

FA—70冷硬呋喃树脂砂工艺试验小结

郑州工学院 机械系 罗克济

郑州纺织机械厂 铸造车间 崔乐奇

提 要

本文介绍了与郑州油脂化学厂糠醇分厂共同研究合成的高糠醇冷硬树脂粘结剂的基本性能及用该树脂配制的芯砂的工艺试验情况,并提出了吹热空气快速硬化工艺的可能性。

一、前 言

冷硬呋喃树脂铸造粘结剂是从六十年代末期试验成功的,在欧美一些工业发达的国家发展很快。由于冷芯盒制芯法具有生产效率高,型芯尺寸精确,适用范围广和可以大量节约能源等优点。据1976年日本一个赴美铸造考察团的报告指出:1973年第一次能源危机以后到1976年,美国制芯机的比例中,冷芯盒制芯机已占60%,其它热芯盒和壳芯等制芯机只占40%左右^[1]。另据我国机械工程学会铸造学会1979年6月赴西德参加第五届国际铸造博览会的报告也指出:^[2]西德大部分铸造厂都已采用冷芯盒,有些工厂冷芯盒制芯的比例已占到80~90%,苯茨公司曼哈姆铸造厂1976年新建的两层2600米²的制芯车间,全部采用冷芯盒,每天生产100吨冷芯盒芯子。而且由于冷硬树脂在造型方面的扩大应用,有些铸造工厂已开始建立冷硬树脂砂造型生产线。

我国从1973年起,上海机械制造工艺研究所、济南铸锻研究所、南通农药厂、苏州铸造机械厂、青岛市化工研究所和沪东造船厂等单位就开始了冷硬树脂砂制芯的试验研究工作^{[3][4][5]}。在不同程度上都取得了一定的进展。但是截至1979年底在生产中正常而稳定地应用冷芯盒制芯的工厂并不多。据了解缺乏质量稳定的,适用于不同产品对象的冷硬树脂粘结剂的供应是其主要原因之一。

根据我们的调查:郑州油脂化学厂糠醇分厂具有每月生产糠醇200吨以上的生产能力,目前除一部份用于合成呋喃—I型树脂供洛阳拖拉机厂和湖北十堰市第二汽车制造厂作为热芯盒树脂粘结剂外,尚有相当大的生产能力没有充分发挥。这是我省迅速发展冷硬树脂粘结剂制芯的非常有利条件。为此我们在河南省机械工业厅科技处的大力支持下,与该厂协作研究合成了一种高糠醇的FA—70型冷硬呋喃树脂粘结剂,并进行了初步的工艺性能试验。以下是试验的初步小结。

二、试验用原材料及性能

试验用原材料的制备及主要性能分述如下:

1. 树脂材料的制备和性能

我们用的FA—70冷硬呋喃树脂粘结剂是由浓度为37%的工业甲醛、工业尿素和糠醇合成的。由于糠醇的含量可以在很大的范围内变动(如表1)。但是用酸在室温下固化的树脂,糠醇含量必须大于50%。甲醛与尿素的克分子比一般可在2.4:1~4:1的范

表1 不同树脂构成的含氮量

糠醇 (FA) (%)	尿醛 (UF) (%)	名义含氮量 (%)
95	5	0.78
90	10	1.55
85	15	2.33
80	20	3.10
75	25	3.91
70	30	4.66
65	35	5.45
60	40	6.22

围内选择,低于2.4:1时,树脂的硬化速度较慢,高于4:1时,在混砂、固化和浇注时会产生大量的刺眼的烟雾,造成严重的环境污染。此外,提高糠醇的含量可以改善芯砂的高温强度,增强其承受高温液体金属冲刷和侵蚀的能力。但是尿醛的价格只有糠醇的十分之一,故树脂中尿醛含量愈高,其成本就愈低,然而树脂中的含氮量却随尿醛的增加而增高,见表1。而含氮量高的树脂,浇注时易分解出 N_2 和 H_2 ,并溶解于铁水中,使铸件产生皮下气孔的倾向增大。因此,A.W.Lawrence推荐^[6]:用于不同合金的树脂中最大含氮量极限为,灰铸铁为7%,球墨铸铁为2%,对铸钢则应完全不含氮。

