



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109665857 A

(43)申请公布日 2019.04.23

(21)申请号 201811501513.5

B01J 20/30(2006.01)

(22)申请日 2018.12.10

B33Y 10/00(2015.01)

(71)申请人 北京工业大学

B33Y 70/00(2015.01)

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

(72)发明人 曾勇 赵泳涛

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.

C04B 38/00(2006.01)

C04B 35/26(2006.01)

H01F 1/10(2006.01)

B28B 1/00(2006.01)

B01J 20/06(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

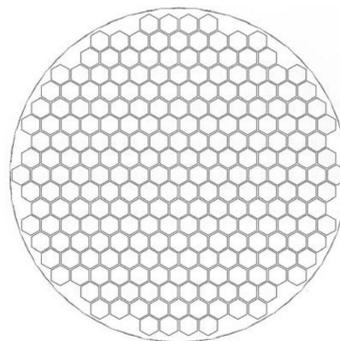
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种基于光固化3D打印成形技术的多孔蜂窝结构的四氧化三铁的制备方法

(57)摘要

一种基于光固化3D打印成形技术的多孔蜂窝结构的四氧化三铁的制备方法属于3D打印技术及工业金属、环境治理、医疗应用领域。DLP(数字光固化)3D打印技术具有成型速度快,打印模型精度高,成本低廉等优势。本发明是通过以下软件和装置实现的。使用Solidworks设计并优化三维模型,将模型导入Q3DP软件进行切片,按照特定的比例配制浆料并进行球磨,将浆料倒入到BESK打印机树脂槽中开始打印,打印完成后的坯体再放入中号炉中按照特定的参数进行脱脂和烧结。最终得到电磁学性能优异,呈多孔蜂窝结构的四氧化三铁结构,对于重金属离子有着良好的吸附能力,去除率高达85%-90%,可用于环境治理和医疗领域。



1. 一种基于光固化3D打印成形的多孔蜂窝状四氧化三铁的制备方法,其特征在于:

应用如下软件、材料及设备,包括三维建模软件、有限元分析软件、粒径尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ 的四氧化三铁粉末,蔗糖、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、405nm波段光敏树脂,3D打印机,球磨机,烧结炉;

包括如下步骤:

1) 使用三维建模软件设计多孔蜂窝结构,根据有限元分析软件的力学模拟结果对蜂窝结构进行调整,最终得到85%–90%的孔隙率的多孔结构模型。

2) 打印浆料配置:40wt%四氧化三铁粉末、5wt%的蔗糖为粘结剂,4wt%的聚丙烯酰胺作为分散剂,3wt%聚乙烯吡咯烷酮作为光引发剂,48wt%405nm波段光敏树脂,搅拌混合后进行球磨处理。

3) 球磨参数:将球料比即研磨体和物料质量之比设置为10:1,转速设置为400r/min,时间设置为24h。

4) 进行光固化3D打印,首先将打印模型数据导入到与打印机配套设计的Q3DP软件中,调整参数并对模型进行切片,切片厚度设置为0.025mm,初始层曝光时间为75s,单层曝光时间为12s,暂停时平台向上位移量设置为200mm;全部参数设置完成后对3D打印机调平完成即开始打印;

5) 打印完成后,使用酒精清理打印完成后的坯体,将洗净的坯体放置在中号烧结炉中进行脱脂和烧结工作,烧结完成后得到多孔蜂窝状四氧化三铁成品;

A. 脱脂环节:

升温温度为1000°C,升温速率为1°C/min;

保温时间为4h,降温至室温,降温速率为2°C/min。

B. 烧结环节:

升温温度为1400°C,升温时间为2°C/min;

保温时间为2h,降温至室温,降温速率为2°C/min。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:三维建模软件是:3DMax、Solidworks或AUTO CAD。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的有限元分析软件是指ABAQUES有限元分析软件。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所使用的3D打印机是BESK DLP 3D打印机。

一种基于光固化3D打印成形技术的多孔蜂窝结构的四氧化三铁的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及3D打印技术及工业金属、环境治理、医疗应用领域,特别是使用了DLP(数字光固化)3D打印技术制备了具有良好电磁学性能的用于吸附重金属离子的四氧化三铁蜂窝结构。

