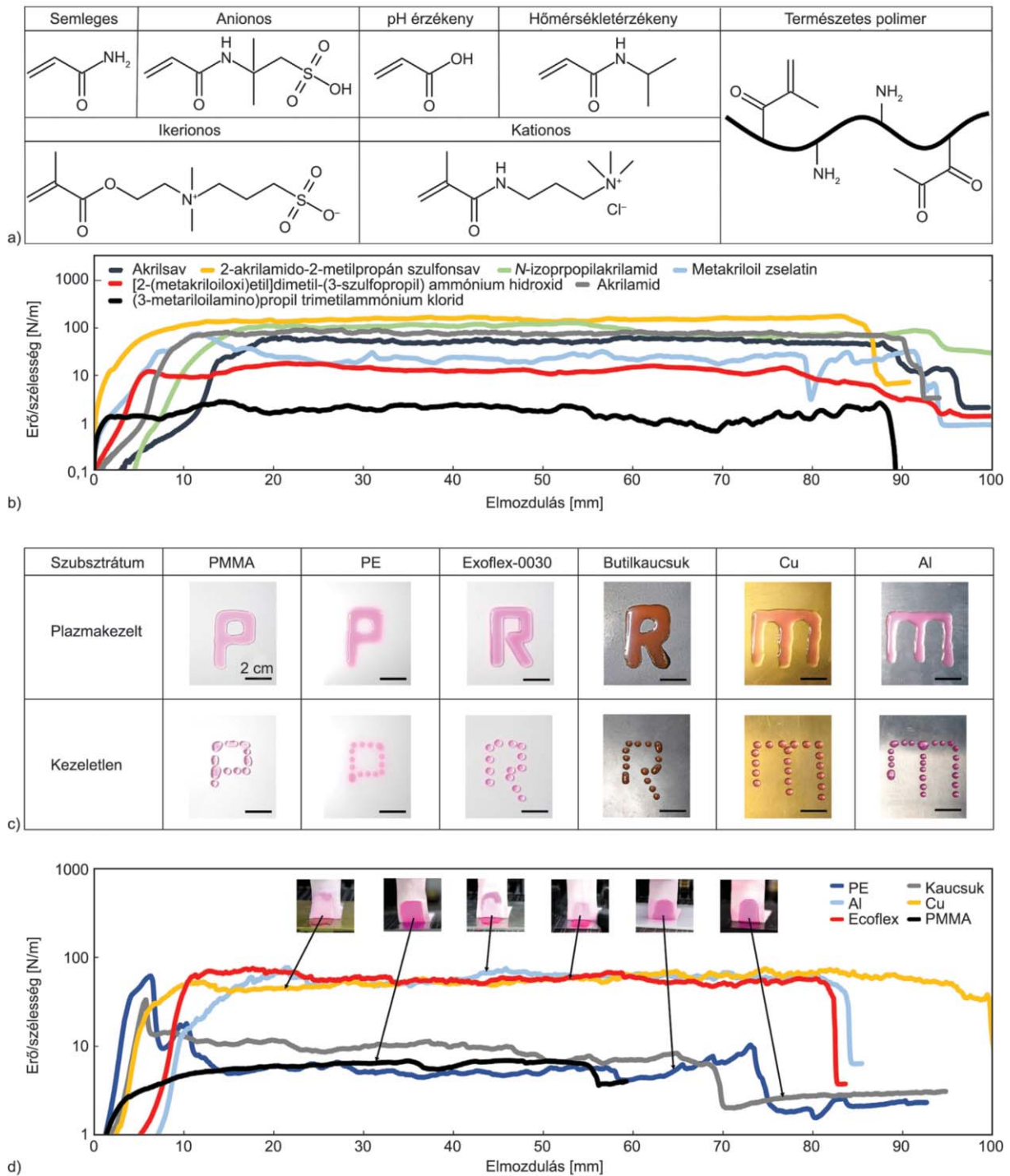
Értelemszerűen minél gyorsabb a nyomtatás sebessége, annál keskenyebb az extrudált zsinór, viszont ha növeljük az oxigénplazma fáklyában a gáznyomást vagy az alkalmazott plazmateljesítményt, szélesebb lesz. A plazmakezelés hatékonyságát optimalizálni kell, hogy a megfelelő kontraszt kialakuljon kezelt és nem kezelt felületrészek felületi energiájában. A gyökös polimerizációt általában gátolja az oxigén, itt pedig levegő atmoszféra van, de a kísérletekben olyan vízoldható fotoiniciátort használtak, ami a hidrogél belsejében is jó hatásfokkal hoz létre gyököket, ami nagy monomer koncentrációval párosulva elég ahhoz, hogy ellensúlyozza az oxigén inhíbeáló hatását.

A hidrofób elasztomerek (mint amilyen a szilikogumi) összeépítése hidrogélekkel azért is nehéz, mert a kétfajta anyag között gyenge az adhézió. Ezen lehet segíteni pl. trimetoxi-szilil-propil metakrilát hozzáadásával, ami kopolimerizál a hidrogélben levő akrilát monomerekkel és jelentősen javítja az oxigénplazmával kezelt szilikogumi felülettel való tapadást. A kb. 1 mol%-nyi tapadásközvetítő monomer alig befolyásolja a hidrogél reológiai jellemzőit. 90°-os lefejtési tesztben vizsgálva a tapadási szilárdságot kohezív tönkremenetelt kaptak, ami a két anyag teljes értékű „összenövését” mutatja.

A módszer sokoldalúságát bizonyítandó nemcsak akrilamid monomer alapú hidrogélekkel végeztek kísérleteket, hanem anonos, kationos, ikerionos akrilátokkal, pH érzékeny akrilsavval és hőmérsékletérzékeny *N*-izopropilakrilamid monomerrel, sőt, természetes zselatinra ojtott metakril oldalláncokat tartalmazó hidrogélekkel is. Ahol a kiválasztott monomer önmagában nem volt elég jól polimerizálható UV fényel, ott akrilamid komonomerrel kombinálták. A szubsztrátumok tekintetében is elég széles a választék: akrilamid monomert használva különböző műanyagokat és fémeket is kipróbáltak. Az eredményeket a 3. ábra összegzi, amely a 90°-os lefejtési tesztben mért erőket mutatja különböző monomerek, illetve különböző szubsztrátumok esetén.

