

改性剂对呋喃树脂砂性能的影响

康立武¹, 王 敏¹, 邹燕飞²

(1. 湖北工程职业学院, 湖北黄石 435000; 2. 方大特钢科技股份有限公司, 江西南昌 330012)

摘要: 通过测试树脂砂的透气性、发气量及溃散性, 研究了羧甲基淀粉、聚乙二醇、乌洛托品等改性剂对树脂砂性能的影响。结果表明: 乌洛托品改性效果优于羧甲基淀粉、聚乙二醇。在添加1.5 mol/L对甲苯磺酸, 乌洛托品添加量为15%的条件下, 改性后树脂砂透气性为255, 发气量为10.17 mL/g, 升温至500 °C时残留强度为0.06 MPa, 可使用时间为8.3 min, 其性能满足生产要求。

关键词: 改性剂; 改性; 树脂砂; 性能

采用自硬树脂砂铸造工艺, 是生产尺寸精度高、形状复杂的优质铝合金铸件的有效方法^[1-3]。目前, 国内树脂砂制芯工艺主要是在硅砂中加入带呋喃环低聚合度的缩聚树脂粘结剂和固化剂, 并在常温下自行固化, 其技术较成熟^[4-5]。但在实际应用中, 还存在一些问题, 如树脂砂的发气性、透气性和溃散性差, 因此铸铝件内部易产生气孔及热裂缺陷。已有铸造学者对利用添加剂改善树脂砂溃散性能、树脂砂芯中空技术、聚氨酯树脂砂改性工艺等方面进行了研究^[6-9], 但一直未有较大的突破。

本研究选用羧甲基淀粉、聚乙二醇、乌洛托品为改性剂, 考察各添加剂改性后呋喃树脂砂的透气性、发气量和溃散性三项技术指标, 并探讨其改性机理。研究结果可为进一步研究改性优化呋喃树脂砂铸造工艺提供理论依据。

1 试验

1.1 试验原料

试验用砂来源于某铸造厂, 其主要参数见表1。自硬呋喃树脂来源于某化工厂, 其游离甲醛含量 $\leq 0.5\%$ 、糠醇含量 $\geq 50\%$; 固化剂溶液: 配制0.1 mol/L、0.5 mol/L、0.75 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L磷酸溶液待用, 配制0.1 mol/L、0.5 mol/L、0.75 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L对甲苯磺酸溶液待用。

1.2 试验方法

空白试验: 在室温下, 取500 g原砂放入塑料容器内, 倒入100 mL浓度的固化剂, 再加入6 g树脂(模拟某铸造厂混砂工艺取原砂质量的1.2%), 快速混匀并计时, 利用SAH树脂砂制样机依照规范制作 $\Phi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 标准试样, 待测至硬化。

改性试验: 在最佳空白试验条件下, 添加占树脂量5%、10%、15%、20%、30%的改性剂, 均匀混砂制样, 自然硬化后待测。

1.3 性能参数表征

用STD型电动透气性测定仪(北京京晶科技有限公司)测定树脂砂透气性; 用SFL-B智能发气性试验仪(北京同德创业科技有限公司)测定树脂砂发气性; 用SWY数显式液压万能试验机(济南普业机电技术有限公司)测定树脂砂残留抗压强度, 通过残留抗压强度来表征其溃散性; 采用文献[10]方法, 混砂均匀后每隔30 min

作者简介:

康立武(1982-), 男, 硕士生, 主要从事冶金资源综合利用的研究。E-mail: linkangliwu@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

03-0259-04

收稿日期:

2019-12-06 收到初稿,

2020-01-15 收到修订稿。

制样并测定24 h终强度，将试样终强度下降20%的放置时间表征为型砂可使用时间；采用文献[11]方法，自制探针不能穿透试样表面视为固化，并记录其固化时间，用此固化时间表征型砂固化速度。

