3D 打印呋喃树脂砂型收缩性能研究

余洛生 1 ,刘 = 1 ,刘丽敏 2 ,李 \sim \sim \sim

(1. 中国机械科学研究总院集团有限公司 先进成形技术与装备国家重点实验室,北京 100044; 2. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司,北京 100044)

摘要:随着铸造数字化技术的发展,砂型3D打印技术应用越来越广泛。由于呋喃树脂在固化反应时会发生体积收缩,所以打印砂型的尺寸收缩也是影响砂型精度的重要因素之一。研究了呋喃树脂喷墨打印工艺参数对砂型收缩性能的影响,结果表明:在3.03%~3.98%树脂加入量、0.3%~0.5%固化剂含量、70/140、100/200、140/270型砂目数条件下,打印砂型的收缩率与树脂加入量关系甚微,主要随着固化剂含量的增加而变大,随着型砂目数的增加而变小。3D打印砂型的尺寸收缩是呋喃树脂固化反应体积收缩的结果。

关键词: 3D打印; 砂型收缩; 呋喃树脂; 型砂目数

砂型增材制造技术由于其可设计自由度高、无需木模即可成形的特点,在砂型快速制造领域具有潜在的应用前景[1-5]。砂型喷墨打印技术作为一种典型的砂型增材制造技术,其打印砂型/芯的铸造性能和成形精度对铸件质量有着重要影响。在砂型打印成形精度方面,林凯强等人提出了打印砂型的精度测量标准^[6]。李征等人研究了树脂在多孔介质砂床中的渗透引起的精度误差^[7]。郭永斌等人研究了喷头波形对打印精度的影响^[8]。在传统砂型制造精度方面,KHANDELWAL H等人研究了使用油性聚氨酯作为粘结剂体系的传统砂型的收缩规律,指出型砂目数和粘结剂含量影响砂型的收缩量,进而影响砂型的精度^[9]。砂型喷墨3D打印技术通过受控喷射树脂粘结剂与型砂预混的固化剂发生反应逐层打印砂型图案,直至最终砂型打印成形。因此,在树脂与固化剂发生反应后也会导致打印的砂型/芯尺寸收缩,进而影响砂型成形精度。综上,研究喷墨打印砂型的尺寸收缩性能和精度的主要影响因素对于控制打印砂型最终精度,进而提高铸件尺寸精度具有重要研究意义。

作者简介:

余 洛 生(1997-),男,硕士生,主要研究方向为 先进成形技术与装备。电话: 15238640570, E-mail: cam_yuluosheng@163.com 通讯作者:

刘丰, 男, 博士, 研究员。 电话: 13521334740, E-mail: liufengcam@162.com

中图分类号: TG242 文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

05-0614-05

基金项目:

国家万人计划青年拔尖人 才项目资助(W02070184)。 收稿日期:

2022-01-20 收到初稿, 2022-03-22 收到修订稿。

1 试验材料与方法

砂型喷墨打印试验采用济南圣泉集团的专用砂型打印呋喃树脂和固化剂,呋喃树脂型号为SQ3D200,密度为 $1.10\sim1.20~g/cm^3$,游离甲醛<0.2%,固化剂型号为GS3D300,采用混合磺酸,密度为 $1.1\sim1.3~g/cm^3$,总酸为 $32\%\sim34\%$,游离酸<20%。型砂材料为北京德鲁克公司的3D打印专用硅砂。所用的打印设备为北京机科国创轻量化科学研究院有限公司自主研发的砂型3D打印成形机SMP-600(见图1);砂型收缩量采用千分表进行测量。测量方法为:待打印试样硬化后(打印完成0.5~h后)从砂箱中取出,清理浮砂后放置于千分表下;为防止砂块受力处变形,采用千分表与砂块之间用硬质塑料薄板隔开,然后对千分表调零并且每隔0.5~h观察记录读数,每组试验重复三次取平均值。

