

自硬树脂砂 工艺原理及应用

李远才◎编著

ZIYING SHUZHISHA
GONGYI YUANLI JI YINGYONG



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

• 自硬树脂砂 •

工艺原理及应用

李远才 编著



机械工业出版社

本书是一本关于铸造造型材料的专著,全书共分为8章。第1章为绪言;第2章介绍了自硬树脂砂用原砂、粘结剂和偶联剂等原材料;第3章介绍了呋喃、碱性酚醛和酚脲烷三种自硬树脂砂工艺;第4章介绍了自硬树脂砂用涂料;第5章介绍了用自硬树脂砂工艺生产铸件产生的气孔、热裂纹、粘砂和其他铸造缺陷及其防止途径;第6章介绍了自硬树脂砂的几种再生方法及效果;第7章介绍了自硬树脂砂工艺在铸造生产中的应用;第8章介绍了自硬树脂砂工艺的劳动安全及防护。

本书是一本系统介绍自硬树脂砂及其应用的专著,在内容上反映了自硬树脂砂技术的最新成果,在叙述上由浅入深,注重实用,是从事铸造生产、管理,铸造原辅材料生产及销售的相关人员的专业用书之一,也可作为高等工科学校铸造专业或材料成型与控制专业铸造研究方向的本科生、研究生的教材或研究用参考书。

图书在版编目(CIP)数据

自硬树脂砂工艺原理及应用/李远才编著. —北京:机械工业出版社, 2012. 2

ISBN 978-7-111-36894-6

I. ①自… II. ①李… III. ①树脂—自硬砂—基本知识
IV. ①TG221

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第270836号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑: 卞 鸥 何月秋 责任编辑: 何月秋 季顺利

版式设计: 霍永明

责任校对: 刘怡丹

封面设计: 马精明

责任印制: 乔 宇

三河市国英印务有限公司印刷

2012年3月第1版第1次印刷

169mm×239mm·17.75印张·353千字

0001—3000册

标准书号: ISBN 978-7-111-36894-6

定价: 39.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

策划编辑(010)88379732

电话服务

网络服务

社服务中心: (010) 88361066

门户网: <http://www.cmpbook.com>

销售一部: (010) 68326294

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售二部: (010) 88379649

读者购书热线: (010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

自硬 (no-bake) 这一名称起源于 20 世纪 50 年代初, 也叫室温硬化 (air set)、自硬 (self set)、冷硬 (cold set)、不烘烤 (no bake) 等。“自硬树脂砂”是铸造行业采用化学粘结剂以后出现的术语。自硬树脂砂除具有树脂砂所具有的优点外, 还具有适用范围广、生产组织灵活的特点, 是树脂粘结剂砂中用量最大的有机化学粘结剂砂。其含义是: 在混砂过程中, 除加入树脂粘结剂外, 还加有能使粘结剂固化的酸、酯或碱类固 (硬) 化剂; 将这种混合砂填充于砂箱或芯盒后, 不再给型 (芯) 以诸如烘干或吹固化气等处理, 铸型或型芯即可在砂箱或芯盒内自行固化。

20 世纪 50 年代末至 20 世纪 60 年代初起, 国外逐步发展了由酸固化 (催化) 的自硬呋喃树脂砂法; 在随后的 1970 年和 1984 年, 国际上又相继推出了酚脲烷自硬法和碱性酚醛酯自硬法等。

我国从 20 世纪 70 年代就开始开发研究自硬呋喃树脂砂工艺, 并逐步应用于生产。该工艺在我国是自硬砂中应用最广泛、技术最成熟和积累经验最多的一种造型、制芯工艺, 其研究应用已完全达到国际先进水平。对于酯固化的碱性酚醛树脂砂和自硬酚脲烷树脂砂, 我国也几乎与国外同步或稍晚的时期开始研究, 并逐步应用于铸造行业, 至今已日臻成熟, 取得了与呋喃树脂砂工艺互补的效果。目前在国内外广泛应用的就是这三大树脂粘结剂砂工艺。

本书是总结我国近 40 年来自硬树脂砂研究及应用成果的一本专著。它涉及有机和无机高分子材料学、矿物学、机械学及材料加工等多门学科的基础或专业知识, 作者根据其近年的树脂砂研究经验与体会, 力图通过理论联系实际, 从体系到内容上做到通俗易懂, 深入浅出。全书首先介绍了树脂砂工艺以及自硬树脂砂的应用及展望, 随后介绍了自硬树脂砂用原材料, 自硬树脂砂工艺和自硬树脂砂用涂料, 以及自硬树脂砂铸造的缺陷及其防止途径, 自硬树脂砂再生方法和自硬树脂砂工艺在铸造生产中的应用, 最后介绍了自硬树脂砂工艺的劳动安全及防护等内容。

