

超细电熔镁砂粉在磷酸盐粘结剂砂吹空气固化工序中的作用研究

尹泽申^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 黄飞^{1, 2}, 任彦臻³

(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;

3. 济南圣泉集团股份有限公司; 山东济南 250212)

摘要: 在磷酸盐粘结剂砂吹空气固化工序的基础上, 研究了超细电熔镁砂粉对砂型固化速度、抗吸湿性、固化强度、存放稳定性等性能的影响。结果表明, 超细电熔镁砂粉加入量占粘结剂5%时, 脱模时间减少33.8%, 试样固化强度为0.81 MPa, 45%RH存放192 h强度降低小于16%, 70%RH存放96 h强度降低小于24.6%, 在维持了磷酸盐粘结剂砂固化强度和常湿存放稳定性的前提下, 很大程度上提升了抗吸湿性和固化速度。通过实际造型验证了固化速度切合实际, 并通过浇注得到了质量良好的铸件。分析了超细电熔镁砂粉加速固化的主要原因是粒度小、分散均匀, 与粘结剂反应快速稳定; 还可以促进粘结膜水分蒸发, 与吹气工艺相适应。

关键词: 吹空气固化; 超细电熔镁砂粉; 抗吸湿性; 存放稳定性

磷酸盐粘结剂是一种无毒、无味的绿色环保无机粘结剂, 具有良好的溃散性与再生效果等优点^[1]。磷酸盐粘结剂自硬砂的传统固化方式是以325目工业冶金镁砂粉为固化剂, 但加入量较少时, 砂型固化速度慢、抗吸湿性差; 而加入较多时, 型砂可使用时间短, 固化后砂型强度低、存放稳定性差^[2]。近年来有研究表明^[3], 在不使用镁砂粉作固化剂的条件下, 吹干燥的室温压缩空气也可以使得磷酸盐粘结剂砂固化, 砂型强度高、稳定性好, 且具有低成本和环境友好的优点。但吹压缩空气固化砂型存在抗吸湿性差和固化速度慢的缺点, 尤其厚的砂型不能满足铸造生产造型现场的实际要求。

本研究引入了超细电熔镁砂粉作为粉体辅料, 试图解决磷酸盐粘结剂砂吹气固化工序的不足之处。通过镁砂粉不同加入量的对比试验, 研究了超细电熔镁砂粉对砂型性能的影响。并且, 通过实际铸件的砂型造型和浇注试验印证了这一改进的可行性, 取得了良好的实际效果。另外, 通过XRD、马尔文粒度仪和湿度检测等方法初步分析了超细电熔镁砂粉在磷酸盐粘结剂砂吹气固化工序中的作用机理。

1 试验仪器与材料

1.1 试验装置

YM-100L-1600空气压缩机、STX-1无热吸附式空气干燥机、“8”字标准型砂抗拉试样模具、LZM-15Z气体流量计、EXTECH RH390精密温湿度仪、XQY-II智能型砂强度机、泰斯特HS-800恒温恒湿箱。

1.2 试验用材料

实验室自合成磷酸盐粘结剂33B6S1M4Z3L3、催化剂K、内蒙古大林产50~100目标准砂、工业超细电熔镁砂粉。

1.3 “8”字试样的制备与性能测试

称取适量大林标准砂, 先加入超细电熔镁砂粉混合30 s, 再加入硅烷偶联剂KH-

作者简介:

尹泽申(1994-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究。E-mail: 328975414@qq.com

通讯作者:

张友寿, 男, 教授。电话: 13554500817, E-mail: youshou3114@sina.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)12-1436-04

收稿日期:

