

Основы селективного лазерного спекания метал-полимерных композиций с нановключениями: парадигма создания MEMS

И. В. Шишковский

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, ул. Ново-Садовая 221, 443011 Самара, Россия,
E-mail: shiv@fan.smr.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований и методология послойного синтеза интеллектуальных трехмерных пористых изделий - Микро-Электро-Механических Систем (MEMS) путем селективного лазерного спекания метал – полимерных порошковых композиций с нановключениями (никель, медь, их оксиды). Выявлены оптимальные условия лазерного синтеза в зависимости от параметров лазерного воздействия (мощность, скорость сканирования, коэффициент перекрытия, диаметр пятна, длина волны лазера), состава порошковой композиции, способа ее приготовления и дисперсности нановключений. СЭМ с элементарным анализом свидетельствует о стабильности нановключений после жидкофазного лазерного спекания полимера. Обсуждаются перспективы использования технологии селективного лазерного спекания для создания функциональных и функционально-градиентных MEMS изделий: фильтрующих элементов с нанокатализаторами, систем доставки лекарств, тканево-клеточных каркасов, детекторов магнитного поля и т.п.

Ключевые слова:

Selective laser sintering (SLS) process was used to obtain nanostructured porous 3D objects consisting of Ni or/and Cu nanoclusters enveloped with a polycarbonate (PC) matrix for MEMS applications. Optimal regimes of laser treatment (laser power, scan velocity, laser beam diameter and wavelength) and powder mixture content as monolayer as layerwise 3D part manufacturing in above mention nano compositions were determined. The scanning electronic microscopy (SEM) equipped EDX and qualitative XRD analysis showed that the nanoparticles size remained unaffected after the liquid-phase sintering. It was shown a principle possibility of functional graded 3D parts fabrication via the interleaving of the metal - polymer powdered compositions with Ni and/or Cu additives, which ensures the nano particle sizes conservation and opens way by deliberate NEMS device synthesis. Perspectives of SLS process for functional and gradient MEMS fabrication are discussed such as filter elements with catalyst additives, drug delivery systems, tissue-engineering scaffolds and magnet field detectors.

Keywords: nickel/copper nanoparticles, laser-assisted nanofabrication, functionally gradient materials, NEMS.

1. Введение

Начало 21 века ознаменовалось развитием нового технологического направления по проектированию и синтезу интеллектуальных микроустройств (англ. термин Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) devices) – сенсоров, имплантатов, фильтров, пьезодетекторов, пьезонасосов и т.д. [1]. Важно уметь не только точно моделировать структурную геометрию MEMS, но и его основные конститутивные особенности, и поведенческие модели. По введенной классификации для MEMS-Nano-EMS как мезоуровню разработки и моделирования, можно назвать следующие перспективные направления их использования [2]:

— В автомобильной промышленности это сенсоры для срабатывания подушки безопасности, позиционирование систем регистрации, датчики управления, боковые ограничители применяются для автоматизации измерений модуля юнга, остаточных напряжений, эффектов демпфирования, диагностики двигателей внутреннего сгорания.

— Медицинский рынок является другим большим сегментом, где используются биосовместимые mems-nems в одноразовых сенсорах кровяного давления, имплантатах, устройствах для хирургического наблюдения за ходом операции, микро- катетеры и устройства для инвазивной диагностики, системы

микродиспергации, устройствах контроля над загрязнением и/или управления потоками воздуха, воды, крови и т.п.

Стабильные наночастицы представляют собой интересный класс неорганических материалов, которые при использовании в MEMS способны сделать революцию в нанокатализе, перспективны в качестве проводящего и магнитного материала, медицине, водородной энергетике [3-4]. С уменьшением размеров частиц от микро к нано растет удельная площадь поверхности, а следовательно, и химическая активность наночастиц.

