

# 硅砂界面预处理对三乙胺冷芯盒树脂砂性能影响的研究

钟飞升<sup>1</sup>, 张雅丹<sup>1</sup>, 常成<sup>1</sup>, 张希兴<sup>1</sup>, 李家波<sup>1</sup>, 冀运东<sup>2</sup>

(1. 彰武县联信铸造硅砂有限公司, 辽宁阜新 123200; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 三乙胺冷芯盒工艺, 是铸造生产中常用的制芯工艺, 该工艺中常用的造型砂为天然硅砂。目前对造型材料的要求是有更高的强度及更低的发气量。本文通过对天然硅砂进行界面预处理, 改善了天然硅砂的界面状态, 提高了冷芯盒树脂与砂的粘接强度。并且经过预处理后的硅砂强度能提高54.5%, 砂芯吸湿性明显改善, 可以降低砂芯树脂加入量, 降低浇注过程中有害气体的产生, 提高冷芯盒树脂砂的整体性能。

**关键词:** 三乙胺冷芯盒树脂砂; 界面预处理; 强度; 吸湿性

三乙胺冷芯盒工艺是20世纪发展起来的一种制芯工艺。砂芯通过吹入气化的三乙胺气体, 在常温下瞬间固化。该制芯工艺具有高效、节能, 铸件表面质量好、尺寸精度高、砂芯溃散好的优点。广泛应用于汽车、内燃机、工程机械、制泵等领域, 在发达国家中占全部冷芯工艺的90%, 我国也在广泛采用<sup>[1]</sup>。随着我国造型工艺技术的发展, 对造型材料提出了更高的要求。要求更高的强度, 更低的发气量, 更优良的抗吸湿性等。造型材料的研究分为树脂和铸造用砂两大类, 目前树脂研究得比较多, 如济南圣泉集团股份有限公司研究的超低加入量冷芯盒树脂, 应用于铸铝上达到了很好的效果。而对硅砂的研究比较少, 目前为了获得更高的强度, 主要通过硅砂进行物理处理和化学处理的方法。物理处理的方法包括擦洗、浮选、焙烧。化学处理方法主要包括酸浸泡处理<sup>[1-2]</sup>。通过以上常规的办法能在一定程度上提高砂芯的强度, 但效果有限。在复合材料行业中, 对玻璃纤维进行表面处理, 获得更高界面能是常用的表面处理手段。李佳美、周朝明等<sup>[3]</sup>曾研究芳纶纤维界面处理工艺改进对复合材料力学性能的影响, 处理后的芳纶纤维制成的复合材料强度获得提高。

本研究提供一种硅砂界面预处理的工艺, 对硅砂表面进行预处理能提高树脂与硅砂之间的粘接强度, 极大地提高树脂砂芯的强度, 并且对三乙胺冷芯盒树脂砂的吸湿性有明显的改善。对提高砂芯质量、降低铸造成本有重大的意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

烘干砂50/100、焙烧砂50/100; 冷芯盒树脂、三乙胺、硅烷偶联剂KH550硅砂界面处理剂(自制, 有机无机杂化材料)。硅砂界面处理剂性质如下: 密度为: 1.20~1.30 g/cm<sup>3</sup>, 无色溶液, 室温下粘度为0.1~0.2 Pa·s。界面处理剂由阴离子表面活性剂, 粘接剂(如环氧树脂、聚氨酯树脂等)少量偶联剂、润滑剂配制乳化而成。

### 1.2 试验设备

树脂砂混砂机、WYS液压万能强度试验机、GET-III智能发气性测试仪、筛砂机、冷芯制芯机、干燥皿、马弗炉、表面预处理装置(自制)。

#### 作者简介:

钟飞升(1988-), 男, 学士, 研究方向为铸造用硅砂表面处理, 特种覆膜砂制造及铸造废砂再生工艺。电话: 13065343977, E-mail: 360058065@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)01-0058-04

