

我国铸造用树脂砂工艺的应用现状及展望

李远才, 周建新, 殷亚军, 万 鹏, 计效园, 沈 旭, 钱学文, 彭 昕, 祁雨阳

(华中科技大学, 湖北武汉 430074)



李远才(1950-),男,工学博士,华中科技大学材料学院教授、博士生导师。主要从事铸造造型材料和工艺的教学与研究。主编或独著著作有:《覆膜砂及制型(芯)技术》《铸造涂料及应用》《铸造造型材料实用手册》(第1,2版)《金属液态成形工艺》《铸型材料基础》《自硬树脂砂工艺原理及应用》《铸造造型材料技术问答》《铸造手册 造型材料(第4版)》;参编教材和专著多部。

曾任全国机械工程学会铸造分会理事、铸造分会学术委员会委员、铸造分会铸造工艺及造型材料专委会委员;全国铸造标准化技术委员会委员及造型材料分技术委员会主任委员;湖北省机械工程学会铸造分会理事长等。

现为中国铸造协会第八届专家委员会委员;全国机械工程学会铸造分会特聘专家;全国铸造标准化技术委员会顾问;湖北省机械工程学会铸造分会荣誉理事长等。

摘要:树脂砂具有生产适应性强、可显著提高铸件表面质量和尺寸精度、旧砂再生性好等诸多优势,在我国应用广泛。分别对造型用呋喃、碱性酚醛和酚脲烷三种自硬树脂砂和制芯用壳芯(型)、热芯盒和三乙胺冷芯盒三种工艺在我国的发展历程、应用现状及展望作了介绍;对树脂砂工艺在应用中的环保问题,提出了可能的解决途径。指出:在无机粘结剂砂工艺性能达不到现有树脂砂工艺水平的情况下,目前树脂砂工艺的应用格局不会变化;基于节约能源、改善工作条件和提高砂芯精度的角度,树脂砂造型和制芯以冷法为主;将绿色化与数值化、智能化相结合,使树脂砂工艺的应用迈向新台阶。

关键词:树脂砂工艺;环保问题;发展现状;展望

目前我国砂型铸造中型砂工艺主要分为以下三类:湿型砂、树脂砂和水玻璃砂^[1]。其中,砂芯的90%以上为树脂砂(汽车铸件生产100%为树脂砂),而造型工艺中,占主导地位的除湿型砂外,就是自硬树脂砂。之所以树脂砂在铸造生产中的比重如此之高,是因为树脂砂的广泛应用,革新了铸造工艺,彻底改变了铸造生产面貌,与其他型砂工艺相比,树脂砂具有生产适应性强,可显著提高铸件的表面质量和尺寸精度,旧砂可用干法、热法再生等诸多优势^[2-3]。

树脂砂按造型、制芯工艺可分为两大类,即包括呋喃树脂砂、碱性酚醛树脂砂和酚脲烷树脂砂等造型(芯)用自硬树脂砂;呋喃、酚醛树脂砂热芯盒、酚脲烷三乙胺冷芯盒树脂砂和酚醛树脂覆膜砂等造型(芯)砂。树脂砂工艺发展于20世纪40—80年代的欧美,至今对新型树脂粘结剂体系及其硬化机理和应用性能提高的探求也一直在继续。

国外发达国家,无论是采用湿型砂还是化学粘结剂砂,所生产的铸件尺寸精度及表面粗糙度均符合要求,且工艺稳定。这与造型材料的品种齐全、质量好和工艺管理水平高是分不开的。这些国家都有专营铸造造型材料公司,其中有些企业还进入了我国造型材料市场,建有独资或合资的造型材料企业,铸造用造型材料已完全标准化、系列化、商品化。我国已接近其水平^[1],如铸造树脂粘结剂,我国经过50多年的发展,其产量和消费量均居世界首位,部分树脂粘结剂的质量性能已达国际先进水平或领先水平,满足了国内铸造行业快速增长的需求。其中,自硬呋喃树脂产品在粘结强度、游离甲醛含量、抗湿性、溃散性、再生性等应用性能及环保指标方面都达到或超过国外同类产品水平;在冷芯盒树脂方面,部分技术水平已达到国际先进水平,但行业的整体技术水平仍有较大的提升空间。但从整体上分析,我国铸造用树脂粘结剂生产企业大多属于小型或微型企业,自主技术

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)03-0251-20

收稿日期:

2022-02-23。

研发动力不足,能力薄弱,产品个性化不够,环保问题多,缺乏核心竞争力。在当前铸件质量和环保要求近乎严苛的条件下,铸造用树脂粘结剂企业面临着很大的机遇和挑战^[4]。

1 自硬树脂砂

1.1 概述

自硬(no-bake),也称室温硬化(air set)、自硬(self set)、冷硬(cold set)等。20世纪50年代末至60年代初起,欧美逐步发展了酸硬化(催化)的呋喃树脂和酚醛树脂自硬法,胺硬化的酚脲烷自硬法和酯硬化的碱性酚醛树脂自硬法等。“自硬砂”的概念,适用于一切用化学方法硬化的型(芯)砂,除自硬树脂砂外,还可以是自硬油砂、水玻璃砂、水泥砂和磷酸盐粘结砂等^[5]。

自硬树脂砂除具有树脂砂的一些优点外,其主要特点就是造型、制芯生产灵活,设备简单、模具可使用木模,适用于单件、小批量、多品种的中大铸件的生产,材质不限,型(芯)砂不用烘烤,操作环境好,节省能源等。

1.2 自硬呋喃树脂砂

1.2.1 自硬呋喃树脂砂在我国的发展

呋喃树脂是指对脲醛树脂、酚醛树脂或脲酚醛树脂用糠醇进行改性以后,得到的一系列新的化合物的总称。常用的有脲呋喃树脂(UF/FA)、酚呋喃树脂(PF/FA)、酚脲呋喃树脂(UF/PF/FA)以及甲醛—糠醇树脂(F/FA)。呋喃树脂含有“呋喃环”,还含有活性很强的羟基(—OH)和羟甲基(CH₂OH)及氢键(—H),其分子量较小。在酸的催化作用下,经链状化合物发生脱水反应,以及呋喃环双键断开,再彼此交联,最终形成三维的大分子有机化合物。

在我国,自硬树脂砂的研究和应用始于20世纪70年代。从1973年起,华中科技大学(原华中工学院)就开始进行呋喃树脂自硬砂这一新型工艺的系统性和开拓性的研究^[6-9]。其中有自硬冷芯盒法树脂粘结剂的开发,包括影响树脂性能的合成工艺研究;系统探讨了催化剂、环境温度和湿度、硅烷偶联剂等对树脂砂性能的影响;采用扫描电镜分别对树脂砂微观断口形貌、树脂膜组织结构进行观察,研究砂粒间树脂缩颈内聚强度和砂粒的附着强度的关系;系统研究了原砂的矿物组成、砂粒大小、颗粒形状、表面状况及不同纯化方法对自硬树脂砂强度的影响,评定了各种纯化方法等,这为改造我国自硬树脂用原砂,提出了一种较理想的途径。也为20世纪80年代初,我国南北并进,同时开展铸造用大林砂和福建砂精选工艺的研究

打下了坚实的基础。

1979年,国家科委正式下达《大型铸钢件呋喃树脂自硬砂的试验研究和中间试验》的科研课题,由沈阳铸造研究所组织对呋喃树脂自硬砂的原辅材料、铸造工艺、专用设备和环保等几方面进行系统的开发研究^[10]。

1990年末,由机械部科技司牵头,成立了一个国内多家科研院所及铸造厂组成的树脂砂推广小组,其主要工作目标之一是,加强对树脂砂(呋喃树脂砂)的自主开发与研究,加强树脂砂设备及其配套辅料的国产化工作,使其商品化,面向国内外两个市场。机械部的这一措施,对我国后来树脂砂技术的应用和发展起到了有力的推动作用^[11]。

多年来,国内铸造工作者在呋喃树脂的合成与改性、固化剂的开发与选择;树脂砂固化机理、固化工艺的探讨;适应不同材质铸件的型砂工艺摸索;诸如气孔、裂纹、粘砂等典型铸件缺陷生成机理及防止措施等方面进行了大量具有开拓性的工作,取得了令人瞩目的成果,也为后来酚脲烷树脂自硬砂和碱性酚醛树脂自硬砂在国内的研究应用提供了宝贵的经验^[12-17]。

1.2.2 自硬呋喃树脂砂在我国的应用现状

目前,自硬呋喃树脂砂用树脂质量高且稳定,品种齐全。先后制定和修订了相关的行业及国家标准JB/T7526—1994《铸造用自硬呋喃树脂》、JB/T7527—1994《铸造用自硬呋喃树脂性能测定方法》和对上述两标准合并修订的JB/T7526—2008《铸造用自硬呋喃树脂》,以及GB/T21872—2008《铸造自硬呋喃树脂用磺酸固化剂》^[1]。将JB/T7526—2008《铸造用自硬呋喃树脂》和JB/T7526—1994《铸造用自硬呋喃树脂》、JB/T7527—1994《铸造用自硬呋喃树脂性能测定方法》的主要指标列于表1中。

从表1可看出,我国铸造用呋喃树脂主要指标变得先进:关于氮含量,其W(无氮)(主要用于铸件的生产)的含量由原标准的0.3%调整为0.5%,氮含量的适当提高有利于增加树脂砂的比强度和韧性,对于改善铸钢件的裂纹缺陷有利,而G(高氮)(主要用于非铁合金件的生产)的含量由原标准的5.0%~13.5%调整为5.0%~10.0%,其含量的降低,能降低树脂砂的发气量,进而减少铸件气孔缺陷的倾向。修订标准中对测定呋喃树脂砂强度试样的树脂加入量也由原标准的1.5%降为1.0%,并提出了新的抗拉强度分级指标。呋喃树脂的粘度下降明显,故将无氮、低氮和中氮三种树脂的粘度由原标准的100 mPa·s降至60 mPa·s,而高氮树脂的粘度由原200 mPa·s降至150 mPa·s。游离甲醛尤其是一级品的游离甲醛要

表1 首次制定与修订的铸造用自硬呋喃树脂主要指标对比
Table 1 Comparison of main indexes of self-hardening furan resin for the casting made and revised for the first time

		JB/T 7526—2008				JB/T 7526—1994, JB/T 7527—1994			
氮含量(质量分数)/%	W(无氮)	0.5				0.3			
	D(低氮)	> 0.5 ~ 2.0				> 0.3 ~ 2.0			
	Z(中氮)	> 2.0 ~ 5.0				> 2.0 ~ 5.0			
	G(高氮)	> 5.0 ~ 10.0				> 5.0 ~ 13.5			
游离甲醛(质量分数)/%	01(一级)	0.1				0.4			
	03(二级)	0.3				> 0.4, 0.8			
粘度/mPa·s(20)		W 60	D 60	Z 60	G 150	W 100	D 100	Z 100	G 200
常温抗拉强度/MPa	01(一级)	W 1.2	D 1.5	Z 1.8	G 1.4	W 0.8	D 1.3	Z 2.2	G 1.9
		树脂加入量1.0%(占原砂质量分数)				树脂加入量1.5%(占原砂质量分数)			
03(二级)		W 1.0	D 1.3	Z 1.5	G 1.2	W 0.5	D 1.3	Z 2.2	G 1.9
		树脂加入量1.0%(占原砂质量分数)				树脂加入量1.5%(占原砂质量分数)			

求已经高于国外产品的技术指标,表明修订的标准具有国际先进水平。

自硬呋喃树脂砂工艺在我国是自硬砂中应用最广泛、技术最成熟和积累经验最多的一种造型、制芯工艺,被广泛应用于铸钢、铸铁和非铁铸造合金的机床、造船、阀门、机车车辆、通用机械和重型机械等中、大件单件小批量铸件的生产。目前呋喃树脂约占我国整个树脂用量的75%~80%。用自硬呋喃树脂砂生产的铸件尺寸精度可达CT8-10级,比湿型砂高2级;铸件表面粗糙度达 $Ra12.5\sim 50\mu\text{m}$,比湿型砂高1~2级;铸件废品率可稳定在5%以下。车间单位面积的铸件产量比原湿型砂翻了一番,铸件的清砂效率提高三倍。在生产结构复杂、要求很高的出口铸件及其他重要产品的铸件中,已取得了明显的经济效益和社会效益^[1]。

生产实践表明,由于呋喃树脂砂含氮、磷、硫,且高温下退让性差,导致生产铸钢件时易产生气孔(氮气孔)和热裂纹缺陷,故近些年来在铸钢生产领域正逐渐被碱性酚醛树脂所取代,碱性酚醛树脂的消费呈逐年上升趋势,相应地呋喃树脂的消费比率呈逐年下降趋势。据对2008年至2015年的统计,2015年呋喃树脂消费比率从2008年的79.4%下降到76.5%,平均每年下降1个百分点^[18-19]。

1.3 自硬酚脲烷树脂砂

自硬酚脲烷树脂砂于1968年由美国Ashland化学公司开发。由于该粘结剂采用了一种专利的聚苯醚酚醛(Ploy-benzyl Ether Phenol(PEP))树脂,故自硬酚脲烷树脂砂工艺也称PEP SET(派普)法^[1]。

酚脲烷树脂由聚苯醚酚醛树脂(组分I)和聚异氰酸酯(组分II)作粘结剂和液体叔胺作催化剂等组成。该工艺的硬化反应机理是:聚异氰酸酯分子中的异氰酸根的两个双键 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$,其化学性质异常活