为此我们选择了糠醇70%,尿醛30%的配料比,三者的克分子比为:甲醛:尿素:糠醇=4:1:4.28。合成树脂的性能指标见表2,其实测含氮量小于4.5%。

表2 FA—70冷硬树脂的性能指标

外 观	棕黄色半透明的粘稠液
不挥发物含量%	67.55
游离甲醛%	2.75
粘度(20℃)厘泊	686
比重(28℃)	1.21
PH 值	5.6~6.0
实测 含N ₂ %	<4.5
含水量%	<6.0
存放期	半 年

2. 固化剂的制备

冷硬呋喃树脂砂所用固化剂通常有磷酸系和磺酸系两类，具体的配方有：硫酸乙脂，对甲苯磺酸乙醇溶液和浓度85%的工业磷酸。根据上海汽轮机厂的资料^[7]，三种固化剂的性状和固化效果见表3。

表3 三种固化剂的性状和固化效果

固化剂 性状 固化 剂种类	20℃ 时的 比重	20℃ 粘 度 (厘泊)	25℃时在模 内固化一小 时达到5公 斤/厘米 ² 抗 压强度所需 加入量	适宜加入量时 固化24小时所 能达到的抗压 强度 公斤/厘 米 ²
65%对甲 苯磺酸	1.115	29.25	10%	46
工业磷酸	1.710	54.5	27%	40
硫酸乙脂 (1:1)	1.172	23.85	7.5%	27

从表中可以看出对甲苯磺酸乙醇溶液24小时的硬化强度最高，磷酸次之，而硫酸乙脂效果最差。根据资料^[8]，用磷酸作固化剂时，其固化效果受空气湿度的影响很大（见图1）。而且浇注后磷酸盐残留物易粘附在砂粒表面不易清除，影响旧砂的再生和回用。因此试验中我们选用了固化效果较好的对甲苯磺酸乙醇溶液作固化剂。

对甲苯磺酸为白色半固体块状物，在空气中极易吸潮而水解，故应密封保存。制备时按所需重量百分比备料，然后将它溶解于工业用的无水乙醇中，用玻棒徐徐搅拌，待完全溶解后即令其静置冷却至室温，并使溶液沉淀澄清后，盛入密封容器中待用以防挥发。

3. 试验用原砂的理化性能：

为了立足于本省就地解决砂源问题，我们选用郑州北郊祭城公社花沟王大队生产的石英长石砂经水洗烘干和吉林省大林标准砂作对比试验。两种原砂的理化性能和粒度分布详见表4和表5。

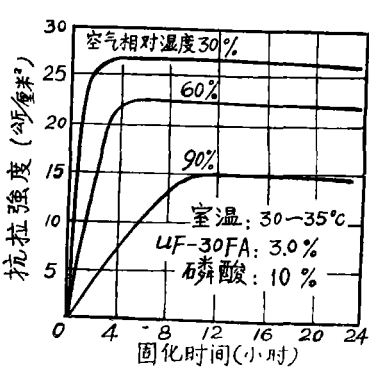


图1，空气湿度对磷酸固化效果的影响^⑧

表4 原砂的化学组成

项目 原砂	主要化学组成 (%)						灼减量 (%)	烧结点 (°C)
	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O		
郑州花沟王砂	82.27	9.14	0.40	0.65	0.06	5.24	1.51	1200
吉林省大林砂	91.90	5.10	0.45	0.15	0.10	1.95	0.17	1350

表5 原砂的粒度组成

项目 原砂	各筛上的残留量 (%)									含泥量 (%)	粒度分级
	28	45	55	75	100	150	200	260	底盘		
郑州花沟王砂	—	8.0	21.6	48.0	13.2	7.8	0.8	0.4	0.2	0.94	2 SC55/100
吉林省大林砂	0.6	13.6	22.0	44.8	11.4	6.6	微	微	微	0.60	4 S75/45

原砂配制前均在100~110℃烘干一小时，除去自由水分，冷却后保存在干燥箱中待用。

三、芯砂的制备及试验方法

用于制做试样的芯砂是由2000克的水洗烘干砂和40克的树脂以及不同的固化剂量，按照单砂双混的工艺混合制备的。按照固化剂加入量的不同配制了四种砂子，其具体配方如表6，配制工艺是：先将砂子和固化剂在轱轮式混砂机内混合一分钟，然后再加入树脂接着混轱一分钟即可卸料（如试验砂量较少采用手工混制时，应该适当揉搓以便树

