

砂型喷墨 3D 打印用呋喃树脂的制备工艺与性能研究

谭 锐, 尹绍奎, 姜延春, 于瑞龙, 王 岩, 白金春, 刘加军, 李延海

(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)

摘要: 研究了间苯二酚、双酚A、预聚物改性剂对3D打印呋喃树脂性能的影响, 优化了3D打印呋喃树脂的合成工艺, 测试了3D打印试样的常温和高温性能, 并进行了应用验证。结果表明: 制备的3D打印呋喃树脂颗粒度 $D_{90} \leq 1.0 \mu\text{m}$, 黏度 $8.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; 呋喃树脂加入量为硅砂质量的1.43%、固化剂加入量为硅砂质量的0.22%时, 打印的砂型抗拉强度 2.20 MPa , 抗弯强度 5.55 MPa , $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 发气量 9.5 mL/g , 打印的砂型尺寸精度为 $\pm 0.23 \text{ mm}$ 。

关键词: 3D打印呋喃树脂; 颗粒度; 常温性能; 高温性能

铸造砂型3D打印技术打破了传统铸造过程中模具制造、造型、制芯的概念, 实现了无模具铸造及数字化制造, 突破了使用模具造型及制芯时对型/芯结构的限制, 可实现复杂砂型/芯的整体精确化制备^[1-2], 为大型、复杂铸件的高品质精密铸造提供了良好的技术途径^[3-5], 尤其适用于航空、航天、汽车、军工^[6-7]等多品种、小批量以及非定型产品的研制与生产。

在砂型喷墨3D打印(three-dimensional printing, 3DP)中, 粘结剂是非常关键的原材料^[8-9]。首先粘结剂的理化性能指标应该控制在最合适的范围, 比如粘结剂需要较高的纯净度, 由于粘结剂需要经过细长狭窄的喷嘴按照预定指令进行喷射, 粘结剂中的不溶物会堵塞喷头, 缩短打印头寿命甚至导致无法打印; 粘结剂应该具有适宜的黏度, 黏度过高无法顺利喷射, 黏度过低无法控制喷射量, 并且树脂黏度对砂型性能有直接影响^[10]。其次, 粘结剂工艺性能要满足使用要求, 粘结剂需要具有较快的硬化速度, 由于分层打印, 相邻两层之间打印的时间间隔较短, 如果粘结剂无法在短时间内固化, 容易造成目标产品发生变形, 并且影响表面质量; 此外还需要保证砂型的粘结强度、发气量等性能, 满足铸造工艺需求^[11]。目前使用3D打印砂型砂芯的铸件大多结构复杂、尺寸精度和表面质量要求高, 有一部分特殊铸件要求3D打印的砂型、砂芯具有高强度、低发气、高精度, 使用进口粘结剂时, 昂贵的材料价格和较长的货运周期限制了砂型3D打印技术的大面积推广应用。为了开发一种高性能、低成本、可以替代进口的3D打印呋喃树脂, 本文对3DP专用的呋喃树脂制备方法与工艺性能进行了研究。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

合成3DP呋喃树脂的糠醇、甲醛(37%溶液)、尿素、间苯二酚、双酚A、氢氧化钠、盐酸、硅烷偶联剂(HD-602)、表面活性剂等均为工业品。

试验用固化剂为沈阳铸造研究所有限公司自主开发的3DP固化剂SZ3DH, 其主要性能指标见表1。试验用硅砂为进口STROBEL公司3DP专用GS15硅砂, 具体指标见表2。

作者简介:

谭 锐(1978-), 男, 高级工程师, 研究方向为绿色快速铸造材料与工艺技术。电话: 024-25852311-254, E-mail: 13898817946@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)10-1217-06

基金项目:

辽宁省自然科学基金项目(2019-ZD-0998); 辽宁省“兴辽英才”项目(XLYC1802102)。

收稿日期:

2021-07-19 收到初稿,
2021-08-10 收到修订稿。

表1 固化剂性能指标

Table 1 Technical performance of 3DP hardener

黏度/(mPa·s)	密度/(g·cm ⁻³)	总酸度/%	游离酸/%
25~45	1.30~1.38	24.5~26.0	1.0~2.0

表2 3DP硅砂性能指标

Table 2 Technical performance of 3DP silica sand

SiO ₂ /%	平均细度/AFS	LOI/%	角形系数	酸耗值/mL
≥99.1	65~69	≤0.2	≤1.15	≤5.0

1.2 试验设备和方法

1.2.1 3DP呋喃树脂合成工艺方法

3DP呋喃树脂合成工艺试验使用的仪器设备有：三口烧瓶、冷凝管、温度计、电热套、JB300-D型电动搅拌器等。

呋喃树脂合成基本工艺为，称取300 g糠醇，向三口烧瓶中加入一定量糠醇、50 g甲醛、催化剂并在90 ℃保温1.5 h；加入适量的糠醇，调节pH值3.8~4.4，在100~105 ℃反应2 h；加入适量间苯二酚、双酚A、预聚物改性剂，在80~85 ℃反应0.5 h；减压脱水；降温至40 ℃以下，加入剩余的糠醇、适量硅烷偶联剂（HD-602）、表面活性剂，搅拌均匀；用孔径1 μm过滤膜过滤后出料即为产品。

1.2.2 3DP呋喃树脂性能测试方法

3DP呋喃树脂的黏度、含水量、游离甲醛含量等技术指标的测定参照机械行业标准JB/T 7526-2008《铸造用自硬呋喃树脂》进行，使用的仪器有NDJ-1旋转黏度计、S-100全自动卡尔费休水分测定仪、GC-7900气相色谱仪等。颗粒度、电导率、表面张力等指标使用激光粒度分布仪、DDS-11A型电导率测定仪、JYW-200系列自动表面张力仪等进行测定。

将3DP硅砂、固化剂混合后放置24 h，使用Voxeljet AG（维捷德国）的砂型3D打印设备VX200制作标准“8”字形抗拉强度试样、22.36 mm×22.36 mm×173.36 mm抗弯强度试样以及Φ12 mm×20 mm高温强度试样，如图1所示，用XQY-II智能型砂强度机、ZGY树脂砂高温

性能测试仪、GET-III智能造型材料发气性测定仪等测量抗拉强度、抗弯强度、高温性能、发气量等性能指标。

2 试验结果及分析

2.1 3DP呋喃树脂合成工艺的优化

3DP呋喃树脂常温下要求低黏度、高纯净度，同时要求快速硬化、高强度，与普通自硬呋喃树脂的性能指标有着明显的区别。在前期技术积累及试验的基础上，选择双酚A、间苯二酚、预聚物改性剂等材料提高固化速度、粘结强度。在单因素试验的基础上，对粘结剂的原材料配比进行了4因素3水平的正交试验来优化工艺，结果见表3-7。

从试验结果来看，树脂中加入双酚A、间苯二酚、预聚物改性剂，可以明显提高固化速度和粘结强度，其中，间苯二酚对初强度的提升作用最明显，预聚物改性剂对24 h抗拉强度的提升作用最明显。但是，随着固体间苯二酚、双酚A加入量增加，树脂黏度增加明显，甚至超过15 mPa·s，同时不溶物颗粒数量大幅度上升，双酚A对树脂黏度的影响最显著。综合考虑粘结强度、黏度以及材料成本，优化选择双酚A加入量20 g、间苯二酚加入量25 g、预聚物改性剂加入量75 g。

2.2 3D打印呋喃树脂常温性能

选择上述优化工艺参数进行试验，制备的3D打印呋喃树脂SZ3DFR外观为棕红色至黑红色的透明液体，主要理化性能指标如表8所示。

表3 正交试验因素水平表

Table 3 Factors and levels for orthogonal experiment

水平	因素		
	(A) 双酚A/g	(B) 间苯二酚/g	(C) 预聚物改性剂/g
1	10	5	25
2	20	15	50
3	30	25	75
4	40	35	100