但由于作者水平有限, 加上时间仓促, 书中难免存在错误、疏漏和不足, 敬请读者批评指正。

本书是从事铸造生产、管理, 铸造原辅材料生产及销售的相关人员的专业参考书之一, 也可作为高等工科院校铸造专业或材料成型与控制专业铸造研究方向的本科生、研究生的教材或研究用参考书。

编 者

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 树脂砂工艺及其发展	1
1.1.1 树脂砂工艺简介	1
1.1.2 树脂砂的发展	4
1.2 自硬树脂砂	5
1.2.1 自硬树脂砂定义	5
1.2.2 自硬树脂砂种类	6
1.2.3 自硬树脂砂的应用及展望	9
第2章 自硬树脂砂用原材料	14
2.1 原砂	14
2.1.1 硅砂	14
2.1.2 非石英质原砂	30
2.2 树脂粘结剂	36
2.2.1 呋喃树脂粘结剂	36
2.2.2 甲阶酚醛树脂粘结剂	52
2.2.3 碱性酚醛树脂粘结剂	57
2.2.4 胺固化酚脲烷树脂粘结剂	69
2.3 偶联剂	78
2.3.1 概述	78
2.3.2 硅烷偶联剂	79
第3章 自硬树脂砂工艺	88
3.1 自硬呋喃树脂砂工艺	88
3.1.1 呋喃树脂砂的固化机理及固化特征	88
3.1.2 自硬呋喃树脂砂的固化工艺	93
3.1.3 自硬呋喃树脂砂的强度	99
3.1.4 自硬呋喃树脂砂的其他工艺性能	109
3.2 自硬酚脲烷树脂砂	111
3.2.1 自硬酚脲烷树脂砂的固化	111
3.2.2 自硬酚脲烷树脂砂工艺参数	112
3.2.3 自硬酚脲烷树脂砂的高温性能	120
3.3 酯固化碱性酚醛树脂砂	122

3.3.1 酯固化碱性酚醛树脂砂的固化	122
3.3.2 酯固化碱性酚醛树脂砂的工艺参数	126
3.3.3 酯固化碱性酚醛树脂砂的高温性能	132
3.4 三种自硬树脂砂的主要工艺性能分析	134
3.4.1 起模时间（生产效率）	134
3.4.2 常温强度和高温性能	135
3.4.3 导致铸件缺陷的因素	137
3.4.4 有害气体排放	137
3.4.5 型（芯）砂再生工艺	138
3.4.6 工艺成熟性	139
第4章 自硬树脂砂型（芯）涂料	141
4.1 涂料的主要组成、分类及作用	141
4.1.1 组成	141
4.1.2 铸造涂料的分类	146
4.1.3 铸造涂料的功能和作用	147
4.2 涂料的施涂方法	147
4.2.1 概述	147
4.2.2 刷涂、浸涂和喷涂	148
4.2.3 流涂涂料与流涂工艺	151
4.3 涂料的干燥	154
4.3.1 水基涂料的几种干燥方式的比较	154
4.3.2 醇基涂料的点燃干燥	154
4.4 自硬树脂砂功能性涂料	156
4.4.1 树脂砂与金属液的相互作用	156
4.4.2 防氮气孔、防渗硫和防增碳涂料	157
4.4.3 树脂自硬砂涂料施涂要点	164
第5章 自硬树脂砂铸件缺陷及防止措施	168
5.1 气（针）孔缺陷	168
5.1.1 概述	168
5.1.2 含氮树脂砂铸钢件皮下气孔	168
5.2 热裂纹缺陷及其防止措施	172
5.2.1 影响热裂纹形成的因素	172
5.2.2 防止热裂纹的一般途径	175
5.2.3 添加附加物降低铸钢件热裂纹倾向	176
5.3 自硬树脂砂的粘砂缺陷及防止措施	179
5.3.1 粘砂缺陷的描述	179
5.3.2 粘砂缺陷的防止措施	179
5.4 自硬树脂砂的其他缺陷	180

