

碱性酚醛树脂熔融陶瓷砂烧结层的形成机理与解决对策

马丽¹, 袁永¹, 刘焯¹, 王致明²

(1. 济南圣泉集团股份有限公司, 山东济南 250204; 2. 齐鲁工业大学机械与汽车工程学院, 山东济南 250353)

摘要: 碱性酚醛树脂熔融陶粒砂铸造是一种生产高品质铸钢件的优异工艺, 但是该工艺存在型砂烧结导致清砂困难的问题。为此, 以铸钢磨盘的铸造为例, 采用微观形貌分析、成分分析、烧结对比试验, 研究了碱性酚醛树脂熔融陶粒砂在铸造过程中烧结成壳的机理。研究发现, 碱酚熔融陶粒砂烧结成壳归因于高温作用使得陶粒砂之间形成烧结颈将砂粒粘结在一起。烧结颈主要是通过陶粒砂表面元素向砂粒之间的凹角处堆积生长而成, 其中K和Si元素更易向凹角处扩散, 形成低熔点钾硅酸铝盐。碱性酚醛树脂在陶粒砂表面引入较高含量的K碱, 进一步促进了烧结颈的形成。采用“化学法+热法”再生技术能够大幅度降低旧砂表面残留的K和Na等物质, 从而降低旧砂复用时的烧结倾向。

关键词: 熔融陶瓷砂; 碱性酚醛树脂砂; 型砂烧结层; 旧砂再生

在铸钢件生产中, 除了使用硅砂作为铸型用砂外, 还可以使用锆砂、铬铁矿砂、熔融陶粒砂、橄榄石砂等特种砂作为铸造用砂。近十年来, 人造砂如熔融陶粒砂(俗称宝珠砂)和烧结陶粒砂的碱性酚醛树脂砂工艺由日本传入我国。

熔融陶粒砂具有粒形圆整、热膨胀率低、耐火度高等特点^[1]。熔融陶粒砂是利用电弧将铝矾土矿石原料熔融, 然后采用强气流雾化得到的人造球形砂粒, 又俗称宝珠砂。主要化学成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 另含少量 Fe_2O_3 和 TiO_2 , 微量 K_2O 和 CaO 等。主要矿物组成为莫来石和刚玉, 耐火度一般 $\geq 1800\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2]。

熔融陶粒砂碱性酚醛树脂砂工艺生产铸钢件具有以下几大优点^[3]: ①显著降低黏结剂加入量30%~50%, 树脂加入量控制在0.8%~1.3%; ②提高砂型(芯)精度, 减少加工余量; ③铸件表面质量大幅度提高, 表面粗糙度降低(粗糙度接近 $50\text{ }\mu\text{m}$); ④降低落砂、清理工作量(达60%以上); ⑤减少废气、废砂的排放, 实现绿色生产; ⑥改善劳动环境, 减少粉尘, 降低肺尘埃沉着病的概率。

近年来, 该工艺被韩国三荣、小松(山东)工程机械有限公司、山推铸钢郓城分公司、安徽海螺川崎等公司应用, 已被证明是一种生产高品质铸钢件较好的工艺选择^[3]。

但是碱性酚醛树脂因为含有碱^[4-7], 使得碱性酚醛树脂熔融陶粒砂工艺存在烧结结壳的问题。靠近铸件的陶粒砂结壳坚硬, 砂壳不易破碎。旧砂再生时, 不得不筛出这些硬壳, 造成旧砂回用率降低。为此, 研究碱性酚醛树脂熔融陶粒砂工艺中烧结壳层的形成机理以及提出对应的解决方案是进一步推广该工艺的关键。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

以碱性酚醛树脂熔融陶粒砂工艺生产铸钢磨盘件为典型案例, 研究该工艺在生产厚大铸钢件时形成熔融陶粒砂烧结壳层的机理。铸件材质为ZG270-500碳钢, 浇注重量15.1 t, 浇注温度 $1540\text{ }^\circ\text{C}$ 。造型用熔融陶粒砂成分如表1所示, 碱性酚醛树脂

作者简介:

马丽(1988-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事铸造材料的研究工作。电话: 15269195011, E-mail: mali@shengquan.com