(a) 试样打印排布图



(b) 打印过程图



(c) 打印试样

图1 3DP检测试样

Fig. 1 3DP testing samples

表4 不同成分的呋喃树脂正交试验结果
Table 4 The testing results of properties of furan resin for 3D printing

试验号	(A) 双酚A	(B) 间苯二酚	(C) 预聚物改性剂	黏度 /mPa·s	2 h抗拉强度/MPa	24 h抗拉强度/MPa
1	A1	B1	C1	6.15	0.60	1.77
2	A1	B2	C2	7.25	0.82	1.81
3	A1	B3	C3	8.25	0.98	2.11
4	A1	B4	C4	9.07	0.89	1.76
5	A2	B1	C2	6.85	0.83	1.78
6	A2	B2	C1	7.24	0.91	1.89
7	A2	B3	C4	9.38	0.90	2.24
8	A2	B4	C3	8.73	0.82	2.03
9	A3	B1	C3	9.7	0.84	2.15
10	A3	B2	C4	11.8	0.98	1.82
11	A3	B3	C1	10.31	1.16	1.88
12	A3	B4	C2	12.98	0.96	1.95
13	A4	B1	C4	10.54	0.87	2.09
14	A4	B2	C3	15.01	0.80	2.34
15	A4	B3	C2	12.9	0.88	1.92
16	A4	B4	C1	12.3	0.74	1.64

表5 不同成分的呋喃树脂黏度极差分析表
Table 5 Viscosity range analysis of furan resin for 3D printing

水平综合	因素		
合均值	(A) 双酚A/g	(B) 间苯二酚/g	(C) 预聚物改性剂/g
均值1	7.68	8.31	9.00
均值2	8.05	10.33	9.99
均值3	11.19	10.21	10.42
均值4	12.69	10.77	10.20
极差R	5.01	2.46	1.42
影响顺序	双酚 > 间苯二酚 > 预聚物改性剂		
优化组合	10	5	25

表6 不同成分的呋喃树脂2 h抗拉强度极差分析表
Table 6 2 h tensile strength range analysis of furan resin for 3D printing

水平综合	因素		
合均值	(A) 双酚A/g	(B) 间苯二酚/g	(C) 预聚物改性剂/g
均值1	0.82	0.79	0.85
均值2	0.87	0.88	0.87
均值3	0.99	0.98	0.86
均值4	0.83	0.85	0.91
极差R	0.16	0.19	0.06
影响顺序	间苯二酚 > 双酚 > 预聚物改性剂		
优化组合	30	25	100

表7 不同成分的呋喃树脂24 h抗拉强度极差分析表
Table 7 24 h tensile strength range analysis of furan resin for 3D printing

水平综合	因素		
合均值	(A) 双酚A/g	(B) 间苯二酚/g	(C) 预聚物改性剂/g
均值1	1.86	1.95	1.79
均值2	1.98	1.97	1.87
均值3	1.95	2.04	2.16
均值4	1.99	1.84	1.98
极差R	0.13	0.20	0.37
影响顺序	预聚物改性剂 > 间苯二酚 > 双酚		
优化组合	30	25	100

表8 3D打印呋喃树脂理化指标
Table 8 Technical performance of furan resin for 3D printing

项目	颗粒度/ μm	pH值	黏度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	电导率/ $(\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1})$	表面张力/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	含水率/%	游离胺/%
铸研树脂							
Z3DFR	$D_{99} \leq 1.0$	6.5	8.2	13.8	38.5	0.65	0.05
进口ASK树脂	$D_{99} \leq 1.0$	6.5	9.7	10.5	37.3	0.59	0.08

3D打印用呋喃树脂的颗粒度是指树脂中颗粒的分布状态，即树脂样品颗粒体积百分数累积分布中累积值99%时所对应的粒径，用 D_{99} 表示，单位为 μm 。颗粒度是影响打印喷头使用寿命的最关键指标，我们对其进行了检测，结果如图2。从结果来看，树脂中不溶物颗粒的颗粒度 $D_{99} \leq 1.0 \mu\text{m}$ ，有利于延长打印喷头的使用寿命。

