

国外冷固树脂砂的应用与发展

侯锡亮、杨慎、唐德明、李义等

兵器工业部第二一〇研究所

一九八二年七月

国外冷固树脂砂的应用与发展

随着化学工业的迅速发展，合成树脂广泛用作造型、制芯的粘结剂，使铸造生产主要工序之一的造型工艺，由传统的粘土砂型或油砂型开始向化学造型的时代过渡。

自一九四四年德国人克郎宁(Croning)发明壳型铸造之日起^[1]，化学造型至今不过四十年的历史。其间，化学造型经历了从无机向有机、由热到冷、从单一品种向多品种的变化发展过程。今天，化学造型不论是在铸件产量或在应用的广度方面，都已达到相当可观的程度，取得了“世界性”的进展^[2]。附表一列出了世界部分国家化学粘结剂的消耗量。其中，两种主要冷固粘结剂：树脂（冷固）年耗8.14万吨，催化剂2.4万吨；水玻璃年耗18.5万吨。这相当于生产了1300万吨/年的铸件^[62]。

据国外资料估计，一九七六年化学造型生产的铸件，已占世界铸件总产量的38.2%^[3]。

化学造型是通过化学粘结剂与催化剂的化学反应使砂子固化成型的造型、制芯工艺，因型砂不需机械或物理的手段就能自行硬化，故也称自硬型。它包括几乎全部有机、无机；加热固化和常温下固化的各种方法。所以，化学造型也是所有用化学粘结剂做为造型材料进行造型或制芯的总概念，其具体方法繁多，几乎每一种粘结剂或不同的配方，就成为一种新的造型或制芯方法。据苏联《铸造生产》1980年第2期报道，目前已知的化学造型中，仅常温固化用粘结剂的配方，就达130种之多。当然，工业上经常应用的并不很多，如附表二所列10~12种左右^[62]。

在名目繁多的造型、制芯方法中，以常温（或室温）下固化的有

机自硬铸型，即冷固树脂砂造型、制芯工艺发展最快，也最有前途。因此，本报告以下重点叙述冷固树脂砂的发展与应用情况。

目前，化学造型中的无机自硬型；尤其以水玻璃为粘结剂的 CO_2 法，尽管仍占主导地位，但由于树脂砂的迅速发展而受到不同程度的削弱；一些树脂砂发展较快的国家，树脂砂已经成为仅次于粘土湿砂型的主要造型、制芯工艺。

在美国，人们对有机自硬砂的兴趣不断高涨，造型工段采用自硬工艺的趋向增大了，铸造工作者认为它在经济上也是合理的。据苏联最近资料报道，美国目前采用的树脂砂已占各种自硬砂的66%，水玻璃砂只占29%^[4]。如附表三所列，仅冷固树脂粘结剂的消耗量，一九七五年将近四万八千吨^[5]；采用树脂砂工艺的厂家多达1000个。

在西德，据该国铸造协会一九七五和一九七七年两次全面调查，树脂砂在各类造型材料中占有重要位置。

造型（在三千万吨造型材料中）：

粘土类造型材料.....	63%
无机粘结剂的造型材料.....	13%
有机粘结剂的造型材料.....	24%

制芯（在一千六百吨制芯材料中）：

无机粘结剂.....	22%
冷固树脂粘结剂.....	26%
热固树脂粘结剂.....	52% ^[6]

此外，在树脂砂发展较慢的国家，如英国、苏联和日本等，也出于不同原因，结合本国国情，对发展树脂砂工艺给于高度重视，并逐步扩大其应用范围。

在苏联，由于本国化学工业的迅速发展，以及认识到树脂砂具有在室温下固化快和容易落砂等十分可贵的工艺性能，特别强调“对含有有机粘结剂的造型材料的关注；并且提出，在新建铸造厂和老厂改造时，应优先考虑采用自硬砂^[4]。现在苏联已有六种不同牌号的树脂粘结剂用于铸造生产^[7]。

