

3D 打印砂型芯用水基涂料流变性能的研究

高天娇¹, 尹绍奎¹, 李 玲¹, 于瑞龙¹, 谭 锐¹, 李成坤², 刘加军¹, 张海东¹, 李延海¹, 张 鑫¹

(1. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

2. 康硕(山西)智能制造有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室山西实验室, 山西晋城 048400)

摘要: 通过选用不同悬浮剂进行复配, 研究了其流变特性对3D打印砂型芯用水基涂料悬浮率、流变性能、涂覆效果等的影响。通过对比试验, 确定了在采用流涂的涂覆方式下, 3D打印砂型芯用水基涂料的推荐配方。试验结果表明: 在钠基膨润土中加入凹凸棒土或海泡石, 3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度均有提高, 改善涂层的表面光滑度。其中, 海泡石的加入对3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度的影响更明显。针对本文中的耐火骨料组合, 3D打印砂型芯用水基流涂涂料的屈服值范围应在 2 690~2 790 mPa·s, 触变率范围在5.5%~6.5%。在选择合适的悬浮剂组合条件下, 无需加入流变助剂即可使涂料获得满足使用要求的流变效果。

关键词: 3D打印砂型芯; 水基涂料; 流变性能

3D打印砂型芯技术具有打印速度快、系统成本低等优点, 特别适合复杂高端铸件的快速制造^[1-2]。由于3D打印砂型芯多为复杂的多孔多腔结构, 且在其斜面部位有明显的阶梯式痕迹, 为了有效改善其表面质量, 选择合适的施涂工艺以及控制施涂工艺参数显得十分重要。在相同的耐火材料组合中, 不同的施涂工艺对涂料的工艺性能要求也不同, 流涂涂料需具有良好的涂挂效果, 同时具备较好的流动性和流平性, 可以从复杂的孔或腔中完全流出不堆积。对于3D打印砂型芯用水基流涂涂料来说, 工艺性能参数包含悬浮性、屈服值、触变率、湿涂层厚度及流动性, 这些工艺性能与涂料的流变性能紧密相关。因此, 通过研究并获得3D打印砂型芯用水基流涂涂料的流变性能数据, 可初步判断涂料的工艺性能。

涂料的屈服值是为使涂料流动所必须达到的某个最小剪切应力值^[3]。随着屈服值的增加, 涂料的抗流淌性增加, 流动性和流平性下降。涂料的触变性是指在恒定的剪切速率作用下, 涂料的表现粘度随时间延长而下降的现象^[4]。

本研究根据3D打印砂型芯的特点, 选用以锆英粉为主的耐火骨料组合, 选择三种悬浮剂进行复配, 对比不同组合的悬浮率、屈服值、触变率、流变曲线及湿涂层厚度, 以此确定3D打印砂型芯用水基流涂涂料的推荐配方及工艺性能参数范围。

1 试验材料及方法

1.1 试验用原材料及试验仪器

试验用原材料: 锆英粉、白刚玉粉、纯净水、凹凸棒土、钠基膨润土、海泡石、硅溶胶(固含量30%)、流变助剂(KT)、有机硅消泡剂、润湿剂(GT300)。

试验仪器: DL-550高速分散多用机、NDJ-5S数字旋转粘度计、电子天平、量筒($\Phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mL}$)、湿膜测厚仪。

1.2 涂料的制备

1.2.1 3D打印砂型芯用水基涂料的基础配方

试验涂料的基础配方如表1所示。

作者简介:

高天娇(1987-), 女, 硕士研究生, 从事铸造材料相关的研发工作。E-mail: 13940072746@126.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

12-1490-05

基金项目:

辽宁省科技项目(2021JH6/10500245)。

收稿日期:

2022-05-07 收到初稿,

2022-06-20 收到修订稿。

表1 3D打印砂型芯用水基涂料基础配方
Table 1 Basic formula of water-based coating for the 3D printing sand core

