

新型环保造型材料“铸元素”特性分析

王文中¹, 李庆松², 王义东²

(1. 中国重汽铸锻中心, 山东 济南 250001; 2. 山东旭光得瑞新材料股份有限公司, 山东 德州 251500)

摘要: 湿型铸造因其生产方式简单、成本低、效率高, 铸铁件生产占有率达 80% 左右。据统计, 约 80% 的铸造缺陷源于型砂因素。随着环保法规的颁布和自动化、高密度造型线的广泛应用, 对造型材料的综合性能提出了更高的要求。含煤粉的粘土砂因其有害排放超标, 环境污染大, 无法满足新形势下铸铁件的生产需求。企业急需打破常规, 寻找一种可替代煤粉砂的新型环保造型材料, 以期最大限度地提升我国铸铁件的生产技术水平和产品质量。“铸元素”作为一种新型环保造型材料, 具有优异的综合性能, 在铸铁件生产领域有着广阔的应用前景。

关键词: 铸元素; 环保; 粘砂; 普通粘土砂; 有害气体排放

中图分类号: TG243

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2021)04-0287-05

Analysis on the Characteristics of “Molding Elements” of New Environment-Friendly Modeling Molding Material

WANG Wenzhong¹, LI Qingsong², WANG Yidong²

(1. China Sinosteel Casting and Forging Center, Jinan 250001, China; 2. Shandong Xuguang Derui High-tech Materials Co., Ltd., Dezhou 251500, China)

Abstract: Because of its simple production mode, low cost and high efficiency, the production share of cast iron reaches about 80%. According to statistics, about 80% of casting defects are due to molding sand factors. With the promulgation of environmental laws and regulations and the wide application of automation and high density molding lines, higher requirements have been put forward for the comprehensive performance of molding materials. Clay sand containing pulverized coal can not meet the demand of cast iron production under the new situation because of its harmful discharge exceeding standard and environmental pollution. The enterprise urgently needs to break the routine and find a new environment-friendly molding material which can replace pulverized coal sand, in order to maximize the improvement of the production technology level and product quality of cast iron in China. As a new environment-friendly molding material, ‘cast element’ has excellent comprehensive properties and has a broad application prospect in the field of cast iron production.

Key words: molding elements; environmental protection, sand inclusion; common clay sand; harmful gas emission

1 普通粘土砂应用现状

铸铁件生产用普通粘土型砂主要由硅砂、膨润土、煤粉和辅加物及水份组成。我国天然硅砂资源丰富, 内蒙一带硅砂在粒度、粒形、特别是 SiO_2 含量 (85%~92%) 等方面均适合铸铁件的生产。其他湖砂、河砂、海砂、风积砂、沉积砂等天然硅砂, 只要石英含量适中都可使用。石英含量低、碱性物含量高, 则原砂熔点低, 而太高的石英含量, 砂粒受热膨胀严重, 铸件易产生夹砂、脉纹等缺陷。在保证铸件不产生化学粘砂的前提下, 应采用较低石英含量的原砂。

我国膨润土矿分布比较广泛, 以辽宁省的建平、建昌、辽阳一带的钙基膨润土经钠化处理各项性能指标优异, 在反复循环的旧砂中添加量在 1%~2%, 就能满足型砂的使用性能。当今, 膨润土是不可替代的粘土砂湿型用无机粘结剂。其缺点: 在大于 400 °C 高温后即失去结晶水, 晶格受到破坏即失去了粘结性, 成为“死土”。死土不仅在型砂中吸收水分, 使砂型水分增加, 而且会使低熔点组分增加, 造成铸件粘砂。因此型砂中要不断的补加新的膨润土以保持必要的性能。另外, 型砂在高温时水分受热膨胀迁移, 在次表层形成水份过饱和的低强度结合层, 从而使 1~3 mm 表干层型砂在低强度区发生变形、开裂, 脱落造成夹砂、结疤等缺陷。铸造用膨润土的质量指标详见表 1。

在湿型中加入 3%~8% 的煤粉可有效地防止铸件粘砂, 改善表面光洁度。此外还可以缓解型砂膨胀

收稿日期: 2020-11-21

作者简介: 王文中 (1939—), 山东威海人, 高工。从事造型材料及铸钢铸铁工艺方面的工作。电话: 13506405203

表 1 铸造用膨润土的质量指标 (GB/T 20973-2007)

