

氧化铁附加物对自硬呋喃树脂砂发气量与发气速率的影响

万 鹏, 吴海军, 殷亚军, 计效园, 李远才, 周建新

(华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 自硬树脂砂与其他粘结剂砂相比, 具有常温和高温强度高、铸件尺寸精度高、旧砂再生回用率高等优点, 然而其发气量和发气速率过大往往会导致铸件气孔类缺陷。氧化铁附加物是一种较常见的改善铸件气孔类缺陷的添加物。本研究采用发气性测量仪研究不同温度下氧化铁附加物添加量对自硬呋喃树脂砂发气量和发气速率的影响。若单考虑发气量和发气速率, 有色合金铸件浇注温度下在树脂砂中加入1%~4%的氧化铁附加物确实能减少铸件气孔类缺陷发生的概率, 铸钢件或者铸铁件浇注温度下, 则需要将氧化铁的添加量控制在2%以下才能减少铸件气孔类缺陷发生的概率。

关键词: 自硬呋喃树脂砂; 氧化铁; 发气量; 发气速率

自硬树脂砂与其他粘结剂砂相比, 具有节省能源、常温和高温强度高、铸件尺寸精度高等优点。其中自硬呋喃树脂砂以比强度高、旧砂再生回用率高, 工艺成熟等优点应用最为广泛^[1]。然而, 粘结剂为有机物, 在造型、浇注过程中会产生很多气体, 若其产生气体过多往往会导致铸件气孔类缺陷。与铸型相关的气孔类缺陷按其气体来源可以分为3类, 分别是反应性气孔、析出性气孔和侵入性气孔^[2]。其中析出性气体和反应性气孔与铸型产生气体的成分息息相关^[3], 而侵入性气孔只与铸型材料的发气量和发气速率有关^[4]。在采用自硬呋喃树脂砂工艺生产铸件时, 侵入性气孔是较为常见的一类气孔缺陷, 降低铸型材料的发气量和发气速率是解决该气孔缺陷的常用手段^[5]。

氧化铁附加物是一种较常见的改善铸件缺陷的添加物, 其作用有很多, 归纳起来有两种: ①作为防脉纹添加剂; ②减少气孔类缺陷。其中防脉纹的主要作用机理是氧化铁与砂反应生成具有热塑性的铁橄榄石, 从而防止砂芯表面开裂^[6], 而减少气孔类缺陷的作用机理众说纷纭。李远才^[7]等认为使用含氮树脂砂型(芯)浇注时, 通过添加氧化铁附加物, 能有效延迟树脂发气时间, 降低树脂发气速度。金仲信^[8]认为采用呋喃树脂等有机树脂生产灰铸铁件时, 氧化铁附加物能够起到催化剂的作用, 促使 NH_3 分解成 H_2 , 有效减少皮下气孔缺陷。除此之外, 还有学者认为氧化铁附加物能够与砂反应生成低熔点的铁橄榄石, 增大气体从型腔进入金属液的阻力^[9]。

当氧化铁附加物作为树脂砂防脉纹添加剂时, 国内外研究者对其在生产中的添加量有着大量的研究。然而, 当氧化铁附加物作为减少气孔类缺陷添加剂时, 其添加量对气孔类缺陷的影响尚未见报道, 且树脂砂的热分解过程一般是随着温度分段进行的, 不同温度下氧化铁附加物对气孔类缺陷的影响机制尚不明确。

因此, 本研究采用发气性测量仪测量不同温度和不同氧化铁附加物添加量时, 自硬呋喃树脂砂的发气曲线, 通过对比最大发气量、最大发气速率和平均发气速率的变化, 探究氧化铁附加物对自硬呋喃树脂砂发气特性的影响机制。

作者简介:

万 鹏(1988-), 男, 博士后, 主要从事树脂砂及高温性能的研究工作。E-mail: 382663254@qq.com。

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)08-0952-06

基金项目:

国家重点研发计划重点专项(2020YFB1710100); 国家自然科学基金面上项目(51905188)。

收稿日期:

2021-05-06 收到初稿,

2021-06-24 收到修订稿。

1 试验材料、设备及方法

1.1 试验材料及设备

试验用原砂为大林标准砂，原砂的添加量为100 g。试验用树脂及固化剂为自硬呋喃树脂，树脂和固化剂添加量见表1。试验用氧化铁附加物为赤铁矿粉末，规格见表2。

试样烘干采用电热鼓风干燥箱。试样重量采用天平测量，天平精度为0.01 g。发气量及发气速率曲线采用无锡三峰公司生产的GET-III智能造型材料发气性测定仪测量。

1.2 试验方法

1.2.1 制样方法

试样的制备方法：将氧化铁粉末按配比加入到原砂中，混合60 s至均匀；再向其中加入固化剂，混合60 s至均匀；最后向其中加入呋喃树脂，再混合60 s至均匀。将混合好的砂填入8字试样木制模具当中，待其固化后将其取出，24 h后用铲子将其中砂粒刮下，将砂粒放入105 ℃热鼓风干燥箱中烘干30 min后进行测试，其中100 ℃下测量的试样不烘干。

1.2.2 检测方法

将发气性测量仪在指定温度下预热30 min，待温度稳定之后，用天平称量1.00 g试样倒入瓷舟中，用铁钩将瓷舟送入发气性测量仪炉膛中，迅速地合上橡胶塞子，并点击开始测试，测量试样产生的气体体积的变化。

选取试验温度为100~1 000 ℃，每隔100 ℃进行一系列试验。每系列试验测量5组，分别测量不加氧化铁、氧化铁添加量占原砂比例分别为1%、2%、3%和4%情况下的发气量。每组试验进行3次，将3次测量结果取平均值，绘制成发气量曲线，若有一次的最大发气量与平均值之间差距超过10%，则重测一组。将试验结果输出成文件以供分析。

表1 自硬呋喃树脂砂型号及规格

Table 1 Models and specifications of no-bake furan resin-bonded sand

成分	型号	添加量/g	密度/(g·cm ⁻³)	粘度/mPa·s
			(25 ℃)	(25 ℃)
呋喃树脂	TFN-401	2	1.10~1.30	≤30
固化剂	TGH-04	0.8	1.15	10

表2 氧化铁粉末规格

Table 2 Specifications of iron oxide powder

主要成分	含铁量/%	粒径范围/μm
Fe ₂ O ₃	60.22	104~124

1.2.3 试验结果分析

由于发气仪是根据压力传感器测量的压力值进行换算的方式来测量发气量^[10-11]，因此产生同样多的气体，在不同的温度下仪器的测量值会不同。而仪器只设定了几个默认测量温度的换算值，因此本研究在700 ℃时对仪器的比例系数进行校准，然后从100 ℃到1 000 ℃每隔100 ℃测量打入20 mL空气之后仪器的测量值，得出每个温度下的换算系数（表3），实际的发气量为仪器测量值乘以换算系数。

将发气曲线求导，即可得到发气速率曲线。发气量曲线和发气速率曲线上的最大值即为最大发气量和最大发气速率。大部分发气量曲线达到最大值之后便不再上升，但部分发气量曲线在过了很久之后还略微上升，因此两者的平均发气速率不宜直接对比。本研究判断当发气量达到90%时即为发气完成，将此阶段的平均发气速率作为对比依据。

2 试验结果与分析

2.1 呋喃树脂的分解过程

对呋喃树脂在加热情况下的分解过程进行研究，通过其热重曲线（图1）和质谱检测，可以将呋喃树脂在加热过程的变化分成三个阶段^[12]。三个阶段分别为：100~400 ℃、400~700 ℃、700~1 000 ℃，其中100~400 ℃有一个质量减少峰，主要是挥发性气体的产生，包括甲醛、甲胺和二氧化硫。400~700 ℃主要是碳链的断开，产生气体以甲烷为主。700~1 000 ℃阶段基本不产生气体，这一阶段主要是树脂的焦化^[13]。本文按这三个阶段分别分析氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响。