Известно, что спекание есть термически активируемый процесс, который обязательно должен сопровождаться коагуляцией наночастиц в более крупные микронные конгломераты. Поэтому спекание в смеси с полимером представляется более оптимальным т.к. температуры для спекания полимеров заведомо ниже температур, при которых наночастицы металлов (Ni, Ti, Al, Cu, Fe) начнут активно объединяться. Это утверждение верно даже с учетом того, что у наночастиц температура плавления (температура спекания) ниже чем у более крупных образований того же материала. Есть предположения [5], что концы макромолекул полимера за счет сродства с нано никелем могут образовывать связи, что делает такой полимер еще более привлекательным для каталитических приложений. Обволакивание наночастиц никеля слоем полимера может изменить гидрофобность пористой структуры фильтра, обеспечить его коллоидную стабильность. Стабилизировать наночастицы в полимерной матрице представляется также интересным, потому что это позволяет определенным образом заранее распределить наночастицы по структуре пор полимера, защитить их от нежелательного окисления и даже пытаться выстраивать функциональные и градиентные структуры таким путем.

Селективное лазерное спекание (СЛС) как инструмент для создания функционально-градиентных структур с нановключениями в виде частиц никеля и/или меди, представляется вполне закономерным шагом в этом направлении. Фактически так можно реализовать парадигму снизу-вверх (down-top) по синтезу интеллектуальных нанообъектов (NEMS devices). Ранее нами была показана возможность лазерного спекания функционально-градиентных фильтров из метал-полимерных порошковых композиций [1]. Была обсуждена возможность управления каталитической активностью никель содержащих соединений за счет лазерного воздействия.

В настоящей работе обсуждается возможность послойного спекания пористых MEMS (напр., фильтрующих элементов) из порошка поликарбоната с добавкой наночастиц никеля и/или меди, и определение оптимальных режимов такого спекания. Представлены результаты исследования полученных наноструктур методами СЭМ с элементным анализом, рентгеноструктурного и масс-спектрометрического анализа спеченных образцов.

Материалы и оборудование

Наночастицы никеля и меди (рис. 1) были получены в лабораторных условиях ИСМПМ РАН левитационно-струйным методом [6]. Этот метод является развитием аэрозольно-конденсационной методики и позволяет получать порошки высокой чистоты, контролировать форму и размер наночастиц на выходе из установки. Дисперсность наночастиц Ni, нм: 1 — 27,8, 2 — 32,2, 3 — 119, 4. — 184 нм. Измеренное содержание никеля и удельная поверхность: 1 — 86,6%, 25,1; 2 — 11,2%, 26,9; 3 — 94,2%, 5,73; 4 — 98,3%, 3,68 вес. % Ni (bal. NiO) и м²/г, соответственно. Размер частиц Cu: 1 — 76 – 100; 2 — 90 – 120 нм. Измеренное содержание меди и удельная поверхность: 1 — 96,8/3,4; 2 — 98,2/2,7 вес. % Cu (bal., CuO)/м²/г.

В качестве связующего был использован термостабилизированный поликарбонат (ПК) марки ЛЭТ-7,0 (размер фракции 20 – 40 мкм). Следующие метал-полимерные композиции (МПК) были приготовлены в смеси Ni + ПК: 1:1 и 1:2, а для смеси Cu + ПК = 1:9, 1:4, 3:7. Для меди подобные смеси были приготовлены и с микро (~ 50 мкм) меди для сравнения результатов спекания.

Непрерывный YAG:Nd³⁺ лазер был использован для СЛС. Мощность лазерного излучения (ЛИ) — *P* варьировалась в пределах от 4 до 10 Вт. Расфокусированный лазерный луч (уход от фокуса ~ 25 мм) сканировал по поверхности порошковой смеси меандр, спекание осуществлялось в защитной среде аргона и /или на воздухе.

Микроструктура спеченной поверхности полимера с внедренными наночастицами Ni и/или Cu изучалась на СЭМ (LEO 1450, Carl Zeiss, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа — INCA ENERGY 300, Oxford Instruments) и методом PCA (ДРОН-3, Cu-K α излучение). Электрофизические измерения проводились на частоте 1 МГц при постоянном смещении 40 В, в

термостате при изменении температуры в пределах 300-400 К, с помощью цифрового LRC прибора E7-12.

