高效制芯用 CO_2 树脂成套工艺材料研究与应用

魏甲[1]，兰晓东[2]，刘源[1]，孔艺博[1]，马爽[1]，殷行[1]
（1.沈阳汇亚通铸造材料有限责任公司，辽宁 沈阳 110136;2.牡丹江中车金缘铸业有限公司，黑龙江 牡丹江 157000）
*通讯作者：魏甲，男，副高，学士。wj6258@163.com

摘 要：为了更好的提高冷芯盒制芯效率和强度，本文重点介绍了高效制芯用 CO_2 碱性酚醛树脂的 3 种工艺材料研究与应用，3 种工艺材料包括单组份碱性酚醛树脂、双组份（树脂加增强剂）碱性酚醛树脂和三组份（树脂、增强剂和改性剂）碱性酚醛树脂。单组份碱性酚醛树脂本身已经进行了强度改进，而双组份碱性酚醛树脂是在单组份树脂的基础上，更加提高了强度性能，三组份碱性酚醛树脂是在双组份型基础上进行改进，硬化速度更快，CO_2 耗量更低，即时强度，后期强度显著提高。三种成套工艺材料，可满足不同强度要求，为用户提供更多的选择。

关键词：CO_2 硬化；高效制芯；增强剂；碱性酚醛树脂；改性剂

Research and Application of Complete Process Materials for High-Efficiency CO_2 Resin Core-Making

Wei Jia[1], LAN Xiao-dong[2],Liu Yuan[1], KONG Yi-bo[1], Ma Shuang[1], Yin Hang[1]
(1.Shenyang Huiyatong Casting Material Co., Ltd., Shenyang, Liaoning 110136; 2. Mudanjiang CRRC Jinyuan Casting Co., Ltd., Mudanjiang, Heilongjiang 157000,)

Abstract: In order to better improve the efficiency and strength of cold-box core-making, this paper focuses on the research and application of three process materials for high-efficiency CO_2 alkaline phenolic resin for core-making, including single-component alkaline phenolic resin, double-component (resin plus reinforcement) alkaline phenolic resin and three-component (resin, reinforcement and modifier) alkaline phenolic resin. The single-component alkaline phenolic resin itself has been improved in strength, while the double-component alkaline phenolic resin is based on the single-component resin, which further improves the strength performance. The three-component alkaline phenolic resin is modified on the basis of the double-component type, with faster curing speed, lower CO_2 consumption, and significantly improved immediate and late strength. The three complete process materials can meet different strength requirements, providing more choices for users.

Keywords: CO_2 curing; high-efficiency core-making; reinforcement; alkaline phenolic resin; modifier

1 前言

高效制芯在铸件生产中占有十分重要的地位，直接影响铸件的质量、生产成本、生产效率和劳动条件。冷芯盒制芯目前国内采用较多的是三乙胺工艺、CO_2 硬化水玻璃工艺，前者在铸造生产中对环境的污染是严重的，其应用将受到愈加严格的限制；后者因水玻璃加入比例高，导致砂的溃散性差，铸件落砂、清理难度大，铸件表面粗糙度较差，旧砂难以再生，废砂排放量大。铸造业需要的是环境污染小、工艺性能好的冷芯盒工艺，因此，研发新型高效、节能、环保的冷芯盒制芯工艺是当前实现绿色铸造的迫切需求。而 CO_2 硬化碱性酚醛树脂成本较低、硬化气体来源广、无毒无味，既可上射芯机实现制芯大批量生产，也可手工制芯、手工吹硬，很适应二十一世纪绿色集约化铸造的需要，在很多铸造厂有推广价值。

1967 年吹二氧化碳硬化碱性树脂砂问世。由于树脂加入量高，强度低，没获得大量推广使用。1989 年，英国 Foseco 公司推出 Ecolotec2000 吹二氧化碳硬化碱性酚醛树脂，树脂加入量 2.5%～3.5%，抗拉