5.4.1	渗碳和渗硫	180
5.4.2	脉纹	181
5.4.3	夹砂、冲砂和结疤	181
5.4.4	光亮炭缺陷	182
第6章	自硬树脂旧砂的再生	184
6.1	概述	184
6.1.1	自硬树脂旧砂再生的意义	184
6.1.2	自硬树脂旧砂再生方法	185
6.2	自硬树脂旧砂干法再生	186
6.2.1	自硬呋喃树脂旧砂再生	186
6.2.2	自硬酚脲烷树脂旧砂再生	189
6.2.3	酯固化碱性酚醛树脂旧砂机械再生	190
6.3	自硬树脂旧砂热法再生	197
6.3.1	自硬呋喃树脂旧砂的热法再生	197
6.3.2	酯固化碱性酚醛树脂旧砂的热法再生	200
6.4	自硬树脂砂的湿法、化学法和组合法再生	202
6.4.1	湿法再生	202
6.4.2	化学再生	202
6.4.3	化学法 + 低温加热法 + 高压擦磨式干法组合再生	203
6.5	自硬树脂砂再生性能及控制	204
6.5.1	自硬呋喃树脂再生砂	204
6.5.2	自硬酚脲烷树脂再生砂	205
6.5.3	酯固化碱性酚醛树脂再生砂	208
6.5.4	自硬树脂砂再生处理过程中灼烧减量的控制	209
第7章	自硬树脂砂工艺应用	212
7.1	自硬树脂砂铸造工艺设计	212
7.1.1	编制自硬砂铸造工艺方案的基本原则	212
7.1.2	自硬树脂砂浇注系统设计原则	214
7.1.3	自硬树脂砂铸造工艺参数的选择	216
7.1.4	自硬树脂砂造型用模样和工艺装备	218
7.2	自硬树脂砂混砂装置及混砂工艺	223
7.2.1	概述	223
7.2.2	混砂装置	223
7.2.3	混砂工艺	227
7.3	自硬树脂砂工艺应用实例	228
7.3.1	自硬呋喃树脂砂工艺应用	228
7.3.2	自硬酚脲烷树脂砂工艺应用	235
7.3.3	自硬碱性酚醛树脂砂工艺应用	239

第 8 章 自硬树脂砂工艺的劳动安全及防护	244
8.1 概述	244
8.1.1 铸造车间各工部主要污染源	244
8.1.2 空气污染的危害	248
8.2 树脂砂铸造工艺造成的污染源	249
8.2.1 树脂砂工艺流程及特点	249
8.2.2 树脂砂铸造过程中的粉尘浓度和分散度	250
8.2.3 树脂砂铸造过程中散发的有害气体	251
8.2.4 多环芳烃	253
8.3 劳动卫生学评价	257
8.3.1 对树脂砂铸造从业人员的健康调查	257
8.3.2 从事呋喃树脂砂作业对工人健康的影响调查	259
8.3.3 树脂砂铸造工人肺通气功能影响因素分析	260
8.4 职业卫生	262
8.4.1 国内外现状	262
8.4.2 污染物治理	264
参考文献	270

第 1 章 绪 论

1.1 树脂砂工艺及其发展

1.1.1 树脂砂工艺简介

1. 树脂砂固化工序

所谓树脂砂，是以人工合成树脂作为砂粒的粘结剂的型砂或芯砂。用树脂砂制成铸型或型芯后，通过固（硬）化剂的作用，树脂发生不可逆的交联反应而固化，从而给予铸型或型芯以必要的强度。

各种人工合成的树脂，其物理性能和化学性能与天然树脂相似。树脂由两种或多种较为简单的化合物缩聚而成，通常要脱除水分，以形成单一的分子。典型的反应是苯酚或尿素与甲醛的缩合反应，分别制得酚醛树脂或脲醛树脂。

树脂砂的固化方式要符合树脂的特点及具体的铸造工艺的要求。固化方式是可以选择的，也可以根据具体情况加以发展，但一般为以下三种方式。

（1）自硬 树脂和固（硬）化剂均在混砂时加入。造型或制芯后，树脂在固（硬）化剂的作用下逐渐反应而自行固化，铸型或型芯也就逐步获得所需的强度。固化的速度可由固（硬）化剂的种类及其加入量来控制。

