

高分子与工业

热塑性酚醛树脂覆膜砂的研究进展

张伟民, 任国平, 秦升益

(北京仁创铸造有限公司 100085)

摘要:综述了生产热塑性酚醛树脂覆膜砂的原材料、混砂工艺、再生砂和理论进展等,并提出今后覆膜砂的发展方向。

关键词:覆膜砂; 热塑性酚醛树脂; 再生砂; 发展

自从20世纪40年代Johannes Croning博士发明酚醛树脂覆膜砂壳法工艺以来,热塑性酚醛树脂(Novolak)在铸造行业中的用量逐年增加,我国年用量已达50万吨。覆膜砂不仅用于简单铸件的生产,而且更广泛地用于复杂铸件的生产。原因在于该法成本较低、操作简便、工艺稳定、型(芯)砂流动性好等特点,易于大批量生产表面光洁、尺寸精度高的钢、铁及铝合金铸件。这种覆膜砂是由原砂、热塑性酚醛树脂、固化剂、润滑剂和添加剂组成。本文将对覆膜砂的原材料、混砂工艺、覆膜砂的再生和理论进展这几方面加以叙述。

1 覆膜砂的原材料

1.1 原砂

原砂质量直接影响覆膜砂的性能,李岫歧等^[1~3]研究了原砂中的泥和细粉、原砂的形状、二氧化硅含量、粒径大小和分布对覆膜砂性能的影响。当原砂中的泥和细粉含量比较高时,因其无效占有大量粘结剂,降低了覆膜砂的强度;原砂颗粒越圆时,由于比表面积越小、能够紧密堆积,覆膜砂的强度越高;原砂的二氧化硅含量增加,容易建立宽厚的粘结桥和较高的附着强度,从而增加覆膜砂型芯的强度和提提高热韧度;两种常用的三筛砂(即50/100目和70/140目)用树脂覆膜时强度基本一致,但同时使用这两种三筛砂时(特别是两种三筛砂各占一半时)强度明显提高,这是由于细砂粒能填充粗砂粒间的空隙,从而增加粘结桥的数量;砂粒越细,单位体积内覆膜砂的接触点增加,均匀程度提高,树脂膜的厚度减薄,增加的界面使砂粒的热膨胀均匀地释放,因而采用细砂可降低覆膜砂热膨胀率。

对原砂采用水洗和酸洗两种工艺进行表面净化,发现酸洗效果优于水洗。刘向东等^[4,5]认为水洗和酸洗均能去除原砂中的泥份和砂粒表面的污染物,将使砂粒表面包覆的树脂量相对增多(泥分表面积大,消耗树脂量大),避免了粉尘混杂在树脂薄膜中,破坏树脂膜的连续性。酸洗比水洗能更有效地去除砂粒表面的碱性污物,显露出砂粒表面的原貌,使砂粒表面的沟槽、微孔更清晰,树脂更容易渗入砂粒表面的沟槽、微孔中,增加了树脂与砂粒表面的接触面,使树脂与砂粒表面的机械联

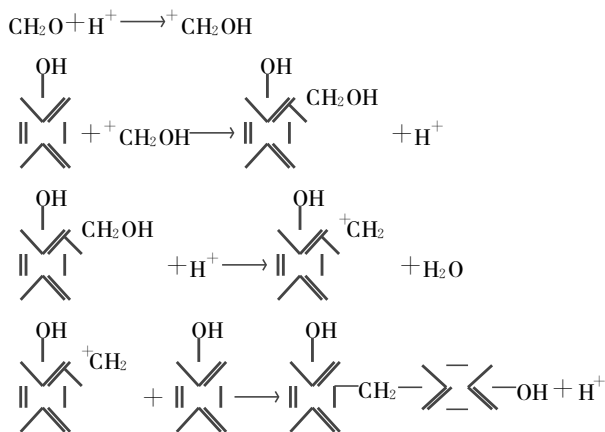
作者简介:张伟民,男,硕士。主要从事热固性树脂的合成与应用工作。

结和啮合增强,从而使覆膜砂强度增大的幅度高于水洗的原砂。表面净化后的原砂再用偶联剂改性处理,改善了砂粒表面与树脂的粘附性,使树脂更为牢固地附着在砂粒表面,充分发挥树脂的粘结效率。Mueller 等^[6]用焦磷酸钠的水溶液处理原砂表面的不纯物,覆膜砂的抗拉强度可大幅度提高。

