

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.009

铁氧体复合材料的直写3D打印工艺

石其坤, 曾 艳, 梁 峰*

(武汉科技大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430081)

摘要: 将硅烷化处理的 Fe_3O_4 纳米颗粒与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合得到可用于直写式3D打印的复合材料墨水, 并利用直写式3D打印机完成复杂结构的制备。该铁氧体复合材料的饱和磁化强度为37 emu/g, 剩余磁化强度为0.5 emu/g, 矫顽力为16 oe, 有效磁导率的工作频率范围可达5 GHz, 在复杂结构磁体的制造以及射频电路电子器件应用方面表现出良好的前景。

关键词: 3D打印; 直写打印; 铁氧体复合材料; 软磁材料; 硅烷化处理

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Direct Writing 3D Printing of Ferrite Composite Material

SHI Qikun, ZENG Yan, LIANG Feng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The silanized Fe_3O_4 nanoparticles were mixed with polydimethylsiloxane (PDMS) to obtain a composite material ink that could be used for direct writing 3D printing, and a direct writing 3D printer was used to complete the preparation of complex structures. The ferrite composite material had a saturation magnetization of 37 emu/g, a residual magnetization of 0.5 emu/g, a coercivity of 16 oe, and an effective magnetic permeability operating frequency range of up to 5 GHz. The composite material shows good prospects in the manufacture of complex structure magnets and the application of radio frequency circuit electronic devices.

Keywords: 3D printing; direct ink writing; ferrite composites; soft magnetic materials; silylation treatment

3D打印在电子^[1]、能源储存转换^[2]、微流控^[3]、生物制造^[4]等领域已经展示出巨大的应用潜力, 利用该技术可以实现个性化定制以及复杂结构的制备。适用于金属和陶瓷胶体系统^[5]、高分子材料^[6]等的直写式3D打印是3D打印的一个重要分支, 对于金属以及陶瓷的直写式3D打印, 需要将金属或者陶瓷颗粒通过添加溶剂和分散剂的方式制备出具有高固相加载量的胶体溶液, 然后加入聚合物粘接剂以调控流变特性得到适合打印的墨水。聚合物的选择包括添加了溶剂的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物

(SEBS)^[7]、热塑性聚氨酯弹性体橡胶(TPU)^[6]以及可以交联的聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[8]等材料。

磁性墨水在复杂形状磁体、电感器等器件结构的制造上有着重要的作用和意义。迄今为止, 以钕铁硼、铁、和镍锌铁氧体为代表的聚合物基复合材料是可以作为直写3D打印的磁性墨水, 这些墨水中使用了大量的聚合物基体避免大尺寸颗粒聚集, 保证了墨水可以通过针头挤出成丝。钕铁硼磁性墨水作为典型的硬磁材料, 在磁控机器人方向具有很好的应用, 但电感器等电子器件所需要的是软磁材料。

收稿日期: 2020-02-24

修回日期: 2020-03-19

作者简介: 石其坤, email: klaus_shi@163.com

在聚合物基镍锌铁氧体软磁材料的打印过程中需要高温处理,而高温处理容易使某些铁氧体材料发生相变,对材料的磁性能存在影响。除此之外,利用陶瓷胶体墨水的配制方法实现了高固相加载量的四氧化三铁墨水的配制和打印^[9],但是在这些工作中软磁材料的有效磁导率工作频率在KHz或者MHz范围内,难以满足射频电路对于GHz范围的工作需求。

1 实验部分

1.1 Fe_3O_4 纳米颗粒硅烷化处理

取10 g Fe_3O_4 颗粒(20 nm)加入到40 g乙醇中,再加入10 g蒸馏水后超声30 min,使用氨水将该溶液调节至pH=9,加入2 g十八烷基三甲氧基硅烷(TMOS)后,在60 °C的温度下搅拌8 h。将得到的溶液使用50 μm 的筛网过滤,过滤后的溶液置于50 mL离心管中,在3500 r/min下离心5 min,移除上清液后加入35 mL乙醇,超声搅拌使沉淀重新分散于乙醇中,如此洗涤三次。将最后得到的沉淀收集置于烘箱中在80 °C下烘干8 h,将该样品使用研钵研磨后得到硅烷化的 Fe_3O_4 颗粒(TMOS- Fe_3O_4),将样品收集备用。

