

# 微立体光刻压电陶瓷的形变预测与补偿研究

张园豪, 陈韦岑, 吴大伟

(南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室, 江苏 南京 210016)

**摘要:** 现有微立体光刻技术制备的压电陶瓷普遍存在密度小、性能低、几何精度难以精确控制等问题。本文通过设计陶瓷浆料各组分之间的成分比例, 控制光固化参数和热处理工艺, 建立几何形变的数学预测和补偿模型, 制备了致密性高、形状复杂的压电陶瓷, 提高了压电陶瓷在光固化、脱脂、烧结过程中的几何精度。实验表明: 当压电陶瓷(PZT-5H)浆料质量分数为75%时, 坯体烧结后的密度为 $7.35\text{ g/cm}^3$ ; 在 $2\text{ kV/mm}$ 的极化电压下, 压电常数 $d_{33}$ 为 $600\text{ pC/N}$ , 相对介电常数为2875, 性能得到提升; 经过几何形变补偿, 压电陶瓷的几何精度可以提高80%。

**关键词:** 微立体光刻; 压电陶瓷; 几何精度; 形变补偿; 压电性能

**doi:** 10.14106/j.cnki.1001-2028.2019.04.012

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028(2019)04-0077-06

## Geometric deformation prediction and compensation for micro-stereolithography of piezoceramic

ZHANG Yuanhao, CHEN Weicen, WU Dawei

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The piezoceramics prepared by micro-stereolithography technique have many problems, such as less density, low performance and poor geometric accuracy. Through materials design and photo-curing parameters and heat treatment process controlling, the prediction and compensation models of geometric deformation during photo-curing, debinding and sintering processes was established, the piezoceramics with high density and complexity shape were manufactured. The results show that high-density  $7.35\text{ g/cm}^3$  is achieved when the mass fraction of piezoceramic (PZT-5H) suspension is 75%. The piezoelectric constant  $d_{33}$  is  $600\text{ pC/N}$  and the relative dielectric constant is 2875 under the polarization voltage of  $2\text{ kV/mm}$ . The properties of piezoceramic were significantly improved. After compensation, the geometrical accuracy of piezoceramic can be improved by 80%.

**Key words:** micro-stereolithography; piezoceramic; geometric accuracy; deformation compensation; piezoelectric properties

压电陶瓷作为超声换能器内的关键材料, 其特性参数从根本上决定整个超声系统的性能。现代高频超声的发展需求微型、尺寸精确、多阵元、甚至特殊阵元形状的新型换能器, 但是陶瓷材料脆性大、不易加工, 这给换能器的制备带来新的技术挑战<sup>[1]</sup>。

近年来, 增材制造技术(也称为3D打印)在陶瓷制备领域受到了广泛关注和迅速发展, 有望突破

传统陶瓷加工的技术瓶颈, 使产品的设计和制造更具自由化、个性化<sup>[2-4]</sup>。在增材制造技术中, 微立体光刻(Micro-stereolithography,  $\mu\text{SLA}$ )具有最高的成型精度, 通过逐层固化含光敏剂的陶瓷浆料, 可以快速打印任意结构的三维实体, 且系统简单、制造速度快、成本低, 契合微型压电陶瓷器件的制备要求<sup>[5]</sup>。南加州大学Zhou等<sup>[6-7]</sup>利用微立体光刻成型技术实现了压电陶瓷复杂构件的打印, 但与传

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51675278); 机械结构力学及控制国家重点实验室开放课题(MCMS-0317G01)

收稿日期: 2019-02-27 通讯作者: 吴大伟

作者简介: 吴大伟(1976-), 男, 江苏连云港人, 教授, 主要从事微声学器件在航空航天领域的应用基础研究;

