碱性酚醛树脂砂表面安定性的试验研究

王才加尚，彭　昕，张　宇，殷亚军，计效园，李远才，周建新
（华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室，湖北武汉 430074）

摘要：碱性酚醛树脂砂作为一种环保型树脂砂，在铸钢件生产上得到了广泛应用，但存在表面安定性差的问题，容易导致生产的铸钢件易发生夹砂和粘砂缺陷。为此，首先以碱性酚醛树脂砂为主要研究对象，确定达到实际生产需求的表面安定性为99%，其次筛选碱性酚醛树脂和粉末添加剂，选用了两种粉末添加剂，进行正交试验后得到的最佳工艺方案为：树脂加入量1.2%，原砂采用大林砂40/70号，氧化镁0.1%，可溶性淀粉0.1%。结果表明，相较于优化前，优化后的方案1 h强度提高至0.55 MPa，24 h强度提高至0.93 MPa，表面安定性提高至99.12%，最后进行浇注验证，与优化前相比，优化后的造型方案生产的铸钢件表面质量较好，无夹砂和粘砂缺陷。

关键词：碱性酚醛树脂砂；表面安定性；粉末改性剂；常温强度

碱性酚醛树脂砂最早是针对呋喃树脂砂生产薄壁件时易出现热裂纹缺陷而推出的一种铸钢用自硬树脂砂[1]，作为三大自硬树脂砂之一，与另外两种自硬树脂砂，即呋喃树脂砂和酚脲烷树脂砂相比，其优点是[2]：一是不含S、P、N，避免产生渗硫和渗磷等现象；二是释放有害气体最少；三是高温下的热塑性和“二次硬化”缓解了砂型（芯）受热产生的应力，减少或避免了包括热裂纹在内的多种铸造缺陷的产生；四是对原砂的适应性高；五是适用于多种合金材质的浇注。

当前，自硬碱性酚醛树脂砂符合我国铸造工业未来向绿色化发展的趋势要求[3]，目前在铸钢件上得到了应用，可替换原来的呋喃树脂砂工艺[4]。但在实际生产中存在因型芯砂表面安定性差而使生产的铸件表面质量差的问题，具体表现在铸件表面粗糙度高，夹砂，粘砂缺陷多，制约了碱性酚醛树脂砂进一步推广应用。

国内众多研究表明，通过加入粉末添加剂可以在一定程度上提高碱性酚醛树脂砂试样的强度，有望以此提高酚醛树脂砂的表面安定性[5-7]。

为此本文以碱性酚醛树脂砂为主要研究对象，首先明确实际生产对自硬树脂砂表面安定性的要求，其次筛选碱性酚醛树脂种类和粉末添加剂，最后开发最优工艺，期望提高其表面安定性，提高铸钢件的质量。

1　试验方法与材料

1.1　试验材料及仪器设备

试验用原材料主要包括铸造用原砂、粘结材料和粉末改性剂。

本试验采用的原砂为硅砂（表1），产地为内蒙古通辽，采用了40/70、50/100和70/140三种铸造厂常用目数进行研究。

表1　原砂理化指标
Table 1 Physicochemical indexes of raw sand

SiO_2/ %	Al_2O_3/%	其他/%	角形因数/%	含水量/%	耐火度/℃
≥92	<4.50	<0.30	<1.25	<0.3	>1400

作者简介：
王才加尚（1999–），男，藏族，硕士，从事铸造造型材料及绿色化研究。E-mail：wang_cjs@163.com
通讯作者：
殷亚军，男，副教授。E-mail：yinyajun436@hust.edu.cn

中图分类号：X705
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2024）11-1561-08

基金项目：
国家重点研发计划项目（2022YFB3706800）。
收稿日期：
2024–05–13 收到初稿，
2024–07–24 收到修订稿。

本试验中在市场上采购国内知名造型材料厂商生产的一种呋喃树脂黏结剂、一种酚脲烷树脂黏结剂，同时为了筛选出性能最佳碱性酚醛树脂，从国内外选取铸造厂常用的碱性酚醛树脂黏结剂3种（分别用H、S、X编号），三种碱酚醛来自国内，具体理化指标如表2-表5所示。本文研究中碱酚醛树脂砂中固化剂加入量占树脂加入量的25%；呋喃树脂砂中固化剂加入量占树脂加入量的40%；酚脲烷树脂砂中组分Ⅰ、组分Ⅱ如表5所示。