1.2 硅胶基铁氧体复合材料的制备

取3 g聚二甲基硅氧烷(PDMS SE1700)于10 mL样品瓶中,加入3 g TMOS- Fe_3O_4 ,同时加入适量的正己烷,然后置于搅拌机在2000 r/min下搅拌3 min,然后置于真空烘箱在60 °C下干燥6 h除去正己烷,得到可用于直写式3D打印的铁氧体复合材料墨水。

1.3 打印过程

将硅胶基铁氧体复合材料转移到3 mL料筒中,装上活塞后,使用离心机在3000 r/min转速下离心5 min进行脱泡处理。将选定尺寸的针头装上料筒,即可将料筒装上三轴直写式打印机进行打印工作。对于材料的挤出控制采用点胶机配合HP3cc高压喷胶工具来完成,平台的三轴运动使用G语言进行控制,实现三维结构的直写式3D打印。将打印坯体置于烘箱中在80 °C下加热6 h定型交联PDMS,至此得到具有稳定结构的3D打印件。

1.4 样品的表征

使用NEXUS-670型傅立叶红外光谱仪(FTIR)对 Fe_3O_4 颗粒表面官能团进行表征;使用Dyna Cool

PPMS系统对 Fe_3O_4 纳米颗粒以及铁氧体复合材料的磁滞回线进行表征;使用QX-W400型拉力试验机进行拉伸试验;使用Agilentn5245A型微波网络矢量分析仪对铁氧体复合材料的磁导率进行表征;使用Discovery HR-3型流变仪表征铁氧体复合材料墨水的模量以及黏度;使用Zeiss Gemini 500型场发射扫描电子显微镜观察打印样品的微观结构及形貌。

2 结果与讨论

2.1 铁氧体复合材料墨水的制备及打印

TMOS- Fe_3O_4 处理过程、复合材料墨水配制以及打印过程如图1所示。其中, TMOS首先发生水解反应得到硅醇以及甲醇,硅醇再与 Fe_3O_4 颗粒发生作用,部分硅醇连接到颗粒表面,同时部分硅醇之间发生缩合反应,使得硅烷之间相连接。硅烷偶联剂的使用能够保证了颗粒与PDMS相结合,使得颗粒不容易从PDMS基体中脱落。同时,在混合PDMS与TMOS- Fe_3O_4 的过程中加入的正己烷能有效地分散TMOS- Fe_3O_4 ,并溶解未交联的PDMS SE1700。

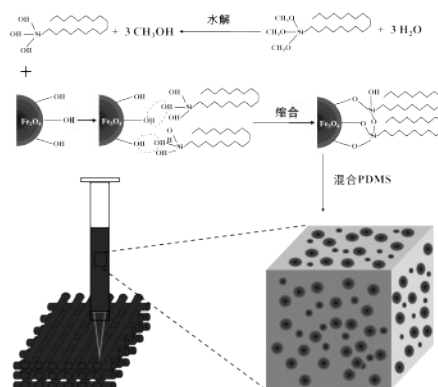


图1 TMOS- Fe_3O_4 处理过程以及复合材料墨水打印过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of TMOS- Fe_3O_4 processing and composite ink printing process

图2为 Fe_3O_4 颗粒硅烷化前后的红外光谱。两组样品在3435 cm^{-1} 和1635 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由颗粒表面的-OH引起, TMOS- Fe_3O_4 在2916 cm^{-1} 和2848 cm^{-1} 处出现的两个新吸收峰是由于- CH_2 -的伸缩振动引起,同时TMOS- Fe_3O_4 在1100 cm^{-1} 和1022 cm^{-1} 处出现了两个吸收峰,说明颗粒表面出现Si-O-Si和Si-OH基团,在569 cm^{-1} 处出现的吸收峰则是由于颗粒表面形成的Fe-O-Si所引起。红外光谱结果说明 Fe_3O_4 颗粒成功完成甲烷化。