泼,易被亲核试剂(如酚醛树脂分子上的羟基)所攻击,使氢原子转移到氮原子上去,并使OR'与碳原子相联接而硬化。其特点是这种交联反应不产生小分子的副产物。

在我国,常州有机化工厂于1985年引进自硬酚脲烷树脂生产技术并投入生产,开始供应国内市场^[20]。随后我国也开始研究开发自硬酚脲烷树脂砂工艺,包括环保型酚脲烷树脂的合成改性、固化工艺的研究以及铸造厂型砂工艺的完善等^[21]。从21世纪之初至今,自硬酚脲烷树脂砂呈较快发展态势,树脂质量稳定,品种齐全,树脂砂工艺成熟。期间还制定了国家标准GB/T24413—2009《铸造用酚脲烷树脂》。该标准将铸造用酚脲烷树脂分为铸造用酚脲烷冷芯盒树脂和铸造用酚脲烷自硬树脂两类。其中铸造用酚脲烷自硬树脂按使用条件不同分为普通型和高强度型两类。铸造用酚脲烷自硬树脂的理化性能指标中,组分I和组分II的粘度分别为 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}(20\text{ }^\circ\text{C})$ 和 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}(20\text{ }^\circ\text{C})$;一级和二级的游离甲醛含量分别为0.3%和0.5%;普通型和高强度型的24 h抗拉强度分别为1.8 MPa和2.0 MPa;发气量 13.5 mL/g ^[1]。

国内不少铸造厂应用此种工艺,大批量生产铸铁件、铸钢件和铝合金铸件,呈现投资省、效率高、见效快及铸件质量好的特点。重庆发动机厂、四川柴油机厂以及一汽、东风汽车等公司都已先后引进酚脲烷树脂制芯设备和技术,应用于康明斯汽车发动机缸体和缸盖以及斯太尔WD615柴油机机体砂型的生产中。铸钢方面,国内数家铸造厂将酚脲烷自硬树脂砂用于造型制芯,生产组合斗齿、炉厂的电站阀体等耐磨钢铸件和不锈钢导流壳、泵体等,铸件尺寸精度高,表面质量好;锆砂/酚脲烷自硬树脂砂用于复杂铝合金铸型的造型,具有型腔轮廓清晰、反应速度快、起模时不易粘砂、表面质量好等优点。多家厂家的生产经验

证明,采用酚脲烷树脂砂的生产效率比呋喃树脂砂工艺提高6~7倍;特别是铸钢件避免了裂纹缺陷^[22-25]。

该工艺用酚脲烷树脂有待进一步开发研究的是,该树脂砂在混砂、造型、浇注及落砂等工序中会散发有害气体。为此,须改进树脂合成工艺、选择合适的溶剂,以减少或消除其有害气体的散发。

1.4 酯硬化碱性酚醛树脂砂

1.4.1 概述

酯硬化碱性酚醛树脂砂由英国Borden公司于1980年开发,在1982年的英国铸钢研究和贸易协会年会上介绍了该方法;1984年该方法获得美国专利;1987年英国Borden公司就该法在日本申请了专利;同年还在日本成立了群荣ボデン(Borden)公司,致力于该法的推广^[2]。

酯硬化碱性酚醛树脂砂用树脂为在强碱性催化条件下由苯酚和甲醛缩合而成的碱性甲阶酚醛树脂水溶液,固化剂为有机酯。该法最大特点是,酚醛树脂不含氮、磷、硫等元素,发气量小;有机酯固化剂能直接参与树脂的硬化反应,在室温下大部分碱性酚醛树脂进行交联反应,在浇注时的热作用下,未交联的树脂继续进行缩聚反应,即先表现出塑性,然后再转变为具有较高强度的刚性,即为“二次硬化”。其特性缓解了型芯由于砂子受热膨胀所产生的应力,特别适合于薄壁铸钢件防止热裂缺陷。实践证明,采用碱性酚醛树脂砂工艺是铸钢件生产的一场革命^[1]。

1.4.2 应用现状

我国碱性酚醛树脂砂工艺的应用始于20世纪90年代后期。在当时国产碱性酚醛树脂的主要问题是针对树脂常温强度低、粘度大、游离甲醛含量高、保质期短、固化速度慢等。针对上述问题,国内的华中科技大学、山东大学^[26-28]等先后开展了树脂合成工艺参数及其改性的研究;有机酯种类(三醋酸甘油酯、二醋酸甘油酯、一醋酸甘油酯)对甲阶酚醛树脂交联反应的催化动力学的研究以及有机酯加速碱性酚醛树脂凝胶反应机理的研究等,这为碱性酚醛树脂砂在我国推广应用起到了较大作用。

近10年来,碱性酚醛树脂粘结剂取得了较大进步,如树脂粘度下降、粘结强度提高、游离甲醛含量低等,这在行业标准JB/T11739—2013《铸造用自硬碱性酚醛树脂》中得到体现^[1],如树脂粘度150 mPa·s(20℃),一级和二级24 h抗拉强度分别为0.8 MPa和0.5 MPa(树脂加入量1.8%,占原砂质量分数),一级和二级的游离甲醛含量分别为0.1%和0.3%等。此外,树脂存放保质期延长,旧砂再生率有所提高等。

酯硬化碱性酚醛树脂砂工艺适用性比较强,特别适合于生产高、低合金钢铸件、结构较为复杂的高质量的碳钢件等,如不锈钢叶轮、轴箱体类机车铸钢件、石油机械铸钢件、低碳钢、合金钢高压阀门铸钢件等。进入21世纪以来,碱性酚醛树脂砂陆续在广州重型机器厂、德阳二重集团、太原重型机器厂、上海宏钢电站设备铸锻有限公司等企业大型铸钢件的生产中得到推广应用,并已成功地产出汽轮机缸体、不锈钢上冠及下环、16 m³电铲履带板、主动轮4 m³电铲齿尖、轧钢机架等重要铸件。如二重2007年用该工艺为东电生产一套金安桥水电机组大型不锈钢上冠(钢液总重210 t);2008年又浇注一件超低碳特大型不锈钢铸件——三峡转轮体上冠,钢液总重310 t;2008年该厂为西南铝业生产一件4 300 mm粗轧机架铸件,钢液总重达440 t,这是目前国内用碱性酚醛树脂砂生产的较大的铸钢件^[29-33]。

1.4.3 存在的问题

随着我国碱性酚醛树脂工艺相关原辅材料、设备制造水平的不断提高,该工艺必将被越来越多的铸造厂应用,将在提高我国铸件整体制造水平方面发挥重要作用。碱性酚醛树脂砂工艺有待进一步研究的内容如下^[1]:提高碱性酚醛树脂砂的常温强度,降低型芯砂中树脂加入量;提高型芯砂的表面安定性。碱性酚醛树脂砂的导热性比其他树脂砂还差,故须提高其导热性;目前碱性酚醛树脂砂推广应用受到制约的一个重要原因是其旧砂的再生回用尚不理想。因此,有必要研究性价比高的碱性酚醛树脂旧砂再生回用工艺,提高其再生效率。

1.5 三种自硬树脂砂的工艺特点

三种自硬树脂砂的工艺特点归纳于表2^[1]·51]。几点说明:从树脂加入量来看,呋喃树脂是最低的,而碱性酚醛树脂是最高的;参考三种树脂的行业标准,从最终的比强度(MPa/1%)来看,呋喃树脂远远高于碱性酚醛树脂。从可使时间和脱模时间的比值来看,酚脲烷树脂自硬砂硬化时强度增长快,即该比值最大的,达0.75~0.80,即造型制芯生产效率最高。从高温热塑性或退让性来看,碱性酚醛树脂砂和酚脲烷树脂砂均好于呋喃树脂砂,即铸钢件用自硬呋喃树脂砂裂纹倾向最大。从有害气体排放来看,酸硬化的呋喃树脂砂在造型、制芯时释放甲醛、糠醇等物质;在浇注、清砂时可放出一氧化碳、硫化物、氨、苯酚等多种物质,在浇注、清砂现场二氧化硫也经常超标;胺硬化酚脲烷树脂砂:由于组分I和组分II都采用了含苯、甲苯等芳香族溶剂,在造型、制芯特别是在浇

表2 三种自硬树脂砂工艺特点
Table 2 Process characteristics of three self-hardening resin sands

项目	呋喃树脂砂	碱性酚醛树脂砂	酚脲烷树脂砂
工艺配方	树脂0.8%~1.2% (占原砂质量分数), 固化剂30%~70% (占树脂质量分数)	树脂1.5%~2.0% (占原砂质量分数), 固化剂20%~30% (占树脂质量分数)	树脂双组分1.2%~1.6% (占原砂质量分数), 胺催化剂适量
可使时间/脱模时间比值/%	低	较低	高
硬化性能	硬化速度可调; 对环境温、湿度较敏感	硬化速度可调; 对环境温、湿度敏感性一般	硬透性好; 对环境温、湿度敏感性小
24 h抗拉强度	高	较低	较高
型芯存放性	较好	较好	好
高温热塑性	小	较大	较大
发气量	中	中	稍大
铸件尺寸精度	好	好	好
铸件渗硫倾向	有	无	无
铸件渗氮倾向	有	无	有
气孔倾向	较高	较低	较高
热裂纹倾向	高	低	低
再生回用性	热、干法再生效果好	再生效果较差	热、干法再生效果好
环境条件	废气污染较大	废气污染较小	废气污染大

注后在工作场地必然会产生一些挥发性有机化合物 (VOCs), 有害大气污染物 (HAPs) 以及苯/甲苯/二甲苯 (BTX) 等; 而酯硬化碱性酚醛树脂砂: 由于是不含苯等芳香族的水溶性的碳水化合物, 以及硫和氮等有害的物质, 树脂中游离醛和游离酚的含量也较低, 造型、制芯的作业环境相对较好。从旧砂的再生性能方面, 呋喃树脂旧砂和酚脲烷树脂旧砂均可采用热法或干法 (机械法) 再生, 再生回用率 90% 或 90%~95%; 而碱性酚醛树脂砂干法再生效果差 (再生回用率约70%), 湿法+热法再生串联组合法, 或热法+化学再生组合法, 其再生回用率85%~90%, 但就国内整体水平来看, 仍较低。

1.6 自硬树脂砂工艺应用展望

(1) 充分发挥三种自硬树脂砂的优势和特点, 形成三种自硬树脂砂竞相发展的局面。

(2) 开发出少污染和无污染的新的树脂品种, 使铸造过程挥发的有毒气体大幅度下降或完全消除。

(3) 树脂的性能将向加快固化速度、降低粘度、增加抗吸湿性、提高常温强度和高温强韧性的方向发展, 树脂砂的品种将会更加多样化、系列化, 以适应于不同原砂、不同环境条件、不同合金材质、不同形状铸件的特殊要求。

(4) 为满足铸件“轻量化”的需求, 开发专门用于铝、镁合金的分解温度低、易溃散的树脂^[1, 5]。

2 高效制芯用树脂砂

2.1 概述

纵观树脂砂的发展历程, 乃至造型材料的发展历程来看, 几乎所有的新工艺均是最先在汽车铸件的生产中得到应用, 再推广到整个铸造行业。因此, 汽车工业的发展促进了铸造行业的发展和进步; 汽车铸件用造型材料代表了整个铸造行业最新最先进的水平^[34]。这是因为汽车铸件须满足“精确、一致、健全、轻量、洁净和复杂”等诸多的技术和质量要求, 进而对汽车铸件用型 (芯) 砂的性能要求也更高: 高的常温和高温强度; 硬化速度要快和抗湿性能好; 表面质量要求高, 较高的尺寸精度; 良好的出砂性能和旧砂再生、回用性能; 制芯、浇注和清理过程中的有毒废气少。目前, 汽车铸件 (铸铁和铸铝) 高效制芯主要有三种工艺: 热芯盒、覆膜砂壳法和三乙胺冷芯盒制芯工艺。

2.2 壳法覆膜砂

2.2.1 国外发展应用概况

第二次世界大战期间的1940年, 德国Johannes Carl Adolph Croning博士发明了用酚醛树脂作粘结剂的壳法工艺, 即采用覆膜砂制壳型 (芯), 1944年2月在德国获得专利; 1947年该专利作为战利品被公开, 从而为铸造业提供了一种跨时代的新型造型工艺, 受到全球铸造工作者的普遍重视^[2-3]。美国《Modern Casting》杂

表3 壳法覆膜砂的发展历程
Table 3 Development of the shell - method membrane sand

年代	工艺
20世纪40年代	干法覆膜：将原砂、粉状酚醛树脂及乌洛托品的干式混合物制成覆膜砂
20世纪50年代中期	冷法覆膜：将粉状树脂用酒精溶解后，再与其他组分混制成覆膜砂，吹热风促进溶剂的蒸发
1955年	添加润滑剂：混制覆膜砂过程中加入占固体树脂量2.5%~5%的硬脂酸钙，其覆膜砂的强度几乎提高2倍，密度也明显上升
20世纪60年代后期	双混法覆膜：使用固化剂水溶液与粉（粒）状酚醛树脂；在加粉（粒）状酚醛树脂的同时，还加入占固态酚醛树脂5%~20%的水溶性酚醛树脂
20世纪70年代初期至今	热法覆膜：用加热装置将硅砂加热至130~160℃，由硅砂的热使粉（粒）状酚醛树脂熔融的同时，加入固化剂、润滑剂等而得到覆膜砂

志曾撰文说，“壳法是20世纪金属铸造史上最具革命性的、且贡献最大的工艺技术之一”^[35]。目前，使用覆膜砂不仅可以制造壳型、壳芯，也可制造实体砂芯。

覆膜砂制备工艺的发展历程见表3^[36]。

在国外，壳法工艺多用于生产精密铸件，被广泛应用于世界各地（欧、美、日、俄等国家）的汽车、拖拉机、内燃机和液压等行业复杂铸件（1-2级复杂砂芯）的生产中。其中日本壳法工艺的应用处于世界领先水平^[37-40]。由于汽车工业的发展，覆膜砂制得的壳型（芯）在日本高温、多湿的气候环境中有良好的保存性，也易制作，故以湿型加覆膜砂壳芯为主的组合造型制芯方法在日本最为普及；而作为壳型，有实体型，横向、纵向叠箱壳型，铁型覆砂，有充填铁丸或无充填铁丸的壳型等。其中覆膜砂壳型、壳芯的约70%用于汽车行业。在日本，支撑壳法工艺的相关产业（如壳型、壳芯制造商、覆膜砂制造商以及酚醛树脂制造商等）以一种在其他国家所未见的独特规模进行发展。其覆膜砂年消耗量达数百万吨以上，与其他造型、制芯工艺（如气硬型冷芯盒及水溶性酚醛树脂砂工艺等）相比，壳法工艺占有绝对领先的位置。值得指出的是，目前球形陶瓷砂在铸造生产中已广泛应用，而最先将球形陶瓷砂用于覆膜砂且最成功的就是日本^[41]。