强度可达 0.4～0.7Mpa。使吹二氧化碳硬化碱性酚醛树脂砂获得推广应用。近年来全球 CO_2 硬化碱性酚醛树脂市场规模已从 2015 年的 1.5 亿美元增长至 2020 年的 2.3 亿美元，复合年增长率达到了 12%。预计到 2025 年这一市场有望进一步扩大至 4 亿美元，显示出强劲的增长势头。这种增长主要得益于对低碳排放和循环经济的日益重视。中国作为全球最大的碱性酚醛树脂生产国，其行业在过去几年中展现出强劲的增长势头。2015 年中国碱性酚醛树脂的产量达到了约 200 万吨，占全球市场份额的 40%，显示出我国在这一领域的显著地位。随着环保政策的推动，CO_2 硬化碱性树脂的需求量逐年攀升。

近十年，国内多家大学和公司先后开发出多种 CO_2 硬化碱性树脂，并在国内推广应用。吹二氧化碳硬化碱性酚醛树脂砂可用于射芯机制芯，也可用于手工制芯，插管吹二氧化碳硬化，应用灵活，方便,吹硬气体无毒、无味。但是，与其他冷芯盒相比，吹二氧化碳硬化碱性酚醛树脂砂树脂加入量高，强度偏低，多雨季节，强度损失更大。提高吹二氧化碳硬化碱性酚醛树脂砂的强度一直是铸造技术领域的研究课题。

本文通过碱性酚醛树脂合成及改性剂、增强剂的研究，开发出三种 CO_2 硬化碱性酚醛树脂工艺材料，适用于不同强度要求，显著提高了型砂的力学性能，树脂加入量降低到 2%以下，在生产中、低复杂型芯时，可替代三乙胺法、SO_2 法、甲酸甲酯法等。

2 试验过程

2.1 单组份碱性酚醛树脂的研究

众所周知，在碱性催化剂作用下，甲醛和苯酚通过-CH2-基团逐步聚合连结起来，其反应机理一般认为苯酚和甲醛首先反应形成邻或对羟甲基苯酚，羟甲基苯酚然后同另一个苯酚分子反应，失去一分子水，生成由-CH2-联结起来的含两个苯环的化合物，当这个过程再继续下去，就得到高分子化合物；因为在每个苯酚分子上有三个易受进攻的位置，所以最终产物含有许多交联键。这个第一阶段既可以看作是甲醛的正碳原子对苯环的亲电取代反应，也可以看作是芳香环对羰基的亲核加成反应。碱对反应的催化是通过把苯酚变成更活泼(电子云密度更大)的苯氧负离子。从树脂本身来看，树脂中的羟甲基含量的多少和树脂的分子量大小是影响粘结剂粘结强度的关键，在一定范围内，树脂的分子量越小，羟甲基含量越多，活性也越高，粘结强度越大。然而，由于聚合反应本身的原因，很易得到分子量过大的树脂，其羟甲基的含量很低。因此，只有选择合理的配方和合成工艺，才能制得性能优异的粘结剂。

我们在制备甲阶酚醛树脂时，使用经活化处理的含氧酸盐如；硼酸盐、铝酸盐、锡酸盐，碱金属醋酸盐对酚醛缩合反应进行定量引发，形成较多的活性反应点，然后加入氢氧化钾催化，酚醛进一步缩聚，形成活化基团，再经后工序获得分子量较小，而羟甲基含量较多的高活性热固态酚醛树脂，本文以加入硼酸盐为主。加入量占树脂量的 20-30%，同时加入氢氧化钾 60-70%（占树脂量），使树脂形成稳定的溶液；为提高树脂的稳定性和力学性能，本树脂加入 5.0-10% 醚类物质。单组份碱性酚醛树脂的技术指标见表 2.1。

表 2.1 单组份碱性酚醛树脂的技术指标

Tab.2.1 Technical indicators of single component alkaline phenolic resin.