锆英粉	白刚玉	复配悬浮剂	硅溶胶	消泡剂	润湿剂	纯净水
350	150	18	25	0.15	0.8	200

1.2.2 试验涂料的制备

(1) 向塑料烧杯中加入适量水, 在高速剪切搅拌状态下, 缓慢加入悬浮剂及粘结剂, 持续搅拌30 min;

(2) 降低转速, 加入耐火骨料及余水, 提高转速, 持续搅拌30 min;

(3) 降低转速, 加入润湿剂及消泡剂, 持续搅拌5 min, 制备结束。

1.3 涂料性能指标的测定

涂料的固含量对涂料的流变性能有较大影响, 因此本研究中的涂料固含量均相同。

1.3.1 涂料悬浮率的测定

将涂料倒入 $\Phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mL}$ 的量筒中, 至100 mL刻度线处, 静置2 h, 记录澄清层体积 V , 用公式(1)计算涂料的悬浮率。

$$\Phi = (100 - V) / 100 \times 100\% \quad (1)$$

式中: Φ 为涂料悬浮率; V 为量筒中涂料上部澄清液体体积, mL。

1.3.2 涂料屈服值的测定

在本研究中, 将剪切速率在12 r/min作用下的初始粘度值作为涂料的屈服值, 数值越大, 表示屈服值越大。将搅拌均匀的涂料置于旋转粘度计下, 选择2#转子, 静置5 min后开始测试, 仪器上出现的第一个数值即为涂料的初始粘度值。

1.3.3 触变率的测定

将搅拌均匀的涂料置于旋转粘度计下, 选择2#转子, 静置5 min, 在30 r/min转速下, 将随剪切时间延长的粘度变化率作为涂料的触变率, 数值越大, 表示该涂料的触变率越大。记录自旋转开始后30 s、600 s时的粘度值, 用公式(2)计算触变率。

$$\text{触变率} = (\eta_{30^{\circ}} - \eta_{600^{\circ}}) / \eta_{30^{\circ}} \quad (2)$$

式中: $\eta_{30^{\circ}}$ 为第30 s的粘度值, $\eta_{600^{\circ}}$ 为第600 s的粘度值。

1.3.4 流变点值的测定

将搅拌均匀的涂料置于旋转粘度计下, 选择2#转子, 静置5 min, 依次测定转速为6 r/min、12 r/min、30 r/min、60 r/min、30 r/min、12 r/min、6 r/min的粘度值, 取每个转速开始30 s时的粘度值, 作出粘度与剪切速率的曲线图, 作为涂料的流变曲线图。

1.3.5 湿涂层厚度的测定

将涂料完全涂覆在3D打印砂型芯表面上, 静止10 s, 选取几处不同的平面, 用湿膜测厚仪测定湿涂层的厚度, 湿膜测厚仪如图1所示。



图1 湿膜测厚仪示意图

Fig. 1 Diagram of wet coating thickness gauge

1.3.6 流涂效果的判定

将高100 cm的3D打印砂板靠在墙边, 砂板与地面呈75°角, 取100 g涂料从砂板顶部倒下, 测定涂层流动的长度和涂层厚度, 观察涂料流动效果。

2 试验结果与分析

2.1 悬浮剂的复配组合

本研究根据不同悬浮剂的性能特点, 以钠基膨润土为主要悬浮剂, 与凹凸棒土或海泡石进行复配, 设计两组试验, 研究不同复配组合对涂料性能的影响。复配组合如表2、表3所示。