中图分类号: TG221⁺.1

文献标识码: B

文章编号: 1001-4977(2022)

04-0443-06

收稿日期:

2021-09-30 收到初稿,

2021-12-06 收到修订稿。

表1 陶粒砂主要成分
Table 1 Compositions of the fused ceramic sands

样品名称	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	w _B /%
新陶粒砂	18.84	2.03	3.26	72.86	0.986 9	0.044 2	0.28	0.29	0.001 6	0.132 9	
机械再生碱性酚醛陶粒砂	20.03	1.86	2.94	71.14	2.259 7	0.031 5	0.36	0.14	0.022 5	0.119 9	

(圣泉JF-200H)加入量为1.8%，固化剂(HQG20)为树脂加入量的25%。涂料采用FQ7醇基普通锆英粉涂料(非渗透涂料)，涂料层厚度控制在0.8 mm左右(渗透深度0.5 mm)。

以振动落砂后型砂烧结块残留厚度判定烧结程度，烧结层厚度小于3 mm为轻微烧结，3~7 mm为明显烧结，大于7 mm为严重烧结。本铸件形成严重烧结陶粒砂壳层部位的铸件平均壁厚为340 mm，烧结机理的研究以该部位严重烧结壳层为基础进行。

1.2 试验方法

分别采用波长色散X荧光光谱仪(赛默飞ARL™TM PERFORM'X)和岛津XRD-6100型X射线衍射仪(Cu靶, K α 射线)测试熔融陶粒砂元素成分和相组成,采用基恩士VHX-5000超景深显微镜对烧结层进行光学显微分析,采用扫描电子显微镜(ZEISS SUPRA™ 55、TESCAN CLARA)并结合能谱仪(EDS, Oxford INCA X-act)对烧结层进行形貌分析和微区成分分析。烧结型砂抗压强度采用SWY液压式万能强度试验机测试。

2 碱性酚醛树脂熔融陶粒砂烧结壳层的形成机理

2.1 烧结壳层的形成

铸钢浇注温度通常高于1 500 ℃,对于厚大的热节

部位,钢液凝固慢,砂型的高温蓄热时间长,从而容易导致铸型烧结结壳。当压头较高,而涂料耐火度又不够时,钢液易侵入涂料层进入型砂,形成严重的粘砂和型砂烧结层。烧结层的形成与型砂种类、粒度、浇注温度、热作用时间以及粘结剂有关。对于硅酸盐,当温度超过泰曼温度(0.8~0.9) T_m (熔点)开始出现明显的烧结。因此,型砂的熔融温度越高,通常越不容易烧结。当型砂中存在低熔点杂质时,高温出现液相会进一步加速型砂的烧结。

对于碱性酚醛树脂砂,不可避免的会在型砂中引入碱性物质(K₂O, Na₂O)。由三元相图^[8]可知,碱性氧化物会明显降低硅酸铝盐的液相线温度,理论上会有促进型砂烧结的倾向,并与碱性氧化物含量有关。

对于熔融陶粒砂,氧化铝含量一般为73%左右(如表1所示),主要是矿物组成为耐火度高于硅砂的莫来石、刚玉相,但也含易烧结的少量含钾的硅铝酸盐,如图1所示。当采用碱性酚醛作为粘结剂时,在碱的作用下,熔融陶粒砂的烧结会受到促进。尤其是随着旧砂回用次数的增加,再生砂中,碱性物质含量呈累计数值增加。

图2为典型的碱性酚醛树脂工艺浇注磨盘铸钢件时形成的陶粒砂面砂烧结壳层。进一步分析发现,涂料层内部因经历了高温出现了低熔点相的熔融现象(图3b),并有钢液侵入现象;陶粒砂内层出现了砂粒球之间的烧结颈,导致砂粒烧结在一起,但钢液并未深