张园豪(1993-), 男, 河南郑州人, 研究生, 研究方向为3D打印压电陶瓷。

注: 本文系“第十七届全国电介质会议暨第十九届全国电子元件会议及2018国际固态制冷材料和器件研讨会”会议论文。

统干压法相比, 依旧存在密度小、性能低、几何精度难以精确控制的问题。Tian 等<sup>[8]</sup>通过优化微立体光刻过程中的工艺参数, 可以将陶瓷的形变控制在一定范围内, 但无法完全消除尺寸误差。由于压电陶瓷在制备过程中的形变机理比较复杂, 传统的形变预测与补偿方法(标准形变库、有限单元法<sup>[9]</sup>)无法满足实际应用需求。Huang 等<sup>[10]</sup>通过分析光固化树脂的变形机理, 建立了形变的数学统计模型, 可以用于树脂材料的精确打印。鉴于此, 本文通过优化打印浆料、光固化参数和热处理工艺, 并利用形变统计模型进行逆向设计, 可以实现高性能、高精度微型 PZT 压电陶瓷的快速制备。

## 1 实验

### 1.1 材料

PZT-5H 粉末(Hayashi, Japan), 丙烯酸单体(HDDA, TMPTA), 光引发剂(TPO), 分散剂(Triton X-100), 非硅消泡剂。

### 1.2 浆料制备

将 PZT-5H 粉末(粒径约为  $0.5\ \mu\text{m}$ )、分散剂和  $\text{ZrO}_2$  球(球与粉的质量比为 4:1)同时置于行星式球磨机中, 以无水乙醇为分散介质, 经  $350\ \text{r/min}$  湿法球磨 12 h, 烘干、研磨、过筛后得到活化的 PZT-5H 细粉。分别称取一定质量的单体(22.5 g)、光引发剂(0.5 g)、分散剂(0.75 g)、非硅消泡剂(0.5 g), 经搅拌混合为待固化溶液。将活化的陶瓷粉末(75.75 g)与待固化溶液球磨混合, 抽真空后制得质量分数 75% 的低粘度、高光照活性压电陶瓷浆料。

### 1.3 光固化成型

本实验采用下投影式陶瓷光固化打印机(CeraRAY, 浙江迅实科技有限公司), 其成型原理如图 1 所示。计算机将三维实体按相同的层厚进行切片, 然后通过数字微镜仪器(Digital Micro-mirror Device, DMD)依次投射二维截面的掩膜图像到浆料下表面, 经逐层固化、累加后得到陶瓷坯体。相应的工艺参数如表 1 所示。

### 1.4 脱脂与烧结

将打印的压电陶瓷坯体常温干燥 24 h, 然后采用氩气-空气双步脱脂法, 匀速缓慢地去除坯体中的有机物, 最后通过传统烧结工艺对其进行烧结处理。整个过程的温度曲线如图 2 所示。

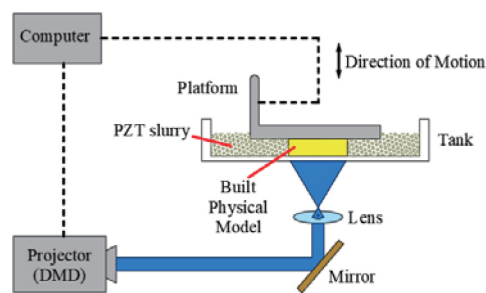


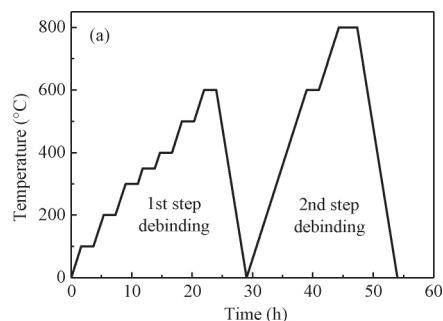
图 1 微立体光刻技术原理图

Fig. 1 Illustration of the  $\mu\text{SLA}$  process

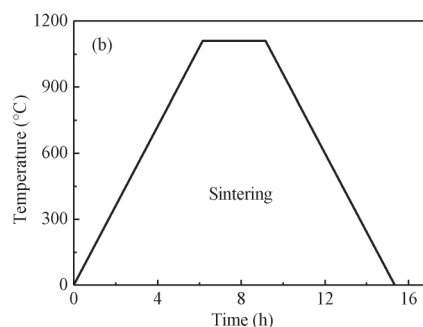
表 1 微立体光刻过程的工艺参数

Tab. 1 The specific parameters of the  $\mu\text{SLA}$  process

工艺参数	值
精度( $x-y$ ) ( $\mu\text{m}$ )	50
层厚( $z$ ) ( $\mu\text{m}$ )	20
光强( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	约 0.003
光的波长( $\text{nm}$ )	405
单层固化时长( $\text{s}$ )	15