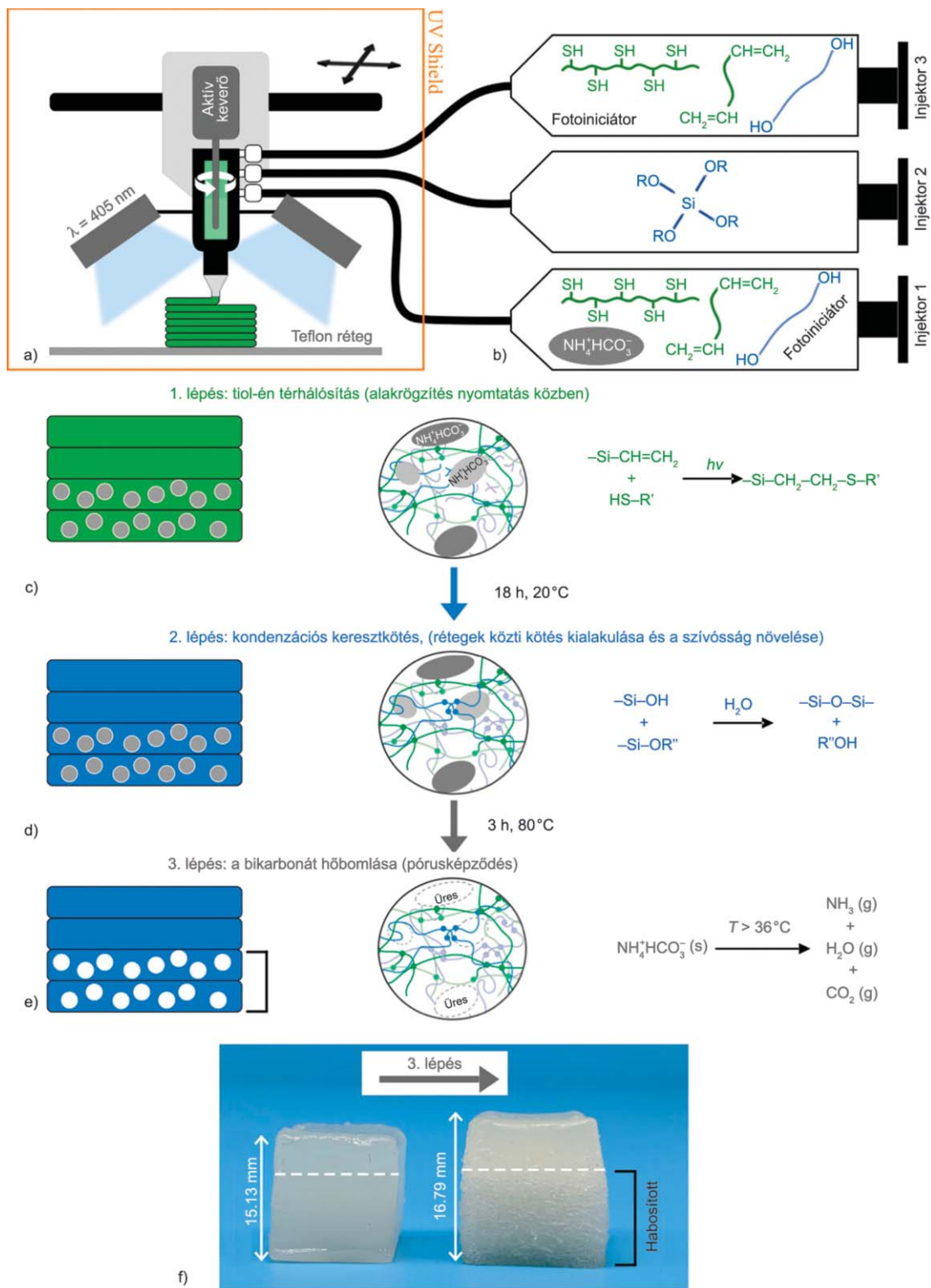
Közvetlen tintanyomtatás fotopolimerizálható habokkal

A 3D nyomtatás terén a viszonylag merevebb anyagokkal nagy sikereket értek el, a 100 kPa alatti modulusú elasztomerek esetében azonban korlátozottak a lehetőségek. A közvetlen tintanyomtatás ezen a téren is használható, azonban a legtöbb ilyen anyag többfunkciós térhálósítót alkalmaz a gyors alaktartósság eléréshez, és ez gyakran inhomogén hálószerkezetet eredményez. Ezt ellensúlyozni lehet lassúbb reakciókkal, de az meg a nyomtatott darab térbeli komplexitását korlátozza. Az egyik megoldás az úgynevezett kettős térhálósítás (dual cure) ahol gyors fotopolimerizációval



3. ábra. a) A hidrogélben használt különböző monomerek szilikongumi szubsztrátum esetében. b) Az (a) esetben mért lefejtési erők. c) Az akrilamid alapú hidrogélekben használt különböző szubsztrátumok. d) A (c) esetben mért lefejtési erők.

fixálják az alakot, majd termikus polimerizációval teszik teljessé a keményedést. Egy másik lehetőség a lágy anyagok öntésére az, ha a nyomtatott anyag habosító szereket tartalmaz, amelyek lazítják a szerkezetet és így lágyítanak. Ez nem könnyű feladat, mert a habosító szerek vagy porogének, és viszonylag nagy mennyiségű gázt fejlesztenek, ezért nehéz egyenletes proueloszlású és szilárdsgú habot önteni, különösen, ha zártcellás habot akarunk kapni. Az egyik kutatócsoport olyan szilikon alapú IPN (háló a hálóban struktúrát mutató) szerkezetet fejlesztett ki, amelyben

