

存放时间对酯固化碱性酚醛树脂自硬砂性能的影响

武弘杰, 王洁英, 张聚辉, 李永刚

(潍柴重机股份有限公司, 山东潍坊 261108)

摘要: 以铸造生产中常用的酯固化碱性酚醛树脂自硬砂(碱酚醛树脂砂)为研究对象, 研究在生产现场存放时间对酯固化碱性酚醛树脂砂室温抗拉强度、发气量等性能的影响。结果表明, 在生产现场存放29天的过程中, 碱酚醛树脂砂试块的室温抗拉强度先上升后下降, 发气量未出现明显的上升, 最低室温抗拉强度为0.72 MPa, 最高发气量为11.1 mL/g, 均满足铸件生产要求。

关键词: 酯固化碱性酚醛树脂自硬砂; 存放时间; 抗拉强度; 发气量

酯固化碱性酚醛树脂自硬砂(碱酚醛树脂砂)在铸造中是常用的造型制芯方法^[1]。碱酚醛树脂砂中不含N、P、S等元素, 与呋喃树脂砂、酚醛尿烷树脂砂等其他有机粘结剂法相比较, 在混砂、型砂硬化和浇注过程中, 刺激性气味小、环境污染轻, 且铸件表面质量和尺寸精度都比较高, 同时在砂型和砂芯浇注后溃散性好。不仅如此, 碱酚醛树脂对原砂的要求也不高, 因此在我国铸造行业中被广泛应用^[2-4]。

在我厂的实际生产中, 大量的碱酚醛树脂砂被应用制作为砂型(芯), 砂型(芯)质量直接关系到铸件的成品率及质量, 但是存放时间及生产车间的温湿度等因素可能会影响到砂型(芯)的工艺性能, 加之在浇注过程中砂型(芯)通常被液态金属所包围, 所处的环境极其恶劣, 因此对碱酚醛树脂砂型(芯)的质量管理、生产管理、存放管理及选用提出了更高的要求^[5]。

抗拉强度表示材料抵抗破坏的能力, 抗拉强度高意味着铸件产生砂眼类缺陷的可能性小; 发气性是树脂砂在受热后析出气体的能力, 发气量大意味着单位时间内发气总量大, 同时铸件产生气孔类缺陷的可能性就大。一般意义上要求制作好的砂型(芯)应该尽快进行浇注, 但是在实际的生产过程中, 砂型(芯)在制备完成后常常需要存放一定时间才能浇注。树脂砂型(芯)质量不仅与原砂的粒度、水分含量等因素有关, 而且砂型(芯)的存放时间及存放环境也可能对其性能产生影响。我厂也在逐步重视由于树脂砂型(芯)在存放期内受到存放时间、存放环境的影响, 而导致铸件发生的缺陷。为此, 本试验以生产中常用的碱酚醛树脂砂为研究对象, 研究碱酚醛树脂砂在生产现场存放时, 存放时间、存放环境对其抗拉强度、发气量的影响, 从而减少或消除因存放问题对铸件质量产生的不良影响, 为合理组织生产、科学管理碱酚醛树脂砂型(芯)提供一定的理论指导和技术支持。

1 试验材料与方法

本试验原砂采用铸造用擦洗砂, 含水量 $\leq 0.1\%$, 含泥量 $\leq 0.3\%$ 。图1是采用的原砂粒度分布图, 主要粒度分布在200~400 μm 。碱酚醛树脂和有机酯固化剂均由昌乐恒昌化工有限公司生产, 碱酚醛树脂型号为NF-201, 有机酯固化剂型号为NF-213, 树脂加入量为2 200~2 500 mL, 固化剂加入量为650~850 mL。

作者简介:

武弘杰(1996-), 男, 硕士, 主要从事铸造工艺管理和质量控制工作。电话: 19526942969, E-mail: whjne@163.com

中图分类号: TG242.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

03-0301-04

收稿日期:

