

3D 喷墨打印砂型 / 芯用双组分热硬化无机粉末 粘结剂材料的研究

邢金龙, 张宏凯, 张 茜

(宁夏共享化工有限公司, 宁夏银川 750021)

摘要: 开发了一种3D喷墨打印铸造砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料, 探究了组分A的粘度及表面张力对喷墨状态的影响, 同时探究了该双组分热硬化无机粉末粘结剂材料在打印生产过程中的砂型强度、发气量、打印头的损伤情况以及VOC排放量控制等方面的表现。结果表明, 该材料打印生产的砂型强度满足要求, 发气量较低, 打印生产时VOC排放量低, 对打印头的损伤较小。

关键词: 3D喷墨打印; 无机粉末粘结剂; 双组分; 热硬化; 铸造砂型(芯)

目前, 国内外3D喷墨打印铸造砂型(芯)所使用的粘结剂普遍为呋喃树脂粘结剂和酚醛树脂粘结剂两种。我公司在长期使用这两种树脂材料打印生产砂型(芯)的过程中发现, 喷墨打印头的平均寿命只有6到8个月左右, 远低于传统喷墨打印行业18到24个月的打印头寿命周期。喷墨打印头价格昂贵, 频繁更换导致生产成本急剧上升, 市场竞争优势完全丧失。

经分析, 呋喃树脂粘结剂材料中60%以上为糠醇, 同样酚醛树脂材料中含有50%以上的甲醇、乙醇等小分子溶剂。糠醇、甲醇、乙醇等材料均属于优良的有机溶剂, 在长期打印生产过程中会慢慢溶解、腐蚀打印头内部的塑料部件和用于粘结成形的固体结构胶, 导致墨腔堵塞, 打印头丢帧严重, 无法继续打印生产, 打印头寿命缩短。

另一方面, 呋喃树脂粘结剂和酚醛树脂粘结剂在打印生产过程中VOC排放量过高, 影响现场环境, 危害现场操作人员健康。同时, 有机树脂大多含酚、醛、苯、呋喃等有毒物质, 砂型(芯)在后期浇注、清理及废砂处理等铸造生产的各个环节中, 都会对环境造成不良影响。

本研究通过技术改进, 成功研发了一种3D喷墨打印铸造砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料, 该材料的组分A为对打印头没有任何损伤的水基型液体材料, 组分B为100~200目的高活性无机粉末材料。组分A和组分B在常温状态下反应速度较慢, 反应程度不足, 导致常温状态下砂型硬化缓慢, 且强度较低。为此, 我们给喷墨打印机的铺砂器加装了电加热装置, 在逐层打印的过程中同时在逐层加热, 最终达到砂型硬化成形的目的。该双组分热硬化无机粉末粘结剂材料在打印生产和后期浇注过程中无有毒有害气体产生, 绿色环保。

1 研究用材料和设备

1.1 研究用材料

双组分热硬化无机粉末粘结剂材料组分A、双组分热硬化无机粉末粘结剂材料组分B、50-100目陶粒砂。

1.2 研究用仪器及设备

Dream2215型 3D喷墨打印机、液体喷墨观测仪、液体表面张力测定仪、VOC测

作者简介:

邢金龙(1992-), 男, 高级工程师, 主要从事铸造3D喷墨打印用粘结剂材料的研究与开发工作。
E-mail: 935311369@qq.com

中图分类号: TG222

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)12-1394-05

收稿日期:

2019-01-31 收到初稿,
2019-11-08 收到修订稿。

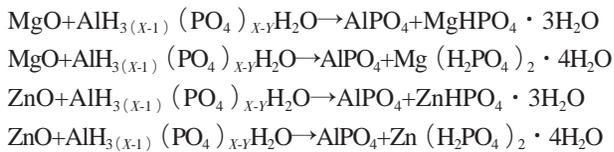
定义、XQY-II智能型砂强度机、发气量测定仪、NDJ-5S数字式粘度计。

2 研究内容和方法

2.1 粘结剂材料组成

粘结剂材料组分A是由去离子水、磷酸以及表面活性剂烷基二甲基甜菜碱组成的粘度(20℃)为8~12 mPa·s的透明水性液体,组分B是由轻质氧化镁、轻质氧化锌以及磷酸二氢铝组成的粉末材料,平均粒度300目。

2.2 粘结剂材料硬化成形机理



该双组分热硬化无机粉末粘结剂材料应用于3D喷墨打印铸造砂型(芯)生产时,组分B与50-100目陶粒砂在电脑程序控制下混合均匀,并通过铺砂器逐层铺设在工作台面上,喷墨打印头按照程序输入的三维图形向砂面选择性的喷射组分A,在喷射有组分A的工作台面上,组分A为组分B提供一个有水环境,组分B中各成分在有水环境中发生物理化学反应建立强度,最后通过加热除去砂型(芯)中多余的水分,最终型砂硬化成形。

