

三乙胺冷芯高温性能试验研究

上海柴油机股份有限公司 吉祖明 瞿芝碧 余强

Abstract Combining typical testing method and engineering testing method, taking calorific intensity and thermo-plasticity as the index, this paper analyzes the relationship between core's high temperature performance and resist sand penetration and veining, which gives the guide to the practical production.

摘要 本文采用经典试验法和工程试验法相结合,以砂芯的热强性和热塑性为指标,分析了砂芯高温性能与抗粘砂和脉纹的关系,并用于指导实际生产。

关键词: 高温性能 粘砂 脉纹

Key Word: High temperature performance, Sand penetration, Veining

随着现代工业的迅猛发展,铸造行业的竞争日趋激烈,对铸件质量和成本都提出了严峻的挑战。三乙胺冷芯盒制芯法具有常温强度高、生产效率高、铸件表面光洁度及尺寸精度高、生产成本相对较低等优点,在大批量生产的汽车、内燃机铸件中极具竞争力,但由于该法制得的砂芯相对于热芯盒砂芯而言,砂芯热强度相对不高,容易产生渗透性粘砂和脉纹等铸造缺陷,如不加强工艺调控,将严重影响如柴油机缸盖类复杂铸件的质量,因此我们对三乙胺冷芯的高温性能进行了一些研究,并用于指导实际生产,以确保获得优质铸件。

1 试验方法

渗透性粘砂和脉纹都是由于高温金属液渗入砂芯的孔隙或裂缝中而形成的,其严重程度取决于砂芯开裂的程度,如果能克服砂芯表面产生开裂并能抑制金属液渗入裂缝,就可避免或减轻该类缺陷的产生。这就要求砂芯具有高的热强度和热塑性,以克服因高温下硅砂的膨胀和树脂的燃烧分解而产生的热应力和热变形。

因此,试验中我们采用经典试验法和工程试验法相结合,既分析缺陷形成机理及影响因素,又模拟浇注条件。一方面利用华中理工大学研制的树脂砂高温性能试验机^[1]测定砂芯在一定载荷和温度下保持不溃散的持续时间和变形量,同时给出此过程的变形曲线,其中正变形量表明砂芯抵抗变形能力,

负变形量表示砂芯在热作用下的膨胀应力。综合分析砂芯的热强性和热塑性;另一方面再实际浇注自制马蹄形试样如图 1 所示,观察厚壁处的粘砂和脉纹情况。

砂芯高温性能试验所用试样为 $224 \times 22.4 \times 12.5\text{mm}$ 的条形试样,试验温度为 1350°C 。试样采用 4kW 硅碳棒从上方对砂芯单面加热的同时,通过加载轴、动支架向砂芯施加恒定载荷或通过永磁直流电机驱动及柔性传动机构平稳传递动载荷。

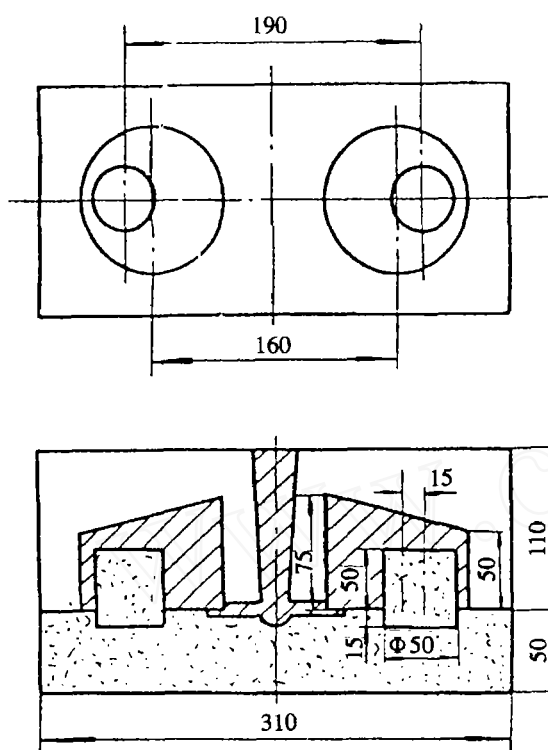
自制马蹄形试样直径为 $\Phi 90\text{mm}$,形成内腔的砂芯为 $\Phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$,砂芯中心与模型中心间有 15mm 偏心距,所浇出的铸件最小壁厚为 5mm ,最大壁厚为 35mm ,由于壁厚不均,受热条件不同,粘砂和脉纹集中产生在厚壁处。

