后处理对磷酸盐干态覆膜砂性能影响 及机理分析

胡汉基^{1, 2},夏 露^{1, 2},张友寿^{1, 2},罗圆圆^{1, 2}

(1. 湖北工业大学材料与化学工程学院,湖北武汉 430068;2. 绿色轻工材料湖北省重点实验室,湖北武汉 430068)

摘要:基于单因素试验和正交试验,研究了磷酸盐干态覆膜砂后处理工艺,探究装炉方式、加热温度、保温时间及冷却方式对试样性能的影响,建立及验证了加热温度、保温时间、冷却方式与发气量之间的数学模型;借助TG-DSC、SEM-EDS等表征技术对影响机理进行了分析。结果表明,加热后处理工艺优化方案为随炉加热120℃×10min,空冷;所得试样的发气量为15.9mL/g,降低了15.0%;抗拉强度达1.91MPa,提升了18.6%。多元线性回归模型与试验结果吻合,试验值与预测值误差率在5%以内;显微分析表明,适当的后处理可促使覆膜砂粘结膜中残留的水合物进一步放水,形成水蒸气逸出,部分水分子润湿周围粘结膜,在降低试样发气量的同时,提高覆膜砂的粘结强度。

关键词:磷酸盐干态覆膜砂;加热后处理;正交试验;发气量;抗拉强度

覆膜砂铸造是一种精密或半精密铸造工艺,与失蜡工艺比,其生产周期短、投 资小、效率高,目前在铸造厂黑色合金以及轻金属成形等方面得到广泛应用。但所 存在的问题是有机覆膜砂在使用过程中气味大,生产过程产生很浓的烟雾,使得车 间环境十分恶劣,因此希望研制一种无机覆膜砂,但目前还没有出现无机干态覆膜 砂。磷酸盐粘结剂与传统有机树脂相比,磷酸盐粘结剂几乎不含碳,不燃烧,无毒 环保^[1],是一种新型无机粘结剂,课题组分别从磷酸盐干态覆膜砂的制备方法,强度 及抗吸湿性,砂粒的存放稳定性等方面进行研究^[2-4],通过引入十八水硫酸铝或九水 合柠檬酸镁和二水合磷酸二氢钠等金属盐的水合物,采用热法制得流动性好的干态 覆膜砂,并应用无机干态覆膜砂成功制备出了抗拉强度达1.6 MPa左右的砂型试样: 但由于覆膜砂制备中使用了水合物,成形的试样里会有部分残留水合物,导致试样 发气量高,增大了铸件产生气孔缺陷的风险,发气量大小直接影响铸件是否产生气 孔缺陷^[5]。生产中为提高生产效率,射砂成形占用模具的时间不能太长,试样达到 脱模强度即脱模,因此磷酸盐干态覆膜砂中的水合物未充分脱水,也未充分发挥润 湿粘结膜的作用。基于此,本文试图通过对覆膜砂试样进行适当加热后处理,使残 留的水合物继续分解脱水,减少砂型含水量,以期达到降低砂型发气量的目的;同 时,还可充分发挥水合物继续润湿粘结膜的作用,进一步提高试样的抗拉强度。加 热后处理对于提高无机覆膜砂砂型的性能,促进其实际应用,在覆膜砂工艺创新、 有效改善生产环境等方面具有重要意义。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及仪器

试验材料: 自制磷酸盐粘结剂^[3]、二水合磷酸二氢钠和九水合柠檬酸镁、纳米 SiO₂、柠檬酸水溶液(质量分数33.3%)、硅烷偶联剂KH550、硬脂酸钙。

作者简介: 胡汉基(2000-),男, 硕士生,主要从事铸造造 型材料研究工作。电话: 15387136805,E-mail: 1281064545@qq.com 通讯作者: 夏露,女,教授。电话: 18971680969,E-mail: 308006959@qq.com

中图分类号:TG221 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2024) 12-1667-07

收稿日期: 2024-03-04 收到初稿, 2024-04-23 收到修订稿。 1668 转造 FOUNDRY 试验研究

覆膜砂制备主要仪器设备:SHY混砂机(搅拌速度200 r/min)、HLJT-3380-GX5A-51热风机、S1105碾轮机、CF3.8BDE工业除湿机、EX-TECHRH390精密温湿度仪、30目/40目网格筛。

试样制备及检测主要仪器设备:RXH-I型覆膜砂 射芯制样机、YM-100L-1600空气压缩机、杠杆式型砂 强度测试仪、SFL-2型智能发气量测定仪、DHG-9140A 电热鼓风干燥箱、NETZSCH STA 499F3型同步热分析 仪、SU8010型扫描电镜。