2.2.2 国内发展应用概况

在我国壳型法的研究应用比国外晚几年。1956年9月，由当时一机部机械院和清华大学等单位正式成立壳型铸造研究小组，开始了壳型铸造工艺试验研究。后来逐步有多家铸造厂家参与，包括一汽、二汽等都

采用壳法生产发动机铸件砂芯^[42-43]。直至20世纪70年代末，壳法研究应用进展不大，其主要原因是当时所用树脂性能差，工艺研究不深入和缺少必要的设备，无法完全满足铸造生产的需要。到20世纪80年代初，榆次液压件厂从美国引进了威克士（Vickers）液压铸件的生产工艺，开始与华中理工大学合作，对壳法用覆膜砂展开了系统深入的研究，开发出碗形高效覆膜砂混砂机；制订了覆膜砂的合理配方及混制工艺；从日本引进了壳型机；优化了模具设计，使液压铸件的质量上了一个新台阶，达到了当时的国际先进水平。随后上海液压件厂等也引进了壳型线。这样，壳法的应用在我国变得越来越广泛^[36, 44]。

在20世纪80年代及90年代中后期，我国有关企业引进了国外热塑性酚醛树脂的生产技术，以及国内相关单位的自主开发，使部分树脂对壳法的适用性有明显改善，质量和品种有了较大的改进，以及覆膜砂生产由铸造厂自行混制转向专业厂生产，较先进覆膜设备及工艺的采用，树脂加入量一般为占原砂质量分数的1.8%~3.0%，大大提高了覆膜砂的水平，对促进壳芯、壳型和覆膜砂射芯工艺的发展起到了很大的作用^[36]。

21世纪至今，覆膜砂工艺已广泛应用于汽车、拖拉机、柴油机、机床、离心铸造、液铸件及泵类等行业，特别是近些年来，一些由传统的熔模铸造工艺生产的铸钢铸铁件也逐渐被覆膜砂壳型（芯）工艺所取代。覆膜砂已达到专业化、规模化、商品化、系列化。其中覆膜砂品种逐步多样化，除普通覆膜砂外，有高强度型、低发气低膨胀型、耐高温低膨胀低发气型、高强度低发气、低气味或无氨（无氮）型覆膜砂等，还有激冷覆膜砂、含抗脉纹剂的覆膜砂、湿态类覆膜砂、非铁合金（铝合金）用易溃散覆膜砂、代替熔模铸造工艺的耐高温铸钢用覆膜砂等品种，可满足各种合金材质、生产条件的复杂铸件的生产要求^[45-58]。已发布的三项标准是：JB/T8583—2008《铸造用覆膜砂》，本标准代替JB/T8583—1997《铸造用覆膜砂》，JB/T8834—2013《铸造覆膜砂用酚醛树脂》，本标准代替JB/T8834—2001《铸造用壳型（芯）酚醛树脂》和JB/T13039—2017《铸造用低氨覆膜砂》^[1]。

2.3 热（温）芯盒法树脂砂

2.3.1 热芯盒法

热芯盒法一般指用呋喃树脂作粘结剂的芯砂在预热到200~250℃的芯盒内成形、硬化到有起模强度后取出，依靠砂芯的余热和硬化反应放出的热量使砂芯内部继续硬化的制芯方法^[59]。热芯盒法一般适用于截面厚度小于50 mm的砂芯。

热芯盒法在1960年前后起源于法国,后来陆续在欧美等国家被逐步开发应用,其发展迅速,被认为是20世纪60年代最先进的制芯方法。20世纪60年代中后期至70年代,美、英、德等国,先后开发出酚脲醛树脂、脲醛树脂、酚醛呋喃树脂,用于热芯盒树脂砂铸铁件的生产;同时还开发出铸钢件用的不含氮的酚醛热芯盒树脂和糠醇甲醛树脂等。

国内热芯盒法约在20世纪60年代中期开始在大批量生产的汽车、拖拉机铸件上应用^[60-66]。1966年,第一汽车厂对热芯盒法试验成功并用于生产,取代了古老的手工油砂制芯工艺。自20世纪70年代中期至90年代末,国内以第一汽车厂为首的多家铸造企业与化工企业合作,开发了多款热芯盒用粘结剂,其中有代表性的主要是呋喃I型(糠醇脲醛树脂)和呋喃II型(糠醇酚醛树脂)。呋喃I型树脂,采用含氮量高(>5%~13.5%)的脲醛呋喃树脂,用氯化铵水溶液作固化剂。而呋喃II型树脂,采用糖醇改性的碱性水溶液甲阶酚醛树脂,用苯磺酸的饱和水溶液作固化剂,其因树脂和固化剂都不含氮或只含微量氮,可用于球铁和铸钢件。由中国一汽、沈阳铸造研究所牵头,联合国内数家化工企业及铸造企业,先后制定了JB3828—1984《铸造用糠醇脲醛I型树脂》行业标准和JB/T3828—1999《铸造用热芯盒树脂》行业标准,时隔14年后,又发布了其修订版:JB/T3823—2013《铸造用热芯盒树脂》。

2013年宁夏共享化工公司^[67]介绍了一种新型低氮苯酚改性热芯盒呋喃树脂的生产方法,改善了目前行业中热芯盒树脂普遍存在的游离甲醛含量高、砂芯强度低、抗湿性差等问题。合成出的热芯盒树脂具有氮含量低(2%)、砂芯强度高(2.98 MPa)、抗湿性好等特点。

目前热芯盒用树脂主要为中、低含氮量的由脲醛或苯酚改性的呋喃树脂,氮含量低(2%~4%),粘度一般<200 mPa·s、游离甲醛含量低(0.15%)、具有砂芯强度高和抗湿性好等特点。与其配套的固化剂通常使用磺酸类水基固化剂,为适用不同季节的生产,国内也有多个品种。到一定温度时,可强烈地释放出酸性物质,使树脂固化。该类固化剂具有硬化速度快、芯砂的可使用时间较长、砂芯强度高等特点^[1]。

热芯盒制芯有以下优点:芯砂硬化快,其生产率是壳芯的2~3倍;砂芯硬化后取出,尺寸精度高,能制造II级~III级砂芯;热芯盒砂中树脂的加入量少,故热芯盒砂的成本低;混砂设备简单,设备投资成本低,有利于中小型铸造厂家采用。此外,热芯比壳芯具有更好的溃散性,有利于铸件的清砂。

2.3.2 温芯盒法

温芯盒法(Warm box process)于1978年美国QO化学制品公司开发成功^[68],用以取代某些工厂原来采用的热芯盒法、壳法,甚至冷芯盒法制芯。温芯盒法(芯盒加热温度范围在150~220℃,其中日本和欧洲为150~170℃,而美国为了提高制芯效率,通常采用200~220℃)是热芯盒法的改进,它克服了热芯盒存在的缺点,如芯盒加热温度高,耗能多,芯盒变形大;从制芯工位散发到工作环境中的有害气体如甲醛、苯酚、糠醇、氨异常超过极限值,工人劳动条件差;砂芯易产生局部过烧,砂芯从芯盒中取出后在硬化期内变形量大等。同时,温芯盒法又可继续沿用原来的热芯盒射芯机,无需设备投资,不改变原有的生产工序和工艺流程。

温芯盒法的研究方向主要有两种^[69],一是普通的温芯盒,只改变树脂和催化剂,不增添任何设备;另一种是将温芯盒与其他工艺结合起来(如辅以真空的温芯盒法)。其中作为普通温芯盒法所用粘结剂有呋喃树脂、酚醛树脂和聚丙烯酸盐树脂等,其中以呋喃树脂为基作粘结剂的最普遍,配套一种新的催化剂(固化剂),即为氯化铜的水溶液或醇溶液,其在常温非常稳定,80~120℃开始分解,150℃以上完全分解。硬化后的砂芯热强度高,不需二次烘干,吸湿性大大改善。催化剂用量为树脂的20%~30%。但其致命的缺点是成本非常高,而且铜属战略物资,其稳定的供应受多方面的影响,因此推广受到限制。

总的来看,温芯盒工艺在我国研究及应用较少,也较晚。国内最早开始研究温芯盒法是在20世纪90年代,华中科技大学(原华中理工大学)^[70-71]以高糠醇呋喃树脂作粘结剂,不采用贵重的铜盐,而选用价廉的磷酸盐作固化剂,该固化剂具有双重功能,即受热时一方面能催化呋喃树脂快速硬化;另一方面固化剂本身能聚合,对树脂膜粘结桥起一定补强作用,从而可以降低芯砂中树脂用量。在芯盒温度150℃、加热40s的条件下,制得砂芯性能良好,可取代传统的热芯盒法用于批量砂芯的生产。

东风汽车公司铸造二厂^[72]在实验室条件下的试验结果表明,采用热芯盒法所用的呋喃-I型树脂为粘结剂,加入量为2.5%,和采用自行开发的两种非铜盐催化剂(L盐水溶液与S盐水溶液),在180℃情况下都有较好的固化效果,比当时所用热芯盒法的芯盒温度可降低30~50℃,芯砂的热态强度和常温强度均超过工艺规程上对热芯盒砂的性能要求。

进入21世纪,国内尚未见到温芯盒工艺研究及应用的报道。直到2016年和2017年,沈阳工业大学^[73-74]先后介绍其开发的含氮量为3.0%和为2.0%的改性温芯

盒呋喃树脂；在此基础上，开发了一种含磷酸盐的复合固化剂。当芯盒温度为200℃，加热时间为40 s，树脂加入量为原砂的2.5%，特制复合固化剂加入为树脂的20%的情况下，芯砂的常温抗拉强度可分别达到3.05 MPa和3.23 MPa，能够满足铸造生产的要求。

2020年，济南圣泉集团股份有限公司^[75]推出了一种新型温芯盒树脂，其游离甲醛含量0.5%，粘度40 mPa·s，混砂均匀性好；在树脂加入量1.4%、固化剂加入量0.49%和添加剂加入量0.1%时，热拉强度0.8 MPa，常拉强度2.0 MPa，730℃时砂芯的发气量10 mL/g。使用情况表明，芯盒温度比热芯盒低50℃左右（通常在180~230℃），发气量和VOC值低；用于缸盖进排气道砂芯、缸盖水套芯铸件，芯砂溃散性好。

2.4 冷芯盒法树脂砂

冷芯盒法是指借助于气体或气雾催化或硬化，在室温下瞬时成形的树脂砂制芯工艺。该工艺大致可分为：三乙胺法；SO₂法（包括呋喃/SO₂法，环氧树脂/SO₂法，酚醛树脂/SO₂法，自由基法（FRC）等）；各种低毒气体硬化法等^[2]。

2.4.1 三乙胺冷芯盒法

三乙胺冷芯盒工艺，即The Phenolic Urethane Amine Cold Box Process，简称PUCB法，是最早的有机粘结剂冷芯盒工艺。PUCB法粘结剂包括两部分：组分Ⅰ为酚醛树脂，组分Ⅱ为聚异氰酸酯。催化剂有三乙胺（TEA），二甲基乙胺（DMEA），异丙基乙胺和三甲胺（TMA）。其中因三乙胺价格便宜，故应用较普遍。三乙胺法用干燥的压缩空气、二氧化碳或氮气作为液胺的载体气体，稀释到约5%浓度。制芯工艺的一般过程为：将混好的树脂砂吹入芯盒，然后向芯盒中吹入催化剂气雾（压力0.14~0.2 MPa），使砂芯硬化成形。尾气通过洗涤塔加以吸收^[1]。

PUCB工艺应用初期，存在的问题比较多。整套设备结构复杂，成本高；对原材料要求苛刻；砂芯的存放性差；热性能不足；树脂粘模等。这些因素一定程度上制约了冷芯盒工艺的推广和应用。20世纪80年代以来，国外从材料、设备等诸多方面对其不断进行研究完善，使该技术取得了飞速发展。在所有冷芯盒工艺中，其比率达85%以上。如西德奔驰、美国福特、法国雪铁龙等大型汽车厂均广泛采用这种工艺，占其制芯总量的90%以上。在英、美等国，应用冷芯盒工艺已超过44%，而德国已达57%。由于该技术的不断完善发展，在制芯领域应用越来越多^[76]。

在我国，PUCB工艺的研究始于20世纪70年代末，

距Ashland公司推出该工艺相隔10年左右的时间。原农机部将冷芯盒技术列入攻关项目。在当时的无原材料供应和专用设备的条件下，第一拖拉机厂^[77-78]在有关单位的协助下，经过两年多的试验，取得了一些成果。第一拖拉机厂于1980年下半年开始进行665汽车和60拖拉机发动机缸盖进气道等六种砂芯的生产性试验，其中665汽车缸盖进气道从1982年初已投入生产。

与此同时，为适应我国汽车工业发展的需要，1985年常州合成化工总厂有机化工厂与长春第一汽车制造厂同步引进美国Ashland化学公司专利技术，并在常州有机化工厂生产其专利产品，其中包括冷芯盒树脂等七种系列产品，已用于现场制芯^[79]。这为PUCB工艺在我国的推广应用迈出了最为关键的第一步。随后，国内相关汽车、拖拉机厂又相继从美国B·P公司、德国hottinger公司引进了全套及部分冷芯盒工艺的专门工艺装备。从此，PUCB制芯技术正式在我国进入生产使用阶段^[80]。

上柴公司^[81]是继一汽和一拖之后第三家应用冷芯盒制芯技术的厂家，在上柴铸造分公司第二铸造车间内，缸盖水套等复杂砂芯全部采用冷芯盒制芯技术，砂芯重量为0.3~60 kg，砂芯壁厚从3~170 mm，最小壁厚仅为3 mm，砂芯废品率及缸盖废品率大幅度下降。

