新型防渗硫复合涂料在球墨铸铁件生产中的应用

邓　超[1]，郑志斌[2, 3]，房　敏[1]，龙　骏[2, 3]，林颖菲[2, 3]

（1. 襄阳聚力新材料科技有限公司，湖北襄阳 441705；2. 广东省科学院新材料研究所，广东广州 510650；
3. 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室，广东省钢铁基复合材料工程研究中心，广东广州 510650）

摘要：采用呋喃树脂砂生产球墨铸铁件时，铸件表面会出现不同深度的片状石墨层或蠕变层，而渗硫是出现这一现象的主要原因。通过分析球墨铸铁件表层的渗硫机理，配制了三种不同类型的防渗硫复合涂料，并进行了试验验证。结果表明，在石英粉和石墨粉的复合涂料组分中，加入一定量的助溶剂A、助溶剂B和白云石粉，能够有效地阻止含硫气体渗入铸件表层，从而减少变异石墨层的出现。

关键词：呋喃树脂砂；防渗硫；复合涂料；球墨铸铁件；变异石墨层

作者简介：
邓超（1985–），男，助理工程师，从事铸造工艺设计、造型材料的开发及应用工作。电话：15115415188，E-mail：hamjek@163.com
通讯作者：
郑志斌，男，高级工程师，博士，硕士生导师。电话：020-61086183，E-mail：zhengzhibin@gdinm.com

中图分类号：TG221
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2022）05-0619-06

基金项目：
广东省重点领域研发计划项目（2020B010184001）；广东省科技专项（江门）（2020-182）；广州市对外合作项目（201907010026）。
收稿日期：
2021–09–28 收到初稿，
2021–11–23 收到修订稿。

呋喃树脂砂因其生产的铸件尺寸精度高以及生产的效率高等优点，被广泛应用于球墨铸铁件的生产[1]。目前国内电梯机械配件曳引轮和农用机械配件桥壳、差动盘、行星架等球墨铸铁件均采用呋喃树脂砂生产，但是使用呋喃树脂砂生产的曳引轮、桥壳、差动盘及行星架等机械用球墨铸铁件，铸件断面存在组织不均匀的现象，尤其是在铸件的表面经常会出现不同深度的片状石墨层或蠕变层，导致材料的局部组织异常，致使铸件的性能无法满足要求，严重影响了电梯和农用机械的抗疲劳强度，降低了其使用寿命，给设备的使用带来巨大的安全隐患[2]。

通过研究铸件表面出现变异石墨层的机理发现，由于铸件表面渗硫，从而降低了铸件表层中石墨球化剂的有效含量，导致铸件的表层组织出现石墨形状异常[3]。解决这一异常现象最有效的方法就是在铸型的表面涂覆一层涂料，使涂层位于铸型和金属液面之间，阻止铸型中的含硫气体渗入到金属液的表面[4]。本研究通过分析呋喃树脂砂生产球墨铸铁件渗硫的机理，设计出三种不同的防渗硫涂料，并在企业进行了生产试验验证，取得了较好的防渗硫效果，为生产企业改善球墨铸铁件的表面质量提供参考。

1　渗硫机理和预防措施

1.1　球墨铸铁件表层渗硫机理

生产试验证明，在浇注过程中，从呋喃树脂自硬砂中受热分解出来的SO_2气体向铸件表面的渗透、扩散过程分为以下几个阶段[5]。

（1）在高温条件下，型砂中的对甲苯磺酸在有氧环境中燃烧分解出SO_2气体，反应式为：

$$CH_3C_6H_4SO_3H+XO_2 \rightarrow YCO_2+ZCO+PH_2O+QC_mH_n+SO_2\uparrow \quad (1)$$