选用进口STROBEL公司GS15硅砂和SZ3DH固化剂进行3D打印呋喃树脂工艺性能测试，固化剂加入量为硅砂质量的0.22%。由图3可知，随着铸研树脂SZ3DFR加入量的增加，24 h抗拉强度和抗弯强度都随之增加，1 h抗拉强度小幅度下降。由于试验时固化剂

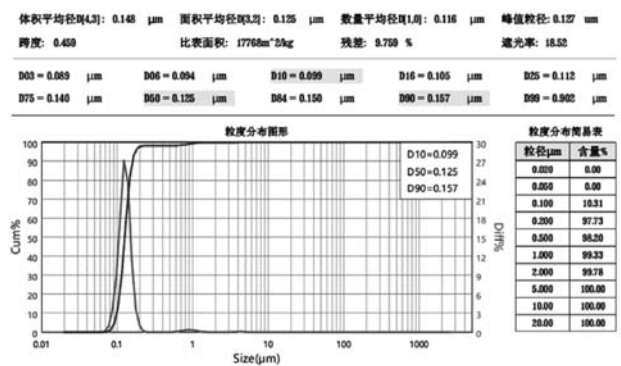


图2 3D打印呋喃树脂颗粒度分布
Fig. 2 Granularity of furan resin for 3D printing

的加入量固定不变,并且加入量大约为普通自硬呋喃树脂工艺常用加入量的一半,随着树脂加入量增加,每一份树脂对应的固化剂用量减少,固化速度减慢,初期1 h抗拉强度稍有下降。铸研树脂加入量1.4%时,24 h抗拉强度为2.04 MPa,抗弯强度为4.64 MPa;树脂加入量为1.6%时,24 h抗拉强度为2.38 MPa,抗弯强度为5.03 MPa,正常打印砂型时,铸研树脂加入量1.4%~1.6%可以较好地满足实际应用需求。

2.3 3D 打印呋喃树脂高温性能

不同树脂加入量时3D打印试样在850 ℃时的发气量见图4。从试验结果来看,铸研树脂SZ3DFR加入量为1.4%时,发气量为8.8 mL/g;树脂加入量为1.6%时,发气量为10.2 mL/g。从实际生产过程来看,树脂加入量一般控制在1.4%~1.6%,砂型发气量基本控制在10 mL/g以下,较低的发气量有助于减少复杂、精密铸件气孔类缺陷,提高铸件表面质量。

在树脂加入量为1.4%时,检测了3D打印试样高温抗压强度、高温持续时间和受限热膨胀力,每组测试3个试样,如图5-7所示。由图5可知,试样在1 000 ℃、保温60 s时,铸研树脂抗压强度最大值平均值为23.27 kPa,对应时间大约是20 s;ASK树脂抗压强度最大值平均值为20.11 kPa,对应时间大约是18 s。从图6可知,在1 000 ℃、设定载荷0.15 MPa条件下,铸研树脂试样保持时间大约为56.6 s,ASK树脂试样保持时间大约为57.5 s。由图7可知,在1 000 ℃、预加载荷10 N条件下,铸研树脂试样膨胀力平均值约为14.5 N,对应时间大约为25 s;ASK树脂试样膨胀力平均值约为12.3 N,对应时间大约为20 s。总体来看,两种树脂砂试样高温性能非常接近,良好的高温性能有利于减少铸件的热裂、脉纹等缺陷,提高铸件表面质量。