2 试验内容及结果分析

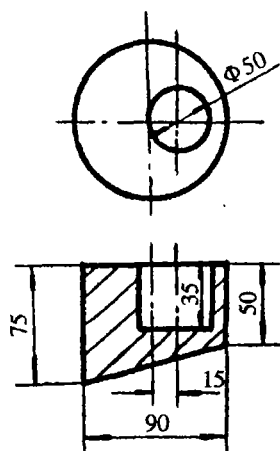
2.1 不同石英砂对缺陷的影响

硅砂以其来源广和成本低而在铸造中广泛应用,但硅砂的热膨胀和相变膨胀是砂芯开裂的主要原因之一,因此我们对不同类别的硅砂进行了高温性能试验,试验结果如表 1 所示(其中树脂加入量占砂重 $2.0\text{wt}\%$,组分 I:组分 II = 1:1,粘砂、脉纹情况按从好到差依次记为 1~5)

不同类别的硅砂呈现出的性能差异,是因其 SiO_2 含量、碱性氧化物(Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 等)含量、粒形、粒度及其分布、砂粒表面显微结构、砂粒与



(a) 浇注系统



(b) 试样

图1 自制马蹄形试样

树脂亲和力等不同而引起的, 试验结果已显示了这些影响因素的复杂性。

大林标准砂的热稳定时间最长(因粒形园整、单位面积上树脂膜较厚), 热膨胀应力最小, 但浇注结果却不如低膨胀砂, 是因为低膨胀砂已经过 900℃ 左右焙烧, 发生部分不可逆相变, 相变膨胀率降低, 砂粒表面出现了晶格畸变和晶格缺陷, 活性增大, 使树脂与砂粒间粘附强度提高, 所以砂芯显出较强的抗粘砂和脉纹能力。

海南 75/100 细砂的 SiO_2 含量比低膨胀砂高 1% 以上, 以至 SiO_2 的膨胀率较大, 但同福建 55/100、100/55 砂相比, 砂粒较细、单位体积内砂粒接触点多, 产生的树脂粘结桥也多, 提高了树脂砂强度, 因此其抗粘砂和脉纹的能力介于低膨胀砂和福建砂之间。

2.2 不同树脂加入量及两组份不同配比(组份 I: 组份 II) 对缺陷的影响

原砂是以树脂为粘结剂才形成强度的, 砂粒间树脂的厚度, 树脂粘结桥的数量及截面积都会影响砂芯的性能。因此, 我们测试了不同树脂加入量及两组份不同对比对砂芯高温性能的影响, 结果如表 2 所示(其中树脂加入量以占砂重的质量百分比表示, 所用原砂为大林标准砂)。

结果表明, 随树脂加入量的增加, 热稳定时间延长, 抗变形能力在一定加入量范围内达到最大, 取 1.4~1.6% 为佳, 组份 I 与组份 II 的比例以 55:45 为佳, 实际浇注的马蹄形试样结果也证实了这一点, 并且将此结果用到实际生产中, 取得了较好的效果。

2.3 不同树脂牌号对缺陷的影响

树脂性能是影响砂芯常温及高温性能的最重要因素, 由于生产厂商使用的配方和合成工艺的差异, 生产厂商向用户提供不同牌号的树脂也必然存在着性能差异。因此, 我们测试了国产六种牌号和进口两种牌号的树脂对砂芯高温性能的影响, 结果如表 3 所示(其中树脂加入量占砂量的 2.0wt%, 组份 I: 组份 II=1:1, 粘砂脉纹情况按从好到差依次记为 1~6)。

结果表明, 国产树脂与进口树脂在高温性能上存在着明显差距。在同等工艺条件下, 马蹄形试样厚壁处,

表1 不同类别硅砂的高温性能测试结果

类 别	55/100 低膨胀砂	55/100 大林标准砂	75/150 海南细砂	100/55 福建细砂	55/100 福建砂
热稳定时间(s)	189	215	195	189.5	191.3
最大正变形量(mm)	4.76	4.54	4.62	4.84	4.8
最大负变形量(mm)	-0.23	-0.03	-0.16	-0.1	-0.19
粘砂、脉纹情况	1	2	3	4	5