（2）型砂中的SO_2气体被铁液吸附，富集于铁液表面，并将其气体分子离解为原子，即：

$$SO_2(g) \rightarrow S+2O \quad (2)$$

（3）硫原子扩散进入铁液中，在铸件表层建立了相当高的硫含量，形成了由表及里的浓度梯度，同时与和硫亲和力强的Mg、RE和Mn发生反应，形成硫化物。

1.2 减少球墨铸铁件表层渗硫的主要方法

减少球墨铸铁件表层渗硫一直是国内外很多学者工作的难点，很多文献指出，最简单且有效的方法是在铸型的表面涂覆一层涂料，阻止从型砂中受热分解出来的SO_2气体与铁液面接触，防止硫原子扩散进入铁液中[5-6]。实践表明，传统的石墨基涂料并不能有效地减少或消除球墨铸铁件表面的渗硫现象，为了提高涂料的防渗硫效果，本研究按以下三个原则设计涂料组分：①阻挡型涂料，具有高烧结性能。这种类型的涂料在高温铁液的作用下，能够在铸型与金属液面之间形成一层硬且致密的烧结壳，从而阻挡了型砂中受热分解出来的SO_2气体与铁液面直接接触。涂料涂覆后涂层的完整性、涂层厚度的均匀性以及涂料烧结后烧结壳的致密性，都会影响这种涂料的防渗硫效果；②吸收型涂料。在涂料的组分中添加一些碱性物质，这种碱性物质可以与型砂中受热分解出来的SO_2气体发生反应，生成固体产物留在涂层中，从而阻止了SO_2气体与铁液界面直接接触。涂料对SO_2气体的吸附能力以及碱性物质与SO_2气体之间的反应活性，都会影响这种涂料的防渗硫效果[4]；③屏蔽型涂料（阻挡+吸收）。单一阻挡型涂料或吸收型涂料，对于减少或消除球墨铸铁件表层渗硫的效果受到限制，而同时具有阻挡和吸收两种效果的屏蔽型涂料是减少或消除呋喃树脂砂生产球墨铸铁件表层渗硫最有效的途径。各种涂料的防渗硫机理见图1。

2 涂料原材料与配比

2.1 耐火粉料的选择

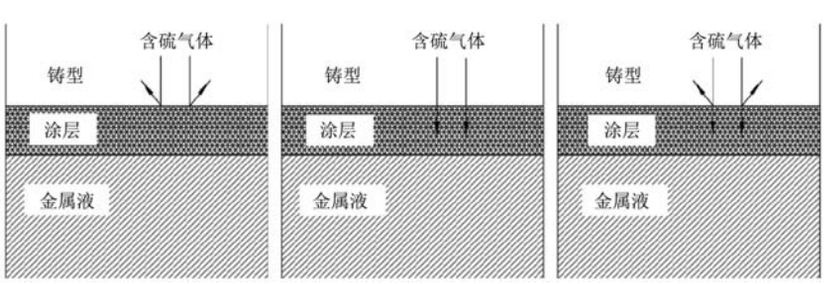
石英粉是白色透明粉状物，化学成分主要是SiO_2，熔点为1 713 ℃，有一定的耐火度，用作铸造涂料时，要求SiO_2含量不能低于98%。由于石英的热导率低，单独使用时容易与铁的氧化物作用生成低熔点物质，引起铸件粘砂，但是在加入一定量的低熔点助溶剂后，石英粉涂料的烧结性能会有很大的提升，既可以防止铸件出现粘砂，又能让涂料具有相当好的阻挡效果。此外，石英粉的来源十分广泛、成本也比较低廉，大大降低了涂料的制作成本[7]，因此，本研究的涂料以石英粉为主要耐火粉料。

白云石的化学成分主要是$CaMg(CO_3)_2$，在700~900 ℃煅烧以后分解为CaO和MgO的混合物，常用作熔炼炉的耐火内衬，在熔炼过程中能够有效地吸收铁液中的S、P等元素，用作铸造涂料的耐火粉料时，也能有效地吸收涂料层中的含硫气体。在浇注过程中，型砂中受热分解的含硫气体会自发向型腔中扩散，如图1b所示，当含硫气体进入铸型表面的涂料层时，与涂层中和硫亲和力较强的CaO、MgO发生反应生成含硫固体，从而阻止硫元素继续进入型腔中与铁液直接接触[4]。分别以白云石粉的添加量为5%、10%、15%、20%、25%配制涂料，制备厚度为1.2 mm的涂层进行浇注试验，采用呋喃树脂砂制备试块，混砂配比为：再生砂200 kg、树脂添加量3.12 kg（占原砂重量的1.56%）、固化剂添加量1.35 kg（约占树脂重量的43.27%），选用QT700-2材质进行浇注试验，实测浇注温度为1 423 ℃，制备的涂层在浇注前后的对比见图2，图3为浇注前后各涂料涂层中的硫含量。

由图3可以看出，随着白云石质量分数的增加，浇注后涂层中的硫含量也在增加，当白云石的质量分数超过15%后，浇注后涂层中硫含量的增加速度明显减慢，因此，本研究在配制涂料时选择白云石的质量分数为15%。