到20世纪80年代后期至90年代初，因冷芯盒专用设备国产化率低而进口设备昂贵，树脂品种来源及质量严重滞后，树脂砂强度低和抗吸湿性差，冷芯盒工艺管理及过程控制人才缺乏，以及三乙胺的毒性等问题都在不同程度上限制了冷芯盒在我国的进一步发展，故从1995—2000年前后，冷芯盒制芯技术进入了调整期^[80]。

进入21世纪，受国外冷芯盒技术应用成功的鼓舞，随着国产树脂品种和质量的逐渐提高，制芯设备的不断引进和设备国产化率的提高，以此为基础的冷芯盒工艺研究再次活跃起来。在2000年前，国内PUCB用树脂只有常州有机化工厂独家供应。2000年后，除常州有机化工厂外，苏州兴业、济南圣泉等公司相继研发生产三乙胺冷芯盒树脂，在三乙胺冷芯盒树脂的合成技术上取得突破性进展^[82-84]。至今不断改进树脂产品性能，以满足不同铸造厂家的需求。国内三乙胺冷芯盒树脂的性能与进口的差距逐渐缩小，主要性能指标已经达到进口树脂水平，部分性能指标已超越进口树脂水平^[85]。已发布的行业标准有：JB/T11738—2013《铸造用三乙胺冷芯盒法树脂》^[1]。

经过10多年的努力，在2010—2015年前后，PUCB法从树脂砂射芯的技术装备、工艺流程、硬化原理、原材料要求、射芯的工艺控制、设备（模具）选型、尾气治理、生产应用等方面进行了全方位的研究应

用, 目前我国已趋成熟^[86-92]。

2.4.2 SO₂冷芯盒法

SO₂吹气硬化冷芯盒制芯法是继三乙胺法之后开发的一种优质、高效、低能耗的制芯技术^[2-3]。20世纪70年代初, 由法国Sapic公司发明, 1971年在法国获得专利。1978年, 由美国进一步完善其工艺, 并制出样机应用于生产, 此后便得到飞速发展。至80年代中期, 美国已有70多家铸造厂采用此制芯工艺, 全世界也有数百家工厂应用。SO₂冷芯盒法, 按照硬化机理分为两种: 一种是法国Sapic公司的Hardox法和美国Ashland公司的FRC法。其中Hardox法是基于酸催化呋喃树脂硬化的原理而研制成的一种新型的制芯方法。它不像自硬法常用的在砂中直接加入酸催化剂, 而只加入含过氧化物的活化剂。当吹SO₂气体通过芯砂时就与过氧化物释放出来的新生态氧反应生成SO₃, SO₃溶于粘结剂的水分之中生成硫酸, 催化树脂, 使之迅速发生放热缩聚反应, 导致砂芯瞬时硬化。

SO₂冷芯盒制芯法的特点是: SO₂气体的扩散速度比空气快30倍, 比CO₂和胺气快5倍, 芯砂的流动性好, 硬化速度快, 脱模后1 h内强度可达终强度的85%~95%, 生产率高; 芯砂可使时间长(可达7 h); 砂芯热强度高, 使得铸件的尺寸精度和表面质量均高于三乙胺法; 砂芯存放对环境温度、湿度敏感性小; 发气量低, 约为三乙胺法的1/2, 浇注时烟雾气味小; 落砂性优良, 对铝、镁合金也极易出砂。

在国内, 对SO₂冷芯盒制芯工艺研究起步并不晚, 华中科技大学(原华中工学院、华中理工大学)^[93-94]冷芯盒课题组率先于1976年开始探索该项技术, 至20世纪80年代中期, 该校在SO₂吹气冷芯盒法用材料、工艺及设备方面做了大量基础研究, 包括原砂处理、树脂粘结剂、过氧化物、制芯工艺及设备, 以及尾气吸收设备等关键技术进行了系统的研究, 解决了生产应用中的问题, 取得了多项成果。1983年通过实验室鉴定, 认为其SO₂制芯技术成果已接近和达到美、英资料报导中的先进水平。

随后国内很多大专院校、研究单位、化工企业^[95-100]均成立了专门的研究机构, 进行深入研究。当时在华中科技大学的主导下, 先后有济南铸锻机械研究所、重庆铸机厂、苏州铸机厂等与有关铸造厂通力合作, 已形成SO₂制芯所需的从原砂处理开始到芯砂混制、射芯设备及尾气净化设备的制造能力, 并已有效地供应市场。已有数十家铸造厂(车间)应用SO₂制芯工艺, 有几家已达相当的规模。已成功地将SO₂法用于泵类、液压件、汽油机及柴油机等铸铁、铸钢及非铁合金铸件的生产。

SO₂法的缺点也很明显, 主要有: ①树脂中游离糠醇汽化, 易使砂芯表面结垢; ②SO₂的腐蚀性很强, 低碳钢芯盒用于砂芯大量生产时, 锈蚀是一个严重问题; ③所用SO₂有毒, 难闻, 吹气系统必须密封, 对残余的气体要收集处理。

国外的SO₂法研究较少, 技术发展较慢, 国内的研究对于工艺及设备的难点问题未能取得突破, 使SO₂法固有的缺陷没有得到根本的改善, 因此进入20世纪90年代中期, 对SO₂冷芯盒工艺的研究逐渐减少。目前, 苏州兴业公司生产低浓度SO₂冷芯盒法树脂, 树脂加入总量1.2%~2.0%(占原砂质量的百分比)^[1]。

2.5 三种制芯工艺的特点及展望

2.5.1 三种制芯工艺的特点

目前, 壳法、热芯盒法和三乙胺冷芯盒法均为成熟的制芯工艺。会在今后一段时间或较长时间内共存。三种制芯工艺的特点总结归纳于表4。

三种制芯工艺均有各自的特点, 采用何种制芯工艺也受砂芯特点的影响。通常长而细小的砂芯, 如炮筒芯、进排气管芯和一些复杂的组合砂芯, 以及要求铸件表面光洁度高的砂芯可选用壳芯, 而厚大砂芯可做成中空的壳芯; 对精度要求高、断面较厚的砂芯, 如曲轴箱缸筒芯、减速器芯可选用冷芯盒法制芯; 对断面较粗而又要求高温强度的砂芯、复杂而细薄断面的水套等砂芯, 可选用热芯盒砂芯, 尤其是中小铸造企业, 其经济效益较高, 目前在铸造生产中广泛应用^[101]。

2.5.2 展望

(1) 从节约能源、改善工作条件和提高砂芯精度的角度, 当今铸造行业制芯工艺的发展方向应是由高温制芯向低温、常温制芯的方向发展, 这一发展趋势不可逆转。目前, 虽然温芯盒法制芯在我国应用较少, 但温芯盒法优点明显, 即制芯过程中甲醛气味显著减少, 没有苯酚气味, 改善环境; 芯砂的流动性好; 砂芯尺寸稳定、密度均匀、变形小、吸湿性和发气性小、存放性好; 节省能源、降低成本等。随着我国工艺技术的不断进步、树脂及固化剂品种及质量的不断提高, 温芯盒法制芯工艺将会更完善, 并能在铸造生产中逐步推广应用, 最终取代热芯盒法。

(2) 生产实践表明, 目前在覆膜砂壳法、热芯盒法和三乙胺冷芯盒法三大制芯工艺中, 覆膜砂壳法所显现的综合性能是较好的, 故在冷芯盒法的一些劣势尚未突破的情况下, 预计今后一段时间或较长时间内, 覆膜砂壳法仍和冷芯盒法共存。对壳法用覆膜砂的展望是: 国内覆膜砂在大类细分下的品种规格仍太

表4 三种制芯工艺的特点
Table 4 The characteristics of three core making processes

项目	覆膜砂壳法	热芯盒法	三乙胺冷芯盒法
工艺配方	酚醛树脂覆膜砂	呋喃树脂+固化剂	双组分树脂+三乙胺胺催化剂
芯砂可使用时间	干态覆膜砂存放性好	短	较长
用砂量	可制成壳型(芯),为冷芯盒的1/3~1/5	较大	大
适应性	差	较差	对芯盒材质无要求,芯盒使用寿命长;芯盒可随时灵活更换,适用多品种生产
制芯生产效率	低	较高	极高
制芯环境条件	模具温度高(250~300℃),有游离胺、醛及酚逸出	模具温度较高(200~250℃),有游离醛逸出	室温制芯,射砂密封性好,操作环境好
制芯能耗	大	较大	为壳法的1/7,热芯盒法的1/5
砂芯质量	致密无疏松,可不施涂涂料	硬透性差,脆性大,且表面易发酥,易变形	较好
砂芯常温及高温强度	高	较高	较高
铸件渗氮倾向	有	有	有
气孔倾向	壳型(芯)透气性好,气孔倾向低	较高	一般
脉纹倾向	一般	较小	大
芯砂混入对湿型湿型砂性能的影响	小	一般	大
制芯设备	投资较大	投资小	投资大

少,不能满足某些铸造工艺及合金材质铸造的需要。故应根据铸件种类和铸造工艺要求等开发多系列多品种的覆膜砂;开发价格低廉的覆膜砂用原砂、多品种的覆膜砂用树脂以及各种添加物,制成具有特殊性能的系列壳型(芯)覆膜砂,以适应不同覆膜砂性能的要求。

(3) 三乙胺冷芯盒工艺虽然带来了环境污染、设备投资大和铸造缺陷多等方面的问题,但仍有很大的应用优势和潜力,其将逐渐取代热芯盒法,与世界先进国家的制芯工艺发展趋势同步。为减少三乙胺冷芯盒法对环境的污染,开发和改进树脂品种,改进吹气工艺和尾气净化装置,使三乙胺的排放量控制在工业卫生排放标准范围内;进一步提高三乙胺冷芯盒法树脂砂的抗吸湿性。

(4) 目前尽管三乙胺冷芯盒工艺在冷芯盒市场占有很大的优势,但SO₂法曾在我国冷芯盒制芯生产中发挥了很大作用。SO₂法由于对环境及呋喃树脂及催化剂等原材料的敏感性小,其某些工艺性能、特别是芯砂高强度、高硬化速度和卓越的抗湿性等具有三乙胺法无法替代的优势和发展潜力。加强SO₂法制芯用原材料及工艺,特别是设备防腐性及吹气系统的密闭性研究,加大环保设备的投资,在我国铸造行业走出一条推广SO₂冷芯盒工艺的新路子。

3 树脂砂造型及制芯装备

3.1 自硬树脂砂造型装备

从环保、低碳、节能角度来看,树脂自硬砂工艺应用前景广阔。自硬树脂砂特别适合于单件和中、小批量的中、大型铸件的生产,机床、矿山、重型、石油、造船和通用等机械行业的铸造厂,只需配备相对简单的设备即可组成机械化生产。

我国自硬树脂砂造型设备经历了引进、吸收消化到自主研发的过程^[102-103]。我国自1983年沈阳水泵厂率先引进日本大洋铸机树脂砂设备以来,至1995年底,全国112个单位分别从日本、德国、美国、瑞士、意大利等7个国家进口了122套树脂砂设备和生产线(不包括制芯设备)。自20世纪80年代初到90年代后期,我国自硬树脂砂设备引进大致可分为以下三个阶段:第一阶段是20世纪80年代初的第一次引进,主要集中在东北、西北工业基地,涉及机床、重型、通用行业。引进设备主要以日本大洋铸机为主,设备主要以连续式高速混砂机、碗形混砂机和四合一机械再生系统为主。其中也配有输送辊道、翻转起模机等造型生产线。第二个阶段大体在20世纪80年代末、90年代初。随着树脂砂工艺的应用和推广,树脂砂设备的需求也在增加,这一时期,以德国ECO公司为主的欧洲设备占领了中国市场。使用厂家主要集中在上海和江苏地

区,涉及纺机、机床、造船等行业。第三阶段发生在20世纪90年代初,以开封高压阀门厂于1993年进口意大利IMF公司的树脂砂脱箱造型线为起点,在短短的两三年之内,IMF公司迅速占领了中国自硬树脂砂市场,用户已达30多家,遍及全国各地,分布在通用、汽车、造船、军工、工程机械等行业。直到后来的10多年,IMF公司的造型等设备仍受中国铸造企业关注和青睐,比如属IMF设备尖端产品的100 t/h高度可调混砂机,其可根据现场生产要求对出砂口高度进行调整,配有用户可以调整的粘结剂流量控制系统、固化时间控制系统、电磁驱动泵以及电子程序结构等^[104-105]。

据不完全统计,2011年之前,我国引进自硬树脂砂线100条,国产树脂砂线2 500条,2011—2014年四年间我国又装备了树脂砂线838条,到2014年底,我国共有树脂砂生产线3 438条^[18]。我国国产自硬砂装备和生产线已经占据了国内绝大部分市场,而且继续以其在满足工艺和生产要求前提下的经济性、服务及时、备件方便等优势,保持着稳步发展。

随着树脂砂应用的不断扩大和技术进步,国内自硬砂铸造装备的发展应用已大大超过国外,推动了国内自硬砂工艺技术的全面提升^[106-109]。目前,我国自硬砂造型设备的制造水平基本与世界发达国家水平相当。国产自硬树脂砂所需的成套设备日趋齐全和完善,具有自主知识产权的世界上最大吨位的100 t/h移动式连续混砂机已经开发制造出来,并投入市场,其他大吨位振实台、大吨位的四导柱翻转起模机、液压全自动合箱机组、有箱或无箱合箱机械手、大型涂料流涂机,以及包括自动化控制系统等在内的机械化、自动化铸造生产线几乎遍地开花。设备的成套性、可靠性都较好,成套设备的组成大致相同,用户可根据各自的生产需要,选择成套设备的组成。

随着行业对大型化、自动化(智能化)、绿色化要求的提高,开始提出用数字模拟仿真技术对大型连续式混砂机混砂过程参数,如原砂粒度及温度、环境温度自动调节树脂及固化剂的加入量等对树脂砂强度、可使时间/脱模时间等性能进行数字模拟;同时将准时化(just in time)概念引入自硬砂造型的生产管理,赋予自硬砂铸造工艺、设备和管理的新智能化的内涵。目前,自硬树脂砂造型设备出现80~100 t/h等级连续式混砂机、100 t级震实台以及起模机,同时设备具备与车间MES接口功能,为实现数字化生产提供了接口条件^[110]。