由于混好的砂要立即用掉，这种方式较适用于制造铸型和较大的型芯，而且多用于小批量生产。

树脂自硬砂制成的铸型和型芯，一般要经过数分钟或数十分钟后起模，起模以后仍有一继续固化的过程。

（2）加热固化 混砂时加入树脂和常温下不起作用或作用微弱的潜伏固化剂。用此种树脂砂制造铸型或型芯后，一经加热，潜伏固化剂就起作用，从而使树脂固化。

使用较为广泛的加热固化工序如下：

1) 酚醛树脂壳型（芯）工艺：用热塑性酚醛树脂为粘结剂，以乌洛托品为潜伏固化剂，做成树脂覆膜砂。让覆膜砂在加热了的模具上固化而得到薄壳状铸型或型芯。

2) 热芯盒法：此种砂用呋喃树脂或酚醛树脂作为粘结剂，以氨盐作为潜伏固化剂。将芯砂射入加热了的芯盒中，芯砂受热而固化。此法主要用于制芯，芯盒加

热温度一般在 250℃ 左右。

3) 温芯盒法: 温芯盒法与热芯盒法的不同之处不仅在于芯盒加热温度不同, 固化剂和树脂的特点也有所不同, 树脂砂的工艺特性也有重大的差异。芯盒加热的温度为 150 ~ 200℃。

(3) 吹气(雾)固化 固化剂不在混砂时加入。造型或制芯后, 吹入气态固化剂或雾化于气体介质中的液态固化剂, 使其弥散于铸型或型芯中, 从而使树脂发生交联反应。采用此种方式时, 不吹气雾, 树脂砂是不会固化的, 混成砂可存放较长的时间。吹气雾时, 固化极快, 一般只需吹几秒钟。采用这种方式生产时, 生产率极高, 因其较适用于制造批量较大的型芯, 故一般通称之为“冷芯盒”法以区别于上述的“热芯盒”法。

(4) 硬化剂、催化剂和固化剂 由树脂砂的三种固化方式可以看出, 无论采用何种方式, 均需加入固(硬)化剂。有的固(硬)化剂不参与反应, 只是作为催化剂而促进树脂的交联反应, 这种固(硬)化剂也可以称为催化剂。有的固(硬)化剂与树脂共同反应而固化, 并非只起催化作用, 则称之为固(硬)化剂。

固(硬)化剂是一个通称, 只表述其具有促进树脂砂固化的功能, 而不管其是否参与反应。为此, 本书将统称为固化剂。

2. 采用树脂砂的效益

由于水玻璃砂溃散性未能得到及时和令人满意的解决, 20 世纪 60 年代树脂砂被引入铸造行业, 并得到各国重视。近年来, 自硬树脂砂、覆膜砂、热芯盒及冷芯盒等在材料、工艺和设备等方面都获得迅速发展。这是因为树脂砂与普通黏土砂、水玻璃砂相比具有很多优点, 并能创造出更好的经济及社会效益, 既可以提高铸件质量又降低生产成本。

(1) 提高铸件质量 和一般的砂型铸造相比, 用树脂砂生产的铸件, 质量会有相当大的改善。这往往是铸造厂采用树脂砂的主要着眼点。

1) 尺寸精度提高、轮廓清晰。采用树脂砂, 无论是造型还是制芯, 均在固化到一定程度后才起模。虽然起模后还有一继续固化的过程, 但起模时铸型或型芯的强度比黏土砂型或油砂型芯高得多, 在起模过程及此后的搬运、烘干、合型过程中均不致变形。因而, 铸型和型芯都能较精确地再现模样的尺寸和表面特征。

另外, 树脂砂铸型的刚度高, 且浇注液态金属后无水分迁移现象, 故在浇注及金属凝固的整个成型过程中, 基本上不致有型壁移动。因此, 铸型尺寸的波动较小, 进而铸件的尺寸精度得到提高。

按我国现行铸件尺寸公差标准或 ISO 相应的标准, 树脂砂型铸件的尺寸精度一般比用黏土砂型和油砂型芯制得的铸件高 1 ~ 2 个等级。

2) 铸件的表面质量提高。树脂在高温下发生热解, 从而在砂粒表面形成光亮炭, 并在铸型 - 金属界面上造成还原性气氛, 这对减轻金属表面的氧化, 细化铸件

表面粗糙度大有裨益。在原砂粒度及粒度分布相同的条件下,用树脂作为粘结剂的砂型,制得的铸件表面粗糙度值较低。

铸件表面质量的提高,还将使其清理工时缩短,这对降低生产成本和改善劳动条件都有重要的意义。

3) 生产铸铁件时铸件的致密度改善。用黏土湿砂型制造铸铁件时,由于铸铁的收缩前膨胀,使铸型产生型壁移动,此后凝固过程中的体积收缩得不到补充,因而铸件出现枝晶疏松,甚至会产生缩孔。