日本也同苏联一样，都是水玻璃砂应用量很大的国家，为了解决大量废砂排放日益困难的处境，同时考虑到节能、省资源以及提高铸件质量诸因素，尽管本国型砂资源不佳，仍采取有力措施扩大树脂砂的应用。近年来，铸造用有机粘结剂的使用量，每月约达一千吨。若自硬型全部改用有机的，则每月需用一千八百三十吨就够了〔8,9〕。

一向被认为对新工艺持“保守”态度的英国，也在奋起直追。由于树脂砂工艺能够解决劳动力、尤其熟练技术工人的严重缺乏和容易实现型砂的再生回收，所以也不得不推迟水玻璃砂的发展，而扩大冷固树脂砂的应用〔10〕。目前，英国冷固树脂的消耗量每年已达一万吨〔11〕。

上述国家发展树脂砂工艺的趋向有一定的代表性，很能说明问题。尽管各国情况不同，积极发展树脂砂则是一致的。国外树脂砂的广泛应用始于六十年代以后。在不长的二十年间，树脂砂发展如此迅速、应用如此广泛，根本原因在于，它可以不受能源、资源短缺以及公害等影响铸造工业发展的某些限制，同时还满足了人们对铸件的可靠性、经济性和工艺性日益严格的要求。

树脂砂的特点与效果

前面提到，化学造型是利用各种化学粘结剂同催化剂的反应而固化的。这是几乎所有化学造型的共同特点；而且，绝大多数都是在常温（即室温）条件下固化的。树脂砂也不例外。这就带来一个很大的好处，即所得铸型或芯子不需加热烘烤，从而节省了能源。因此国外将其称为“不烘烤”的或“节能”的工艺〔12〕。树脂砂另一显著特点是用砂量少，同时旧砂容易再生回收，这对合理利用型砂资源也是十分有利的。

因此，自七十年代以后，在全世界出现了能源“危机”和资源“短缺”的情况下，国外大力发展树脂砂是理所当然的。此外，树脂砂比现行工艺更优越。归纳起来，冷固树脂砂的优点表现在如下方面。

1. 铸件质量好，成本低

冷固树脂砂工艺比目前的由单件和中小批量生产的粘土砂、油砂以及水玻璃砂等老工艺在铸件质量及其成本方面要优越得多。

国外不少经验证明，由于树脂砂具有原砂质量要求高、铸型水分少、强度高特点，因而铸造缺陷较少，有利于减少废品，保证铸件质量，减少加工余量。据报道，铸件的尺寸精度和表面光洁度比湿砂型高2~3级，相当于高压造型的水平；废品率一般能降低40%^[3,5]。

如美国Giddings与Lewis两家生产140~400公斤重铸件的铸造厂，一九六六年以前采用油砂和粘土砂，年产铸件不足六千吨，每吨铸件的工时费占33.56%，废品率5.43%；自改用树脂砂后，一九七七年，产量达到七千吨，工时费用降至17.3%，废品率只有1.14%^[13]。

单从树脂砂的成本看，确实比任何砂型工艺要高。然而，从构成一个铸件的那些（下表）主要因素即综合成本考虑，下表的分析比较表明，采用树脂砂工艺生产的铸件，甚至比一般湿砂型还要低10.25%。象美国Racine铸钢公司，采用酚醛尿烷系树脂砂后，铸件较湿砂型低10%左右^[14]。

项 目 方 法	固定 成本	造型工 人工资	型砂 成本	芯子 成本	清理 成本	金属 成本	其它可 变成本	废品	降低
湿砂型	9.62	14.66	16.11	8.25	12.5	24.41	7.43	5.11	
冷固树脂砂	8.13	9.19	21.72	6.11	9.81	26.99	6.23	1.57	10.25

2. 工艺简单，不需高级技工

树脂砂易受原材料（原砂、树脂、催化剂的品种和质量）、气候（温度、湿度）和生产条件（批量、铸件大小与材质）等的影响。因此，国外一般都有相当数量的化工厂专门为铸造厂提供各种性能稳定、适合不同生产条件的树脂粘结剂（参见附表五，英国仅波顿公司