2.2 不同温度下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响

(1) 100~400 ℃下氧化铁附加物添加量对发气量

表3 温度-换算系数表

Table 3 Temperature-conversion coefficient table

温度/℃	换算系数
100	1.37
200	1.29
300	1.22
400	1.14
500	1.10
600	1.04
700	1.00
800	0.98
900	0.96
1000	0.93

曲线的影响见图2。

从图2中可以看出，当温度为100℃和200℃时，同一温度下不同氧化铁附加物添加量下发气曲线的斜率之间并未有太大区别，而当温度上升到300℃之后，添加氧化铁附加物的发气曲线较未添加氧化铁附加物的发气曲线要平缓。

(2) 500~700℃下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响见图3。

从图3中可以看出，当温度达到500℃时，同一温度下不同氧化铁附加物添加量下发气曲线的斜率之间并未有太大区别，而当温度上升到600℃之后，添加氧化铁附加物的发气曲线较未添加氧化铁附加物的发气曲线要平缓。

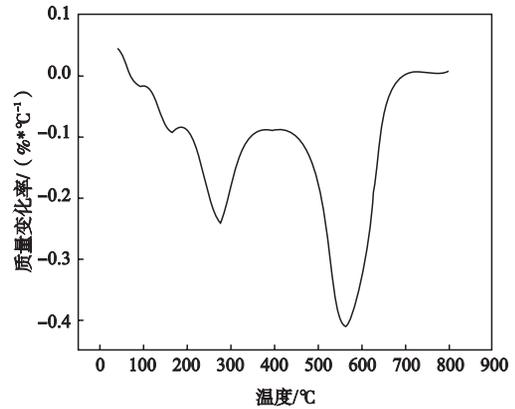


图1 自硬呋喃树脂的DTG曲线

Fig. 1 DTG curve of no-bake furan resin binder

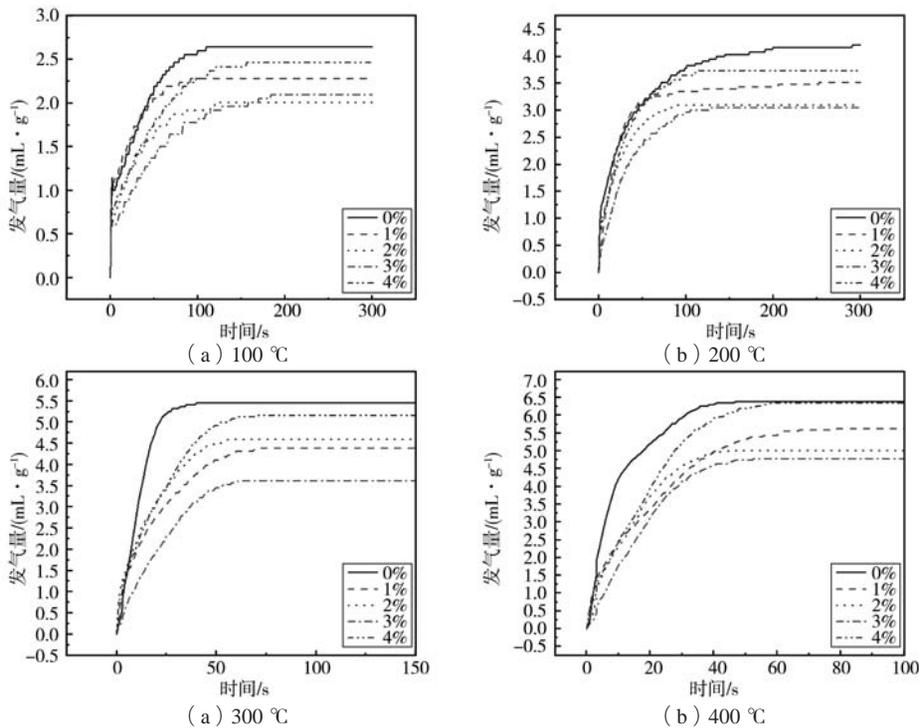


图2 100~400℃下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响

Fig. 2 Influence of addition amount of iron oxide on gas evolution volume curve at 100-400℃