2021-06-21 收到初稿,
2021-08-07 收到修订稿。

550混合30 s;最后加入磷酸盐粘结剂继续混合60 s;然后将混合好的型砂填入“8”字试样模具中(图1),合上盖并锁紧;通入经空气干燥机处理后的干燥压缩空气($\approx 10\text{RH}\%$),吹气压力0.5~0.6 MPa,吹气流量 $12\text{ m}^3/\text{h}$ 。粘结剂加入量占砂2%,催化剂占粘结剂4%,超细电熔镁砂粉为占粘结剂的量,其加入量随着试验方案不同而变化,在本文图表中用M表示,M0表示不加镁砂粉,M2.5表示加入量为占粘结剂2.5%,依此类推。一种方案制取一批标准试样,固化后放入恒温恒湿箱中,每次取5个,使用智能型砂强度机测试抗拉强度,去除最大值和最小值后取平均值。

2 试验结果与分析

2.1 超细电熔镁砂粉对砂型固化速度的影响

在吹气过程中,随着粘结晶慢慢脱水固化,试样强度也开始逐步提升。不同镁砂粉加入量的试样强度建立速度也不尽相同,试验结果如图2所示。由于实际生产中大部分砂型所需的脱模强度(抗拉强度) $\geq 0.15\text{ MPa}$,试验中若要达到脱模强度0.15 MPa,不添加镁砂粉的M0方案吹气时间约65 s,M7.5方案为约38 s,M5方案为约43 s,由此可见,镁砂粉有效提升了砂型固化速度。

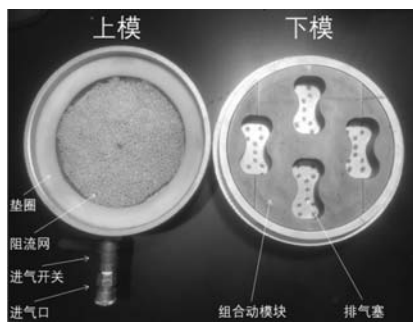


图1 “8”字试样吹空气固化模具图

Fig. 1 “8” sample blow-air curing mold diagram

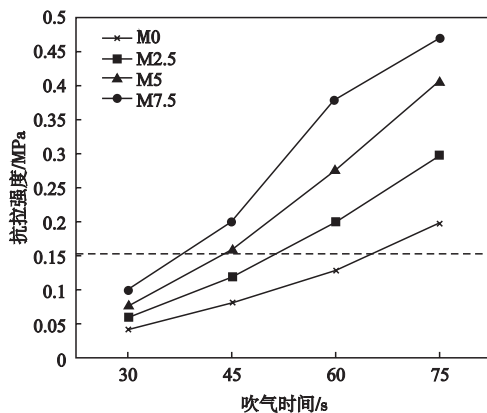


图2 镁砂粉加入量对砂型即时抗拉强度的影响

Fig. 2 The influence of the amount of magnesia powder added on the instant tensile strength of the sand

2.2 超细电熔镁砂粉对砂型固化强度和常湿环境存放稳定性的影响

本试验对比了超细电熔镁砂粉不同加入量对砂型的固化强度(即在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、45%RH恒温恒湿条件存放自然固化24 h的强度)和存放稳定性(即在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、45%RH恒温恒湿条件下存放若干小时抗拉强度变化)的影响,试验结果如图3所示。可见,随着镁砂粉的增加,固化强度和存放稳定性均有所降低;在M7.5方案中,试样固化强度为0.7 MPa,存放24 h至192 h后,抗拉强度下降了27.1%,M5方案为0.81 MPa和16.0%;对于没有添加超细电熔镁砂粉的M0方案,固化强度为0.88 MPa,存放稳定性只有小幅波动,没有出现明显下降现象。

2.3 超细电熔镁砂粉对砂型在高湿环境下抗吸湿性的影响

作为磷酸盐粘结剂的一类传统固化剂,镁砂粉还可以提升抗吸湿性^[4]。本试验对比了超细电熔镁砂粉不同加入量,考察试样在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、70%RH恒温恒湿条件下砂型存放抗拉强度随时间的变化,试验结果如图4所示。可以发现,在M7.5方案中,砂型在存放12 h至96 h后抗拉强度下降幅度为12.1%,M5方案为24.6%;相比之下,不加入超细电熔镁砂粉的下降幅度高达93%,由此可见,超细电熔镁砂粉对砂型在高湿度环境下的抗吸湿性有很大提升。

