



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107427903 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201580077536.6

(22)申请日 2015.03.09

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/056883 2015.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/143050 JA 2016.09.15

(71)申请人 技术研究组合次世代3D积层造形技
术总合开发机构

地址 日本东京都

(72)发明人 永井康弘 竹下幸佑 大场好一
今村聪 冈根利光

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.
B22C 1/00(2006.01)
B22C 9/02(2006.01)

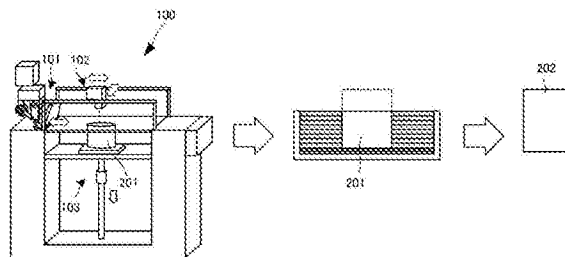
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

有机粘合剂、粒状材料、三维层叠造型铸型的制造装置以及三维层叠造型铸型的制造方法

(57)摘要

提供一种粒状材料,其是在三维层叠造型铸型的制造中,无论粒状材料的种类均良好地复涂,在不对非印刷部分的耐火性骨料进行任何再生处理的情况下进行使用的用于三维层叠造型铸型的粒状材料,该粒状材料涂覆了酸作为使结合粒状材料的有机粘合剂活化并固化的催化剂。酸包括硫酸、磷酸、磺酸类、以及羧酸类中的至少一种,是硫酸和其他的酸的混合、磷酸单独以及磷酸和其他的酸的混合、磺酸单独以及磺酸和其他的酸的混合、以及、羧酸类和其他的酸的混合中的任一种。



1. 一种粒状材料,其是用于三维层叠铸型造型的粒状材料,
所述粒状材料涂覆了酸,所述酸作为使结合所述粒状材料的有机粘合剂活化并固化的
催化剂。

2. 根据权利要求1所述的粒状材料,其中,
所述酸包括硫酸、磷酸、磺酸类、以及羧酸类中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的粒状材料,其中,
所述酸是硫酸和其他的酸的混合物、磷酸单独以及磷酸和其他的酸的混合物、磺酸单
独以及磺酸和其他的酸的混合物、以及、羧酸类和其他的酸的混合物中的任一种。

4. 根据权利要求2或3所述的粒状材料,其中,
所述磺酸类包括对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯磺酸、以及甲烷磺酸中的至少一种,所述
羧酸类包括乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、丙二酸、马来酸、草酸、以及安息香酸中的至少一
种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粒状材料,其中,
通过将溶解于溶剂的所述酸的溶液添加于加热的所述粒状材料,利用加热的所述粒状
材料所具有的热和所述酸的溶液的搅拌使所述溶剂挥发,从而将所述酸涂覆于所述粒状材
料。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粒状材料,其中,
所述粒状材料是通过烧结法、熔融法、火焰熔融法中的任一种方法得到的耐火性的人
工砂。

7. 一种有机粘合剂,其是以涂覆到粒状材料的酸作为催化剂而活化并固化的用于三维
层叠铸型造型的有机粘合剂,

所述有机粘合剂是糠醇单独,以及,选自2,5-双(羟甲基)呋喃、苯酚类以及双酚类中的
1种或者2种以上和糠醇的混合物中的任一种。

8. 一种有机粘合剂,其是以涂覆到粒状材料的酸作为催化剂而活化并固化的用于三维
层叠铸型造型的有机粘合剂,

所述有机粘合剂是选自苯酚类和双酚类中的1种或者2种和醛类的缩合物或共缩物中
的任一种。

9. 一种有机粘合剂,其是以涂覆到粒状材料的酸作为催化剂而活化并固化的用于三维
层叠铸型造型的有机粘合剂,

所述有机粘合剂是选自苯酚类和双酚类中的1种或者2种和醛类的缩合物或者共缩物
和糠醇的混合物,以及,选自苯酚类和双酚类中的1种或者2种和醛类的缩合物或者共缩物、
糠醇和2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物中的任一种。

10. 一种有机粘合剂,其是以涂覆到粒状材料的酸作为催化剂而活化并固化的用于三
维层叠铸型造型的有机粘合剂,

所述有机粘合剂是脲、醛类的缩合物和糠醇的混合物,以及,脲、醛类的缩合物、糠醇和
2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物中的任一种。

11. 一种三维层叠造型铸型的制造装置,其特征在于,作为层状地铺设而选择性地结合
的造型材料,使用涂覆了酸的粒状材料,

作为用于选择性地结合涂覆了所述酸的粒状材料的粘合剂,使用有机粘合剂。

12. 一种三维层叠造型铸型的制造方法,其特征在于,包括:
利用酸对用于三维层叠铸型造型的粒状材料进行涂覆的工序;
使涂覆了所述酸的粒状材料层状地铺设的工序;
以使所述层状地铺设的粒状材料对应于目的三维层叠铸型造型物而结合的方式,对所述层状地铺设的粒状材料选择性地注射有机粘合剂而使其固化的工序;以及
重复所述铺设的工序和所述固化的工序直到将所述目的三维层叠铸型造型物造型为止的工序。