2022-03-07 收到初稿,

2022-06-09 收到修订稿。

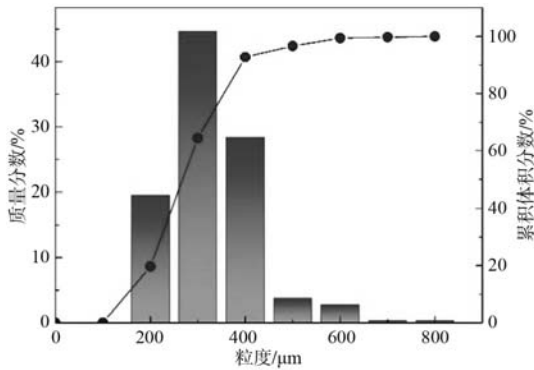


图1 原砂粒度分布图

Fig. 1 Distribution of particle size of the raw sand

图2为本次试验所采用的DS25A型混砂机，混砂功率25 t/h。经过混砂机混砂后，将混好的碱酚醛树脂砂放入型砂标准“8”字试样模具中，图3为型砂标准“8”字试样筒图，将树脂砂舂实，现场放置4 h固化后将试块取出，共制备145块试块，之后将制备好的试块不堆叠放置于现场存放。每日上午10:00-10:30从这145块试块中取5块试样作为一组测试其性能，数据取5块试样测试的平均值。采用SWY液压万能强度试验机测试试块的抗拉强度，采用SFZ型智能控制发气性能试验仪测试试块的发气量，发气性测量仪在指定温度下预热30 min，待温度稳定在780 $^{\circ}\text{C}$ 之后，用天平称量1.00 g试样倒入瓷舟中，用铁钩将瓷舟送入发气性测量仪炉膛中，迅速地合上橡胶塞子，测试试块产生的气



图2 混砂机照片

Fig. 2 Photo of sand mixer

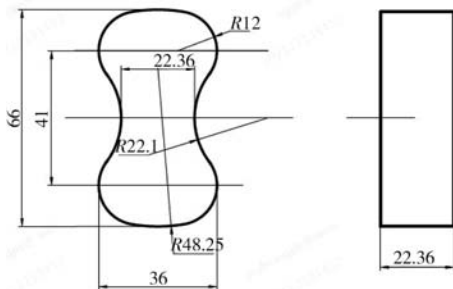


图3 型砂标准“8”字试样筒图

Fig. 3 Diagram of the molding sand standard "8" sample

体体积的变化，采用快速卤素水分测定仪测量试块中的水分含量。

本次试验从9月1日开始，采用GSP-8温湿度记录仪对现场的温度及湿度等数据进行实时的采集记录。图4为车间现场9月1日至9月29日温度变化图，可以看出，现场的温度在22.9~27.9 $^{\circ}\text{C}$ 之间变化，温度较为恒定，平均温度为24.9 $^{\circ}\text{C}$ 。图5为车间现场9月1日至9月29日的湿度变化图，湿度在67%RH~83.4%RH之间变化，平均湿度为73.3%RH，湿度较大。

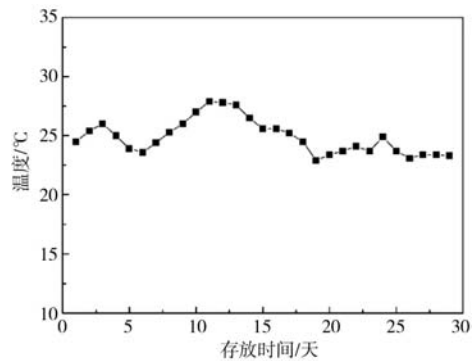


图4 现场温度统计图

Fig. 4 Statistical diagram of on-site temperature

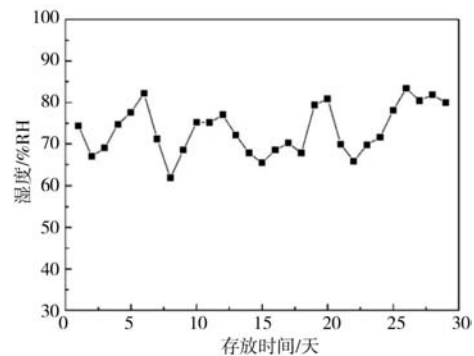


图5 现场湿度统计图

Fig. 5 Statistical diagram of on-site humidity

2 试验结果

2.1 室温抗拉强度

表1为“存放天数-温度-湿度-室温抗拉强度”对应表，可以看出，在29天的存放过程中。温度与湿度变化较为均匀，最高室温抗拉强度为1.44 MPa，最低室温抗拉强度为0.72 MPa，第29天室温抗拉强度为0.82 MPa，均满足铸件生产要求。

图6为树脂砂试块29天存放过程中的抗拉强度变化图，可以看出试块的室温抗拉强度在29天内呈现先上升后缓慢下降的趋势。平均抗拉强度为1.02 MPa，其中最高抗拉强度在第7天出现为1.44 MPa，最低抗拉强度为0.72 MPa。首先，试块在从试样模具中取出后，树脂分子间仍然进行交联反应，随着放置时间的增加，交

