



XXIII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» Обнинск. 17.10.2024

Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Л.В. Ермакова, В.Г. Смыслова, П.В. Карпюк,
О.Ю. Коваль, И.Ю. Комендо, П.С. Соколов

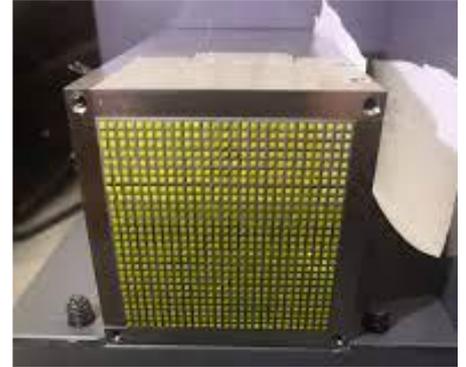
НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Мотивация работы

- Сложные оксиды $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GYAGG:Ce) со структурой граната это перспективный сцинтилляционный и люминесцентный материал с выдающимися свойствами :
 - Высокий световыход,
 - Относительно малое время высвечивания,
 - Высокая плотность, Z_{eff} и средний атомный номер,
 - Высокая радиационная стойкость,
 - высокая термическая и химическая стабильность,
 - хорошие механические свойства и обрабатываемость, *etc.*
- Рост монокристаллов очень сложный и затратный процесс. Для монокристаллов существуют известные ограничения по размерам.



Nanomaterials 2023, 12, 4295.

Разработка технологий, позволяющих сделать производство керамики более рентабельным, крайне востребована.



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

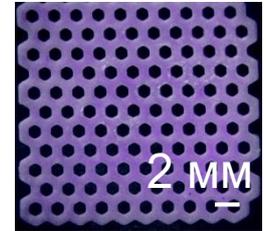
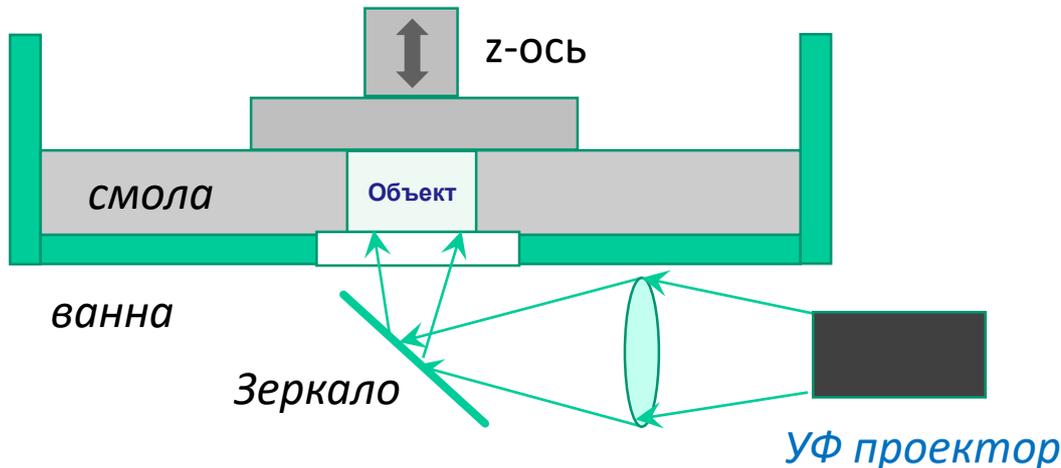
Почему цифровая обработка света (DLP) для керамической 3D печати?

Возможность производства керамики с высокой точностью:

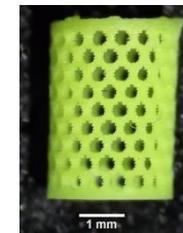
- тонкие керамические решетки
- плоские периодические структуры из композита и т. д.
- Недорогое оборудование и дешевые расходные материалы,
- Хорошее качество поверхности.
- Относительно высокая скорость формования.