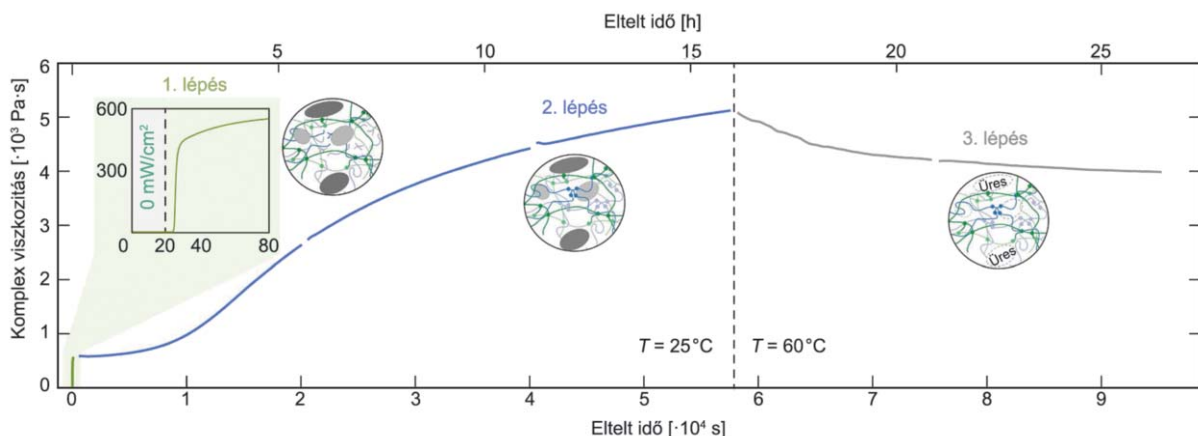


4. ábra. a) A három komponensű habnyomtató felépítése és működési módja. A zöld szín jelöli a frissen nyomtatott, már alaktartó szerkezetet, amelyet UV sugárzás rögzít. b) Az injektáló fejekben található anyagok vázlatos összetétele. c) A nyers nyomtatvány (úgynevezett „green body”) kialakulása az első lépésben. d) A második lépésben kialakuló kondenzációs térhálósodás (18 h, 20 °C-on). e) Az ammónium bikarbonát elbomlása, amit a szürke bikarbonát szemcsék eltűnésével jelölünk (a harmadik lépés 80 °C-on 3 h alatt lezajlik). A c), d), e) ábrák középső oszlopában a polimer láncok pillanatnyi állapotát ábrázoljuk. f) A harmadik lépés fotója. A 3D nyomtatott kocka képe látható a második lépés végén a kép baloldalán, a szaggatott vonal mutatja habosított és a szilikon réteg közötti határt.

ammónium bikarbonát habosító szer van. A polimer IPN szerkezet is két lépcsőben épül fel: az elsőben kialakul egy, az alakállandóságot biztosító struktúra, a másodikban nő az IPN szerkezet szilárdsága, és végül a harmadik lépésben bontják el a szilárd habosító szert, amellyel 25–90 kPa modulusú habok hozhatók létre. A módszer további különlegessége, hogy az in-line keverőfej alkalmazása azt is lehetővé teszi, hogy a nyomtatott szerkezet különböző pontjain eltérő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező részleteket nyomtassunk. A 4. ábra mutatja az erre szolgáló nyomtató vázlatos szerkezetét és a nyomtatás menetét.

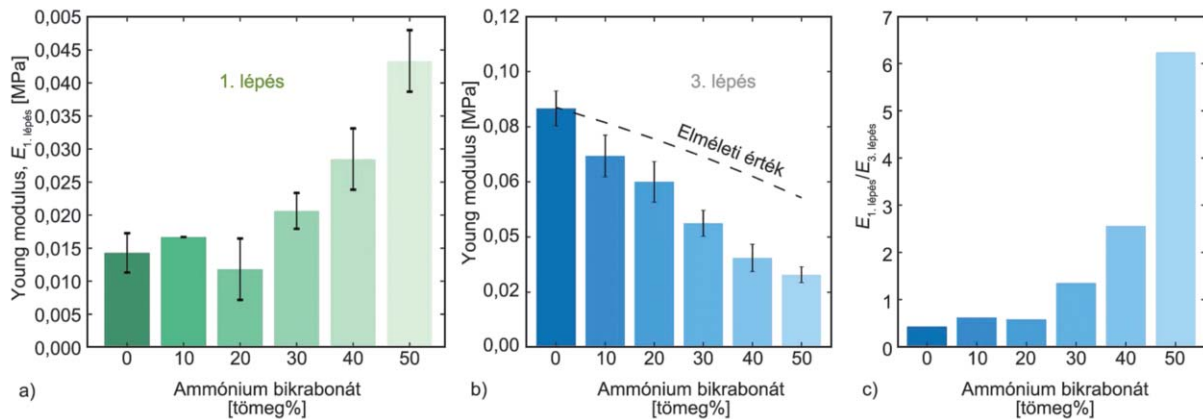
Az ábrán látható, hogy a keverőfejben számos különböző komponens keveredik, majd a kinyomtatott zsinórt 405 nm hullámhosszúságú fényvel világítják meg, ami fotopolimerizációt indít el. A rendszer vezérlése segítségével az anyagösszetétel és a megvilágító fény intenzitása a hely és idő függvényében szabályozható. A kísérletben poli(dimetil sziloxán) (PDMS) polimereket használtak, amelyek egy részén szulfhidril és vinilcsoportok voltak, amelyek megfelelő fotoinciátor jelenlétében lehetővé teszik a tiol-én reakciót (lásd a 4c. ábrán mutatott egyenletet). Ezeket keverik hagyományos, kondenzációsán térhálósodó szilikongumikkal, amelyek a második lépésben aktivizálódnak (az Si–OH végű láncok reagálnak az átmenetileg képződő ortokovasav térhálósítóval). A második lépésben a szakadási nyúlás 80–280%-ra, a szakítószilárdság 0,05–1 MPa-ra nő. Az ammónium bikarbonát ideális porogén (különösen zárt cellás hab képzésére), mert a keletkező víz, széndioxid és ammónia kidiffundált a szilikon térhálóból. Az anyagválasztás úgy történt, hogy az egyes reakciók ne befolyásolják egymást, így az összetétel szinte tetszőlegesen változtatható.