一家就生产呋喃系树脂36种)。这样,铸造厂按需选购,非常方便。另一方面,树脂砂造型、制芯工艺基本上取消了型砂紧实工序,连续混砂机把混好的型砂直接投入砂箱而成型,既简化了工序又节省了人力。混砂机能控温、定量,拔模斜度小易取模;铸型强度高不易损坏,减少了对铸型的修整等等。用树脂砂造型、制芯工艺比较容易掌握和控制。从附表四可以看到,国外不少铸造厂正是充分考虑到这些特点,在铸造工人、特别是技术熟练的高级技工缺乏的情况下采用树脂砂工艺的。

如美国Accurate铸造公司,就是因为“用不起”技术熟练的造型工人,自一九七五年起将用了十一年的湿砂型,全部改为树脂砂造型、制芯。僱用了三十名工人,其中绝大部分是在校学生和合同工^[14];波兰Durametal铸造厂,自一九七五年由湿砂型改用尿烷系树脂砂后,工人由原来的五十人减至二十七人^[15]。

3. 型砂用量少、易回收、好清理

一般,砂型铸造的型砂用量,以砂与铸件重量之比表示(简称砂铁比),高达10:1。就是说,每生产一吨铸件需要用十吨型砂;不仅如此,还给型砂的贮运、管理等带来一系列问题。而树脂砂因其强度较高,型砂用量则要少得多。根据国外的普遍经验,树脂砂的砂铁比,一般平均为3.8:1左右;最小2:1,甚至能达到0.5:1;最高也不过6:1^[16]。

型砂用量少所带来的好处是显而易见的。以每小时造型用砂为25吨的中等规模的铸造厂为例,普通湿砂型仅砂处理需用200马力的动力;改用树脂砂后,用砂量只有7~8吨,可用一台每小时混砂7~8吨的混砂机,动力消耗不超过15马力^[17]。

另外,树脂砂並不因其强度较高而影响溃散性;相反,树脂砂的溃散性为1~2级,水玻璃砂的溃散性9~10级^[3],因此,树脂砂极易清理,废砂块也很容易破碎。这样,既减轻了清理工作量,又便于旧砂再生回收(回收在70以上),使型砂得到充分利用。

4. 設備投資少，有利于建新厂和老厂改造

采用树脂砂工艺后，基本上可以继续沿用原有设备，甚至还可以减少一些设备。如型砂的紧实、铸型的烘烤、砂箱等。与高压造型相比，设备费用一般可减少60~70%。国外有人估计，新建一座中小型铸造厂若采用高压造型，设备投资要花85万美元，采用树脂砂连同再生设备也不过17万美元^[13]。树脂砂造型线的投资是相同产量湿砂型的五分之一^[17]。

因此，国外有相当数量的铸造厂（包括老厂改造和新建厂），正是在此基础上考虑采用树脂砂工艺的（参见附表四）。

5. 适应性强，应用范围广

树脂砂工艺既能造型又能制芯，既适合铸铁、铸钢等黑色金属，也适用于铝合金、铜合金等有色金属；铸件大小几乎不受限制；由形状简单的锭模到复杂的床身、阀体、曲轴箱等，最大尺寸2.1米，重量0.4公斤到50吨^[19]。

根据国外经验，除大量生产采用高压造型（但芯子可采用冷芯盒与其相配）外，在单件、中、小批量生产范围内，不论厂大厂小、是新还是老，树脂砂都大有作为。

综上所述，国外有这样一种看法是很有道理的：对于那些即将大力发展铸造的发展中国家来说，采用树脂砂将是最新和最有效的工艺^[20]。

当前，树脂砂工艺存在的主要问题，一是由于树脂本身价格昂贵而使型砂在整个铸件成本中偏高；二是由于固化时间总的说来较长，所以树脂砂尚不能在大量生产中发挥作用；三是有机粘结剂的有害作用。国外实践证明，这些问题除在大量生产时有局限性外，其它问题并不难解决。有关这方面的问题本文将在后面提到。