2.4 造型和浇注验证试验

为验证使用超细电熔镁砂粉作为辅料的方案在实际砂型上的试用情况,本文设计了一套阶梯型铸件模具(图5),砂箱外形尺寸长400 mm×宽330 mm×高100 mm,内部模样最大外形尺寸长250 mm×宽250 mm×高40 mm,采用底部气塞吹气法,即在模具芯板底部设置气盒,将压缩空气接入到气盒中,再通过气塞分散吹入砂型。结合以上试验结果,综合考虑了固化速

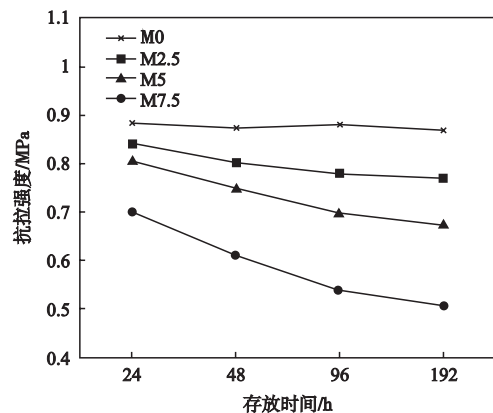


图3 镁砂粉加入量对砂型固化强度和存放稳定性的影响

Fig. 3 The influence of the amount of magnesia powder added on the curing strength and storage stability of the sand

度、抗吸湿性、干强度和存放稳定性等性能需求，最终选取了M5方案，即超细电熔镁砂粉的加入量为5%占粘结剂，填砂量17 kg，吹气流量12 m³/h。试验结果表明，吹气25 min，砂型可以完整脱模（为保证砂型有足够脱模强度，辅以细铁丝扦插砂型内部一定深度来间接了解整体固化程度）。

砂型脱模后停放24 h后，浇注铝合金（砂型未使用涂料），铸型存放和浇注均在自然条件下进行，温度22~26℃，相对湿度45%~60%RH。铝液浇注温度780℃，铸件重4.3 kg，浇注冷却半小时后落砂取件，清砂时发现靠近铸件的砂型自动溃散，清砂取件容易。铸件表面平整，棱角清晰，无机械粘砂，清砂后铸件如图6所示。

3 镁砂粉作用机理浅析

本研究使用的工业超细电熔镁砂粉，MgO含量93%~98%，其他杂质为SiO₂、FeO、Al₂O₃等氧化物，XRD检测结果如图7所示；颗粒大小主要分布在5 000目左右，马尔文粒度仪分析结果如图8所示；因为超细电熔镁砂粉颗粒较小、表面积大，所以相对于较粗颗粒的325目冶金镁砂粉反应速度更快，短时间内反应进行得更彻底^[5]，有利于在加速粘结膜脱水和化学固化的同时维持砂型强度的稳定。

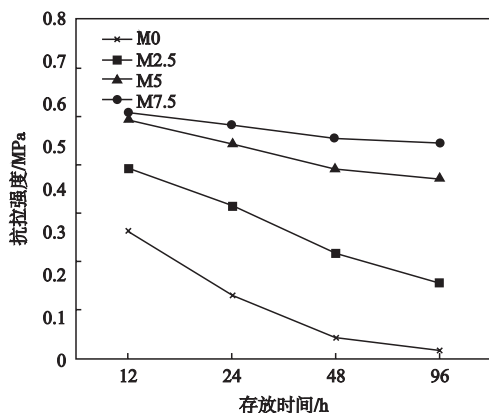


图4 镁砂粉加入量对砂型抗吸湿性的影响

Fig. 4 The influence of the amount of magnesia powder added on anti-moisture absorption of the sand