Tab.1 Quality indexes of bentonite for foundry

产品等级	一级品	二级品	三级品	四级品
湿压强度 /kPa≥	100	70	50	30
热湿拉强度 /kPa≥	2.5	2.0	1.5	0.5
吸蓝量 /g/100 g≥	32	28	25	22
过筛率(75 μm, 干筛), 质量分数(%)	≥85			
水分(105℃), 质量分数(%)	9~13			

注:铸造用钙基膨润土热湿拉强度不作要求。

造成夹砂、结疤缺陷。原因在于,煤粉在高温作用下产生还原性气体,防止铁液表面氧化,并使氧化铁还原成铁。煤粉在 300~500℃受热析出的气、液、固三相的胶质体进入砂粒空间可缓解型砂膨胀和塞截铁液渗入。另外,煤粉受热时产生的碳氢化物在 650~1 000℃高温与还原性气体发生气相热解,在金属液和铸型的界面上析出一层带有光亮的碳膜,它保护了砂型不受铁液侵蚀,从而保证了铸件表面光洁。

辅助材料淀粉在湿型中可提高型砂韧性(起膜性)和表面强度,特别是提高型砂受热强度,降低对水分的敏感性,防止铸件夹砂、冲砂等缺陷。淀粉有多种,但从使用效果和经济性分析以玉米淀粉为好。

2 煤粉在普通粘土砂生产中的局限性

煤粉在铸铁件湿型砂生产中的应用历史已相当久远,早在 1620 年英国人已取得这方面专利。迄今,煤粉在我国铸造生产中的应用也有 60 余年的历史。我国烟煤矿藏丰富,也是国家能源支柱。我国现每年约有 2 500 万 t 湿型生产的铸件,要消耗 60 万余吨优质烟煤。煤粉对我们铸造特别是机械生产的贡献功不可没,但也给环境造成了较大的污染。有资料显示,煤炭中 C、H、O、N、S 元素占 95%,外加少量磷、氟、氯、砷等。一吨煤可产生 SO₂ 8.5 kg, CO 2.1 kg、CO₂ 26.2 kg、NO_x 7.4 kg 等。多可怕的数据,需要我们环保去处理,环保设备的投入和运转加大了铸件成本。铸造车间的黑尘也主要归咎于煤粉。煤粉在型砂中也导致了以下缺陷:①产生的光亮碳有限,较大壁厚铸件易产生粘砂;②加入量过多,会造成型砂发气过大,致使铸件产生气孔;③煤粉吸水性较大,特别是煤中的灰分和焦化的碳末,使型砂水分增加;④煤粉燃烧后产生大量的有毒气体造成大气污染和危害人身健康。

3 砂型铸造造型材料的研究进展

近年来,针对粘土砂中煤粉的环境污染问题,

国内外围绕煤粉替代产品的研究工作受到广泛的重视,各种替代产品层出不穷,但使用效果参差不齐。优质的型砂首先应具备优异的抗粘砂性能,同时也应兼顾防止夹砂、冲砂、气孔等功效。

3.1 铸件产生粘砂的主要原因和机理

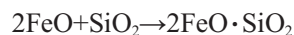
(1)砂子粒度过粗或紧实度不够,金属液进入砂粒间隙。

(2)含泥量过低,砂粒之间空隙大,金属液渗透孔隙中。

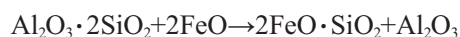
(3)含泥量过高,低熔点物熔化,使砂粒空隙加大,金属液进入。

(4)原砂耐火度低。

(5)金属液氧化:金属液与铸型表面产生的氧化性气体生成 FeO,其熔点 1 370~1 380℃,FeO 与硅砂也包括无机泥分接触生成铁橄榄石,金属液温度越高,硅砂碱性物越多,铁的橄榄石产生越多,反应公式:



泥分的反应:



这些反应产物的熔点为 1 170~1 280℃。低熔点物有极好的流动性,极易进入砂粒间隙,此时砂型表面的砂粒将部分或全部熔化形成化学粘砂。

3.2 产生机械粘砂和化学粘砂的理论分析

(1)气体压力理论:铸型在受热时水分和有机物的挥发产生的气体受砂型内排气的阻碍,通过砂粒空隙反向砂型表面,当金属液压力与排出的气体呈平衡状态时,金属液就无法进入砂粒间隙。因此,型砂透气性不能过高。

(2)防氧化理论:利用造型材料产生的还原性气氛,防止铁液氧化或将少量的 FeO 还原成 Fe。

(3)保护理论:在高温受热时有机物析出碳素物的挥发份和光亮碳覆盖在砂型表面,隔截了金属液与砂型表面的接触。

(4)结壳理论:砂型表面的造型材料在高温金属液的热作用下,生成一层薄的釉状物,保护金属液不向砂型内侵蚀。

(5)免浸湿理论:使用非石英高耐火材料,如:石墨、烧结和熔融陶瓷砂等,它们的熔点都在 1800℃以上。不会熔化,只要砂粒空隙小,金属液是不会进入内部。

3.3 “混配土”型砂的应用

为了改善普通粘土砂的生产条件,降低环境污染,近年来部分铸造企业采用混配土来替代煤粉及粉状材料来混制粘土砂,其实质是将普通粘土砂用

粉状材料(包括粘土、煤粉、附加物等)单独混合均匀,谓之混配土,再将混配土与原砂混合均匀,最后加水混制成粘土型砂。如此以来,混砂工艺由一步法变成了二步法,但型砂的性能及环保状态,并未发生本质性的变化。

3.4 “铸元素”的研发

为了提高铸件质量,降低生产成本,达成环保清洁生产,旭光集团从2012年开始,基于上述五点防止粘砂机理,以取代湿型粘土砂中的煤粉和膨润土为目标,开展新型环保型造型材料(简称“铸元素”)研究。通过在本厂内高密度脱箱自动生产线上边研究、边试验,经过反复多次的组分优化、

筛选和中试,以及小批量投入验证和不断完善,最后达到预期目标,2016年报批国家发明专利。这是建国以来获批的造型材料领域的第一个国家发明专利。

4 “铸元素”特性分析

4.1 主要理化指标分析

铸元素中不含煤粉,从而消除了因煤粉造成空气污染和车间内的黑灰尘。表2是山东省测试中心从浇注、开箱烟囱除尘抽取样分析结果。从表中可以看出,铸元素型砂产生的有害气体显著低于煤粉砂(气体主要来源于砂型中混入的覆膜砂芯)。

表2 有害废气测试结果(排放速率为 kg/h,实测浓度为 mg/m³)

Tab.2 Test results of hazardous exhaust gas (The discharge rate is kg/h, the measured concentration was mg/m³)

检测日期			4月17日			5月20日			
项目检测名称	标准代号	标准方法	检测项目	第1次	第2次	第3次	第1次	第2次	第3次
SO ₂	HJ 57-2017	定电位	实测浓度	6	6	6	2	2	2
		电解法	排放速率	0.059 8	0.059 7	0.059 6	0.010 1	0.012 0	0.009 0
苯	HJ734-2014	气相色谱	实测浓度	0.014 0	0.016 0	0.015 0	0.009 0	0.011 0	0.090 0
		谱-质谱法	排放速率	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1
苯酚	废气与空气检测分析方法第四版增补版	气相色谱	实测浓度	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
		谱法	排放速率	-	-	-	-	-	-
对二甲苯	HJ734-2014	气相色谱	实测浓度	0.010 0	0.017 0	0.010 0	0.008 0	0.006 0	0.008 0
		谱-质谱法	排放速率	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1
邻二甲苯	HJ734-2014	气相色谱	实测浓度	0.016 0	0.026 0	0.016 0	0.008 0	0.009 0	0.008 0
		谱-质谱法	排放速率	0.000 2	0.000 3	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 1
甲苯	HJ734-2014	气相色谱	实测浓度	0.064 0	0.082 0	0.055 0	0.028 0	0.011 0	0.014 0
		谱-质谱法	排放速率	0.000 6	0.000 8	0.000 5	0.000 5	0.000 1	0.000 1
废气流量(m ³ /h)				9 959	9 951	9 925	10 028	10 013	9 998