国外几种主要树脂砂工艺

树脂砂按其固化反应特性，可分为两大类：一是用酸性物质做催化剂的简称酸硬化的粘结剂，包括呋喃系和酚醛系，其固化过程通常表现为聚合反应；二是尿烷系，固化过程以尿烷反应为主，现分述如下。

(一) 呋喃系

呋喃树脂是以糠醇为基本材料的聚合物。在以酸为催化剂的常温固化粘结剂中，属于应用较广的一种。由于含有昂贵的糠醇而成本较高。因此，铸造用纯呋喃做粘结剂的极少，主要是用酚醛或尿素等改性的呋喃树脂^[21]。

呋喃树脂之所以成本较高，主要是与其制造工艺有关。采用改性呋喃，不只是出于成本考虑，也是为了适应铸造工艺的不同特点与要求。

1. 原料与制造工艺

制造糠醛的原料是极其丰富的，主要是谷糠、玉米芯、甘蔗渣、麦壳、麦秸以及花生皮等农副产品。这些都含有多缩戊糖，在压力下经水蒸汽和稀硫酸或盐酸处理后，多缩戊糖水解成为戊糖，再进一步去水而得糠醛；糠醛在氧化铜或氧化铬等催化剂和高压氢的作用下制成糠醇，如图1所示。

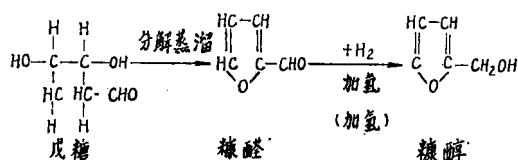


图1 糠醇的制造方法

2. 种类

呋喃系树脂的种类繁多，附表五所列为英国一家公司就生产36种。据报道，各种呋喃树脂多达100种^[23]，但根据含氮量和糠醇含量各分三类，常用呋喃如下表所示四类^[10, 23]。

种 类		特 点	应 用
I	糠醇/甲醛树脂 (FA/F)	不含氮，耐热性好，价格昂贵。	铸钢、铸铁等。
II	尿素-甲醛/糠醇树脂 (UF/FA)	硬化速度易调节，含氮低的耐热性好，但价格高；含氮高的耐热性差，但价格低。	铸铁、铸铝等。
III	酚醛/糠醇树脂 (PF/FA)	不含氮，耐热性好，比FA/F便宜；硬化速度易受温度影响。	铸钢、铸铁等。
IV	尿醛·酚醛/糠醇树脂 (UF·PF/FA)	PF/FA的改进型，硬化性能较PF/FA好，价格更便宜，略含氮。	铸钢、铸铁等。

按含氮量：高氮呋喃 含氮5% 含水10%
 中氮呋喃 含氮2~5% 含水5~10%
 低氮呋喃 含氮2% 含水5%

按糠醇含量：高级呋喃 含糠醇80%以上
 中级呋喃 含糠醇80~60%
 低级呋喃 含糠醇50%以下

一般，低氮、高糠醇树脂质量高，性能好，但价格也最贵。含氮量主要影响铸件质量和应用范围。氮是铸件产生气孔的重要原因。铸钢件需采用低氮或无氮呋喃树脂。据推荐，不同铸件材料要求的树脂含氮量是：灰铸铁7%，球铁2%，铸钢不含氮^[24]。氮主要出现在由尿醛改性的呋喃树脂中，而由酚醛改性的呋喃树脂则不含氮。

糠醇含量80%以上的高级呋喃，除日本应用较多外，一般应用不广。欧洲有人主张，糠醇含量不宜超过75%。据认为，更高的糠醇含量不仅成本太高，而且无实际需要。所以，常用的改性呋喃树脂，其糠醇含量都在75%以下^[26]。但这也应因地制宜。如果要求树脂砂具有极好的溃散性、易回收和低氮时，欧洲有些铸造厂也采用糠醇高达90%和尿醛10%的改性呋喃(UF/FA)树脂；而西德出于环保要求严格和原砂质量高，宁肯采用不含苯酚的，但价格比酚醛改性呋喃树脂高的尿醛改性呋喃树脂(UF/FA)。相反，英国由于原砂质量远不及