用树脂砂造型,铸型的刚度高,铸铁发生收缩前膨胀时,难以使铸型扩大,结果迫使仍为液态的金属填充枝晶间的空隙,枝晶间疏松减轻,也不容易产生集中缩孔。因此,铸件的致密度较用黏土砂湿型的高。

此外用树脂砂时,铸铁件一般不必设置补缩冒口,铸件的出品率可提高5%~15%。

(2) 缩减基本建设投资、降低生产成本

1) 基建投资:树脂砂的流动性好,一般只需简单的震击台,就能满足紧实铸型的要求,与庞大、复杂、高功率的黏土砂造型机相比,设备轻便得多。

大量生产型芯所用的自动化的制芯机是比较复杂的,和油砂制芯设备相比,价格也很贵,但其生产效率极高,综合起来也是合算的。

用树脂砂造型时,砂铁比低,大体上是黏土砂型的一半,而且,需要运输并处理的造型材料辅料的品种减少,因此,型砂及铸型的运输系统可大为简化。

由于清理工作量减少,清理铸件所需的设备减少。此外,因生产设备简单、轻便和劳动生产率的提高,厂房的面积可以大幅度地缩减。

综合考虑上述诸因素,不难看出,在新建铸造厂或通过技术改造扩大现有铸造厂生产能力时,考虑采用树脂砂往往是适当的。

美国某铸造厂的实际经验表明,由黏土湿型砂改为树脂砂生产箱体铸件,可节省投资28.3%。

2) 生产费用:虽然采用树脂砂工艺时基建投资较低,但树脂价格较高。然而,由于劳动生产率提高,每吨铸件的能耗降低,旧砂再生处理后回收率达85%~90%,铸件出品率提高,金属损耗少等,可两相抵消。在某些具体情况下,即使与黏土湿型砂造型工艺相比,采用树脂砂也有可能降低生产成本;采用黏土干型生产大型铸件的情况下,改用树脂砂,其经济效益会高得多。

3. 采用树脂砂时的环保问题

众所周知,采用树脂砂时,在混砂、造型、制芯、铸型存放以及浇注等环节会有刺激性气味或有害气体组分产生,因而引起了对铸造厂环境条件的关注,这是很自然的。但是,环境空气中的各组分是否构成危害,必须由其性质和数量两个因素来确定。首先,应由国家用标准的形式规定空气中各种有害组分的最大允许浓度,以及取

样测定的方法。无论何种物质，只要其在环境气氛中的浓度低于标准的允许值，即可视为无害。铸造厂的任务是用工艺方法和环卫措施来保证环境条件符合标准要求。在我国尚未制定有关标准以前，可暂时有条件地采用其他工业国家当前实施的标准。

就世界范围来讲，合成树脂用于铸造行业已有 60 余年的历史，但是，关于其对环境及生态方面的影响，迄今仍缺乏系统的研究。国外有些机构做过不少工作，也发表过一些有价值的资料、数据，但都是在特定条件下测定的，有一定的局限性，只可以作为参考，而不能作为普遍适用的依据。我国铸造行业采用树脂砂已有多年了，但在环保及生态方面的研究可以说几乎处于空白。今后随着化学工业的发展和树脂砂的扩大应用，将会在规定最大允许浓度和制定标准检测方法等方面逐步完善起来。

1.1.2 树脂砂的发展

第二次世界大战期间，德国的 J·Croning 发明了用酚醛树脂作为粘结剂的壳型铸造工艺。战后此项专利公开，立即受到了普遍的重视。到了 20 世纪 50 年代，各工业国几乎都开始采用此工艺。

20 世纪 50 年代后期，欧洲开始采用由酸性液体催化剂固化的呋喃和酚醛自硬树脂砂，美国大约在 1958 年前后也正式在生产中使用。

20 世纪 60 年代前后，为适应汽车工业的大发展，出现了呋喃树脂热芯盒法，其生产周期由油砂型芯的几个小时缩短到几分钟。而且，因为是在芯盒内固化后再起模，型芯的尺寸精度大为提高。虽然其工艺的耗能较多，且工作场地的气味较大，但这一工艺很快就在世界各国的汽车工业中广泛使用。

1965 年，酚脲烷自硬树脂砂用于工业生产。

20 世纪 60 年代中期，欧洲及美国开始研制用于自硬工艺的甲阶酚醛树脂，以期部分代替价格较高的呋喃树脂，至 20 世纪 70 年代后期，这种树脂粘结剂有了较大的发展。