#### 收稿日期:

2020-07-27 收到初稿,  
2020-09-25 收到修订稿。

### 1.3 硅砂界面预处理

称取一定重量的硅砂界面处理剂、适量的KH550, 烘干砂50/100放入到表面预处理装置中, 表面预处理装置为一种类似圆盘造粒机的喷涂装置, 处理液喷涂到砂上后, 砂在圆盘造粒机上滚动, 能将处理剂均匀喷涂在硅砂表面。处理液的加入量为砂重量的0.8%~1.5%, 处理完后的硅砂进行100~150℃烘干2 h处理, 最后进行筛分打散, 去除30目以上杂质, 得到界面预处理砂。样品记为GD-2砂。

### 1.4 性能测试

根据GB/T 2684—2009进行性能测试, 结果见表1。检测砂的含泥量、酸耗值、灼烧减量。在SHY树脂混砂机中分别加入改性硅砂(或烘干砂)和冷芯盒树脂制备树脂砂, 树脂中组分I与组分II的质量为50:50, 硅砂与树脂的质量比为100:1.4, 然后混砂3 min。经过界面处理后的预处理砂GD-2, 另外检测树脂量为1.0%、1.2%时的强度。将树脂砂制成标准“8”字型试块, 测定标准“8”字型试块0、24 h的抗拉强度值, 每次测定以3个试块为一组, 然后求平均值分别记为 $\sigma_{0h}$ 和 $\sigma_{24h}$ 。另外将3个试块放入盛有水的干燥皿中, 制造高湿度环境, 干燥皿中放温度湿度计记录温湿度。测试在高湿度环境下砂芯24 h强度。每次测定以3个试块为一组然后求平均值标记为 $\sigma_{湿24h}$ 。将固化24 h后的砂芯拉断后磨出少量砂粒, 然后均匀取1 g作为待测样品, 测定试样发气量的大小。

## 2 试验结果与分析

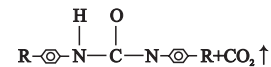
### 2.1 界面预处理砂强度对比

表2为经过界面预处理后的硅砂GD-2与烘干砂强度对比。经过界面处理之后硅砂与树脂之间的粘结强度提高了。处理之前烘干砂50/100的初始强度为1.356 MPa, 经过处理后的GD-2砂强度达到1.912 MPa, 强度提高了41%。24 h强度由处理前的1.862 MPa提高到了2.876 MPa, 提高了约54.5%。经过界面处理的GD-2砂树脂量降低到1.0%时, 24 h强度比烘干砂50/100仍然高5%。高温焙烧是目前铸造用砂的最常用的表面处理工艺, 通过数据对比, 焙烧砂的 $\sigma_{24h}$ 强度与烘干砂相比提高了30.61%, 这是因为经过高温焙烧原砂改变了砂粒表面的理化性能。如砂粒表面杂质中的结构水逸出, 杂质在高温下与砂粒剥离, 尤其是影响树脂砂强度的碱性杂质<sup>[4]</sup>。通过试验数据分析, 经过界面处理后的GD-2砂, 能大幅提高砂芯的强度。经过界面处理的GD-2砂, 24 h后强度比焙烧砂仍然高出18.26%。这是由于本次试验采取的界面处理工艺形成的新界面性能优于高温处理形成的界面。

### 2.2 砂芯吸湿性的影响

在高湿度的环境下, 烘干砂50/100的 $\sigma_{湿24h}$ 与 $\sigma_{0h}$ 相比, 降低了3.75%, 焙烧砂 $\sigma_{湿24h}$ 与 $\sigma_{0h}$ 相比, 提高了0.61%, 排除检验误差的影响, 可以认为在高湿度环境下, 冷芯砂的强度不随着时间的延长而提高。这是因为在高湿度环境下, 水分影响了树脂的固化, 导致树脂强度基本没有提高。而经过界面处理后的砂, 1.0%、1.2%、1.4%树脂量的砂,  $\sigma_{湿24h}$ 与 $\sigma_{0h}$ 相比分别增长了45.48%、42.7%、39.8%。从检测结果上看, 烘干砂经过界面处理之后, 砂芯即使在高湿度环境下保存24 h, 强度也是正比提高的。解决了砂芯存放过程中强度低的问题。