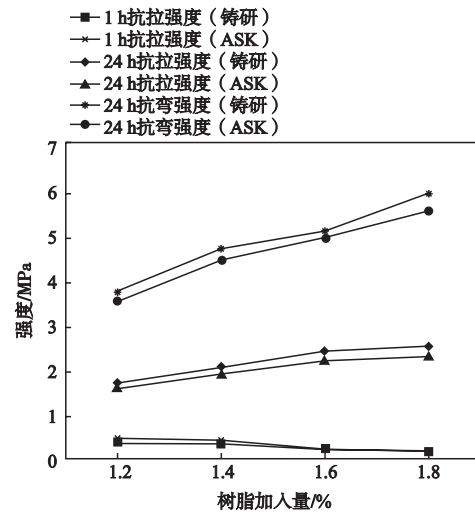


图3 树脂加入量对粘结强度的影响

Fig. 3 Effect of the furan resin addition on bind strength

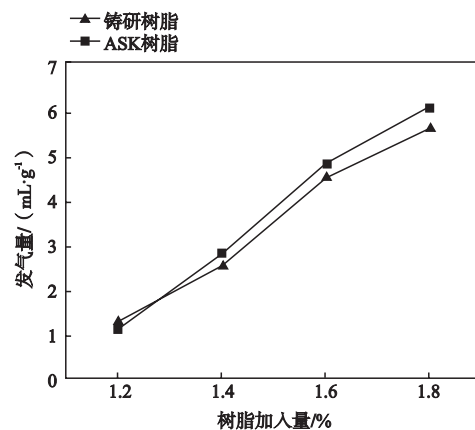
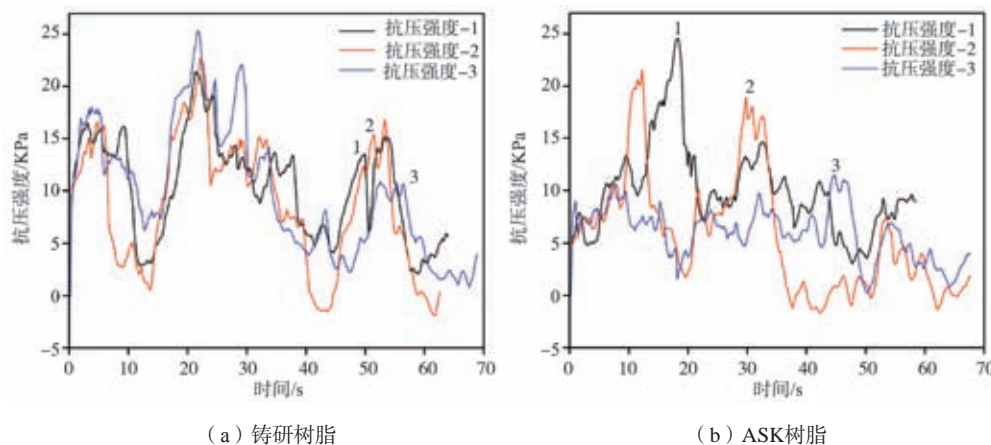