西德，通常要多加50%的树脂，所以考虑到成本则尽量采用价格更低的尿醛·酚醛/糠醇（UF·PF/FA）树脂〔20,26〕。

糠醇、酚醛和尿醛三种独立成份直接影响改性呋喃树脂的经济性和工艺性。这三者的成本比较如下：若以尿醛树脂的成本为1，则酚醛树脂的成本为尿醛树脂的1.5倍，糠醇为尿醛的3倍；在含氮量方面，尿醛树脂含20~25%，糠醇和酚醛两种树脂不含氮；在固化速度方面，尿醛固化最快，糠醇次之，酚醛最慢；就脆性而言，酚醛树脂最大，糠醇居中，尿醛树脂最小；在粘度方面，糠醇最低，尿醛居中，酚醛最高；存放期以糠醇最长（12个月），酚醛树脂最短。

（1）糠醇/甲醛（FA/F）树脂

FA/F树脂含糠醇较高。因其具有良好的耐热性、高的强度和可使用时间长等许多优点，可用于铸钢、铸铁等大型铸件和不锈钢。

（2）尿醛/糠醇（UF/FA）树脂

UF/FA树脂价格比较便宜，硬化速度容易控制，含氮量通常在5~15%，一般不适合于铸钢，多用于铸铁、铜合金和铝合金铸件。

（3）酚醛/糠醇（PF/FA）树脂

PF/FA树脂最大特点是不含氮，高温强度也好，可用于铸钢和不锈钢。

（4）尿醛·酚醛/糠醇（UF·PF/FA）树脂

UF·PF/FA树脂是UF/FA的改进型，即部分尿素被苯酚取代以降低UF/FA的含氮量（由5~15%降为2~5%），硬化速度介于UF/FA与PF/FA之间，可用于合金钢和普通铸钢件。

3. 硬化机理

呋喃系树脂虽然历史悠久，作为铸造用粘结剂将近二十年的历史。但对其固化机理，至今没有确切的解释，因为固化反应过程过于复杂。就比较简单的FA/F呋喃树脂来说，暂且不管它是怎样由糠醇（FA）与甲醛（F）反应生成的，只是固化就要经过脱水缩合、亚甲醚的生成、脱甲醛水、乙酰丙酸的生成等一系列反应过程。图2所

示为硬化后的FA/F树脂的结构(27)。

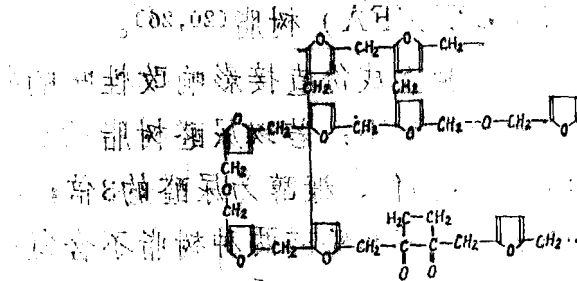


图2 硬化以后的FA/F树脂的结构

至于UF/FA、PF/FA和UF·PF/FA树脂的固化机理更为复杂。但有一点是共同的，即固化过程通常包括聚合反应。聚合反应能使短链分子连结或粘结起来，成为较大而复杂的结构，这种结构具有符合铸型要求的稳定性和强度性能。

毫无问题，在混砂和造型过程中，呋喃树脂的硬化是通过缩合反应完成的，酸性催化剂只起促进作用。缩合反应速度随着酸的浓度和温度的提高等条件而加快。实际上，硬化速度的快慢与否，还取决于砂粒中的杂质、粒度构成、砂温、湿度等许多因素影响。

另外，在向已硬化的铸型浇注金属时，这时的呋喃树脂又因温度而分解。其中，所形成的氧、氢、氮等各种气体而离脱；剩下的碳则在还原性气氛中进行碳化和石墨化的过程。图3即为呋喃树脂在造型、混砂和浇注三个主要环节上的变化状态^[63]。