A kiindulási keverék viszkozitása 10 Pa·s körül van, amely kb. 200 mW/cm² intenzitás és néhány másodperc besugárzás hatására nagyságrendekkel nő. A szol-gél átmenet annál hamarabb bekövetkezik, és annál nagyobb G' modulus eredményez, minél nagyobb az –SH és a vinilcsoportok koncentrációja. Az ammónium-bikarbonát tartalom növelése növeli a viszkozitást mind a megvilágítás előtt, mind utána és nem befolyásolja az első reakció sebességét. A harmadik lépésben azonban, ahol a bikarbonát elbomlik, a komplex viszkozitás csökken. A habosító szer tehát közvetlenül a nyomtatás után erősít és javítja az alaktartást, a reakció utolsó lépésében azonban „lelágítja” a rendszert. A komplex viszkozitás változásait az 5. ábra, a 6. ábra pedig a hozzáadott bikarbonát töltőanyag mennyiségének hatásátmutatja, néhány jellemzőre.



5. ábra. A komplex viszkozitás változása a három komponensű 3D nyomtatott elasztomer feldolgozása során.

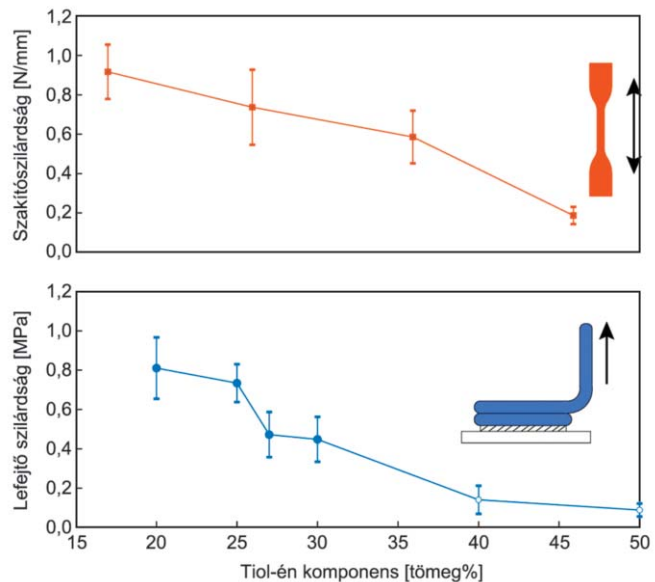
A tiol-én reakcióban résztvevő komponens mennyisége hatással van a késztermék szakítószilárdságára és a rétegek közti lefejtő szilárdságra is (lásd a 7. ábrát). Minél nagyobb a térhálóság,



6. ábra. Az ammónium bikarbonát töltőanyag, illetve később habosító szer mennyiségének hatása a feldolgozás alatt levő, illetve teljesen elkészült nyomtatott termék néhány jellemzőjére. a) A bikarbonát mennyiség hatása a frissen nyomtatott és fotopolimerizált termék rugalmassági modulusára. b) A bikarbonát mennyiség hatása az elkészült, habosított termék rugalmassági modulusára. c) A frissen nyomtatott és az elkészült termék modulusának hányadosa.

annál kisebb a szilárdság, és még jobban csökken a lefejtő szilárdság is, mert a két réteg kialakulása között már lezajlik a fotopolimerizáció és egy már térhálós szerkezethez nem tud olyan erősen hozzákötni az új réteg.

A technológia nagyobb léptékű alkalmazásához még további fejlesztésre van szükség, mert egyrészt a kipróbált összetételek viszonylag kevés bikarbonátot tartalmaztak – a nagyobb koncentrációk esetén a viszkozitás nagyon megnő és a nyomtató hardware továbbfejlesztésére is szükség lesz. Tovább kell optimalizálni a töltőanyag/habosító szer méreteloszlását is, hogy egyenletesebb legyen a kialakuló habszerkezet. Mindenesetre az ilyen és ehhez hasonló több komponensű, több polimerizációs módszert kombináló DIW módszerekben hatalmas potenciál rejlik finomhangolt high-tech szerkezetek kialakítására.



7. ábra. A szakítószilárdság (felül) és a rétegek közti lefejtő szilárdság (alul) a tiol-én reagens tömeg%-os mennyiségének függvényében.

Hajlékony elektronika közvetlen tintanyomatása grafén és egyéb vezető anyag tartalmú tintákkal

A vezető tinták nyomtatása hajlékony szubsztrátumra hatékony módja a rugalmas elektronikai áramkörök gyártásának. A vezető elem lehet fém-alapú (pl. fém nanorészecskék), szén-alapú (szén nanocső, korom, grafit, grafén) vagy polimer alapú (vezető polimerek). A grafén különösen sok előnyt mutat (pl. a villamos- és hővezetőképesség terén, szilárdságban), ezért itt a grafén alapú tinták nyomtatását mutatjuk be más versenytársakkal összehasonlítva. A grafénről azt

