



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105127361 B

(45)授权公告日 2017.06.20

(21)申请号 201510544874.8

(22)申请日 2015.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105127361 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 宁夏共享化工有限公司

地址 750021 宁夏回族自治区银川市西夏区文昌南路66#

(72)发明人 邢金龙 韩文

(74)专利代理机构 北京连城创新知识产权代理有限公司 11254

代理人 刘伍堂

(51)Int.Cl.

B22C 1/18(2006.01)

B33Y 70/00(2015.01)

(56)对比文件

CN 103302232 A,2013.09.18,

CN 104815943 A,2015.08.05,

US 2011177188 A1,2011.07.21,

JP 2013111602 A,2013.06.10,

CN 103111583 A,2013.05.22,

审查员 黄川

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂及其制备方法

(57)摘要

本发明属于铸造辅助材料领域,涉及一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂及其制备方法,一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,包括以下组成成分:氢氧化铝、碳酸镁、硼酸、85%工业磷酸、尿素、木糖醇、D-山梨醇、柠檬酸、三聚磷酸铝、三聚磷酸二氢铝、去离子水,其中各个组分的质量百分比比例为:氢氧化铝4.5%-9.5%、碳酸镁1%-4%、硼酸2.5%-6.5%、85%工业磷酸30%-70%、尿素0.5%-1.5%、木糖醇1%-3%、D-山梨醇1%-3%、柠檬酸0.5%-1.5%、三聚磷酸铝1.5%-6.5%、三聚磷酸二氢铝1.5%-6.5%、去离子水7%-37%。本发明所述技术方案的有益效果为:制备得到的复合磷酸盐无机粘结剂粘度低;粘结强度高;经过600℃以上的高温烘烤后,其残留强度低,表明该粘结剂的溃散性能优异;该粘结剂抗吸湿性能优异。

1. 一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,包括以下组成成分:氢氧化铝、碳酸镁、硼酸、85%工业磷酸、尿素、木糖醇、D-山梨醇、柠檬酸、三聚磷酸铝、三聚磷酸二氢铝、去离子水,其中各个组分的质量百分比比例为:氢氧化铝4.5%-9.5%、碳酸镁1%-4%、硼酸2.5%-6.5%、85%工业磷酸30%-70%、尿素0.5%-1.5%、木糖醇1%-3%、D-山梨醇1%-3%、柠檬酸0.5%-1.5%、三聚磷酸铝1.5%-6.5%、三聚磷酸二氢铝1.5%-6.5%、去离子水7%-37%。

2. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述碳酸镁作为改性剂与磷酸盐反应,形成一种非水溶的立体网状结构 $MgHP04 \cdot xH_2O$ ,水分子不易侵入其中,改善了型砂的抗吸湿性。

3. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述 $B^{3+}$ 作为改性剂加入到酸式磷酸铝水溶液中,与磷酸反应生成磷酸硼,同时也能与多羟基的 $Al(OH)_3$ 反应生成氢氧化铝络合硼酸盐,形成的上述两种物质都能增强粘结剂的粘结强度,同时也使得酸式磷酸铝水溶液的稳定性增强。

4. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述 $Mg^{2+}$ 、 $B^{3+}$ 离子半径小,且化合价高,对临近的O-H键产生强烈的影响,削弱O-H键与 $H_2O$ 分子作用,使得抗吸湿性提高。

5. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述三聚磷酸铝、三聚磷酸氢二铝作为改性剂增加了磷酸盐粘结剂体系中磷酸氢二铝的含量,磷酸氢二铝作为一种后期和固化剂起反应的主要化学成分,其含量的上升,能够提高粘结剂的固化速度和粘结强度。

6. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述柠檬酸、尿素作为改性剂,降低复合磷酸盐无机粘结剂的中和度,使得粘结剂体系的稳定性增强;同时,柠檬酸和尿素的加入改善磷酸盐粘结剂砂的溃散性。

7. 根据权利要求1所述的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,其特征在于,所述木糖醇、D-山梨醇作为改性剂改善磷酸盐粘结剂体系的抗吸湿性能,同时木糖醇和D-山梨醇也能改善磷酸盐粘结剂的溃散性。