有机粘合剂、粒状材料、三维层叠造型铸型的制造装置以及三维层叠造型铸型的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及三维层叠造型铸型的制造技术。

背景技术

[0002] 制造铸件需要铸型。铸型中,有热固化铸型、自固性铸型、或者、气体固化性铸型等。例如,自固性铸型通常利用在木模、树脂模(以下,将这些统称为“模型”)中填充包含耐火性的粒状材料、固化剂、以及粘合剂(粘结剂)的混炼砂,使粘合剂固化的方法进行制造。但是,为了制造复杂形状的铸型,必然需要增加模型的个数,导致工序的复杂化。另外,即使能够增加模型的个数,如果不能从铸型拆卸模型,则也无法制造铸型。

[0003] 为了解决这样的问题,近年来,提出了可以不使用模型而直接制造铸型的基于三维层叠造型的铸型的制造技术。三维层叠造型是指将在CAD(Computer Aided Design:计算机辅助设计)系统上输入的三维形状直接作为立体模型(三维模型(model))而制造铸型的方法。

[0004] 作为基于三维层叠造型的铸型的制造技术,已知有重复对使耐火性的粒状材料和液状的固化剂混合而成的混炼砂进行层叠(复涂),并在其上基于CAD数据印刷粘合剂的操作,在粘合剂固化之后,除去非印刷部分的混炼砂的方法(二液式自固性铸型)(例如,参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5249447号公报

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 然而,在利用二液式自固性铸型的三维层叠造型制造铸型的情况下,由于在非印刷部分的混炼砂混合了液状的固化剂,所以根据粒状材料的种类,也存在混炼砂的流动性差,不易复涂的情况。在该情况下,使混炼砂流动性良好的粒状材料和混炼砂流动性差的粒状材料混合,确保了复涂性。另外,粘合剂的非印刷部分的混炼砂具有湿态性,为了再使用,在通过焙烧实施再生处理后形成再使用砂,由此较为麻烦。

[0010] 本发明的目的在于提供解决上述的课题的技术。

[0011] 技术方案

[0012] 为了实现上述目的,所以本发明的粒状材料是用于三维层叠铸型造型的粒状材料,

[0013] 所述粒状材料涂覆了酸,所述酸作为使结合上述粒状材料的有机粘合剂活化并固化的催化剂。

[0014] 为了实现上述目的,所以本发明的有机粘合剂是以涂覆到粒状材料的酸为催化剂

而活化并固化的用于三维层叠铸型造型的有机粘合剂，

[0015] 所述有机粘合剂是糠醇单独，或者，选自2,5-双(羟甲基)呋喃、苯酚类以及双酚类中的1种或者2种以上和糠醇的混合物。

[0016] 为了实现上述目的，所以本发明的有机粘合剂是以涂覆到粒状材料的酸为催化剂而活化并固化的用于三维层叠铸型造型的有机粘合剂，

[0017] 所述有机粘合剂是选自苯酚类以及双酚类中的1种或2种和醛类的缩合物或共缩物。

[0018] 为了实现上述目的，所以本发明的有机粘合剂是以涂覆到粒状材料的酸为催化剂而活化并固化的用于三维层叠铸型造型的有机粘合剂，

[0019] 所述有机粘合剂是选自苯酚类和双酚类中的1种或者2种和醛类的缩合物或者共缩物和糠醇的混合物，或者，选自苯酚类和双酚类中的1种或者2种和醛类的缩合物或者共缩物、糠醇和2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物。

[0020] 为了实现上述目的，所以本发明的有机粘合剂是以涂覆到粒状材料的酸为催化剂而活化并固化的用于三维层叠铸型造型的有机粘合剂，

[0021] 所述有机粘合剂是脲、醛类的缩合物、以及糠醇的混合物，或者，脲、醛类的缩合物、糠醇、以及2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物。

[0022] 为了实现上述目的，所以在本发明的三维层叠造型铸型的制造装置中，

[0023] 作为层状地铺设而选择性地结合的造型材料，使用涂覆了酸的粒状材料，

[0024] 作为用于选择性地结合涂覆了上述酸的粒状材料的粘合剂，使用有机粘合剂。

[0025] 为了实现上述目的，所以本发明的三维层叠造型铸型的制造方法包括：

[0026] 利用酸涂覆了用于三维层叠铸型造型的粒状材料的工序；

[0027] 使涂覆了上述酸的粒状材料层状地铺设的工序；

[0028] 以使上述层状地铺设的粒状材料对应于目的三维层叠铸型造型物而结合的方式，对上述层状地铺设的粒状材料选择性地注射有机粘合剂而使其固化的工序；以及

[0029] 重复上述铺设的工序和上述固化的工序直到将上述目的三维层叠铸型造型物造型为止的工序。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明，在三维层叠造型铸型的制造中，无论粒状材料的种类均能够良好地复涂，能够在不对非印刷部分的耐火性骨料进行任何再生处理的情况下进行使用。