1.2 酚醛树脂

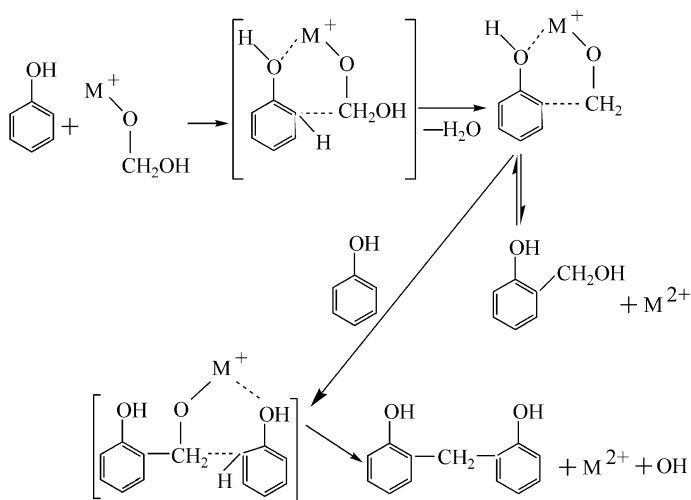
为了获得优良的覆膜砂壳型铸件,要求使用的覆膜砂不仅固化要快,提高铸造生产率,而且成型后强度要高、发气量要低、尺寸要稳定。为了满足这些要求,所用的树脂必须具有固化强度高、发气量低、固化速度快和固化后抗潮湿性好等性能。热塑性酚醛树脂主要由醛类(甲醛、乙醛、糠醛等)和酚类(苯酚、甲酚、二甲酚等)在催化剂作用下缩合而成的高分子化合物。为了能形成体型结构的高聚物,两种单体平均官能度应大于2,醛类和酚类的物质质量的比小于1,一般摩尔比控制在0.6~0.85之间。催化剂主要有酸性催化剂和弱酸盐催化剂,酸性催化剂通常有盐酸、硫酸和磷酸等无机酸和草酸、顺丁烯二酸和邻苯二甲酸酐等有机酸,用有机酸比无机酸催化合成的树脂聚合速度略快、软化点稍高、色泽较好,更适合铸造;弱酸盐催化剂如二价金属钙、镁、锌、铅、钴、镍等的弱酸盐合成的高邻位酚醛树脂,用其生产覆膜砂时,具有良好的覆膜性,所生产的覆膜砂发气量比较低,热拉强度比较高^[7]。用氧化羧酸(oxycarboxylic acid)催化合成的酚醛树脂,具有窄的分子量分布,在熔化状态粘度小,适合作覆膜砂^[8]。用羧酸(如水杨酸、对苯二甲酸、苯酐、偏苯三甲酸、均苯四甲酸或己二酸等)催化合成的酚醛树脂覆膜硅砂或再生硅砂时具有高的抗热拉强度^[9]。本课题组使用草酸和苯环上带有羧基的酚类共同催化合成的热塑性酚醛树脂,由于树脂的分子链上含有羧基,酸的催化作用使树脂的固化速度不仅加快,而且热强度也比较高,适合作快固化高强度的覆膜砂。

在水溶液中, 甲醛以水合物甲二醇的形式存在, 在强酸催化条件下, 容易形成羟次甲基阳离子, 该阳离子与酚环对位和邻位碳原子发生亲电取代反应生成羟甲基苯酚, 羟甲基苯酚与苯酚缩合, 形成二酚基甲烷。二酚基甲烷与甲醛反应速度大致与苯酚和甲醛的反应速度相同, 因此缩聚产物的分子链可进一步增长, 并通过酚环对位连接起来, 形成的主要是对位相连的热塑性酚醛树脂。反应历程如下:



在弱酸盐催化条件下,二价金属离子在反应中形成了螯合物,随后形成 2,2-二羟基二苯基甲烷,进一步反应形成高邻位酚醛树脂,反应历程如下:

该树脂的最大优点是固化速度约比一般热塑性酚醛树脂快 2~3 倍,适合作快速固化的覆膜砂



为了满足不同铸件的需求,研究者用不同的物质对酚醛树脂进行改性。Gunei Chemical Industry Co Ltd.^[10]用生产间苯二酚的副产物和环戊二烯类油(cyclopentadiene-type oil)改性酚醛树脂提高覆膜砂的弯曲强度。Sumitomo Durez Co Ltd.^[11~14]用蔗糖改性酚醛树脂提高覆膜砂的弯曲强度;用双酚 A 和双酚 F 改性的酚醛树脂或用低聚的异丙苯基苯酚、苯酚和甲醛合成的树脂防止模具的开裂;用高邻位酚醛树脂 A(O/P 比例 2~7)和酚醛树脂 B(O/P 比例 0.3~1.2)混合使用提高覆膜砂的抗拉强度。Kuroda^[15]用苯酚、多聚甲醛和甲醛在酸性条件回流反应,减压浓缩后,在 160℃ 加入亚乙基双硬脂酰胺反应 1 h,再加入 γ -氨丙基三乙氧基硅烷在 140℃ 反应 1 h 得到的树脂对砂的覆膜效果比先加 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,再加亚乙基双硬脂酰胺的效果要好。Gottschalk 等^[16]合成树脂时,添加阴离子表面活性剂(烷基磺酸盐)或非离子表面活性剂(聚乙二醇基苯醚)提高覆膜砂的抗压强度和抗弯曲强度。Saeki 等^[17]对酚醛树脂所含的游离酚和分子量大小对覆膜砂的发气量和强度影响进行了研究,当酚醛树脂所含游离酚含量小于 0.5%,2,2'-二羟基苯基甲烷含量小于 4%,数均分子量在 250~450 之间及重均分子量在 360~850 之间时,覆膜砂的发气量低,比强度高。Sumitomo Durez Co Ltd.^[18]用乙氧化或丙氧化的双酚 A 改性酚醛树脂,提高了覆膜砂的热强度,降低了热膨胀。作者在合成酚醛树脂时用双酚 A、甲酚、萘酚或蒽酚替代部分的苯酚生产的树脂对硅砂进行覆膜,发现覆膜砂的热强度和比强度都有显著地提高。

1.3 添加剂

在覆膜砂中添加一些特殊的添加剂,覆膜砂的性能常常发生很大的改变。Hitadi Chemical Co Ltd.^[19]用酚醛树脂和芳香烃重油(沸点 250~260℃)一起覆膜硅砂,这种覆膜砂能防止模具开裂,强度得到提高。Sumitomo Durez Co Ltd.^[20]覆膜砂时添加石油沥青(软化点 108℃)降低覆膜砂的热膨胀。将盐酸铵盐加入覆膜砂中,覆膜砂的力学性能发生改变^[21]。含有硅烷偶联剂(氨基、环氧基或乙烯基的硅烷)和酰胺(丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、*N*-苯基乙酰胺和 *N*-苯基丙酰胺等)的酚醛树脂对硅砂进行覆膜,覆膜砂的抗弯强度和抗拉强度得到提高^[22]。Brezina 等^[23]用氧化的蓖麻油脂肪酸乳化硬脂酸钙后,将其加入覆膜砂中,提高了覆膜砂的弯曲强度。Elbel^[24]发现石英砂中的方英石在铸造过程中会膨胀造成铸造尺寸的变化,加入四氧化三铁能抑制这种现象。游敏等^[25,26]使用氧

化铁、天然树脂对覆膜砂热开裂倾向进行了研究,发现氧化铁能减少壳型法铸件的脉纹或飞翅缺陷。Harada 等^[27]用苯甲酸铵或水杨酸铵促进热塑性酚醛树脂的快速固化。Kato 等^[28]用铁盐降低覆膜砂的气味。Muromachi^[29]用含有除味剂(橙油、松节油和雪松油)的酚醛树脂降低覆膜砂的气味。Pasava 等^[30]覆膜砂时添加微晶石蜡、硬脂酸甘油酯、松香、乙氧基脂肪酸或醇、褐煤蜡和硬脂酸钙,提高覆膜砂的常温抗拉强度,增加抗热振动性和限制部分试剂(如乳化硅油)对覆膜砂强度的影响。含有脲衍生物(脲、联二脲或缩二脲)或三唑衍生物的酚醛树脂,能提高覆膜砂的强度^[31]。本课题组在覆膜砂时添加少量的耐火材料微粉,覆膜砂的耐高温时间显著延长一倍以上。