牌号	外观	黏度（25℃ mPa·s）	游离醛%	24h 抗拉强度（MPa）
J-161	红棕色液体	200∽400	< 0.1	≥0.5

2.2 双组份碱性酚醛树脂的研究

双组份碱性酚醛树脂的合成，是在单组份树脂的基础上，同时加入硅烷类偶联剂 1-2%，进一步增加了力学性能。双组份碱性酚醛树脂的技术指标见表 2.2。

表 2.2 双组份碱性酚醛树脂的技术指标

Tab.2.2 Technical indicators of two-component alkaline phenolic resin

牌号	外观	黏度（25℃ mPa·s）	游离醛%	24h 抗拉强度（Mpa）
J-168	红棕色液体	250∽400	< 0.1	≥0.8

2.2.1 双组份中增强剂的研究

研究发现 CO_2 硬化碱性酚醛树脂砂试样受力后的破坏主要是附着断裂，因此，提高树脂膜与砂粒表面的附着力是提高 CO_2 硬化碱性酚醛树脂砂力学性能的关键，在砂混合料中加入增强剂，可增加树脂络合物，增加砂粒表面和树脂膜之间的连接桥，

可显著提高型、芯的力学性能。经过大量工艺试验，优选出粉末增强剂 ZQ-01，增强剂的技术指标见表 2.3。

表 2.3 增强剂的技术指标

Tab.2.3 Technical indicators of the enhancer

牌号	外观	密度（25℃ g/cm³）	功能
ZQ-1	灰白色粉末	2.1∽2.6	增强型

2.3 三组份碱性酚醛树脂的研究

三组份碱性酚醛树脂的合成，是在双组份树脂的基础上，调整了催化剂，采用氢氧化钠和氢氧化钾混合使用，改善了分子结构，进一步增加了力学性能。其硬化机理是吹入 CO_2，黏结剂体系的 PH 值降低，在弱碱性条件下，含氧酸盐的负离子与甲阶酚醛树脂的酚羟基和羟甲基形成一种稳定的配合物而发生交联固化。三组份碱性酚醛树脂的技术指标见表 2.4.

表 2.4 三组份碱性酚醛树脂的技术指标

Tab.2.4 Technical indicators of three-component alkaline phenolic resin

牌号	外观	黏度（25℃ mPa·s）	游离醛%	24h 抗拉强度（Mpa）
J-163	红棕色液体	300∽450	< 0.1	≥1.2

2.3.1 三组份中改性剂的研究

在砂混合料中加入改性剂，改性剂可以润湿砂粒，使后加入的增强剂易分散于砂粒表面。改性剂与硅砂表面的原子形成化合物，提高砂粒表面的活性，增强砂粒表面和树脂膜之间的连接桥的结合力，通入 CO_2 后，改性剂促进硬化反应的进行，从而缩短硬化时间，显著提高初期力学性能，同时节约 CO_2 用量。GX-01 改性剂性能指标见表 2.5。

表 2.5 改性剂的技术指标

Tab.2.5 Technical indicators of modifiers

牌号	外观	密度（25℃ g/cm³）	黏度（25℃ mPa·s）
GX-01	透明液体	1.1∽1.2	10∽20

2.4 工艺性能试验

2.4.1 试验用原砂采用检测黏结剂用标准砂，树脂为沈阳汇亚通铸造材料有限责任公司研制的三种型号树脂，分别是 J-161、J-168、J-163 碱性酚醛树脂和配套的 ZQ-01 增强剂、GX-01 改性剂。