石墨粉是中性耐火材料，化学成分是单质碳（C），天然鳞片状石墨的熔点高达3 000 ℃以上，耐火性能极佳，且不被液态金属润湿，由于其热导率高、热容量大、热膨胀系数非常低，再加上来源丰富、价格低廉，石墨粉是砂型铸铁件生产中最常用的耐火填料[7-10]。本研究的涂料中以添加15%的片状石墨为宜，但是由于片状石墨耐火度太高，难以烧结，所以加入8%的土状石墨和少量的低熔点助溶剂，有助于提升涂料的烧结性能。

综上所述，涂料中耐火骨料的组成见表1，骨料中



（a）阻挡型　（b）吸收型　（c）屏蔽型

图1 各种涂料的防渗硫机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sulfur prevention mechanism of various coatings

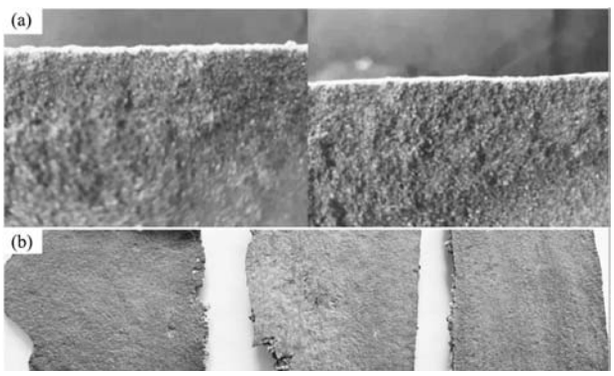


图2 浇注前（a）和浇注后（b）的涂层

Fig. 2 Coatings before pouring（a） and after pouring（b）

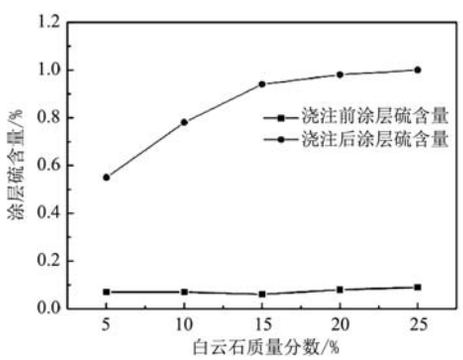


图3 浇注前后涂层硫含量

Fig. 3 Sulfur content of the coatings before and after pouring

表1 耐火骨料的组成

Table 1 Compositions of the refractory materials w_B/%

石英粉	白云石粉	片状石墨	土状石墨	助溶剂A	助溶剂B
52	15	15	8	6	4

主要耐火粉料的物化性能见表2。

2.2 其他涂料组分

悬浮剂选用硅酸镁铝粘土，保证涂料有良好的悬浮性和触变性，使用时先用少量水引发，静置一段时间后，加入适量酒精，用力搅拌均匀。单独选用松香作为粘结剂时，由于松香的粘接强度较低，涂层之间的结合力不够，点火后涂层容易剥离；单独选用酚醛树脂作为粘结剂时，虽可以获得较高强度的涂层，但涂层表面的乙醇载液燃烧完毕后，会导致其粘度增加，阻碍了涂层内层乙醇蒸气的挥发，使溶剂残留在涂层内，浇注时有可能使铸件产生气孔缺陷，因此需要将松香和酚醛树脂配合使用。增稠剂选用聚乙烯醇缩丁醛（PVB），由于PVB在醇基涂料中不仅起增稠作用，而且和其他粘结剂组分配合，起加强粘结剂作用[5]，同样会阻碍涂料中溶剂蒸气排除，使用时加入量不可过多，以0.1%为宜。乙醇无毒、易挥发、可燃烧，是快干涂料中最经济、最安全的载液，因此选用乙醇（浓度97%）作为载液。

表2 耐火粉料的物化性能

Table 2 Physicochemical properties of the refractory materials

项目	主要成分	密度/（$g\cdot cm^{-3}$）	熔点/℃	化学性质	线膨胀系数（20 ~1 000 ℃）/$℃^{-1}$
石英粉	SiO_2	2.65	1 713	酸性	12.3×10^{-6}
白云石粉	$CaMg(CO_3)_2$	2.90	1 850	碱性	
石墨粉	C	2.25	>3 000	中性	1.2×10^{-6}