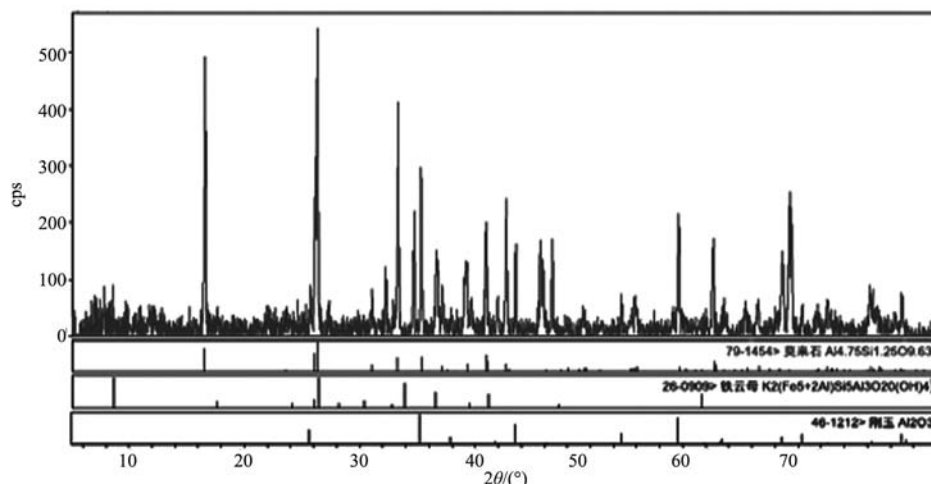


图1 熔融陶粒砂X射线衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of the fused ceramic sand

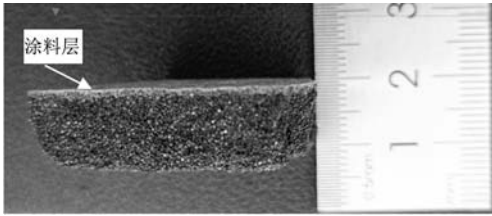


图2 碱性酚醛树脂熔融陶粒砂烧结壳

Fig. 2 Sintered layers of the alkaline phenolic resin fused ceramic sand

入到陶粒砂层, 如图3c所示。

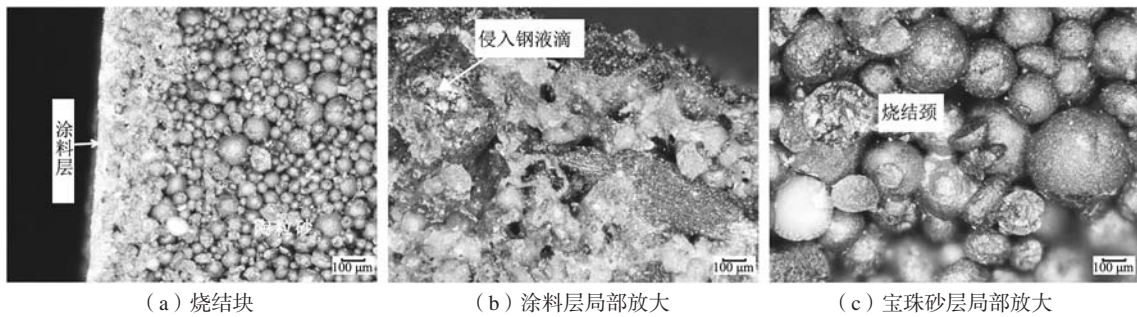
2.2 烧结层形成机理

对陶粒砂烧结颈部位进行能谱分析, 如图4所示。

由图4a可见, 烧结颈附近的表面主要成分与陶粒砂相近, 主要为含钾的硅酸铝, 但是K含量高于陶粒砂原砂的K含量, 尤其是在烧结颈根部钾含量较高, 可达13.11%, 如图4b所示。

图5为烧结物连接陶粒砂的情况, 对陶粒砂到烧结物进行元素分布线扫描分析可见, 烧结物处的Si和K元素含量高于陶粒砂, 而Al含量低, 说明烧结过程中Si和K更容易扩散到陶粒砂之间形成低熔点高硅的含钾硅酸铝盐, 从而将陶粒砂粘结在一起。