为克服热芯盒法的缺点，铸造行业即着手研究冷芯盒法。1968 年酚脲烷树脂冷芯盒法问世。采用此种工艺时，芯盒不必加热，只需几秒钟就可使型芯固化。

1970 年，出现了第二代的酚脲烷树脂，这就是三种组分的自硬酚脲烷树脂系统（PEP SET）。

1975 年，法国开发了吹二氧化硫气体固化的呋喃树脂冷芯盒法，这是应用呋喃树脂的一大进步。从此，呋喃树脂不仅可用于小批量生产的自硬工艺，也可用于大量生产的吹气固化工艺，固化时间也只要几秒钟。20 世纪 80 年代以来，此工艺在欧洲及美洲都有一定的发展。

1976 - 1978 年，因天然气短缺，热芯盒法受到能源的限制，又加之热芯盒法的一些其他缺点（如气味大）日益难以为人们所接受，因而出现了温芯盒法。

在室温下固化的自硬树脂砂工艺和冷芯盒工艺是造型、制芯工艺在 20 世纪的

一项重大技术突破,在短短的30年中,尤其是在20世纪70年代,世界先进工业国家的一些传统生产工艺和工艺装备迅速被树脂砂技术取代,劳动生产率、铸件精度和质量都有了明显地提高。

但是上述树脂砂在混砂、制芯、造型、浇注时产生有害气体和难闻的气味以及某些工艺和合金方面的缺点,促使铸造界一直在寻求低毒或无毒树脂砂技术。随着世界各国劳动卫生 and 环境保护法规的日趋严格,上述问题就越加严重。

1982年美国Ashland公司推出了自由基固化法,在采用不饱和聚酯树脂的基础上,可使吹气固化的时间缩短到零点几秒钟,而且所用的固化气体是氮和二氧化硫的混合气体,二氧化硫的浓度只有5%左右。

1982年,在英国铸钢研究与贸易协会(SCRATA)年会上,波顿(Borden)公司首次发表了已获专利的酯固化碱性酚醛自硬树脂砂技术(α -set法),为解决劳动卫生 and 环境污染问题推出了一种低毒树脂砂技术。

1983年环氧树脂 SO_2 吹气固化法问世。

1984年,在英国铸造学会(IBF)第81届年会上,波顿公司又发表了酯固化碱性酚醛树脂冷芯盒工艺技术(β -set法)。

波顿公司的低毒树脂砂技术一问世立即受到铸造界的广泛重视,经过三年工业应用, α -set法和 β -set法在劳动卫生 and 环境保护上的明显优势和优良的工艺性能受到了欧美铸造界的广泛承认和接受。

与树脂发展的同时,相应地发展了有关的工艺设备。完全按树脂砂特点设计的各种新型混砂机,砂温控制装置,旧砂再生装置,造型及制芯设备等相继问世,并不断有所改进。

由于树脂砂的应用,很大程度上改变了铸造生产(特别是单件小批量生产)车间和制芯车间的面貌,它已被各国公认为未来发展的方向。美国、日本和瑞士等国已经采用树脂自硬砂铸造出单件达几十吨或上百吨的铸件。世界各国汽车铸造厂都已采用树脂砂制芯,型芯最薄处达2mm,铸件最薄壁厚可达3.5mm。

我国20世纪50年代中期研究过覆膜砂,20世纪60年代开始应用热芯盒,20世纪70年代末、80年代初研究开发呋喃树脂自硬砂的成套工艺技术,但广泛采用树脂砂还是改革开放以来随着铸件出口的增加和确定机械、汽车作为支柱产业的近20年间。

1.2 自硬树脂砂

1.2.1 自硬树脂砂定义

自硬(no-bake)这一名称起源于1950年初瑞士人发明的油氧自硬,即采用

干性油，如亚麻油、桐油等加入金属干燥剂（如环烷酸钴和环烷酸铝等）及氧化剂（如高锰酸钾或过硼酸钠等）配制而成。采用这一工艺，型芯在室温下存放数小时可固化到具有起模所需的强度，当时叫室温固化（air set）、自硬（self set）、冷硬（cold set）等。但未达到真正的自硬，制成的型（芯），在浇注前还需烘干数小时才能达到完全固化。

“自硬砂”是铸造行业采用化学粘结剂以后出现的术语，其含义为：①在混砂过程中，除加入粘结剂外，还加有能使粘结剂固化的固（硬）化剂；②用这种型砂造型、制芯后，不再给铸型或型芯以任何旨在使其固化的处理（如烘干或吹固化气等），铸型或型芯即可自行固化。