Голова построения

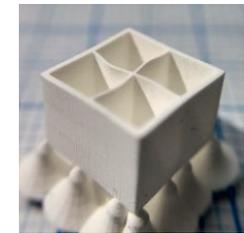
Сборка снизу-вверх



Керамика $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$,
Соколов и др., Неор.мат. 2024



Керамика $\text{GAGG}:\text{Ce}$
Федоров и др., ПТЭ. 2023



Патент RU2711219,
Opt. Mat. 2020



Многокомпонентные оксиды со структурой граната (Gd,Y,Ce,Tb)₃Ga₃Al₂O₁₂: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Материалы и методы

Фотоотверждаемая суспензия (Типичная загрузка 35-41 об.% / 75 - 80 масс. %):

Исходный порошок GYAGG:Ce

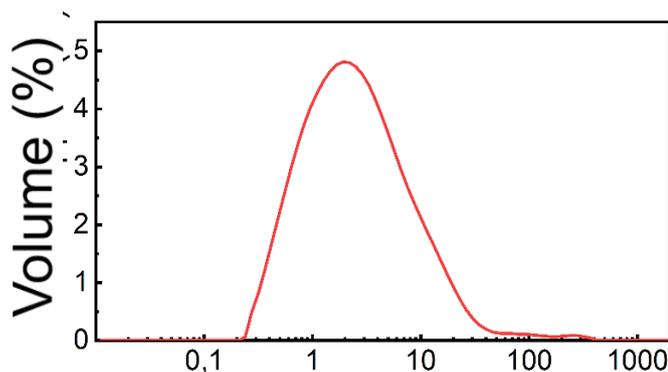
Диспергирующая добавка



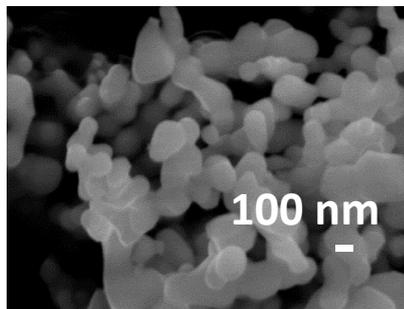
Акрилатный мономер (ы)

УФ фотоинициатор

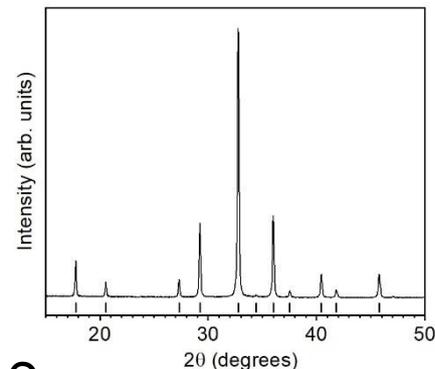
Тонкий GYAGG:Ce был синтезирован соосаждением в нашей лаборатории.



Размер частиц (мкм)



$Gd_{1,194}Y_{1,791}Ce_{0,015}Al_2Ga_3O_{12}$



Photonics 2023, 10, 54.

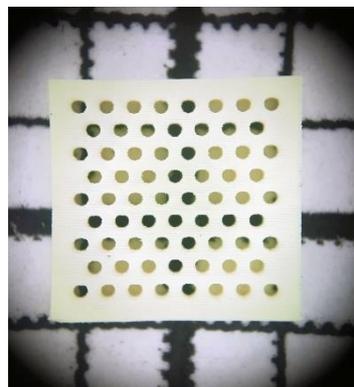


Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Результаты. Тонкая керамика Свободное спекание. Воздух/ O_2