轻量化已成为汽车、摩托车的发展趋势,汽车重量每减轻 1%,耗油量将降低 1%左右,低密度的铝、镁等有色金属材料将更多地代替钢铁材料。普通覆膜砂砂芯用于铸铝件时,由于浇注温度为 690℃~750℃,蓄热少,凝固时放出的热量不足以使树脂热分解,砂芯有的较厚部位非但强度不下,有时反而会上升,造成溃散性差、清砂困难,因此必须提高覆膜砂的溃散性。采取的途径有:(1)提高树脂强度、降低树脂加入量改善溃散性。有资料介绍,若覆膜砂中树脂加入量从 2%下降到 1.5%,覆膜砂的溃散性比普通覆膜砂提高近一倍。(2)覆膜砂中加入焙粉类添加物,这种添加物对覆膜砂的强度下降有限,但在铝合金浇注温度下,添加物气化或分解可使砂粒间的粘结桥和树脂分解形成的碳质骨架被破坏,能明显改善铸件的落砂性能^[32]。有资料介绍,若在酚醛树脂中加入能在 300~400℃左右产生大量热分解的有机材料(如丙烯酸酯等),覆膜砂的溃散性可明显改善,这类物质的选择以不降低覆膜砂的强度为前提。Sakota^[33]使用邻苯二甲酸二烯丙酯或间苯二甲酸二烯丙酯的均聚物和酚醛树脂一起覆膜砂时,溃散性得到提高。Kai 等^[34]对覆膜砂添加四溴双酚 A 和锌粉,该砂具有非常好的强度和溃散性。Sakai 等^[35,36]覆膜砂时添加 R^1COOR^2 , $R^3(COOR^2)_2$ (R^1 和 $R^3 = C_{1\sim 20}$ 烷基, $C_{2\sim 20}$ 链烯基, $C_{6\sim 20}$ 芳基或芳烷基, R^2 烷基)或三烷基硼酸酯提高溃散性。在覆膜砂中加入无机溃散剂也是改善覆膜砂溃散性的主要方法,这类材料品种很多,但具有商业价值的主要有金属卤化物、碳酸盐有机酸盐、磷酸酯或磷酸盐等。覆膜砂中添加碘化物^[37],碱金属的钼酸盐或钨酸盐^[38]都能改进铸铝后砂的溃散性。Uitsui 等^[39]用热膨胀石墨提高覆膜砂的强度,但在铸造轻金属后容易溃散。Koya 等^[40]添加硫酸铝复盐提高覆膜砂的溃散性。溴化物如溴化锌、四溴双酚 A、溴代环氧化合物和锌的非卤化合物如锌、氧化锌、碳酸锌等能改善覆膜砂的溃散性和阻止模具被腐蚀^[41,42]。Fuji 等^[43,44]覆膜砂时添加氧化剂(硝酸盐)和氨基苯甲酸,低温铸造后覆膜砂容易溃散。Madono^[45]将酒石酸氢钾、碳酸氢钠或其它热分解物用热塑性聚合物微包囊后加入覆膜砂中,覆膜砂的强度不降低,提高了覆膜砂的贮存抗湿性和铸铝后的溃散性。