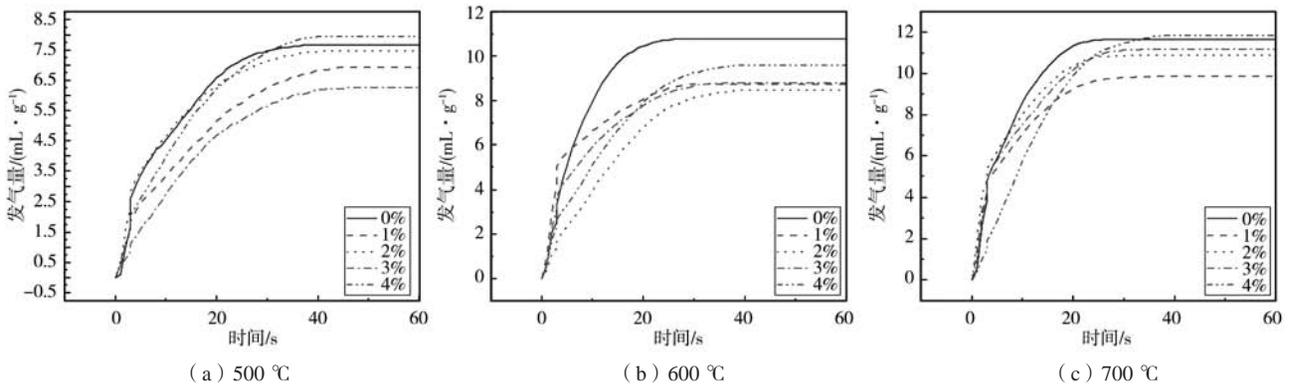


图3 500~700℃下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响

Fig. 3 Influence of addition amount of iron oxide on gas evolution volume curve at 500-700℃

(3) 800~1 000 °C下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响见图4。

从图4中可以看出,当温度上升到800 °C以后,同一温度下添加氧化铁之后的发气曲线反而较未添加氧化铁的曲线要更加陡,温度越高越明显。

2.3 氧化铁附加物添加量对最大发气量的影响

将不同温度下的氧化铁附加物添加量对最大发气量、最大发气速率、平均发气速率的影响绘制成曲线,以分析发气曲线变化的原因。

从图5中可以看出,在100~400 °C时,同一温度下添加氧化铁之后的最大发气量变化不大。在400~700 °C时,同一温度下添加氧化铁之后的最大发气量随着氧化铁添加量的增加呈先下降又上升的趋势,但始终低于不添加氧化铁时的发气量。在700~1 000 °C时,同一温度下添加氧化铁之后的最大发气量随着氧化铁添加量的增加呈先减小后增大的趋势,并且逐步上升到超过不添加氧化铁时的发气量。

2.4 氧化铁附加物对发气的影响

从图6中可以看出,在100~500 °C时,同一温度下

添加氧化铁之后的最大发气速率随着氧化铁添加量的增加呈现下降的趋势。而当温度上升到600 °C以上时,最大发气速率的波动较大,这主要是因为发气性测量仪的数据采集间隔为1 s,而温度在600 °C之后,大部分的发气都在10 s内完成,因此测量误差较大,无法通过最大发气速率对其进行评估,而应该通过平均发气速率来分析氧化铁对发气速率的影响。