图4 树脂加入量对型砂发气量的影响

Fig. 4 Effect of the furan resin addition on mould sand gas evolution



(a) 铸研树脂

(b) ASK树脂

图5 高温抗压强度曲线

Fig. 5 High-temperature compressive strength curve of samples

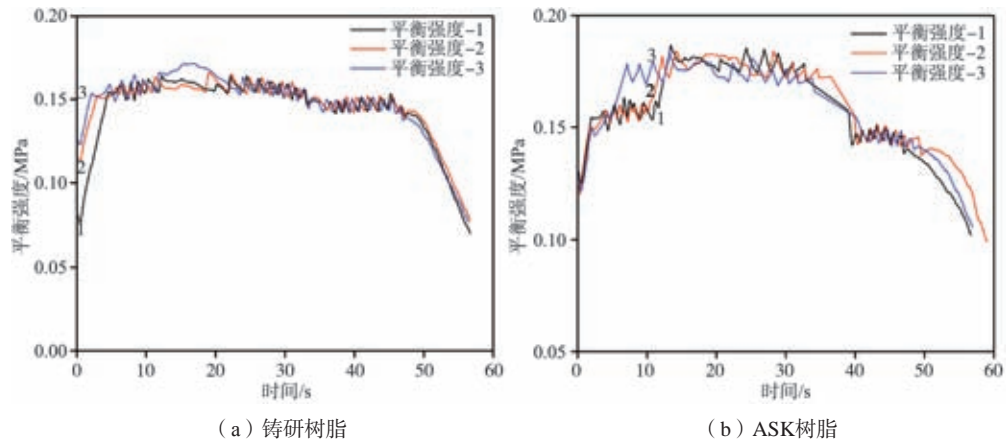


图6 高温持续时间曲线

Fig. 6 High-temperature duration curve of samples

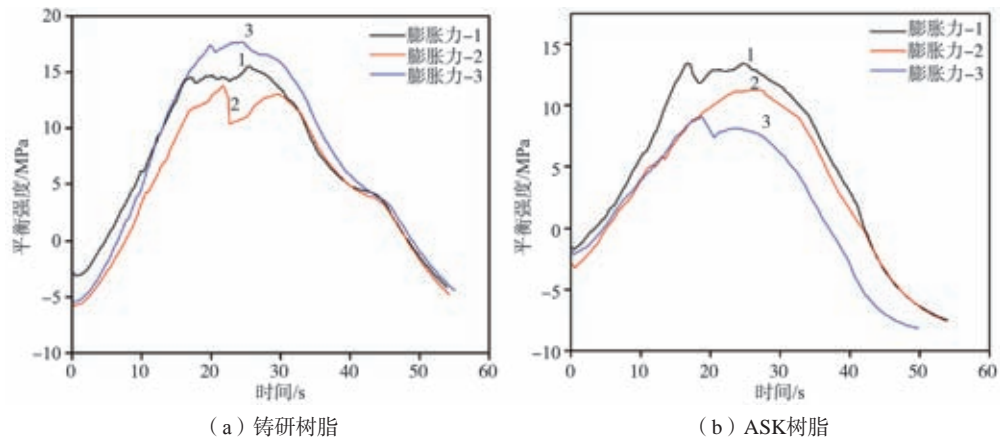


图7 高温膨胀力曲线

Fig. 7 High-temperature expansion force curve of samples

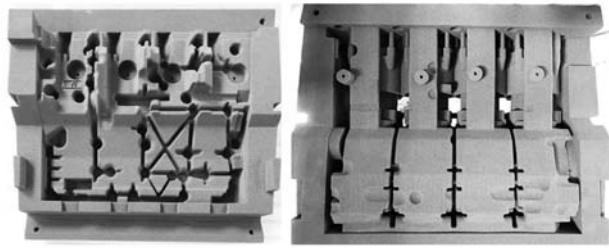
2.4 3D 打印呋喃树脂应用验证

为了验证开发的3D打印呋喃树脂的工艺性能,打印了发动机缸体砂型并浇注了铸件。砂型打印使用Voxeljet AG(维捷德国)的砂型3D打印设备VX2000(图8),VX2000最大打印尺寸2 000 mm×1 000 mm×1 000 mm,打印分辨率≥300 dpi,打印层厚≤0.5 mm(可调),打印精度±0.3 mm以内,打印速率≤45 s/层。选用的硅砂为GS15砂,固化剂SZ3DH加入量为砂质量的0.22%,3D打印呋喃树脂SZ3DFR加入量为砂质量的1.43%,打印的砂型常温抗拉强度2.20 MPa,抗弯强度5.55 MPa,850℃时发气量9.5 mL/g,打印的发动机缸体砂型如图9所示,使用Handyscan Black I Elite手持式三维扫描仪进行砂型尺寸检测,打印的砂型尺寸偏差平均在±0.23 mm以内。砂型表面浸涂水基涂料,涂料层厚度0.25~0.3 mm。浇注的铸件如图10所示,铸件材质为HT250,重量约90 kg左右,表面质量和尺寸精度达到设计要求。