(a) 脱脂工艺



(b) 烧结工艺

图 2 陶瓷坯体热处理工艺曲线

Fig. 2 Heat treatment process of the green ceramic

### 1.5 形变统计模型

压电陶瓷在光固化、脱脂、烧结的过程中, 由

于光强、曝光时间、固含量和温度等因素的影响<sup>[8]</sup>,使得实际打印尺寸和设计值存在偏差,如图3所示。

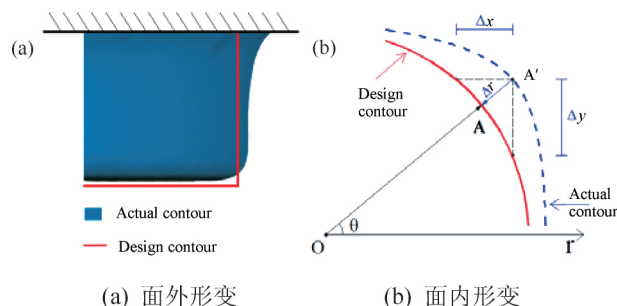


图3 极坐标系下的形变表示

Fig. 3 Deformation representation under the polar coordinate

鉴于压电陶瓷试样的厚度较小(2 mm),实验中将三维的面外形变近似为二维的面内形变进行处理。为了能够准确地捕捉各个角度处的尺寸变化,利用极坐标系进行统计建模<sup>[10]</sup>。其中,圆形截面的面内形变预测模型为:

$$f(\theta, r_0(\theta)) = a(r_0 + x_0)^b + c(r_0 + x_0)^d \cos(2\theta) + x_0 \quad (1)$$

式中: 第一项表示与坐标 $\theta$ 无关的平均形变(由温度变化引起的收缩或膨胀); 第二项表示与坐标 $\theta$ 相关的不规则形变;  $x_0$ 表示光的散射量,当工艺参数不变时,可近似为常量(热处理过程中,取值为0)。

根据一阶近似原理,得到不同角度处极径的形变补偿模型为:

$$x(\theta) = -\frac{f(\theta, r_0(\theta))}{1 + f'(\theta, r_0(\theta))} \quad (2)$$

式中:  $x(\theta)$ 表示极径的补偿量;  $f'(\theta, r_0(\theta))$ 表示 $f(\theta, r_0(\theta))$ 对 $r_0(\theta)$ 的一阶变分。

## 1.6 测试与表征

采用数字三维扫描仪(SPARROW-1, 杭州聚森科技有限公司, 精度为70  $\mu\text{m}$ ) 测量陶瓷试样的外轮廓。采用扫描电子显微镜观察粉末的微观形貌。采用阿基米德排水法测量试样的密度。分别采用准静态 $d_{33}$ 测试仪(ZJ-6, 中国科学院声光研究所监制)、精密阻抗分析仪、铁电工作站测量试样在

室温下的压电、介电以及铁电性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 光固化过程分析

压电陶瓷浆料是一种多相、高度分散的不稳定体系,其粘度与材料、浓度、分散剂、粉体粒径分布等相关<sup>[11]</sup>。对于微立体光刻成型的压电陶瓷,高固含量是其性能的重要保证。实验研究表明,浆料固含量越高,其粘度就越大,从而影响坯体的成型质量。此外,陶瓷坯体在光固化成型的过程中,由于光在陶瓷粉末和光固化剂之间发生散射,使得实际固化深度偏小,而固化半径偏大<sup>[12]</sup>。为了获得良好的打印效果,实验中配制了质量分数75%的压电陶瓷浆料,并采用自下而上的成型方式。既可以满足薄层厚的要求,也能解决高固含量陶瓷浆料粘度大的问题。