2.3 涂料的配比

分别用三种不同类型的耐火粉料搭配配制涂料，配制出阻挡型（序号1）、吸收型（序号2）和屏蔽型（序号3）涂料。见表3。

3 生产试验和结果分析

3.1 试验方法

选取电梯机械配件曳引轮作为试验对象，铸件材质QT700-2，其化学成分见表4。试验合金用中频感应电炉熔炼，主要原材料采用普通Q10生铁，废钢采用普通碳素钢，出炉温度1 420 ℃ ± 10 ℃，浇注温度1 350 ℃ ± 10 ℃，球化方式采用包内冲入法，球化剂加入量为1.2%。采用呋喃树脂砂造型工艺，树脂选用无氮树脂，固化剂选用对甲苯磺酸，树脂加入量为原砂重量的1.5%，固化剂加入量为树脂的40%[11]。

由于人工刷涂可能会存在漏刷、涂层的厚度不均匀等情况，试验中采用流涂工艺涂覆涂料，每种涂料的施工波美度控制在48左右，铸型最终的涂层效果见图4，烘干涂层后测出每种涂料的干态厚度分别为：225~250 μm、200~225 μm、225~250 μm。

表3 三种涂料的配比

Table 3 Proportioning of three coatings %

序号	石英粉	白云石粉	片状石墨	土状石墨	助溶剂A	助溶剂B	硅酸镁铝	酚醛树脂	松香	PVB	乙醇
1	61.2	0	17.6	9.4	7.1	4.7	6	0.6	1.4	0.1	适量
2	57.8	16.7	16.7	8.8	0	0	6	0.6	1.4	0.1	适量
3	52	15	15	8	6	4	6	0.6	1.4	0.1	适量

表4 QT700-2的化学成分
Table 4 Chemical composition of the QT700-2

w_B/%

C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	RE
3.5~3.7	2.0~2.4	0.4~0.8	≤0.07	≤0.02	0~1.0	0.04~0.06	0.02~0.04

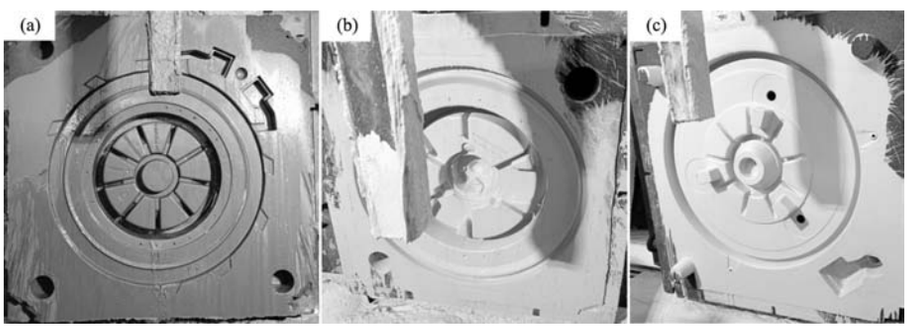


图4 铸型的涂层效果
Fig. 4 Coating effect of the casting mold

3.2 试验结果及分析

铸件出箱后的照片见图5a，抛丸后在铸件本体20 mm × 40 mm处取样，具体位置见图5b，试样的尺寸为10 mm × 10 mm × 20 mm。试样经打磨抛光后，用4%硝酸酒精溶液腐蚀，在光学显微镜下观察其表面的金相组织，分别选取由表及里0~1 mm、1~2 mm、2~3 mm三个范围进行拍照分析，其中0~1 mm范围内的照片为图6a，1~2 mm范围内的照片为图6b，2~3 mm范围内的照片为图6c。

图6a-c依次是采用序号1涂料生产的铸件试样表面层由表及里显微组织的光镜照片，如图6a所示，变异石墨层的厚度已超过0.65 mm，在里层1 mm后仍可见变异石墨层，其厚度范围大约为0.1~0.15 mm，由此可以看出，采用序号1涂料生产的铸件表面变异石墨层的厚度在1.1~1.15 mm范围内。

图7a-c依次是采用序号2涂料生产的铸件试样表面层由表及里显微组织的光镜照片，如图7a所示，变异石墨层的厚度已超过0.65 mm，在里层1.0 mm后未见变异石墨层，由此可以看出，采用序号2涂料生产的铸件表面变异石墨层的厚度在0.65~1.0 mm范围内。