szokták mondani, hogy tulajdonképpen egyetlen grafitréteg, de ez egy absztrakció. Előállításának sokféle módja van, a gőzleválasztástól a grafit „faragásáig” (amelyben először nedves, erősen oxidatív körülmények között grafén-oxiddá alakítják és utána redukálják vissza grafénné). A titok ugyanis abban rejlik, hogy a grafén különleges jellemzői akkor érvényesülnek, ha a grafén rétegek „exfoliált” állapotban vannak, azaz, ha nem állnak össze újra tömbgrafittá. Ezt pedig nehéz elérni, mert a grafén rétegek közti másodlagos erők szinte azonnal asszociációt, agglomerációt okoznak. Ezért vagy úgynevezett nano-grafén lemezeket (graphene nano-platelet – GNP) állítanak elő, amelyben 8–10 grafén réteg áll össze, vagy a grafént eleve kvázi-monoréteggént állítják elő fémek felszínén, de ilyenkor nagyon óvatosan kell „leúsztatni” őket, hogy össze ne álljanak. A grafénoxid a rajta levő oxigéntartalmú csoportok miatt vizes közegben jól szuszpendálható, nagyrészt exfoliált állapotban marad, de ilyen állapotban vezetőképessége sokkal kisebb, mint grafénként – a poláris csoportok elektron-csapdaként akadályozzák a töltéshordozók mozgását. Hasonló problémákkal szembesülünk, ha a már redukált grafénlemezeket felületaktív molekulákba „csomagoljuk”. Szóval a grafén alakú tinták fejlesztésének egyik kulcskérdése a grafén diszperziós állapota, amely mind a villamos vezetőképességet, mind a reológiai tulajdonságokat alapvetően befolyásolja.

A fém alapú (ma már gyakran nanorészecskéket tartalmazó) vezető tintáknál a fémrészecskék oxidációja a probléma, ha nem nemesfémekről van szó, a nemesfémeknél pedig az ár a korlátozó tényező. A vezető polimerek vezetőképessége pedig még mindig jelentősen elmarad a fémekétől. A grafén alapú tinták fejlesztése már legalább egy évtizede folyik, de még további erőfeszítésekre van szükség a megfelelő minőségű nyomtatás és homogenitás eléréséhez. A nyomtatási technikák között szerepel a szitanyomás, a 3D nyomtatás, a porlasztás, de a legnépszerűbb a tintanyomtatás, amelynél a leggyakoribb probléma a nyomtatófej eltömődése. A tintának egyszerre kell kis viszkozitásúnak, nagy felületi feszültségűnek és gyorsan kötőnek lennie. A grafén alapú tinták mellett a grafén-hibrid alapú tinták fejlesztésére is nagy figyelmet fordítanak.

A vezető tintákban a vezető anyagot vizes vagy oldószeres közegben diszpergálják és stabilizátorként polimereket alkalmaznak. Az oldószert vagy diszpergáló közeget úgy kell megválasztani, hogy elég gyorsan párologjon ahhoz, hogy a tinta ne folyjon szét a felületen, de ne anyira gyorsan, hogy beleszáradjon a nyomtatófejbe. A vezető részecskék átmérője nem lehet nagyobb a nyomtató fúvóka átmérőjének századrészénél. Mindezt úgy kell elérni, hogy a tinta ne legyen túl drága. Az alkalmazások számos területre kiterjednek, pl. az OLED (szerves fényemittáló diódák), napelemek, rugalmas kijelzők, rádiófrekvenciás azonosítók (RFID), vékonyréteg tranzistorok, szenzorok, intelligens textilek, elektrokémiai áramforrások, memóriák és antennák gyártására. A mono-grafénoxid és néhány réteget tartalmazó grafénoxid alapú tinták fajlagos térfogati vezetőképessége eléri a 10^2 – 10^3 S/m nagyságrendet, ami még tovább növelhető, ha redukcióval a grafénoxidból eltávolítják az oxigéntartalmú csoportokat (RGO – redukált grafénoxid). Készültek hatékony tinták expandált grafitból, sőt natív grafitlemezekből is, ahol a szuszpenziót polimerek (pl. etilcellulóz) hozzáadásával stabilizálták. A nano-grafén (GNP) ugyancsak népszerű töltőanyag, amellyel több réteget és hőkezelést alkalmazva 10^3 S/m vezetőképességű réteg is kialakítható. A 8. ábrán látható egy GNP alapú tinta fajlagos felületi ellenállása és optikai áteresztőképessége a nyomtatott rétegek számának és a hőkezelési körülmények függvényében.

A redukált grafénoxidot (RGO) tartalmazó tintákban a vezető szemcsék lemezke-mérete megnő (több mint egy nagyságrenddel), a fajlagos térfogati vezetőképesség pedig 10^4 S/m nagyságrendre nő, ami már megközelíti a grafén és grafénoxid monorétegeken mért értékeket. A grafénoxidhoz képest a GNP nehezebben dolgozható fel annak apoláris/hidrofób jellege miatt. A

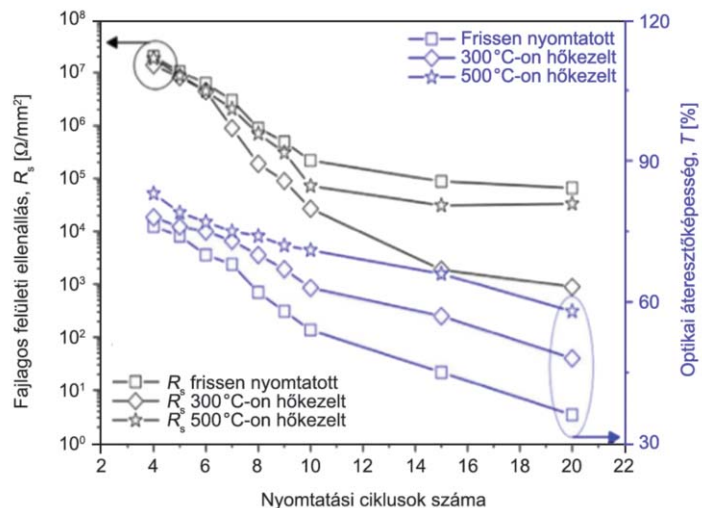
stabilizáláshoz használt felületaktív anyagokat megpróbálják eltávolítani a vezető szemcsék közül (pl. hőkezeléssel), ezt azonban korlátozza a nyomtatáshoz használt szubsztrátum hőállósága.

