

综述 Survey ·

铸造用粘结剂的分类及发展方向

襄 樊 大 学(湖北省襄樊市 441003) 董选普
华中理工大学 黄乃瑜

摘 要 对现行铸造行业中使用的造型、制芯粘结剂作了概述,并进行了科学分类。对它们的工艺性能、使用情况作了较全面的归纳,指出了铸造用粘结剂的发展方向。
关键词: 铸造 粘结剂 发展

Development of Foundry Bonding

Dong Xuanpu
(Xiangfan University)
Huang Naiyu

(Huazhong University of Science and Technology)

Abstract In this paper, the bonding of moulding and coring in foundry were described and were classified scientifically. The usags and technological properties of the bonders were introduced systematically. The authors pointed out the way of developing the foundry bonding.
Key words: Foundry Bonding Development

在铸造生产中,造型材料占有十分重要的地位。近几十年来,随着科学技术的发展,铸造粘结材料已经由原始的粘土发展到了其它无机、有机或无机与有机相结合的系列粘结剂。40年代末出现了CO₂-钠水玻璃法,60年代又发明了有机或无机基团相结合的有机粘结剂冷硬砂,80年代,有机冷硬砂进入成熟期,使传统的粘土砂和有机热芯盒工艺受到了有力的挑战。从砂芯(砂型)强度、环境污染和费用等多个角度衡量,新型的无机、有机冷硬砂都有明显的优越性。有人对各种造型、制芯方法的材料费用作了比较,如表1所示。

表1 各种造型制芯方法的材料费用指数^[1]

Tab. 1 The material expense of mouldings and corings

造型、制芯方法	费用指数
水玻璃 CO ₂ 法造型	100
水玻璃 CO ₂ 法制芯	117
水玻璃有机酯	117
酚醛树脂	140
呋喃树脂	186
油砂	148~176
热芯盒法	162~208
冷芯盒法	174~227
壳型法	479

注:表中系指纯材料费、制芯过程中的费用,不含浇注、清理、环保费

有机、无机及粘土粘结剂在各种制芯、造型方法的应用比例也随着时代的推进而改变。70年代末,国外有人作了一次调查^[1],在造型方面采用粘土类材料的约占63%;采用其它无机粘结剂材料的占13%;采用有机粘结剂材料的占24%;在制芯方法方面,首先综合了应用无机粘结剂的各种制芯方法,其总和占总重量的21.6%;冷硬合成树脂法占26.3%;而热硬法占51.6%。进入80年代以来,树脂自硬砂工艺在欧美、日本等发达国家发展很快,它已广泛应用于这些国家的机床、重型与矿山机械、造船及通用机械行业的大、中型铸件生产中。英国70%以上的铸铁件和20%以上的铸钢件是采用呋喃树脂自硬砂工艺生产的,最大件重达100t,在美国,化学粘结砂占全部型砂的20%以上,其中,40%左右为树脂自硬砂(不包括壳型壳芯、热芯盒、冷芯盒);在日本大型铸件生产中,50%以上是采用树脂自硬砂,树脂自硬砂工艺已占其铸造生产的第二位,仅次于湿型砂工艺;在欧洲树脂自硬砂最大应用者为德国,据原西德铸造工程协会(VDG)调查,在其会员厂中,1986年采用树脂自硬砂造型的比例已由1975年的19.4%提高到30.2%^[2]。

我国于70年代开始研究和应用树脂自硬砂,在

“六五”、“七五”期间,通过技术改造,已有十几家机床厂先后建起了树脂自硬砂生产线,所生产的铸件质量明显提高,使其机床铸件或机床产品打入了国际市场。同时,对酯硬化酚醛树脂砂也开展了研究工作。如,沈阳铸造研究所于 80 年代后期,成功地开发了新型酚醛树脂粘结剂^[6]。90 年代,我国在温芯盒、低毒无公害气硬冷芯盒法、近无余量铸造方面进行了技术攻关,也取得了令人满意的效果。但应看到,我国目前 80 %以上的单件小批量铸件生产厂,大多数还是采用粘土砂工艺,树脂自硬砂工艺还有待于加速