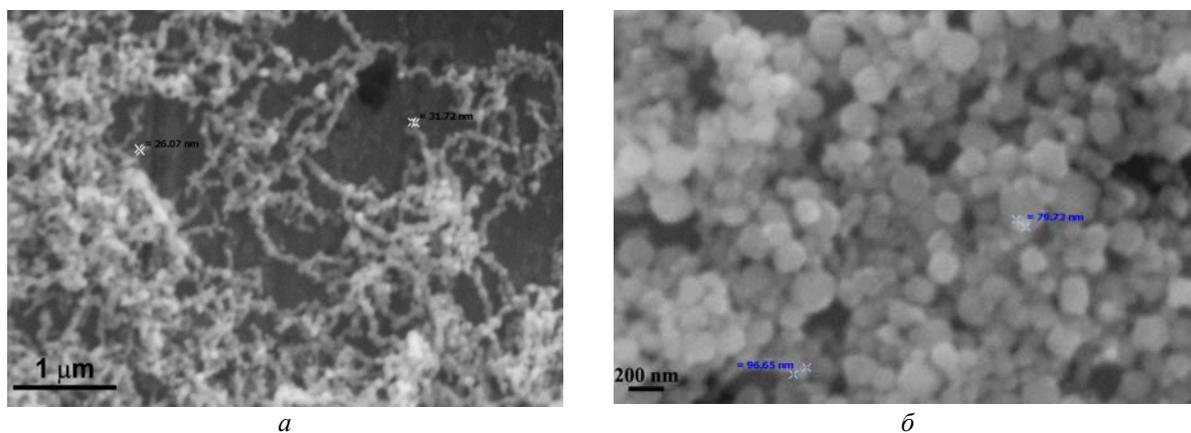


Рис. 1. СЭМ исходных наночастиц: а – никель (средний размер частиц 26 – 32 нм); б – Cu (средний размер частиц 70 – 96 нм).

Результаты и их обсуждение

Сначала, порошковые смеси спекались в свободно насыпанном объеме по высоте заведомо большем, чем толщина отдельно спеченного слоя. При лазерном синтезе 3D фильтров или мембран полимерная матрица играет роль связующего для металлических частиц Ni и/или Cu, гарантируя свободный доступ к их поверхности и течение фильтруемой среды. Поэтому принципиальным вопросом исследования было выяснение оптимальных режимов СЛС, при которых достигается максимальная прочность изделия без существенной рекристаллизации и коагуляции наночастиц Ni и Cu. В работе [5] отмечалось, что гидрофобность ПК дополнительно способствует улучшению фильтрационных характеристик.

На рис. 2 показаны экспериментальные результаты СЛС в отдельном монослое для МПК ПК + Cu. Сравнение рис. 2а и б показывает, что включение наночастиц меди требует меньшего энергозатрата от лазерного источника, чем при использовании включений микронного размера. Было показано, что монослои ПК + nano Cu имеют большую гибкость и прочность, чем с микровключениями. Найденные режимы СЛС монослоев были использованы далее для синтеза объемных изделий (см. рис. 5).