从图7中可以看出,在100~700 °C时,同一温度下添加氧化铁对发气量影响不大,但添加氧化铁之后的平均发气速率都呈现下降的趋势。一方面是因为氧化铁在高温下与树脂砂热解的碳发生吸热反应,吸收了一定的热量,从而具有热屏蔽作用,进而降低反应速率^[14]。另一方面是因为氧化铁粉末填充在砂粒当中(图8),增大了与树脂的接触面积,从而使更多的树脂附着在砂粒表面,使之分解速度降低。

而当温度上升到800 °C以上时,同一温度下的平均发气速率随着氧化铁附加物的添加量呈先减小后增大的趋势,温度越高,平均发气速率随着氧化铁附加物的添加量的增加趋势就越明显,添加氧化铁较多(3%或4%)之后,发气量和发气速率都会比未添加氧化铁还高,这是由于氧化铁本身在高温下就会发气^[15],将

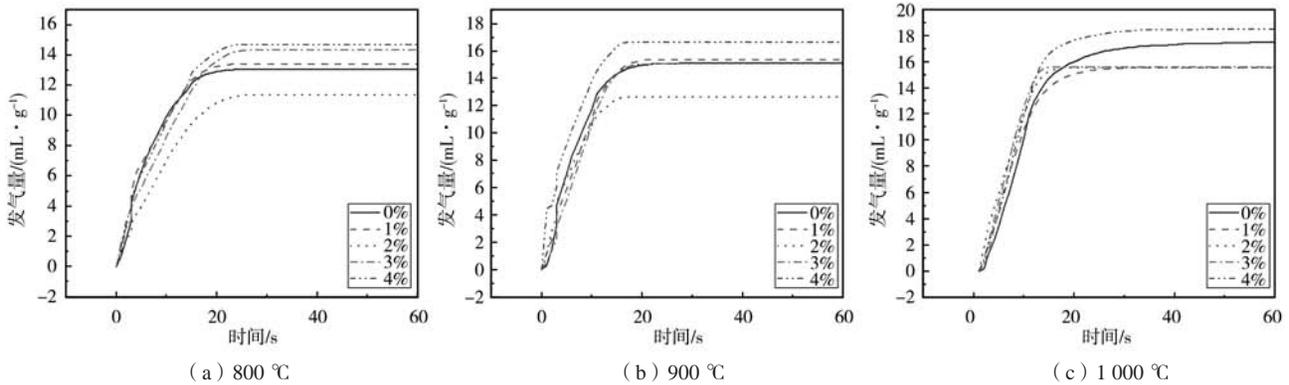


图4 800~1 000 °C下氧化铁附加物添加量对发气量曲线的影响

Fig. 4 Influence of addition amount of iron oxide on gas evolution volume curve at 800-1 000 °C