表 6, 树脂芯砂的配方

编号	原砂 (%)	FA—70 呋喃树脂 (%)	固化剂 (占树脂的百分比) (%)	备注
1 *	100	2.0	20	固化剂是用 65% 对 甲 苯 磺酸和 35 % 工业洒 精 配 成。
2 *	100	2.0	30	
3 *	100	2.0	40	
4 *	100	2.0	50	

脂和固化剂在砂粒表面能形成连续而均匀的覆膜。否则覆膜不好,将使芯砂性能发生很大的波动,特别是当室温较低,树脂粘度较大时这种影响更明显)。

由于冷硬树脂砂的工作寿命短,试样的制备必须迅速,否则前后做出的试样其性能将发生明显的变化。为此,我们在砂样配好后由两人操作,在五分钟内制做14个抗拉8字试样,每2个试样为一组放置所需的时间后测定其抗拉强度值。芯盒内固化速度我们是用圆柱形试样筒,冲制标准湿压试样,试样冲好后不顶出,令其在试样筒中固化。在5分钟内冲完12个试样,每2个为一组间隔10分钟测定其抗压强度值,并以此代表该砂样在芯盒内的固化速度。从我们的试验工作表明:以固化剂加入量最高的4*砂样为例,在室温为28~30℃,空气相对湿度为60~65%时,砂子混好后放置10分钟流动性仍很好,湿压强度仍测不出来,15分钟时湿压强度上升到0.10公斤/厘米²左右,砂子有点发粘的感觉,20分钟以后砂样表面出现硬壳。因此混好的型砂存放时间不能超过15分钟。

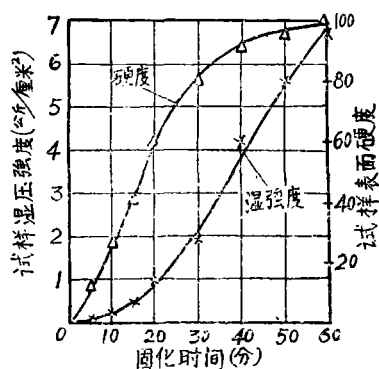


图 2, 圆柱形试样盒内硬化时间与强度及硬度

为了确定制芯时所需要的开盒时间,我们将冲制好的圆柱形试样留在试样筒中硬化,按照一定的时间间隔,将试样顶出并用“A”型湿型表面硬度计测量其底部不与空气接触的端面上的硬度值,然后再将试样放在万能强度试验机上测其湿态抗压强度,其结果见图2。资料⁵认为:根据型芯大小和复杂程度不同,型芯开盒时所需的强度是不同的,大体上可定为1.4公斤/厘米²左右。(即20磅/吋²)即一般型芯的开盒时间大约需要20~30分钟。

四、试验结果及讨论

为了摸清高糠醇树脂与固化剂加入量的关系以及它对芯砂性能的影响,我们对它的几项常温下的性能进行了试验和测定。试验条件是:室温为28~30℃,空气的相对湿度

为60~65%。

1、固化剂加入量对芯砂湿态强度的影响

图3是表示固化剂不同加入量对芯砂试样在湿态下其抗压强度随固化时间的变化。从图中可以看出1*砂固化剂较少,湿态强度上升得很慢,这对于砂子的保存性来说是很利,但是固化速度太慢,试样在芯盒中固化一小时其抗压强度也只有0.5公斤/厘米²左右,结果将导致开盒时间过长而无法使用。3*和4*砂固化剂中对甲苯磺酸分别占树脂的25%和33%,它们在芯盒内的固化效果是较好的,达到开盒强度所需的时间大约为30分钟。