影响打印砂型尺寸收缩的因素主要包括型砂目数、固化剂含量和树脂加入量。 为了满足砂型打印成形工艺和打印砂型性能的要求,本试验打印砂型的型砂目数采 用70/140、100/200、140/270三种;型砂预混固化剂含量范围控制在型砂质量分数 0.3%~0.5%;树脂添加量可以通过调整打印喷头打印灰度来控制,一般为三级、四级



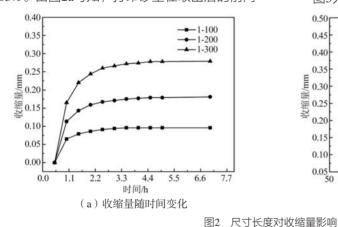
图1 打印砂型所用设备 Fig. 1 Equipment used for printing sand molds

或五级灰度打印,对应的树脂添加量分别为型砂质量分数的2.14%、3.03%和3.87%。为了分析出砂型喷墨打印尺寸收缩性能和主要影响因素,首先进行打印尺寸、固化剂含量、树脂添加量、型砂目数单因素对比试验,得到影响打印砂型尺寸收缩的主要影响因素,再对主要影响因素进行重点分析。

2 试验结果及讨论

2.1 收缩量主要影响因素分析

打印砂型尺寸对砂型收缩量的影响如图2所示,打印参数为:型砂目数100/200,固化剂含量0.4%,树脂加入量3.03%。由图2a可知,打印砂型在取出后的前两



个小时,砂型收缩速度较快,随着时间的推移,收缩速度逐渐减小,收缩量也逐渐趋于稳定,代表着树脂固化过程的结束。由图2b可知,砂型尺寸长度不同,其收缩量也不同,砂型尺寸越大,收缩量也越大。

图3为固化剂含量对打印砂型尺寸收缩量的影响,打印参数为:型砂目数100/200,树脂加入量3.03%,打印砂型样件长度200 mm。固化剂含量处于0.2%~0.5%,这是因为过低的固化剂含量会导致铺砂器漏砂,而过高的固化剂含量会导致砂面出现凹坑,无法铺设均匀。由图3可知,相同树脂含量和型砂目数下,固化剂含量的提高会使打印砂型收缩量变大。在呋喃树脂加入量相对充裕的情况下,固化剂含量的提高会提高树脂固化交联程度,加大树脂缩聚反应导致的体积收缩变形,进而导致砂型收缩量变大。

图4为树脂加入量对打印砂型尺寸收缩量的影响,打印参数为:型砂目数100/200,固化剂含量0.4%,打印砂型样件长度200 mm。由图4可知,在砂型完全固化后,不同树脂含量的打印砂型收缩量趋于一致。这是由于固化剂含量一定且树脂加入量较大,树脂加入量大于所需固化剂固化反应的树脂量,导致最终的呋喃树脂固化反应由相对量少的固化剂决定。

图5为型砂目数对打印砂型收缩量的影响规律,打

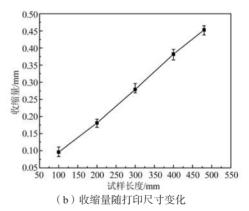


Fig. 2 Effect of dimension length on shrinkage

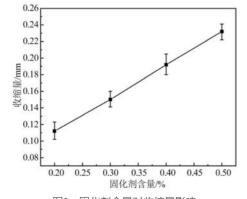


图3 固化剂含量对收缩量影响 Fig. 3 Effect of curing agent content on shrinkage

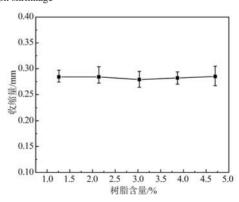


图4 树脂含量对收缩量影响 Fig. 4 Effect of binder content on shrinkage

印参数为: 固化剂含量0.4%,树脂加入量3.03%,打印砂型样件长度200 mm。由图5可以看出,在砂型完全固化后,目数越大,即型砂粒径越细,收缩量越小。虽然固化剂含量和树脂加入量都一致,理论上树脂固化反应产生的体积收缩应该一致,但是型砂目数的增加使型砂颗粒变小,一方面使型砂颗粒比表面积增加,使树脂膜厚度变薄,另一方面颗粒堆积更加紧密,颗粒间缝隙更小,进一步阻碍了树脂固化导致的体积收缩。