A fém nanorészecskéket tartalmazó tinták közül az aranytartalmúak a legjobbak villamos szempontból (a fajlagos vezetőképesség 10^5 S/m értéket is elérhet), de drága, és nagyon magas szinterezési hőmérsékletet igényel – ebben osztozik a második legjobb, ezüst tartalmú tintákkal. Az utóbbi esetben kidolgoztak olyan, polimermentes tintákat is, amelyek 200°C alatti beégetéssel is kitűnő vezető réteget (10^5 – 10^6 S/m) adtak. A réz nanorészecskék még olcsóbbak, és ugyancsak nagyon jó vezetők, és ha pl. hidrogén-plazmás szinterezést alkalmazunk, az oxidációval járó vezetőképesség-csökkenés is elkerülhető (lásd a 9. ábrát).

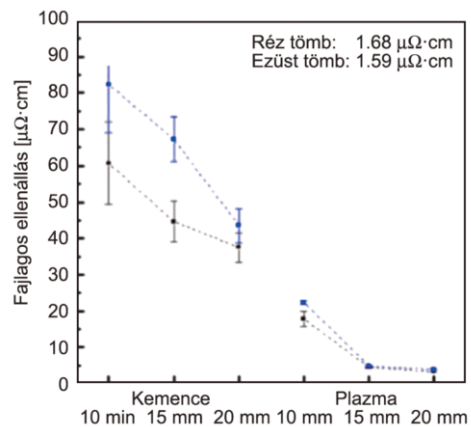
Sajnos azonban a réz reaktívabb az ezüstről és az aranytól, ezért hosszú távon, különösen nedves környezetben oxidálódik.

A grafén mellett a szén-nanocsöveket (CNT) is sokan kipróbálták vezető tinták töltőanyagaként. A kémiai gözkiválasztással kapott szén nanocsöveket enyhén oxidálva vízben szuszpendálhatóvá válnak, és így tintanyomtatóval felhordhatók, a fajlagos felületi ellenállás $10^6 \Omega$ nagyságrendű. A nanocsövek agglomerációs hajlama miatt azonban a CNT alapú tinták homogenitása és stabilitása kívánivalókat hagy maga után.

A szénelapú töltőanyagok mellett a vezetőképes polimerekre (polianilin /PANI/, polipirrol /PPy/ és módosított politiofén /PEDOT:PSS/) épülő tinták és vezető bevonatok is folyamatosan fejlődnek. Ezek közül a legegyszerűbb és legalkalmasabb a PANI, a PPy esetében a kapott eredmény erősen függ az elektrokémiai polimerizáció körülményeitől és az alkalmazott dópóló („szennyező”) szerektől (semleges állapotban a polimer nem vezet). A PEDOT:PSS az egyik legígéretesebb anyag, ugyanis vízben diszpergálható és jól feldolgozható. A frissen nyomtatott PEDOT:PSS diszperzió fajlagos vezetőképessége mindössze 10 S/m, de ez adalékokkal jelentősen tovább növelhető. Variáció a témára az ún. hibrid tinták használata, amelyben a grafén mellett pl. fém nanorészecskéket vagy vezető polimereket is alkalmaznak. Szívesen alkalmaznak ún. „dekorált” graféneket is, ahol a fém nanorészecskéket „ráültetik” a grafén (vagy grafénoxid) lemezekre, sőt kémiailag is hozzákötik.



8. ábra. Egy grafén-nanolemezke (GNP) alapú tinta fajlagos felületi ellenállása (baloldalt) és optikai áteresztőképessége (jobboldalt) a nyomtatott rétegek számának és a feldolgozási körülmények függvényében.



9. ábra. Kemencében és plazmával szinterezett réz nanorészecskéket tartalmazó nyomtatott tinta fajlagos térfogati ellenállása (kék: frissen nyomtatott, fekete: 1 hónap után) különböző kezelések után.

A vezető komponensen túl természetesen a diszpergáló közegnek és az adalékoknak is fontos szerepük van a termék tulajdonságainak meghatározásában. A főbb csoportok a vizes, oldószeres és olajbázisú tinták, de vannak ömledékragasztó alapú és UV-térhálósítható mátrixot tartalmazó rendszerek is. A közeli infravörös (NIR), látható (Vis) és ultrabolya (UV) megvilágítás kombinációjával a szárítás, a tinta megkötése, sőt a szinterezés is megoldható egymást követő lépésekben. A tinta viszkozitását az alkalmazott nyomtatási módszerhez kell igazítani (lásd az 1. táblázatot).

1. táblázat.

A vezető tinták viszkozitása az alkalmazott nyomtatási módszer függvényében.

Nyomatási módszer	Tinta viszkozitás [mPa·s]	Vonalszélesség [μm]	Vonalvastagság [μm]	Nyomatási sebesség [m/min]
Tintanyomatató	10–20	30–50	kb. 1	lassú (kb. 10)
Ofszet	100–10 000	10	10	közepes/gyors (kb. 1000)
Mélynyomás	100–1000	10–50	kb. 1	gyors (kb. 1000)
Flexográfia	50–500	45–100	<1	gyors (kb. 500)
Szítanyomás	500–5000	30–50	50–100	közepes (kb. 70)

Reológia szabályozó adalék újra feldolgozott üvegszálak kompozittal töltött fotopolimerizálható akrilátokban

A DIW módszerben a fő nehézséget az olyan tinták kidolgozása jelenti, amelyek az injektálás során folyadékként viselkednek, de utána hamar megszilárdulnak. Ezt többnyire reológiát szabályozó adalékok alkalmazásával lehet elérni. Itt olyan nyomtatható tinta fejlesztéséről lesz szó, amely fotopolimerizálható akrilát mátrixból és mechanikailag reciklált üvegszálak polimer (rGFRP) töltőanyagból áll – ami egy értéknövelt felhasználást jelent az évről évre egyre nagyobb mennyiségben létrejövő, hagyományos technikákkal nem, vagy nehezen feldolgozható üvegszálak műanyag hulladékok számára. (Gondoljunk itt a szélturbinák lapátjaira). Tekintettel arra, hogy az ilyen hulladékok különböző gyártóktól származhatnak, és szerkezetileg is heterogének, ezért a reológia optimalizálása egyedi méréseket tesz szükségessé.