注:(1)4月17号:粘土砂车间使用膨润土和煤粉工艺混制型砂造型。

(2)5月20号:粘土砂车间使用铸元素工艺混制型砂造型。

4.2 膨润土的粘结作用

“铸元素”选用国内优质改性钠基膨润土为主要粘结剂。经亲水和质变处理后,膨润土吸水更快,性能更高。高温下反应生成的釉状物有利于防止金属液侵蚀硅砂和侵入砂粒空隙,防止粘砂。反应式为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{FeO} \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 。膨润土的检测标准见表3。

表3 膨润土的检测标准

Tab.3 Testing standard of bentonite

粒度 (通过200目)	PH	水分(%)	湿压强度 /kPa	热湿拉强度 /kPa	吸蓝量 /(g/100g)
≥95	9.5~10	≤10	≥120	≥4	≥37

4.3 聚合物有机粘结剂的粘结作用

为了提高和改善砂型的湿强度和热拉应力,“铸元素”还使用了聚合物有机粘结剂,其主要作用:

(1)与膨润土的结合起到很好的桥联作用,使膨润土更具粘结性。

(2)在高温时呈糊状粘结,防止铸件夹砂。

(3)稳定湿型砂表面强度和缓解型砂膨胀。

(4)高温产生的气膜起到防粘砂作用。

4.4 其他有机组分的添加

为了进一步提高和改善型砂的抗粘砂、湿强度和高湿强度等性能,强化因去除煤粉而产生的性能不足,“铸元素”还添加有纯天然有机组分,其抗粘砂机理:

型砂表面的有机物受热至360℃时开始软化,并于750℃开始产生碳氢化合物。随着温度升高,高有机组分使型内的自由氧迅速耗尽,在绝氧和还原性气氛中发生气相热解反应,于金属液铸型界面析出一层带有光泽的微细结晶碳,即“光亮碳”,这层光亮碳与膨润土生成的铝酸盐釉状物结合,使砂型不受铁液润湿和不向砂粒孔隙渗透,这要比单一光亮碳防粘砂效果更为优越。另外,铸元素发气量大,发

气时间长,如图 1 所示。

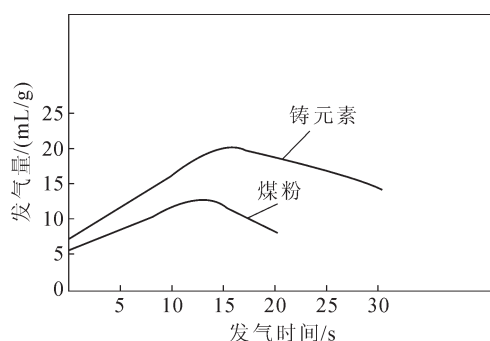


图 1 煤粉砂、铸元素砂发气量和发气时间

Fig.1 Gas evolution, time of coal dust sand and molding elements sand

尽管铸元素产生的光亮碳约为 5%~6%,略低于煤粉砂,但其在高温缺氧的情况下产生的 CO 、 CO_2 、碳氢化合物气体较多,发气时间较长,有利的保护砂型表面并产生较长时间的堵挡作用,从而避免铁液进入砂粒间隙。还原性气体产生的越晚、时间越长越好,抗粘砂作用越强,这是铸元素砂与煤粉砂的关键不同点。

4.5 铸元素砂的基本特性

铸元素材料中多种有机和无机物成分相互关联构成,合理的优化、组合,使铸元素型砂具有优异的使用性能。型砂在使用过程中烧损少,回用性好,因

而铸元素加入量少,一般仅是煤粉砂的一半左右。用酌减法试验表明,在保证型砂性能情况下,开始煤粉砂和铸元素砂酌减均在 5%,两种型砂湿压强度均在 150 kPa,5 天后两种型砂只加水,结果煤粉砂湿压强度明显下降,铸件冲砂、粘砂严重。铸元素砂仍可使用充分说明铸元素砂复用性好。