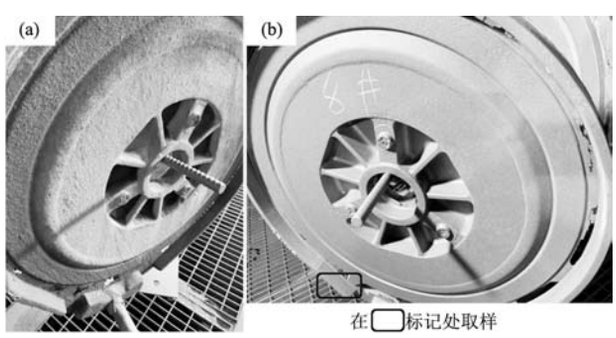
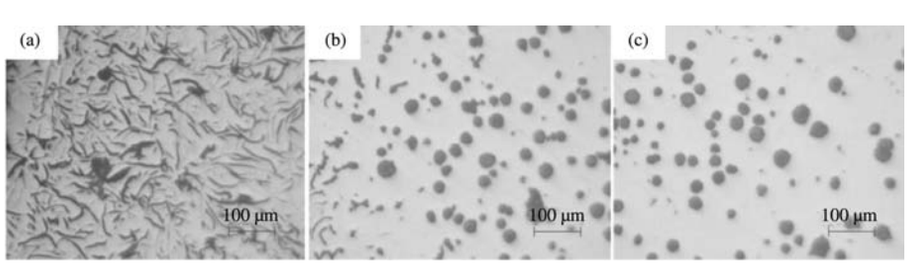


图5 出箱后（a）和抛丸后（b）的铸件
Fig. 5 Castings out of box（a） and shot blasting（b）

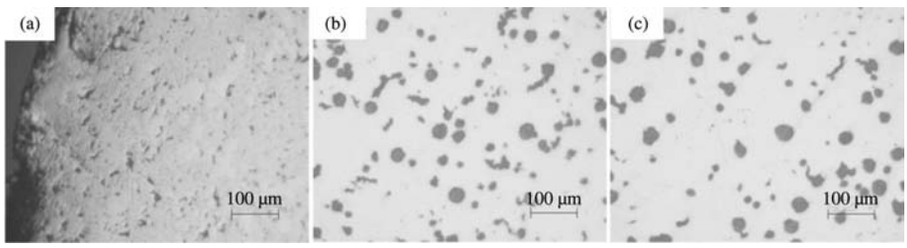
图8a-c依次是采用序号3涂料生产的铸件试样表面层由表及里显微组织的光镜照片，如图8a所示，变异石墨层的厚度大约为0.25~0.3 mm，在里层1.0 mm后未见变异石墨层，由此可以看出，采用序号3涂料生产的铸件表面变异石墨层的厚度在0.25~0.3 mm范围内。

在浇注温度下，序号1涂料中的耐火骨料在高温环境中与氧化亚铁反应生成各种低熔点化合物，而加入一定量的助溶剂A和助溶剂B，又能起到助烧结作用，促使在型砂和铸件的表层之间形成一层致密的硬壳，



（a）0~1 mm （b）1~2 mm （c）2~3 mm

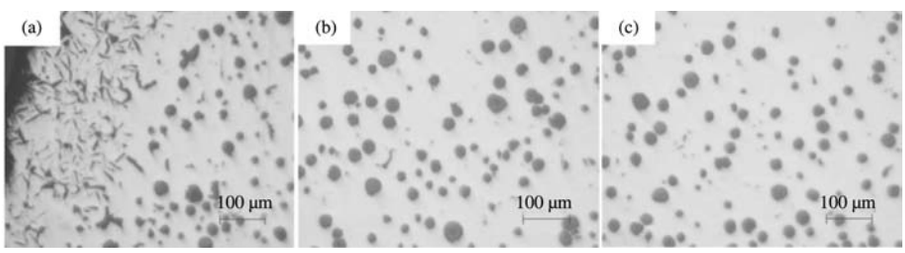
图6 采用序号1涂料生产铸件的试样表面显微组织
Fig. 6 Surface microstructures of the castings sample produced with No.1 coating



（a）0~1 mm （b）1~2 mm （c）2~3 mm

图7 采用序号2涂料生产铸件的试样表面显微组织

Fig. 7 Surface microstructures of the castings sample produced with No.2 coating



（a）0~1 mm （b）1~2 mm （c）2~3 mm

图8 采用序号3涂料生产铸件的试样表面显微组织

Fig. 8 Surface microstructures of the castings sample produced with No.3 coating

阻挡了树脂砂中热分解出来的SO_2气体与铁液界面直接接触，从试验结果来看，铸件表面变异石墨层的厚度在1.1~1.15 mm，见图6，防渗硫效果一般。对于序号2涂料，不添加助溶剂A和助溶剂B，加入一定量的白云石粉，在高温作用下受热分解出CaO、MgO，与树脂砂中热分解出来的SO_2气体反应生成$CaSO_4$、$MgSO_4$等固体产物，又因为涂料本身存在较弱的烧结性，可以阻止部分S元素继续渗入到铁液中，进一步减少了在铸件表面形成变异石墨层的厚度，从试验结果来看，铸件表面变异石墨层的厚度在0.65~1.0 mm，见图7，防渗硫效果良好。