A mérésekhez használt nyomtatóban a meghajtást egy léptetőmotor és egy csiga biztosította, és innen áramlott az anyag a nyomtatófejbe. Az anyag pszeudoplasztikus viselkedéssel írható le, a viszkozitás az áramlási konzisztencia (k) és a reológiai folyási index (n) függvénye:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

ahol η a viszkozitás, $\dot{\gamma}$ a nyírósebesség. Tekintettel arra, hogy a nyomás folyamatosan változik, a k és az η érték is változik. A vizsgálat elején számos modell-számítást végeztek newtoni és pszeudoplasztikus viselkedést, valamint különböző (kúpos vagy hengeres, fém vagy műanyag) injektorfejeket, és különböző rétegvastagságokat feltételezve. A számításokból az derült ki, hogy a pszeudoplasztikus tinták kedvezőbbek, kevésbé érzékenyek a feldolgozási feltételekre. A számításokat kísérletekkel ellenőrizték és a tinta reológiai viselkedését egy a **BYK** cég által gyártott megfolyás-gátló (sagging resistance) adalékkal javították (amelyet különböző mennyiségben adtak hozzá a tintához), mert az eredmény nemcsak a tinta reológiájától függ, hanem attól is, hogy az extrudált zsinór mennyire tartja meg az alakját az extrúzió után, amíg a térhálósítás nem rögzíti véglegesen az alakot. Kétféle mintasorozatot hasonlítottak össze. Az egyik esetben az

rGFRP töltőanyag mennyiségét változtatták (50, 55 és 60 m/m%), a másik esetben a töltőanyag-tartalom állandó maradt (55%), viszont változtatták a BYK adalék mennyiségét (3, 6 és 9 m/m%). A folyási viselkedést vizsgálták úgy is, hogy előtte a tintát nyíróhatásnak tették ki (ez csökkenti a viszkozitást), meg úgy is, hogy az injektálás előtt valamennyi ideig állni hagyták az injektorban. A BYK adalékot nem tartalmazó minták esetében nagyobb volt az előzetes nyírás viszkozitás-csökkentő hatása. A viszkozitás nőtt a töltőanyag-tartalommal, de nem nagyon függött az adalék mennyiségétől. Azt is megfigyelték, hogy az rGFRP töltőanyagot és friss üvegszálat tartalmazó rendszerek viszkozitása azonos töltőanyag-tartalom esetében hasonló, de nyilvánvaló, hogy környezetvédelmi szempontból a reciklátum töltőanyag kedvezőbb.

Az anyagok alaktartó képességét 1 Hz-es dinamikus oszcillációs vizsgálatokkal állapították meg úgy, hogy a deformáció mértékét változtatták. Ha a tárolási modulus (G') nagyobb a veszteségi modulusnál (G'') az anyag inkább rugalmasnak tekinthető, fordított esetben folyadéknak. Az 50% töltőanyagot tartalmazó, de BYK adalék nélküli minta kivételével mindegyik minta kis deformációnál rugalmasnak, nagy deformációnál viszkózusnak bizonyult, vagyis extrudálható, utána viszont alaktartó. Ez az 55 és 60% töltőanyagot tartalmazó rendszerekre vonatkozik, amelyekben az agglomeráció, és az üvegszálak szilanolcsoportjai valamint az akrilátgyanták észtercsoportjai közti hidrogénhid kötések biztosítják a „tartást”, amit a BYK adalék amidcsoportjai tovább növelnek. Azt is megvizsgálták, hogy milyen gyorsan áll vissza a szilárd testekre jellemző modulus az extrúzió után, mert ha ez túl sokáig tart, az extrudált zsinór „szétfolyik”. Azt figyelték meg, hogy a BYK adalékot nem tartalmazó tinták esetében 50% töltőanyag-tartalomnál a helyreállási idő kb. 1000 sec, míg 60%-nál már csak 10 sec, a BYK adalék jelenlétében pedig még tovább csökkent, tehát az adalék jelentős mértékben javítja a feldolgozhatóságot. Ez a jellemvonás azt is segíti, hogy az extrúzió leállása után a tinta ne folyjon ki az injektorból (pl. amíg a nyomtatófej új pozícióban kerül). Ezt a feldolgozási próbák során azzal is bizonyították, hogy egy három tagból álló „láncot” nyomtattak, amelynek szeméi képesek voltak elmozdulni egymáshoz képest, tehát nem tapadtak össze a kiömlő anyag miatt. A nyomtatott termékek szilárdsági jellemzőit egy PETG-ből (glikollal módosított polietilén tereftalát) készült ömledék-nyomtatott (FDM) tárgy tulajdonságaival hasonlították össze. A 55% rGFRP-vel töltött, 9% BYK adalékot tartalmazó „tintából” nyomtatott és fotopolimerizációval rögzített minták esetében nagyobb merevséget, de kisebb szilárdságot tapasztalatak, mint a PETG esetében, és ridegebb is volt (ami nem csoda a nagy töltőanyag-tartalom miatt). Ha viszont a rGFRP töltőanyagot vagy azonos mennyiségű friss üvegszálat tartalmazó rendszereket hasonlítottak össze, lényegében azonos eredményeket kaptak, azaz sikerült bebizonyítani, hogy ilyen alkalmazásokban a reciklátum egyenértékű a friss üvegszállal – ami környezetvédelmi szempontból nagy előny.