1.2 试验方法

1.2.1 试样的制备、后处理与性能测试

试验过程包括干态覆膜砂制备^[4]、"8"形试样的制备(射芯机制样,热固化)和后处理。覆膜砂制备、保存以及试样制备均在恒湿房进行,湿度控制在40~45RH%。

为使干态覆膜砂制样时砂粒之间能够粘结并固化 成形,在其制备过程中加入了受热能释放结晶水的水 合物,即二水合磷酸二氢钠和九水合柠檬酸镁。覆膜 砂制备完成后,再通过射芯机射制"8"字形试样;然



后一部分试样用于性能检测,另一部分试样用于加热 后处理试验研究。

性能测试:每组5个试样,去掉最大值和最小值 后取平均值。抗拉强度采用杠杆式型砂强度测试仪检 测;发气量测试时,将拉断后的"8"字形试样的断面 相互摩擦,然后分别称取1g散试样品平铺在钢舟中, 放入温度为850℃的智能发气量仪中,测量样品发气 量。

1.2.2 加热后处理工艺原理

加热后处理是将试样进行加热、保温后,再冷却 下来的一种方法^[6]。加热后处理工艺曲线示意图见图 1,图1a和图1b的区别在于试样装炉方式的不同,图1a 为炉子先加热到试验温度,再装入试样,到温后开始 保温;图1b为试样先装入加热炉内,随炉子一起加热 升温至试验温度。由于二水合磷酸二氢钠大幅度放水 的温度为64~120℃^[4],九水合柠檬酸镁为100~204℃^[6], 选择合适的后处理温度使两种未完全放水的水合物充 分分解脱水,达到降低试样发气量的目的,并润湿周 围的粘结膜,提高抗拉强度。



(a)试样到温装炉(b)试样随炉加热图1 磷酸盐干态覆膜砂试样加热后处理工艺曲线示意图

Fig. 1 Heating post-treatment process diagram of the dry phosphate coated sand sample

2 试验结果及讨论

2.1 单因素试验结果与分析

加热后处理过程中,影响试样发气量和抗拉强度 的主要因素是装炉方式、加热温度、保温时间、冷却 方式。

2.1.1 空冷条件下加热后处理工艺对试样性能的影响

空冷条件下,加热后处理的装炉方式及加热温度 对试样抗拉强度及发气量的影响如图2所示。

图2a、b试样到温装炉:炉温分别为100 ℃、200 ℃、 300 ℃,到达加热温度后装入试样,保温时间分别为 0、5 min、10 min、15 min、20 min。

图2c、d试样随炉加热:将试样装入加热炉后,随 炉加热,由于在炉内受热时间较长,因此,加热温度 应适当降低,设置温度分别为100 ℃、125 ℃、150 ℃、 175 ℃、200 ℃;保温时间分别为0、5 min、10 min、 15 min、20 min、25 min。

保温时间计时方法均为加热炉到达试验温度后开始计时。图2c、d中保温时间0表示射芯机制备的试样经过了随炉加热及空冷,没有保温。

由图2可见,后处理能够降低覆膜砂试样的发气 量,随炉加热时,低温加热、短时保温可在一定程度 上提高抗拉强度,但随着加热温度的升高和保温时间 的延长,抗拉强度显著下降。两种装炉方式中,随炉 加热的效果比到温装炉稍好,试样经125 ℃×10 min 后,发气量由19.2 mL/g降低至15.9 mL/g,下降率为 17.1%,抗拉强度由1.58 MPa提升至1.84 MPa,提升率 为16.4%。这是因为随着加热温度和保温时间的增加,



図2 表が万式対域件及つ重次が近近短点が家が明 Fig. 2 Influence of different heating methods on gas generation and strength of the samples

水合物中结晶水大量减少,因此发气量降低;但是过 度受热可能导致粘结膜中部分自由水失去,粘结桥受 到破坏,使试样强度出现显著下降,图2d中当加热温 度超过150 ℃时,由于加热到设置温度需要的时间较 长,即使不保温,即保温时间为0时,试样的抗拉强 度也显著下降。可见,随炉加热时,加热温度不宜过 高,保温时间不宜过长,这对生产更有利,能够提高 生产效率,降低能耗。