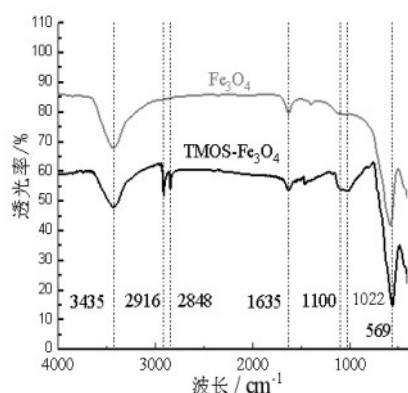


图2 Fe_3O_4 颗粒硅烷化处理前后的FTIR光谱
Fig.2 FTIR spectra of Fe_3O_4 NPs before and after silanization

铁氧体复合材料墨水的动态模量曲线如图3所示,图中以 G' 表示储能模量,表征墨水的弹性,以 G'' 表示损耗模量,表征墨水的黏性。由图可知,在低剪切应力范围内PDMS和铁氧体复合材料墨水的储能模量与损耗模量基本保持不变。随着剪切应力的增加,PDMS及墨水的储能模量和损耗模量均在下降,损耗模量的下降速度快于储能模量,当剪切应力增加到屈服应力之后,两种墨水的损耗模量都高于储能模量,说明在该剪切应力的作用下两种墨水均具有良好的可打印性。墨水挤出针头后,剪切应力消失,储能模量高于损耗模量,说明墨水在打印之后具有优异的保形能力。

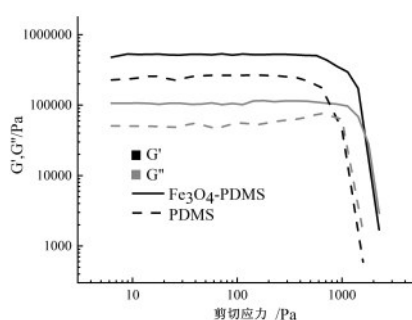


图3 Fe_3O_4 -PDMS和PDMS墨水的储能与损耗模量随剪切应力的变化曲线

Fig.3 Plots of storage and loss modulus as a function of shear stress of Fe_3O_4 -PDMS and PDMS inks

图4为PDMS和铁氧体复合材料墨水的黏度随剪切速率的变化曲线。可以看出,两种材料的黏度均随剪切速率的增加而降低,说明这两种墨水都具

有剪切变稀的性质,属于非牛顿流体,适合用于挤出式的直写3D打印。而铁氧体复合材料墨水的黏度高于PDMS,这是由于 Fe_3O_4 颗粒的加入对墨水在流动过程中增加了扰动作用,使得能量耗散增加所导致。

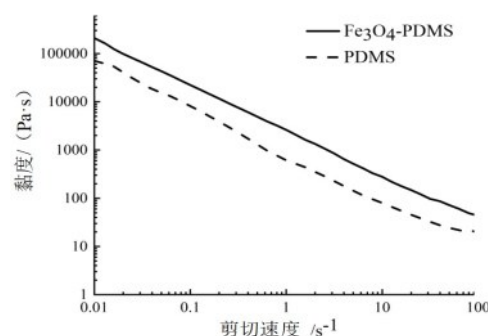


图4 Fe_3O_4 -PDMS和PDMS墨水的黏度随剪切速率的变化曲线

Fig.4 Plots of viscosity as a function of shear rate of Fe_3O_4 -PDMS and PDMS inks