2.2 钠基膨润土与凹凸棒土的复配对涂料性能的影响

如表4所示为3D打印砂型芯用水基涂料选用钠基膨润土与凹凸棒土复配的流变性能。

表2 钠基膨润土与凹凸棒土加入量
Table 2 Additions of the sodium bentonite and attapulgite

序号	钠基膨润土/g	凹凸棒土/g
1	18	0
1-1	15	3
1-2	12	6
1-3	9	9
1-4	6	12
1-5	3	15

表3 钠基膨润土与海泡石加入量
Table 3 Additions of the sodium bentonite and sepiolite

序号	钠基膨润土/g	海泡石/g
1	18	0
2-1	15	3
2-2	12	6
2-3	9	9
2-4	6	12
2-5	3	15

图2所示为1[#]、1-3[#]及1-5[#]水基涂料的流变曲线。

图3所示为钠基膨润土与凹凸棒土复配的涂料在3D打印砂板上的流动效果，从左至右分别为1[#]、1-1[#]、1-2[#]、1-3[#]、1-4[#]、1-5[#]。

从表4及图2可以看出，3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度随着凹凸棒土加入量的增加有较明显的提高，2 h悬浮率略有提高，流变曲线的面积随着凹凸棒土的加入量增加有增大的趋势。

表4 钠基膨润土与凹凸棒土复配对3D打印砂型芯水基涂料性能的影响

编号	2 h悬浮率/%	屈服值/(mPa·s)	触变率/%	湿涂层厚度/mm
1	97	2 650	4.1	0.30~0.35
1-1	98	2 684	4.5	0.30~0.35
1-2	99	2 723	5.8	0.35~0.40
1-3	99	2 789	6.5	0.40~0.45
1-4	99	2 810	7.1	0.40~0.45
1-5	99	2 855	7.9	0.45~0.50

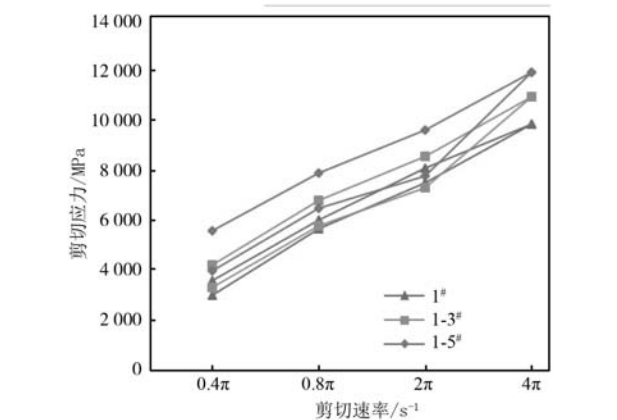


图2 钠基膨润土与凹凸棒土复配时3D打印砂型芯用水基涂料的流变曲线

Fig. 2 Rheological curve diagram of the water-based coating for the 3D printing sand core with combination of the sodium bentonite and attapulgite

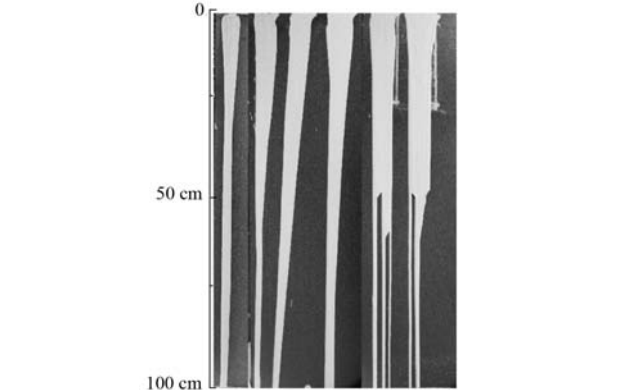


图3 钠基膨润土与凹凸棒土复配时3D打印砂型芯用水基涂料的流动效果

Fig. 3 Flowing effects of the water-based coating for the 3D printing sand core with combination of the sodium bentonite and attapulgite

图3所示为1组试验涂料在3D打印砂平板上的流涂效果，1[#]和1-1[#]仍可看出砂板表面的凹凸形貌，随着凹凸棒土加入量的提高，涂层厚度增加，涂层表面的光滑度有所改善，在1-4[#]和1-5[#]中，涂料在流动的终点出现少量堆积。