表2 三种碱性酚醛树脂理化指标
Table 2 Physicochemical indexes of three alkaline phenolic resins

编号	密度（25 ℃）/(g·cm^{-3})	黏度（25 ℃）/(mPa·s)	游离甲醛/%	pH值
H	1.20~1.30	≤90	≤0.3	≥12
S	1.20~1.30	≤150	≤0.1	≥12
X	1.20~1.30	≤150	—	—

表3 三种碱性酚醛树脂配套固化剂理化指标
Table 3 Physicochemical indexes of three alkaline phenolic resin curing agents

编号	密度（25 ℃）/(g·cm^{-3})	黏度（25 ℃）/(mPa·s)	酯含量/%	游离酸含量（以乙酸计）/%
H	1.10~1.20	≤50	≥91	≤0.2
S	1.00~1.25	≤25	≥98	—
X	1.05~1.20	≤25	≥98	≤0.2

表4 呋喃树脂及固化剂理化指标
Table 4 Physicochemical indexes of furan resin and curing agent

项目	密度（20 ℃）/(g·cm^{-3})	黏度（20 ℃）/(mPa·s)	游离甲醛/%	含氮量/%	总酸度/%
树脂	1.15~1.18	≤50	≤0.3	≤4.0	–
固化剂	1.10~1.20	≤10	–	–	18~21

表5 酚脲烷树脂双组分理化指标
Table 5 Physicochemical indexes of two-component phenolic urea-alkane resin

组分	密度（20 ℃）/(g·cm^{-3})	黏度（20 ℃）/(mPa·s)	闪点/℃
组分Ⅰ	0.90~1.00	≤350	≥40
组分Ⅱ	1.04~1.14	≤50	≥40

根据相关研究，本研究选用数种粉末改性剂，其信息见表6。

仪器：对开式圆柱形及“8”字形木模、SHY型树脂砂混砂机、振动式筛砂机、伺服式拉压力试验机、箱式电炉和玻璃皿（恒湿）等。

1.2 试验方法与流程

本试验所有强度测试均采用标准“8”字抗拉试样，表面安定性测试选用Φ50 mm × 50 mm标准圆柱形试样。

型（芯）砂试样制备流程如图1所示。

表6 试验用粉末改性剂信息
Table 6 Experimental powder modifier information w_B/%

项目	微硅粉	氢氧化钾	氧化镁	铝酸盐水泥	灰煤粉	氧化铝	氧化锌	氧化锆	可溶性淀粉
化学式	SiO_2	KOH	MgO	—	—	Al_2O_3	ZnO	ZrO_2	$(C_6H_{10}O_5)_n$
纯度	≥95	≥95	≥98	—	—	≥99.0	≥99.7	≥99.7	≥95

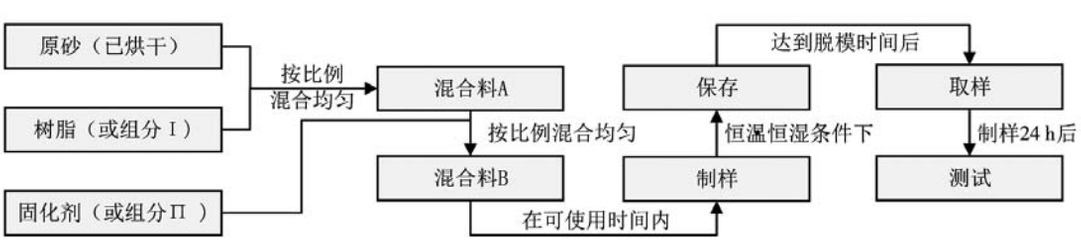


图1 型（芯）砂试样制备流程
Fig. 1 Mold （ core ）sand sample preparation process

本试验主要测试以下几个性能指标：1 h强度和24 h强度为制样后在恒温恒湿条件下存放一定时间后测得的抗拉强度；表面安定性采用T/CMES 01013—2023《铸造用自硬砂 砂型（芯）表面安定性检测方法》进

行，即制作Φ50 mm × 50 mm圆柱形试样，放入振动式筛砂机12目筛网上振动2 min后试样测试前后的质量百分比作为表面安定性指标；发气性为将1 g已固化的试样放入发起测试仪的850 ℃炉膛内灼烧10 min测得。为减少试验误差，每项数据测试多个试样后去掉最高值和最低值，取平均值。