4.6 铸元素型砂主要性能指标

铸元素型砂的主要技术性能指标列入表 4。表中产品型号可根据用户使用的造型设备(如震实、高压、射压、有箱、无箱、垂直、水平)、砂铁比、铸件厚薄大小、覆膜砂及三乙胺芯砂占有比例、原砂粒度、混砂机功效、砂温等条件,在生产实践的基础做适当的成分调整,以满足铸造企业的生产需求。

5 铸元素型砂的使用效果

(1)环保,有害气体 VOCs 排放少,减轻了企业收取的排污费,浇注区无烟气,如图 2 所示。图 2(a)为铸元素生产线,(b)图为普通煤粉砂生产线。

另外,铸元素型砂含泥量低,新砂加入量减少,固废物排放量可减少一半。

(2)铸元素代替煤粉和膨润土,加入量为原配比膨润土加煤粉总量的一半左右,因而型砂水分减少,型砂流动好,有利于充实,也有利于防止铸件气孔等缺陷,生产成本显著下降,典型案例见表 5。

(3)型砂湿态韧性好、强度高,特别适合型砂发脆含量较多覆膜砂、三乙胺型芯。多种有机粘结剂构成在常温、高温产生的粘结力,能把带有树脂膜的砂粒牢牢的粘连在一起,防止型砂受热造成的缺陷并使起模性提高。

(4)使用铸元素的铸件表面粗糙度明显改善,掉沙、砂眼缺陷明显减少,成品率都不同程度的提高,典型案例图 3 所示。

(5)消除了球墨和蠕铁件表面片墨层缺陷,典型案例图 4 所示。图 4(a)中表面为片墨层十分明显,而使用铸元素后,表面片墨层消

表4 铸元素型砂主要性能指标

Tab.4 Main performance indexes of casting element molding sand

型号	吸蓝量 /(mL/g)	湿压强 度 /kPa	热湿压 强度 /kPa	微挥 发(%)	挥发 份(%)	光亮碳 (%)	粒度 140 目 通过率(%)	含硫 (%)	PM2.5 值
XZ65	≥25	≥90	3.5~5.0		12~20	4~6			
XZ70	≥27	≥90	3.5~5.0	≤12	11~19	4~6	≥90	≤0.1	≤150
XZ75	≥28	≥95	3.5~5.0		10~18	3~5			
XZ80	≥30	≥95	3.5~5.0		9~18	3~5			



(a)铸元素砂



(b)煤粉砂

图 2 某企业生产线对比

Fig.2 Comparison of production lines of using molding elements sand and coal dust sand in a foundry

表5 某企业水平静压线生产成本核算

Tab.5 Calculation of production cost of horizontal static pressure line in an enterprise

	材料	加入量(%)	单价(元/t)	日用量/t	日成本(元)	每日总成本	日节约(元)	年节约按 330 天
改前	煤粉	0.6	1 450	2.88	4 176.0	7 099.2	446.4	147 312
	膨润土	0.7	870	3.36	2 923.2			
改后	铸元素	0.7	1 980	3.36	6 652.8	6 652.8		

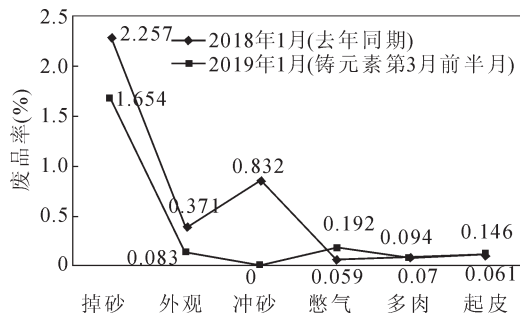
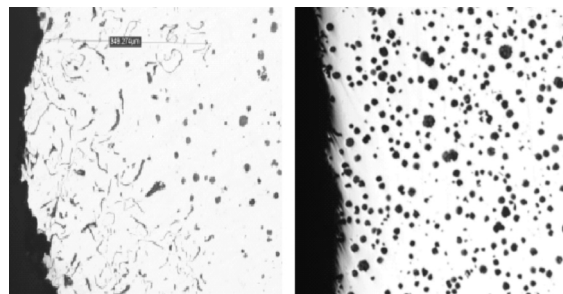