### 2.2 热处理过程分析

图4为热处理过程中陶瓷坯体( $r_0 = 6 \text{ mm}$ )各个阶段的形貌变化(从左至右依次为脱脂前、氩气脱脂后、空气脱脂后、烧结后)。



图4 不同阶段的陶瓷形貌

Fig. 4 Appearance of ceramics at different stages

脱脂是热处理过程中最关键的一步,影响其效果的因素包括: 粘结剂的成分、含量、坯体几何尺寸、升温速度、脱脂气氛等。相比于传统干压法制得的陶瓷坯体(粘结剂含量为质量分数1%~5%),光刻成型坯体中粘结剂含量较高(质量分数25%),极易出现分层、开裂等缺陷,从而影响压电陶瓷的性能。本实验采用氩气-空气双步脱脂法,根据试样的热重分析曲线,精确控制炉温,保证粘结剂各组分的热解、挥发具有一致性<sup>[13]</sup>。此外,由于粘结剂受热软化,坯体在重力和热应力的作用下易产生粘性流动变形,这个过程的收缩形变为9%~14%。

脱脂结束后,坯体为多孔质成形体,密度较低,需经高温烧结使陶瓷达到致密化。本实验采用富铅气氛传统烧结工艺,防止烧结过程中铅的挥发影响压电陶瓷性能。烧结过程中,分散的陶瓷颗粒

聚集形成晶粒并长大。烧结完成后,得到的压电陶瓷试样如图5所示,这个过程会有19%~21%的收缩率。使用阿基米德排水法测得陶瓷成品的密度 $\rho = 7.35 \text{ g/cm}^3$ ,能够达到传统干压法制得陶瓷密度的96%。

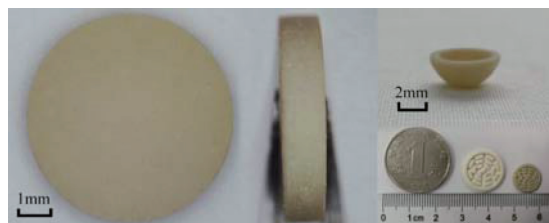


图5 压电陶瓷试样

Fig. 5 The piezoceramic samples

### 2.3 形变补偿

实验中将压电陶瓷试样的厚度统一设置为2 mm。选取半径 $r_0$ 为3, 5, 7.5 mm的圆柱用于构建形变预测模型,并选取 $r_0$ 为6 mm的圆柱用于验证补偿模型的效果。

由于压电陶瓷在光固化和热处理过程中的形变来源不同,实验分为两步进行补偿。在光固化成型阶段,散射是形变的主要来源。此外,由于PZT粉末呈非标准的球形,如图6所示。在刮刀的作用下会产生取向性分布,使得各个方向上的收缩存在差异。为了能够准确地定位形变,在陶瓷坯体的上表面设置了一个凸起的对称“十”字标记,如图7所示。

截取1/2厚度处的外轮廓线,并平均分为500个样本点,用于计算面内形变<sup>[14]</sup>。如图8所示,根据最小二乘法原理,使用公式(1)进行拟合,相应的参数估计值见表2。