2.1.2 随炉加热条件下后处理冷却方式对试样性能的 影响

试验采用随炉加热100 ℃和125 ℃,保温时间均为 10 min,冷却方式为随炉冷却和空冷。试样的发气量和 抗拉强度结果如图3所示。 由图3可知,在试验条件下,100 ℃时炉冷效果较 佳,试样发气量由19.2 mL/g减少至15.6 mL/g,降低了 18.7%,抗拉强度由1.61 MPa提升至1.8 MPa,提升了 11.8%。125 ℃时,空冷效果较佳,试样发气量降低了 17.7%,抗拉强度提升了13%。可见,炉冷时随炉加热 温度不宜过高,因为随着温度升高,随炉冷却所需时 间较长,会导致粘结桥失水过多,使试样抗拉强度急 剧降低;空冷时,加热温度不宜太低,否则不利于水 合物放水,发气量降低效果不明显。

2.2 试验优化及验证

2.2.1 正交试验设计及结果分析

基于单因素试验结果,装炉方式选用随炉加热, 进行正交试验设计,优化加热温度、保温时间、冷却



Fig. 3 Effects of cooling method on gas generation and tensile strength of the samples

方式的工艺参数。选用三因素3水平正交试验表,采用 拟水平法,对两水平中较好的水平进行拟水平^[7]。正交 试验结果如表1所示, k_1 、 k_2 、 k_3 表示各因素的1、2、3 三水平发气量和抗拉强度的平均值。极差R为同一因子 k1、k2、k3的最大值和最小值之差,图4为各因素对试样 发气量和抗拉强度的影响趋势图,以试样发气量和抗 拉强度为指标,考察各因素对二者的影响,利用综合 平衡法得到后处理的优化方案。

结合表1和图4,以发气量为指标时,三因素对 其影响大小依次为A、C、B, 优方案为 $A_3C_2B_1$; 以 抗拉强度为指标时,三因素对其影响大小依次为C、 B、A, 优方案为 $C_1B_1A_2$ 。采用综合平衡法原则^[8], 得 到三因素对发气量和抗拉强度的影响大小依次为C、 A、B,即冷却方式、加热温度、保温时间;优方案为 A₃B₁C₁,即加热温度120 ℃、保温时间10 min、冷却方 式为空冷。

试验号	加热温度/℃		空列	保温时间/min		n 冷却方式	冷却方式		发气量/ (mL・g ⁻¹)		抗拉强度/MPa	
1	1 (110)		1		1 (10)	1 (空冷)		16.4		1.79		
2	1		2		2(0)	2 (炉冷)		15.7		1.05		
3	1		3		3 (5)	1	1		16.1		1.75	
4	2 (100)		1		2	1	1		17.9		1.61	
5	2		2		3	1	17.7			1.64		
6	2		3		1	2		15.8		1.88		
7	3 (120)		1		3	2		14.7		0.63		
8	3		2		1	1		15.7		1.84		
9	3		3		2	1		16.5		1.78		
指标	А			В	С	指标	А			В	С	
发气量/(mL・g ⁻¹)	k_1	16.1	16.3	16	16.7		k_1	1.53	1.34	1.84	1.74	
	k_2	17.1	16.4	16.7	15.4	抗拉强度/MPa	k_2	1.71	1.51	1.48	1.19	
	k_3	15.6	16.1	16.2			k_3	1.42	1.8	1.34		
	R	1.5	0.2	0.7	1.3		R	0.29	0.46	0.5	0.55	

表1 正交试验的结果 Table 1 Results of orthogonal experiments



Fig. 4 Trend chart of orthogonal experiment

2.2.2 数学模型拟合及规划求解

磷酸盐干态覆膜砂中残留水合物的多少对其发气 量和抗拉强度的影响趋势相反,本文仅对覆膜砂发气 量进行多元线性回归拟合,建立加热温度A、保温时间 B、冷却方式C与发气量G之间的数学模型,为生产提 供一定的理论依据¹⁹¹。

基于单因素试验和正交试验45组数据,利用 Excel2021进行多元线性回归拟合。回归模型基本

表达式见式(1),式(2)为拟合结果,即试样发 气量与加热温度、保温时间、冷却方式之间的多元 线性回归模型, 该模型的显著性水平值Significance F=6.43E-14.

$$Y = E + aA + bB + cC \tag{1}$$

容 炉

$$G=19.2-0.03A-0.01B+1.67C$$
 (2)