表1 存放天数-温度-湿度-室温抗拉强度对应结果
Table 1 Correspondence results of storage days-temperature-humidity-room temperature tensile strength

存放天数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
温度/°C	24.5	25.4	26	25	23.9	23.6	24.4	25.3	26	27
湿度/%RH	74.4	67	69	74.7	77.6	82.2	71.2	61.8	68.5	75.2
抗拉强度/MPa	0.94	1.24	1.24	1.12	1.16	1.26	1.44	1.22	1.18	0.92
存放天数	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
温度/°C	27.9	27.8	27.6	26.5	25.6	25.6	25.2	24.5	22.9	23.4
湿度/%RH	75.1	77	72.1	67.8	65.4	68.5	70.2	67.8	79.4	80.9
抗拉强度/MPa	1.06	1.01	0.92	1.11	1.01	1	0.72	0.78	0.94	1.03
存放天数	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
温度/°C	23.7	24.1	23.7	24.9	23.7	23.1	23.4	23.4	23.3	
湿度/%RH	69.9	65.8	69.8	71.6	78.1	83.4	80.4	81.9	79.9	
抗拉强度/MPa	0.92	0.96	0.92	1.03	1.01	0.84	0.94	0.81	0.82	

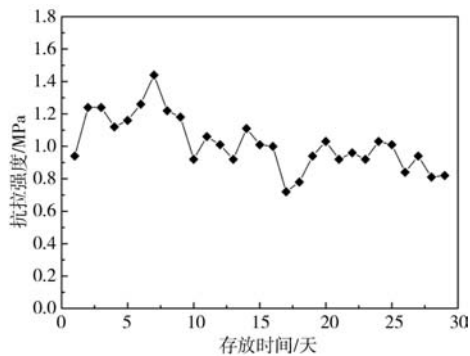


图6 碱酚醛树脂砂试块室温抗拉强度变化图

Fig. 6 Change of tensile strength of alkali phenolic resin sand test block at room temperature

联度逐渐增强，砂芯的抗拉强度增大，在第7天砂芯得到了最高的抗拉强度。在树脂的交联反应完成之后，由于空气中的水分不断进入到砂芯试块中，导致试块的抗拉强度缓慢衰减。

试验说明，碱酚醛树脂砂固化后强度并不会短时间内因含水量的影响而快速衰减。在树脂固化过程中，有机酯的加入促进酚醛树脂很快产生了固化反应所需的活性中间体亚甲基醌化合物的快速产生，而使树脂分子之间可以很快进行交联反应而固化^[6]。碱酚醛树脂反应固化后最终生成了坚硬而不溶、不熔的丙阶酚醛树脂，具有良好的抗湿性能^[7-8]，在含水量较高的情况下也不会轻易分解，因而固化后的碱酚醛树脂砂试块在较长期的存放中保持了初始的强度。

2.2 发气量

图7为树脂砂试块29天存放过程中的发气量变化图，平均发气量为9.33 mL/g，最低发气量为7.98 mL/g，最高发气量为11.1 mL/g，在29天的存放中，发气量围绕平均发气量9.33 mL/g上下波动，并未有明显的

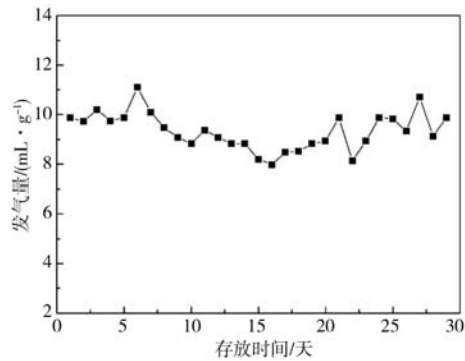


图7 碱酚醛树脂砂试块发气量变化图

Fig. 7 Variation diagram of gas generation volume of alkali phenolic resin sand test block

上升或下降趋势。在铸造中树脂发气量是一个重要的参数，当树脂发气量较高时，极易产生气孔类缺陷。树脂砂发气量主要与树脂的成分和加入量有关，在本试验中发气量主要反应了树脂、固化剂在高温灼烧后释放出气体的含量，根据发气量的变化也可以看出树脂、固化剂反应固化后在试块中稳定存在，并未分解。