我国树脂砂造型设备的主要企业有:无锡锡南铸造机械股份有限公司、济南二机床铸造有限公司、双星漯河中原机械有限公司、青岛盛美机械有限公司等。

3.2 树脂砂制芯装备

3.2.1 概述

制芯设备是随着树脂砂硬化工艺的进步而发展的,制芯设备对于提升铸件质量和生产率具有举足轻重的作用。据有关铸件生产数据统计,由于砂芯质量(主要有强度、完整性、透气性、均匀性)造成的铸件废品率均值在2.5%以上,国内制芯设备的制芯废品率约5%。

目前,国内汽车铸造厂树脂砂制芯有3种制芯工艺,如缸体生产所用砂芯如水套砂芯、曲轴箱砂芯、缸筒与顶端砂芯、前后端面砂芯等依各厂条件不同,分别采用三乙胺冷芯盒制芯、热芯盒制芯或覆膜壳芯制芯。其中热芯盒制芯和覆膜壳芯制芯用设备价格低廉,且适用于小件铸件的生产,在国内众多小规模铸造企业使用较为普遍。国产热芯设备有单工位、两工位、四工位等,壳芯设备有K763/874壳芯机等,可满足复杂、薄壁、高精度铸件对砂芯质量的要求。

3.2.2 制芯中心自动化

最先进的树脂砂制芯工艺是采用三乙胺冷芯盒结合锁芯(Key Core)技术的制芯中心^[109, 111],整个射芯、取芯、修整毛刺、多个砂芯定位组合成一体、上涂料、烘干等工序,全部用一台或多台制芯机与机器人完成。采用计算机控制的“制芯中心”使全部制芯过程实现自动化,铸件尺寸精度可大大提高,总体尺寸误差不超过0.3 mm。其中射芯机以垂直分型为主,有二开模、四开模,且为了减少原砂用量,砂芯都采用抽芯工艺,从而减少约10%~15%的用砂量,生产率可达50盒/h。整个中心配备快换芯盒装置,芯盒更换时间5 min。还设置集中供氨和涂料搅拌系统。混砂机树脂定量精度1%,原砂定量精度1%。为了弥补制芯和造型的不匹配,在造型和制芯工序中间设置立体仓库,砂芯从制芯到下芯全部采用自动化运输。目前,国内较多厂家选用制芯中心生产砂芯,如东风汽车铸造厂、一汽铸造公司、上海圣德曼铸造公司、华东泰克西、上海柴油机、一拖第二铸铁厂、潍柴、江西五十铃等。

目前,树脂砂制芯设备的控制技术只能满足自动化生产的基本需求^[112],还未达到制芯数据智能控制的水平,整个制芯过程受外部条件(如环境温度及湿度、原砂温度、物料定量、称重精度等、制芯过程控制(如机构运动、射砂、吹气过程等)因素的影响很大。要实现智能化制芯,必须对以上各因素进行精确的数据检测和信息反馈,并结合制芯工艺数据库实施制芯过程参数的实时修正,以提升制芯设备的智能化水平。

3.2.3 制芯中心数字化信息化尝试

据统计,我国大多数发动机企业缸体铸造生产流程都能实现全线自动化,但缸盖由于其复杂性,所组成的砂芯品种多且不规则,制芯工部只能实现半自动化,搬运、组芯、浸涂以及输送等都靠手工操作;过程数据基本由人工采集,没有形成系统化,生产效率低下,产品质量不受控。为此,广西玉柴缸盖铸造车间缸盖制芯中心尝试开展信息化技术的建设^[113],应用PROFINET技术(PROFINET是新一代基于工业以太网技术的自动化总线标准,其为自动化通信领域提供了一个完整的网络解决方案)将制芯机、机器人、输送辊道组成一个信息网络,使用RFID[RFID是一种射频识别技术,它使用射频电磁波通过空间耦合在阅读器上进行识别、分类和跟踪的移动物品(物品上附着有RFID标签)之间实现无接触信息传递并通过所传递的信息达到识别目的]为信息载体,采用35台机器人,实现砂芯信息自动识别、设备工艺智能切换、组芯判别纠错、凸台高度检测等信息化作业,可适应10种以上不同机型缸盖生产。车间生产流程全部实现自动化,尤其是制芯中心所有工序在辊道线体上完成砂芯组装、涂胶、浸涂、钻孔、刻铸号、下芯等,实现流水线自动化作业。虽然玉柴缸盖制芯中心应用了一些较为先进的设备工艺,不仅实现了自动化,而且实现信息化作业,但与国外先进铸造企业相比还有较大差距,如沃尔沃缸盖铸造已实现中央控制全线自动化,甚至实现远程监控生产流程。未来铸造设备将走向智能化趋势,如视觉系统智能判断砂芯质量、与ERP订单系统对接智能生产、智能监控设备故障等。

3.2.4 无机粘结剂砂制芯设备

与树脂砂等有机粘结剂砂工艺相比,无机粘结剂砂制芯工艺由于在制芯过程中具有不排放或很少排放VOCs有机污染物的优点,可以实现绿色环保生产,改善铸造生产环境。近20年来国内外无机粘结剂砂制芯工艺得到了行业的重视,加大了研发投入和应用。国外欧洲汽车零部件铝合金铸造企业最先开始部分应用无机粘结剂砂制芯工艺。随后国内少数铝合金铸造企业也开始部分地试用无机粘结剂砂制芯工艺。实践表明,无机粘结剂砂流动性差,对混砂及制芯设备的要求大大高于树脂冷芯盒制芯工艺装备,目前无机粘结剂砂工艺的应用范围局限大,且不够成熟^[4]。

总的来看,我国虽与国外发达国家树脂砂制芯设备在运行可靠性等方面仍存在距离,但现在差距已大大缩小。目前,国内铸造厂除机器人制芯中心仍以选购国外设备为主外,其余制芯设备基本选购国内制芯设备生产厂家的产品。目前,在我国树脂砂制芯装

备市场的国内外主要企业有: Laempe Mössner GmbH(兰佩)、Loramendi S.Coop.(洛拉门迪)、苏州明志科技有限公司、苏州苏铸成套装备制造有限公司、河北欧耐机械模具股份有限公司、苏州三信机器制造有限公司、无锡大山机械有限公司等^[4]。

4 树脂旧砂再生

4.1 概述^[114]

浇注后的旧砂是铸造生产中最大量的排放物,我国每年废旧砂的总生成量达4 000多万t。铸造旧砂分为两类:单一铸造旧砂,即湿型旧砂、水玻璃旧砂、各类树脂旧砂等;混合铸造旧砂,即含树脂芯砂的湿型混合旧砂和含碱性酚醛树脂砂的水玻璃旧砂等。废旧砂的种类和毒性日趋增加和加剧,如含树脂芯砂的湿型混合旧砂中含有酚、醛、胺、苯、甲苯、二甲苯等芳香烃物质;水玻璃自硬砂和树脂自硬砂的单一旧砂中,除了含有上述有机有害物质外,还含有无机的钾、钠等强碱物质,对土壤和水源都会产生严重的污染。然而,我国部分铸造企业未能按照国家相关环保要求进行处置,而是随意抛弃排放,甚至混进城镇生活垃圾中或与其他工业固体废弃物中随意排放,铸造废旧砂的随意排放将会对环境造成较严重的威胁。因此,提高铸造旧砂的再生水平,减少排放,刻不容缓。

近年来,我国废砂处理和旧砂再生技术应用方面取得了很大的进步,旧砂再生设备从单工序处理向多功能一体化综合、多工序化发展,从铸造厂内再生回用到专业化综合流动再生及向外部其他工业部门有效利用。旧砂再生不再是孤立的,而是绿色铸造、环境保护的一部分,成为铸造可持续发展战略的不可缺少的一环。

以自硬树脂砂再生应用最为普遍,旧砂再生已成为自硬树脂砂生产线不可分割的一部分。几乎所有的自硬树脂砂生产企业均将自硬树脂砂经干法或热法再生后用于树脂砂的造型和制芯,部分企业通过再生旧砂可全部或部分代替新砂使用。单一的覆膜砂旧砂也基本采用热法再生后回用。

4.2 自硬树脂旧砂的再生

4.2.1 自硬呋喃树脂旧砂和酚脲烷树脂旧砂的再生

研究及实践表明,自硬呋喃树脂旧砂和酚脲烷树脂旧砂采用干法再生可以获得满意的再生效果,实现循环使用,也可以采用热法再生。目前,常用机械干法再生或机械-热法再生自硬呋喃树脂旧砂和酚脲烷树脂旧砂,技术较为成熟^[1]。

国内广西兰科资源再生利用有限公司的再生工

艺^[114]：机械&热法再生并列组合工艺，只选择热法再生，投资成本和运行成本较高；并列组合工艺，高质量的再生砂，节约40%的投资和80%热能消耗成本。采用机械和热法并列组合再生工艺的再生砂，灼减量指标虽然比新砂高，但再生砂粘结强度高，在同等强度条件下，可减少树脂加入量，型砂的灼减量反而低于新砂混制的型砂。

4.2.2 碱性酚醛树脂旧砂再生

酯硬化碱性酚醛树脂旧砂被认为是一种再生回用难度较大的旧砂，且至今未得到较好解决。究其原因：由于常温下碱性酚醛树脂砂旧砂砂粒表面的树脂膜具有一定的韧性（特别是其中含水量 > 1.0%时），很难用干法机械再生去除；碱性酚醛树脂旧砂砂粒表面上树脂膜中残留有少量K（360 左右熔化，1 320 后气化），很难用一般高温（800~900 ）热法再生工艺将其全部除去。残留K存在于再生砂中，与石英砂形成硅酸钾，覆盖于砂粒表面，K还与树脂的分解产物O₂、CO和CO₂等作用生成碳酸钾等，其无机化合物的存在会严重降低再生砂粘结强度和抗湿能力^[1]。

热法+化学再生组合法：英国Borden公司在普通热法的基础上，研制成功一种提高附着力的添加剂Alpha beta Max500，并将其称之为新型热法。这种热法用添加剂为液体，加入量为型砂质量的0.1%~0.3%。使用效果表明，再生砂的回用率由70%提高到85%~90%。当型砂的再生砂用量较高时，这种添加剂尤其能够明显地提高型芯和铸型的强度。国内也有类似再生方法的应用案例，如四川某铸造厂从英国引入第一条树脂砂生产线，其碱性酚醛树脂旧砂，采用干法其再生率仅70%，济南圣泉集团股份有限公司提出化学法+热法复合工艺对其进行旧砂再生，实现碱性树脂砂工艺再生砂回用率达到90%以上要求^[115]。

国内某生产铸钢件的铸造企业，碱性酚醛树脂旧砂为12万t/年。再生砂技术要求：能单独作为面（芯）砂使用。如只选择机械再生，韧性树脂膜和K、Na等无机盐类难以去除；热法串联机械再生，K、Na无机盐难以去除，收得率 70%。国内广西兰科资源再生利用有限公司的再生工艺，湿法+热法再生串联组合工艺，得到高质量的再生砂，高收得率 90%，成本合理。碱性酚醛树脂再生砂的各项指标优于新砂和铸造厂经机械再生后回用的旧砂。

4.3 含树脂芯砂湿型混合旧砂的再生

4.3.1 湿型混合旧砂的特点

湿砂型是以膨润土为粘结剂，加煤粉或少量淀粉类物质和水混制而成，故也称湿型砂型。以汽车行业

所用的湿型铸造所用砂芯则基本上都是树脂砂芯，如壳芯、热芯盒芯、三乙胺冷芯盒芯等。浇注后落砂的旧砂中是混有树脂砂芯的湿型砂。这种混合旧砂中，既有芯砂表面附着的树脂膜，又有湿型砂中的煤粉和砂表面的死湿型膜。

4.3.2 湿型旧砂再生方法

目前，在生产中应用的再生方法主要有“热-机械联合再生法”和“湿法&热法并联再生组合工艺”。其中“热-机械联合再生法”，旧砂中的树脂膜和煤粉等可燃材料在高温下可气化和燃烧，但包覆在砂粒表面的湿型中的蒙脱石在600~730 失去结构水会烧成坚硬难溶于水的陶瓷状硬块（又被称作鲕化层或鱼卵石化层），既不能被水洗掉，又很难用机械方法除掉。因此，对这类旧砂的再生，焙烧温度要设定在既能使鱼卵石湿型膜与硅砂的结合力松散开裂，又要避免温度太高使湿型膜烧成陶瓷块。旧砂焙烧以后附着在硅砂表面的少量非活性湿型膜可通过后续的机械摩擦或研磨再生工艺清除。有人认为，“热-机械联合再生法是目前即使旧砂达到芯砂使用标准，又不产生二次污染的砂再生方式”^[116]。

某铸造企业型（芯）砂工艺：湿型砂造型，三乙胺冷芯制芯，废砂中块状砂芯比例10%，散状废砂约占90%，25万t/年。再生砂技术要求：代替新砂单独作为三乙胺冷芯制芯使用。如只选择湿法再生，10%砂芯再生效果难以保证；热法串联机械再生：再生砂质量不高，收得率 70%。广西兰科资源再生利用有限公司的再生工艺^[114, 117-118]：湿法&热法并联再生组合工艺：得到高质量的再生砂，高收得率 95%。再生砂灼减量指标虽然比新砂略高，但再生砂粘结强度高出许多，在同等强度条件下，可减少树脂加入量，砂芯的灼减量反而低于新砂混制的砂芯。

目前，我国已有一批具有较强实力的从事铸造废弃材料的再生、综合利用企业，进行基础技术研究探讨，不断地开发和改进新的工艺和设备，主要有重庆长江造型材料（集团）股份有限公司、广西兰科资源再生利用有限公司、北京仁创科技集团有限公司、宁波天阳铸造材料有限公司、柳晶科技集团（常州）股份有限公司、中机铸材科技（福建）有限公司等。