研究和推广应用。
为了方便广大铸造工作者正确选择和使用铸造粘结剂,曾有许多人对铸造粘结剂进行过分类,以前苏联里雅斯的分类较为科学和实用^[8]。但是几十年过去了,造型材料领域已发生了很大变化,出现了许多新型粘结剂。随着生产的进步,铸件质量的要求越来越高,原先的分类就显得不够了。我们借鉴里雅斯分类的方法,按粘结剂的性质、固化方式、机理等对现今型砂粘结剂进行了分类,目的在于使人们能够直接方便地对粘结剂的类型有个清晰的认识。见表 2。

表 2 铸造粘结剂的分类 Tab. 2 The classification of foundry bonders

硬化性质			有机含氮粘结剂		有机无氮粘结剂		无机粘结剂		
			亲水	憎水	亲水	憎水	亲水	憎水	
化学 粘结	冷硬	反应不可逆	聚异氰酸脂 脲醛树脂	胺基甲酸酯树脂 呋喃树脂	甲阶酚醛树脂 苯酚树脂	酚醛树脂 呋喃树脂	水玻璃酯 法磷酸盐	陶瓷粘 结剂	
		中间反应					水玻璃 CO ₂		
		反应可逆					水玻璃 VRH 法		
	热硬	反应不可逆			呋喃树脂-1	淀粉类 聚乙烯醇	呋喃树脂 11 酚醛树脂 植物油 合脂	石灰石热芯 盒粘结剂	
		中间反应						石膏	
		反应可逆						烘干水玻璃	
机械 粘 结		粘土湿型、粘土干型							
物理 粘 结		真空造型、磁型造型							

1 粘结剂的分类

无论是有机还是无机粘结剂都有亲水和憎水之分。所谓憎水材料既不溶于水也不被水湿润,反之称为亲水材料。

粘结剂的固化、强度的形成机理,随粘结剂的性质而异。一部分粘结剂在型砂的固化过程中发生化学变化,形成一层固化薄膜,建立了强度,把砂粒彼此连接起来,它们不可能返回到初始态时,称之为不可逆固化;当部分返回到初始态时,称之为中间固化;当可以完全返回到初始态时,称之为可逆固化。这三种方式在冷、热硬砂中都存在。

1.1 含氮类有机粘结剂

中、高氮类有机粘结剂一般来说不适用于铸钢,其原因是这类粘结剂在钢铸件中易产生氮气孔。但其工艺性能好、强度高、价格低,多用于有色合金铸件及铸铁件。最典型的的就是亲水的脲醛树脂。但亲水的树脂砂在存放的过程中易吸收空气中的水分,使强度下降。

以糠醇为基的呋喃树脂,当糠醇含量达 50 %以

上时适用于作酸自硬树脂,50 %以下则适用于作热硬树脂。它们硬化后形成不被水溶解的植物油膜类的薄膜,具有不可逆固化特性。含氮树脂中脲醛含量越高,其价格越便宜,含氮量也随之升高,常温自硬强度高。但易产生气孔,高温强度下降。

1.2 无氮类有机粘结剂

近年来发展的无氮树脂种类较多,如酚醛-糠醇树脂、酚醛树脂、亲水的苯酚树脂等。它们突出的优点就是无氮、发气量小,能有效地减少气孔缺陷,适用于铸钢生产。但它们又各有不足。如酚醛树脂:有游离苯酚、存放期短、粘度高,落砂性差,工艺性也不如呋喃树脂。

改性的苯酚树脂或新型酚醛树脂能够克服以上缺点,在生产中应用得较好。如 FB-160 型甲吡酚醛树脂等。我国常用的无氮树脂有 F700 系列;ZGS-2、ZGS-3 树脂;FSH-1 树脂。