Significance F值远小于0.01,说明发气量模型具有 非常高的置信度,即加热温度A、保温时间B、冷却方 式C,与发气量G之间存在非常显著的线性关系。

对发气量线性回归模型进行规划求解,得到后处 理工艺为120 ℃×10 min,炉冷,即 $A_3B_1C_2$,其发气量 的理论预测值为15.01 mL/g。

2.2.3 正交试验和数学模型的验证及优化

采用验证试验,以进一步验证和优化加热后处理 工艺。验证试验方案如下:

方案一:正交试验所得优方案A₃B₁C₁,即120 ℃ × 10 min,空冷。

方案二:发气量线性回归模型理论优方案 A₃B₁C₂,即120℃×10min,炉冷。

方案三:正交试验表1中综合性能较优的方案6 ($A_2B_1C_2$),即100 $^{\circ}C \times 10$ min, 炉冷。

图5为三个方案的发气量和抗拉强度试验结果。由 图5可见,方案二为发气量线性回归模型理论优方案, 试验结果表明,其发气量最低,为14.7 mL/g,不过其 抗拉强度也非常低,仅0.63 MPa;方案一、方案三试





样的综合性能都有较好提升,二者发气量分别降低了 15.0%、15.5%;抗拉强度分别提升了18.6%、16.8%。

将验证试验方案工艺参数代入多元线性回归模型,所得结果作为理论预测值,与验证试验值进行对比。两者之间误差率在一定程度上反映了回归模型的准确性和预测能力。三个方案发气量理论预测值分别为16.7 mL/g、15.0 mL/g、15.5 mL/g;试验值分别为15.9 mL/g、14.7 mL/g、15.8 mL/g;误差率分别为4.7%、1.6%、2.1%,发气量线性回归模型误差率均在5%以内,该模型规划求解所得优方案(方案二)的发气量试验值最低。

验证结果表明,发气量线性回归模型理论预测 结果与实际试验结果吻合较好,满足了发气量的预 测要求。综合发气量和抗拉强度两个指标,方案一 (A₃B₁C₁)更优,加热后处理工艺为120 ℃×10 min, 空冷。

2.2.4 机理探讨

磷酸盐覆膜砂粘结固化的原理: 干态覆膜砂中的 水合物受热分解出结晶水,以润湿砂粒表面粘结膜, 使粘结膜恢复粘结性,再通过加热脱去自由水使砂粒 粘结固化。磷酸盐干态覆膜砂射砂固化成形工艺为135℃ ×4 min,射砂压力为0.7 MPa。

本文采用水合物 $Mg_3(C_6H_5O_7)_3 \cdot 9H_2O$ 和 NaH₂PO₄ · 2H₂O, 二者所含水分子理论上占其总质量 之比分别为23.07%和31.3%。从图6可知, 二者在135 \mathbb{C} 时失重分别为10.4%和2%,说明固化时的温度和时间无 法使水合物的结晶水充分释放,且加热时间较短、砂 粒传热效率较低,试样内部水合物分解可能更少,导 致试样的发气量大,达19 mL/g左右,覆膜砂试样经过



Fig. 6 TG-DSC curves of the hydrate

1672 **持造** FOUNDRY 试验研究

120 ℃×10 min,空冷的后处理,使射砂制样过程中未 完全失水的水合物进一步分解放水,降低发气量,试 验中发气量降低至15.9 mL/g左右;同时放出的水进一 步润湿水合物周围的粘结膜,在一定的温度下又在一 定程度上提高了覆膜砂抗拉强度,试验中试样抗拉强 度提升到1.91 MPa左右。

图7为磷酸盐干态覆膜砂试样加热后处理前后的 断口形貌和EDS结果,其中图7b、c分别为后处理方案 $-(A_3B_1C_1, 120 \, \ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{C}} \otimes 2$, 120 $\ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 120 $\ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 120 $\ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 120 $\ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 120 $\ensuremath{\mathbb{C}} \times 10 \, \ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 10 $\ensuremath{\mathrm{min}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 10 $\ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 10 $\ensuremath{\mathbb{p}}, \ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 10 $\ensuremath{\mathbb{p}} \otimes 2$, 10 \e (1)进行EDS点扫,能谱结果表明,1、2、3处均含有 大量P、Na、Mg等氧化物,点一两处SiO₂含量较高, 此处可能是纳米SiO₂与包裹在其表面的磷酸盐粘结剂; 点3处含有大量的Na₂O和MgO,说明白色碎片可能是磷 酸盐粘结剂及两种水合物混合物质。这表明试样的断 裂形式中有内聚断裂。碎片产生的原因可能是:当加 热温度较高情况下,随炉冷却时试样过度失水,砂粒 表面粘结膜脆性增大,粘结膜与砂粒表面的附着力减 小,最终导致局部粘结膜破碎脱落。