附图说明

[0032] 图1是表示本实施方式的三维层叠造型铸型的制造装置及其造型步骤的概要的图。

[0033] 图2是表示通过本实施例制造的圆柱状的层叠物的图。

具体实施方式

[0034] 以下，对本发明的实施方式例示地进行详细说明。但是，以下的对实施方式的记载仅是例示，其主旨不在于将本发明的技术范围仅限于此。

[0035] 《三维层叠造型铸型的制造装置》

[0036] 图1是表示本实施方式的三维层叠造型铸型的制造装置100的造型步骤的概要的图。

[0037] 三维层叠造型铸型的制造装置100主要具备刮刀机构101、印刷喷头机构102、以及支撑台机构103。并且,具备使用造型对象物的三维数据控制各结构的动作的控制部(未图示)。

[0038] 刮刀机构101包括复涂机,在利用有机粘合剂结合后的造型部的上层,以规定的厚度层叠利用成为三维层叠造型铸型的材料的酸涂覆而成的粒状材料(以下,也称为涂覆砂)。印刷喷头机构102对层叠的粒状材料进行基于有机粘合剂的印刷,通过结合粒状材料来进行每层的造型。造型台机构103在一层造型结束时下降仅一层的距离,以规定的厚度实现层叠造型。

[0039] 图1中,图示了达到中途层的造型物201和完成的造型物202。

[0040] 《三维层叠造型铸型的制造材料》

[0041] 以下,作为本实施方式的三维层叠造型铸型的制造装置100中使用的制造材料,对粒状材料和粘合剂进行详细地说明。

[0042] (粒状材料)

[0043] 作为本实施方式的粒状材料,可举出作为耐火性的粒状材料(以下,也称为耐火性粒状材料)的硅砂、橄榄石砂、锆英砂、铬铁矿砂、氧化铝砂、莫来石砂等的天然砂、或人工砂等。另外,也可以使用回收使用后的天然砂、人工砂制成的材料,或将这些再生处理而得到的材料等。

[0044] 人工砂通常以矾土作为原料,利用烧结法、熔融法、火焰熔融法中的任一种方法而得到。应予说明,烧结法、熔融法、火焰熔融法的具体条件等没有特别限定,例如,使用日本特开平5-169184号公报、日本特开2003-251434号公报、日本特开2004-202577号公报等中记载的公知的条件等而制造人工砂即可。

[0045] 耐火性粒状材料的平均粒径优选为 $50\sim 300\mu\text{m}$,更优选为 $75\sim 150\mu\text{m}$ 。如果平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 以下,则得到表面相度(surface phase degree)优异的三维层叠造型铸型。

[0046] 这里,表面相度是指三维层叠造型铸型的层叠方向的表面粗糙度。

[0047] 对于耐火性粒状材料而言,人工砂耐火度高,不易因热而膨胀(低热膨胀性优异)。若热膨胀性大,则易于产生脉纹缺陷。这里,脉纹缺陷是指因铸型在铸造时的热膨胀而在铸型产生裂纹,熔融金属流入到该裂纹内而产生的毛刺状的缺陷。如果作为耐火性粒状材料而使用人工砂,则能够制造大型的铸型、或在浇注高温的熔融金属的情况下也可耐受的铸型。即,不易发生脉纹缺陷。

[0048] 应予说明,由于天然砂与人工砂相比较为低廉,所以出于抑制制造成本的观点出发,优选混合使用天然砂和人工砂。

[0049] 作为天然砂,优选为硅砂。其理由是例如,锆英砂在天然砂中价格较高,铬铁矿砂由于包括铬而废弃时较麻烦,橄榄石砂有三维层叠造型铸型的表面相度变高的趋势。硅砂能够减少这些问题。

[0050] 铸型是用于铸造铸件的模具,铸造后为了取出铸件而解体。即,若将铸件作为最终目的物(最终产品),则铸型以最终被破坏为前提。因此,优选为表面相度充分低、且更低廉、废弃简单的材料。

[0051] (酸的涂覆)

[0052] 在本实施方式中,在耐火性粒状材料表面涂覆酸而形成造型物的材料。首先,预先将耐火性粒状材料加热到约120℃左右。接下来,向该加热的耐火性粒状材料,添加溶解于溶剂(主要为水)的酸溶液,通过被加热的耐火性粒状材料所具有的热以及酸溶液的搅拌,使酸溶液的溶剂挥发。通过这一系列的工序,在耐火性粒状材料表面涂覆酸。

[0053] 作为酸,可使用硫酸、磷酸、磺酸类、羧酸类。这里,作为磺酸类,可举出对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸等。另外,作为羧酸类,可举出乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、丙二酸、马来酸、草酸、安息香酸等。