为进一步分析熔融陶粒砂烧结颈的形成机理, 对烧结在一起的两陶粒砂剖开分析, 如图6a所示。对图6a中的A部分放大并进行元素线分布分析, 如图6b所示,



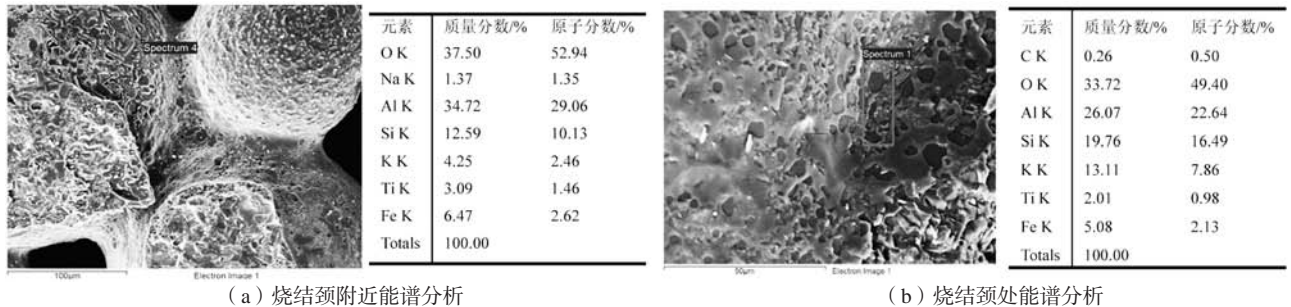
(a) 烧结块

(b) 涂层局部放大

(c) 宝珠砂层局部放大

图3 陶粒砂烧结壳层内部结构

Fig. 3 Morphology of the sintered ceramic sand layers



(a) 烧结颈附近能谱分析

(b) 烧结颈处能谱分析

图4 陶粒砂烧结部位成分分析

Fig. 4 SEM and EDS analysis of the sintered layers of the ceramic sand

可以发现元素含量在两陶粒砂之间突然降低到几乎为零, 说明陶粒砂接触面之间存在间隙, 在间隙处无元素分布。这种现象说明, 两陶粒砂接触点没有明显的烧结成一体, 而将砂粒粘结在一起的是两砂粒之间凹角处形成的烧结物, 如图6b中的B处。因此, 分析认为烧结颈的形成是通过陶粒砂表面原子扩散, 在砂粒之间凹角处堆积生长而成(图7), 而碱性酚醛树脂在砂粒表面引入的钾碱在高温熔融状态下恰恰促进了该过程。

综上所述, 碱性酚醛树脂熔融陶粒砂工艺中存在的烧结成壳问题, 主要归因于在较高的浇注温度或长时间的高温作用下, 陶粒砂之间形成烧结颈将砂粒粘结在一起。烧结颈主要是通过陶粒砂表面元素向陶粒

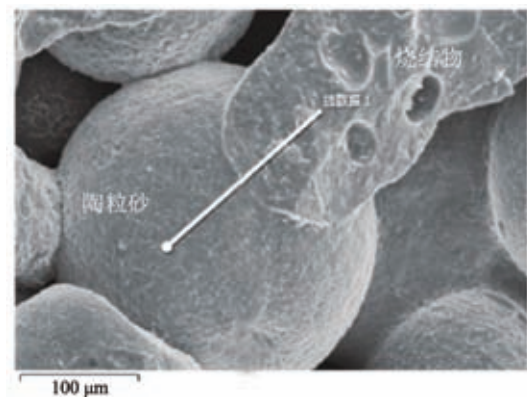
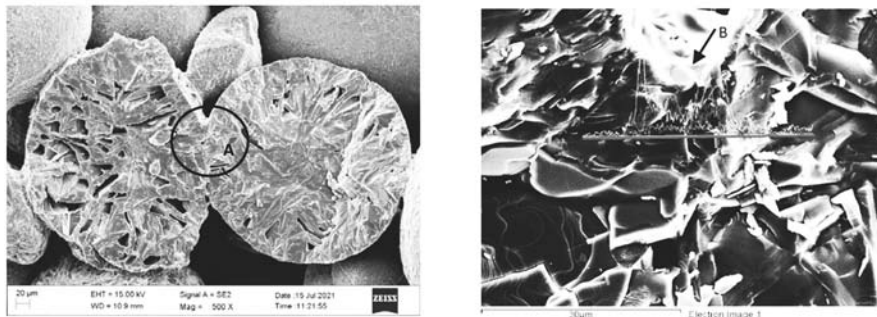