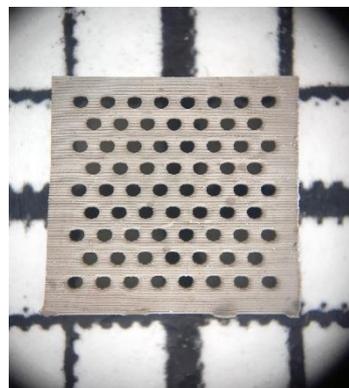


Сырец $4,5 \times 4,5 \times 0,3$ мм



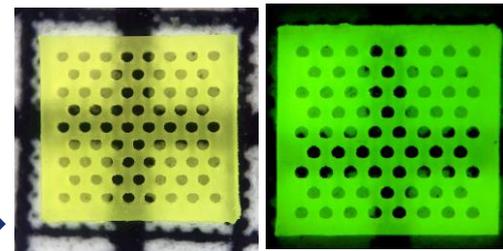
$t, ^\circ\text{C}$

Полупродукт

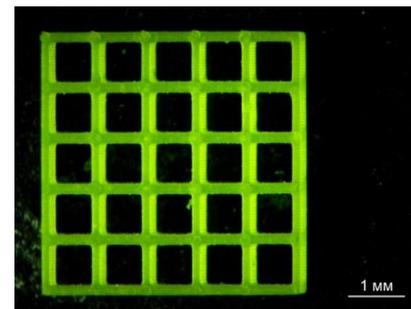


$t, ^\circ\text{C}$

тонкая GYAGG:Ce керамика



Диа. отверстия ~ 200 мкм



Толщина стенки ~ 150 мкм

Ember (Autodesk),
 $W \sim 15$ мВт/см²; $\lambda = 405$ нм

Слой печати 25 мкм
Диа. отверстия ~ 300 мкм

Не опубликованные результаты

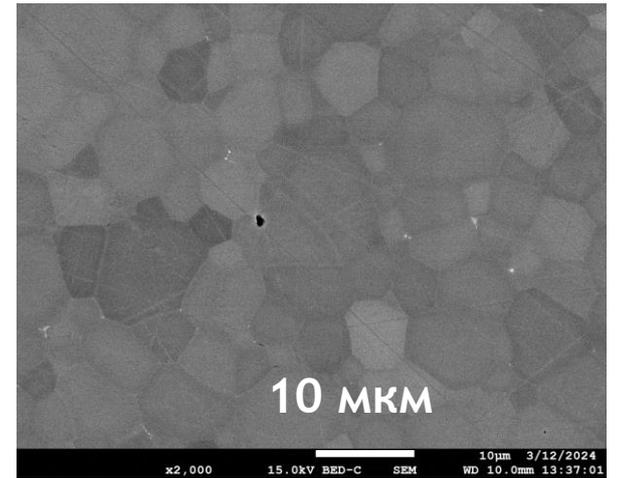
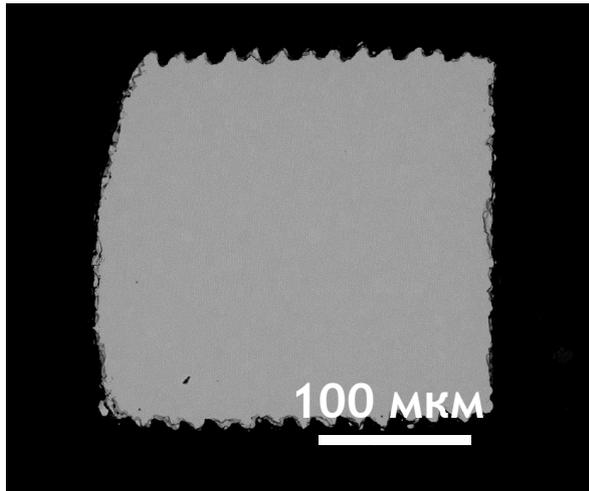
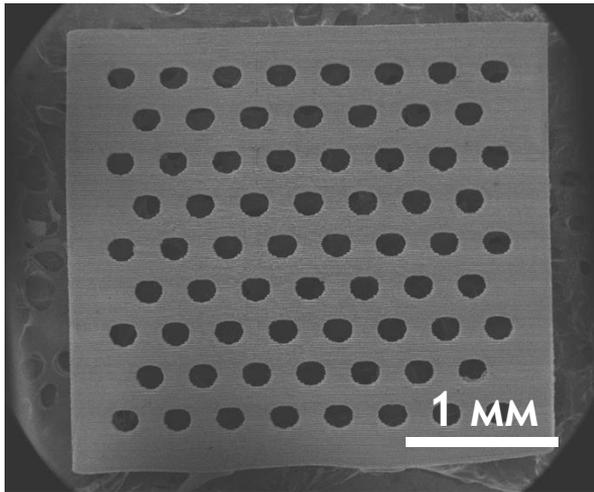
Выжигание
органического
связующего в
инертной
атмосфере



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Результаты. Тонкая керамика. Микроструктура

1720 °С кислородная атмосфера



Изготовлены керамические изделия высокого разрешения.