对比 $\sigma_{湿24h}$ 和 $\sigma_{24h}$ 可以发现: 湿度对冷芯砂的强度提高有明显的影 响, 潮湿环境下导致砂芯24 h强度低。这是因为砂芯脱模后粘结剂两组元的反应并没有完全停止, 随着放置时间增加, 粘结剂两组元的交联度及有序度逐渐增强, 因而高湿度环境下水分极易渗透到砂芯内部不易挥发出来, 削弱了联接强度, 导致砂芯强度的降低。水分对三乙胺法冷心盒工艺的影响主要是削弱砂芯强度, 特别是砂芯表面强度。树脂中的组分II聚异氰酸酯中的氰酸根( $-NCO$ )的性质很活泼, 能与水分发生水解反应或发泡反应, 分解出二氧化碳, 其反应如下:



上述反应形成的尿素衍生物, 能与水反应形成胺, 胺也能与聚异氰酸酯反应。这种特殊性既消耗了有效树脂的含量, 生成物又降低树脂粘结性能, 造成在高湿环境里砂芯硬化不良或根本不硬化, 空气中的水分与树脂组分II聚异氰酸酯发生反应, 削弱了粘结

表1 砂物化指标  
Table 1 Physical and chemical indexes of sand

砂种类	含泥量/%	酸耗值/(mL·50g <sup>-1</sup> )	灼烧减量/%
烘干砂50/100	0.252	3.2	0.270
焙烧砂50/100	0.105	1.7	0.095
GD-2砂50/100	0.125	3.7	0.205

表2 表面预处理砂强度对比  
Table 2 Strength comparison of surface pretreated sand

砂种类	树脂量/%	$\sigma_{0h}$ /MPa	$\sigma_{24h}$ /MPa	$\sigma_{湿24h}$ /MPa	发气量/(mL·g <sup>-1</sup> )
烘干砂50/100	1.4	1.356	1.862	1.305	12.9
焙烧砂50/100	1.4	1.632	2.432	1.642	11.1
GD-2砂50/100	1.4	1.912	2.876	2.673	11.8
GD-2砂50/100	1.2	1.726	2.546	2.463	10.6
GD-2砂50/100	1.0	1.251	1.952	1.820	9.8

注: 试验环境, 22.5℃, 湿度55%; 干燥皿内环境, 22.5℃, 湿度90%。

强度；由于冷心盒粘结剂生成的聚氨酯粘结膜为孔洞状结构，易吸湿，砂芯的存放性变差，吸湿后强度大幅下降；砂芯的最高强度取决于树脂膜的内聚强度和树脂膜对原砂的附着强度，但空气中的水分子极性小、体积小、砂粒的吸附能力弱，因此水分子很容易透过树脂膜浸入到砂粒表面发生水解反应，在外力的作用下，树脂与砂粒容易在砂粒接口上脱开，形成附着断裂，降低了砂芯的最终强度；随着砂芯存放时间的推移，树脂膜中的溶剂逐渐挥发，若溶剂全部挥发，将在树脂膜留下空隙，若溶剂未能全部挥发，将使树脂膜破损，这种间隙、破损极易受到水分的侵蚀，使树脂膜与砂粒相分离，进而进一步降低了树脂膜的内聚强度和附着强度，从而降低砂芯的强度<sup>[5]</sup>。硅砂经过界面处理之后在砂和树脂之间形成活性强的界面，提高了树脂和硅砂的附着强度，因此水分对界面的影响较小。