综上,在本试验砂型打印参数范围内,打印砂型 样件相同长度情况下影响打印砂型尺寸收缩量的主要 因素是型砂目数和固化剂含量。

2.2 收缩率影响规律分析

由于打印砂型的收缩量随着固化时间的延长趋于 稳定,因此将打印砂型稳定收缩量与打印砂型初始长 度的比值定义为打印砂型的收缩率,即:

$$\gamma = \left(L_o - L_s \right) / L_o \tag{1}$$

式中: γ 为收缩率;L。为固化收缩后的砂型尺寸长度;L。为砂型试样原始长度。

图6为打印砂型收缩率与打印砂型尺寸的关系,打印参数如表1所示。由图6中可知,打印砂型的收缩量基本与砂型尺寸无关,只与砂型打印参数相关。在相

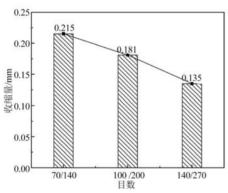


图5 型砂目数对收缩量影响

Fig. 5 Effect of sand mesh size on shrinkage

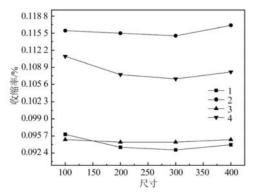


图6 收缩率与工艺参数关系

Fig. 6 Relationship between the shrinkage and process parameters

同的打印工艺参数下,尽管不同尺寸的砂型收缩率有 所波动,但波动幅值较小。

由前面试验结果可知:在本试验打印参数范围内影响收缩率的主要因素为固化剂含量和型砂目数,设型砂目数为70/140、100/200、140/270,其对应的型砂颗粒平均直径为241 µm、176 µm、94 µm;固化剂含量为0.3%、0.4%、0.5%。打印样件长度为200 mm,则打印砂型收缩率与型砂目数和固化剂含量的关系如表2所示。

对上述数据进行拟合,得到砂型收缩率 γ 与固化剂含量 φ 和型砂颗粒平均直径d之间的拟合公式,如式2所示,拟合 R^2 为0.99,调整 R^2 为0.97,说明拟合结果较好。

$$\gamma$$
=0.09+0.003 7φ +4.612 d +0.001 $5\varphi^2$ - 0.011 $67\varphi d$ - 6.522 d^2

根据拟合公式可以得到,砂型收缩与固化剂含量和型砂颗粒平均直径的关系如图7所示。由表2和图7可知,打印砂型的收缩率随着型砂目数的减小而增大,与140/270目打印砂型相比,70/140目打印砂型收缩

表1 砂型收缩率打印参数表
Table 1 Print parameters of the sand shrinkage rate

序号	固化剂含量/%	树脂加入量/%	型砂目数	_
1	0.4	3.03	100/200	_
2	0.5	3.03	100/200	
3	0.4	3.87	100/200	
4	0.4	3.03	70/140	

表2 不同固化剂含量和型砂目数的砂型收缩率
Table 2 Shrinkage rates of the sand mold with different curing agent contents and sand mesh numbers

田仏刘泰县/0/	不同型砂平均直径时砂型收缩率/%		
固化剂含量/% -	0.241 mm	0.176 mm	0.094 mm
0.3	0.097	0.082	0.062
0.4	0.108	0.093	0.072
0.5	0.118	0.112	0.084

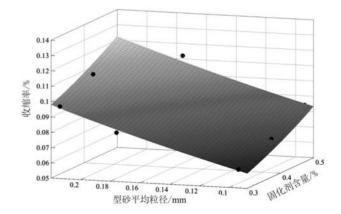
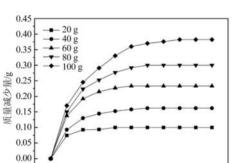