4. 造型工艺

呋喃系冷固树脂砂在造型上并无特殊要求。问题在于型砂的混制以及温度、湿度等要控制得当。因为树脂砂的可使用时间有限，同时外界气候条件经常变动。变化的温度、湿度对固化速度和强度等铸型性能有显著影响，而呋喃系树脂较其它树脂粘结剂，对温度、湿度为敏感，影响更大。如当砂温低于10℃，则延迟固化过程和降低强度，并导致型壁移动影响铸件精度；砂温超过43℃，虽然固化速度快，但铸型或砂芯却很脆弱。因此，砂温要控制得当，适宜的温度应在21~30℃之间^[28]。

备的性能而定，不可一概而论之。国外也有不少工厂是按20~30公斤/厘米²的砂型强度来确定树脂加入量的^[63]。

催化固化剂主要起加速固化的作用。因此要根据温度、湿度和所需时间等来调节加入量。所用酸性催化固化剂为磷酸或磺酸的水溶液以及两者的混合物均可。虽然增加催化剂的加入量能加快初期硬化速度，但最终强度却差，而且还是产生SO_x、H₂S等臭味的根源。所以，一般都希望加入量越少越好。尽管目前还很难确定出最佳量，至少应保证：下限20~25%，上限60~70%。一般在20~50%的范围内是合适的^[63]。

(二) 酚醛系

酚醛系树脂最早作为铸造用有机粘结剂，广泛应用于壳型铸造。其主要优点，一是成本低，在有机粘结剂中价格最便宜，因此国外在糠醇价格上涨或出于其它经济因素的考虑时，也曾作为呋喃系树脂的代用品；二是无氮。但是由于存在一些致命的缺点，使它失去了经济上的优越性。

(1) 粘度大，水分含量高(8~25%)。高的含水量是为了降低粘度。由此带来的问题是贮存性差，处理麻烦、固化时间长且不均匀，尤其在低温条件下反应性能很差，这是它广泛用于热芯盒和壳型的重要原因。

(2) 气味大，游离苯酚和游离甲醛含量高。国外环保法规定，酚醛树脂中游离苯酚的含量不得超过5%，游离甲醛为1%以下，而目前在工厂提供的酚醛树脂所含上述两种有害物均超过规定值。所以由它排放出来的有害气体较呋喃系更多些。

总而言之，酚醛系树脂砂除在欧美少数厂家应用外，远不及呋喃系应用广泛。然而，国外并不想放弃酚醛系树脂在价格上的吸引力和无氮的优点，正在努力提高酚醛的质量，或者利用加热的办法提高砂温或在造型工位装红外加热器稳定固化时间^[30]。