2.4.2 混砂机选用 SHY 叶片式芯砂混砂机，打制的标准“8”字形试样在自制的吹气装置内吹二氧化碳硬化，试样性能检测用 SWY 液压万能强度试验机。

2.4.3 混砂，制样工艺：

161：原砂加树脂混 60s，出砂。

168：原砂加增强剂混 45s，加树脂混 60s,出砂。

163：原砂加改性剂混 30s，加增强剂混 45s，加树脂混 60s，出砂。

出砂后手工打标准“8”试样，一次打 9 只。

2.4.4 吹气硬化：合上密封盖，以 20L/min 的流量，吹二氧化碳 28s,开盖，起模。

2.4.5 新砂强度检测：起模后立即检测即时抗拉强度，剩余试样室内放置 24h 后，检测 24h 抗拉强度。新砂强度试验结果见表 2.6。

表 2.6 新砂强度试验结果

Tab. 2.6 New sand strength test results

硅砂/加入量 g	树脂/加入量 g	改性剂/加入量 g	增强剂/加入量 g	即时/24h 抗拉强度 MPa
标准砂/1000	J-161/20	0	0	0.55/0.75
标准砂/1000	J-168/20	0	2.5	0.60/1.12
标准砂/1000	J-168/20	0	4.0	0.62/1.25
标准砂/1000	J-168/20	0	5.0	0.79/1.33
标准砂/1000	J-163/20	5.0	5.0	0.86/1.52
标准砂/1000	J-163/20	5.0	3.0	0.71/1.49

2.4.6 旧砂再生及强度检测：CO_2 硬化树脂砂砂块经破碎，加热到 150-300℃.再经过再生机擦磨再生，除粉尘，得到再生砂。再生砂强度试验结果见表 2.7。

表 2.7 再生砂强度试验结果

Tab. 2.7 Recycled sand strength test results

硅砂/加入量 g	树脂/加入量 g	改性剂/加入量 g	增强剂/加入量 g	即时/24h 抗拉强度 MPa
再生砂/1000	J-161/20	0	0	0.35/0.55

再生砂/1000	J-168/18	0	5	0.48/0.70
再生砂/1000	J-168/20	0	5	0.55/0.75
再生砂/1000	J-163/16	4	4	0.45/0.65
再生砂/1000	J-163/18	4.5	4.5	0.64/0.94
再生砂/1000	J-163/20	5	5	0.69/1.09

2.4.7 三种树脂工艺材料与国内、外其他公司 CO_2 硬化树脂力学性能对比见表 2.8。

表 2.8 几种树脂强度对比试验结果

Tab. 2.8 Comparison of the strength of several resins

硅砂/加入量 g	树脂/加入量 g	改性剂/加入量 g	增强剂/加入量 g	即时/24h 抗拉强度 MPa
标准砂/1000	J-161/20	0	0	0.55/0.75
标准砂/1000	J-161/25	0	0	0.70/0.92
标准砂/1000	J-168/20	0	5	0.79/1.33
标准砂/1000	J-163/20	5	5	0.86/1.52
标准砂/1000	国内某公司树脂/25	0	0	0.63/0.85
标准砂/1000	国外某公司树脂/25	0	0	0.62/0.74

3 试验结果及分析

3.1 单组份碱性酚醛树脂在大连某厂应用

大连某厂主要生产机床配件、农机配件等铸铁件，原来采用普通水玻璃砂工艺，铸件质量差，清砂困难，后来采用 40/70 目彰武砂，用 J-161 树脂，加入量 2.5-3%，吹气时间 20-30s，所得铸件质量明显提升，砂清理容易。所制定子壳芯见图 1，油室芯见图 2，出水连接芯见图 3。

图 1 定子壳芯

图 2 油室芯

图 3 出水连接芯

3.2 双组份碱性酚醛树脂在长春某厂的应用

该公司主要生产重型汽车后桥，汽车后桥属薄壁、多热结铸钢件，用呋喃树脂砂生产，由于黏结剂的固化剂中含“硫”，浇注时，固化剂受热分解释放硫元素，硫与铁很易发生化学反应，生产硫化亚铁，硫化亚铁的熔点是 1193-1199 ℃,这些低熔点化合物最后凝固，聚集在铸钢晶粒的晶界处，在铸钢件凝固初期，凝固收缩产生的应力很易在富集硫化亚铁的晶界处释放，形成热裂文的起点，导致铸钢件报废。因此，国内外铸造工作者一致主张禁止用呋喃树脂砂生产铸钢件；建议采用水玻璃砂或碱