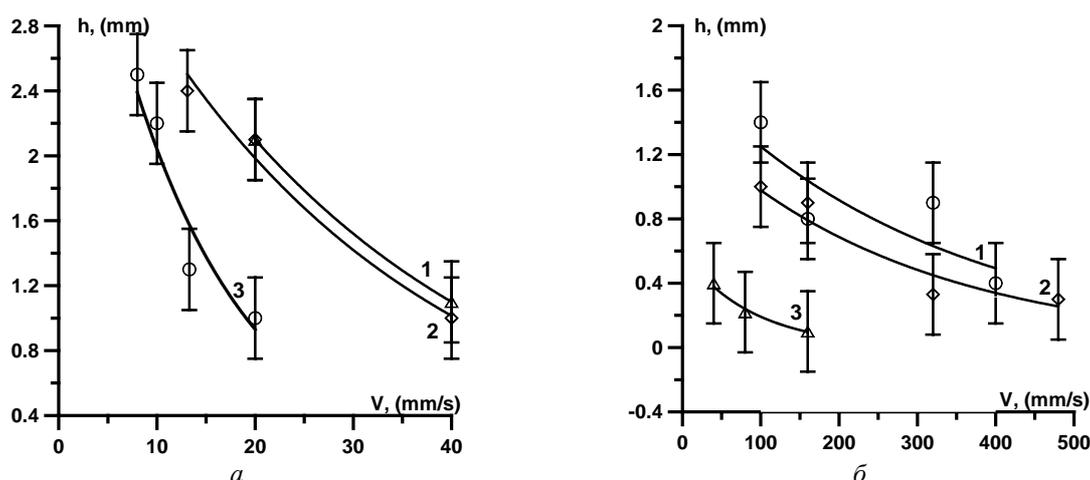


Рис. 2. Зависимость глубины спекания h от скорости сканирования V ЛИ с МПК Cu + ПК = 3:7: 1 – $P = 11$ Вт, 2 – $P = 8,6$ Вт, 3 – $P = 6,2$ Вт. Размеры частиц меди: а – 50 мкм; б – 70 нм.

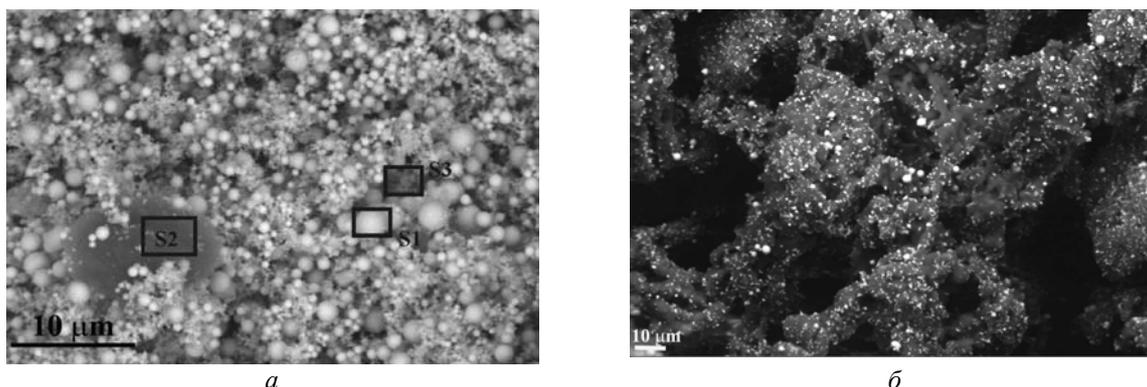


Рис. 3. СЭМ спеченных поверхностей для смесей: а) Ni–ПК (1 : 1), $P = 6$ Вт, $v = 17.4$ см/с; б) Cu–ПК (1 : 9), $P = 6.2$ Вт, $v = 40$ см/с.

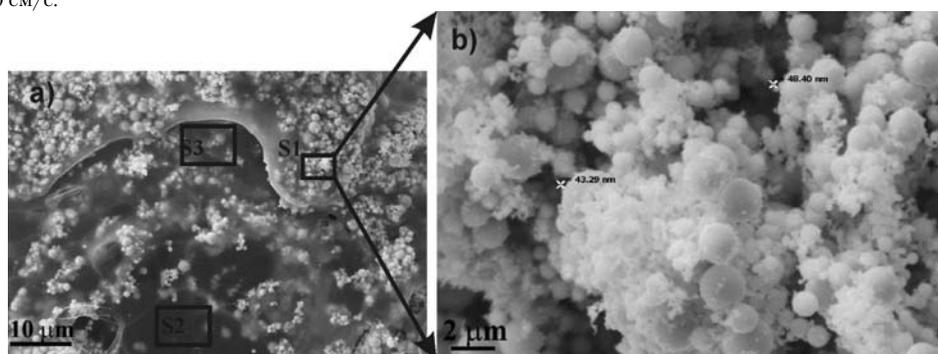


Рис. 4. СЭМ поверхности Ni–ПК (1 : 2) смеси после СЛС при больших увеличениях: $P = 6$ Вт, $v = 17,4$ см/с.

Рис. 3, 4 показывают внутреннюю микроструктуру материала после жидкофазного лазерного спекания в смесях ПК–Ni и ПК–Cu. Область S2 на рис. 3а, 4а соответствует чистому ПК, а области S1 и S3 включениям nano Ni в полимерную матрицу (см. также данные табл. 1, 2). Наноструктура частиц меди (рис. 3б) также ясно видна на фоне более темной полимерной основы. Оценки показывают, что средний размер частиц включений $\sim 43 - 48$ нм (рис. 4б), что несколько больше их исходных размеров (27 – 32 нм).