1.4 固化剂

热塑性酚醛树脂由于在树脂合成中甲醛用量不足,大分子呈线型结构,分子内留有未反应的活性点,当加入固化剂后缩聚反应继续进行,直至完全交联。当前覆膜砂最普遍使用的固化剂是乌洛托品,其加入量约为树脂含量的 10%~15%。为了提高生产效率,促进酚醛树脂快速固化,可添加一些促进乌洛托品高温迅速分解的促进剂。对乌洛托品的固化机理一般认为是乌洛托品中一个氮原子上连接的三个化学键相继打开,并与三个二阶树脂的分子链反应生成体型结构分子,同时释放出 NH_3 ;也有文献认为,乌洛托品先与树脂中游离酚(一般 5%)生成二(羟基苄)胺或三(羟基苄)胺的中间产物,而过渡产物并不稳定,在较高固化温度下进一步与游离酚反应,释放出 NH_3 以形成次甲基键交联树脂。酚醛树脂的固化剂除了乌洛托品外,工业上应用的还有多聚甲醛、三羟甲基苯酚、多羟甲基三聚氰胺和噻唑啉类化合物等,但在文献中未曾看到覆膜砂中使用这些固化剂。

1.5 润滑剂

酚醛树脂覆膜砂的润滑剂通常为硬脂酸钙,它对覆膜砂的流动性、结块性、发气量、强度和热韧度都有影响^[46,47]。硬脂酸钙均匀地分布在覆膜砂中,在制芯温度下树脂和硬脂酸钙先后软化熔融,形成相互贯穿的网络增加了树脂的柔软性,增大型芯的挠度,从而导致热韧度的增加。硬脂酸钙的润滑性能改善覆膜砂的流动性,使得砂芯的紧实度增加,从而提高了型芯的强度。硬脂酸钙的熔点一般来说比酚醛树脂高 60~80℃,受热后的硬脂酸钙开始软化的时间比树脂迟,弥散于砂中尚未融化的硬脂酸钙在一定范围内起到了骨架作用,在树脂软化期间阻碍了砂粒的沉降,减轻了砂芯空隙的形成和扩展倾向。此外,硬脂酸钙的润滑作用导致砂子排列更为紧密,从空间上使得砂子难以沉降,砂芯空隙率的减少导致热导率的提高,树脂的硬化速度加快,从而时间上也限制了砂子的沉降。总之,在一定范围内,硬脂酸钙加入量越多,覆膜砂熔点越高,沉降率越低。硬脂酸钙由于改善了覆膜砂的流动性,使砂芯紧实度提高,砂粒之间的接触点增多,高温下砂芯在碳膜支持下形成的结构更加稳固;硬脂酸钙量的增加将提高覆膜砂熔点和热强度,高温下砂芯保持稳定能力增强,因而能保持较长的高温持久时间,并在较大变形的情况下不会断裂。硬脂酸钙还能改善覆膜砂的抗热开裂性,覆膜砂芯开裂的主要原因是激热膨胀而产生热应力,随着硬脂酸钙用量的增加,热开裂时间逐渐推迟,最后保持在 24 s 左右不再变化。原因在于硬脂酸钙的熔点高于酚醛树脂,它的增加对提高砂芯的热塑性有利,由此松弛了砂芯的热应力,部分抵消了砂芯的膨胀,因而试样的开裂时间后延。

2 混砂工艺

覆膜砂的混制工艺主要有冷法覆膜和热法覆膜,其中最常用的是热法覆膜,因为该法具有树脂用量少,生产效率高等特点。冷法覆膜是将原砂和酚醛树脂加入混砂机中搅拌均匀,然后加入适量溶剂(如乙醇)继续混合,直到树脂被溶化粘覆到砂粒表面,溶剂挥发完,出砂后经破碎、过筛即可。此法混砂时间长,树脂和溶剂消耗量大,而且挥发的溶剂气体易产生爆炸,目前已很少使用。热法覆膜工艺包括原砂预热、加料顺序、各阶段的混碾时间、乌洛托品加入时混合料的温度和冷却、破碎等方面。一般制定混砂工艺规范应遵循以下原则:“温度适中、分散加料、搅拌均匀、减少结团”。

3 再生砂

随着人们对环保要求的不断提高,覆膜砂的回收与再生显得越来越重要和迫切。目前常用的再生方法为机械再生和热法再生。机械再生是利用高速回转的砂轮和慢速转动的回转框之间的间隙对旧砂进行摩擦,以达到去除旧砂表面的树脂和对旧砂进行整形,所产生的粉尘经过通风除尘进行处理。热法再生是首先对旧砂进行破碎、筛分和磁选,然后送入沸腾式再生炉中焙烧,冷却,筛分即可回用。再生砂不仅降低了生产成本,减少了旧砂排放对环境造成的污染,而且稳定了铸件的质量,降低了铸件的废品率^[48]。