表2 不同树脂加入量及两组份不同配比对砂芯高温性能的影响

加入量 (%)	配 比	60 : 40				55 : 45				50 : 50			
		1.2	1.4	1.6	1.8	1.2	1.4	1.6	1.8	1.2	1.4	1.6	1.8
性能													
热稳定时间(s)		75	161.2	167	172.5	99.5	169.7	171	172	72.3	160.5	171.3	172.8
最大正变形量(mm)		3.17	4.35	4.99	4.92	3.46	4.93	4.8	4.91	3.21	4.92	4.8	4.61
最大负变形量(mm)		-0.02	-0.03	-0.09	-0.04	-0.02	-0.03	-0.06	-0.03	-0.04	-0.05	-0.02	-0.03

表3 不同树脂牌号对砂芯高温性能的影响

树脂品种	国产 1#	国产 2#	国产 3#	国产 4#	国产 5#	国产 6#	进口 1#	进口 2#
高温性能								
热稳定时间(s)	182	234	190	221.8	208	216	208.4	204.4
最大正变形(mm)	4.19	3.96	3.95	4.38	4.08	4.22	7.514	4.57
最大负变形(mm)	0.1	-0.02	-0.04	0	-0.03	-0.03	-0.066	-0.01
粘砂脉纹情况	3	5	6	1	4	2		

进口树脂产生仅为一条高度约1-1.5mm的脉纹，而国产树脂最好的脉纹高度也为2-3mm。因此，铸造生产单位应根据各自的工艺条件及产品要求，选择合适的冷芯盒树脂牌号。

2.4 特殊砂与缺陷的关系

锆英砂、铬矿砂、莫来石砂等非石英质原砂与石英砂相比具有热膨胀系数小，热导率和蓄热系数大，耐火度高，与铁及其氧化物的润湿性低等优点，因此，具有很好的抗粘砂和脉纹的能力，我们经过试验后在生产上按不同砂芯缺陷的严重程度，用25-50wt%的铬矿砂解决粘砂、脉纹类缺陷。

实际应用时，由于特种砂与石英砂存在着密度和粒形差异，因此必须考虑到密度和比表面积不同而调整树脂的实际加入量，一般按下式折算特种砂与石英砂的质量关系：

$$m_{\text{特}} = m_{\text{石英}} \times (\rho_{\text{石英}} / \rho_{\text{特}}) \times (S_{\text{特}} / S_{\text{石英}})$$

式中 m ——质量

ρ ——密度

S ——比表面积

2.5 特殊附加物与缺陷的关系

2.5.1 铁氧化物

目前，广泛用于铸造生产中以解决铸造缺陷的铁氧化物多为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ，其中 Fe_2O_3 更为常用，它们的作用表现为^[2,3]：硅砂颗粒表面的铁氧化物，尤其是粉末状的，会促使低熔点的 Fe_2SiO_4 逐渐形成，在型芯与金属界面处形成致密的薄膜，

一方面增加砂芯的热塑性，部分弥补因硅砂在高温下剧烈膨胀而产生的热应力，一方面阻止铁水向缝隙内渗透。可以说铁氧化物是硅砂的一种矿化剂（助熔剂），可降低硅砂的烧结温度，促使其烧结，对防止粘砂和脉纹有重要作用；铁氧化物阻止金属液渗透的另一个原因也可从表面能的角度来认识，液体金属浸润铁氧化物不如浸润纯的硅砂那么容易，需要更大的外来驱动力，对防粘砂和脉纹都有好处，细小的铁氧化物一方面因其密度较大，可以增加砂芯的密度，一方面可以填补砂粒间的空隙，为防止金属液的渗透提供物理障碍。

文献[3]在同等试验条件下，分别将2wt% Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 加入酚醛脲脘冷芯盒芯砂中，结果发现 Fe_2O_3 会降低砂芯的硬化速度和抗拉强度，但消除粘砂和脉纹的效果较好； Fe_3O_4 对砂芯的硬化速度和抗拉强度没有明显的影响，但解决粘砂和脉纹缺陷的效果不如 Fe_2O_3 彻底。但有资料介绍，由于 Fe_3O_4 中有 TiO_2 存在，会使砂芯在高温下具有更强的变形能力，更有利于防止粘砂和脉纹缺陷。

