

低氮呋喃树脂砂用固化剂的合成工艺研究

韩文, 张宏凯

(宁夏共享化工有限公司, 宁夏银川 750021)

摘要: 研究了磺酸固化剂及磷酸固化剂对铸钢件用呋喃树脂型砂性能的影响。结合两者的优势, 并引入胺类及有机酸酐物质改性, 研制出一种低氮呋喃树脂砂造型生产用的固化剂。该工艺方法合成的固化剂具有型砂可使用时间可调、硬化速度快、型砂强度高特点, 尤其适用于大型铸钢件造型生产。

关键词: 铸钢件; 呋喃树脂; 固化剂; 改性

行业中目前铸造呋喃树脂常用固化剂可分为两大类: 即无机固化剂, 如磷酸、硫酸等; 有机固化剂, 如苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸以及硫酸酯类等^[1]。无机固化剂原材料易得, 价格便宜, 但是硫酸、磷酸的酸性比较强, 树脂砂硬化速度不好控制, 固化后强度较低。目前使用较广泛的有机固化剂是对甲苯磺酸, 它是由甲苯在浓硫酸催化作用下, 经磺化、脱甲苯、转位结晶、分离而制得, 生产过程比较复杂, 生产成本相对较高, 且磺化作业属于危险作业, 具有一定生产安全风险。

同样的, 对于铸钢用低氮或无氮呋喃树脂来说, 若选用无机酸做固化剂, 不但固化速度不好控制, 强度低, 更重要的是磷含量过高, 铸件表面易形成冷裂缺陷^[2], 并且用磷酸做固化剂的砂型和砂芯在浇注后, 磷酸不能在金属液的热作用下分解破坏, 而是生成磷酸盐沉积在砂粒表面, 较难通过再生去除, 导致再生砂回用时强度下降很多, 并且增加铸型膨胀, 使夹砂倾向增加^[2]。而使用硫含量过高的硫酸酯、磺酸类固化剂造型生产, 铸钢件表面热裂缺陷倾向增加, 严重影响到铸件质量。

本研究兼顾了磺酸固化剂及磷酸固化剂的特点, 并引入胺类及有机酸酐物质改性, 研制出一种低氮呋喃树脂砂造型生产用的固化剂。该工艺方法合成的固化剂具有型砂可使用时间可调、硬化速度快、型砂强度高特点, 尤其适用于大型铸钢件造型生产。

1 试验

1.1 试验材料和仪器

试验材料: 对甲苯磺酸(纯度93%, 工业级)、顺酐(工业级)、己内酰胺(工业级)、磷酸(纯度85%, 工业级)、标准砂(50/100目, 标准JB/T 9224—1999)。

试验仪器: 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S天津华鑫仪器有限公司)、液压强度试验机(SWY型, 邯郸华宇仪器仪表公司)、SHY叶片式芯砂混砂机(常德市武陵世强铸造仪器厂)、“8”字形标准试块模具(模具内“8”字形标准尺寸按GB/T 2684—2009执行, 模具材质为木模用材料)、电子天平(感量0.1 g)、三口瓶(500 mL)、搅拌磁子、水银温度计(0~200 ℃)。

1.2 试验方法

以工业级固体对甲苯磺酸及磷酸作为主要原材料, 添加一定比例的顺酐、己内酰胺改性, 加入适量自来水, 合成出适用于低氮呋喃树脂砂造型生产使用的固化剂。

作者简介:

韩文(1982-), 男, 工程师, 主要从事铸造粘结剂及铸造辅材的研究。
E-mail: hanwen1982@163.com

中图分类号: TG221+.1
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2019)09-1009-03

收稿日期:

2019-01-22 收到初稿,
2019-04-04 收到修订稿。

(1) 在装有温度计、搅拌磁子的三口瓶里加入一定比例的自来水, 缓慢加入一定量固体对甲苯磺酸, 升温, 控制温度在60~70 ℃之间, 搅拌溶解;