[0054] 其中,对于硫酸而言,使粘合剂固化的催化剂能力高。因此,粘合剂印刷后的固化迅速地进行,制作层叠造型铸型变得困难。因此,制作硫酸和其他的酸的混合溶液,利用上述工序对耐火性粒状材料涂覆酸。

[0055] 另外,磷酸由于不包含硫成分,并且作为催化剂的能力仅次于硫酸,所以单独使用之外,还制作与硫酸、磺酸类、羧酸类的混合溶液,利用上述工序对耐火性粒状材料涂覆酸。

[0056] 另一方面,羧酸类由于作为使粘合剂固化的催化剂的能力低,所以制作与其他的硫酸、磺酸类的混合溶液,利用上述工序对耐火性粒状材料涂覆酸。另外,磺酸类由于作为使粘合剂固化的催化剂的能力充分,所以磺酸类单独使用,或制成与其他的硫酸、羧酸类的混合溶液,利用上述工序对耐火性粒状材料涂覆酸。

[0057] 这里,对于涂覆后的耐火性粒状材料,与涂覆层为液体相比,特别优选涂覆层为固体。若涂覆层为固体,则耐火性粒状材料彼此的凝结力小,确保了良好的复涂性。为此,上述的酸更优选使用在常温(20℃)下为固体的酸。

[0058] (有机粘合剂)

[0059] 粘合剂是糠醇单独、选自2,5-双(羟甲基)呋喃、苯酚类以及双酚类中的1种或者1种以上和糠醇的混合物,或苯酚类以及双酚类和醛类的缩合物或者共缩物,或苯酚类以及双酚类和醛类的缩合物或者共缩物、和糠醇的混合物,或者苯酚类以及双酚类和醛类的缩合物或者共缩物、糠醇和2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物,或脲和醛类的缩合物、和糠醇的混合物,或脲和醛类的缩合物、糠醇、2,5-双(羟甲基)呋喃的混合物。

[0060] 作为苯酚类,例如可举出苯酚、甲酚、间苯二酚、壬基苯酚、腰果壳液等。

[0061] 作为双酚类,例如可举出双酚A、双酚F、双酚C、双酚S、双酚Z等。

[0062] 作为醛类,例如可举出甲醛、多聚甲醛、乙醛、糠醛、乙二醛、戊基二醛、邻苯二甲酸二醛等。

[0063] 作为苯酚类以及双酚类和醛类的缩合物或者共缩物,可以单独使用苯酚类、双酚类中的任一方,也可以混合使用苯酚类以及双酚类。特别出于易于得到强度高的三维层叠造型铸型的观点出发,优选形成由苯酚类以及双酚类形成的共缩物。

[0064] 苯酚系化合物中的醛类的使用量相对于苯酚系化合物的总摩尔数优选为1.0~3.5倍摩尔,更优选为1.1~2.5倍摩尔,特别优选为1.3~1.7倍摩尔。如果醛类的使用量相对于苯酚系化合物的总摩尔数为1.0倍摩尔以上,则提高三维层叠造型铸型的强度。另一方面,如果醛类的使用量相对于苯酚系化合物的总摩尔数为3.5倍摩尔以下,则能够减少未反应的醛类的量。若未反应的醛类残存,则存在层叠造型时有害的醛类的产生变多的趋势。

[0065] 脲和醛类的反应中的醛类的使用量相对于脲的摩尔数优选为1.0~3.0倍摩尔,更

优选为1.3~2.5倍摩尔,特别优选为1.5~2.0倍摩尔。

[0066] 并且,在粘合剂中,出于提高三维层叠造型铸型的强度的目的,可以添加硅烷偶联剂。

[0067] 作为硅烷偶联剂,例如可举出N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等。

[0068] 硅烷偶联剂的添加量相对于粘合剂100质量份优选为0.01~3.0质量份,更优选为0.1~2.0质量份。如果硅烷偶联剂的添加量为0.01质量份以上,则充分得到提高三维层叠造型铸型的强度的效果。三维层叠造型铸型的强度提高效果具有硅烷偶联剂的添加量越增加越容易获得的趋势,即使增加过多,效果也仅是变得平稳。因此,硅烷偶联剂的添加量优选为3.0质量份以下。

[0069] 《粒状材料的层叠处理以及有机粘合剂的印刷处理》

[0070] 进行对涂覆了酸的耐火性粒状材料进行层叠,并在其上印刷粘合剂的操作的工序例如如下进行。

[0071] 首先,使用利用了印刷造型法的三维层叠造型装置(CMET株式会社制),利用具有复涂机的刮刀机构101将耐火性粒状材料层叠于设置于三维层叠装置的金属壳的底面。接着,在层叠的耐火性粒状材料上,基于3DCAD设计三维层叠造型铸型的形状而得到的数据利用印刷喷头机构102使印刷喷头扫描,印刷粘合剂。金属壳的底面成为造型台,利用造型台机构103能够在上下方向可动。在印刷粘合剂后,使金属壳的底面(造型台)下降一层,与之前同样地层叠耐火性粒状材料,在其上印刷粘合剂。重复这些操作。一层的厚度优选为100~500μm,更优选为200~300μm。