序号1和序号2涂料的防渗硫效果均不太理想，而在序号3涂料中，加入一定量的助溶剂A和助溶剂B后，大大提高了涂料的烧结性能，使涂料更容易烧结成一层致密的硬壳；同时加入一定量的白云石粉，更能有效地吸收渗入到涂料中的S元素，使铸件表面变异石墨层的厚度降低至0.25~0.3 mm，见图8，防渗硫效果非常好。

4 结论

（1）采用石英粉和片状石墨、土状石墨复合涂料，可以有效地减少呋喃树脂砂生产球墨铸铁件表面的渗硫量。

（2）在复合涂料组分中加入一定量的白云石粉，涂层中的含硫量明显增加，说明白云石粉对含硫气体有很好的吸收作用。

（3）在复合涂料组分中，同时加入一定量的助溶剂A、助溶剂B和白云石粉，能够有效地阻止含硫气体进入铸件表层，从而减少变异石墨层的出现。

参考文献：

[1] 修坤，王成刚，吴景波，等. 球墨铸铁件表面球化衰退的研究 [J]. 铸造，2014，63（6）：599–603.

[2] 肖恭林，邓晗，封雪平，等. 球墨铸铁件表面恶化层的研究 [J]. 铸造，2021，70（4）：427–430.

[3] 肖恭林，徐小辉，喻光远，等. 蠕墨铸铁制动盘表面片状石墨层及其控制的研究 [J]. 铸造，2019，68（5）：464–469.

[4] 许建华，李远才，万鹏，等. 球墨铸铁用呋喃树脂砂醇基阻硫涂料的研究 [J]. 铸造，2012，61（1）：32–34.

[5] 李世平，吕德志，李玲，等. 防渗硫涂料在呋喃树脂自硬砂铸钢件生产中的应用研究 [J]. 铸造，2002（7）：439–441.

[6] MUOIO G，TIEDJE N.S. Moisture diffusion coefficients determination of furan bonded sands and water based foundry coatings [J]. International Journal of Cast Metals Research，2016，29（3）：121–128.

[7] 李远才. 铸造涂料及应用 [M]. 北京：机械工业出版社，2012：25–26.

[8] 吕文东，栾焕光，王淦，等. 新型气凝胶复合保温隔热涂料的研制 [J]. 材料研究与应用，2019，13（2）：128–132.
[9] ZHENG Z B，LONG J，WANG S，et al. Cavitation erosion-corrosion behaviour of Fe-10Cr martensitic steel microalloyed with Zr in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science，2021，184：109382.
[10] 任鑫明，马北越，李世明，等. 典型氧化镁基耐火材料在高碱度渣下的腐蚀和渗透行为 [J]. 材料研究与应用，2020，14（2）：127–132.
[11] 周利军，马文. 温度、湿度、固化剂酸度对呋喃树脂砂强度的影响 [J]. 铸造，2019，68（1）：49–52.

Application of New Anti-Seepage Sulfur Composite Coating to the Production of Ductile Iron Castings

DENG Chao[1], ZHENG Zhi–bin[2, 3], FANG Min[1], LONG Jun[2, 3], LIN Ying–fei[2, 3]
(1. Xiangyang Juli High Technology Material Co., Ltd., Xiangyang 441705, Hubei, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Metal Toughening Technology and Application, Guangdong Provincial Iron matrix Composite Engineering Research Center, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract:
When furan resin sand is used to produce ductile iron castings, flake graphite layers or creep layers with different depths will appear on the casting surface, and sulfurization is the main reason for this phenomenon. By analyzing the sulfurization mechanism of the surface layer of the ductile iron castings, three different types of anti-seepage sulfur composite coatings were formulated and verified by experiments. The results showed that adding a certain amount of cosolvent A, cosolvent B and dolomite powder to the composite coating components of quartz powder and graphite powder effectively prevented sulfur-containing gas from penetrating into the surface layer of castings, so as to reduce the appearance of variant graphite layer.

Key words:
furan resin sand; anti-seepage sulfur; composite coating; ductile iron; variable graphite layer

（编辑：潘继勇，pjy@foundryworld.com）