### 2.3 发气量的影响

经过界面处理的GD-2砂由于强度高，生产过程在保证砂芯强度的前提下，可以降低树脂加入量，节约成本，降低发气。通过检测可以看到，界面预处理砂GD-2与烘干砂达到相同强度的情况下，树脂量可以由1.4%降低至1.0%，树脂量降低了28.6%。降低树脂量后砂芯的发气量也会降低，发气量降低了16.9%，能够有效减少铸件的气孔缺陷。浇注时产生的VOC也会降低，对浇注环境的改善有重大的意义。

### 2.4 对砂芯溃散性的影响

将烘干砂50/100（树脂加入量1.4%），GD-2硅砂（1.0%加入量）室温存放24 h后的“8”字试块放入500℃的马弗炉中烧10 min后，取出冷却，砂芯放在20目筛网上，用筛砂机筛2 min，最后称取20目筛上残余试块的重量 $a_1$ 和筛下重量 $a_2$ 。溃散率= $(a_2 / (a_1 + a_2)) \times 100\%$ 。树脂砂的溃散性主要由树脂分解之后的残余强度决定，经过界面处理的GD-2砂，在保持常温强度的基础上能大幅降低树脂加入量，树脂量少后砂芯的溃散性会得到提高（表3）。

### 2.5 砂芯界面性质

图1为界面处理之前的烘干砂的扫描电镜图片，图2为经过界面处理后砂的扫描电镜图片。从图1中可以看出，天然硅砂的表面有沟壑、石英碎屑、裂纹。这些表面与树脂直接粘结合严重影响树脂砂的界面强度。图2经过界面处理后，表面变得光滑，界面预处理剂直接把表面的沟壑、石英碎屑覆盖后，减少了树脂的浪费，因此强度提高。

我们将烘干砂50/100、界面预处理砂GD-2树脂砂试样拉断后，对断裂面进行扫描，结果如图3、图4。从图3中可以看到，大部分的烘干砂做成的砂芯断裂

主要为树脂与硅砂的附着断裂为主，发生在界面上。经过界面处理后的砂，砂芯断裂主要发生在树脂连接桥上，经过界面预处理后界面处的强度提高，断裂形

表3 溃散率对比  
Table 3 Comparison of collapse rate

砂类别	溃散率/%
烘干砂50/100	50.26
GD-2砂 50/100	68.27

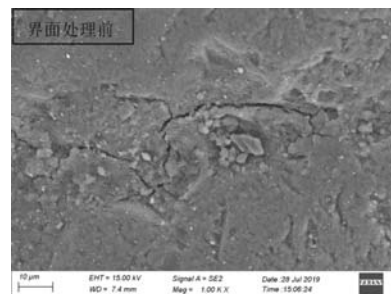


图1 烘干砂50/100

Fig. 1 Silica sand 50/100

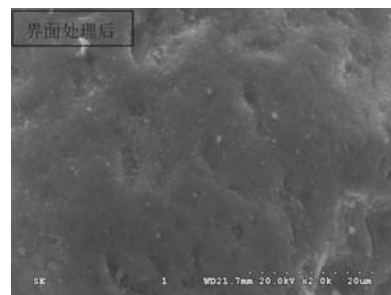


图2 GD-2砂

Fig. 2 Sand GD-2

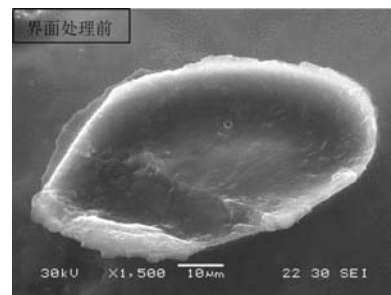


图3 烘干砂断面扫描

Fig. 3 Section scanning of silica sand

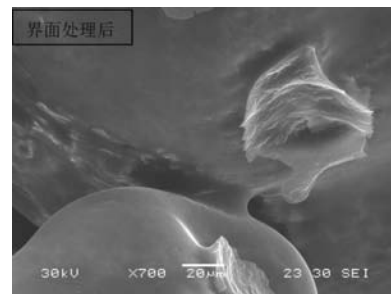


图4 GD-2砂断面扫描

Fig. 4 Section scanning of sand GD-2

式主要以树脂的内聚断裂为主。根据粘接的基本理论可以知道,树脂砂获得高强度的前提是:既要有树脂粘接剂内部的高内聚强度,也要有树脂-砂界面间的高附着力。界面处理含有对硅砂浸润性更强的树脂粘接剂,与砂之间粘接强度更好,因此界面得到修复。同时树脂与酚醛树脂极性相同,分子间能相互缠绕,能与酚醛树脂更好相容,因此界面强度提高。