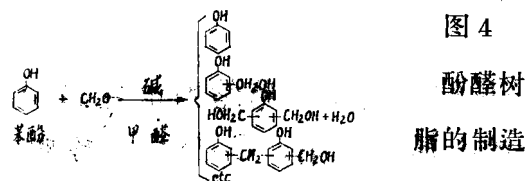
现在，高质量的酚醛开始问世。如日本群荣化学公司研制成功酚

离酚在5%以下和游离甲醛0.2%以下的“无公害”酚醛树脂，並已投资二十五亿日元兴建一座大量生产甲阶酚醛树脂的工厂〔31〕。

国外有人预测，酚醛系冷固树脂砂的应用将会逐步扩大〔32〕。

酚醛树脂大体分为线型和甲阶两种。线型酚醛清漆树脂主要用于壳型铸造，甲阶酚醛树脂也称可溶酚醛树脂则用于各种冷固的树脂砂或热芯盒。

酚醛树脂由苯酚和甲醛缩合而成。如图4所示，苯酚、甲醛在碱性催化剂作用下反应，生成物即为甲阶酚醛树脂〔64〕。



酚醛系冷固树脂砂所用催化剂与呋喃系的不同点在于，酚醛是用烷基苯磺酸及硫酸等酸性很强的酸类。近来，二甲苯磺酸的应用日益增多；硫酸因其酸性太强，所以不论在安全卫生上还是在性能上都是不利的，除非在低温条件下和需要快速硬化时不得不用外，一般是不用的〔64〕。加入量通常为树脂重量的30~50%，加大用量或提高砂温可以加速硬化。树脂的加入量为砂重的1~2%。这时，酚醛树脂的硬化机理大致如图5所示，对酚醛树脂的氢氧基（-OH）而言，其对位、邻位呈活性；加入强酸便产生羟甲基（-CH₂OH），并引起与对位或邻位的氢脱水缩合，完成高分子化后即硬化〔64〕。

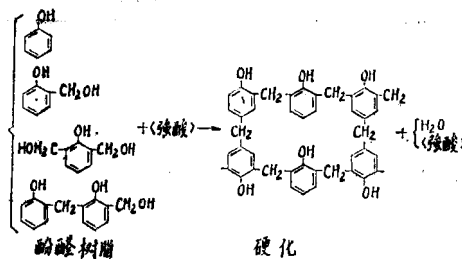


图5 酚醛树脂的硬化机理

(三) 尿烷系树脂

这种树脂是利用酚醛树脂和聚异氰酸酯並加入尿烷相互作用而制成的。该尿烷系树脂在美国每年以20%的增长速度发展,应用较广^[33]。其主要特点是适用性强,对砂种和温度不敏感。所用粘结剂由三部分组成。典型方法有美国阿什兰德化学公司发明的利诺居里法 (Linocure)、吹气硬化法 (Lsoeure) 和自硬法 (Pep Set) 三种。这三种方法的主要区别在于使用的树脂和催化固化剂不同。吹气硬化法主要用于制芯; 自硬法固化速度最快, 适用于大量生产。

(1) 利诺居里法

这种工艺采用油-尿烷系树脂。粘结剂由三部分组成, 即 A-油改性醇酸树脂, B-胺类金属催干剂, C-聚异氰酸酯。三种成份均为液体。其中A、C是主要成份。

固化过程: 上述三种成份与砂混合时, 首先发生尿烷反应, 使树脂砂获得必须的脱模强度。脱模后尿烷反应仍在继续进行 (树脂砂继续固化), 与此同时胺类金属催干剂发生氧化反应, 使树脂砂达到最终强度。只用A、C两部分粘结剂也能发生尿烷反应, 使树脂砂硬化。胺类金属催干剂可以加速和调整固化速度。

混制方法:

1) 配比 根据不同铸件材料, 其标准配比如下表所示。

铸件种类	粘 结 剂 加 入 量		
	成份A % (占砂子重量)	成份B % (占成份A 的重量)	成份C % (占成份 A 的重量)
铸 钢	1.8~2.0	5	20
铸 铁	1.5~1.6	5	20
铜合金	1.5~1.6	5	20
轻合金	0.8~1.1	5	20

2) 混合顺序 采用间歇式混砂机混砂时, 先将成份A、B加入砂

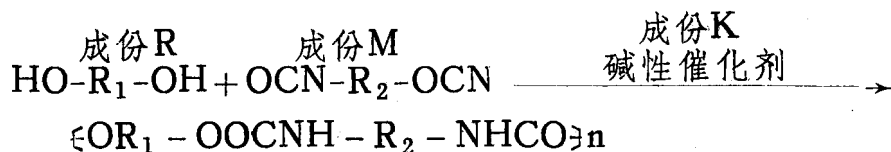
中混合，然后加入成份C直到混合均匀；采用连续混砂机时，按A、B、C顺序依次与砂混合。混合砂的可使用时间为20~30分钟，1小时左右即可脱模，适合多品种小批量生产。

利诺居里法最大优点是对原砂要求不严格。因此，这对那些原砂质量不佳的国家来说很适用。例如日本，自1968年引进该法后，A、C两种粘结剂的销售量由1970年的183吨，增加到1974年的1831吨。这说明该法在日本的应用逐年增加^[34]。