图7 固化剂含量、型砂目数与收缩率关系 Fig. 7 Relationship between the curing agent content, sand mesh number and shrinkage

率提高了0.32%~0.36%,尤其是固化剂含量0.3%时,收缩率由0.062%提高到0.097%,收缩率提高56%。打印砂型随着固化剂含量的增加而增加,与固化剂含量0.3%相比,0.5%的固化剂含量打印砂型收缩率提高了0.21%~0.3%,影响因素也非常显著。

3D打印的砂型是型砂颗粒和树脂粘结在一起的混 合体系,砂粒之间通过树脂固化反应形成的粘结桥粘 结在一起,砂粒之间具有孔隙。在砂型打印过程中, 首先是硅砂表面预裹了固化剂,当呋喃树脂喷射下来 时与固化剂发生反应, 在砂粒之间形成粘结桥。随着 固化反应的进行,树脂粘结桥体积收缩,微观上使砂 粒间空隙变小, 宏观上表现为打印砂型尺寸收缩。影 响打印砂型尺寸收缩的原因一方面是化学原因,就是 呋喃树脂与固化剂的反应程度。呋喃树脂在磺酸作用 下可网状交联为固形物,同时会释放出低分子物质, 导致体积收缩率较大。图8a为固化剂含量0.4%, 呋喃 树脂加入量3.03%, 100/200目型砂, 不同质量砂块的固 化反应失重情况,在固化反应初期失重较快,后面逐 渐趋缓,与砂型收缩规律相似。随着呋喃树脂固化反 应的进行,砂型收缩趋缓,当固化反应完成后,砂型 收缩停止。图8b为不同质量的砂块在完全固化后的质



(a)不同质量的砂块质量减少量随时间变化图

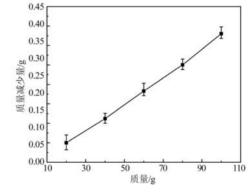
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 时间/h

-0.05

量减少量变化情况,随着砂块质量的增加,质量减少量越大,且呈现出线性关系。

图9为固化剂含量0.4%时,树脂添加量为1.26%至3.83%时,呋喃树脂砂的失重情况。由图9可以看出,随着树脂加入量的提高,质量并未明显变化。表明砂型3D打印由于树脂加入量相对较大,固化剂含量较小,因此固化反应主要由固化剂含量主导,而树脂加入量最终对固化反应影响较小。

另一方面就是打印砂型微观型砂颗粒堆积结构原因,型砂目数越大,型砂颗粒平均直径越小,型砂比表面积越高,颗粒间堆积越紧密,颗粒间的间隙越小。型砂颗粒比表面积大,必然会使表面树脂膜变薄,同时颗粒间间隙变小也会阻碍粘结桥收缩,在宏观上减小了砂型的收缩率。图10和图11分别为70/140目、100/200目打印砂型的激光共聚焦显微图像,固化剂含量为0.4%,树脂加入量为3.03%。由图10、图11可知,70/140目型砂颗粒平均直径241 μm,颗粒间存在较大的空隙,砂粒通过粘结桥粘结在一起,粘结桥宽度分别为14 μm、13 μm,粘结桥长度为97 μm、83 μm。而100/200目型砂颗粒直径176 μm,粘结桥宽度为8 μm、9 μm,粘结桥长度为52 μm、64 μm,这也导致了呋喃



(b) 质量减少量随砂块质量变化图

图8 呋喃树脂砂型固化反应失重分析

Fig. 8 Weight loss analysis of the curing reaction of the furan resin sand

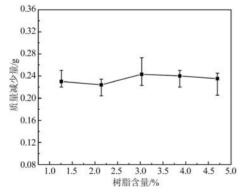


图9 不同呋喃树脂加入量的固化反应失重分析
Fig. 9 Weight loss analysis of the curing reaction with different furan resin additions