(2) 继续加入一定量有机酸酐、酰胺, 升温, 控制温度在70~80 ℃之间, 搅拌反应30 min;

(3) 继续加入一定量磷酸, 搅拌30 min;

(4) 降低温度至40 ℃以下, 取样检测。

固化剂总酸度、游离酸等性能指标检测依据铸造自硬呋喃树脂用磺酸固化剂国家标准 (GB/T21872—2008) 检测。抗拉强度试样的制作及强度依据铸造用自硬呋喃树脂机械行业标准 (JB/T 7526—2008) 检测。

2 结果与讨论

2.1 对甲苯磺酸固化剂

将工业级固体对甲苯磺酸溶于水中, 制备不同酸度对甲苯磺酸固化剂, 与铸钢用低氮呋喃树脂进行强度试验, 结果见表1。

试验过程中, 树脂加入量占砂重量的1.0%, 固化剂占树脂重量的40%, 固体对甲苯磺酸在水中占比达到75%时, 接近饱和, 再生硅砂的型砂可使用时间4.5 min, 2 h初强度1.75 MPa, 可以满足中小型铸钢件及球铁件生产要求, 但游离酸偏高。而随着对甲苯磺酸比例降低, 型砂可使用时间延长, 利于造型生产了, 但是初强度明显降低, 且24 h终强度也有降低。质

量分数70%的对甲苯磺酸水溶液, 型砂硬化速度及强度较好。

2.2 磷酸固化剂

将含量85%的工业磷酸与低氮呋喃树脂进行强度试验, 结果见表2。

同样是树脂加入量1.0%, 固化剂加入量40%, 直接用磷酸做固化剂, 配套低氮呋喃树脂、再生砂, 固化剂速度非常慢, 型砂可使用时间长, 且初强度及终强度均较低。

2.3 磺酸磷酸复合固化剂

磺酸固化剂可使用时间偏短, 游离酸高, 磷酸固化速度慢, 型砂强度低, 将两者结合, 结果见表3。

质量分数70%对甲苯磺酸水溶液与磷酸配制成复合固化剂, 型砂可使用时间及强度虽然兼顾了两种固化剂的特点, 但是对铸钢件生产, 尤其在大型铸钢件生产中, 型(芯)的重量大, 混砂量就大, 型砂可使用时间10~12 min较适宜, 2 h起模抗拉强度至少要达到1.5 MPa, 24 h终强度要达到2.0 MPa。所以, 还需要对固化剂进行改性, 在保证型砂硬透性及强度的前提下, 进一步延长型砂的可使用时间。

2.4 固化剂的改性

为了保证较高的型砂强度, 本试验采用磺酸磷

表1 对甲苯磺酸酸度对型砂性能影响
Table 1 Effect of acidity of p-toluene sulfonic acid on properties of mold sand

对甲苯磺酸比例/%	总酸度/%	游离酸/%	型砂可使用时间/min	2 h抗拉强度/MPa	24 h抗拉强度/MPa
75	21.35	3.26	3.5	1.75	2.03
70	19.62	2.81	4.5	1.70	2.07
65	18.13	2.57	6.0	1.43	1.84
60	17.02	2.42	8.5	1.16	1.68

表2 磷酸对型砂性能影响
Table 2 Effect of phosphoric acid on properties of mold sand

磷酸加入量/%	型砂可使时间/min	2 h抗拉强度/MPa	24 h抗拉强度/MPa
30	15	0.52	0.65
40	12	0.76	0.88
50	10	0.87	1.01

表3 磺酸磷酸复合固化剂对型砂性能影响
Table 3 Effect of sulfonic-phosphoric acid compound curing agent on properties of mold sand