2.3 粘结剂材料打印生产方法

打印生产过程中,粘结剂材料组分B与50-100目陶

粒砂在电脑程序控制下混合均匀,并通过铺砂器逐层铺设在工作台面上,每层铺设厚度0.42~0.44 mm,接着喷墨打印头按照程序输入的三维图形向砂面选择性地喷射粘结剂材料组分A,铺砂器在来回运动铺设原材料时,铺砂器上安装的加热灯管工作,加热砂面,促进砂型硬化,如此循环往复,直至整个砂型(芯)打印完成。该双组分热硬化无机粉末粘结剂的应用见图1。

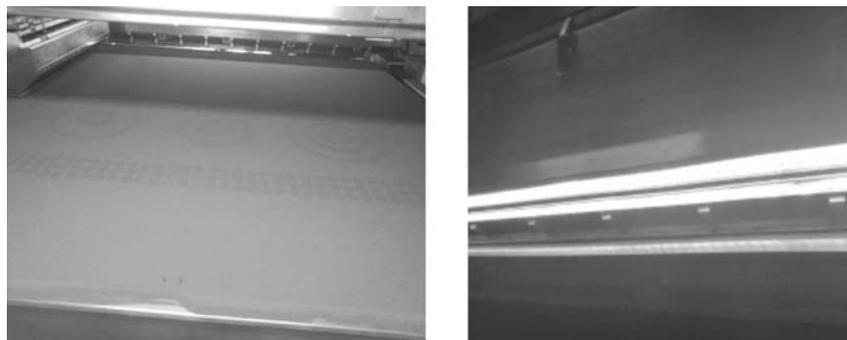
2.4 粘结剂材料组分A喷墨状态

根据压电式喷墨打印头制造厂家的要求,以及在实际使用呋喃树脂和酚醛树脂粘结剂打印生产过程中的经验总结,当粘结剂20℃的粘度保持在8~12 mPa·s时,其喷墨状态最佳。

因此,本试验首先通过工艺改进,将3D喷墨打印砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料组分A在20℃时的粘度调整到8~12 mPa·s区间内。然后,通过加入表面活性剂改变组分A的表面张力,并通过液体喷墨观测仪观察组分A的喷墨状态。粘结剂材料组分A技术性能见表1。

图2左边为通过液体喷墨观测仪观测到的表面张力为 48×10^{-3} N/m的组分A的喷墨状态,右边为通过液体喷墨观测仪观测到的表面张力为 32×10^{-3} N/m的组分A的喷墨状态。

结果表明,当液体表面张力过高时,喷墨打印头喷孔处很少形成圆形液滴下落,导致喷墨量过低,打印砂型(芯)异常。相反,当液体表面张力处于合理区间内,喷墨打印头喷孔处容易形成圆形液滴,喷墨状态良好。



(a) 喷射粘结剂

(b) 加热硬化

图1 3D喷墨打印铸造砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂的应用

Fig. 1 Application of two-component thermal hardening inorganic powder binder for 3D inkjet-printed sand molds/cores

表1 双组分热硬化无机粉末粘结剂材料组分A技术性能

Table 1 Technical performance of component A in two-component thermal hardening inorganic powder binder

样品	20℃粘度/(mPa·s)	20℃表面张力/($\times 10^{-3}$ N·m ⁻¹)
组分A样品一	9.8	48
组分A样品二	9.8	32

2.5 打印生产时 VOC 排放量的对比检测

3D打印生产车间不同于传统铸造厂的造型车间，一般都是封闭的恒温恒湿车间，这样的环境中各种气味更加容易聚集，从而严重危害现场生产环境和工作人员健康。为此，我们采用VOC测定仪对比检测了3D呋喃树脂、3D酚醛树脂以及该双组分热硬化无机粉末粘结剂材料在打印生产过程中的VOC排放情况，结果见图3。

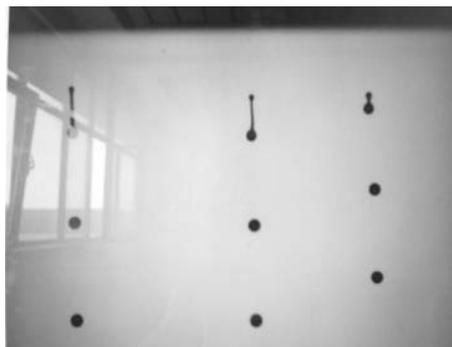
结果表明，在3D喷墨打印砂型（芯）生产过程中，该粘结剂的VOC排放量远低于3D呋喃树脂和3D酚醛树脂材料，打印生产现场几乎没有任何气味，现场环境质量较好。