20 世纪 50 年代末至 20 世纪 60 年代初起，逐步发展了不用烘炉的真正自硬法，即酸固化（催化）的呋喃树脂或酚醛树脂自硬法，以及 1965 年开发的自硬酚脲烷法，1970 年推出的酚脲烷自硬法，1984 年出现的酚醛酯自硬法等。

因此“自硬砂”的概念，适用于一切用化学方法固化的型砂，包括自硬油砂、水玻璃砂、水泥砂、磷酸铝粘结砂和树脂砂等。

1.2.2 自硬树脂砂种类

自硬砂工艺常用的树脂可以分为以下三类：

1. 酸固（催）化树脂

酸固（催）化树脂有甲阶酚醛树脂、无氮或含氮呋喃树脂、无氮或含氮酚醛呋喃树脂以及尿素-酚醛树脂等。它们可以单独使用，需要特定的性能也可混合使用。

目前在生产中应用最为广泛的是呋喃树脂。“呋喃”树脂的基本成分是糠醇，糠醇和它的聚合反应（缩聚反应）如图 1-1 所示。树脂是水溶性和低粘度的，所以容易与砂混合并在砂粒上形成适宜的包覆层。

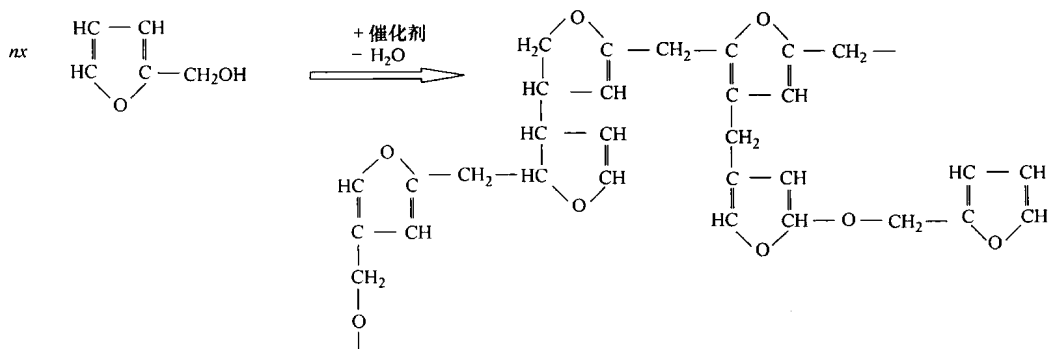


图 1-1 糠醇聚合成呋喃树脂

注：亚甲基桥连接呋喃环形成线型链状，缩合反应为发热反应。

为了让糠醇适用于铸造粘结剂，将糠醇与苯酚、或尿素、或甲醛根据配方进行反应。所形成的共聚物使树脂具有以下的良好性能：较好的耐热性；浇注时发气较少；砂型的经时性能较稳定等。

呋喃树脂砂的主要特点如下：

- 1) 型砂具有优良的流动性。
- 2) 化学反应水含量低。这意味着固化时间受催化剂量和种类以及型砂质量和温度的影响程度比其他树脂小，砂型表皮层固化的倾向也减轻。表皮层固化现象是由于蒸发失水造成的，表面失水比中心更快。
- 3) 树脂砂常温甚至在热态都有良好的粘结性能。这就能改善砂与铸件的比例，从而降低成本，使此类树脂的较高价格得到部分的补偿。
- 4) 砂粒上的聚合树脂膜容易用机械再生方法去除。

2. 酚脲烷树脂

以吡啶或胺作为催化剂，聚异氰酸酯与聚苄基苯基醚（一种甲阶酚醛树脂）反应而形成的树脂。聚合反应是加成反应（加聚反应）。苄基醚类型的甲阶酚醛树脂与聚异氰酸酯相作用产生聚氨基甲酸酯树脂（脲烷，聚氨酯），不形成第二种产物（图 1-2）。聚氨酯树脂的名称即由这种化合物而来。