图5 陶粒砂到烧结颈的元素线扫描

Fig. 5 Elements line scan analysis from ceramic sand side to sintered neck side



(a) 两烧结陶粒砂剖面

(b) 图a中A部位的放大及元素分布线扫描

图6 两烧结陶粒砂剖面元素线扫描分析

Fig. 6 Elements line scan analysis of the cross section of two sintered sands

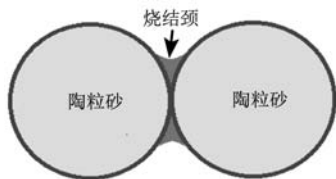


图7 通过表面元素扩散形成烧结颈示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the formation of the sintered neck through surface elements diffusion

砂之间的凹角处堆积生长而成，其中K和Si元素更容易向凹角处扩散。碱性酚醛树脂在陶粒砂表面引入较高含量K碱，降低了硅酸盐的液相线温度，进一步促进了烧结颈的形成。

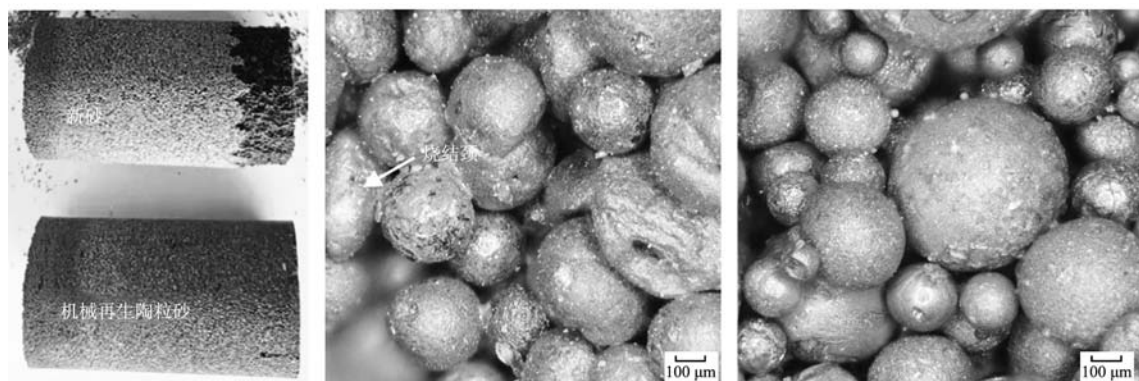
为验证碱对陶粒砂的烧结促进作用，分别采用表1所示碱含量较高的机械再生碱性酚醛陶粒砂和无碱的新陶粒砂（新砂内的K、Na为硅酸盐内的阳离子）在内径尺寸为 $\Phi 30\text{ mm} \times 55\text{ mm}$ 的石墨坩埚内，以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 20 min 进行烧结对比试验，随后随炉降温获得如图8a所示形状砂块。对烧结砂块进行抗压强度测试发现，机械再生旧陶粒砂烧结块的抗压强度为 4.17 MPa ，而新陶粒砂的抗压强度为 2.23 MPa 。

由此可见，机械再生旧陶粒砂烧结块的抗压强度高于新砂，这主要归因于旧砂中较高的碱含量促进了烧结颈的形成，如图8b所示。因此认为，即使不采用碱性酚醛树脂，也即不引入碱，陶粒砂在高温下也会出现烧结，只是碱的引入促进了该过程。相对于硅砂，陶粒砂因主要是由莫来石和刚玉相组成，其烧结强度远高于硅砂，因此其清砂和破碎难度更大。

3 解决方案

既然碱的存在促进了烧结层的形成，出现低熔点高硅的含钾硅酸铝盐烧结颈，为此减少型砂中碱性物质含量是重点。碱性酚醛树脂熔融陶粒砂目前再生方法普遍采用机械强力再生工艺。机械再生工艺去膜率较低，随着旧砂的反复使用，碱性物质K、Na沉积的数量也会不断增加。尽管有时补充部分新砂，但新砂总量不超过5%。机械再生方法不会有效减少型砂中碱性物质数量，反而会增加。