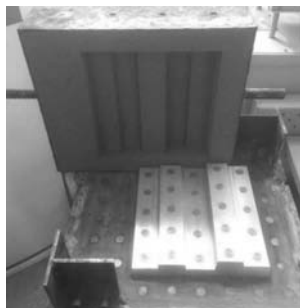


图5 模具图

Fig. 5 Mold diagram

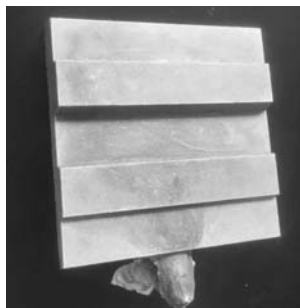
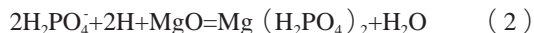


图6 铸件图

Fig. 6 Casting diagram

本文所采用的磷酸盐粘结剂的中和度即Al(OH)₃与H₃PO₄的摩尔比为32~34，体系中存在过量H₃PO₄。H₃PO₄是中强酸，但分三步电离，电离常数分别为K_{a(1)}=7.1×10⁻³、K_{a(2)}=6.3×10⁻⁸、K_{a(3)}=4.8×10⁻¹³，所以体系中存在的阴离子主要为H₂PO₄⁻，在酸性条件下与碱金属氧化物MgO发生化学反应，使溶液过饱和：



特定盐的饱和溶液在一定温度和一定压力下，在封闭系统内经过溶液内的电离和水合作用以及溶液与空气的凝结和蒸发作用形成三相热力学平衡体系^[6]。Al(H₂PO₄)₃与Mg(H₂PO₄)₂等组合的饱和溶液在密闭区域所形成平衡相对湿度值高于Al(H₂PO₄)₃不饱和溶液。实际上，砂型中由于每个砂粒之间有间隙，粘结膜外围有一定的空隙，粘结剂中水分会向空隙蒸发，同时蒸发的水分子也会向粘结膜凝结，但蒸发作用大于凝结作用，故粘结膜脱水固化进程会慢慢进行。超细电熔镁砂粉的加入会使蒸发作用更加显著，进而使得粘结剂在其作用下脱水固化，并让砂型周围湿度提高。另外，酸与碱性氧化物的反应是放热反应，会使体系温度升高，从而进一步加快水分蒸发^[7]。试验发现，M0方案混砂后放置10 min后，型砂温湿度为24.5℃、78.9%RH，而M7.5方案为27.8℃、91.0%RH，试验装置和结果如图9所示（将两种混好的500 g型砂分别装入瓶后，在开口处插入温湿度计）。

但对于较厚砂型，水蒸气被限制在砂粒间很小

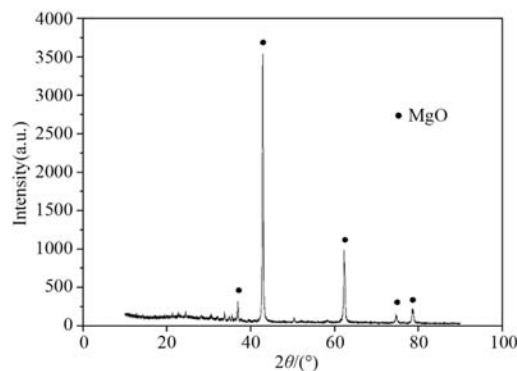


图7 超细电熔镁砂粉XRD图

Fig. 7 XRD pattern of the ultrafine fused magnesia powder

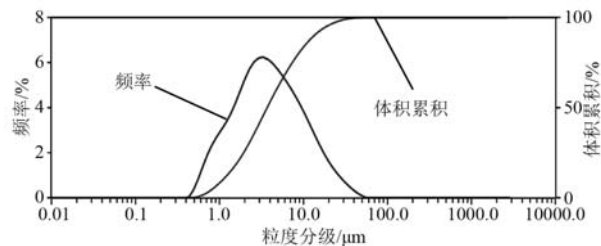


图8 超细电熔镁砂粉粒度分析图

Fig. 8 Particle size analysis diagram of the ultrafine fused magnesia powder



图9 型砂温湿度 (M0左, M7.5右)