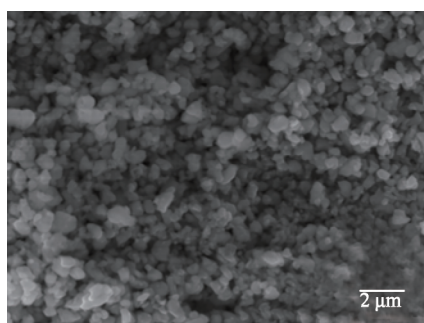


图6 陶瓷粉末的SEM照片

Fig. 6 SEM image of the ceramic powder

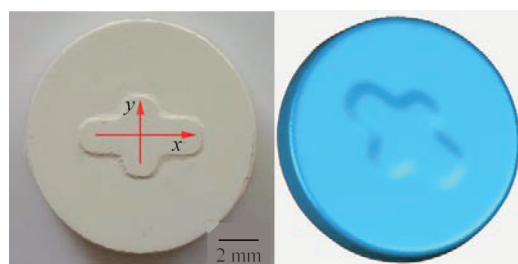


图7 陶瓷坯体和三维扫描轮廓

Fig. 7 The green ceramic and 3D outer contour

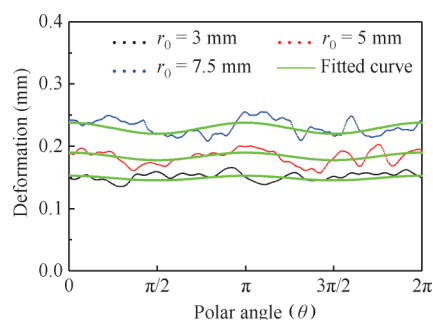


图8 圆柱的形变和拟合曲线

Fig. 8 Observed vs fitted model for cylinders

表2 光固化过程的模型参数

Tab. 2 Estimated parameters of deformation model in photo-curing process

参数	$a$	$b$	$c$	$d$	$x_0$
估计值	0.0140	1.0926	0.0012	1.0134	0.1011

为了验证模型的补偿效果,利用三维软件Solidworks按公式(2)进行逆向设计。在同一试验条件下,测得补偿后陶瓷坯体( $r_0 = 6 \text{ mm}$ )的形变如图9所示。

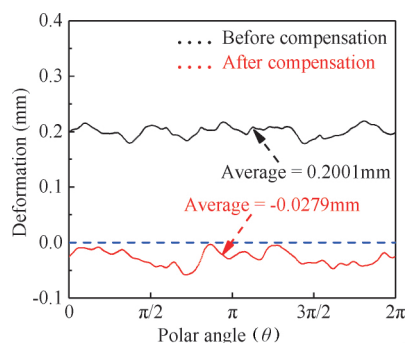


图9 验证光固化过程的补偿效果

Fig. 9 Validation results of deformation compensation in photo-curing process



从图中可以发现，补偿后的陶瓷坯体平均形变缩小为原来的 14%。由于收缩倾角(上下表面约束差异)的影响<sup>[15]</sup>，实际补偿后的形变小于理论值 0，但为了保证热处理时每一层的初始面积相同，这里不予补偿。

热处理过程中，用同样的方式进行测量，得到不同样品的平均形变如图 10 所示，图中极径形变量与设计尺寸近似呈线性分布。为了便于后续的整体补偿，只取预测模型的第一项拟合烧结后的形变，相应的参数估计值见表 3。

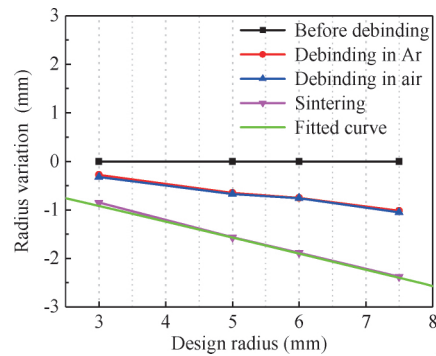


图 10 陶瓷坯体热处理过程中的形变  
Fig. 10 Deformation of green ceramic  
in heat treatment process

表 3 热处理过程的模型参数  
Tab. 3 Estimated parameters of deformation model  
in heat treatment process

参数	$a$	$b$
估计值	-0. 2899	1. 049

通过合并光固化和热处理过程中的形变模型，并依此进行逆向设计，可以得到补偿后压电陶瓷成品( $r_0=6\text{ mm}$ )的形变如图 11 所示。从图中可以看出，陶瓷的平均形变缩小为原来的 12.4%。因此，本试验中的形变预测与补偿方法可以应用于微型压电陶瓷的精确制备。

2.4 性能测试

将经过烧银处理后的 PZT 陶瓷样品常温油浴极化，极化电压 2 kV/mm，极化时间 15 min。参照 GB/T 3389—2008 规定的压电陶瓷材料性能测试方法，最终测得压电陶瓷试样的性能如表 4 所示。压电陶瓷坯体中较多的有机组分使陶瓷颗粒呈分散排布，利用传统烧结工艺难以实现晶粒完全长大并致密化，使得性能与传统干压法仍然存在差距。

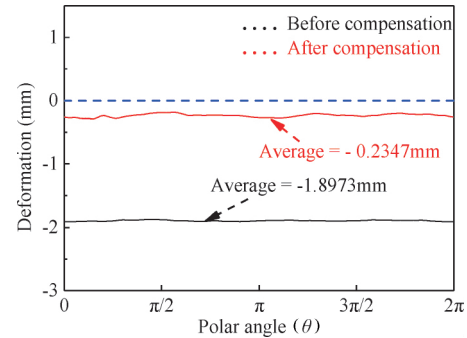


图 11 验证热处理过程的补偿效果  
Fig. 11 Validation results of deformation compensation  
in heat treatment process