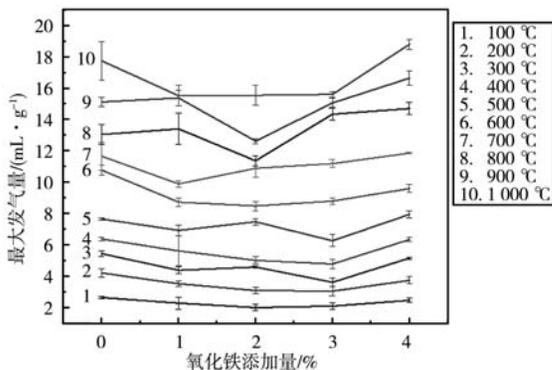


图5 最大发气量

Fig. 5 Maximum gas evolution volume

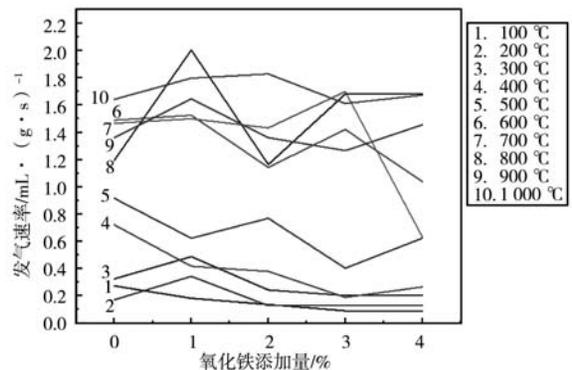


图6 最大发气速率

Fig. 6 Maximum gas evolution rate

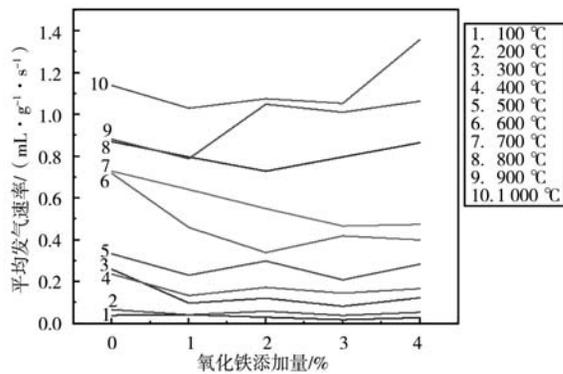


图7 平均发气速率

Fig. 7 Average gas evolution rate

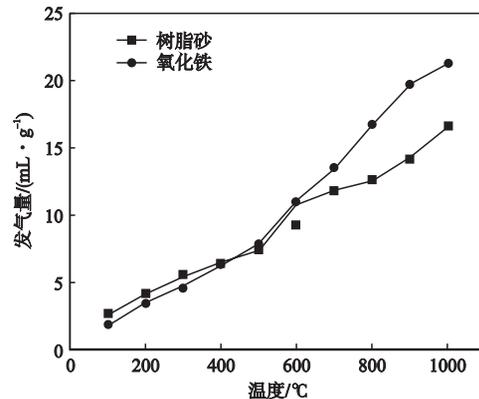
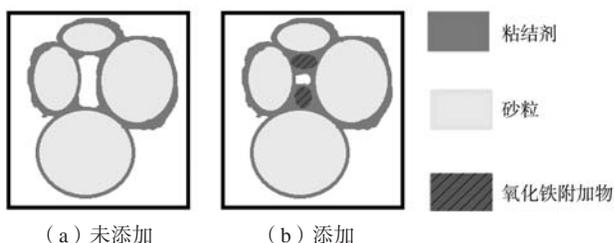


图9 氧化铁与树脂砂不同温度下的发气量

Fig. 9 Gas evolution volumes of iron oxide and resin-bonded sand at different temperatures



(a) 未添加 (b) 添加

图8 氧化铁附加物在树脂砂中示意图

Fig. 8 Schematic diagram of iron oxide additive in resin sand

氧化铁的最大发气量与树脂砂本身的发气对比, 其比树脂砂本身的发气量还大(图9), 因此在其添加过多的情况下, 其发气量就显现出来了。

在采用树脂砂工艺进行实际生产时, 如果其他浇注条件不宜调整, 更换树脂砂种类、配比或者添加降低发气的添加物往往是减少铸件气孔类缺陷的常用手段^[16-17]。这种情况下单考虑发气量和发气速率, 那么发气量和发气速率越小则铸件气孔类缺陷产生的概率越低。有色合金铸件浇注温度下在树脂砂中加入1%~4%的氧化铁附加物确实能减少铸件气孔类缺陷发生的概率, 铸钢件或者铸铁件浇注温度下, 则需要将氧化铁

的添加量控制在2%以下才能减少铸件气孔类缺陷发生的概率, 过多的氧化铁添加量反而会增加气体的产生, 其对气孔类缺陷的改善作用有待于从气体成分的角度进一步分析。

3 结论

(1) 在100~700℃下, 添加氧化铁附加物对发气量影响不大, 但添加氧化铁之后的平均发气速率都呈现下降的趋势, 从而减少有色合金铸件气孔类缺陷发生的概率。

(2) 700℃以上, 添加氧化铁附加物之后发气量和平均发气速率都呈先减小后增大的趋势, 温度越高, 平均发气速率的增加越明显, 添加氧化铁较多(3%或4%)之后, 发气量和发气速率都会比未添加氧化铁还高。