2 结果与分析

2.1 单因素试验研究

本研究以50/100大林硅砂为原砂，环境温度为22~28 ℃，室内湿度为45%~55%RH。

2.1.1 粘结剂种类对表面安定性的影响

三种自硬树脂砂相同树脂加入量下表面安定性结果如表7所示，在树脂加入量为1.0%~1.4%之间时，碱性酚醛树脂砂表面安定性随着树脂加入量有一定提高，但远低于其他两种树脂砂，呋喃树脂砂和酚脲烷树脂砂表面安定性均处于99%以上，且生产实践证明，

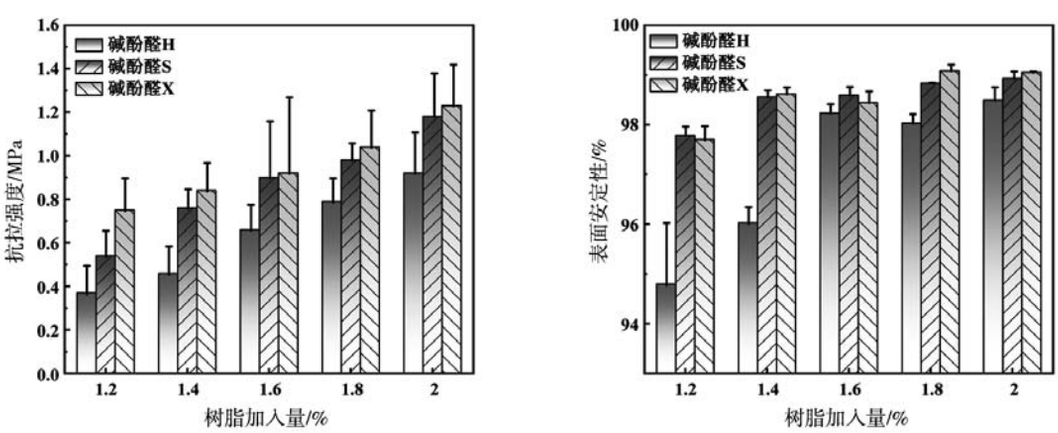
表7 树脂砂表面安定性对比

Table 7 Comparison of surface stability of three kinds of self-hardening resin sand %

树脂砂种类	树脂加入量/%		
	1.0	1.2	1.4
碱性酚醛树脂砂	89.62	95.85	96.03
呋喃树脂砂	99.40	99.43	99.66
酚脲烷树脂砂	99.13	99.24	99.37

在此加入量下，呋喃树脂砂和酚脲烷树脂砂生产铸件夹砂和粘砂缺陷极少，甚至没有，为此后续将碱性酚醛树脂砂表面安定性优化到99%以上即符合生产要求。

将三种碱性酚醛树脂砂性能作对比，结果见图2，可以看出，随着树脂加入量的提高，三种碱性酚醛树脂砂24 h常温抗拉强度及表安性持续上升，且在同加入量下，碱酚醛X>碱酚醛S>碱酚醛H。碱酚醛X和碱酚醛S表安性在树脂加入量为1.4%时提升最明显，且表安性提升至98%。而碱酚醛H在树脂加入量在1.6%以上时才达到98%，且之后提升不再明显。



（a）抗拉强度 （b）表面安定性

图2 三种碱性酚醛树脂加入量对型芯砂性能的影响

Fig. 2 The effect of three kinds of alkaline phenolic resin addition on the properties of core sand