在热硬法工艺中,无氮有机粘结剂更多。除了一些低糠醇含量的无氮呋喃树脂、酚醛树脂外,植性油、合脂及各种干性油、淀粉类等都包括在这个范

围内。这些粘结剂在树脂粘结剂发明前,一直广泛地作为芯砂粘结剂应用于铸造生产,由于树脂砂的强度高、工艺性好、生产率高,可以人工合成制得,所以植物油、合脂类粘结剂正处于被淘汰的地位。

1.3 亲水无机粘结剂

一般使用的无机粘结剂都是亲水的,如水玻璃、粘土、磷酸盐等。粘土是最古老的铸造粘结剂。水玻璃在我国铸钢车间应用十分广泛,水玻璃砂最早是用加热,或吹 CO₂ 来硬化,采用这些硬化方式往往使型砂中水玻璃加入量较高,与粘土砂和其它有机粘结剂相比,型砂的溃散性差,长期以来未能得到合理解决。到了 70 年代在树脂自硬砂工艺的冲击下,它的发展十分缓慢。直到 80 年代初,酯硬化水玻璃砂和 CO₂-VRH 法的问世,又重新引起了铸造行业的重视,这是由于水玻璃具有无毒、无害和价廉等优点的缘故。

目前,提高水玻璃的粘结能力,降低它的加入量、改善型芯砂溃散性的主要途径有:加入改性剂、酯硬化、真空置换法等。但是,与树脂砂相比,水玻璃砂有待逐步加以改进。

新型磷酸盐粘结剂国内尚处于实验室阶段,其溃散性优于水玻璃砂,但成本比水玻璃砂高,离生产实用化还有一段距离。

1.4 憎水无机粘结剂

陶瓷粘结剂是最近才兴起的一种无机憎水材料,

许多单位正在进行研究。

国外已研制出一种陶瓷粘结剂,由两种液态水溶性粘结剂生成,当它们混在一起时发生反应形成一种不溶于水的非晶质溶胶。据认为它具有强度形成迅速、优良的热强度、铸件尺寸光洁度良好、抗毛刺、抗冲砂及抗结疤能力、可显著地减少热裂、落砂性好等优点。适用于黑色金属及有色金属铸件。

2 各种粘结剂工艺性能比较

到目前为止,铸造中可供选择的造型制芯粘结剂很多,人们在选择时不仅要考虑到它们的粘结能力、工艺性能及铸件质量,而且也要考虑到其成本构成、有无污染及回用性能的好坏等因素,为利于合理地、因地制宜地组织生产,把大部分种类的粘结剂的工艺性能等项因素列成表 3。

3 造型(制芯)用催化剂

无论热硬还是冷硬的型砂,其硬化大部分需要催化剂以加快其固化速度。无机粘结剂砂使用的催化剂往往发生化学作用,产生新的物质。如 CO₂-水玻璃砂。有机粘结剂砂的固化剂一般起纯催化作用,即在硬化过程中不产生化学消耗,而是机械地包含在聚合物结构中。

常用的催化剂(包括无机酸及有机酸)分为长硬化周期和短硬化周期两类。长硬化周期的催化剂有磷酸(一般浓度为 65%~80%的水或酒精溶液)、对甲苯磺酸、苯磺酸(使用时配制成 65%~80%的水或