(3) 如果单考虑发气量和发气速率, 在用于有色合金铸件时适量的氧化铁附加物确实能减少铸件气孔类缺陷发生的概率, 但是在用于铸钢件或者铸铁件时, 氧化铁的添加量不宜超过2%。

参考文献:

- [1] 李远才. 自硬呋喃树脂砂工艺原理及应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [2] 赵新武. 气孔缺陷的防止措施[J]. 现代铸铁, 2019, 39(2): 17-20.
- [3] 李俊. 影响铝合金铸件气孔形成因素的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2011.
- [4] 陈玲. 铝合金树脂砂铸造中侵入性气孔形成的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [5] 黄晋, 张友寿, 夏露, 等. 铸钢件气孔形成机理分析及预防措施[J]. 铸造技术, 2006, 27(7): 665-667.
- [6] 欧阳武光. 氧化铁附加物对树脂砂高温性能影响的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [7] 李远才, 董杏林, 王文清. 呋喃树脂砂的发气特性及树脂砂芯-金属界面气体背压的测定[J]. 现代铸铁, 1999(3): 56-59.
- [8] 金仲信. 灰铸铁件的氮气孔及其防止[J]. 现代铸铁, 2005(1): 52-55.
- [9] 赵书城. 氧化铁粉在铸造生产上的应用——兼叙缸体漏水率的降低[J]. 中国铸造装备与技术, 2002(2): 32-34.
- [10] 石蒋伟. 型砂发气性测试仪的改进研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016.
- [11] 李浩. 型砂发气性检测及工艺实验研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.

- [12] WAN P, ZHOU J, LI Y, et al. Experimental study on gas evolution process of binders in foundry industry based on TG-MS [J]. *Procedia Manufacturing*, 2019, 37: 311–318.
- [13] HOLTZER M, KMITA A. *Mold and Core Sands in Metalcasting: Chemistry and Ecology. Sustainable Development* [M]. Springer Nature Switzerland AG, 2020.
- [14] 游敏. 氧化铁添加物对覆膜砂热裂倾向的影响 [J]. *中国铸机*, 1994, 29 (5) : 38–41.
- [15] 吴海军, 殷亚军, 万鹏, 等. 氧化铁添加物对碱性酚醛树脂砂发气性能的影响研究 [C]//2020中国铸造活动周, 合肥, 2020.
- [16] 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.
- [17] 宋翰卿, 丛培军, 孙畅禹, 等. 铝合金机油盘上体密封面渣气孔缺陷分析及工艺优化 [J]. *铸造*, 2019, 68 (12) : 1417–1421.

Effect of Iron Oxide Addition on Gas Evolution Volume and Gas Evolution Rate of No-Bake Furan Resin-Bonded Sand

WAN Peng, WU Hai-jun, YIN Ya-jun, JI Xiao-yuan, LI Yuan-cai, ZHOU Jian-xin

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

Compared with other kinds of binder sand, no-bake furan resin-bonded sand has the advantages of high strength at room temperature and high temperature, high precision of casting size and high regeneration rate of used sand. However, too much gas evolution volume and gas evolution rate lead to porosity defects in castings. Iron oxide additive is a common additive to improve the porosity of castings. The gas measuring instrument was used to research gas evolution volume and gas evolution rate of no-bake furan resin-bonded sand under different temperatures and different iron oxide addition amounts. Just in the case of the gas evolution volume and gas evolution rate, the addition of 1% to 4% iron oxide can really reduce the incidence of the blowhole defect at the pouring temperature of nonferrous alloys, and the addition of less than 2% iron oxide can also reduce the probability of the occurrence of porosity defects at the steel or iron casting temperature.

Key words:

no-bake furan resin-bonded sand; iron oxide; gas evolution volume; gas evolution rate