在打印三维模型前首先进行出丝实验,确定合适的点胶机气压值以及合适的平台运动速度。经过实验,确定在选用 $600\ \mu\text{m}$ 塑钢平头点胶针头时,点胶机气压设置为 $137.9\ \text{kPa}$,配合高压喷胶工具作用在料筒活塞上的压力为 $965.3\ \text{kPa}$,运动速度为 $2\ \text{mm/s}$ 。打印的三维模型设计成圆环结构,圆环外径为 $2\ \text{cm}$ 、内径为 $1.4\ \text{cm}$ 、高度为 $0.8\ \text{cm}$,根据预设的打印路径进行三维结构的制备。相邻两层的填充为互相垂直的线性填充结构,借此增强同层之间、不同层之间的粘结,以增强整个结构的稳定性,同层之间丝的间距为 $700\ \mu\text{m}$,层厚为 $500\ \mu\text{m}$ 。该圆环模型不同打印时间的照片如图5所示。

2.2 铁氧体复合材料的性质

图6为打印的条状铁氧体复合材料以及PDMS的应力-应变曲线。在小形变时,两种材料的应力随着应变的变化而发生线性变化,当应变增加到非线性弹性小形变阶段,拉伸曲线出现弧线增长。随着应变继续增加,拉伸曲线呈现线性变化,此时处于有限形变阶段,在此之后进入了大变形阶段,拉伸曲线出现快速上升的趋势。由此可以判断铁氧体复合材料和PDMS都是软而韧的材料,由于复合材料在承受载荷的过程中, Fe_3O_4 颗粒阻碍了PDMS分子链的运动,导致铁氧体复合材料的模量高于PDMS。

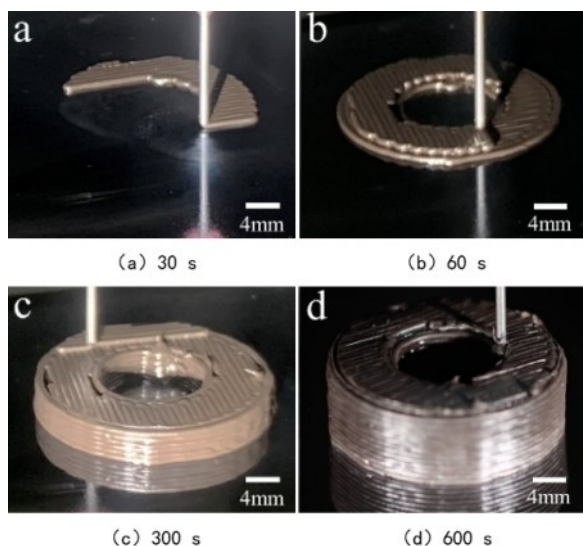


图 5 不同打印时间的圆环照片

Fig.5 Photos of the ring at different printing time

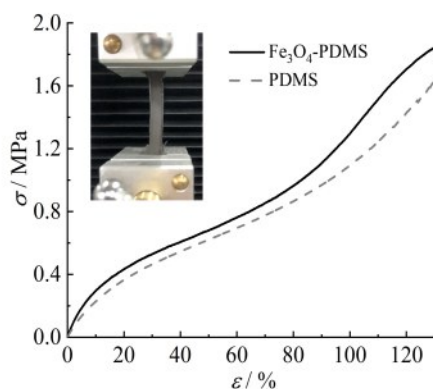


图 6 复合材料应力-应变曲线

Fig.6 Plots of stress-strain curve of composite materials

图 7 为铁氧体复合材料的磁滞回线。可以看出, Fe_3O_4 颗粒的饱和磁化强度为 85 emu/g , 剩余磁化强度为 2.1 emu/g , 而铁氧体复合材料的饱和磁化强度及剩余磁化强度分别为 37 emu/g 和 0.5 emu/g 。同时也可看出 Fe_3O_4 颗粒的矫顽力为 18 Oe , 铁氧体复合材料为 16 Oe 。可以判断, 铁氧体复合材料为性质良好的软磁材料。

为了判断铁氧体复合材料在较高频率范围内的适用性, 按照同轴法的测试要求, 制备了内径 3.04 mm 、外径 7 mm 、高 2 mm 的圆环形样品。图 8 为该铁氧体复合材料的磁导率随频率变化的曲线。结果表明, 该材料在 800 MHz 的范围内表现出稳定的磁导率, 磁导率的值约为 1.47 , 随着频率增加, 材