Таким образом СЭМ подтверждает, что при СЛС имеет место обволакивание наночастиц металла полимером рис. 4а (области S2 и S3). ПК как бы “растворяет” в себе частицы Ni и/или Cu, которые, возможно взаимодействуют выделяемым из ПК углеродом (см. табл. 1, 2), либо остаются на его поверхности.

Таблица 1

EDX анализ S1–S3 по рис. 3а

Элемент	ат. %		
	S1	S2	S3
C K	55,78	97,36	55,15
O K	–	–	6,50
Ni K	44,22	2,64	38,35

Таблица 2

EDX анализ S1–S3 по рис. 4а

Элемент	ат. %		
	S1	S2	S3
C K	71,89	80,66	83,82
O K	3,42	19,18	4,24
Ni K	24,69	0,16	11,95

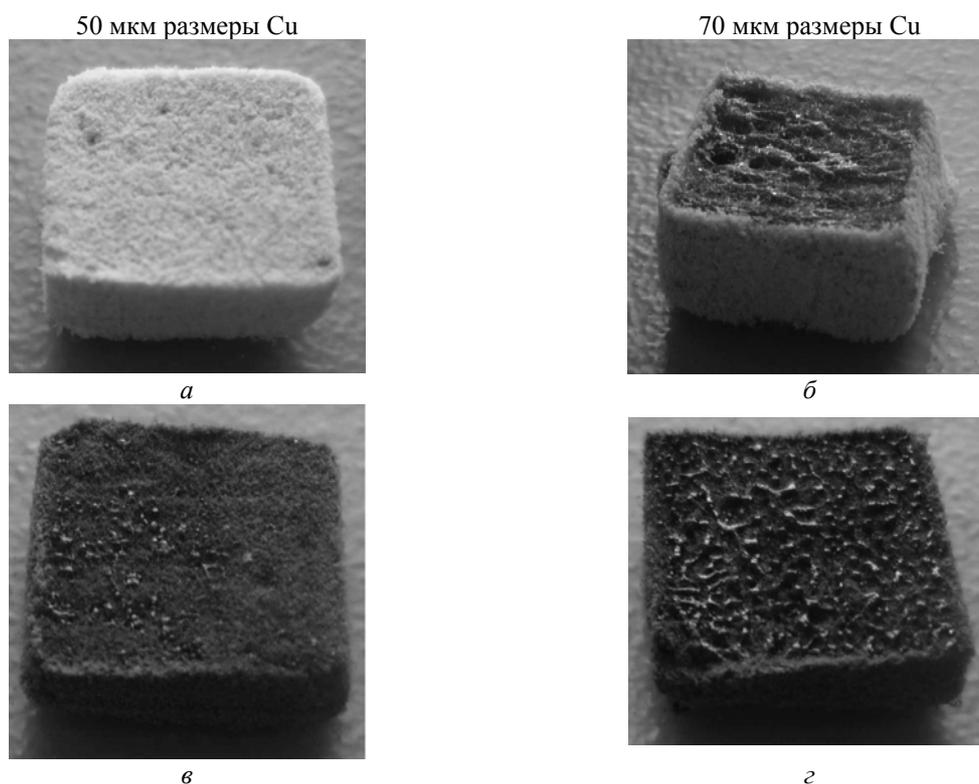


Рис. 5. СЛС 3D изделий: а, б – Cu-ПК = 1:9; в, з – Cu-ПК = 1:4. Режимы ЛИ: а – $P = 6,2$ Вт, $V = 13,3$ мм/с; б – $P = 8,7$ Вт, $V = 40$ мм/с; в – $P = 8,7$ Вт, $V = 80$ мм/с, з – $P = 8,7$ Вт, $V = 160$ мм/с.