2.3 钠基膨润土与海泡石的复配对涂料性能的影响

表5所示为3D打印砂型芯用水基涂料选用钠基膨润土与海泡石作为复配悬浮剂时的流变性能。

图4所示为1[#]、2-3[#]及2-5[#]水基涂料的流变曲线。

图5所示为钠基膨润土与海泡石复配的涂料在3D打印砂板上的流动效果，从左至右分别为1[#]、2-1[#]、2-2[#]、2-3[#]、2-4[#]、2-5[#]。

从表5及图4可以看出，3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度随着海泡石加入量的增加有明显的提高，而2 h悬浮率提高不明显，流变曲线的面积随着海泡石加入量的提高有明显增大的趋势。如图5所示，随着海泡石加入量的提高，可见涂层厚度有明显增加，流动距离变短，从2-2[#]开始，在涂料流动的终点出现了堆积。

2.4 流变助剂对涂料性能的影响

在两组复配组合中各选择两组配比，同时选择1[#]配

表5 钠基膨润土与海泡石复配对3D打印砂型芯水基涂料性能的影响

编号	2 h悬浮率/%	屈服值/(mPa·s)	触变率/%	湿涂层厚度/mm
1	97	2 650	4.1	0.30~0.35
2-1	98	2 696	5.7	0.40~0.45
2-2	98	2 782	6.9	0.40~0.45
2-3	98	2 845	7.6	0.50~0.55
2-4	98	2 901	8.2	0.55~0.60
2-5	99	2 988	9.5	0.55~0.60

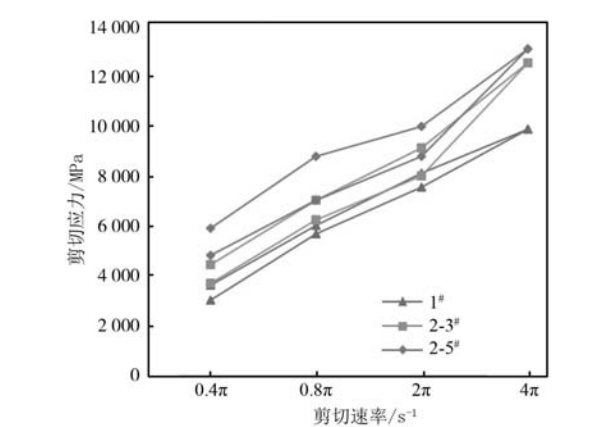


图4 钠基膨润土与海泡石复配下3D打印砂型芯用水基涂料流变曲线

Fig. 4 Rheological curves of the water-based coating for the 3D printing sand core with combination of the sodium bentonite and sepiolite

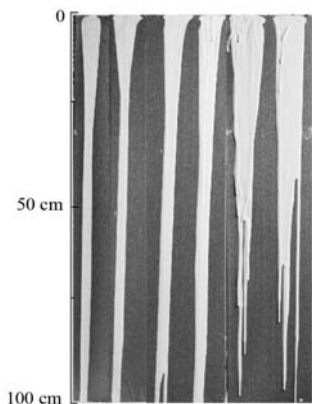


图5 钠基膨润土与海泡石复配下3D打印砂型芯用水基涂料流动效果
Fig. 5 Flowing effects of the water-based coating for the 3D printing sand core with combination of the sodium bentonite and sepiolite

比,在涂料制备步骤(3)中加入流变助剂KT,对比试验的涂料配方如表6所示。

表7所示为加入流变助剂后3D打印砂型芯用水基涂料的流变性能。

如图6所示,加入流变助剂后的涂料在3D打印砂板上的流动效果,从左至右为1[#]、1-3[#]、1-5[#]、2-3[#]、2-5[#]。

如表7所示,加入流变助剂后,涂料的悬浮率几乎没有变化,涂料的屈服值、触变率均有下降,湿涂层厚度略有下降。如图6所示,流变助剂的加入可以适当增加涂料的流动距离、减少涂料的堆积,但改善效果有限。