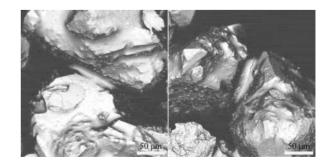


图10 70/140目型砂粘结桥 Fig. 10 Bonding bridge of the 70/140 mesh sand

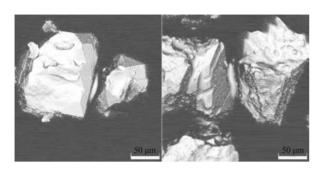


图11 100/200目型砂粘结桥 Fig. 11 Bonding bridge of the 100/200 mesh sand

树脂固化反应粘结桥体积收缩受限,所以打印砂型收缩率随着型砂目数的增加而减小。

3 结论

- (1) 3D打印呋喃树脂砂型在固化阶段存在收缩效应,其在微观上表现为树脂桥的缩小,在宏观上表现为尺寸的减小,对砂型精度造成了影响,不可忽略。
- (2) 打印砂型的收缩率与打印砂型的尺寸长度无关,主要与砂型打印工艺参数相关,在常用打印参数,即树脂加入量3.03%~3.98%、固化剂含量0.3%~0.5%以及型砂目数70/140、100/200、140/270条件下,打印砂型的收缩率与树脂加入量关系甚微,主要随着固化剂含量的增加而变大,随着型砂目数的增加而变小。

参考文献:

- [1] 谭锐,尹绍奎,娄延春,等. 砂型喷墨3D打印用呋喃树脂的制备工艺与性能研究 [J]. 铸造,2021,70(10):1217-1222.
- [2] 赵彬. 基于三维打印的铝合金单缸缸盖快速铸造方法 [J]. 铸造, 2019, 68(10): 1143-1147.
- [3] 李栋, 唐昆贵, 付龙. 3D打印的气缸盖砂芯 [J]. 铸造, 2016, 65(4): 325-328.
- [4] SIVARUPAN T, BALASUBRAMANI N, SAXENA P, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3D printing of sand moulds for advanced casting [J]. Additive Manufacturing, 2021, 40 (12): 1–17.
- [5] SNELLING D A, WILLIAMS C B, DRUSCHITZ A P. Mechanical and material properties of castings produced via 3D printed molds [J]. Additive Manufacturing, 2019, 27: 199–207.
- [6] 林凯强,孟庆文,张景豫. 铸造3D喷墨打印砂型尺寸精度测量评定方法研究[J]. 中国铸造装备与技术,2020,55(1):28-31.
- [7] 李征, 单忠德, 孙启利, 等. 树脂渗透对砂型3D打印成型精度影响机理研究[J]. 铸造技术, 2021, 42(4): 247-251.
- [8] 郭永斌,张景豫,王敏. 3D喷墨砂型打印机脉冲对砂型质量影响的研究 [J]. 现代铸铁,2019,39(2):41-44.
- [9] KHANDELWAL H, RAVI B. Effect of molding parameters on chemically bonded sand mold properties [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 22: 127–133.

Study on Shrinkage of Furan Resin Sand Mold by 3D Printing

YU Luo-sheng¹, LIU Feng¹, LIU Li-min², LI Zheng¹

(1. China Academy of Machinery Science and Technology, State Key Laboratory of Advanced Forming Technology and Equipment, Beijing 100044, China; 2. Beijing National Innovation Institute of Lightweight Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract:

With the advancement of digital casting technology, sand mold 3D printing has become increasingly popular. Because the furan resin shrinks in volume during the curing process, the size shrinkage of the printing sand mold is also one of the important factors affecting the accuracy of the printing sand mold. The influence of furan resin inkjet printing process parameters on the shrinkage performance of sand molds was studied in this research, and the results showed that at 3.03%-3.98% resin addition, 0.3%-0.5% curing agent content, 70/140, 100/200, 140/270 mesh number of the molding sand, the shrinkage rate of the printing sand mold had minimal relationship with the quantity of resin supplied, which largely increased with the increase of the curing agent content and reduced with the increase of the molding sand mesh. The dimensional shrinkage of the 3D printing sand mold was the result of the volume shrinkage of the furan resin curing reaction.

Key words:

3D printing; sand mold shrinkage; furan resin; sand mesh