表 4 压电陶瓷的性能参数

Tab. 4 Performance parameters of piezoceramic

参数	$d_{33}$ (pC/N)	$\varepsilon_r$	$\tan\delta$	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
传统干压法	840	3182	0. 018	36
微立体光刻成型	600	2875	0. 029	32. 9

3 结论

利用微立体光刻技术制备了微型压电陶瓷，并分析了浆料固含量和各种工艺参数对光固化、脱脂、烧结过程的影响。借助形变模型逆向设计方法，对整个压电陶瓷制备过程中的形变进行了预测和补偿。实验结果表明：当压电陶瓷浆料质量分数为 75% 时，烧结后的密度可达 7.35 g/cm<sup>3</sup>；在 2 kV/mm 的极化电压下，测得压电常数  $d_{33}$  为 600 pC/N，相对介电常数为 2875；形变的数学模型能够有效地预测和补偿压电陶瓷制备过程中的尺寸误差，将精度提高 80%，为微型压电陶瓷器件的精确制备提供了研究基础。

参考文献：

[1] 吴大伟. 高频超声换能器技术研究进展与展望 [J]. 振动、测试与诊断, 2017, 37( 1): 1–12.

[2] Travitzky N, Medvedovski E. Additive manufacturing of ceramic – based materials [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16( 6): 729–754.

[3] 伍海东, 刘伟, 伍尚华, 等. 陶瓷增材制造技术研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38( 4): 451–459.

[4] Zanchetta E, Cattaldo M, Franchin G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents [J]. Advanced Materials, 2016, 28( 2): 370–376.

- [5] Wu H , Liu W , He R , et al. Fabrication of dense zirconia - toughened alumina ceramics through a stereolithography - based additive manufacturing [ J ]. *Ceramics International* , 2017 , 43( 1 ) : 968-972.
- [6] Chabok H , Zhou C , Chen Y , et al. Ultrasound transducer array fabrication based on additive manufacturing of piezocomposites [ C ] //ASME/ISCIE 2012 International Symposium on Flexible Automation. American: American Society of Mechanical Engineers , 2012: 433-444.
- [7] Song X , Chen Z , Lei L , et al. Piezoelectric component fabrication using projection - based stereolithography of barium titanate ceramic suspensions [ J ]. *Rapid Prototyping Journal* , 2017 , 23( 1 ) : 44-53.
- [8] Tian X Y , Li D C , Chen Z W , et al. Study on the fabrication accuracy of ceramic parts by direct stereolithography [ J ]. *Virtual & Physical Prototyping* , 2012 , 7( 3 ) : 195-202.
- [9] Maruccio C , Bene P , Gerardi A , et al. Integration of CAD , CAE and CAM procedures for ceramic components undergoing sintering [ J ]. *Journal of the European Ceramic Society* , 2016 , 36( 9 ) : 2263-2275.
- [10] Huang Q , Zhang J , Sabbaghi A , et al. Optimal offline compensation of shape shrinkage for three - dimensional printing processes [ J ]. *IEEE Transactions* , 2015 , 47( 5 ) : 431-441.
- [11] Dufaud O , Marchal P , Corbel S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography [ J ]. *Journal of the European Ceramic Society* , 2002 , 22( 13 ) : 2081-2092.
- [12] Sun C , Zhang X. The influences of the material properties on ceramic micro - stereolithography [ J ]. *Sensors and Actuators A: Physical* , 2002 , 101( 3 ) : 364-370.
- [13] Zhou M , Liu W , Wu H , et al. Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography - optimization of the drying and debinding processes [ J ]. *Ceramics International* , 2016 , 42( 10 ) : 11598-11602.
- [14] Sabbaghi A , Dasgupta T , Huang Q , et al. Inference for deformation and interference in 3D printing [ J ]. *The Annals of Applied Statistics* , 2014 , 8( 3 ) : 1395-1415.
- [15] Huang Y M , Lan H Y. Compensation of distortion in the bottom exposure of stereolithography process [ J ]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* , 2006 , 27( 11/12 ) : 1101-1112.