Fig. 9 Sand temperature and humidity (M0 left, M7.5 right)

的空隙里无法扩散到外界,影响粘膜体系中的水分进一步蒸发,从而影响砂型内部固化。通入干燥的压缩空气,以气体受阻扩散的方式将空隙里高湿的水气带离砂型,促使体系中水分“凝结蒸发”平衡正向移动,从而加速了粘膜脱水固化速度。

参考文献:

- [1] 张友寿. 磷酸盐无机铸造粘结剂研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [2] 商宏飞, 张友寿, 夏露, 等. 磷酸盐粘结剂自硬砂用复合固化剂初探 [J]. 铸造, 2010, 59 (4): 412-414.
- [3] 高瑞, 任彦臻, 夏露, 等. 一种铸造磷酸盐粘结剂的复合改性试验研究 [J]. 铸造, 2021, 70 (4): 460-464.
- [4] 夏露, 张友寿, 黄晋. 铝磷酸盐自硬砂的抗吸湿性研究 [J]. 湖北工业大学学报, 2006 (3): 77-79, 123.
- [5] 商宏飞, 张友寿, 夏露, 等. 型砂磷酸盐粘结剂用氧化镁固化剂的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30 (2): 165-166, 96.
- [6] 郝光宗, 邢丽缘, 梁强威. 饱和盐水溶液湿度固定点 (2) ——数据来源与盐溶液选择 [J]. 传感器世界, 1999 (12): 10-14.
- [7] 唐文卓, 张友寿, 夏露. 辅料对磷酸盐粘结剂覆膜砂性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (06): 712-716.

Study on the Role of Ultrafine Fused Magnesia Powder in the Air Curing Process of Phosphate Binder Sand

YIN Ze-shen^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, HUANG Fei^{1,2}, REN Yan-zhen³

(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; 3. Jinan Shengquan Group Co., Ltd., Jinan 430068, Shandong, China)

Abstract:

Based on the air curing process of phosphate binder sand, the effects of ultrafine fused magnesia powder on the curing speed, moisture absorption resistance, curing strength, storage stability and other properties of sand were studied. The results show that when the amount of superfine fused magnesia powder was 5% of the binder, the demolding time decreased by 33.8%, the curing strength was 0.81 MPa, the strength decreased by less than 16% after 192 hours of 45%RH storage, and the strength decreased by less than 24.6% after 96 hours of 70%RH storage. On the premise of maintaining the curing strength and stability of the phosphate binder sand, the hygroscopic resistance and curing speed were improved to a great extent. The curing speed was proved to be practical by the actual molding, and the casting with good quality was obtained by casting. The main reasons for the accelerated curing of ultrafine fused magnesia powder are as follows: small particle size, uniform dispersion and quick and stable reaction with adhesive. It can also promote the evaporation of water in the bonding film and adapt to the blowing process.

Key words:

blow air curing; superfine fused magnesia powder; moisture resistance; storage stability

4 结论

(1) 结合磷酸盐粘结剂砂吹空气固化工艺, 添加超细电熔镁砂粉能有效加速砂型固化, 但会降低砂型固化强度和45%RH常湿存放强度, 非常有利于在70%RH高湿下的抗吸湿性, 如占粘结剂7.5%镁砂的加入, 192 h强度降低比不使用镁砂强度降低由93%缩减至12.1%。

(2) 综合平衡砂型固化速度、抗吸湿性、固化强度、存放稳定性四方面性能的表现, 选择了M5方案制备砂型, 浇注并获得了质量良好的铸件, 取得了较好的实践应用效果。

(3) 超细电熔镁砂粉在不显著影响固化强度和存放稳定性前提下提升固化速度和抗吸湿性的原因主要是因为超细电熔镁砂粉的粒度小、表面积大, 与粘结剂反应整体速度快, 短时间反应彻底; 镁砂粉除了本身的化学固化作用外, 还会使粘结剂以更高温度更快蒸发出水分, 与吹气工艺形成互动, 从而加速固化。