性酚醛树脂砂生产铸钢件。

本实验原砂采用通辽矽砂公司 50/100 目 SiO_2 含量大于 98 %的浮选砂。砂混合料配比：原砂 100，树脂 2%（占原砂量），改性剂加 25%（占树脂量），偶联剂 25%（占树脂量），采用采用双搅拌混砂机混砂。生产轴箱型、芯，手工造型、制芯，插管吹 CO_2 硬化。见图 4 桥壳芯模具，图 5 桥壳半芯，图 6 桥壳半芯粘合并刷涂料，并浇注一批合格铸钢件。

图 4 桥壳芯模具

图 5 桥壳半芯

图 6 桥壳半芯粘合并刷涂料

3. 3 三组份碱性酚醛树脂在山西运城某厂应用

三组份碱性酚醛树脂工艺，在山西运城某厂使用现有的三乙胺冷芯盒射芯机，制造了中、大两类砂型，现将有关情况总结如下：

试制中砂型（每型用砂量 16—17Kg）采用用 50/100 目通辽擦洗新砂、混合砂各混一次型砂，新砂混成的型砂制 6 个砂型，混合砂混制的型砂制 6 个砂型。型砂配比：砂 100%；改性剂 0.3%（砂质量的）；增强剂 25%（树脂质量的）；树脂 2.2%（砂质量的）。

吹 CO_2 时间 40s，汇流排减压器出气端压力设定为 0.4MPa。砂型起模时的强度（手感）：新砂型＞混合砂型。12 个砂型按不同的工艺条件——自然放置、烘箱烘、烘房烘、顶浇、底浇，制成 12 个螺杆，砂型和铸件之间未见差异，新砂螺杆芯见图 7。

图 7 新砂螺杆芯

试制大砂型（每型用砂量 52Kg 左右），用新砂、混合砂各混一次型砂，新砂混制的型砂制出砂型 2 个，混合砂混制的型砂制砂型 2 个。型砂配比：砂 100%；改性剂 0.35%（砂质量的）；增强剂 25%（树脂质量的）；树脂 2.2%（砂质量的）。吹 CO_2 时间 60 s，汇流排减压器出气端压力设定为 0.5MPa。

模具刷我们带的脱模剂后，用新砂和混合砂各混制 2 个砂型，砂型完好。砂型起模时的强度（手感），新砂型＞混合砂型，但都能满足浇注条件。混合砂螺杆芯见图 8。

图 8 混合砂螺杆芯

对于铸件质量，该厂技术负责人评价：砂型自然放置、烘箱烘、烘房烘铸件质量未见差异，与三乙胺冷芯盒砂型相当。浇注时抗冲刷高温强度不及覆膜砂型。混合砂与新砂铸件未见差异。

4 结论

（1）CO_2 硬化碱性酚醛树脂具有生产成本低、投产快、制芯效率高、有利于环境保护等优点。二氧化碳硬化碱性酚醛树脂的发展是材料科学响应工业需求与环保挑战的典范。从实验室机理探索到大规模工业应用，其历程体现了技术创新与可持续发展的深度融合。未来，随着碳中和目标的推进，该技术有望在绿色制造与循环经济中发挥更关键作用。

（2）试验研究表明，三种成套工艺材料，可满足不同型芯对强度的要求，为用户提供更多的选择。

（3）旧砂可用干热法再生处理，回用率大于 90%。

参考文献：

[1] 刘伟华，李英民.铸造用 CO_2 硬化冷芯盒材料及工艺的发展.铸造[J].2006(7):663-667.

[2] 邱桂永. CO_2 固化碱性酚醛树脂在铸钢件生产中应用.中国铸造装备与技术[J].2004(1):39-40.

[3] 张德仁，金广明，王岩. CO_2 硬化碱性酚醛树脂在车钩芯上的应用.铸造设备与工艺[J].2006(4):20-21.

[4] 石晓娟，黄仁和.铸造用 CO_2 硬化碱性酚醛树脂冷芯盒工艺研究.粘结[J].2005(1):48-49.

[5] CO_2 固化碱性酚醛树脂的制备和工艺优化.中国胶粘剂[J].2018(10):26-29.

.