化学法+热法再生技术是近年开发的一种新方法^[9]，能有效减少型砂中碱性物质含量。基本原理是，将碱性酚醛树脂旧砂与复合脱膜剂（主要为酸、无机盐和



(a) 烧结砂块

(b) 机械再生陶粒砂

(c) 新陶粒砂

图8 机械再生陶粒砂与新砂烧结特性对比

Fig. 8 Comparison of the sintering properties between the reclaimed ceramic sand and new sand

水)混合均匀,在250~500℃下加热使型砂表面膜与脱膜剂发生反应,进行离子交换,去除膜中K、Na离子,最后进一步提高加热温度到600~900℃,实现去除树脂膜目的。化学法+热法再生技术能够大幅度降低旧砂表面沉积的残留K、Na等碱性物质。表2为实验室内“化学法+热法再生”与生产中机械再生法获得的再生熔融陶粒砂的技术指标对比。

使用新砂加入树脂和固化剂称为一次回用再生,化学法+热法较机械方法使K离子含量降低46%、Na离子含量降低61%。对多次循环再生的旧砂进行不同方法再生后,化学法+热法较机械方法K离子含量降低73%,Na离子含量降低46%。因此,应用化学法+热法再生工艺,对于减少熔融陶粒砂表面烧结层的厚度是有利的。不同再生工艺后陶粒砂表面情况如图9所示,

表2 熔融陶粒砂不同再生方法技术指标对比
Table 2 Technical parameters for the ceramic sands reclaimed by different methods

砂类型	灼烧减量/%	K/%	Na/%
熔融陶粒砂一次机械再生	0.36	0.039	0.036
熔融陶粒砂多次机械再生	0.86	0.183	0.038
熔融陶粒砂一次化学+热法再生	-0.18	0.021	0.014
熔融陶粒砂多次化学+热法再生	-0.10	0.049	0.026

由图可见,机械再生砂表面残留较厚的含碱树脂膜,而化学法+热法再生砂表面膜明显减少。对“化学+热法”再生陶粒砂进行上述相同的烧结实验以测试其烧结强度,发现“化学+热法”再生陶粒砂烧结抗压强度为3.11 MPa,较旧陶粒砂烧结强度4.17 MPa明显降低。

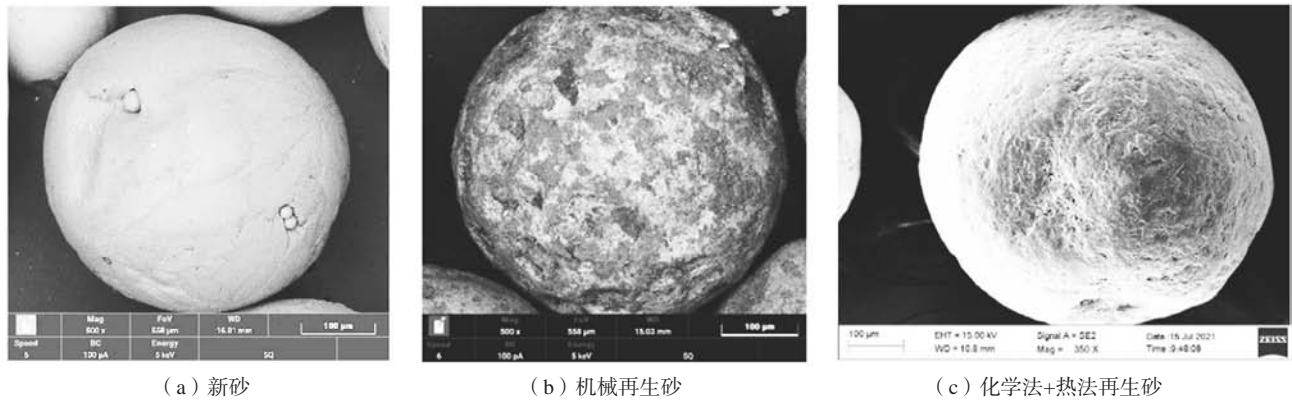


图9 不同再生工艺陶粒砂表面对比

Fig. 9 Comparison of surfaces of the ceramic sand reclaimed by different methods

4 结论

(1) 碱性酚醛树脂熔融陶粒砂工艺中存在的烧结成壳问题,主要归因于在较高的浇注温度或长时间的高温作用下,陶粒砂之间形成烧结颈将砂粒粘结在一起。烧结颈主要是通过陶粒砂表面元素向陶粒砂之间的凹角处堆积生长而成,其中K和Si元素更容易向凹角处扩散,形成低熔点含钾硅酸铝盐。其中,碱性酚醛