2 结果与讨论

2.1 固化剂加入量对树脂砂固化速度的影响

在空白试验条件下，讨论不同浓度的固化剂对树脂砂固化速度的影响，试验结果如图1所示。随着固化剂浓度的增加，自硬固化时间先显著减小后趋于平缓，固化速率整体呈增大趋势。当固化剂浓度为1 mol/L、1.5 mol/L时，对甲苯磺酸溶液催化树脂砂的固化时间分别为41 s、34 s，而磷酸溶液催化树脂砂的固化时间分别为60 s、39 s。说明同浓度的固化剂对甲苯磺酸溶液比固化剂磷酸溶液催化树脂砂固化效果更好。其原因是，磷酸分子和呋喃树脂的互溶性差，而与水分子的亲和力强，树脂砂固化时，混合料中的水分以磷酸分子为核心聚结成滴，不利于水分散发，导致固化速度慢。

当固化剂浓度增至2 mol/L时，对甲苯磺酸溶液固化树脂砂的时间为35 s，固化速度变化不明显。由此确定，添加1.5 mol/L对甲苯磺酸溶液对呋喃树脂砂固化效果最佳。

2.2 不同改性剂对型砂透气性的影响

选择1.5 mol/L对甲苯磺酸溶液作为固化剂，考察不同改性剂对型砂透气性的影响，试验结果见图2。不添加改性剂空白试验，型砂透气性值为89，而添加羧甲基淀粉、聚乙二醇和乌洛托品等3种改性剂后，型砂透气性值都有所提高。其中，乌洛托品改性曲线基本位于聚乙二醇改性曲线和羧甲基淀粉改性曲线的上方，推测其原因是，乌洛托品分子中4个N原子呈空间环网状立体结构，使得其参与树脂砂交联过程时，能够扩大树脂分子之间的间隙，增大透气性。

在乌洛托品改性试验中，当添加量为15%时，型砂透气性值255；当添加量增至20%、30%时，型砂透气性值分别为260、256，相比添加量15%时，型砂透气性值变化不大。实际生产中，要求薄壁复杂合金铸造型砂透气性值大于100^[12]。因此，从透气性角度添加15%乌洛托品改性树脂砂型是可以满足使用要求的。

2.3 不同改性剂对型砂发气量的影响

选择1.5 mol/L对甲苯磺酸溶液作为固化剂，改性硬化后破碎过20目筛制样，称取5 g筛下试样放入密闭器皿中，置于电阻炉内加热至700 ℃（取近似型砂的表层温度），取出测量其发气量值，结果见图3。

表1 原砂的主要参数
Table 1 The main parameters of raw sand

20/40三筛集中率/%	灼烧减量/%	酸耗值/mL	含泥量/%
100	2.76	7	0.59

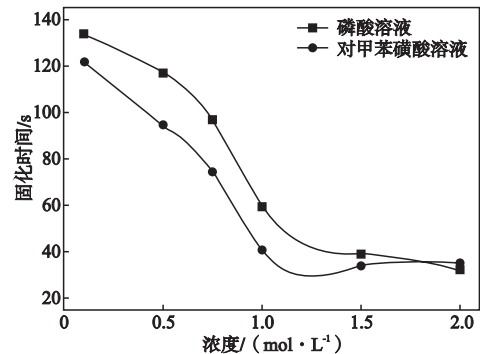


图1 固化剂加入量与树脂砂固化速度的关系曲线
Fig. 1 The relation curves of curing agent amount and curing speed of resin sand

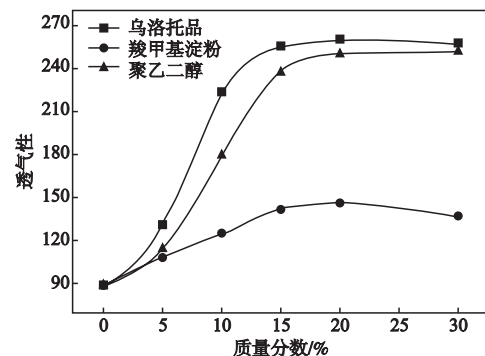


图2 不同改性剂对型砂透气性的影响曲线
Fig. 2 The influence curves of different modifiers on permeability of molding sand