从发气性结果来看的话，碱酚醛S的最大发气量和最大速率均最高，碱酚醛X发气量高于碱酚醛H，但和碱酚醛S差距不是太明显（图3）。

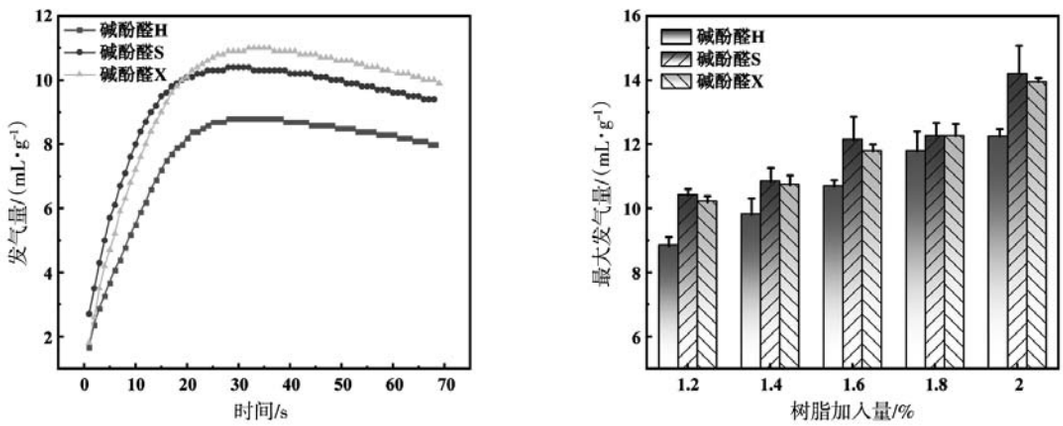
从对比结果来看，碱酚醛H的最大优势是发气性良好，但包括强度和表面安定性在内的常温强度比较差，若要保持常温性能足够，需要至少保持在1.6%以上。

综合性能碱酚醛X表现最好，常温性能最好，发气量相比碱酚醛S要低，在树脂加入量为1.4%时，常温性能超过碱酚醛H在树脂加入量为1.6%时的性能，发气量和S在树脂加入量为1.2%时差不多

2.1.2 粉末添加剂对表面安定性的影响

借鉴国内外文献，本研究选用了9种粉末添加剂加入到型砂混合物中，研究各种粉末添加物对抗拉强度及表面安定性的影响。试验条件是：50/100号大林砂；碱酚醛树脂X，固化剂加入量占树脂质量分数的25%；环境温度为18~25 ℃和湿度为50%~60%RH；粉末添加剂加入量占砂重的0.15%和0.25%，加入空白组作对比，抗拉强度结果见表8，表面安定性结果见表9。

添加粉末添加剂的主要目的主要为提高树脂砂型（芯）的表面安定性，同时不影响强度及发气量等性能。从表9可看出，碱性酚醛树脂与固化剂有机酯及原



（a）发气性曲线　　（b）最大发气量

图3　三种树脂砂发气性测试

Fig. 3 Three kinds of resin sand gas test

表8　粉末添加剂对碱性酚醛树脂砂抗拉强度的影响

Table 8 Effect of powder additives on the tensile strength of alkaline phenolic resin sand　　MPa

加入量/%	氧化镁	氧化铝	微硅粉	氧化锆	淀粉	灰煤粉	铝酸盐水泥	氧化锌
0					0.59			
0.15	0.93	0.72	0.6	0.51	0.72	0.65	0.69	0.78
0.25	0.88	0.64	0.67	0.55	0.77	0.58	0.49	0.77

表9　粉末添加剂对碱性酚醛树脂砂表面安定性影响

Table 9 Effect of powder additives on surface stability of alkaline phenolic resin sand　　%

加入量/%	氧化镁	氧化铝	微硅粉	氧化锆	淀粉	灰煤粉	铝酸盐水泥	氧化锌
0					97.93			
0.15	98.67	98.58	98.6	98.66	98.89	98.49	97.86	98.42
0.25	98.78	98.5	98.26	98.89	96.8	98.59	97.31	98.33

砂混合后，有机酯分散于树脂膜上并持续吸水，分解出酸性较弱的有机酸。而KOH提供碱性环境，使得碱性酚醛树脂以化学方式凝胶，加速反应进行，使得碱酚醛树脂固化过快，可使用时间大幅度缩减，以至于难以充型。故未测其性能。而氧化镁与淀粉对碱性酚醛树脂砂的强度及表面安定性提升最为明显，这是因为粉末添加剂具有较高的表面活性，可以提高型砂的流动性，为黏结桥的建立提供更多的附着点[8]。

下面将以氧化镁与淀粉作为添加剂，进行正交试验，以优化其添加工艺

2.2　正交试验结果分析

2.2.1　正交试验因素水平设计

为获得最佳工艺方案，试验采用四因素三水平的正交试验，研究黏结剂加入量（A）、大林砂粒度（B）、氧化镁加入量（C）、淀粉加入量（D）对型砂1 h强度、24 h强度、表面安定性、发气性的影响，正交试验表如表10，黏结剂及粉末添加剂加入量均为占砂重的质量分数。