Рис. 5 показывает результаты объемного СЛС в смеси ПК + медь. Как видно, при использовании нанодобавок меди (рис. 5в, з) получают более прочные образцы без потери формы изделия, нежели чем в смесях с микронными добавками. Тем не менее, в обоих случаях имела место нежелательная коагуляция частиц меди на поверхности, которая более значительна для режимов с большим лазерным энерговыделением.

РСА после СЛС в системе ПК + Ni (рис. 6, кривые 1, 2) позволяет выявить пики интенсивности (111, 200, 220) типичные для кристаллического Ni с гранецетрированной $Fm\bar{3}m$ решеткой. Некоторые пики (100, 112) соответствуют метастабильному Ni_2O_3 оксиду. Не было выявлено пиков другого оксида никеля-NiO, карбидов и нитридов никеля. Изменение параметров ЛИ и состава порошковой композиции не влияет на вид дифракционных максимумов (рис. 6, кривые 1, 2). Инкапсулированный в ПК никель таким образом предохраняет его от нежелательного окисления, цементации и нитридации.

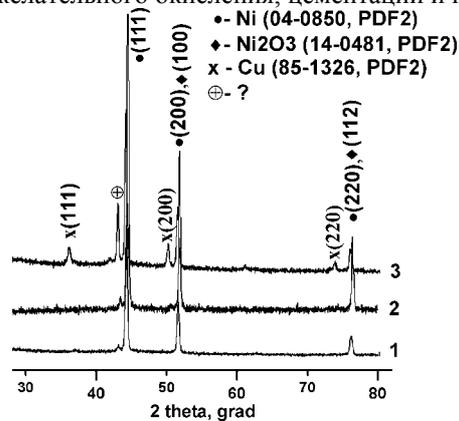


Рис. 6. РСА спеченных смесей Ni+ПК 1 : 1 (1) и 1 : 2 (2): $P = 6$ Вт, $v = 17,4$ см/с. Кривая 3 – ПК с nano Cu и Ni (режим ЛИ см на рис. 10).

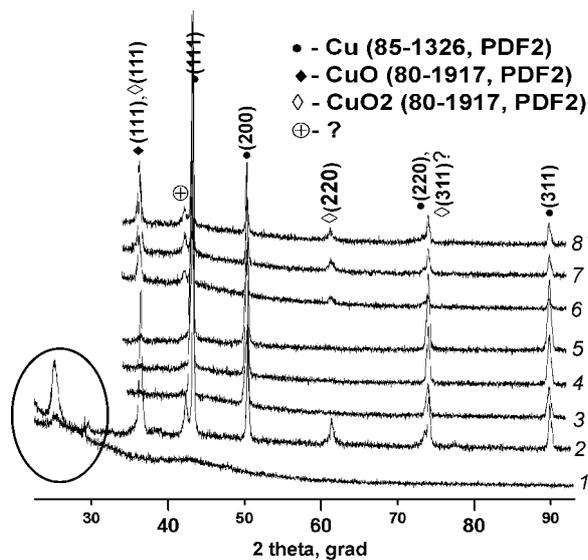


Рис. 7. РСА спеченных смесей ПК + Cu: 1 – чистый ПК без ЛИ; 2 – ПК + нано Cu = 7:3 без ЛИ; 3 – 5 – ПК + микро Cu; 6 – 8 – ПК + нано Cu. 3 – $P = 6,2$ Вт, $v = 13,3$ см/с, РС + Cu = 9:1; 4 – 11/20/1:4; 5 – 6,2/20/3:7; 6 – 11/20/1:4; 7 – 8,7/160/1:4; 8 – 6,2/80/3:7, соответственно.

Рис. 7 (кривые 1 – 8) представляет результаты РСА в смеси ПК + Cu. Две кривые 1 и 2 рис. 7 показывают состав смеси до ЛВ. Чистый ПК и исходная смесь ПК+нано Cu имеют два ясных пика $2\Theta \sim 25$ и 29 градусов, которые мы связываем с кристаллическостью полимера (отмечено овалом на рис. 7). После СЛС эти пики исчезают. Обе серии — микро медь + ПК (рис. 7, кривые 3 – 5) и нано медь + ПК (рис. 7, кривые 6 – 8) имеют схожие пики Cu и CuO кубической и моноклинной фазы, соответственно.