2.3 水分含量

图8是试块存放27~29天时不同位置的水分含量，取试块表面0~2 mm处的砂子作为试块的外部，取试块正中央位置的砂子作为试块的芯部，分别测量其水分含量，从图中可以看出，试块外部的的水分含量分别为0.61、0.69、0.72%RH，试块芯部的的水分含量分别为0.86、0.82、0.82%RH，可以发现，试块在经过长时间的存放后，试块芯部的含水量明显高于试块外部的含水量，原因是试块的外部虽然长期与空气环境直接接触，但是与空气环境形成了水分含量变化的动态平衡，而试块芯部经过长时间的水分吸收，含水量趋于饱和，因而试块在存放的后期芯部的含水量明显高于

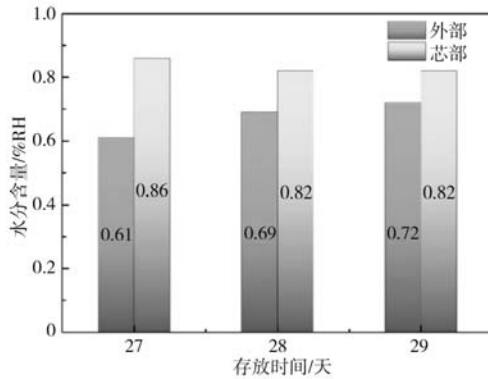


图8 碱酚醛树脂砂试块不同位置水分含量

Fig. 8 Moisture content in different positions of alkali phenolic resin sand test block

外部的含水量。

3 结论

(1) 碱酚醛树脂砂在现场环境29天的存放过程中, 固化后的树脂会稳定存在, 室温抗拉强度先上升后缓慢下降, 平均抗拉强度为1.02 MPa, 最低抗拉强度为0.72 MPa, 满足铸件生产需求。

(2) 碱酚醛树脂砂在现场环境29天的存放过程中, 发气量无明显增加趋势, 平均发气量9.33 mL/g, 最高发气量为11.1 mL/g, 满足铸件生产需求。

(3) 碱酚醛树脂砂试块在存放后期, 芯部的含水量明显高于表面的含水量, 原因是试块表面与空气环境形成了水分含量变化的动态平衡。

参考文献:

- [1] KMITA A, BENKO A, ROCZNIAK A, et al. Pyrolysis of organic ester cured alkaline phenolic resin: Identification of products [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018 (129): 6-12.
- [2] 康文, 孙爱新, 李晓明, 等. 碱性酚醛树脂砂在大型铸钢件上的应用 [J]. 铸造, 2016, 65 (3): 287-289.
- [3] 崔峰. 不同造型粘结剂对铸钢件表面质量的影响 [J]. 金属加工 (热加工), 2014 (9): 28-30.
- [4] 王耀科, 李远才, 王文清. 国内外树脂砂的现状 & 展望 [J]. 铸造, 1999 (8): 46-50.
- [5] 许荣福, 孙清洲, 单保香, 等. 型 (芯) 树脂砂温湿度环境对发气性的影响 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (10): 2227-2230.
- [6] 赵春玲, 黄乃瑜, 樊自田, 等. 有机酯加速碱性酚醛树脂凝胶反应机理的研究 [J]. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2003, 31 (8): 65-67.
- [7] 王金良. 造型用酯硬化酚醛树脂体系研究 [D]. 济南: 山东科技大学, 2010.
- [8] 李远才, 周建新, 殷亚军, 等. 我国铸造用树脂砂工艺的应用现状及展望 [J]. 铸造, 2022, 71 (3): 251-270.

Effect of Storage Time on Properties of Ester-Cured Alkaline Phenolic Resin Self-Setting Sand

WU Hong-jie, WANG Jie-ying, ZHANG Ju-hui, LI Yong-gang
(Weichai Heavy Machinery Co., Ltd., Weifang 261108, Shandong, China)

Abstract:

Taking ester-cured alkaline phenolic resin self-hardening sand (alkali phenolic resin sand) commonly used in foundry production as the research object, the effect of storage time on the room temperature tensile strength and gas evolution of the alkali phenolic resin sand was studied when stored at the production site. The results showed that during the 29-day storage at the production site, the room temperature tensile strength of the alkali phenolic resin sand test block first increased and then decreased, and the gas emission did not increase significantly. The minimum room temperature tensile strength was 0.72 MPa, and the maximum gas generation volume was 11.1 mL/g, both of which met the requirements of the casting production.

Key words:

ester-cured alkaline phenolic resin self-setting sand; storage time; tensile strength; gas generation volume