8. 一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,将氢氧化铝4.5%-9.5%和去离子水7%-37%加入到反应釜中,开动搅拌并开始加热至微沸状态;

步骤二,缓慢加入85%工业磷酸30%-70%,待反应至清澈透明后,继续反应至少1h,关闭加热,待温度降至60℃后,缓慢加入碳酸镁1%-4%,60℃下保温反应至少30min,再加热至微沸状态;

步骤三,缓慢加入硼酸2.5%-6.5%,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min,依次加入三聚磷酸铝1.5%-6.5%和三聚磷酸二氢铝1.5%-6.5%,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min;

步骤四,依次缓慢加入尿素0.5%-1.5%、木糖醇1%-3%、D-山梨醇1%-3%和柠檬酸0.5%-1.5%,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少1h,得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,待体系温度降至室温后检测、包装。

## 一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于铸造辅助材料领域,具体涉及一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 三维打印(Three Dimensional Printing,3DP)由E. Sachs等人于1992年提出,是根据喷墨打印机原理,从喷嘴喷射出材料微滴,按一定路径逐层固化成型。

[0003] 3D 打印技术与机器人、互联网一起被称为第三次工业革命的主要标志。目前,已有部分工业级3D打印机应用于铸造生产服务,主要用于铸件的快速成型、翻制模具、打印模壳、砂芯等。

[0004] 目前德国、日本等发达国家已经将3D 打印技术广泛应用于铸造行业。而在国内,3D 打印技术正处于起步阶段,尤其在铸造行业,采用3D 砂型打印技术制造高端精密有色金属铸件的企业寥寥无几。

[0005] 目前国内外铸造企业普遍使用的3D砂型打印用粘结剂为有机树脂,如酚醛树脂。有机树脂粘结剂虽然具有优异的性能,但其居高不下的成本、树脂砂在使用过程中对环境的严重污染,及其在铸件质量控制方面的局限性等缺点,严重制约了有机树脂粘结剂的进一步发展。为了迎合高效、节能、环保的“绿色铸造”理念,开发一种性能与有机树脂相当、环保无污染的3D砂型打印用无机粘结剂,已然成为了铸造工作者们的共识。

[0006] 前苏联时期,铸造工作者们曾经试图将磷酸盐无机粘结剂应用于铸造领域,但由于其只能通过加热的方式进行硬化,再加上普通的磷酸盐无机粘结剂普遍存在粘度大、强度低、溃散性差以及抗吸湿性差等问题,严重制约了其在传统铸钢、铸铁等领域的应用,更加制约了其在3D砂型打印等高新铸造技术领域的应用。

[0007] 3D砂型打印技术要求粘结剂的粘度低且能够实现快速硬化,同时还要保证短时间内的型砂强度增长,普通的磷酸盐无机粘结剂无法满足3D砂型打印的需求,直接阻碍了磷酸盐无机粘结剂在高端铸造领域的应用。

### 发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂及其制备方法,制备得到的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂具有强度高、粘度低、可使用时间短并且能够实现快速硬化、抗吸湿性好、溃散性能优异。

[0009] 为了解决现有技术存在的问题,本发明提供以下技术方案:

[0010] 一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,包括以下组成成分:氢氧化铝、碳酸镁、硼酸、85%工业磷酸、尿素、木糖醇、D-山梨醇、柠檬酸、三聚磷酸铝、三聚磷酸二氢铝、去离子水,其中各个组分的质量百分比比例为:氢氧化铝4.5%-9.5%、碳酸镁1%-4%、硼酸2.5%-6.5%、85%工业磷酸30%-70%、尿素0.5%-1.5%、木糖醇1%-3%、D-山梨醇1%-3%、柠檬酸0.5%-1.5%、三聚磷酸铝1.5%-6.5%、三聚磷酸二氢铝1.5%-6.5%、去离子水7%-37%;

[0011] 所述碳酸镁作为改性剂与磷酸盐反应,形成一种非水溶的立体网状结构 $MgHPO_4 \cdot xH_2O$ ,水分子不易侵入其中,改善了型砂的抗吸湿性;