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$:
получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Результаты. Тонкая керамика. Сцинтилляционные свойства

Световыход под γ , фотон/кэВ		Световыход под α , фотон/кэВ	
Воздух	Кислород	Воздух	
34,1	39,7	22,7	
33,1	38,1	16,4	
35,0	39,7	25,1	
34,3	40,3	24,9	

Относительно высокая воспроизводимость световыхода от
3D печатной керамики GYAGG:Ce.



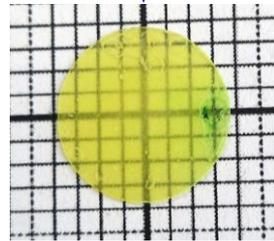
Многокомпонентные оксиды со структурой граната (Gd,Y,Ce,Tb)₃Ga₃Al₂O₁₂: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Результаты. Свойства объемной GYAGG:Ce керамики

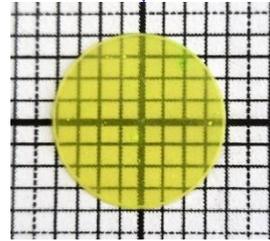


Photon Ultra (Anycubic),
W ~ 2.5 мВт/см²; λ = 405 нм

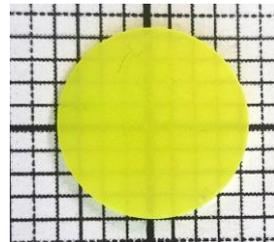
1650°C кислород



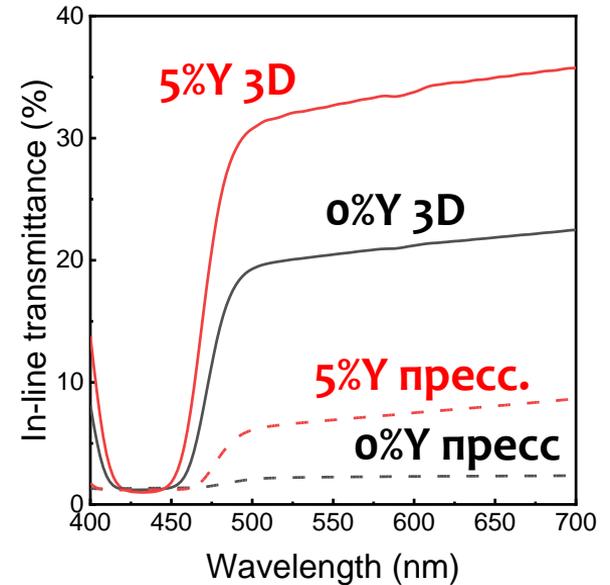
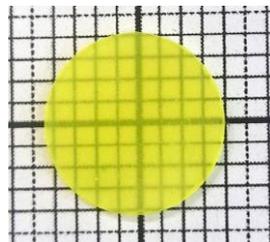
0%Y 3D