Однако в случае ПК+нано Cu имеет место оксид CuO_2 – это пики (220, 311?), который отсутствует в смесях с микронными добавками меди. Следует отметить также наличие неразрешенного нами пика (отмечен как “ \oplus ”), который остается и после ЛВ. Возможно, его наличие обусловлено аморфной фазой нано меди.

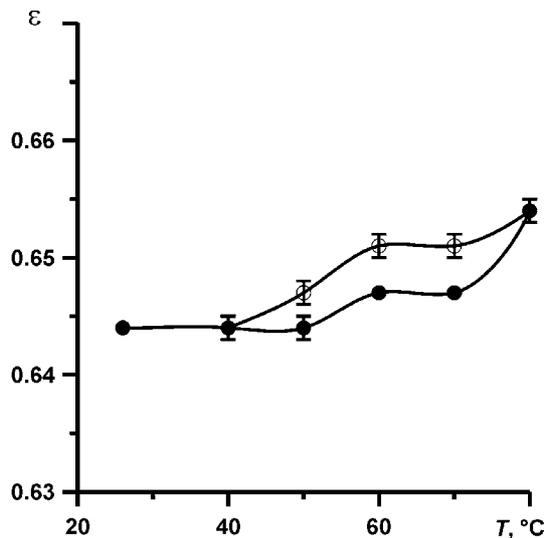


Рис. 8. Температурная зависимость реально части диэлектрической проницаемости. Смесь ПК+ нано Cu = 1:9: Темные точки – стадия нагрева; белые точки – стадия охлаждения. Режим ЛВ – $P = 6,2$ Вт, $V = 40$ мм/с.

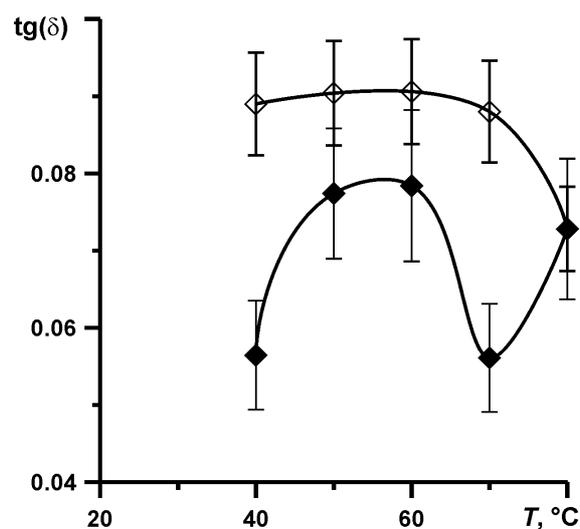


Рис. 9 Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь. Смесь ПК+ нано Cu = 1:9: Темные точки – стадия нагрева; белые точки – стадия охлаждения. Режим ЛВ – $P = 6.2$ Вт, $V = 40$ мм/с.

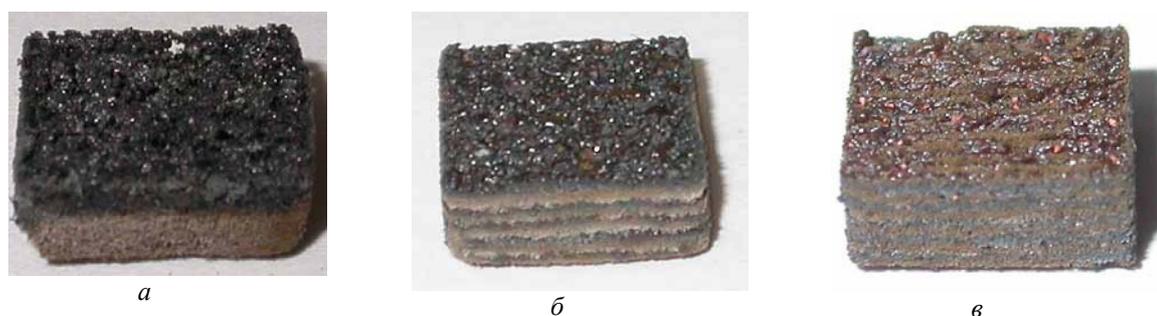


Рис. 10. Внешний вид 3D функционально-градиентных образцов (площадь поверхности – 10×10 мм, высота 4 мм): а – Ni + ПК = 1:2 – 5 слоев сверху, внизу Cu + ПК = 1:4 – 5 слоев; б – Ni + ПК = 1:2 – по 3 слоя, потом Cu + ПК = 1:9 – 3 слоя и так далее; в – Cu + ПК = 1:4, затем Ni + ПК = 1:2 – чередование через слой.