[0072] 作为印刷粘合剂时的涂布量没有特别限制,但将一层对应的粒状材料的质量设为100质量份时,优选为0.4~10质量份的涂布量,更优选为0.8~5质量份的涂布量。

[0073] 《本实施方式的作用效果》

[0074] 根据本实施方式,通过在耐火性粒状材料上使用作为使粘合剂固化的催化剂而涂覆的酸,从而与以往那样混合酸相比,流动性优异,非印刷部分的耐火性粒状材料能够直接再利用。

[0075] 然而,使用硅砂等天然砂作为耐火性粒状材料,在制造成三维层叠造型铸型的情况下,得到的铸型易于产生脉纹缺陷。所述理由如下考虑。

[0076] 天然砂由于具有相转变点,所以因铸造时的热而体积膨胀。特别是铸型的内部(与熔融金属接触的部分)易于传导熔融金属的热且易于膨胀,但越接近铸型的外侧,越不易传导熔融金属的热,由此不易膨胀。认为通过该内侧和外侧的膨胀之差,在铸型的内侧产生裂纹。

[0077] 与此相对,本实施方式的人工砂由于不易发生相转变,所以不易因铸造时的热而膨胀。因此,使用人工砂制造的铸型不易引起脉纹缺陷。

[0078] 但是,在通过现有技术的二液式自固性铸型来制造铸型的情况下,虽然在人工砂中混合复涂液状的固化剂,但若在人工砂中配合液状的固化剂则会流动性降低,复涂性容易降低。

[0079] 为了改善人工砂的流动性,还有在人工砂和天然砂的混合物中混合液状的固化剂

的方法。

[0080] 但是,通过该方法得到的铸型在熔融金属的浇注温度低的情况下(例如浇注铝的情况下)可耐受该温度,但若浇注温度变高(例如在浇注铁的情况下)则不耐受该温度。由此,难以制造大型的铸型。这是由铸型变得越大型脉纹缺陷越容易发生所导致的,其理由如下考虑。

[0081] 对于流入到铸型的熔融金属而言,与中央部分相比,从外侧(与铸型接触的部分)先冷却而凝固。认为在铸型小的情况下,由于以短时间冷却熔融金属,所以在铸型产生裂纹之前外侧的熔融金属冷却而凝固,即使之后在铸型产生裂纹也能够防止熔融金属流入到裂纹内。另一方面,在铸型大的情况下,认为由于熔融金属的冷却较为耗时,所以在外侧的熔融金属凝固之前在铸型产生裂纹,产生脉纹缺陷。

[0082] 但是,根据本实施方式,由于不是在耐火性粒状材料中混合液状固化剂,而是进行涂覆,所以能够解决使用人工砂作为耐火性粒状材料的情况下产生的流动性的问题。即,根据本实施方式,由于单独使用人工砂就能够复涂,所以能够制造大型且在浇注高温的熔融金属的情况下也可耐受的(即不易产生脉纹缺陷)铸型。

[0083] 另外,使用涂覆了本实施方式的酸的粒状材料和有机粘合剂的三维层叠造型铸型的制造装置也能够以比50000cc更高的速度、例如以100000cc进行三维层叠造型铸型的制造,并且能够保持三维层叠造型铸型的强度。

[0084] 例如,对于专利文献1的二液式自固性铸型的制造速度,50000cc为极限。其理由是,由于因加入到粒状材料中的液状固化剂而流动性下降,所以通过减少液状固化剂、维持流动性而增加粘合剂等,导致固化时间变长。并且,在粒状材料的流动性变差的情况下,还需要在包括复涂机的刮刀机构101增加振动。

[0085] 涂覆了本实施方式的酸的粒状材料以球体干燥,由此能够进行复涂性良好的高速的三维层叠造型铸型的制造。

[0086] 实施例

[0087] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于此。应予说明,以下示出各例中使用的粘合剂。另外,以下示出各例中得到的测试片的热膨胀率的测定方法。

[0088] (有机粘合剂)

[0089] 在糠醇90质量份、双酚A10质量份的混合溶液100质量份中,添加混合0.3质量份的N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,制成粘合剂。

[0090] (涂覆砂)

[0091] 利用砂加热器将耐火性粒状材料加热到120℃。在其加热的耐火性粒状材料100质量份中,添加使65质量份的在常温(20℃)下为固体的对甲苯磺酸、乳酸10质量份的混合物溶解于水中,形成的75质量%水溶液。在添加0.3质量份的该水溶液后,搅拌5分钟,使作为溶剂的水挥发。然后,在冷却至室温(25℃)后,使其通过筛孔为0.6mm的筛,制成涂覆砂。

[0092] (热膨胀率的测定)