2.2.2　正交试验结果分析

试验环境温度：15~21 ℃，室内湿度：40~50%RH。各组试验的强度性能测试结果如表11。

通过的试验结果进行数据处理，计算出黏结剂、微硅粉、氧化铝和石英粉四个因素在三个水平上的指标平均值k_1、k_2、k_3和极差R_A、R_B、R_C、R_D，其极差分析结果如图4。

2.2.3　正交试验结果验证

根据极差结果分析可知，对各性能而言可各得到一种优化方案，型砂1 h强度优化方案为$A_3B_1C_2D_1$，型砂试样24 h强度优化方案为$A_2B_2C_3D_1$，型砂表面安定性

表10 正交试验表
Table 10 Orthogonal experiment table

编号	因素			
	黏结剂加入量（A）/ %	大林砂粒度（B）/ 号	氧化镁加入量（C）/ %	淀粉加入量（D）/ %
1	A_1（1.2）	B_1（40/70 ）	C_1（0.1）	D_1（0.1）
2	A_1	B_2（50/100）	C_2（0.2）	D_2（0.2）
3	A_1	B_3（70/140）	C_3（0.3）	D_3（0.3）
4	A_2（1.4）	B_1	C_2	D_3
5	A_2	B_2	C_3	D_1
6	A_2	B_3	C_1	D_2
7	A_3（1.6）	B_1	C_3	D_2
8	A_3	B_2	C_1	D_3
9	A_3	B_3	C_2	D_1

表11 正交试验结果
Table 11 Results of orthogonal test

试验编号	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	表面安定性/%	发气量/（mL·g^{-1}）
1	0.42	0.83	98.49	10.03
2	0.24	0.72	97.80	10.53
3	0.17	0.44	96.90	12.20
4	0.43	1.01	98.85	12.17
5	0.39	1.22	98.52	11.60
6	0.25	0.86	98.08	12.53
7	0.5	1.09	99.09	12.90
8	0.4	0.93	99.07	12.87
9	0.41	1.11	98.74	12.23

优化方案为$A_3B_1C_1D_1$，发气性优化方案为$A_1B_2C_2D_1$。对以上方案的参数进行验证试验，测试1 h强度、24 h强度和表面安定性。

结果如表12所示，除优化方案$A_2B_2C_3D_1$的表面安定性之外，各方案的各项性能都能满足使用要求，对于表面安定性而言，优化组$A_3B_1C_2D_1$及优化组$A_3B_1C_1D_1$的表面安定性能接近甚至超过99%，提升效果较为明显。

综上选取优化方案$A_3B_1C_1D_1$作为最佳优化方案。

表12 正交试验结果验证
Table 12 Validation of orthogonal test results

优化方案	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	表面安定性/%	发气量/（ml/g）
$A_3B_1C_2D_1$	0.57	1.32	98.92	12.40
$A_2B_2C3D_1$	0.41	1.37	98.44	11.77
$A_3B_1C_1D_1$	0.52	1.22	99.23	12.33

但其发气量较高，达到了12.33 mL/g，降低树脂加入量为1.4%，各项性能如表13所示。

但$A_3B_1C_1D_1$方案存在发气量比较高的缺点，由极差分析可知，树脂加入量对在以上性能最佳的$A_3B_1C_1D_1$方案基础上，不改变其他参数，即使用40/70大林砂，氧化镁及淀粉加入量为0.1%、0.1%，将树脂加入量降低为1.4%，此时砂型（芯）性能见表13，降低树脂加入量，虽然导致常温强度有所降低，但是表面安定性下降并不明显，且发气量得到了一定程度的降低。