树脂在陶粒砂表面引入较高含量K碱,进一步促进了烧结颈的形成。

(2) 应用化学法+热法再生技术,通过脱膜剂与旧砂表面膜的反应,进行K、Na离子交换,结合高温加热,能够大幅度降低旧砂表面沉积的残留K、Na等碱性物质,从而降低旧砂再次使用过程中的烧结成壳倾向。

参考文献:

- [1] 陈兆杰,李忠泽,刘满对,等.宝珠砂的特点及其在铸造生产中的应用[J].铸造,2018,67(12):1131-1135.
- [2] 陈兆杰,刘满对,王柏勤,等.新型铸造材料宝珠砂的应用[J].铸造设备与工艺,2018(6):33-40.
- [3] 李忠泽,陈兆杰,刘满对,等.宝珠砂碱性酚醛树脂自硬砂的特点及应用[J].铸造工程,2019(6):56-61.
- [4] 刘晓宏,刘伟华,宋来,等.CO₂硬化酚醛树脂的合成及其促硬剂的研究[J].铸造,2020,69(3):263-265.
- [5] 谭锐,张海东,王岩,等.铸造用CO₂硬化碱性酚醛树脂的工艺性能优化[J].铸造,2018,67(1):51-54.

- [6] HUANG Renhe, ZHANG Baoping, TANG Yaoji. Application conditions for ester cured alkaline phenolic resin sand [J]. China Foundry, 2016, 13 (4): 231-237.
- [7] HUANG Renhe, WANG Yanmin, ZHANG Baoping. Curing mechanism of alkaline phenolic resin with organic ester [J]. China Foundry, 2014, 11 (5): 445-451.
- [8] 赵志曼, 何天淳, 程赫明, 等. 利用 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相图进行云南煤系高岭土陶瓷坯料配制研究 [J]. 化工矿物与加工, 2005 (2): 16-18
- [9] 刘焯, 马丽, 刘天宇, 等. 一种酯硬化碱性酚醛树脂旧砂的再生方法: 中国, CN107321912A [P].2017.

Formation Mechanism and Resolution of Sintered Layers of the Alkaline Phenolic Resin Fused Ceramic Sand

MA Li¹, YUAN Yong¹, LIU Ye¹, WANG Zhi-ming²

(1. Jinan Shengquan Group, Jinan 250204, Shandong, China; 2. School of Mechanical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, Shandong, China)

Abstract:

Alkaline phenolic resin fused ceramic sand casting is an excellent process for producing high-quality steel castings, but it has the tendency of sintered to shell, which makes sand cleaning difficult. Based on the casting of thick grinding plate steel castings, the sintering mechanism of the alkaline phenolic resin ceramic sand in the casting process was studied through micro morphology analysis, composition analysis and sintering comparison test. It is found that the sintering shell of the ceramic sand with alkaline phenolic resin was mainly due to the formation of sintering neck between sands under high temperature. The sintering neck was mainly formed by the accumulation and growth of surface elements to the concave corner between ceramic sands, in which K and Si elements were easier to diffuse to the concave corner to form low melting point potassium aluminum silicate. Among them, the alkaline phenolic resin introduced a high content of K on the surface of the ceramic sand, which further promoted the formation of the sintering neck. "Chemical + thermal" regeneration technology greatly reduced the residual K, Na and other substances deposited on the surface of the used sand, consequently reduced its sintering tendency during reuse.

Key words:

fused ceramic sand; alkaline phenolic resin sand; sintered layer of molding sand; reclaim of the used sand