5 应用树脂砂时的环保问题及展望

5.1 概述

相比于其他型（芯）砂，尽管树脂砂工艺对优质铸件具有很大优势，但同时也给铸造生产过程带来了环境污染。研究发现^[119-120]，采用包括树脂砂在内的型砂工艺时，其在混砂、造型（芯）、浇注、落砂等环

节排放的废气中含有大量对环境和人体健康有严重危害的多种挥发性有机物VOCs和危险性空气污染物HAPs（指已知或被怀疑会造成癌症或其他严重身体影响的污染物，或不利环境和生态效应的空气污染物）。近年来引起了社会对铸造厂环境条件的强烈关注。我国也相继出台了一些环保法规，如中华人民共和国环境保护法，中华人民共和国大气污染防治法，中华人民共和国固体废物污染环境防治法和铸造行业大气污染排放限值（中国铸协）等。因此，科学地测定和分析树脂砂在生产过程中产生的各种废气的组成及危害性，采取有效的防治措施，实现达标排放已成为当前国内外十分关注和亟待解决的重大问题。

目前，减少树脂砂铸造车间有机挥发性废气排放的途径主要有，开发和应用低有害废气排放的树脂砂，比如木质素改性的呋喃树脂砂和碱性酚醛树脂砂；低臭味覆膜砂；环保型三乙胺冷芯盒树脂和自硬酚醛烷树脂等；开发应用有害废气的有效净化方法，以减少铸造车间废气的排放等。此外，采用对环境友好的新型低毒树脂砂制芯工艺和无机粘结剂砂工艺取代树脂砂工艺的研究应用也一直在进行。

5.2 木质素改性呋喃树脂和碱性酚醛树脂

木质素作为自然界中储量丰富的一种天然多酚类高分子聚合物，由于其结构中存在较多的醛基和羟基，其中羟基以醇羟基和酚羟基两种形式存在。在合成树脂过程中，利用5-羟甲基糠醛和植物、作物提取物对呋喃树脂改性，其生产工艺不仅包含了传统呋喃树脂生产的碱-酸-碱工艺，同时还加入了对植物、作物提取材料的改性工艺，木质素既可以提供醛基又可以提供羟基，从而降低甲醛用量；同时对该树脂配套低硫固化剂，可减少树脂和固化剂的加入量，降低混砂和浇注过程中甲醛、氮氧化物和SO₂等有害气体的排放。比如传统呋喃树脂，其游离甲醛为0.1%，而木质素改性呋喃树脂，其游离甲醛仅0.02%。通过对现场混合砂过程中甲醛、二氧化硫和氮氧化物等有害气体检测结果表明，木质素改性树脂在固化过程中甲醛释放量比普通呋喃树脂降低30%~50%，其他有害气体也相应降低，混砂造型时刺激性气味变小，固化后型砂有淡淡木香味^[121-124]。

商品邦尼树脂是近年来邦尼公司推向市场的全新环保铸造粘结剂，同样地采用木质素代替甲醛与苯酚，加上呋喃改性而合成的一种改性甲阶酚醛树脂。该树脂既具有碱性酚醛树脂的二次硬化特性，又保持了呋喃树脂的强度、溃散性、使用适应性及较好再生性。该树脂环保无毒，树脂中甲醛与苯酚含量为零，浇注后刺激气味小。目前，该树脂已经在国内数

十家铸钢企业使用，产品涉及到电力、船舶、冶金、矿山、工程机械等行业各类材质、结构及无损检测等级的铸钢件，单件重量从几十公斤到100余吨^[125-126]。该树脂产品项目已于2021年通过了中国铸造协会组织的科技成果评价。

5.3 低臭味覆膜砂

覆膜砂是在原砂表面覆有热塑性酚醛树脂、固化剂六次甲基四胺（固化剂占树脂的15%左右）及润滑剂的型（芯）砂，其在浇注时分解释放出氨、酚与醛是造成环境污染的根由。我国劳动保护法规定造型工段氨浓度应小于30 mg/m³，实际上往往超标8~10倍（约280 mg/m³），刺激工人咽喉，恶化工作环境，影响身体健康，周围数十米环境都为有害气体干扰。自20世纪80年代以来，国外（日本）就出现了低臭味少公害型覆膜砂^[1, 36]，国内近些年来也有低氨、无氨或环保型覆膜砂的研究与应用。据报道^[126-128]，环保砂中含有的游离氨量较普通砂低40%~70%，游离酚含量较普通砂低60%左右，游离醛含量较普通砂低10%~25%。其解决低臭味的主要思路和途径是，在传统的覆膜砂配方中，将液态的热固性酚醛树脂部分取代固态的热塑性酚醛树脂，使得传统固化剂六亚甲基四胺的加入量减少，据报道，由原来的11%~20%降至4%~8%；或同时使用低氨固化剂，以部分或全部取代乌洛托品。此外，还可不用传统的热塑性酚醛树脂，而采用双酚A型环氧树脂，固化剂为液态酚醛树脂，以及采用双酚A型和苯酚型苯并恶噁树脂（为一种典型的开环聚合形成酚醛结构的单体），加入固化促进剂制成覆膜砂等^[130]。如前所述，我国还发布了首个《铸造用低氨覆膜砂》的行业标准^[1]。

5.4 环保型三乙胺冷芯盒树脂和自硬酚醛烷树脂

美国Ashland公司推出了一种SOMAX™冷芯盒粘结剂，据报道，其混合料可使用时间在某些条件下超过24 h，其挥发性有机物含量较酚醛烷冷芯盒树脂低，残留胺味小，故更具环境友好性。三乙胺冷芯盒用双组分粘结剂由于其粘度较大，必须用高沸点的苯类混合溶剂来稀释以达到粘度低、可泵性和包覆性好的目的。HA公司从减少芳香烃溶剂着手，推出了以植物油脂肪酸甲酯等为主要溶剂，以取代苯类混合溶剂的环保型产品，即HA6817+HA6892^[1]。

苏州兴业公司通过对合成工艺改进和低萘芳烃溶剂的使用，开发出了环境友好型酚醛烷自硬树脂，有效降低了树脂中的游离酚、游离醛和萘的含量；通过引入低挥发、无刺激性的咪唑类固化剂代替常规的吡啶类固化剂，保持树脂低温高活性的同时，有效降低

了刺激性气味的产生^[131]。

5.5 铸造生产中废气净化

5.5.1 概述

热芯盒工艺、覆膜壳芯(型)工艺及冷芯盒工艺在制芯以及浇注、落砂时,易挥发物质及树脂聚合放出的小分子物质,还有游离酚、游离醛及短链分子和六次甲基四胺的分解物等,均是在短时间内集中释放出来。故应在制芯、浇注和落砂等工部采取有效的集中收集、处理以及排放措施。

自硬树脂砂一般固化时间较长,大多数铸造厂在24 h以后浇注,其在合箱前的有害挥发物质的释放不会太快太集中。如果车间保持通风良好,基本可免作收集处理。因此,在自硬树脂砂造型(芯)工部可不安置废气集中收集装置。

5.5.2 废气净化途径

经过集中收集后的废气,需要进一步处理后才能完成达标排放。初步试验和判断表明,铸造生产有机废气处理的可能方法如下^[132-133]。

(1) 吸附+燃烧法/冷凝法:将吸附法和燃烧法结合,由吸附法将低浓度有机废气中的有机物收集;分别通过燃烧法或冷凝法将吸附所获得的高浓度有机气体燃烧掉或冷凝下来,实现有机废气治理或回收。已在覆膜砂制芯工艺中有尝试^[134]。

(2) 吸收法:其治理有机废气污染在铸造车间有用磷酸吸收法治理含三乙胺有机废气的实例,但要解决好吸收液体的二次污染问题。

(3) 脉冲电晕法:其治理铸造车间产生的含三乙胺有机废气正处于实验室研究阶段,须加快工业化试验研究,有应用前景^[135]。

(4) 低温等离子体净化铸造废气VOCs。其原理是利用交变高压电场进行气体放电,产生低温等离子体,净化废气中的VOCs,净化过程主要分为四步:电子雪崩 发光流柱与微放电 高能电子及自由基的形成 VOCs分子的降解。低温等离子体能高效除味,特别适应铸造生产过程中制芯、浇注、落砂、热处理等工序产生的各种刺激性气味的气体;低温等离子体处理铸造废气属于干法净化,是一种全新的净化过程,运行过程无需添加任何添加剂,不产生废水、废渣,不会导致二次污染等。

(5) 植物提取液雾化处理。天然植物提取液是从特定的植物根茎叶中萃取的汁液,经过专业的配方制备而成的植物除臭液(商品名称有的称“净化灵”),其物理化学性质稳定,无毒无害,与废气分子反应以后不会产生有毒的副产物,无二次污染。植

物提取液与废气污染物成分的反应原理主要是聚合、取代、置换等化学反应。在实际使用过程中,可根据实际废气排放量和浓度,适当调节原液的稀释比例以及喷头的数量及位置,有针对性的对VOCs和氨气进行治理。采用天然植物提取原液通过专用设备按实际需求稀释到一定比例后,利用专用的雾化设备将稀释后的提取液进行雾化,用适当数量的喷嘴将其喷洒于需要处理废气的位置,使之与废气进行中和分解反应,并保持其持续性。实际应用效果表明,经对浇注区喷雾植物提取液前后的甲醛、二氧化硫和氨氧化物的检测结果表明,其降低有害污染物的效果明显,去除污染物效果较好。

5.6 新型环保有机/无机粘结剂砂研究应用展望

5.6.1 新型低毒树脂砂制芯工艺

自20世纪80—90年代,在冷芯盒工艺的开发方面,出现了酚醛-酯法(1985年)和CO₂-酚醛树脂法(1989年)、聚丙烯酸钠-粉状固化剂-CO₂法(1992年)等新型低毒制芯工艺,尽管其强度等性能还不够理想,但已倍受铸造工作者的欢迎。国内华中科技大学、沈阳铸造研究所、沈阳工业大学等一些研究机构 and 大学先后开展了这方面的研究,已在粘结固化机理、基体树脂的合成与改性、固化剂的选择、固化工艺的改进等方面取得了许多进展^[2, 136]。因此,可以预计今后这方面的工作还会进一步深入,还会有更新的成果问世,达到实用化。

5.6.2 无机粘结剂砂取代有机粘结剂砂

(1) 国外概况。进入21世纪以来,新型硅酸盐系粘结剂在国外的应用获得了新突破。德国及欧洲企业先后发明了一种以硅酸盐为主,配合少量粉末固化剂的芯砂无机粘结剂,如ASK公司的INOTEC粘结剂,HA公司的Cordis系列粘结剂,芯盒需加热到200℃以下,同时辅以吹热空气,借助于脱除自由水使砂芯硬化,称“无机粘结剂温芯盒”工艺。BMW公司采用ASK公司开发的第三代无机粘结剂INOTECTM作芯砂,即使不施涂涂料,浇注的铸件内腔光洁,且浇注过程中无烟气。经大量试验并试生产,很快就正式在汽车铸铝件大批量生产中应用。大众公司和Diamler公司的轻合金铸造厂也已在生产中采用Cordis粘结剂制芯,代替冷芯盒工艺,制造铝合金铸件。其在生态、产品质量、经济等方面都获得了较好的效益^[137]。

日本丰田公司采用热硬化硅酸盐粘结剂砂制芯工艺,以取代覆膜砂壳型工艺,解决了新型汽车发动机缸盖复杂铸铝件生产中出现的芯砂充填性差和浇注后缸盖内腔出砂性差的问题;实现了车间设备工程集约

化和小型化、无烟、无臭等。实践表明,该无机粘结剂工艺的多项指标优于酚醛树脂覆膜砂壳法工艺^[138]。

(2) 国内概况。目前,我国一些铸造企业也从国外引进了无机粘结剂砂工艺技术(包括进口无机粘结剂及制芯设备等),用于铝合金铸件的生产。与此同时,我国一些大学、科研院所及造型材料生产企业(包括一些传统生产有机粘结剂的企业也投入精力研发无机粘结剂)也在开发铸铝件生产的无机粘结剂并已用于生产实际。沈阳工业大学、沈阳汇亚通铸造材料有限公司、沈阳铸造研究所等单位分别发表了其研究成果。其要点是^[139-141]:除采用新型改性硅酸盐粘结剂及配套的促硬剂外,还分别开发了HYT-CO₂硬化法、热空气硬化法和CO₂硬化法进行了芯砂性能的研究及实际生产验证。结论是:新型无机粘结剂,在射芯造型制芯和普通造型制芯均达到应用要求,可部分或全部替代有机粘结剂进行铸造生产,即达到环保减排的效果,又可降低生产成本。

重庆长江造型材料(集团)股份有限公司^[142-143],针对传统无机湿态型砂的使用期过短而须现场混砂使用的问题,开发了一种以硅酸盐为粘结剂覆膜的湿态型(芯)砂。并牵头制定了行业标准——JB/T13082—2017《有色合金铸造用无机粘结剂覆膜湿态砂》。该无机粘结剂覆膜湿态砂,采用热芯盒工艺制芯,芯盒温度200℃以下,砂芯可用于重力铸造和低压铸造铸铝件的生产。如要使该产品在铸造企业成功应用,除克服传统无机粘结剂砂碰到的问题外,还须考虑无机湿态型(芯)砂的仓储环节,如环境储存温度湿度、包装密封等。

河南金耐源新材料科技有限公司^[144]使用自行开发的新型无机粘结剂混制湿态砂,在温芯盒成形工艺中进行了应用。其中采用莫来石陶瓷砂(TCS-450)作原砂,无机粘结剂和促硬剂分别为2.0%和1%(均占原砂的质量分数),在压力下射砂制芯并加热硬化(温度约为180℃),最后取出壳型芯,进行组簇叠箱浇注铸件。结论是,其热态抗拉强度和常温抗拉强度都可以达到和超过有机覆膜砂技术指标,且发气量极低,整个加热制样过程中无烟、无毒、无味,可替代湿态覆膜砂工艺用于壳型生产。该工艺在国内数家铸造厂应用,具有溃散性较好、再生回用性能佳的特点,如再生砂经过20次再生循环之后,质量也不会有太大的变化。其《无机粘结剂关键技术的研发及在射芯成型工艺中的应用》于2019年通过中国铸造协会的科技成果评价。