背景技术

[0002] 磁铁具有良好的吸附性,特别是对镉、铅、铜、镍、铬等重金属有着良好的吸附能力,四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种典型的磁铁。在现代工业产生的污水中,往往含有大量的重金属离子,目前的处理方法有化学沉淀法、化学还原法、溶剂萃取分离法、吸附法。化学沉淀法难以去除干净;化学还原法药剂用度高,处理本钱大;溶剂在萃取过程中的流失和再生过程中能源消耗大,使溶剂萃取法存在一定局限性;对于吸附法,例如活性炭之类的吸附材料再生效率低,吸附容量有限。在医学上,重金属中毒也是一种常见的病例,尤其是在金属厂工人这类群体中颇为高发,而对这类患者的治疗往往需要一段很长的疗程,并且治疗价格也相对高昂。但是如果能够利用四氧化三铁的磁学性质对患者的血液进行透析,便可以快速且有效的解决患者体内重金属超标的状况,并且治疗费用也不会太昂贵。因此,解决这两个问题最好的方法就是将四氧化三铁(Fe_3O_4)设计为致密蜂窝结构,控制其孔隙率大小,进而制作成筛网,有效的运用于治理污水和血液透析中的重金属的去除。然而,制造蜂窝结构四氧化三铁(Fe_3O_4)对于传统工艺而言是十分困难的,传统制造方法得到的四氧化三铁(Fe_3O_4)结构简单、精度较低。为了实现高精度的蜂窝状四氧化三铁(Fe_3O_4)制备,本发明将传统金属制造工艺与3D打印技术相结合,先使用DLP 3D打印技术制备四氧化三铁坯体,再通过传统的烧结方法制备成蜂窝状四氧化三铁(Fe_3O_4)成品。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种基于DLP 3D打印技术制造多孔蜂窝结构的四氧化三铁(Fe_3O_4)的方法。

[0004] 本发明是通过以下材料及装置实现的:粒径尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ 的四氧化三铁(Fe_3O_4)粉末,405nm波段光敏树脂,3D打印机,球磨机,烧结炉。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一、使用三维建模软件进行模型的绘制

[0007] 设计蜂窝结构,通过改变支梁结构尺寸和壁厚大小调控孔隙率。将处理完的模型导入有限元分析软件ABAQUS中进行模拟,通过装配、添加载荷、设置约束、网格划分步骤,对模型进行力学模拟。

[0008] 使用三维建模软件设计多孔结构,根据有限元分析软件的力学模拟结果对多孔结构进行调整。随着孔隙率的提高,模型机械性能会逐渐减弱,但吸附重金属离子性能表现更加优秀,一般孔隙率在60%-90%之间的多孔结构研究价值比较大,本发明中的多孔结构孔

隙率在85%-90%。

[0009] 二、配置打印所用浆料

[0010] 先将40wt%的四氧化三铁粉末加入到光敏树脂中,用搅拌器以300r/min的速度搅拌10min,完成后在混合料中加入4wt%的蔗糖为粘结剂,5wt%的聚丙烯酰胺作为分散剂,3wt%聚乙烯吡咯烷酮作为光引发剂,再次对新的混合料进行搅拌,转速设置为200r/min,时间设置为3min。搅拌完成后,转移到球磨机中进行球磨,球料质量比设置为10:1,转速设置为400r/min,时间设置为24h,球磨完成后将混合浆料储存在不见光的黑色容器中以备实验所需。

[0011] 三、对BESK打印机进行基板安装、调平、光源检测、模型导入、打印工作。

[0012] 首先,将打印机平台调到默认位置,之后安装树脂槽,用水平仪测试并调整树脂槽的水平,调整完毕后用螺丝固定,平台调平完毕后点击程序内的光源检测,设置时间为3s,观察曝光图案与设定一致且无瑕疵后,光源检测完毕。导入STL格式的模型,设置切片厚度设置为0.025mm,初始层曝光时间为75s,单层曝光时间为12s,暂停时平台向上位移量设置为200mm。全部参数设置完成后开始打印。

[0013] 四、对打印出的零件坯体进行烧结:

[0014] 打印完成后,用小铲子轻轻地取下打印坯体,放入到盛有酒精的烧杯中,进行超声震荡清洗3min,清洗完成后,用镊子小心的将坯体取出,用试纸擦净后储存在黑色储物盒中空气干燥24h。干燥后将坯体放置在日本岛电FP93中号炉,设置升温温度为1000℃,升温速率设置为1℃/min,保温时间为4h,降温速率为2℃/min直至室温,此步骤为脱脂工作。第二步为烧结工作,设置升温温度为1400℃,升温时间为2℃/min,保温时间为2h,降温速率为2℃/min直至室温。此步骤完成后小心的取出样品,得到致密蜂窝结构的四氧化三铁(Fe_3O_4)成品。

[0015] 五、对烧结后的成品进行力学性能分析、表面形貌观察、电磁学性能分析,过滤重金属液体等试验。

[0016] 将成品多孔蜂窝装四氧化三铁进行简单力学实验,测量其力学性能,发现其力学性能符合要求,弹性模量达到50GPa。通过表面形貌(SEM)测试,发现其表面形貌致密,十分精细,无明显的裂纹和团聚。在电磁性能方面,有明显的磁性,可用于吸附相关重金属。通过过滤重金属液体试验,发现其具有良好的除去液体中的重金属离子的能力,其去除率达到85%-90%。

[0017] 本方法具有以下创新性:

[0018] (1) 本发明首次使用DLP技术打印出了多孔蜂窝结构的四氧化三铁(Fe_3O_4),DLP技术是3D打印领域集成本低廉、精度准确、操作便捷与一身的一项重要技术,其所使用的原材料为405nm波段光敏树脂。