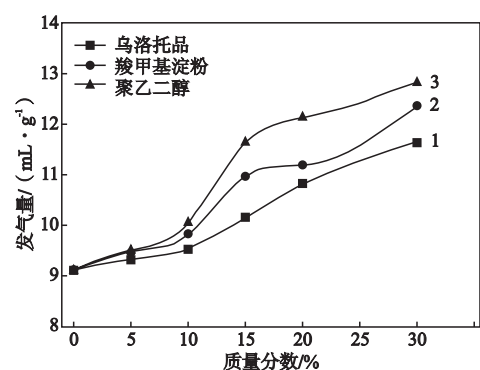


图3 不同改性剂对型砂发气量的影响曲线
Fig. 3 The influence curves of different modifiers on gas evolution of molding sand

从图3中可看出,乌洛托品改性曲线1位于羧甲基淀粉改性曲线2和聚乙二醇改性曲线3的下方,说明乌洛托品改性型砂控制发气量的效果优于羧甲基淀粉和聚乙二醇。可能是在高温热态下,羧甲基淀粉和聚乙二醇有分解出挥发性产物,导致羧甲基淀粉改性和聚乙二醇改性树脂发气量都较大。当不添加改性剂时,型砂发气量为9.13 mL/g;当添加15%乌洛托品改性剂时,型砂发气量为10.17 mL/g。发气量是评价树脂砂一个重要指标,发气量太大容易产生气孔、针孔等缺陷。实际生产中,树脂砂的发气量一般控制在10~11 mL/g^[13]。因此,树脂混砂过程添加15%乌洛托品改性剂后,其型砂发气量符合生产标准。

2.4 不同改性剂对型砂溃散性的影响

在固化剂对甲苯磺酸浓度为1.5 mol/L,乌洛托品、聚乙二醇、羧甲基淀粉改性剂质量浓度为15%的条件下改性,硬化后破碎过筛制样,将试样放入电阻炉内分别加热至100℃、200℃、300℃、400℃、500℃,保温20 min,取出自然冷却至室温,测量其溃散性值,试验结果见图4。

由图4可见,当加热温度为100℃时,乌洛托品改性树脂的残留强度为1.34 MPa,聚乙二醇改性树脂的残留强度为1.49 MPa,羧甲基淀粉改性树脂的残留强度为1.75 MPa;当加热温度升至400℃时,乌洛托品、聚乙二醇、羧甲基淀粉改性树脂的残留强度依次为0.13 MPa、0.23 MPa、0.18 MPa,说明改性树脂随着加热温度的升高,其残留强度逐渐降低。当升温至500℃时,乌洛托品、聚乙二醇、羧甲基淀粉改性树脂的残留强度分别为0.06 MPa、0.15 MPa、0.12 MPa,说明乌洛托品改性后树脂的溃散性优于聚乙二醇、羧甲基淀粉,利于大型复杂铸件的落砂清理。

2.5 乌洛托品加入量对树脂砂可使用时间的的影响

选1.5 mol/L对甲苯磺酸作为固化剂,进行添加乌洛托品改性树脂的试验,考察其不同加入量对树脂砂可使用时间的的影响,结果见表2。

由表2可以看出,随乌洛托品添加量的增加,树脂砂的终强度增高,可使用时间也增加。当不添加乌洛托品时,树脂砂的终强度1.63 MPa,可使用时间为

5.5 min;当乌洛托品添加量为15%时,树脂砂的终强度2.14 MPa,可使用时间为8.3 min。说明添加15%乌洛托品改性树脂,可提高树脂砂的终强度,延长树脂砂的可使用时间,满足生产制芯工艺要求。

表2 乌洛托品改性树脂后的数据
Table 2 The data of modified resin with urotropine

乌洛托品 添加量/%	改性后 终强度/MPa	下降20%的 强度/MPa	可使用时间 /min
0	1.63	1.3	5.5
5	1.69	1.35	6.3
10	1.81	1.45	7.2
15	2.14	1.71	8.3
20	2.26	1.81	9.1
30	2.35	1.88	9.8