Kerámia tárgyak előállítás közvetlen tintanyomtatással

A tintanyomtatásról nem a kerámiák jutnak eszünkbe, de a két utolsóként említett alkalmazás (a vezetőképes tinták nyomtatása és a reciklált erősített kompozitokat tartalmazó tinták nyomtatása) már természetes átmenetet mutat ebben az irányban. Az úgynevezett kerámiafröccsöntési technológiában finom kerámiaport (többnyire alumínium, szilícium, cirkónium oxid, különböző karbidok és nitridek) kompaundálnak viasszal vagy hőre lágyuló műanyaggal, ezt a nyers masszát (feedstock) fröccsöntik vagy préselik (ez a nyerstermék vagy green body), majd egy első lépésben kiégetik (esetleg kioldják) a szerves komponenseket (ez az „előégetett” termék vagy brown body), végül az így kapott terméket olyan magas hőmérsékletre hevítik, ahol az alakos kerámiatest szinterződik (késztermék). Természetesen a nyersterméket olyan nyomással kell

előállítani (illetve a szerves komponenseket úgy kell megválasztani) hogy az előégetett (vagy oldószer hatásának kitett) termék megtartsa az alakját. A végső szinterezés során még jelentős térfogatcsökkenésre kerül sor, amelynek során az alak is bizonyos mértékben változhat. A tintanyomtatásnál használt „tinta” a nyersmassza analógja, amelyet azonban többnyire szobahőmérsékleten nyomtatnak, ezért nem hőre lágyuló kompaund, mint a kerámiafröccsöntés esetében, hanem inkább egy reológiai módosítókat tartalmazó vizes szuszpenzió (zagy). Ezzel a módszerrel olyan bonyolult alakú termékek is előállíthatók, amelyek egyik korábbi kerámiafeldolgozási módszerrel sem. A korábbi tintanyomtatáshoz képest a kerámianyomtatás esetében nagyobb a szilárd anyag tartalom és robusztusabb nyomtatószerkezetet kell alkalmazni és általában lassabb a nyomtatás sebessége is (5–50 mm/s). A nyomtatófej nyílásának átmérője is nagyobb, tipikusan 0,4–0,8 mm. A kerámiarészecskék kis átmérője (10–50 µm, általában 1 és 100 µm közötti) sík felületű tárgyak előállítását teszi lehetővé, a kerámiatartalom általában 50% fölötti. A részecske-átmérő legfeljebb tizede lehet a legfinomabb nyomtatott szerkezeti részlet méreténél. A szuszpenzióknak homogénnek és buborékmentesnek kell lennie a hibamentes gyártáshoz. A létrehozott szuszpenzió többnyire folyáshatárt mutat és viszkozitása csökken a nyírósebesség növelésével (vagyis pszeudoplasztikus). A szuszpenzió a kerámián és a vízen kívül felületaktív anyagokat, diszpergáló szereket és kötőanyagot tartalmaz. Az injektált szuszpenzióknak folyamatosan, állandó átmérővel kell áramlania az injektorból és meg kell szilárdulnia (vagy legalábbis alaktartónak kell lennie) miután érintkezik a szubsztrátummal vagy az előző nyomtatott réteggel – és természetesen nem szabad eltömnie a nyomtatófejet. A leghomogénebb eloszlást a száraz vagy nedves golyósmalomban történő őrlés biztosítja. A szuszpenzió reológiai viselkedését az alábbi, ún. Herschel-Bulkley egyenlettel lehet leírni:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$$

ahol τ a nyírófeszültség τ_y a folyási feszültség, K egy állandó, $\dot{\gamma}$ a nyírási sebesség, n pedig egy exponens, amely a viszkozitás változását írja le. Kötőanyagként többnyire polimereket (polietilén, polvinil-acetátot, polisztirolt) alkalmaznak, de ehhez különböző viaszokat, detergenset adnak. A rosszul megválasztott adalékok azonban könnyen repedéseket és egyéb hibákat okozhatnak. A nyerstermékből (green body) kiégetéssel vagy részleges kioldással el kell távolítani a kötőanyagot, hogy a szerkezet még megmaradjon. A tipikus kiégetési hőmérséklet 200–600 °C, az utána következő szinterezési hőmérséklet (a használt kerámiától függően) 1200–2000 °C – a szinterezés során 10–20% térfogati zsugorodás lép fel. Néhány tipikus alkalmazást sorol fel a 2. táblázat.

2. táblázat.

A szuszpenzióból kiinduló kerámianyomtatás néhány példája.

Anyag	Alkalmazás
Cirkóniumoxiddal erősített alumíniumoxid	Csont és szövetépítés
Titánoxid	Csont és szövetépítés
Cirkóniumoxid	Biomérnöki és orvosi tevékenység
Ittrium-alumínium gránát (YAG)	Optika
Szilíciumkarbid	Villamos és szigetelési alkalmazás
Samott és Al-Si-Zr oxid	Szennyvízkezelés
Alumíniumoxid	Hőálló alkalmazás

A fenti példák is mutatják, hogy a 3D nyomtatás újabb formái, mint amilyen a közvetlen tintanyomtatás, milyen sokféle anyag típusra és alkalmazásra terjeszthetők ki.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Li, X., Zhang P., Li Q., Wang H., Yang C.: Direct-ink-write printing of hydrogels using dilute inks – *iScience*, 2021. április, 24.k., 102319

Yirmibesoglu O. D., Simonsen L. E., Manson R., Davidson J., Healy K., Menguc Y., Wallin T.: Multi-material direct ink writing of photocurable elastomeric foams – *Communications Materials*, 2021, 2.k., 28

Saidina D. S., Eawwiboonthanakit N., Mariatti M., Fontana S., Hérold C.: Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics – *Journal of Electronic Materials*, 2019. április, 42.k., p. 3428–3450

Mantelli A., Romani A., Suriano R., Levi M., Turri S.: Direct Ink Writing of Recycled Composites with Complex Shapes: Process Parameters and Ink Optimization – *Advanced Engineering Materials*, 2021, 2100116

Shahzad A., Lazoglu I.: Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges – *Composites B*, 2021, 225.k., 109249