4 理论进展

黄乃瑜等^[49]引入韧度概念作为检验覆膜砂性能的标准,覆膜砂的热韧度是表征覆膜砂热态断裂时所消耗能量(也称断裂功)的特征参数,它可以用弯曲试样热态载荷-挠度曲线所包围的面积来度量。覆膜砂断裂倾向不仅与覆膜砂的强度或变形量相关,而且与覆膜砂在变形和断裂过程中

所消耗的能量密切相关。康明等^[50]发现树脂的流变特性对覆膜砂的覆膜效果有较大的影响,同种树脂在不同的温度下可表现出不同的流变特性,其中树脂的塑性—假塑性转变温度对覆膜砂的覆膜效果影响最大,对于覆膜砂的生产,初始体系(砂)温度应高于树脂的塑性—假塑性的转变温度。游敏等^[51]研究了残余应力对树脂覆膜砂性能的影响,在壳型(芯)制备中,由于冷却过程中硅砂和树脂膜的收缩方向相反,树脂的收缩受到砂粒的刚性制约而引起残余拉应力将使得覆膜砂的强度明显降低。为抑制、减轻残余应力,可以使用线胀系数较低的原砂,适宜的树脂和固化剂加入量,最佳的工艺参数配合,加适量附加物后在干燥环境中存放一段时间,可显著降低壳型(芯)内的残余应力。刘向东等^[52]通过扫描电镜对覆膜盐的分析,得出覆膜盐试样破坏是以盐粒与粘结剂之间的界面破坏,即以附着断裂为主,而覆膜砂试样的破坏是以粘结剂的内聚断裂为主的结论。选取适宜的表面活性剂处理树脂或砂粒,改善树脂与盐粒的润湿能力,使其由附着断裂为主转变为以内聚断裂为主。

5 结束语

壳型(芯)铸造工艺的显著特点是铸件表面粗糙度低、尺寸精度高和轮廓清晰,该工艺已经发展成为现代铸造的重要生产手段,覆膜砂的用量逐年增加。但目前国内覆膜砂同国外相比较时存在许多问题:一是生产厂家虽多,但生产规模太小,设备与测试手段落后,技术力量薄弱,覆膜砂质量波动较大;二是覆膜砂固化速度比较慢,游离酚含量高,流动性不好,铸造铝合金时溃散性差等。因此,今后覆膜砂技术发展的方向应该是:(1)合成高强度快聚速的热塑性酚醛树脂;(2)改善酚醛树脂的韧性,防止覆膜砂的热开裂;(3)降低覆膜砂的固化温度,提高铸件的精度和劳动效率;(4)降低酚醛树脂的耐高温性,或者提高树脂强度,减少树脂用量,两者都可改善覆膜砂铸造铝合金时的溃散性;(4)开发游离酚含量低,低发气、少污染的酚醛树脂,保证人类赖以生存的自然环境;(5)进一步研究旧砂的回收利用,节约成本,减少环境污染,提高铸件质量;(6)覆膜砂设备自动化,提高检测手段;(7)开发新型的无氮低温固化剂替代乌洛托品,提高铸造效率和铸件质量。

参考文献:

- [1] 李岫歧,王忠惠,李世成. 铸造,1998,(4):25~29.
- [2] 刘满平,袁锡爵. 铸造工程·造型材料,1999,(2):22~31.
- [3] 吴国华,周杰. 热加工工艺,1995,(4):29~30.
- [4] 刘向东,肖柯则,王文清. 铸造技术,1999,(6):43~46.
- [5] 刘向东,肖柯则,王文清. 铸造,2000,49(10):769—772.
- [6] Mueller M, Masiero I. Metalurgia, 1988, 44(372):1140, 1142~1147.
- [7] 康明,陈勉己,吴桑. 铸造,1998,(6):1~4.
- [8] Yoshiaki K, et al. USP, 6, 001, 949, 1999.
- [9] Suzuki M, Fchikawa K, Tomizawa T. JP, 02, 295, 633, 1990.
- [10] Gunei Chemical Industry Co Ltd. JP, 8, 204, 351, 1982.
- [11] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 5, 855, 146, 1983.
- [12] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 5, 978, 745, 1984.
- [13] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 59, 147, 012, 1984.
- [14] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 59, 127, 947, 1984.
- [15] Kuroda M, Sumi T, Kubo E. JP, 61, 216, 834, 1986.
- [16] Gottschalk M, et al. DD, 200, 987, 1983.
- [17] Saeiki Y, Nishimura T. JP, 0, 270, 717, 1990.