2.6 打印生产砂型（芯）发气量的对比检测

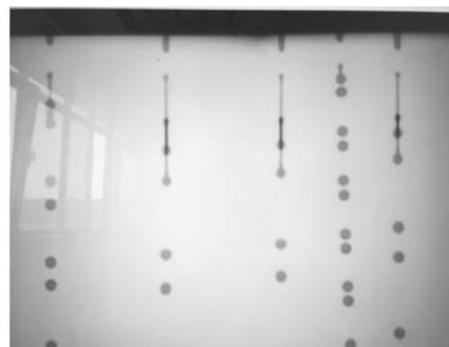
使用双组分热硬化无机粉末粘结剂打印生产的砂型（芯）主要用于有色合金铸造领域。有色合金铸造技术对砂型（芯）的发气量有着严苛的要求，一般要

求砂型（芯）的发气量低于8 ml/g。在生产实践中，发现使用3D呋喃树脂和3D酚醛树脂打印生产的砂型（芯）发气量远高于这个标准，不能应用于有色合金铸件的生产。

3D喷墨打印砂型（芯）用双组分热硬化无机粉末粘结剂组分B主要为无机盐类化合物，其在高温状态下不会燃烧，不会产生任何气体。3D喷墨打印砂型（芯）用双组分热硬化无机粉末粘结剂组分A为水基型液体，只含有少量的有机化合物用于性能改善，水分在打印生产过程中通过加热硬化早已去除干净，其中少量的有机化合物燃烧产生的气体量也很小。因此，该双组分热硬化无机粉末粘结剂打印生产的砂型（芯）发气量低，满足要求。用双组分热硬化无机粉末粘结剂打印生产砂型（芯）和3D酚醛树脂以及3D呋喃树脂打印生产砂型（芯）发气量对比检测结果见图4。



(a) 表面张力为 48×10^{-3} N/m



(b) 表面张力为 32×10^{-3} N/m

图2 组分A喷墨状态

Fig. 2 Inkjet state of component A with different surface tensions

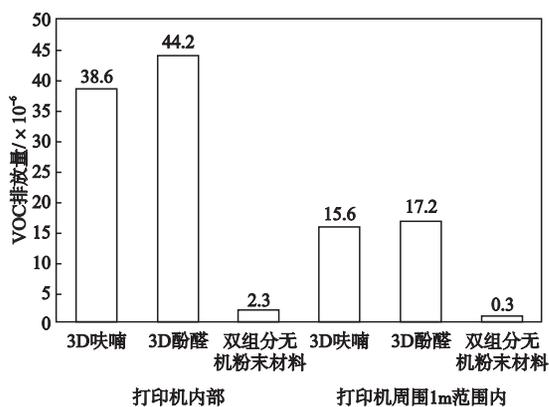


图3 不同粘结剂VOC排放量检测结果

Fig. 3 VOC emission testing results of sand with different binders

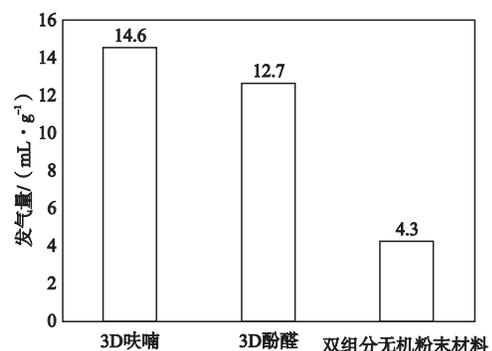


图4 含不同粘结剂砂型发气量检测结果

Fig. 4 Gas evolution volume of sand molds with different binders

2.7 砂型(芯)强度的对比检测

3D打印生产砂型(芯)属于无模造型,在清砂、转运等各个环节都需要对砂型(芯)直接进行吊运,要求砂型(芯)具有较高的强度。砂型(芯)强度较低,在吊运过程中容易出现断裂、坍塌等安全事故,危害人身安全。3D打印生产现场一般要求砂型(芯)抗拉强度高于0.8 MPa。该双组分热硬化无机粉末粘结剂打印生产砂型(芯)和3D酚醛树脂以及3D呋喃树脂打印生产砂型(芯)强度对比检测结果见图5。

结果表明,该热硬化双组分无机粉末粘结剂打印生产的砂型(芯)强度低于3D呋喃树脂和3D酚醛树脂打印生产砂型(芯)强度,但满足3D打印生产现场0.8 MPa抗拉强度的要求。另一方面,有色合金铸造技术对砂型(芯)强度要求较低,该热硬化双组分无机粉末粘结剂打印生产的砂型(芯)完全满足生产要求。