2.5 结果分析

钠基膨润土在微观状态下为层片状结构,遇水后会发生膨胀^[5]。在高速剪切搅拌的条件下,耐火骨料粒子与层片状的钠基膨润土相互交叠,形成交叠的层片状结构。凹凸棒土的微观结构为针棒状^[6],海泡石的微观结构呈纤维状,且具有独特的孔结构^[7]。高速分散后,膨胀的针状结构与耐火骨料粒子交织在一起,形成复杂的网状结构。在受到相同剪切力的条件下,交叠的层片状结构随着时间的延长变形更容易,且变形

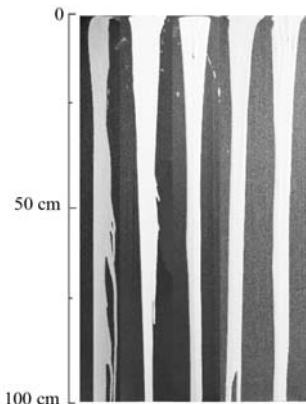


图6 加入流变助剂后3D打印砂型芯用水基涂料的流动效果
Fig. 6 Flowing effects of the water-based coating for the 3D printing sand core with the rheological additives

程度较大,撤掉外力后需要较长时间恢复到原状态,具有较明显的剪切稀释能力。因此,钠基膨润土与凹凸棒土、海泡石相比较,破坏其所形成的网状结构使涂料开始运动所需的剪切力较低,且钠基膨润土表现出的触变率较低。凹凸棒土与海泡石虽均为针状结构,由于海泡石的孔结构,吸收溶剂水的能力更强,溶剂水被束缚在这些孔结构中,很难流动,所以两者在受到相同剪切力的条件下,凹凸棒土的网状结构更容易解离且撤掉外力后恢复原状态的时间较短。将层片状结构与针棒状结构的悬浮剂进行复配,利用各自的优点,通过合理配比调整,可以使涂料获得流动性好,具有适当触变性能,均匀无堆积的光滑涂层。

KT是常见的阴离子表面活性剂,主要通过降低溶剂表面张力来改善涂料的流变性能,但流变助剂的作用有限,当悬浮剂经过合理复配后,不需加入流变助剂也可达到满足使用要求的流变效果。

在两组悬浮剂配比中,2 h悬浮率均可达到97%以上,1-2[#]、1-3[#]和2-1[#]的流动状态相近,均可获得均匀无堆积的涂层,1-2[#]的湿涂层厚度为0.35~0.4 mm,1-3[#]和2-1[#]的湿涂层厚度为0.4~0.45 mm,可分别用于不同的

表6 3D打印砂型芯用水基涂料配方
Table 6 Formula of the water-based coating for the 3D printing sand core

锆英粉	白刚玉	复配悬浮剂	硅溶胶	消泡剂	润湿剂	流变助剂	纯净水
350	150	18	25	0.15	0.8	0.2	200

表7 流变助剂对3D打印砂型芯用水基涂料性能的影响
Table 7 Effects of the rheological additive on properties of the water-based coating for the 3D printing sand core

编号	2 h悬浮率/%	屈服值/(mPa·s)	触变率/%	湿涂层厚度/mm
1 [#]	97	2 581	3.8	0.30~0.35
1-3 [#]	99	2 687	5.8	0.40~0.45
1-5 [#]	99	2 808	7.1	0.40~0.45
2-2 [#]	98	2 722	6.1	0.35~0.40
2-5 [#]	99	2 945	9.1	0.50~0.55

表8 3D打印砂型芯用水基涂料流变性能参数
Table 8 Rheological property parameters of the water-based coating for the 3D printing sand core