图3 某工厂废品率分析

Fig.3 Analysis of casting reject rate of a foundry

失,如图4(b)所示。

通常薄壁球铁件衰退层深度 0.15~0.45 mm,蠕墨铸铁在 0.7~2.5 mm。随铸件厚度及冷却速度的增大,可延深至 3 mm 以上。其原因:铸件表面金属液中镁元素与造型材料中的硫及氧发生了反应:



(a)普通粘土型砂

(b)铸元素型砂

图4 球铁件表面石墨形态

Fig.4 Eliminate flake skin of SG iron casting by using molding elements sand mold



由于铸元素中没有煤粉成分不含硫,因而铸件表面不产生表层石墨畸变现象。

(6)用“铸元素”造型材料生产的典型铸件,如图5所示。

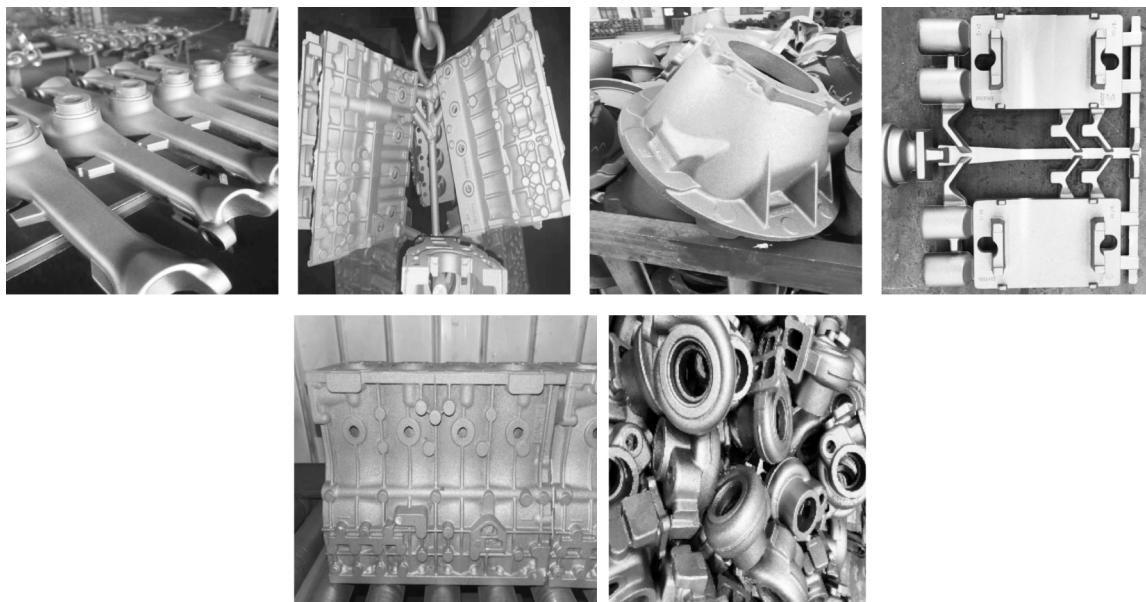


图5 铸件典型案例

Fig.5 Some typical casting examples made by molding elements sand

6 结语

(1)铸元素型砂中不含煤粉,无毒、无味、挥发性 VOCs 少,固体废物排放少,可以满足清洁化生产需要。

(2)铸元素型砂具有优良的综合性能,特别是,良好的流动性和韧性有利于解决多种芯砂混入造成型砂发脆等常见问题。

(3)铸元素型砂中含泥量低,新砂可不加或少加,既节约了砂源又减少排放。

(4)使用铸元素型砂生产的铸件内在和外观

质量高,由夹砂、掉砂、砂眼、气孔等缺陷产生的废品率可减少 50%以上,综合成本明显降低。

参考文献:

- [1] 胡彭生. 型砂[M]. 上海,上海科技技术出版社,1994.
- [2] 王文中. 膨润土的改性及应用 [J]. 铸造技术,2017,38(5): 1210-1213.
- [3] 相士强, 孙清洲. 铸元素在含大量覆膜砂芯砂在黏土砂中应用 [J]. 铸造设备与工艺,2017(1):58-60.
- [4] 朱世根, 陶李洋. 铸造用云溪环保型湿型砂的应用研究[J]. 铸造设备与工艺,2015(5):34-37.