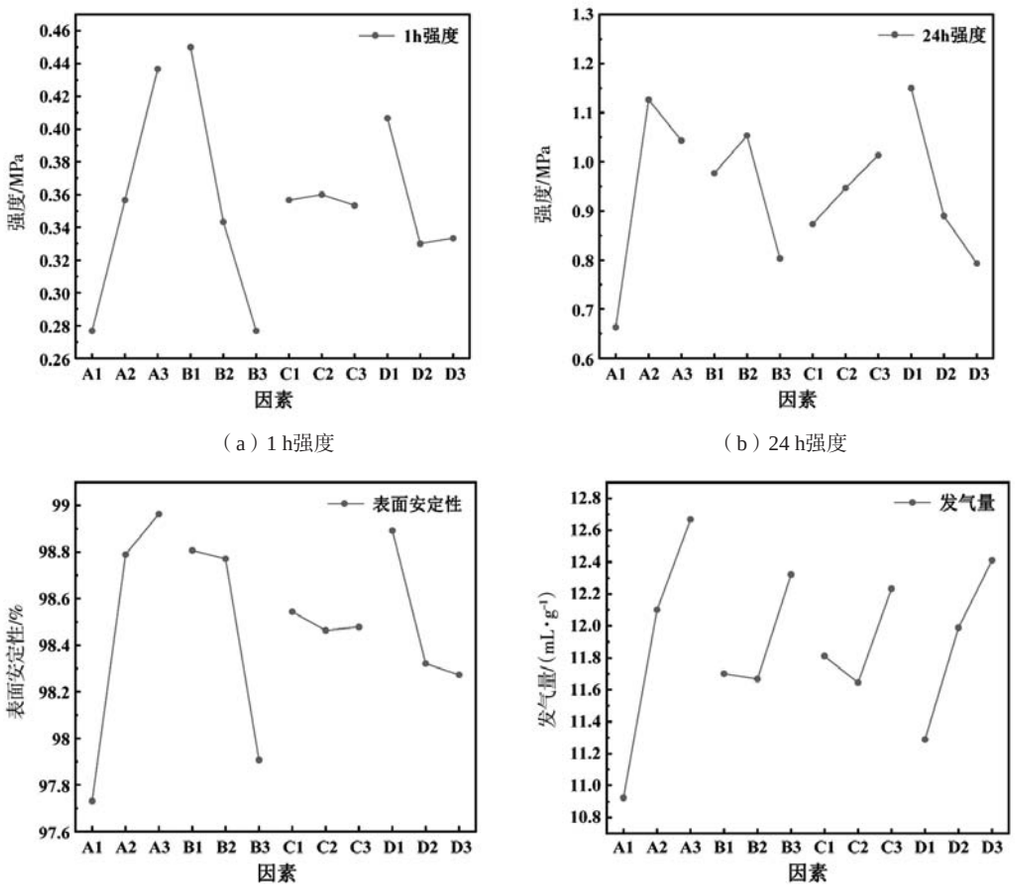
表13 优化方案降低树脂加入量结果
Table 13 Optimization scheme to reduce the amount of resin addition results

1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	表面安定性/%	发气量/（mL·g^{-1}）
0.55	0.93	99.12	10.8

2.2.4 优化方案SEM分析

对未使用粉末添加剂（未优化）和使用粉末添加剂优化后的试样的黏结桥和断口取样，采用SEM观察试样微观形貌，以研究优化方案对试样性能的影响机理。

优化前后试样黏结桥和断口微观形貌如图5所示，未优化的试样砂粒表面较光滑，优化后的试样表面变得粗糙。未优化的试样保留完整的断口，断裂方式为内聚断裂，此时黏结桥的内聚强度小于附着强度，而优化后的试样断口面积更大，且没有完整的断口，黏结桥部分区域直接从与砂粒接触的表面断裂，断裂方式为混合断裂，从图中可以看出，添加粉末添加剂后断口存在一些颗粒，这是由于粉末添加剂的粒径远小于砂粒，有助于黏结剂的黏附，为黏结桥的建立提供了附着点，试样内聚强度得到提升，整体强度变高。