图8 砂型3D打印设备VX2000

Fig. 8 VX2000 3D printer



(a) 侧面砂型 (b) 中间砂芯

图9 发动机缸体3D打印砂型

Fig. 9 3D printed sand mold of engine block

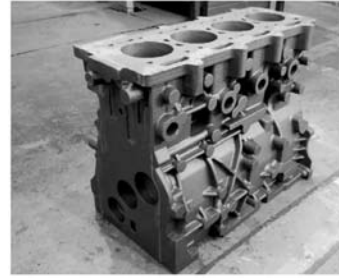


图10 浇注的缸体铸件

Fig. 10 Casting of engine block

3 结论

(1) 经过试验优化, 制备的3D打印呋喃树脂颗粒度 $D_{99} \leq 1.0 \mu\text{m}$, 黏度 $8.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 电导率 $13.8 \mu\text{s}/\text{cm}$, 表面张力 $38.5 \text{ mN}/\text{m}$, 含水量 0.65% , 游离甲醛含量 0.05% 。

(2) 使用3D打印设备打印砂型, 固化剂加入量为砂质量的 0.22% , 呋喃树脂加入量为砂质量的 1.43% , 打印的砂型常温抗拉强度 2.20 MPa , 抗弯强度 5.55 MPa , $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 发气量 $9.5 \text{ mL}/\text{g}$, 打印的砂型尺寸精度为 $\pm 0.23 \text{ mm}$, 铸件质量达到设计要求。

参考文献:

- [1] 左强, 杨国娟, 洪润洲, 等. 应用砂型3D打印技术制备复杂铝合金铸件[J]. 铸造, 2021, 70(4): 493-497.
- [2] 徐伟业, 陈维平, 金枫, 等. 基于数值模拟和砂型3D打印的机匣整体重力铸造工艺研究[J]. 铸造, 2019, 68(8): 905-910.
- [3] 孟宪宝, 张文朝, 王晓菲, 等. 3D打印技术与传统铸造技术相结合铸造管类零件[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(6): 635-636.
- [4] 何捷军, 杨建国, 赵龙. 铸造砂型3D打印技术应用及展望[J]. 中国铸造装备与技术, 2021, 56(3): 8-11.
- [5] 李彬, 廖慧敏, 曾明, 等. 3D打印在砂型铸造中的应用及发展现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(9): 953-957.
- [6] 贺剑, 杨艳美, 粟晖. 3D打印航空涡轴发动机附件传动机匣应用研究[J]. 机械设计与研究, 2019, 35(3): 110-113.
- [7] 倪允强, 王佳, 陈秀明, 等. 基于砂型3D打印技术的气缸体快速铸造工艺开发[J]. 铸造, 2019, 68(8): 911-915.
- [8] 李婷婷, 左华江, 唐春怡, 等. 粘接成型3D打印用胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2020, 29(12): 59-63.
- [9] 陈志平, 叶福源. 树脂和热处理对3D打印成形砂型抗拉强度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(12): 1380-1384.
- [10] 冯正鹏, 徐国强, 刘国强. 3D打印呋喃树脂黏度对渗透及砂型强度影响的研究[J]. 铸造设备与工艺, 2020, 4(5): 49-50.
- [11] 高桂丽, 张伟坤, 杜志敏, 等. 基于喷墨3D打印的铸造砂型(芯)成形工艺参数应用研究[J]. 铸造, 2020, 69(6): 627-631.

Study on the Preparation Process and Properties of Furan Resin for 3D Printing Mold

TAN Rui, YIN Shao-kui, LOU Yan-chun, YU Rui-long, WANG Yan, BAI Jin-chun, LIU Jia-jun, LI Yan-hai
(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

The effect of resorcinol and bisphenol A, prepolymer modifier on the properties of furan resin for mold 3D printing was studied. The synthesis process of furan resin for 3D printing was optimized. Normal and high temperature properties of the 3D printed samples were tested. Application verification was also performed. The results show that the granularity of the resin is $D_{99} \leq 1.0 \mu\text{m}$, the viscosity is $8.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. When the added amount of the hardener is 0.22% of the weight of silicon sand and the furan resin is 1.43% of the weight of silicon sand, the tensile strength of the 3D printed sand mold is 2.20 MPa , the flexural strength is 5.55 MPa , the gas evolution at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ is $9.5 \text{ mL}/\text{g}$, and the size accuracy of the printed sand mold is $\pm 0.23 \text{ mm}$.

Key words:

furan resin for mold 3D printing; granularity; normal temperature properties; high temperature properties