磺酸磷酸比例	总酸度/%	游离酸/%	型砂可使用时间/min	2 h抗拉强度/MPa	24 h抗拉强度/MPa
7:3	24.41	2.86	5.5	1.43	1.97
6:4	27.93	2.59	7.0	1.27	1.78
5:5	30.47	2.17	8.0	1.06	1.44
6:4	31.66	1.86	9.5	0.98	1.35
3:7	33.52	1.62	10.5	0.75	1.12

酸比例6:4的复合固化剂,并选用一种酰胺及一种酸酐,对上述复合固化剂进行改性。本试验型砂可使用时间采用强度衰减法进行检测,结果见表4。

通过试验发现,当酰胺与有机酸酐各占固化剂总质量7.5%时,型砂可使用时间、2 h初强度及24 h终强度均比较理想,而且此工艺条件下的固化剂游离酸检测结果为1.84%,可有效降低硫对铸件的影响。

复合固化剂中引入的酰胺及有机酸酐是以物理混合态存在于固化剂当中。酰胺在酸性体系中,在一定条件下可以水解开环,消耗一定量的固化剂,达到延长型砂可使用时间的效果,但是硬化速度及强度略有影响。有机酸酐在一定条件下,水解生成有机酸,可有效提高固化剂的催化活性,对型砂硬化及强度有利。该工艺固化剂,根据砂温不同,总酸度指标可在15%~40%范围内进行调整,游离酸、密度、粘度等指标均可满足GB/T 21872—2008标准中总酸度相对应的要求,且固化剂留样1年进行复检,指标稳定。

3 结论

(1) 对甲苯磺酸固化剂与低氮呋喃树脂搭配使用时,型砂可使用时间在5 min以内时,砂型硬化速度及强度可以保证,但对于大型铸钢件生产来说,型砂可

表4 改性剂对复合固化剂固化性能的影响
Table 4 Effect of modifier on curing properties of compound curing agent

复合固化剂 占比/%	酰胺 占比/%	有机酸酐 占比/%	型砂可使用 时间/min	2 h抗拉 强度/MPa	24 h抗拉 强度/MPa
95	5	0	9.5	1.21	1.84
95	0	5	6.5	1.48	1.96
85	10	5	13.5	0.97	1.59
85	5	10	8	1.63	2.02
85	7.5	7.5	10.5	1.55	2.16
80	10	10	10	1.35	1.76

使用时间达到10 min时,砂型硬化速度及强度无法满足使用要求。

(2) 磷酸催化呋喃树脂时,砂型硬化速度非常慢,不宜直接使用,应与磺酸等固化剂搭配使用,且搭配比例不宜超过50%。

(3) 酰胺引入固化剂中,可以减缓固化剂与呋喃树脂的反应速率,达到延长型砂可使用时间的目的,但加入过多会影响型砂硬化及强度。

(4) 有机酸酐引入固化剂中,可以有效提高固化剂的催化活性,从而提高型砂硬化速度及型砂强度。

参考文献:

- [1] 张宏凯,韩文,崔刚,等.铸造呋喃树脂砂用固化剂的工艺研究[J].铸造,2017(7):743-745.
- [2] 林生军.新型低糠醇高活性呋喃树脂及其固化剂的开发研究[D].武汉:华中科技大学,2011.
- [3] 张习志,余明,夏仁专.铸件裂纹的形成原因及防止方法[J].煤矿机械,2007(11):104-106.

Synthesis Process of a Curing Agent for Low Nitrogen Furan Resin Bonded Sand

HAN Wen, ZHANG Hong-kai
(Ningxia Kocel Chemicals Co., Ltd., Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract:

The influence of sulfonic acid curing agent and phosphoric acid curing agent on the properties of furan resin bonded mold sand for the production of steel castings was studied. Based on the advantages of two curing agents and via introducing amines and organic anhydride, a curing agent for furan resin bonded mold sand with low nitrogen level was developed. The curing agent synthesized by the process has high hardening speed and strength of sand mold, and the working time is adjustable. It is especially suitable for the production of large steel castings.

Key words:

steel castings; furan resin; curing agent; modify