表 3 各种粘结剂工艺性能一览表 Tab.3 The technical performances of foundry bondings

工艺方法			工 艺 指 标															
			成 本	抗 拉 强 度	发 气 量	热 塑 性	分 解 速 度	出 砂 性	抗 吸 湿 性	硬 化 速 度	取 模 时 间 min	适 应 温 度 ℃	流 动 性	浇 注 时 发 气 量	旧 砂 再 生	粘 砂 性	比 强 度 MPa	
有机 粘 结 剂	热	壳型	酚醛树脂	中	高	中	小	中	好	好	快	-	290	好	中	-	大	>0.5
			脲醛树脂	低	高	大	小	-	好	好	快	-	-	好	中	-	小	>0.5
	热芯盒	呋喃Ⅰ型树脂	低	高	大	小	快	好	差	快	-	230	好	大	好	中	>0.5	
		呋喃Ⅱ型树脂	低	高	中	小	小	好	好	中	-	250	好	小	好	中	>0.5	
		酚醛树脂	高	高	大	小	中	好	好	快	-	250	好	小	-	-	>0.5	
	硬	油砂	植物油	高	中	中	中	快	好	好	慢	-	205	好	大	-	小	>0.5
			合脂	低	低	中	中	-	好	好	慢	-	230	差	小	-	小	>0.5
	冷	硬	呋喃树脂	中	高	中	小	中	好	好	-	1-45	27	好	中	好	小	>0.5
			酚醛树脂	低	中	中	小	中	好	好	-	2-45	27	好	中	-	小	>0.5
			冷芯盒法	高	高	大	小	快	好	中	快	1-45	24	好	中	好	小	>0.5
无机 粘 结 剂	热硬	温芯盒	硅酸盐温芯盒	中	高	大	小	中	差	中	快	-	120	好	中	差	小	0.3-0.5
			烘干水玻璃	低	高	低	小	慢	差	差	慢	-	27	好	小	差	大	<0.3
			CO ₂ 水玻璃	低	高	低	小	慢	差	差	慢	-	27	好	小	差	大	<0.3
	冷	水玻璃	酯硬化水玻璃	中	高	小	大	慢	中	中	慢	5-60	24	好	小	差	中	0.3-0.5
			CO ₂ -VRH法	中	高	小	中	慢	好	中	快	-	24	好	中	中	中	>0.5
			流态砂	中	低	小	小	慢	差	中	慢	20-60	24	好	小	差	-	<0.3
	硬	水泥 磷酸盐	普通水泥砂	中	低	小	小	慢	差	中	慢	45	24	好	小	差	-	<0.3
			磷酸盐自硬砂	中	高	小	小	中	好	差	慢	30-60	24	好	中	-	小	<0.3
			无粘结剂工艺	高	-	小	小	-	好	好	快	-	24	好	小	好	小	高

酒精溶液)。短硬化周期的催化剂有:硫酸酯、硫酸乙酯及增浓苯磺酸。这些催化剂的催化作用由强至弱的次序为:

硫酸单酯 > 硫酸乙酯 > 对甲苯磺酸 > 苯磺酸 > 磷酸

催化剂对型砂的重要性并不次于树脂粘结剂本身,好的粘结剂要有好的催化剂配合才能充分发挥其粘结效能。因此,催化剂的选择是确定型砂工艺性能中较重要的环节。通过归纳,把实际中常用的工艺列成表 4。

4 铸造粘结剂的发展方向

目前风行的有机树脂粘结剂虽然以其硬化速度快、强度高、铸件尺寸精度高等优点,大有取代无机粘土及水玻璃粘结剂之势,但是世界范围内面临着有机树脂原料的短缺及环保要求渐高的状况,使得人们又回过头来重新认识开发无机粘结剂领域。未来新型的改性水玻璃、粘土、磷酸盐、陶瓷等粘结剂的研究与应用以及无粘结剂铸造工艺的研究和应用,必将给铸造界带来一个新的局面。可以预计,21 世纪将是无机粘结剂砂与有机粘结剂砂激烈竞争的年代,两种型砂生存的空间将取决于它们发挥各自的优势和抑制自身缺点的程度。