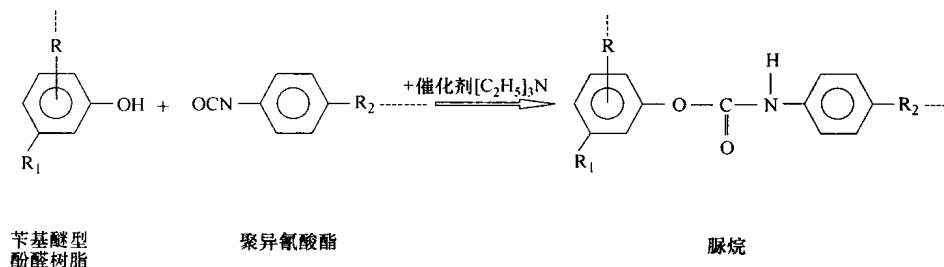


图 1-2 苄基醚酚醛树脂与异氰酸酯的加成聚合反应

自硬酚脲烷树脂砂又叫 PEP SET 自硬砂，是 1968 年由美国 Ashland 化学公司开发的。由于该粘结剂采用了一种专利的聚苄基醚酚醛（Ploy-benzyl Ether Phenol (PEP) 树脂，故这种工艺简称 PEP SET 法。

市场上大多以三组分提供给铸造用户。混砂时酚醛树脂、异氰酸酯和催化剂分别给料，通过三个定量泵分别加入混砂机中（图 1-3）。

由于造型周期极其灵活，因而应用最为广泛。能够满足最宽广的要求。

酚脲烷树脂自硬砂工艺的最大特点是，在可使用时间内，型（芯）砂流动性极好，固化时固化速度快，几乎瞬时完成，强度增长快，起模时间短，生产效率高；同时可使用时间与起模时间的比例极其良好，使生产具有灵活性；其次是固化反应不产生影响固化速度的副产物，型砂在敞开或封闭条件下都能很好固化，砂型受型砂温度和 pH 值的影响；铸件表面光洁、尺寸精确、气孔少和落砂容易。

早在20世纪60年代初,人们就发现了有机酯使甲基水溶性碱性酚醛树脂交联固化这一现象。根据这一现象,1975年日本T·Nakazawa等首先把碱性酚醛树脂水溶液作为一种铸造粘结剂并取得日本专利。1984年I·P·Quist等人取得美国专利。

酯固化酚醛树脂砂,根据固化剂的状态不同,国外对其有不同的称谓。液体自硬型称Alpha-set固化法(α -固化法);气体固化型称Beta-set固化法(β -固化法)。 β -固化法因需要气体发生装置和通气密封装置,在工艺上需要严格控制蒸气的发生量、输送压力等,所以这种方法在世界各国发展不快,应用也不广泛。

α -固化法与呋喃树脂砂、酚脲烷树脂砂等其他有机粘结剂相比较,具有浇注后产生的烟雾少,容易起模,铸件表面光洁,无氮、无硫、无磷等优点,所以这种方法很受铸造厂,尤其是铸钢厂的青睐。

酯固化酚醛树脂砂的特性是:

1) 与酸催化树脂相比较,受原砂酸性或碱性的影响少,即使用橄榄石砂也没问题(由于橄榄石砂具有碱性不能用于酸催化树脂)。

2) 固化时间随固化剂的种类变化,而不是固化剂的数量。因为固化的化学反应不是催化反应,所以固化剂的加料在合理范围内即可。再者,很多种固化剂都能开始固化反应,因而能够控制固化过程的反应。实际应用中,可使用时间可以设定在数分钟至1h。

3) 只有当砂型受到铸造浇注的强烈加热时,才全部完成聚合反应和使砂型变得坚硬。所以在浇入金属液后的一段时间内砂型是热塑性状态。

4) 具有的优点如下:

a. 混砂机较容易清理。

b. 高温下的热塑性阶段和“二次固化”特性缓解了型砂受热膨胀而产生的应力,且型芯在较长时间内不被破坏,从而既可防止铸件产生热裂和飞翅,又可避免型芯在高温作用下,由于强度过低、过早溃散而产生的冲砂、夹渣等缺陷。

c. 型砂的膨胀得到均衡,所以砂型表面裂纹引起的飞翅或脉纹缺陷较少。

d. 因为砂型仍然具有一定的柔性,所以落砂性好。

e. 浇注时形成的气体量和发气速度比其他树脂低;并且体系中只含有C、H、O元素,不含S、P、N等元素,不会像呋喃树脂砂那样导致铸钢件渗硫、渗磷和球墨铸铁件的球化不良现象,可减少针孔等铸造缺陷。

由于酚醛树脂的这些特性使其成为铸钢和球墨铸铁的理想粘结剂。但该自硬树脂砂的缺点是,其粘结强度并不非常高,再生处理效果也不够理想。

1.2.3 自硬树脂砂的应用及展望

1. 自硬树脂砂应用现状

由于自硬树脂砂工艺能明显提高铸件表面质量、尺寸精度和减少铸件清砂的劳