### 3 应用案例

铸铁瓦盖应用情况:砂芯正常采用三乙胺冷芯盒工艺生产,树脂加入量1.4%,双组分各50%。砂芯做完后浸润水基涂料,然后烘干存放,制芯工艺如表4。试验时,采用1.0%树脂量生产,双组分各50%,其他制芯工艺不改变。试验组做了270件(图5),抽检20件均无质量缺陷,满足质量要求,降低了0.4%的树脂,降低了砂芯的生产成本,减少砂芯发气量。

### 4 结论

(1) 硅砂经过界面处理后,树脂与硅砂之间的粘

表4 制芯工艺参数

Table 4 Core-making process parameters

射砂压 力/MPa	射砂 时间/s	加氨 时间/s	低压 时间/s	高压 时间/s	砂芯 重量/kg	砂芯数 量/盒	预加氨 时间/s	排气 时间/s
0.6	5	8	10	30	3.24	6	15	8



图5 砂芯和铸件

Fig. 5 Sand core and casting

结强度提高。树脂砂的断裂形式由附着断裂转变为内聚断裂。

(2) 硅砂经过界面处理后,相同树脂加入量的情况下,强度比未处理的提高54.5%。达到相同强度的情况下,能降低28.6%的树脂量。

(3) 硅砂经过界面处理后,砂芯吸湿性得到改善。

#### 参考文献:

- [1] 刘党库,许增彬. ZL-1108/ZL-2108超低加入量冷芯盒树脂开发与应用[J]. 铸造, 2017(5): 450-454.
- [2] 叶利,冀运东,钟飞升,等. 羧甲基纤维素钠对铸造用硅砂表面处理的研究[J]. 热加工工艺, 2017(5): 97-100.
- [3] 李佳美,周朝明,向坤,等. 芳纶纤维界面处理工艺改进对复合材料力学性能的影响[J]. 化工管理, 2018(23): 83-84.
- [4] 张才元. 原砂焙烧与改变硅砂性能的研究[J]. 中国铸造装备与技术, 1999(1): 3-5.
- [5] 喻光远,蔡启舟,朱小龙,等. 水分对三乙胺法冷芯盒砂芯强度及断裂的影响[J]. 现代铸铁, 2011(4): 62-66.

## Effect of Interface Pretreatment of Silica Sand on Properties of Triethylamine Cold Box Resin Sand

ZHONG Fei-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Ya-dan<sup>1</sup>, CHANG Cheng<sup>1</sup>, ZHANG Xi-xing<sup>1</sup>, LI Jia-bo<sup>1</sup>, JI Yun-dong<sup>2</sup>  
(1. Zhangwu Lian Xin Foundry Material Co., Ltd., Fuxin 123200, Liaoning, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

#### Abstract:

Triethylamine cold box process is a common core making process in the casting production. The molding sand commonly used in this process is natural silica sand. At present, the requirements for molding materials are higher strength and lower gas evolution. In this study, the interface state of natural silica sand was improved and the bonding strength between cold box resin and sand was increased through the interface pretreatment of natural silica sand. And the strength of silica sand after pretreatment was increased by 54.5%; the moisture absorption of sand core was significantly improved, which not only reduced the amount of resin added in the sand core, but also reduced the generation of harmful gas in the pouring process, and improved the overall performance of cold box resin sand.

#### Key words:

triethylamine cold box resin sand; interface pretreatment; strength; moisture absorption