新型硅酸盐粘结剂砂是一种前景很好的无机粘结剂砂工艺,这给铸造行业带来了新希望。然而,就国外来说,这种新型硅酸盐粘结剂,目前只能用于

制芯,不能作为自硬砂造型;且砂芯只能或主要用于生产铝合金铸件,而用于铸铁件的生产,国外也尚处于试验阶段。国内只有少数或部分铝合金铸造厂(车间)在应用,并没有完全在行业推广应用。没有突破的难题主要就是芯砂流动性差,对混砂、制芯设备以及模具工装要求高,这也成为制约该工艺推广应用的障碍(当然还有芯砂抗吸湿性及溃散性的问题)。可见,由无机粘结剂砂取代树脂砂用于复杂铸铝件和铸铁件的生产,还有一段很长的路要走。尚须联合原辅材料、铸造、混砂及制芯装备、模具/工装、旧砂再生等单位共同参与进行攻关。

6 结论

(1) 在可预见的数年内,树脂砂仍是我国砂型铸造造型制芯工艺的首选。近些年来在我国,采用无机粘结剂、特别是新型硅酸盐无机粘结剂取代树脂砂造型、制芯来生产铸铝件和铸铁件,已成为应用研究的热点。但要达到全面推广应用,仍有诸多技术瓶颈须克服。故在无机粘结剂砂工艺性能达不到现有树脂砂工艺水平的情况下,目前树脂砂工艺的应用格局不会变化。

(2) 树脂砂造型、制芯以冷法为主。基于节约能源、改善工作条件和提高砂芯精度的角度,树脂砂造型工艺仍以自硬树脂砂工艺为主;树脂砂制芯工艺的发展方向是由高温制芯向低温、常温制芯的方向发展;随着树脂及固化剂品种及质量的不断提高,温芯盒法制芯工艺将会更完善,并能在铸造生产中逐步推广应用,最终取代热芯盒法。

(3) 探讨树脂砂工艺绿色化的途径。减少树脂砂铸造车间有机挥发性废气排放的途径主要有,开发和应用环境友好型、安全型、可再生利用和节能降耗的低有害废气排放的树脂粘结剂;开发应用有害废气的有效净化方法,以达到达标排放。

(4) 将绿色化与数值化、智能化结合,使树脂砂工艺的应用迈向新台阶。目前在铸造行业,计算机技术正从各方面推动着铸造数值模拟、ERP等企业信息管理技术的发展,使铸造生产从主要依靠经验走向科学理论指导生产的阶段。随着树脂砂的广泛应用,因其工艺控制不当,会引起的一些典型的铸造缺陷,如气孔、粘砂、脉纹、表层组织异常和裂纹等;同时,如前所述,由此引起的有毒有害废气的排放问题也是亟待解决的问题。但树脂砂性能和应用受原材料、工艺、设备和管理等多种因素的制约。故在树脂砂工艺的应用中,引入数值化、信息化和智能化技术,对树脂砂发气特性、高温力学性能与铸件缺陷进行数值模拟,树脂砂在混砂过程中液固两相及射砂过程气固

两相运动模拟, 以及树脂砂在混砂、造型、制芯及浇注、落砂等环节的铸造生产过程、废气排放监控与分

析等, 这对控制环境污染程度、砂型(芯)质量及铸件质量是十分必要的。

参考文献:

- [1] 李远才. 铸造手册: 造型材料 [M]. 第4版, 北京: 机械工业出版社, 2020.
- [2] 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.
- [3] 王文清, 李远才. 树脂砂问题及其动向 [J]. 铸造工程, 2000, 24 (1): 1-4, 26.
- [4] 中国铸造协会. 中国铸造年鉴 [M]. 北京: 中国铸造协会, 2020.
- [5] 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.
- [6] 代绪绮, 王文清, 苏国勋, 等. 冷硬树脂砂粘结机构的研究 [J]. 铸工, 1980 (4): 1-4.
- [7] 代绪绮, 张汉泌, 苏国勋, 等. 快速冷硬树脂砂性能影响因素的探讨 [J]. 华中工学院学报 (自然科学版), 1978 (8): 87-96, 4-5.
- [8] 张汉泌, 代绪绮, 苏国勋, 等. 快冷速硬芯砂粘结剂——KJN-I 型树脂的研究 [J]. 华中工学院学报 (自然科学版), 1978 (4): 95-106.
- [9] 王文清, 苏国勋, 代绪绮, 等. 原砂对冷硬树脂砂强度的影响及原砂改造途径的研究 [J]. 铸工, 1982 (5): 26-31.
- [10] 张祖列. 冷硬呋喃树脂砂粘结剂制芯的研究和应用 [J]. 铸工, 1979 (3): 53-59.
- [11] 曹善堂. 我国树脂自硬砂技术的应用和发展 [J]. 铸造设备研究, 1994 (6): 16-19, 48.
- [12] 江朝士. 国内外树脂自硬砂工艺应用概况及新进展 [J]. 重型机械科技, 1999 (1): 50-56, 41.
- [13] 李远才. 自硬呋喃树脂砂及其在铸钢件上的应用 [C]//2004中国机械工程学会造型制芯新技术研讨会论文集, 2004: 72-77.
- [14] 金立, 屠曹富, 陈红雷, 等. 铸钢树脂自硬砂工艺的选择及其应用 [C]//2007年中国铸造工业第三届高层论坛论文集, 2007: 96-102.
- [15] 白香爱. 自硬树脂砂的应用及最新发展 [C]//2007重庆铸造年会论文集, 300-302.
- [16] 王进兴, 朱文英, 马晓峰. 自硬呋喃树脂热塑性的研究及应用 [C]//中国铸造行业第五届高层论坛论文集, 2011: 40-144.
- [17] 于洪岩, 周俊珍. 呋喃树脂自硬砂生产大型铸钢件工艺控制要点 [J]. 铸造设备与工艺, 2011 (1): 22-24.
- [18] 张伯明. 现代工业革命与铸造业的转型 [C]//2015第二届中德绿色铸造高峰论坛暨中国铸造协会绿色铸造工作委员会第一届二次会议论文集, 2015: 35-36.
- [19] 吉祖明, 马西林, 王骏康. 当今主流自硬树脂砂的“得”与“失” [C]//2017苏州兴业铸铁技术论坛暨全国铸铁年会论文集, 2017: 87-91.
- [20] 吴殿杰. PEPSET树脂自硬砂工艺在发动机缸体铸造中的应用 [J]. 汽车研究与开发, 1996 (5): 31-34.
- [21] 杨恒远. PEPSET树脂砂性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [22] 杨晶, 刘云, 程军. PEPSET和呋喃树脂自硬砂工艺性能对比研究 [J]. 华北工学院学报, 1999, 20 (4): 342-344.
- [23] 杨晶, 侯击波, 程军, 等. 锆砂/PEPSET树脂自硬砂工艺性能研究 [J]. 华北工学院学报, 2002, 23 (4): 274-277.
- [24] 李爱梅, 刘晓飞, 赵晓敏. PEPSET树脂砂工艺研究及应用 [J]. 大型铸锻件, 2003 (3): 27-29, 40.
- [25] 杜水宪. 关于环保型Pepset (派普赛特) 自硬树脂砂工艺 [C]//2015中国铸造活动周论文集, 2015: 1-7.
- [26] 谭晓明, 黄乃瑜, 尚永华, 等. 高羟甲基含量硼酚醛树脂的合成及表征 [J]. 塑料工业, 2001, 29 (4): 6-8.
- [27] 赵春玲, 黄乃瑜, 李焰, 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.
- [28] 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.
- [29] 宋会宗. 碱性酚醛树脂砂在大型铸钢件上的应用及质量控制 [J]. 中国铸造装备与技术, 2009 (1): 24-27.
- [30] 张本强. 碱性酚醛树脂砂在石油铸钢件生产中的应用 [J]. 化学工程与装备, 2014 (1): 54-56.
- [31] 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.
- [32] 徐荣法, 马晓锋, 华静燕, 等. 碱性酚醛树脂砂在大型铸钢件上的应用 [J]. 铸造工程, 2019 (6): 62-66.
- [33] 唐贤其. 硼酚醛树脂砂工艺用原砂的选择及质量控制 [J]. 中国重型装备, 2017 (2): 41-43.
- [34] 万仁芳. 汽车铸件市场展望及对策 [J]. 现代铸铁, 2003 (1): 34-38.
- [35] FOTI R. A look back at the 20th century (1990-2000), Part 7: the shell process [J]. Modern Casting, 2000, 90 (7): 32-33.
- [36] 李远才. 覆膜砂及制型(芯)技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [37] ROUBITCHEK. シェルモールド法を見直そう [J]. JACT NEWS, 1995 (11): 10-11.
- [38] PAUL R. Carey, LARRY Roubitcheck, GREEN Jim. 鑄物砂粘結法——シェル法 [J]. JACT NEWS, 1996 (7): 27-35.
- [39] 易宏治, 金本範彦, 中海孝夫. シェル鑄型の無塗型化 [J]. JACT NEWS, 1997 (5): 19-26.
- [40] 関徹, 井出勇. ノボラック型フェノール樹脂の分子量とレジソコートサンドの物性との関係 [J]. JACT NEWS, 1999 (8): 35-38.

- [41] 大橋明, 易宏治, 半田勝郎等. 球狀低膨脹鑄物砂 (サンパール) の開髮 [J]. JACT NEWS, 2002 (10) : 27-34.
- [42] 北京农业机械厂. 采用壳型铸造的开路先锋 [J]. 铸工, 1958 (7) : 23-25.
- [43] 第一机械工业部机械制造与工艺科学研究院, 清华大学. 壳型铸造工艺及新的研究成就 [J]. 铸工, 1958 (9) : 8-11.
- [44] 王其东. 壳型铸造法国内外应用概况及发展趋势 [J]. 中国铸机, 1991 (3) : 4-8.
- [45] 李远才, 李连杰, 易出山, 等. 铝合金铸件用易溃散覆膜砂的现状与发展 [J]. 特种铸造及有色合金, 1999 (5) : 7-9.
- [46] 张伟民, 任国平, 秦升益. 热塑性酚醛树脂覆膜砂的研究进展 [J]. 高分子通报, 2004 (3) : 99-105.
- [47] 周静一. 国外壳型铸造覆膜砂应用的新动向 [J]. 铸造工程 (造型材料), 2005 (3) : 1-3.
- [48] 孙伟民. 铸钢覆膜砂的生产及应用 [J]. 铸造工程, 2006 (2) : 17-18.
- [49] 巩建强, 倪国勇, 刘超, 等. 覆膜砂在阀门铸钢件中的应用 [J]. 铸造, 2019, 68 (9) : 1048-1051.
- [50] 张浩然. 覆膜砂用树脂的性能检测和提高覆膜砂强度的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
- [51] 孙嘉良. 壳型铸造工艺在汽车铸造中的应用 [C]//2006中国铸造活动周论文集, 2006: 149-153.
- [52] 江贤波, 周杰, 邵丁伟. 发动机缸体、缸盖用覆膜砂性能研究及选优 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (10) : 1034-1037.
- [53] 刘鸿勋, 苏瑞芳. 我国特种覆膜砂技术现状及展望 [C]//中国铸造协会汽车铸件分会2012年会暨汽车轻量化铸造技术研讨会论文集, 2012: 80-83.
- [54] 周承紫. 含抗脉纹剂覆膜砂的研制与应用 [J]. 金属加工 (热加工), 2013 (5) : 45.
- [55] 张健, 康德林. 耐高温覆膜砂在中小型铸钢件上的应用 [C]//2013中国铸造活动周论文集, 2013: 1-4.
- [56] 刁艳利. 高强度低发气量覆膜砂制备工艺及性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [57] 张战场, 郭威. 精铸覆膜砂壳型工艺代替熔模精密铸造生产复杂铸钢件的稳定化应用 [C]//第十三届中国铸造协会年会论文集, 74-79.
- [58] 汪鑫, 刘海舟, 李文仲, 等. 一种高强度覆膜砂在铝合金气缸盖水套砂芯上的应用 [C]//2017重庆市铸造年会论文集, 2017: 302-303.
- [59] CUMMINGS J P. Progress in Coremaking Part II : Hot Box [J]. Foundry, 1970 (6) : 58-65.
- [60] 第一汽车制造厂, 一轻部发酵研究所, 北京糠醛厂. 呋喃I型砂芯粘结剂制成并投产 [J]. 铸造机械, 1971 (1) : 37-39.
- [61] 韦进厚, 李绍烛, 周白勤. ZNR-I型中氮树脂应用试验 [J]. 铸造技术, 1987 (2) : 13-15.
- [62] 刘烨, 胡仲超, 金广明, 等. 中氮热芯盒树脂及复合固化剂的研究 [J]. 铸造, 1993 (11) : 8-13.
- [63] 李承春. 小红旗轿车铸铁件用热芯盒树脂的研究 [J]. 汽车工艺与材料, 1997 (12) : 25-30.
- [64] 李承春. 6201型热芯盒固化剂的研制 [J]. 铸造, 1998 (3) : 12-15.
- [65] 李承春. 国内外热芯盒树脂砂及其制芯工艺的现状与发展前景 [J]. 铸造, 1999 (9) : 45-48.
- [66] 张广英, 刘超, 伍启华. 发动机缸体水套热芯盒制芯、浸涂与烘干工艺的优化 [J]. 铸造, 2016, 65 (7) : 667-669.
- [67] 韩文, 何龙, 杨洋, 等. 低氮苯酚改性热芯盒呋喃树脂及复合固化剂的研究与应用 [J]. 铸造设备与研究, 2013 (6) : 52-54.
- [68] BRIGGS K. Development of the warm box process [J]. The British Foundryman, 1986, 79 (6) : 251-252.
- [69] MCKILLIP William J. The warm box process : an alternative core production process for casting [J]. The Foundryman, 1987 (11) : 456-460.
- [70] 李宗猛, 王文清, 戴绪琦, 等. 新型温芯盒固化剂的研制 [J]. 热加工工艺, 1995 (6) : 35-37.
- [71] 李宗猛. 酸促硬呋喃树脂砂硬化反应原理及其应用 [D]. 武汉: 华中理工大学, 1995.
- [72] 康理, 魏结练. 温芯盒技术及工艺试验 [J]. 汽车科技, 1996 (4) : 33-35, 39.
- [73] 胡宇洁, 刘伟华, 李英民. 一种铸造用中氮温芯盒呋喃树脂制备工艺的研究 [C]//第十三届全国铸造年会暨2016中国铸造活动周论文集, 2016: 1-5.
- [74] 胡宇洁. 改性温芯盒呋喃树脂及复合固化剂的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- [75] 刘党库, 周国栋. 新型温芯盒树脂砂工艺在铸铝缸盖生产上的应用 [C]//第十六届中国铸造协会年会论文集, 267-271.
- [76] 魏结练. 酚醛尿烷冷芯盒工艺关键应用技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
- [77] 胡慧莉, 蒋祖尧. 三乙胺气雾冷芯盒法制芯材料 [J]. 拖拉机, 1983 (6) : 40-47.
- [78] 孙永康. 三乙胺气雾冷芯盒法制芯工艺 [J]. 河南科技, 1984 (6) : 20.
- [79] 王岳林, 陈日兴. 应用冷芯盒工艺的几点体会 [J]. 铸造, 1991 (5) : 38-39, 21.
- [80] 吉祖明. 我国冷芯盒制芯 (型) 技术的现状及其发展前景 [J]. 柴油机设计与制造, 1999 (4) : 40-43.
- [81] 章九清. 略述胺法冷芯盒树脂砂原辅材料的选用与工艺性能的影响 [J]. 柴油机设计与制造, 1995 (2) : 55-58.
- [82] 袁征峰, 原笑伽, 王进兴. 新型冷芯盒树脂砂在康明斯缸盖上的应用研究 [J]. 铸造工程, 2003, 27 (4) : 4-8, 10.
- [83] 刘党库, 许增彬, 王军. ZL-1108/ZL-2108超低加入量冷芯盒树脂开发与应用 [J]. 铸造, 2017, 66 (5) : 450-454.
- [84] 张宝平. 新型三乙胺冷芯盒体系的初探研究 [D]. 济南: 山东科技大学, 2017.
- [85] 何龙, 崔刚, 张宏凯, 等. 国产与进口三乙胺冷芯盒树脂性能对比研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (8) : 892-895.
- [86] 魏结练, 李远才, 李卫东. PUCB粘结剂砂抗吸湿性的应用研究 [J]. 铸造工程, 2002, 26 (3) : 1-5, 10.
- [87] 杨清林, 刘永安. 胺法冷芯盒制芯工艺中的影响因素 [J]. 中国铸造装备与技术, 2003 (6) : 42-45.