[0012] 所述 $B^{3+}$ 作为改性剂加入到酸式磷酸铝水溶液中,与磷酸反应生成磷酸硼,同时也能与多羟基的 $Al(OH)_3$ 反应生成氢氧化铝络合硼酸盐,形成的上述两种物质都能增强粘结剂的粘结强度,同时也使得酸式磷酸铝水溶液的稳定性增强;

[0013] 所述 $Mg^{2+}$ 、 $B^{3+}$ 离子半径小,且化合价高,对临近的 $-O-H$ 键产生强烈的影响,削弱 $-O-H$ 键与 $H_2O$ 分子作用,使得抗吸湿性提高;

[0014] 所述三聚磷酸铝、三聚磷酸氢二铝作为改性剂增加了磷酸盐粘结剂体系中磷酸氢二铝的含量,磷酸氢二铝作为一种后期和固化剂起反应的主要化学成分,其含量的上升,能够提高粘结剂的固化速度和粘结强度;

[0015] 所述柠檬酸、尿素作为改性剂,降低复合磷酸盐无机粘结剂的中和度,使得粘结剂体系的稳定性增强;同时,柠檬酸和尿素的加入改善磷酸盐粘结剂砂的溃散性;

[0016] 所述木糖醇、D-山梨醇作为改性剂改善磷酸盐粘结剂体系的抗吸湿性能,同时木糖醇和D-山梨醇也能改善磷酸盐粘结剂的溃散性。

[0017] 同时,本发明提供了一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0018] 步骤一,将氢氧化铝和去离子水加入到反应釜中,开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0019] 步骤二,缓慢加入85%工业磷酸,待反应至清澈透明后,继续反应至少1h,关闭加热,待温度降至 $60^{\circ}C$ 后,缓慢加入碳酸镁, $60^{\circ}C$ 下保温反应至少30min,再加热至微沸状态;

[0020] 步骤三,缓慢加入硼酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min,依次加入三聚磷酸铝和三聚磷酸二氢铝,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min;

[0021] 步骤四,依次缓慢加入尿素、木糖醇、D-山梨醇和柠檬酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少1h,得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,待体系温度降至室温后检测、包装。

[0022] 本发明所述技术方案的有益效果为:制备得到的复合磷酸盐无机粘结剂 $25^{\circ}C$ 时粘度 $<15mpa \cdot s$ ,粘度低;该复合磷酸盐无机粘结剂在加入量为4.5%(占标准砂的比重),固化剂加入量为30%(占粘结剂的比重)时,其 $\Phi 30mm \times 50mm$ 的标准砂试块常温抗压强度大于 $6.0Mpa$ ,粘结强度高;经过 $600^{\circ}C$ 以上的高温烘烤后,其残留强度低,当烘烤温度超过 $800^{\circ}C$ 时,残留强度低于 $0.5Mpa$ ,表明该粘结剂的溃散性能优异,应用于铸造领域时,铸件清砂容易;复合磷酸盐无机粘结剂的标准砂试块在空气湿度大于80%的环境中存放24h后,其抗压强度降低率仅为6.5%左右,说明该粘结剂抗吸湿性能优异,克服了传统磷酸盐无机粘结剂抗吸湿性差的缺点,延长了型砂的存放使用时间;该复合磷酸盐无机粘结剂的可使用时间为 $5min \leq t \leq 15min$ ,其标准砂试块在造型完成后30min左右便可脱模。可使用时间短、能够实现快速硬化,符合砂型喷墨打印使用要求;该复合磷酸盐无机粘结剂与有机树脂粘结剂相比,属于绿色环保材料,在生产和使用过程中不会对环境造成污染。

### 具体实施方式

[0023] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合具体实施例对本

发明作进一步的详细说明。

[0024] 实施例一

[0025] 本实施例的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的组成原料为:氢氧化铝6.5%、碳酸镁3%、硼酸3%、85%工业磷酸50%、尿素1%、木糖醇2%、D-山梨醇2%、柠檬酸1%、三聚磷酸铝2.5%、三聚磷酸二氢铝4%、去离子水25%。

[0026] 本实施例的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法为:

[0027] 步骤一, 将65Kg氢氧化铝和250Kg去离子水加入到搪瓷反应釜中, 开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0028] 步骤二, 缓慢加入500kg 85%工业磷酸, 待反应至清澈透明后, 继续反应至少1h, 关闭加热, 待温度降至60℃后, 缓慢加入30Kg碳酸镁, 于60℃下保温反应至少30min, 再加热至微沸状态;

[0029] 步骤三, 缓慢加入30Kg硼酸, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少30min, 依次加入25Kg三聚磷酸铝和40Kg三聚磷酸二氢铝, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少30min;

[0030] 步骤四, 依次缓慢加入10Kg尿素、20Kg木糖醇、20Kg D-山梨醇和10Kg柠檬酸, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少1h以上, 得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂, 待体系温度降至室温后检测、包装。

[0031] 该新型复合磷酸盐无机粘结剂在25℃时粘度为14mpa.s; 可使用时间为 $5\text{min} \leq t \leq 15\text{min}$ ; 加入量为4.5%(占标准砂的比重)时, 其 $\Phi 30\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的标准砂试块24h常温抗压强度为6.62Mpa; 其标准砂试块经过800℃的高温烘烤后, 残留强度为0.42Mpa; 其标准砂试块在空气湿度为80%的环境中存放24h后, 抗压强度降低率为6.2%。

[0032] 实施例二

[0033] 本实施例的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的组成原料为:氢氧化铝7%、碳酸镁3%、硼酸4.5%、85%工业磷酸47%、尿素1%、木糖醇1.5%、D-山梨醇1.5%、柠檬酸1%、三聚磷酸铝3%、三聚磷酸二氢铝3%、去离子水27.5%。

[0034] 本实施例的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法为:

[0035] 步骤一, 将70Kg氢氧化铝和275Kg去离子水加入到搪瓷反应釜中, 开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0036] 步骤二, 缓慢加入470kg 85%工业磷酸, 待反应至清澈透明后, 继续反应至少1h, 关闭加热, 待温度降至60℃后, 缓慢加入30Kg碳酸镁, 于60℃下保温反应至少30min, 再加热至微沸状态;

[0037] 步骤三, 缓慢加入45Kg硼酸, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少30min, 依次加入30Kg三聚磷酸铝和30Kg三聚磷酸二氢铝, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少30min;

[0038] 步骤四, 依次缓慢加入10Kg尿素、15Kg木糖醇、15Kg D-山梨醇和10Kg柠檬酸, 待反应至清澈透明后, 继续搅拌反应至少1h, 得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂, 待体系温度降至室温后检测、包装。

[0039] 该新型复合磷酸盐无机粘结剂在25℃时粘度为12mpa.s; 可使用时间为 $5\text{min} \leq t \leq 15\text{min}$ ; 加入量为4.5%(占标准砂的比重)时, 其 $\Phi 30\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的标准砂试块24h常温抗压强度

为6.45Mpa;其标准砂试块经过800℃的高温烘烤后,残留强度为0.39Mpa ;其标准砂试块在空气湿度为80%的环境中存放24h后,抗压强度降低率为6.4%。

[0040] 实施例三

[0041] 本实施例的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的组成原料为:氢氧化铝9%、碳酸镁4%、硼酸6%、85%工业磷酸45%、尿素1.5%、木糖醇2%、D-山梨醇2%、柠檬酸1.5%、三聚磷酸铝6%、三聚磷酸二氢铝6%、去离子水17%。

[0042] 本实施例的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法为:

[0043] 步骤一,将90Kg氢氧化铝和170Kg去离子水加入到搪瓷反应釜中,开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0044] 步骤二,缓慢加入450kg 85%工业磷酸,待反应至清澈透明后,继续反应至少1h,关闭加热,待温度降至60℃后,缓慢加入40Kg碳酸镁,于60℃下保温反应至少30min,再加热至微沸状态;

[0045] 步骤三,缓慢加入60Kg硼酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min,依次加入60Kg三聚磷酸铝和60Kg三聚磷酸二氢铝,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min;

[0046] 步骤四,依次缓慢加入15Kg尿素、20Kg木糖醇、20Kg D-山梨醇和15Kg柠檬酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少1h以上,得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,待体系温度降至室温后检测、包装。