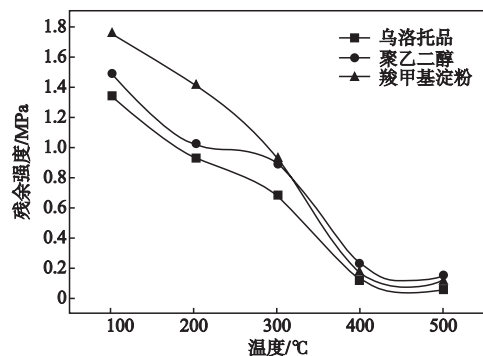


图4 不同改性剂对型砂溃散性的影响曲线
Fig. 4 The influence curves of different modifiers on collapsibility of molding sand

3 结论

(1) 对甲苯磺酸溶液固化速度优于磷酸溶液,用1.5 mol/L对甲苯磺酸作为固化剂混砂,其固化时间为34 s。

(2) 从树脂砂的透气性、发气量和溃散性三项指标考虑,添加15%乌洛托品改性效果最优,其可使用时间达8.3 min,满足生产制芯工艺要求。

参考文献:

- [1] 谢明师, 蒋乃隆. 呋喃树脂自硬树脂砂实用技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 34-41.
- [2] 郭燕. 铸造用呋喃树脂新型增强剂的研究与应用 [J]. 铸造, 2012 (1): 97-100.
- [3] 王春欢, 唐丽文. 电子束重熔对ZL109铝合金表面组织及性能的影响 [J]. 轻金属, 2016 (7): 53-55.
- [4] DOBOSZ S M, JELINEK P, MAJOR-GABRYS K. Development tendencies of moulding and core sands [J]. China Foundry, 2011, 8 (4): 438-446.

- [5] SULAIMAN S. Modeling of the thermal history of the sand casting process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 113 (1): 245-250.
- [6] 董鹏, 朱正锋, 封雪平, 等. 木质素改性呋喃树脂性能研究 [J]. 铸造, 2016 (6): 512-515.
- [7] 苏建民. 改善水玻璃型(芯)砂溃散性的研究及应用 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [8] 张宏凯, 韩文, 崔刚. 铸造呋喃树脂砂用固化剂的工艺研究 [J]. 铸造, 2017 (7): 743-745.
- [9] 杜震, 蔺向阳, 夏宇, 等. 提高呋喃树脂砂强度的研究进展 [J]. 材料导报, 2014 (S2): 307-310.
- [10] 李英民, 任玉艳, 刘伟华. 铸造用CO₂硬化碱性酚醛树脂的试验研究 [J]. 沈阳工业大学学报, 2007 (1): 17-20.
- [11] 林益军, 朱祖钊, 全春生, 等. 固化促进剂对环氧树脂固化物性能的影响 [J]. 热固性树脂, 2011 (4): 22-25.
- [12] 魏来. 聚氨酯树脂砂性能研究 [J]. 机械工程师, 2012 (4): 12-14.
- [13] 李远才. 自硬树脂砂工艺原理及应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2012: 104-111.

Effect of Modifier on Properties of Furan Resin Sand

KANG Li-wu¹, WANG Min¹, ZOU Yan-fei²

(1. Hubei Engineering Institute, Huangshi 435000, Hubei, China; 2. Fangda Special Steel Technology Co., Ltd., Nanchang 330012, Jiangxi, China)

Abstract:

By testing the permeability, gas evolution and collapsibility of resin sand, the effects of carboxymethyl starch, polyethylene glycol and urotropine on the properties of resin sand were studied. The results show that the modified effect of urotropine was better than that of carboxymethyl starch and polyethylene glycol. Under the condition of adding 1.5 mol/L p-toluenesulfonic acid and 15% urotropine, the permeability of the modified resin sand is 255, the gas evolution is 10.17 mL/g, the residual strength is 0.06 MPa when the temperature is raised to 500 °C, and the working time is 8.3 min. Its performance meets the production requirements.

Key words:

modifier; modification; resin sand; properties