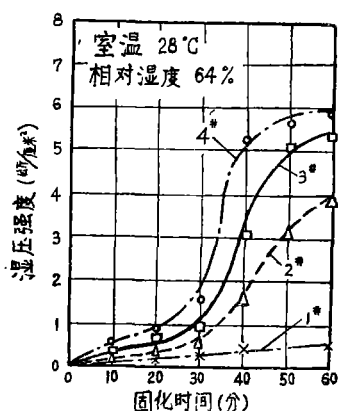


图3、固化剂加入量砂样湿态强度的影响

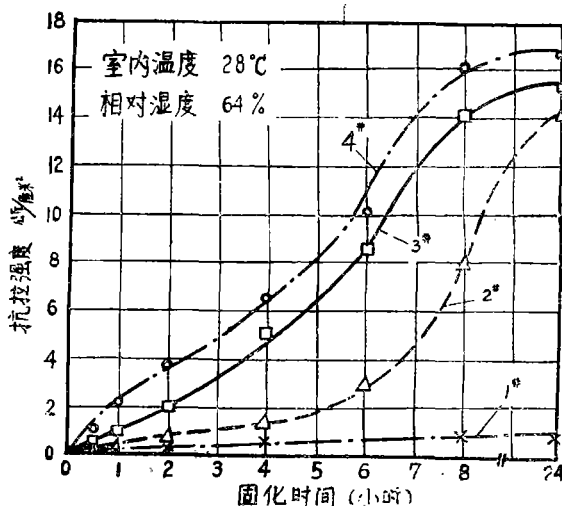


图4、固化剂加入量对试样抗拉强度的影响

2. 固化剂加入量对砂样抗拉强度的影响。

图4是不同的固化剂加入量与试样的硬化速度和抗拉强度的关系。从图中可以看出试样抗拉强度随时间的变化与图3在芯盒内的硬化速度大体上是相对应的。1*砂由于固化剂中对甲苯磺酸只有树脂的13%,固化速度非常缓慢,24小时的抗拉强度仍不到一公斤。但是当对甲苯磺酸的加入量超过树脂的25%时,情况却大为改善,如图中3*和4*砂,虽然用的郑州黄砂(即含泥量低于1%的水洗石英长石砂),树脂的加入量只有2%,而且在未加KH560硅烷作偶联剂的情况下,试样八小时的抗拉强度已达到14~16公斤/厘米²,说明这种树脂配方作为冷硬呋喃树脂粘结剂是非常有前途的。

3. 树脂加入量对砂样抗拉强度的影响

图5表示树脂加入量与试样固化24小时的抗拉强度的关系,固化剂占树脂加入量的50%(对甲苯磺酸为树脂的32.5%)。从图中可以看出:随着树脂加入量的增加,试样的抗拉强度也随着增加。从曲线上看树脂加入量低于2%时的斜率比加入量大于2%时为大,即树脂加入量超过2%时,抗拉强度的增加要缓慢得多。因此,对所试验的树脂来

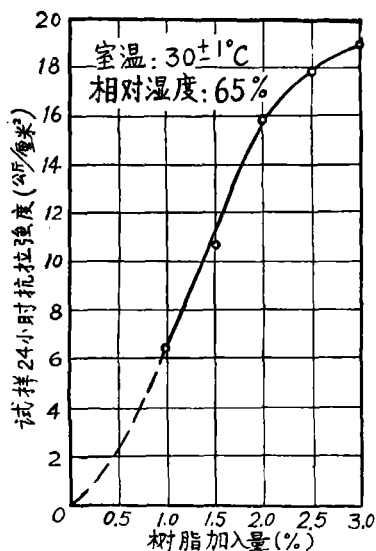


图5 树脂加入量与抗拉强度的关系

米²的热空气吹硬, 对于体积为1公寸³的芯子, 在2~3分钟内即可完全固化, 试样吹硬后的抗拉强度可达13.0公斤/厘米²。为此我们试验了FA—70高糠醇树脂在80~90℃温度下的固化情况。因为在100℃左右吹热空气快速硬化如能实现。则不仅可以解决砂子的存放寿命问题, 而且原来使用的铝合金芯盒, 甚至木质芯盒均可使用。这样就可以大大简化冷芯盒制芯对芯盒的加工要求。

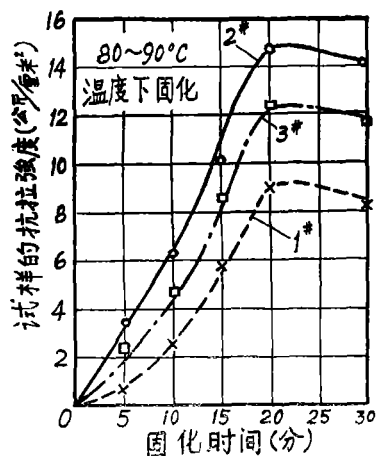


图6 低温加热对固化速度的影响

组织低温热空气快速硬化提供了良好的基础, 而且2*砂固化剂加入量较少, 有利于延长芯砂的工作寿命。采用热空气快速硬化还可以减少环境污染, 一是项值得认真研究的冷芯盒制芯新工艺。