[0093] 测试片的热膨胀率基于JACT试验法M-2(热膨胀量试验法中的急热膨胀率测定试验法)如下进行测定。

[0094] 将测试片插入加热到1000℃的炉中,通过热膨胀计测定膨胀量5分钟,通过下述式算出热膨胀率。

[0095] 热膨胀率(%) = {膨胀量(mm) / 加热前的测试片的长度(mm)} × 100

[0096] 《实施例和比较例的结果》

[0097] 以下,参照表1的实施例的结果、和表2的比较例的结果,依次对实施例1~4、比较例1~5进行说明。

[0098] 【表1】

[0099] [表1]实施例

[0100]

| | | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | |
|---------|---------------------|------------|------------|--------------|-------|------|
| 耐火性粒状材料 | | 烧结法人 工砂 | 熔融法人 工砂 | 火焰熔融 法人工砂 | 硅砂 | |
| 评价 | 层叠造型 的可否 | X 轴方向 | 可 | 可 | 可 | 可 |
| | | Y 轴方向 | 可 | 可 | 可 | 可 |
| | | Z 轴方向 | 可 | 可 | 可 | 可 |
| | 线膨胀率 (%) | X 轴方向 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 1.49 |
| | | Y 轴方向 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 1.49 |
| | | Z 轴方向 | 0.11 | 0.22 | 0.11 | 1.51 |
| | 非印刷部分的砂的再生处 理的有无 | | 不需要 | 不需要 | 不需要 | 不需要 |

[0101] 【表2】

[0102] [表2]比较例

[0103]

| | | | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 | 比较例 5 |
|---------|---------------------|-------|------------|------------|--------------|-------|--------------------------|
| 耐火性粒状材料 | | | 烧结法人 工砂 | 熔融法人 工砂 | 火焰熔融 法人工砂 | 硅砂 | 熔融法 人工法/硅 砂(60/40) |
| 评价 | 层叠造型的可 否 | X 轴方向 | 可 | 不可 | 不可 | 可 | 可 |
| | | Y 轴方向 | 可 | 不可 | 不可 | 可 | 可 |
| | | Z 轴方向 | 可 | 不可 | 不可 | 可 | 可 |
| | 线膨胀率 (%) | X 轴方向 | 0.11 | 不可测定 | 不可测定 | 1.50 | 0.79 |
| | | Y 轴方向 | 0.10 | 不可测定 | 不可测定 | 1.50 | 0.80 |
| | | Z 轴方向 | 0.11 | 不可测定 | 不可测定 | 1.51 | 0.80 |
| | 非印刷部分的砂的再生处 理的有无 | | 焙烧处理 | 未实施 | 未实施 | 焙烧处理 | 焙烧处理 |

[0104] 《实施例1~4》

[0105] 【实施例1】

[0106] 作为耐火性粒状材料,准备使用了通过烧结法得到的人工砂(伊藤忠CERATECH株式会社制,CERABEADS X#1450,平均粒径106 μ m)的涂覆砂。

[0107] 使用利用了印刷造型法的三维层叠装置(CMET株式会社制),通过具有复涂机的刮刀机构将耐火性粒状材料层叠于设置于三维层叠装置的金属壳的底面。此时,根据涂覆砂的流动性,将复涂机的开口间隙调整为约0.5mm。

[0108] 接着,在层叠的耐火性粒状材料上,基于3DCAD设计三维层叠造型铸型的形状而得到的数据使印刷喷头扫描,以相对于层叠砂100质量份为2.3质量份的喷出量印刷粘合剂。在印刷粘合剂后,使金属壳的底面(造型台)下降一层(280 μ m),与之前同样地层叠耐火性粒状材料,在其上以相对于层叠砂100质量份为2.3质量份的喷出量印刷粘合剂。重复由这些层叠和印刷构成的工序,制成如图2所示的直径d为30mm、长度l为50mm的圆柱状的层叠物202。

[0109] 应予说明,通过重复在图2所示的X轴、Y轴、Z轴这三个方向层叠粒状材料,并在其上印刷粘合剂的工序,制成了三个种类的层叠物202。此时,目视确认是否能够在各方向层叠(层叠的可否)。将层叠的可否的确认结果示于表1。

[0110] 在印刷结束后,利用刷除去粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料,得到直径30mm、长度50mm的圆柱状的测试片(三维层叠造型铸型)。

[0111] 测定得到的各测试片的热膨胀率。将热膨胀率的测定结果示于表1。

[0112] 另外,粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料在不进行再生处理的情况下作为再使用砂而再利用。

[0113] **【实施例2】**

[0114] 作为耐火性粒状材料,采用使用了通过熔融法得到的人工砂(伊藤机工株式会社制,AR SAND#1000,平均粒径106 μ m)的涂覆砂,将复涂机开口部调整为1mm,除此之外,与实施例1同样地制成测试片,进行评价。将实施例2的评价结果示于表1。

[0115] 另外,粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料在不进行再生处理的情况下作为再使用砂而再利用。