表 4 典型工艺举例 Tab.4 The typical examples of foundry technology

工艺名称	粘结剂	催化剂	添加剂	适用范围、特点
CO ₂ - 水玻璃法	水玻璃(5 % ~ 8 %)	CO ₂ 气体	溃散剂,增强剂	铸钢,大型铸铁
有机酯水玻璃法	水玻璃(3.5 % ~ 2.5 %)	乙二醇醋酸酯 0.4 %	速度调节剂	铸钢,铸铁,溃散性好
磷酸盐法	磷酸(4.5 %)	铁的氧化物		铸钢,铸铁,溃散性好
CO ₂ - VRH 法	水玻璃(2 % ~ 3 %)	CO ₂ 气体	抽真空	铸钢件,铸铁,溃散性好
SO ₂ 法	呋喃树脂(1.4 % ~ 2.2 %)	SO ₂ 气体	有机过氧化物 0.5 % ~ 1.1 %	铸钢,铸铁,溃散好,效率高,但有气味
ASHLAND 冷芯盒法	苯酚树脂(0.8 % ~ 1.2 %)	三乙醇胺等	异氰酸盐 0.7 % ~ 1.8 %	铸钢,铸铁,溃散好,效率高,但有臭味
自由基固化法	聚丙烯酸酯 1.0 % ~ 1.2 %	SO ₂ 气体 + 氮的混合物	有机过氧化物 0.2 % ~ 0.3 %	铸钢,铸铁,质量好
- 固化 MF 法	碱性苯酚树脂 1.4 % ~ 1.7 %	甲酸甲酯		铸钢,溃散好,效率高,气味小
- 硬化法	PJ - 苯酚树脂 2.5 %	甘油二 醇醋酸酯 25 % ~ 35 % (是粘结剂的量)		特种铸钢,溃散好,效率高,气味小
CO ₂ - 树脂法	聚丙烯酸酯 3.0 % ~ 3.4 %	CO ₂ 气体	CaO 1.5 %	铸钢,铸铁,溃散好,效率高,气味小
	酚醛树脂 1.5 %	CO ₂ 气体	CaO 粉末, 甲苯磺酸乙酯 40 % (是树脂的量)	铸钢,铸铁,溃散好,效率高,气味小
红硬法	苯酚甲醛树脂 0.8 % ~ 1.4 %	二甲氧基甲烷气体	磺酸液 0.5 % ~ 0.95 %	铸钢,溃散好,效率高,气味小,成本低
酸自硬法	酚醛树脂或呋喃树脂 0.8 % ~ 1.5 %	对甲 苯磺酸、苯磺酸等 20 % ~ 40 % (是树脂的量)	硅烷	铸钢,溃散好,操作简单,气味小,成本低
热芯盒法	呋喃树脂 2.5 % ~ 3.0 %	NH ₄ Cl 5 % (占树脂的量)	氧化铁 0.25 %	铸钢,铸铁,溃散好,效率高,成本低
壳型法	酚醛树脂 5 % ~ 6 %	乌洛托品 15 % ~ 17 % (占树脂的量)	硬脂酸钙	溃散好,效率高,气味小,成本低
油砂法	植物油 2 % ~ 2.5 %	烘干	膨润土、纸浆 1 % ~ 1.5 %	干强度高,湿强度低,可制作复杂的砂芯,成本高
	矿物油 3.5 % ~ 4.5 %	烘干	膨润土、纸浆 1 % ~ 1.5 %	干强度高,湿强度中等,可制作中等复杂的砂芯,成本低
	改性米糠油 2 % ~ 2.5 %	烘干	膨润土、纸浆 1 % ~ 1.5 %	干强度高,湿强度中等,可制作中等复杂的砂芯,成本低
真空实型法	无粘结剂	真空紧实	聚苯乙烯实型	溃散好,效率高,气味小,成本低

参考文献

1 Ulrich Kleinhyer(西德). 造型材料,1980(3),24

2 牟田口元堂(日). 造型材料,1992(3),35 ~ 40

3 秦贤枝. 树脂砂的生产应用工艺. 湖北省铸造专业学会,1988,44 ~ 46

4 胡彭生. 型砂. 科技出版社,1981.

5 任国胜. 造型材料,1992(4),31 ~ 35

6 A. M. 里雅斯. 砂芯粘结剂. 机械工业出版社,1957.

7 A. D. Buody. The Foundryman,1993(9),319 ~ 323

8 黄乃瑜等. 树脂砂应用及前景. 全国铸造信息网,1991,4

收稿日期:1997 —06 —06