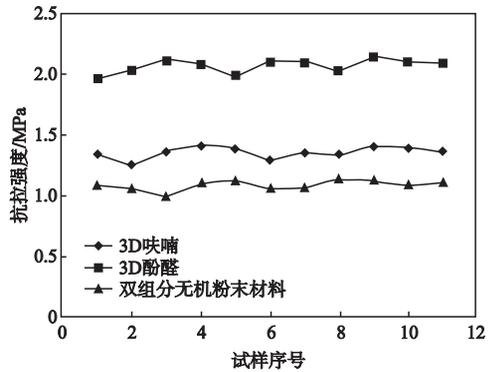


图5 含不同粘结剂砂型强度检测结果
Fig. 5 Strength of sand with different binders

2.8 喷墨打印头使用寿命的对比

在实际打印生产过程中,常以打印头喷孔的丢帧率来判断打印头的寿命期,一般当丢帧率大于20%时,认定打印头报废,无法继续使用。

该热硬化双组分无机粉末粘结剂打印生产过程中打印头的丢帧率和3D呋喃树脂以及3D酚醛树脂打印生产过程中打印头的丢帧率对比统计见图6。

结果显示,使用该双组分热硬化无机粉末粘结剂组分A,打印头在工作16个月之后丢帧率才到20%以上,达到报废的状态,远高于使用3D呋喃树脂和3D酚醛树脂时6~8个月的生命周期,有效地延长了喷墨打印头的使用周期,避免了因更换打印头而带来的生产成本上升。

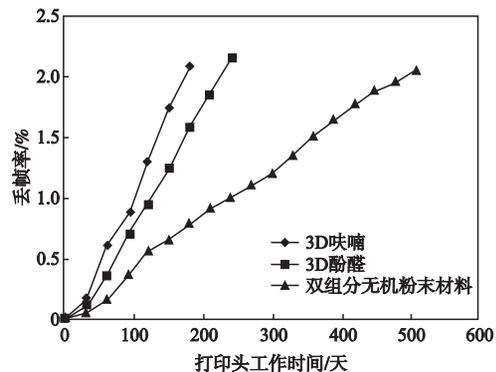


图6 使用不同粘结剂打印砂型时打印头丢帧率统计结果
Fig. 6 Frame loss rate of print head when printing sand molds using different binders

3 结论

(1) 3D喷墨打印铸造砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂组分A在20℃表面张力为 32×10^{-3} N/m时喷墨状态最佳。

(2) 铸造用双组分热硬化无机粉末粘结剂在3D喷墨打印生产过程中VOC排放量远低于3D呋喃树脂和3D酚醛树脂材料,打印生产现场几乎没有任何气味,现场环境质量较好。

(3) 铸造用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料打印生产砂型(芯)的发气量低于6 mL/g,远低于3D呋喃树脂和3D酚醛树脂材料打印生产的砂型(芯),满足有色合金铸件生产技术对于砂型(芯)发气量的要求。

(4) 铸造用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料打印生产砂型(芯)的抗拉强度约为1.0 MPa,满足3D打印生产现场0.8 MPa的抗拉强度要求。

(5) 3D喷墨打印铸造砂型(芯)用双组分热硬化无机粉末粘结剂组分A体系温和,对喷墨打印头的损伤作用较小,打印头在工作16个月之后丢帧率才到20%以上,喷墨打印头的寿命较长。

参考文献:

- [1] 邢金龙, 何龙, 韩文, 等. 3D型砂打印用无机粘结剂的合成及其使用性能研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (9): 851-854.
- [2] 邢金龙, 何龙, 韩文, 等. 一种3D砂型打印用高强度耐高温酚醛树脂的合成及其使用性能研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (10): 966-969.
- [3] 邢金龙, 张宏凯, 张茜, 等. 酸性固化剂对铸造3D打印用热硬化酚醛树脂使用性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (10): 933-935.

Research of Two-Component Thermal Hardening Inorganic Powder Binder for 3D Inkjet-Printed Sand Molds/Cores

XING Jin-long, ZHANG Hong-kai, ZHANG Qian
(Ningxia Kocel Chemicals Co., Ltd., Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract:

A two-component thermal hardening inorganic powder binder for three dimensional inkjet-printed sand molds and cores was developed, and the influence of the viscosity and surface tension of component A on the inkjet state was investigated. At the same time, the sand strength, gas evolution volume, frame loss rate of print head and VOC emissions of the two-component thermal hardening inorganic powder binder in the printing process were explored. The results show that this two-component thermal hardening inorganic binder has low gas evolution volume, low VOC emissions and low damage to print head in the printing process, and the obtained sand strength can meet the requirements of the production.

Key words:

three dimensional printing; inorganic powder binder; two component; thermal hardening; foundry sand mold/core