[0116] **【实施例3】**

[0117] 作为耐火性粒状材料,采用使用了通过火焰熔融法得到的人工砂(花王Quaker株式会社制,LUNAMOS MS#110,平均粒径106 μ m)的涂覆砂,将复涂机开口部调整为1mm,除此之外,与实施例1同样地制成测试片,进行评价。将实施例3的评价结果示于表1。

[0118] 另外,粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料在不进行再生处理的情况下作为再使用砂而再利用。

[0119] **【实施例4】**

[0120] 作为耐火性粒状材料,采用使用了硅砂(FS001-EU,经销商:株式会社EX ONE,平均粒径106 μ m)的涂覆砂,除此之外,与实施例1同样地制成测试片,进行评价。将实施例4的评价结果示于表1。

[0121] 另外,粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料在不进行再生处理的情况下作为再使用砂而再利用。

[0122] 《比较例1~5》

[0123] **【比较例1】**

[0124] 准备由在常温(20 $^{\circ}$ C)下为液体的二甲苯磺酸55质量份、硫酸10质量份、水35质量份构成的固化剂溶液。将该0.3质量份的固化剂加入到通过烧结法得到的人工砂(伊藤忠CERATECH株式会社制,CERABEADS X#1450,平均粒径106 μ m)100质量份中进行混炼,制成混炼砂。

[0125] 使用利用了印刷造型法的三维层叠装置(CMET株式会社制),通过具有复涂机的刮刀机构将耐火性粒状材料层叠到设置于三维层叠装置的金属壳的底面。此时,根据混炼砂的流动性将复涂机的开口间隙调整为约2mm。接着,在层叠的耐火性粒状材料上,基于3DCAD设计三维层叠造型铸型的形状而得到的数据使印刷喷头扫描,以相对于层叠砂100质量份为2.3质量份的喷出量印刷粘合剂。在印刷粘合剂后,使金属壳的底面(造型台)下降一层(280 μ m),与之前同样地层叠耐火性粒状材料,在其上以相对于层叠砂100质量份为2.3质量份的喷出量印刷粘合剂。重复由这些层叠和印刷构成的工序,制成如图2所示的直径d为30mm、长度l为50mm的圆柱状的层叠物202。

[0126] 应予说明,通过重复在图2所示的X轴、Y轴、Z轴这三个方向层叠粒状材料,并在其上印刷粘合剂的工序,制成了三个种类的层叠物202。此时,目视确认是否能够在各方向层叠(层叠的可否)。将层叠的可否的确认结果示于表2。

[0127] 在印刷结束后,利用刷除去粘合剂非印刷部分的耐火性粒状材料,得到直径30mm、长度50mm的圆柱状的测试片(三维层叠造型铸型)。

[0128] 测定得到的各测试片的热膨胀率。将热膨胀率的测定结果示于表2。

[0129] 另外,粘合剂非印刷部分的混炼砂具有湿态性,在通过焙烧实施再生处理之后,作为再使用砂而再利用。

[0130] **【比较例2】**

[0131] 将比较例1中调制的固化剂0.3质量份加入到通过熔融法得到的人工砂(伊藤机工株式会社制,AR SAND#1000,平均粒径106 μ m)100质量份中进行混炼,得到混炼砂。

[0132] 使用得到的混炼砂代替耐火性粒状材料,除此之外,与比较例1同样地制成测试片,但砂彼此的凝结激烈,无法复涂混炼砂。

[0133] **【比较例3】**

[0134] 将比较例1中调制的固化剂0.3质量份加入到通过火焰熔融法得到的人工砂(花王Quaker株式会社制,LUNAMOS MS#110,平均粒径106 μ m)100质量份中进行混炼,得到混炼砂。

[0135] 使用得到的混炼砂代替耐火性粒状材料,除此之外,与比较例1同样地制成测试片,但砂彼此的凝结激烈,无法复涂混炼砂。

[0136] **【比较例4】**

[0137] 将比较例1中调制的固化剂0.3质量份加入到硅砂(FS001-EU,经销商:株式会社EX ONE,平均粒径106 μ m)100质量份中进行混炼,得到混炼砂。

[0138] 使用得到的混炼砂代替耐火性粒状材料,除此之外,与比较例1同样地制成测试片,进行评价。将比较例4的评价结果示于表2。

[0139] 另外,粘合剂非印刷部分的混炼砂具有湿态性,在通过焙烧实施再生处理之后,作为再使用砂而再利用。

[0140] **【比较例5】**

[0141] 将比较例1中调制的固化剂0.3质量份加入到以60:40的质量比混合人工砂(伊藤机工株式会社制,AR SAND#1000,平均粒径106 μ m)和硅砂(FS001-EU,经销商:株式会社EX ONE,平均粒径106 μ m)而成的混合砂100质量份中进行混炼,制成混炼砂。