[0019] (2) 本发明自主制备了可用于DLP 3D打印的特制浆料,可以保证打印坯体成型率高,结构致密。

[0020] (3) 本发明探究出了3D打印多孔蜂窝结构四氧化三铁(Fe_3O_4)的烧结工艺参数,得到了电磁学性能优异的多孔蜂窝结构四氧化三铁(Fe_3O_4)成品。

[0021] (4) 本发明所制备的多孔蜂窝结构四氧化三铁(Fe_3O_4),是一种性能优异的磁性材料,用于污水处理或者血液透析中可以有效地进行重金属离子的吸附,为两者提供了更为

有效快捷的处理手段,并且减少了很多复杂环节及降低成本。

附图说明

[0022] 图1a、b是实例一中设计的多孔结构模型,图1a是圆形多孔蜂窝结构,图1b是正方形形状多空蜂窝结构。

[0023] 图2是实例一中BESK DLP 3D打印机。

[0024] 图3a、b是实例一中3D打印坯体的立体形貌图,图3a是六边形状多孔蜂窝结构坯体,图3b是正方形形状多孔蜂窝结构坯体。

具体实施方式

[0025] 实例一:

[0026] 1.使用Solidworks、犀牛等三维建模软件设计需要的多孔结构,并计算其孔隙率,根据有限元分析软件ABAQUS力学模拟结果调整,得到最佳孔隙率的结构模型。

[0027] 2.配置打印所需的特制浆料,使用光敏树脂作为溶剂,依次加入适量三氧化二铁粉末、粘结剂、光引发剂、光聚合剂,充分搅拌混合后进行球磨处理。

[0028] 3.使用设计的BESK打印机进行打印,首先将打印模型数据导入到与打印机配套设计的Q3DP软件中,调整参数并对模型进行切片,之后调节基板与底面树脂槽平行并确定最佳的起始位置,以保证首层固化效果良好,确认首层打印效果良好后开始正常打印。

[0029] 4.使用酒精清理打印完成后的坯体,将坯体铲下后放入装有酒精的烧杯中进行超声震荡清洗,清洗后用高压气枪将坯体表面和孔内残余的浆料和酒精去除,得到纯净的坯体。将纯净的坯体放置在中号烧结炉中进行脱脂和烧结工作,调节升温、保温、降温温度,烧结完成后得到多孔蜂窝结构三氧化二铁(Fe_3O_4)成品。

[0030] 5.得到的成品具有一定的力学性能,弹性模量达到50GPa,不易轻易破损。用磁通计、特斯拉计等电学仪器对打印成品进行电磁学性能测试,发现其磁性优良。通过表面形貌(SEM)测试,发现其表面形貌致密,十分精细,无明显的裂纹和团聚。通过过滤重金属液体试验,发现其具有良好的除去液体中的重金属离子的能力,其去除率达到85%~90%。

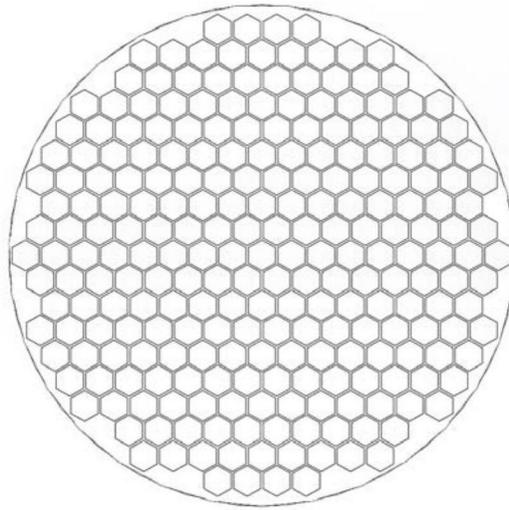


图1a

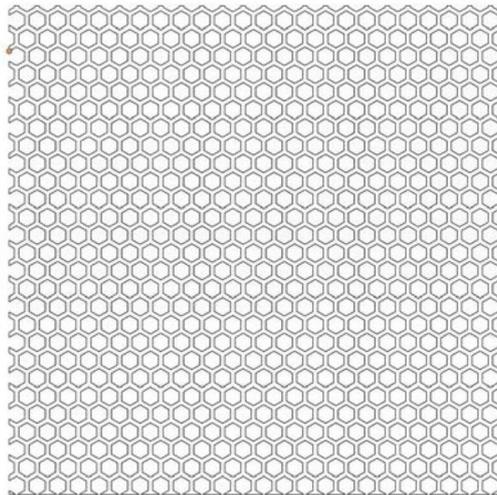


图1b



图2

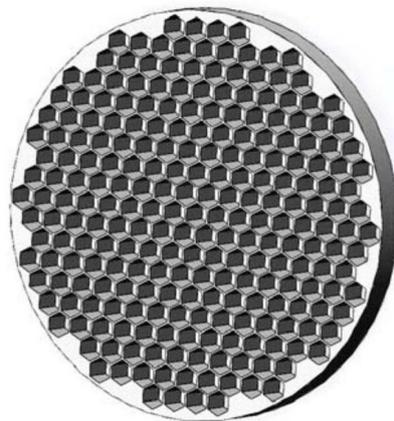


图3a



图3b