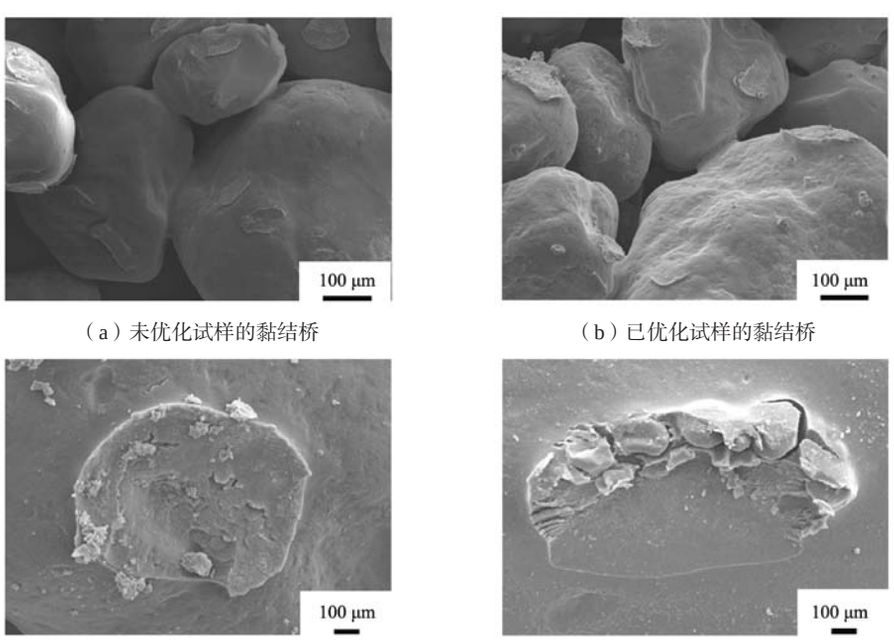


（a）1 h强度　（b）24 h强度

（c）表面安定性　（d）发气量

图4　极差分析

Fig. 4 Extremum difference analysis



（a）未优化试样的黏结桥　（b）已优化试样的黏结桥

（c）未优化试样的断口　（d）已优化试样的断口

图5　型砂测试后试样断口

Fig. 5 The fracture of the sample after molding sand test

可溶性淀粉属于高聚物，在稀碱溶液中会溶解并形成膨胀粒的连续相，将其加入碱性酚醛树脂砂中，随着固化反应的放热，可以吸收黏结剂体系固化生成的水分，在冷凝后形成坚柔的凝胶，一方面有利于固化反应的正向进行，一方面可以防止型砂发生返卤吸潮现象，提高碱性酚醛树脂砂的韧性[9]。氧化镁属于碱土金属氧化物，可提高碱性酚醛树脂砂的流动性，同时它与水发生剧烈作用，生成氢氧化镁并有一定的水合热放出。氢氧化镁极易与空气中的二氧化碳发生反应生成碳酸镁。氧化镁也常用作酚醛树脂制备的催化剂，碱性酚醛树脂和固化剂均属于液相，氧化镁为固相，反应物被吸附在固液相界面上，为黏结桥的形成提供能量附着点，并降低反应活化能，提高反应速率[10]。

2.3 浇注试验验证

经过多次模拟，图6为最终设计造型用模具，该模具底部为斜面可增加金属液流速，三个90°拐角可增加金属液对型壁的冲击力，而侧面和底部的凹槽和凸台为砂型力学性能薄弱处，有利于检验砂型抵抗外界摩擦、碰撞以及金属液冲击的能力。

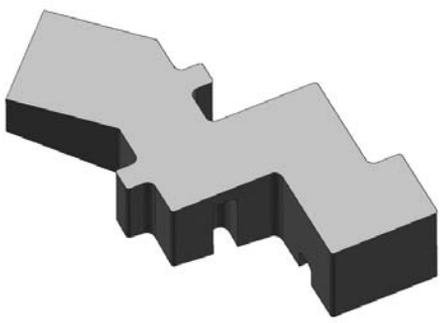
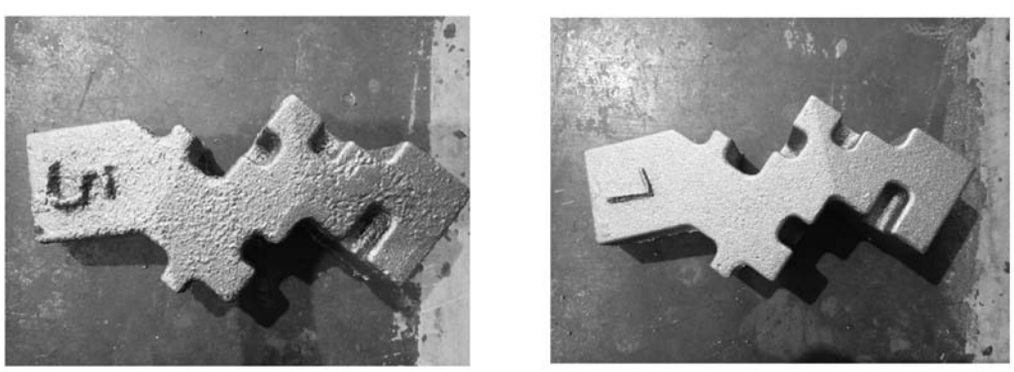