[18] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 58, 173, 051, 1983.
[19] Hitadi Chemical Co Ltd. JP, 57, 156, 859, 1982.
[20] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 58, 184, 034, 1983.
[21] Dainippon Ink and Chemicals Inc. JP, 5, 997, 736, 1984.
[22] Sumitomo Durez Co Ltd. JP, 59, 215, 241, 1984.
[23] Brezina J, Chmelicek J, Tesak S. CS, 224, 002, 1986.
[24] Elbel T. Slevarenstvi 1989, 37(11): 464~468.
[25] 游敏. 中国铸机, 1994, (5): 38~41.
[26] 游敏, 罗吉荣, 曹文龙. 铸造技术, 1995, (4): 26~28.
[27] Harada T, Inatomi S, Kai I, et al. JP, 01, 273, 642, 1989.
[28] Kato M, Suzuki N, Kamiya Y. JP, 0, 259, 138, 1990.
[29] Muromachi H. JP, 0, 938, 748, 1997.
[30] Pasava J, Kust B. CS, 264, 920, 1990.
[31] Ogawa F, Nonogaki N. JP, 11, 277, 179, 1999.
[32] 陈剑敏. 铸造, 2001, 50(2): 101~104.
[33] Sakota T, Hirota K. JP, 06, 312, 239, 1994.
[34] Kai I, Hosokawa H, Oda T. DE, 3, 135, 708, 1982.
[35] Sakai M, Kaqitani M. JP, 06, 179, 040, 1994.
[36] Sakai M, Kaqitani M. JP, 06, 179, 038, 1994.
[37] Mazda K. JP, 59, 189, 030, 1984.
[38] Harada T, Tominaga K, Kai I. JP, 01, 266, 939, 1989.
[39] Uitsui Y, et al. JP, 0, 500, 353, 1993.
[40] Koya M, Kawamura N. JP, 06, 106, 294, 1994.
[41] Matsuchi T, Karokawa Y, Ikeuchi M. JP, 08, 197, 185, 1996.
[42] Tanaka T, Nakajima K, Eguchi K. JP, 0, 901, 285, 1997.
[43] Fuji M, Yoshida I, Ide I. JP, 11, 239, 841, 1999.
[44] Fuji M, Yoshida I, Ide I. JP, 11, 244, 990, 1999.
[45] Madono O. AFS Transactions, 1986-02, 1~4.
[46] 徐正达, 罗吉荣, 梅军. 特种铸造及有色合金, 2000, (5): 20~23.
[47] 游敏, 罗吉荣, 曹文龙. 现代铸铁, 1997, (3): 7~9.
[48] 孙清洲, 孙学忠, 庄云海. 铸造, 2002, 51(7): 450~453.
[49] 黄乃瑜, 罗吉荣, 叶声平. 铸造技术, 1992, (3): 42~45.
[50] 康明, 伍玉林, 王文清. 现代铸铁, 1998, (2): 11~13.
[51] 游敏, 黄乃瑜. 现代铸铁, 1998, (4): 47~49.
[52] 刘向东, 谭昊, 李远才. 铸造, 1998, (2): 13~16.

Research Advance of Novolak Type Phenolic Resin Coated Sand

ZHANG Wei-min, REN Guo-ping, QIN Sheng-yi

(Beijing Ren Chuang Casting Limited Company, Beijing 100085, China)

Abstract: The present situation and the recent progress of novolak type phenolic resin coated sand used for shell moulding were reviewed, including raw material, mixing method, reclaimed resin coated sand and theoretic progress. The developing tendency was also discussed in this paper.

Key words: Resin coated sand; Novolak type phenolic resin; Reclaimed resin coated sand; Progress