料磁导率开始下降, 直至 5 GHz 时磁导率降为 1 。相较于纯的 Fe_3O_4 , 铁氧体复合材料的初始磁导率较低, 而正是由于复合材料中 Fe_3O_4 颗粒形式分布降低了磁性材料的涡流损耗以及剩余损耗, 提高了铁磁共振频率, 使其在高频范围内亦可以工作, 说明铁氧体复合材料有效磁导率工作频率范围达到了 GHz 。

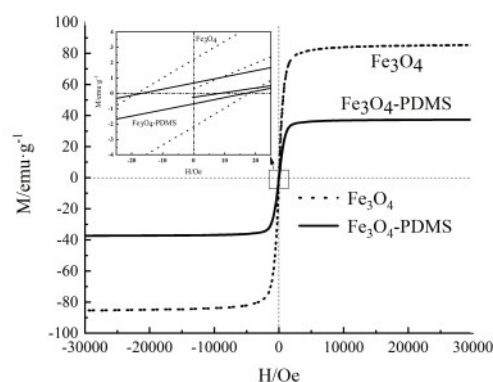


图 7 复合材料以及四氧化三铁颗粒的磁滞回线

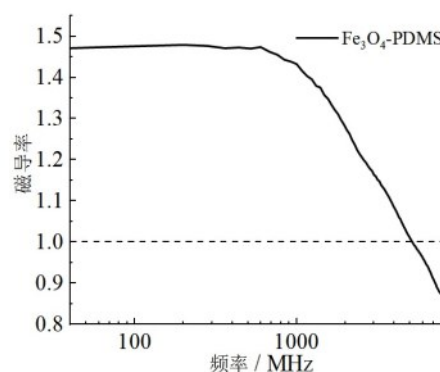
Fig.7 VSM images of the composite materials and Fe_3O_4 NPs

图 8 复合材料的磁导率曲线

Fig.8 Magnetic permeability spectra of composite materials

3 结论

(1) 将硅烷化处理的 Fe_3O_4 颗粒与 PDMS 混合得到了铁氧体复合材料墨水, Fe_3O_4 颗粒在复合材料中依然保持良好的分散性。

(2) 制备的铁氧体复合材料墨水具有剪切变稀的流变特性, 适用于直写式 3D 打印, 能够实现复杂三维结构的制造。

(3)制备的铁氧体复合材料具有非常小的剩余磁化强度以及矫顽力,同时其有效工作频率范围达到了GHz,在射频电路电子器件中的具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Zhou N, Liu C, Lewis J A, et al. Gigahertz electromagnetic structures via direct ink writing for radio-frequency oscillator and transmitter applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1605198.
- [2] Kohlmeyer R R, Blake A J, Hardin J O, et al. Composite batteries: a simple yet universal approach to 3D printable lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16856-16864.
- [3] Au A K, Huynh W, Horowitz L F, et al. 3D-Printed microfluidics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(12): 3862-3881.
- [4] Homan K A, Gupta N, Kroll K T, et al. Flow-enhanced vascularization and maturation of kidney organoids in vitro[J]. *Nature Methods*, 2019, 16(3): 255-262.
- [5] Li Q, Lewis J A. Nanoparticle inks for directed assembly of three - dimensional periodic structures[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(19): 1639-1643.
- [6] Khondoker M A H, Ostashek A, Sameoto D. Direct 3D printing of stretchable circuits via liquid metal co-extrusion within thermoplastic filaments[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(7): 1900060.
- [7] Wei H, Li K, Liu W G, et al. 3D printing of free-standing stretchable electrodes with tunable structure and stretchability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(11): 1700341.
- [8] Li L, Tirado A, Nlebedim I C, et al. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets[J]. *Scientific Reports*, 2016(6): 36212.
- [9] Hodaei A, Akhlaghi O, Khani N, et al. Single additive enables 3D printing of highly loaded iron oxide suspensions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(11): 9873-9881.