Температурная зависимость электрофизических свойств 3D образцов, синтезированных методом СЛС в смеси ПК + нано Cu показан на рис. 8, 9. Видно, что эта зависимость имеет характерный гистерезисный вид. На стадии нагрева диэлектрическая проницаемость растет (рис. 8), а на стадии охлаждения она созрывает в течение некоторого времени и далее падает до исходного уровня. Тангенс угла диэлектрических потерь ведет себя более специфично (рис. 9). В обоих случаях на стадии нагрева (рис. 8, 9) значения измеряемых величин ниже, чем на стадии охлаждения. В статье [7] такое поведение нано медь содержащего полимерного композита связывалось с термической стимуляцией по перераспределению зарядов на границе полимер – наномедь и образование метастабилей.

Ранее в [8] было показано, что гиганское магнитосопротивление в чередующихся слоях никеля и кобальта, прямо зависит от их содержания. Величина магнитосопротивления также определяется соотношением и толщиной ферромагнитных и немагнитных слоев и растет с ростом числа слоев. Процесс СЛС позволяет создавать чередующиеся слои ферромагнитных (Ni, Fe) и не магнитных (Cu, PC) слоев естественным образом. На стадии компьютерного моделирования, будущие магнитные свойства могут быть численно рассчитаны, и оптимизированы, т.е. созданы интеллектуальные NEMS устройства. Нами также была показана возможность использования при СЛС с нановключениями полиамида. Другой интересной возможностью управления свойствами 3D изделий является СЛС во внешнем магнитном поле. Это позволяет упорядочить микроструктуру изделия и является дополнительной степенью свободы по управлению магнитными свойствами будущих MEMS.

Заключение

Был реализован лазерный синтез объемных изделий методом СЛС метал-полимерных порошковых композиций. Инкапсулированные наночастицы меди и/или никеля однородно распределились по объему поликарбонатной матрицы. СЭМ и РСА подтвердили образование покрытых полимером частиц Ni и Cu. Впервые было показано, что при лазерном нагреве не наблюдается коагуляции наночастиц при СЛС.

Показана принципиальная возможность СЛС функционально-градиентных структур с чередованием метал-полимерных слоев, с нано Ni и/или Cu добавками. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в смеси ПК+ нано Cu была измерена. Выявлен гистерезисный характер этой зависимости, что полезно для MEMS-NEMS приложений. Высокая пористость в сочетании с химической активностью делают привлекательными такие 3D структуры в катализе, системах доставки лекарств, водородной энергетике. Наряду с никелем или медью возможно использование в МПК алюминия, железа, титана или кобальта.

Работы проводились при поддержке РФФИ (проект 10-08-00208-а).

Литература

1. Шишковский И.В. Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009, 424 с.
2. Shishkovsky I.V. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Rapid prototyping Journal, 2001, v. 7, no. 4, p. 207 – 211.
3. Sunny V., Kumar D.S. et al. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Carbon, 2010, v. 48, p. 1643 – ????
4. Erdogan I.Y., Gullu ??? **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Journal of Alloys and Compounds, 2010, v. 492, p. 378 – 383.
5. Boyer C., Whittaker ??? et al. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. NPG Asia Mater., 2010, v. 2, no. 1, p. 23 – ???.
6. Краснов А.П., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Порошковая металлургия, 1994, № 8, с. 93 – ???.
7. Ушаков Н.М., Улзиев А.Н., Кособудский И.В. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Журнал технической физики, 2008, т. 78, № 12, с. 65 – 69.
8. Dulal S.M., Charles E.A. **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ**. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2008, v. 86, no. 5, p. 260 – 266.