2 h悬浮率/%	屈服值/(mPa·s)	触变率/%	湿涂层厚度/mm
≥97	2 690~2 790	5.5~6.5	0.35~0.45

浇注工艺中。由于耐火骨料的配比对涂料性能有直接影响,针对本文中的耐火骨料组合,流涂工艺下的3D打印砂型芯用水基涂料的流变性能参数如表8所示。

在本研究中，3D打印砂型芯用水基流涂涂料的推荐配方如表9所示。

3 结论

（1）根据钠基膨润土、凹凸棒土及海泡石的结构特点，凹凸棒土和海泡石的加入均可以提高3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度，改善涂层表面的光滑度。海泡石与凹凸棒土相比较，对

3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值、触变率及湿涂层厚度的影响更明显。

（2）针对本文中的耐火骨料组合，选择流涂工艺时，3D打印砂型芯用水基涂料的屈服值范围应在2 690~2 790 mPa·s，触变率范围在5.5%~6.5%。

（3）通过悬浮剂的合理复配，无需加入流变助剂即可使涂料获得满足使用要求的流变效果。

表9 3D 打印砂型芯用水基涂料推荐配方
Table 9 Recommended formulas of the water-based coating for the 3D printing sand core

序号	锆英粉/g	白刚玉/g	钠基膨润土/g	凹凸棒土/g	海泡石/g	硅溶胶/g	消泡剂/g	润湿剂/g	纯净水/g
1	350	150	12	6	0	25	0.15	0.8	200
2	350	150	9	9	0	25	0.15	0.8	200
3	350	150	15	0	3	25	0.15	0.8	200

参考文献:

[1] 马涛,李哲,程勤,等. 3D打印技术在砂型铸造领域的应用前景浅析 [J]. 现代铸铁, 2019 (2) : 38-40.

[2] MEET U, THARMALINGAM S, MOHAMED E L, et al. 3D printing for rapid sand casting-A review [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2017 (29) : 211-220.

[3] 俞锋. 涂料流变学概论 [J]. 上海涂料, 2007, 45 (6) : 35-36.

[4] 王慕荣. 砂型涂料的流变特性及触变性的研究 [J]. 铸造, 1983 (2) : 36-38.

[5] 李建平. 膨润土的工艺特性及其应用 [J]. 地质找矿论丛, 1998, 13 (1) : 67-73.

[6] 蔡佳佳. 凹凸棒黏土的改性处理及其理化性质研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2012.

[7] 王祚章. 海泡石的力学性能及吸附行为研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021.

Research on Rheological Properties of Water-Based Coating for 3D Printing Sand Core

GAO Tian-jiao¹, YIN Shao-kui¹, LI Ling¹, YU Rui-long¹, TAN Rui¹, LI Cheng-kun², LIU Jia-jun¹, ZHANG Hai-dong¹, LI Yan-hai¹, ZHANG Xin¹
(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Kangshuo (shanxi) Intelligent Manufacturing Co., Ltd., Shanxi Laboratory of State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technogy for High-End Equipment, Jincheng 048400, Shanxi, China)

Abstract:
The paper researched the effects of rheological properties on suspension rate, rheological properties and flowing effect of the water-based coating for 3D printing sand core with different suspension agents. Through experiments, the recommended formulas of the water-based coating for 3D printing sand core were determined under the coating method of flowing. The results showed that, by adding attapulgit or sepiolite into sodium bentonite, the yield value, thixotropy rate and wet coating thickness of the water-based coating for the 3D printing sand core were improved. And the surface smoothness of the coating was improved. The addition of the sepiolite had a more obvious effect on the yield value, thixotropy rate and wet coating thickness. For refractory aggregate combinations in this paper, the yield value range of the water-based flow coating for the 3D printing sand core should be in 2 690-2 790 mPa·s, the thixotropic rate ranges from 5.5% to 6.5%. Under the condition of selecting the appropriate combination of suspending agents, the rheological effect of the coating could meet the requirements without adding the rheological additive.

Key words: 3D printing sand core; water-based coating; rheological properties

(编辑: 张允华, zyh@foundryworld.com)