- [88] 吉祖明, 瞿芝碧. 三乙胺冷芯盒工艺优化控制概略 [J]. 铸造工程, 2007 (1) : 11-15.
- [89] 郭利云, 程坚, 武玉平, 等. 胺法冷芯盒树脂砂射芯技术装备及应用 [J]. 中国铸造装备与技术, 2013 (3) : 24-26.
- [90] 闫敬光. 三乙胺冷芯盒制芯尾气处理技术的研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
- [91] 曹玉亭, 韩海全, 孙婷婷, 等. 精准使用三乙胺的方法 [J]. 现代铸铁, 2020 (2) : 4-52.
- [92] 王艳辉. 三乙胺冷芯盒工艺研究与应用 [C]//第十七届中国铸造协会年会论文集, 2021 : 342-345.
- [93] 苏国勋. SO₂吹气冷芯盒法制芯的应用课题通过鉴定 [J]. 中国铸造装备与技术, 1983 (5) : 53.
- [94] 王文清, 苏国勋, 沈其文, 等. SO₂吹气冷芯盒法制芯的研究 [J]. 华中工学院学报, 1985, 13 (1) : 1-8.
- [95] 孟爽芬, 李杰. SO₂法冷芯盒树脂砂用L-88型无机过氧化物的研究与应用 [J]. 铸造, 1989 (2) : 17-20.
- [96] 黄德宽. SO₂吹气冷芯盒制芯及国产成套设备 [J]. 中国铸机, 1990 (6) : 6-8.
- [97] 黄德宽. SO₂吹气硬化冷芯盒制芯工艺在我国的应用和发展 [J]. 铸造设备研究, 1991 (5) : 1-18.
- [98] 王小军. SO₂法冷芯盒树脂砂在发动机缸盖芯上应用工艺和探讨 [J]. 广西机械, 1993 (4-5) : 31-35.
- [99] 郭广思, 李玉海, 张桂芳, 等. SO₂硬化树脂砂冷芯盒法工艺性能与应用的研究 [J]. 沈阳工业学院学报, 1996, 15 (4) : 73-80.
- [100] 袁宏. SO₂法与三乙胺法制芯工艺的比较 [J]. 中国铸造装备与技术, 2001 (2) : 20-22.
- [101] 赵书成. 树脂砂制芯工艺在东风汽车公司的应用 [J]. 中国铸造装备与技术, 2002 (3) : 1-4.
- [102] 陈国新. 树脂砂设备引进与国产化发展 [J]. 铸造设备研究, 1997 (2) : 36-39.
- [103] 王其东. 国产树脂自硬砂设备的吸收消化引进技术概况 [J]. 铸造设备研究, 1997 (4) : 15-16, 11.
- [104] 程利军. 意大利IMF无箱树脂砂自硬生产线工艺和使用情况 [J]. 广西机械, 2001 (3) : 50-54.
- [105] 业界资讯. 从GIFA展览会看意大利IMF公司的最新装备与技术 [J]. 中国铸造装备与技术, 2007 (5) : 61-62.
- [106] 吴浚郊. 国内外铸造设备的发展趋势 [C]//第八届中国铸造协会年会论文集, 2008 : 99-106.
- [107] 温平. 铸造装备的应用和发展 [J]. 金属加工 (热加工), 2009 (7) : 18-20.
- [108] 董鄂. 自硬砂铸造装备的发展和应 [J]. 机械工业标准化与质量, 2011 (7) : 41-44.
- [109] 刘小龙. 现代化铸造厂与铸造厂的现代化 [J]. 铸造设备与工艺, 2012 (2) : 1-11.
- [110] 吴殿杰, 朱以松. 智能化发展趋势的自硬砂铸造 [C]//2012中国铸造活动周论文集, 2012 : 894-898.
- [111] 梁盛文. 汽车铸造技术的现状与发展趋势 [J]. 汽车工艺与材料, 2007 (5) : 19-25.
- [112] 李大勇. 铸造技术路线图: 普通砂型铸造装备与检测技术 [J]. 铸造, 2017, 66 (8) : 789-801.
- [113] 王志锋. 基于信息化的缸盖制芯中心建设 [J]. 中国铸造装备与技术, 2022, 57 (1) : 46-50.
- [114] 李远才, 刘春雷. 旧砂再生技术及绿色铸造粘结剂砂 [R]. 中国山西 (2019太谷) 铸造装备与技术交流会报告.
- [115] 刘焯, 张吉祥, 马丽. 碱性酚醛树脂砂再生技术创新 [C]//2020中国铸造活动周论文集, 2020 : 1-7.
- [116] 万仁芳, 熊鹰, 吴长松, 等. 湿型砂旧砂热法再生技术及再生砂性能 [J]. 铸造设备与工艺, 2016 (5) : 30-33, 43
- [117] 戴伟平. 铸造混合型废砂的湿法再生及再生砂性能分析 [J]. 金属加工 (热加工), 2014 (9) : 52-54.
- [118] 刘春雷. 潮模废砂再生处理应用实例分析及规模化应用探讨 [C]//2020年铸造活动周绿色发展论坛报告.
- [119] MARIUSZ Holtzer, SYLWIA Żymankowska Kumon, ANGELIKA Kmita, et al. Emission of BTEX and PAHs from molding sands with furan cold setting resins containing different contents of free furfuryl alcohol during production of cast iron [J]. CHINA FOUNDRY, 2015, 12 (6) : 446-450.
- [120] ZHANG Haifeng, ZHAO Hongqing, ZHENG Kuo, et al. Diminishing hazardous air pollutant emissions from pyrolysis of furan no-bake binders using methanesulfonic acid as the binder catalyst [J]. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 2014, 116 (4) : 373-381.
- [121] 李兴文. 高端球铁件绿色铸造方案 [J]. 中国铸造装备与技术, 2018, 53 (1) : 61-65.
- [122] 卜文娟, 阮复昌. 木质素改性酚醛树脂的研究进展 [J]. 粘接, 2011 (2) : 76-78.
- [123] 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, 65 (6) : 512-515.
- [124] 戴旭, 朱文英. 绿色铸造芳香呋喃树脂的研究和应用 [C]//铸件质量控制及检测技术委员会第十一届学术年会暨天津市第十届铸造学术年会论文集, 2016 : 294-297.
- [125] 唐盛来, 王海江, 邹晓峰. 邦尼树脂砂生产铸钢件的应用案例 [J]. 金属加工 (热加工), 2014 (9) : 46-48.
- [126] 滕虹, 乔景忠, 高海燕, 等. 邦尼自硬树脂砂造型工艺及其在高端铸钢件生产中的应用 [J]. 铸造工程, 2017 (5) : 23-26.
- [127] 杨宗锋, 李枝芳, 王庆喜, 等. 环保型覆膜砂在铸造中的应用研究 [C]//第十五届中国铸造协会年会论文集, 2019 : 387-391.
- [128] 蒋代敏, 王丽峰, 韩伟. 铸造用低氨覆膜砂的应用对现场的改善 [C]//2016重庆市铸造年会论文集, 2016 : 329-331.
- [129] 熊鹰, 王丽峰, 韩伟, 等. 低氨环保树脂覆膜砂的制备工艺. 中国, 201610959028. 7 [P]. 2017-04-19.
- [130] 冀运东, 王继辉, 白会超. 开环聚合酚醛树脂制备覆膜砂的研究 [J]. 铸造, 2008, 57 (4) : 388-390.
- [131] 王进兴. 环境友好型脲烷自硬砂树脂的开发及应用 [C]//中国 (国际) 汽车轻量化铸造技术交流会暨中国铸造协会汽车铸件分会2019年会论文集, 2019 : 244-247.
- [132] 闫敬光, 孙清洲, 张普庆, 等. 铸造车间有机废气处理展望 [J]. 铸造, 2014, 63 (6) : 565-570.
- [133] 刘小龙. 废砂再生与废气净化新技术 [J]. 铸造设备与工艺, 2016 (6) : 8-11.
- [134] 王前进, 刘楠楠. 采用覆膜砂铸造工艺的废气治理方案 [J]. 中国铸造装备与技术, 2018, 53 (3) : 97-99.

- [135]王鑫羽, 杜蓉, 黄天龙, 等. 三乙胺法冷芯盒废气治理措施分析 [J]. 甘肃冶金, 2021, 43 (2) : 38-39, 43.
- [136]刘秀玲, 宋来. 快速制芯用冷芯盒工艺的发展 [J]. 现代铸铁, 2021 (4) : 30-34.
- [137]李传斌. 无机盐类粘结剂的应用和发展 [J]. 金属加工 (热加工), 2014 (9) : 12-15.
- [138]须田智和, 渡邊浩庸, 下田正生, 等. 鑄造の付加價值向上と課題克服を両立された無機バインダ-アルミニウム鑄造について [J]. 鑄造ジャーナル, 2019 (2) : 32-36.
- [139]张宏奎, 刘伟华, 宋来. 无机冷芯盒粘结剂在汽车铸件中的应用 [J]. 现代铸铁, 2021 (5) : 58-60.
- [140]刘加军, 尹绍奎, 于瑞龙, 等. 绿色铸造材料——无机粘结剂的开发及应用 [C]//2018中国铸造活动周论文集, 2018 : 1-7.
- [141]尹德英, 魏甲, 白彦华, 等. 水玻璃砂HYT二氧化碳硬化法的研究 [C]//2019中国铸造活动周论文集, 2019 : 1-5.
- [142]熊鹰, 熊杰, 韩跃. 新型无机湿态覆膜砂技术的应用 [C]//2013重庆市铸造年会论文集, 2013 : 301-306.
- [143]王丽峰, 罗维松. 无机湿态砂的发展前景 [C]//2016重庆市铸造年会论文集, 2016 : 336-338.
- [144]程楠, 陈群. 无机粘结剂混制湿态砂在热芯盒成型工艺中的应用研究 [J]. 铸造技术, 2019, 40 (9) : 946-951.

Present Status and Prospect of Resin-Bonded Sand Technology for Casting in China

LI Yuan-cai, ZHOU Jian-xin, YIN Ya-jun, WAN Peng, JI Xiao-yuan, SHEN Xu, QIAN Xue-wen, PENG Xin, QI Yu-yang
(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

Resin-bonded sand is widely used in China due to its production adaptability, great reclamation rate of used sand, good surface quality and dimensional accuracy of castings. This paper introduced the development history, application status and prospect of the three resin-bonded sand processes in China, including three kinds of no-bake resin-bonded sand (furan, alkaline phenolic and phenol urethane), hot core box and phenolic urethane cold box process. Possible ways were proposed aiming at the environmental problems in the application of the resin-bonded sand. It is pointed out that the application of the current resin-bonded sand technology will not change when the performance of inorganic binder sand cannot reach the level of the resin-bonded sand. Resin sand molding and core making are mainly made by cold method in order to save energy, better working conditions and to improve the accuracy of the sand cores. The combination of green, digitization and intelligentization makes the application of the resin-bonded sand technology to a new level.

Key words:

resin-bonded sand process; environmental issue; development status; prospect