[0047] 该新型复合磷酸盐无机粘结剂在25℃时粘度为13mpa.s;可使用时间为 $5\text{min} \leq t \leq 15\text{min}$ ;加入量为4.5%(占标准砂的比重)时,其 $\Phi 30\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的标准砂试块24h常温抗压强度为6.57Mpa;其标准砂试块经过800℃的高温烘烤后,残留强度为0.44Mpa ;其标准砂试块在空气湿度为80%的环境中存放24h后,抗压强度降低率为6.6%。

[0048] 实施例四

[0049] 本实施例的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的组成原料为:氢氧化铝7%、碳酸镁2.5%、硼酸4.5%、85%工业磷酸50%、尿素1%、木糖醇2%、D-山梨醇2%、柠檬酸1%、三聚磷酸铝4%、三聚磷酸二氢铝4%、去离子水22%。

[0050] 本实施例的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法为:

[0051] 步骤一,将70Kg氢氧化铝和220Kg去离子水加入到搪瓷反应釜中,开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0052] 步骤二,缓慢加入500kg 85%工业磷酸,待反应至清澈透明后,继续反应至少1h,关闭加热,待温度降至60℃后,缓慢加入25Kg碳酸镁,于60℃下保温反应至少30min,再加热至微沸状态;

[0053] 步骤三,缓慢加入45Kg硼酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min,依次加入40Kg三聚磷酸铝和40Kg三聚磷酸二氢铝,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min;

[0054] 步骤四,依次缓慢加入10Kg尿素、20Kg木糖醇、20Kg D-山梨醇和10Kg柠檬酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少1h以上,得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,待体系温度降至室温后检测、包装。

[0055] 该新型复合磷酸盐无机粘结剂在25℃时粘度为13mpa.s;可使用时间为 $5\text{min} \leq t \leq$

15min;加入量为4.5%(占标准砂的比重)时,其 $\Phi 30\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的标准砂试块24h常温抗压强度为6.22Mpa;其标准砂试块经过800℃的高温烘烤后,残留强度为0.37Mpa;其标准砂试块在空气湿度为80%的环境中存放24h后,抗压强度降低率为5.97%。

[0056] 实施例五

[0057] 本实施例的3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的组成原料为:氢氧化铝5%、碳酸镁2%、硼酸4%、85%工业磷酸55%、尿素1%、木糖醇2.5%、D-山梨醇2.5%、柠檬酸1.5%、三聚磷酸铝2%、三聚磷酸二氢铝2%、去离子水22.5%。

[0058] 本实施例的一种3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂的制备方法为:

[0059] 步骤一,将50Kg氢氧化铝和225Kg去离子水加入到搪瓷反应釜中,开动搅拌并开始加热至微沸状态;

[0060] 步骤二,缓慢加入550kg 85%工业磷酸,待反应至清澈透明后,继续反应至少1h,关闭加热,待温度降至60℃后,缓慢加入20Kg碳酸镁,于60℃下保温反应至少30min,再加热至微沸状态;

[0061] 步骤三,缓慢加入40Kg硼酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min,依次加入20Kg三聚磷酸铝和20Kg三聚磷酸二氢铝,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少30min。

[0062] 步骤四,依次缓慢加入10Kg尿素、25Kg木糖醇、25Kg D-山梨醇和15Kg柠檬酸,待反应至清澈透明后,继续搅拌反应至少1h,得到新型3D砂型打印用复合磷酸盐无机粘结剂,待体系温度降至室温后检测、包装。

[0063] 该新型复合磷酸盐无机粘结剂在25℃时粘度为13mpa.s;可使用时间为 $5\text{min}\leq t\leq 15\text{min}$ ;加入量为4.5%(占标准砂的比重)时,其 $\Phi 30\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的标准砂试块24h常温抗压强度为6.39Mpa;其标准砂试块经过800℃的高温烘烤后,残留强度为0.41Mpa;其标准砂试块在空气湿度为80%的环境中存放24h后,抗压强度降低率为6.1%。

[0064] 以上为本发明的优选的具体实现方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此理解为本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些显而易见的替换形式均属于本发明的保护范围。