图6 所设计的浇注试件用三维模型

Fig. 6 The designed model for pouring specimen

在生产现场浇注铸钢件，浇注方式为顶注时，浇注材质为GZ26CrMo4，浇注温度为1 590 ℃。

优化前后实际对比情况如图7所示，可以明显看出，采用优化工艺生产的试件表面质量显著好于优化前，由此可以得出优化后的工艺方案可以显著提高铸件的表面质量。



（a）优化前　　（b）优化后

图7 优化前后试件抛丸后表面情况对比

Fig. 7 Comparison of surface conditions of specimens before and after optimization

3 结束语

（1）呋喃树脂砂和酚脲烷树脂砂在树脂加入量为1.0%~1.2%时表面安定性高于99%，而碱性酚醛树脂砂提高树脂加入量至2.4%，表面安定性也无法达到99%。

（2）部分粉末添加剂可提高碱性酚醛树脂砂的表面安定性，其中提升效果最为明显的为氧化镁和可溶性淀粉。优化后的复合粉末添加剂配方为树脂加入量1.4%，原砂使用40/70号大林砂，氧化镁和可溶性淀粉加入量均为0.1%，试样的1h强度0.55 MPa、24 h强度0.93 MPa、表面安定性99.12%、发气量10.8 mL/g，各项性能符合生产需求。

（3）浇注试验结果表明，优化后的工艺能显著提高碱性酚醛树脂砂工艺生产铸件的表面质量，表面粗糙度更低，夹砂和粘砂缺陷更少。

参考文献：

[1] 李远才. 铸造手册：造型材料 [M]. 4版. 北京：机械工业出版社，2020.

[2] 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.

[3] 柳建国，赵刚，王东生，等. “十四五”规划期间我国铸造行业发展浅析 [J]. 铸造，2023，72（8）：947–955.

[4] 赵青松，李子方，黄力生，等. 国内大型铸钢件造型工艺现状 [J]. 铸造，2022，71（5）：551–555.

[5] 刘伟华. 新型CO_2硬化酚醛树脂粘结剂制备技术及硬化机理的研究 [D]. 沈阳：沈阳工业大学，2009.

[6] 刘洪俊. 铸造用气硬环保型水溶性高分子粘结剂及其硬化机理的研究 [D]. 沈阳：沈阳工业大学，2012.

[7] 刘晓宏. 双组分CO_2硬化碱性酚醛树脂粘结剂的研究 [D]. 沈阳：沈阳工业大学，2020.

[8] LUCAS S，TOGNONVI M T，GELET J L，et al. Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process [J]. Journal of Non-Crystalline Solids，2011，357（4）：1310–1318.

[9] 张海琳. 氧化镁在铸造粘结剂中的应用 [J]. 铸造技术，2012，33（9）：1110–1111.

[10] 王文华. 酚醛树脂催化剂—氧化镁及其投料方式 [J]. 玻璃钢，1979（4）：1–2.

Study on Surface Stability of Alkaline Phenolic Resin Sand

WANG Cai-jia-shang, PENG Xing, ZHANG YU, YIN Ya-jun, JI Xiao-yuan, LI Yuan-cai, ZHOU Jian-xin

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

Alkaline phenolic resin sand, as an environmentally friendly resin sand, has been widely used in the production of steel castings. However, there is a problem of poor surface stability, which leads to sand inclusion and sand sticking defects in steel castings. In this paper, the surface stability standard detection method of self-hardening sand is used, and the alkaline phenolic resin sand is taken as the main research object. Firstly, the surface stability requirement that meets the actual production demand is 99%. Secondly, the alkaline phenolic resin and powder additives are screened, and two kinds of powder additives are selected. The optimum process scheme obtained after orthogonal optimization experiment is as follows: resin addition amount is 1.2%, raw sand is Dalin sand 40/70, magnesium oxide 0.1%, soluble starch 0.1%. The results show that the optimized scheme 1 h strength is increased to 0.55 MPa compared with that before optimization. The 24 h strength is increased to 0.93 MPa, and the surface stability is increased to 99.12%. The surface quality of the cast steel is better, and the sand inclusion and burning-on defects are less.

Key words:

alkaline phenolic resin sand; surface stability; powder modifier; room temperature strength

（编辑：刘冬梅，ldm@foundryworld.com）