说确定树脂的加入量为2%是比较适宜的。

4. 低温加热对固化速度的影响

在试验过程中我们发现固化速度和芯砂的工作寿命是一对突出的矛盾。从开盒时间来说希望尽量提高固化速度, 缩短开盒时间以提高生产率, 这样就势必增加固化剂的用量使砂子的工作寿命大大减少。如前所述在固化剂加入量为树脂的40~50%时, 砂子的工作寿命只有15分钟左右。对于一次装砂量较多的大中型芯子, 矛盾并不太突出, 但是对于耗砂量少的小芯子, 组织生产就感到困难。据资料^[9]介绍: 苏联某农业机械厂1977年以来在生产中已经使用含CCb 6%, 粉粒状工业尿素1.5%, 石棉碎屑1%, 硬脂酸锌粉0.1%, 其它添加剂为1.0%配成

的芯砂, 在射芯机上制做5公斤左右的型芯, 接着用加热到60~80℃, 压力为2.5~3.5公斤/厘

米²的热空气吹硬, 对于体积为1公寸³的芯子, 在2~3分钟内即可完全固化, 试样吹硬后的抗拉强度可达13.0公斤/厘米²。为此我们试验了FA—70高糠醇树脂在80~90℃温度下的固化情况。因为在100℃左右吹热空气快速硬化如能实现。则不仅可以解决砂子的存放寿命问题, 而且原来使用的铝合金芯盒, 甚至木质芯盒均可使用。这样就可以大大简化冷芯盒制芯对芯盒的加工要求。

从图中可以看出: 1*砂由于固化剂较少, 低温加热对提高早期的固化速度效果不大, 加热5分钟时抗拉强度只有0.48公斤/厘米²。而对于2*和3*砂加热5分钟即可达到3.0公斤/厘米²左右的抗拉强度。特别是2*砂低温加热对提高早期固化速度效果更为明显, 3分钟左右抗拉强度即可大于1.5公斤/厘米²。这样就为中小型芯

五、结 束 语

通过以上工作,对于郑州油脂化学厂糠醇分厂合成的FA—70高糠醇冷硬呋喃树脂粘结剂的基本性能和固化剂特性有了初步的认识。在室温为 $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$,空气相对湿度为60~65%,使用郑州水洗黄砂,树脂加入量为2%,固化剂为树脂量的40~50%时,芯砂15分钟左右即可达到开盒强度(20磅/吋²)。在不加甲基硅烷作偶联剂的情况下,8小时的抗拉强度可达15~16公斤/厘米²,而且它在80~90℃的热空气作用下3分钟左右即可达到开盒强度。因此,这是一种较好的冷硬树脂粘结剂。

但是由于试验条件和时间的限制,还有很多试验工作尚未进行,已进行的一些试验也是比较粗糙的,一些初步的试验结果尚有待于在生产实践中验证和考核。

参 考 文 献

- [1] “冷芯盒制芯法的实用化”,《国外机车车辆工艺》1978年第3期4—13页。
- [2] 《铸造动态》,河南省机械工程学会,河南省机械工业技术情报站。1979、8、31, 23—25页。
- [3] 上海机械制造工艺研究所等:《铸造机械》1976年、第3期、第19—27页。
- [4] 济南铸锻机械研究所等:《铸造机械》1978、第3期,第29—34页。
- [5] 沪东造船厂,张祖烈:《铸工》1979年第3期,第53—59页。
- [6] A.W.Lawrence:《Foundry Trade J.》, 1974, vol.136, №2991, P369—374.
- [7] 上海汽轮机厂:《铸钢常温自硬呋喃树脂砂的试验与应用》, 1979、12、
- [8] Kalim AKhtar等:《Brit.Foundryman》, 1979, vol.72 №2, P39—44.
- [9] H.X.Нванов等:《литейное Производство》,1978, №7, 17—18

注:本文曾在1980年元月10日我院校庆20周年及郑州市机械工程学会联合举办的学术报告会上宣读。并经省铸造学会评选决定曾于1980年12月5日在洛阳市召开的河南省第二届学术年会上宣读交流。

P₆₇₈₄₀