综上所述,过度脱水产生大量气孔,破坏粘结 桥的连续性,粘结膜的脆化使粘结桥结构变得疏松, 导致试样的抗拉强度大幅度下降;适当脱水可以在降 低发气量的同时,使水分润湿周围的粘结膜,增大砂 粒与砂粒之间的粘结强度,提高覆膜砂试样的抗拉强 度。



(a)加热后处理前试样断口

(b)方案A₃B₁C₁试样断口
(c)方案A₃B₁C₂试样断口及EDS结果
图7 试样断口形貌和EDS
Fig. 7 Fracture morphologies and EDS of the samples

3 结论

(1)基于单因素试验及正交试验结果,较优的 装炉方式为随炉加热;综合考虑发气量、抗拉强度、 生产效率等因素,试样加热后处理工艺优方案为:随 炉加热,120℃×10min,空冷,试样处理前发气量为 18.7 mL/g,抗拉强度1.61 MPa;经后处理后,发气量 为15.9 mL/g,降低了15.0%,抗拉强度可达1.91 MPa,

提升率为18.6%。

(2)显微分析结果表明,适当的后处理能够使粘 结膜中残留的水合物进一步放水,润湿粘结膜,降低 试样发气量的同时提高粘结强度;但试样过度受热, 粘结膜失水过多致其脆性增大,附着强度降低,呈碎 片状剥落,强度显著下降。

参考文献:

- [1] 肖惠康,殷亚军,文艺贝,等.新型无机粘结剂砂抗拉强度的试验研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (8): 1012-1016.
- [2] 蔡鹏. 磷酸盐无机覆膜砂研究 [D]. 武汉:湖北工业大学, 2020.
- [3] 夏增权,张友寿,夏露,等.无机磷酸盐干态覆膜砂用粘结剂的改性研究[J].铸造,2022,71(9):1111-1115.
- [4] 罗圆圆,夏露,张友寿,等.含水金属盐化合物对覆膜砂强度及抗吸湿性影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(9):1287-1291.
- [5] 巩建强,曹峤.覆膜砂铸件气孔问题的成因与防治 [J].铸造,2021,70(1):90-93.
- [6] ZHAO M S, CHIEW S P, LEE C K. Post weld heat treatment for high strength steel welded connections [J]. Journal of Constructional Steel Research, 2016, 122 (7): 167–177.
- [7] LUO J Y, XIAO G Q, DING D H, et al. Pyrolysis mechanism of magnesium citrate nonahydrate and microstructural evolution during the process [J]. Ceramics International, 2021, 47 (21) : 29607–29619.
- [8] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理 [M]. 第2版. 北京:化学工业出版社, 2013: 141-142.
- [9] WU Ming, LIU Fuchu. Parameter optimization via orthogonal experiment to improve accuracy of metakaolin ceramics fabricated b-y direct ink writing [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers, 2023, 2 (4) : 100098.

Effect and Mechanism Analysis of Post-Treatment on Properties of Dry Phosphate Coated Sand

HU Han-ji^{1, 2}, XIA Lu^{1, 2}, ZHANG You-shou^{1, 2}, LUO Yuan-yuan^{1, 2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, Wuhan 430068, Hubei, China)

Abstract:

Based on single-factor and orthogonal tests, the post-treatment process of dry phosphate coated sand was studied to investigate the effects of furnace loading method, heating temperature, holding time and cooling mode on the properties of the samples, a mathematical model between heating temperature, holding time, cooling method and gas revolution was established and validated, and the mechanism was analyzed with the help of characterization techniques such as TG-DSC, SEM-EDS. The results showed that the optimization scheme of the post-treatment process was 120 °C ×10 min with furnace heating and air cooling, the gas volume of the sample reduced to 15.9 mL/g by 15.0%, and the tensile strength could be up to 1.91 MPa by 18.6%. The multiple linear regression model matched the experiments results, and the error rate between the experimental value and the predicted value was within 5%. Microscopic analysis showed that appropriate post-treatment could prompt the residual hydrate in the bonding film of the coated sand to further release water, part was formed water vapor and emitted, and the other water molecules wetted the surrounding bonding film, which improved the bonding strength of the coated sand while reducing the gas evolution in the samples.

Key words:

phosphate dry coated sand; heating post-treatment; orthogonal experiment; gas volume; tensile strength