(2) 自硬法

这种工艺采用的粘结剂由三部份组成，即R—酚醛树脂，M—聚异氰酸酯，K—碱性催化剂。三种成份都是液体。

固化过程：将上述三种成份与原砂混合时，酚醛树脂（即成份R）与聚异氰酸酯（即成份M）在碱性催化剂（即成份K—通常用液体有机胺，如烷基吡啶之类）作用下发生尿烷反应，使树脂砂迅速固化。化学反应式如下：



与利诺居里法不同，自硬法在固化过程中只发生尿烷反应，无氧化过程，所以铸型表里能同时固化。因此只要了解铸型表面硬度，就可断定整个铸型都硬化了。

成份R和M在砂中的加入量原则上相等，但因原砂质量及要求铸型的硬度不同，而有所区别，一般各占原砂重量的0.7~0.8%，两种成份的总加入量为1.4~1.6%。催化剂K用于调节树脂砂的固化速度，其加入量视原砂质量和气温而异。夏季，催化剂K的用量为树脂用量的0.05~0.1%，冬季为0.25~0.5%^[35]。

混制方法：先把酚醛树脂与催化剂混合，使催化剂均匀地分散在酚醛树脂中。混砂时再分别把含有催化剂的酚醛树脂和聚异氰酸酯依次加到砂中。最好使用高效混砂机。混砂机应配备精确的定量泵。

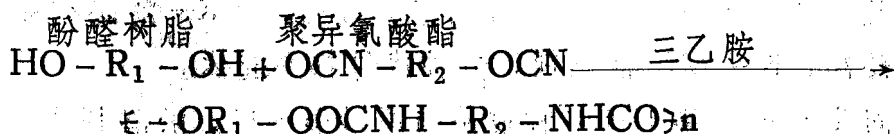
自硬法是一种固化速度较快的工艺。脱模时间短，只有3~6分

钟，适合大量生产。自硬法在美、日等国应用日益广泛。

(3) 吹气硬化法 (Isocure) 亦称冷芯盒法

吹气硬化法采用尿烷系树脂-酚醛树脂和聚异氰酸酯作粘结剂，用三乙胺或二甲基乙胺（气体）作催化剂。

酚醛树脂与聚异氰酸酯同砂混合后，在砂表面形成一层粘膜，使砂粒具有粘性，但还没有固化。当砂子射入芯盒后在三乙胺或二甲基乙胺气体作用下，迅速发生尿烷联结，生成固体尿烷树脂，使芯砂固化。化学反应式如下：



酚醛树脂和聚异氰酸酯的加入量原则上相等，由于原砂质量和对型、芯强度要求不同，各自加入量为1~1.5%，两者总加入量以2~3%为宜。与砂子的混合顺序是先加酚醛树脂，后加聚异氰酸酯。脱模时间只需10~30秒钟，1小时后即可浇注。

催化剂以三乙胺（TEA）为主，也可用二甲基乙胺（DMEA）。胺是一种液体，为使其汽化，必须使用气体发生器。一般都用CO₂气作为载体，把胺（浓度为2~20%）气通到芯盒内。

从理论上讲，三乙胺在反应过程并不消耗，被砂芯吸收的极少。大部分胺气被排放到大气中，污染空气、刺激人体，有时可能引起爆炸和火灾。三乙胺是一种毒性物质，因此要加强安全保护措施。国外应用经验表明，污染等问题尽管存在，但并不难解决，只要把制芯设备密封起来，把胺气从制芯设备中抽出后用磷酸或硫酸水溶液过滤或洗涤，就能解决污染问题。

用吹气硬化法制芯周期短、生产效率高，适合大量生产，深受铸造厂家欢迎。据不完全统计，目前全世界已有500多家工厂应用^[36]。在欧美除英国外，应用相当普遍。美国每年用于冷芯盒的粘结剂达到三万吨，相当欧洲的总和^[37]；与此同时，美国还大力发展冷芯设备生产，现在冷芯机已占全部制芯设备的60%^[38]。在大量生产的汽车行业