5%Y 3D



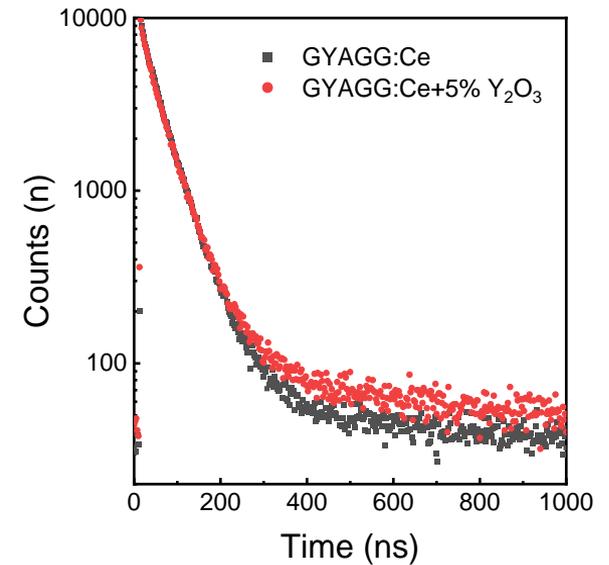
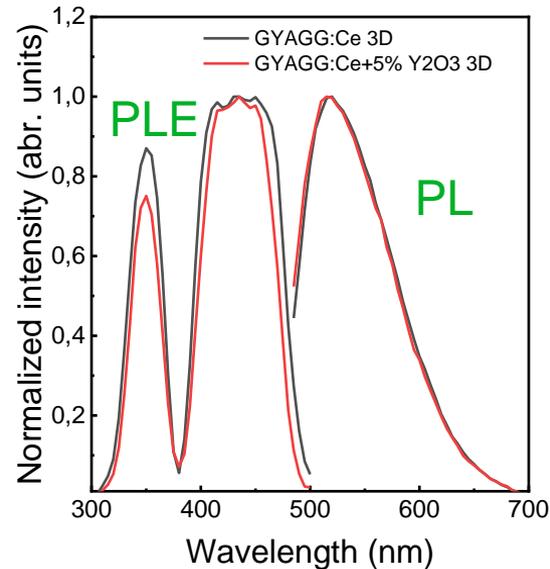
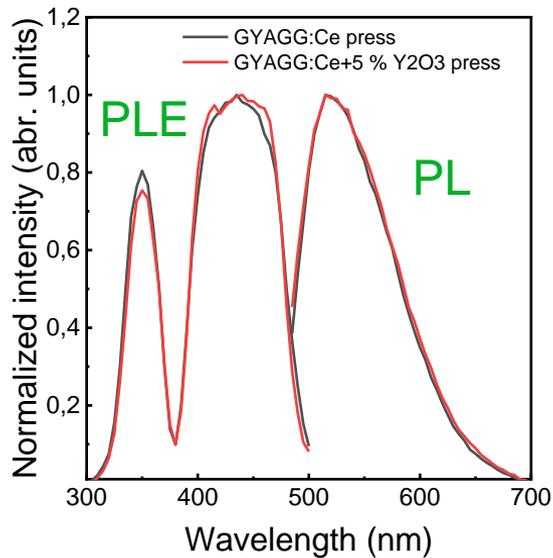
0%Y прессованная +5%Y





Многокомпонентные оксиды со структурой граната (Gd,Y,Ce,Tb)₃Ga₃Al₂O₁₂: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Результаты. Свойства объемной GYAGG:Ce керамики



Люминесцентные свойства 3D печатной керамики GYAGG:Ce
типичны для катиона Ce³⁺ в матрице граната.



Результаты. Свойства объемной GYAGG:Ce керамики

	Состав	$\langle t \rangle$, нс	Световыход, фотон/кэВ
Прессованная	GYAGG:Ce	56,5	32,0
	GYAGG:Ce + 5% Y ₂ O ₃	56,3	32,2
3D печатная	GYAGG:Ce	58,4	38,7
	GYAGG:Ce + 5% Y ₂ O ₃	56,3	35,3

Световыход и среднее эффективное время затухания фотолюминесценции 3D печатной керамики GYAGG:Ce аналогичны показателям прессованной керамики.



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Выводы

1. Разработаны фотоотверждаемые смолы, подходящие для DLP 3D печати с использованием собственного синтезированного оксидного порошка со структурой граната и имеющихся в продаже компонентов.
2. Посредством DLP 3D-печати, простой процедуре выжигания и последующему свободному спеканию при температуре 1650-1720 °С был получен плотный, бездефектный, прозрачный $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ керамический материал.
3. Точность изготовления структурного элемента в керамике достигает 200 мкм.
4. Фотолюминесцентные свойства 3D-печатной керамики слабо зависят от загрузки и состава органического связующего.
5. Прозрачность и микроструктуру многокомпонентных оксидов со структурой граната можно улучшить, используя небольшое количество самоспекающейся добавки Y_2O_3 и спекание в кислородной атмосфере.



Многокомпонентные оксиды со структурой граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: получение прозрачной керамики стереолитографической 3D печатью

Благодарности

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт». Синтез и обработка порошков, а также изготовление керамики выполнено при поддержке РФФ (проект № 22-13-00172), <https://rscf.ru/project/21-73-10251/> в НИЦ «Курчатовский институт». Измерения сцинтилляционных свойств полученных керамических материалов производили в Институте ядерных проблем Белорусского государственного университета.

Спасибо за внимание! Вопросы?...

ККХИ (ИРЕА) НИЦ «КИ»



<https://colab.ws/labs/572>

<http://lldm.nrcki.ru/>

Contact:

С.н.с., к.х.н. Петр С. Соколов
+7-903-283-20-09

sokolov-petr@yandex.ru

sokolov_ps@nrcki.ru