[0142] 使用得到的混炼砂代替耐火性粒状材料,除此之外,与比较例1同样地制成测试片,进行评价。将比较例5的评价结果示于表2。

[0143] 另外,粘合剂非印刷部分的混炼砂具有湿态性,在通过焙烧实施再生处理之后,作为再使用砂而再利用。

[0144] 《实施例和比较例的评价》

[0145] 各实施例中使用的耐火性粒状材料在流动性方面优异,在X轴、Y轴、Z轴中的任意方向均能够良好地复涂。另外,能够在不对非印刷部分的耐火性粒状材料进行再生处理的情况下进行再利用。特别是,使用了人工砂作为耐火性粒状材料的实施例1~3的线热膨胀率小。

[0146] 线热膨胀率小是指即使浇注高温的熔融金属也不易产生脉纹缺陷。

[0147] 与此相对,在耐火性粒状材料混合了液体的固化剂的情况下,仅比较例1的烧结法人工砂、比较例4的硅砂、比较例5的熔融法人工砂和硅砂的混合物才可能进行造型。但是,在非印刷部分的混炼砂中混合了液体的固化剂,为了再利用而需要进行再生处理。

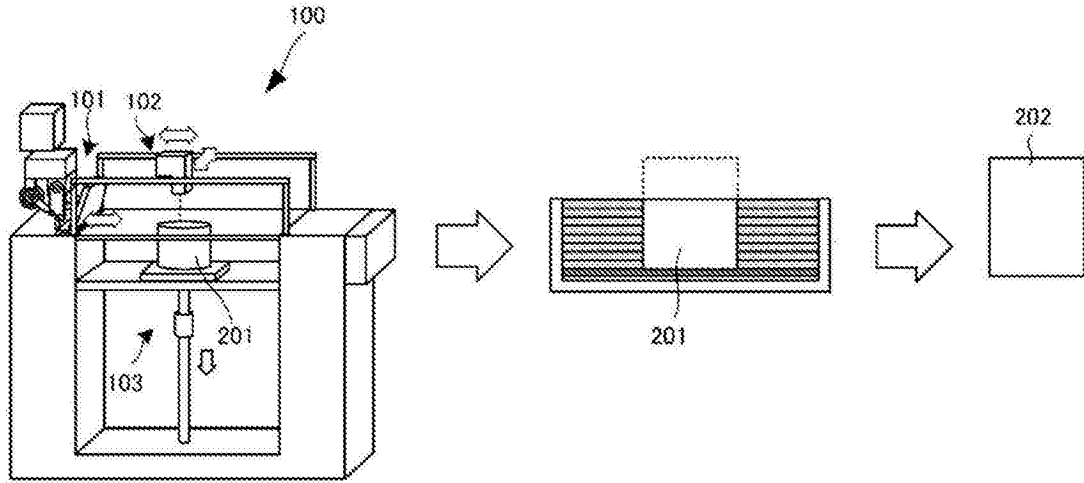


图1

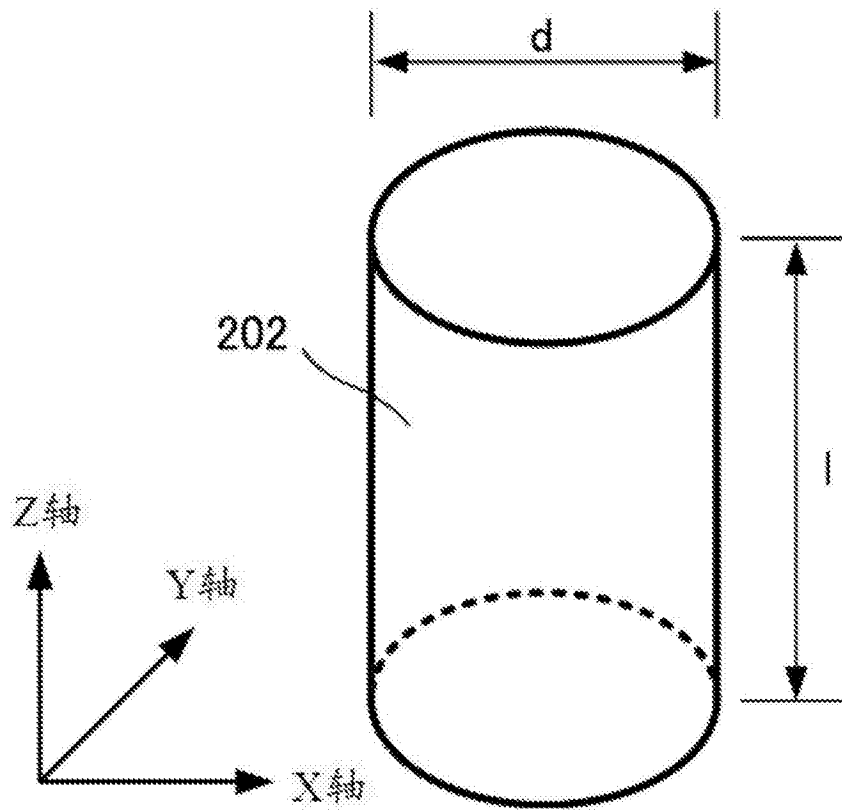


图2