试验中，我们采用了不同粒度和不同品位的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 进行了大量试验，发现 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 在抗粘砂和脉纹方面没有明显差别，但 Fe_3O_4 的加入确实对抗拉强度没有明显影响， Fe_2O_3 却降低抗拉强度；并且颗粒状的较粉末状的易于与原砂搅拌均匀，因此我们将颗粒状的

Fe₃O₄应用于实践中,并取得了较好的效果。

2.5.2 TiO₂

其熔点高、热膨胀系数小(高温下体积收缩)、导热率大,而且它呈针状晶形弥散分布在砂芯中,会使在高温下产生的缝隙在扩展过程中发生偏转和倾斜^[4],从而降低其扩展驱动力,对金属液的渗透起阻碍作用。另外,TiO₂与FeO能发生反应 $\text{FeO} + \text{TiO}_2 = \text{FeTiO}_3$,在1000~1400℃之间,其 ΔG° 比反应 $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 的 ΔG° 小,生成FeTiO₃的反应更易进行,且FeTiO₃的熔点为1280~1299℃,铁液的浇注温度为1400~1450℃,因此在铁液注入型腔后,在砂芯与金属界面会迅速形成一层烧结体壳,提高砂芯防粘砂和脉纹的能力。我们在试验中以钛精矿为试验材料,进行马蹄形浇注试验,在一定加入量范围内取得了满意的效果。

2.5.3 有机物

试验中,我们用淀粉、纤维类物质为添加剂进行了马蹄形浇注试验,对防止硅砂膨胀类缺陷确有益处,因为在高温下这类物质燃烧分解,在砂粒间留下一定空隙,为砂粒的膨胀提供空间,减少砂芯应力集中,避免砂芯产生裂纹,防止粘砂和脉纹形成,但由于其对砂芯的常温强度破坏太大,很难应用于实际生产。

2.5.4 自制添加剂

我们在试验过程中,发现了一种新的原材料,它在一定温度条件下将吸收部分SiO₂,由 α 相发生不逆的晶形转变生成 β 相固溶体,其反应式为 $\alpha + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \beta$ 。一方面这种 β 固溶体在高温下非常稳

定,其热膨胀系数仅为SiO₂的1/15左右,另一方面由于将部分SiO₂吸收在 β 相中,也减少了SiO₂的膨胀,所以能有效防止铁水渗入砂芯而产生粘砂和脉纹缺陷。试验中,我们将这种新材料再配其它一些材料,效果很好。目前,我们已在六缸连体铸造的柴油机缸盖的砂芯中试用,效果较好。

3 结论

(1) 采用焙烧后的低膨胀砂有利于克服粘砂和脉纹缺陷。

(2) 树脂加入量以占原砂1.4~1.6wt%为宜,组份I:组份II以55:45为佳。

(3) 选择高温性能优良的冷芯树脂(生产厂家、牌号),能有效防止铸件产生粘砂和脉纹缺陷。

(4) 加入一定比例的铬矿砂和氧化铁,有利于提高砂芯抗粘砂和脉纹的能力。

(5) 自制添加剂已初见成效,进一步试验后有望推广使用。

参考文献

- 1 Naiyu H., Jirong L., *et al.* Defects in Phenol-Formaldehyde Precoated Sand Cores and Molds. AFS Transactions, 1993, Vol, 725 ~ 732
- 2 Hoyt D., Sturtz G., *et al.* The Effects of Iron Oxide Additions on Core Properties and Casting Quality. Morden Casting, 1982, 10, 29 ~ 32
- 3 Sanders C. A., The Use and Value of Iron Oxide. Morden Casting, 1971, 3, 61 ~ 63
- 4 蒋明学,李勇,陈肇友等. 耐火材料论文集. 冶金工业出版社,1998

第10届汽车和发动机技术讨论会

该讨论会于2001年10月8日至10日在德国阿亨市举行。会议间所作报告的题目(部分)如下:

1. 具有可变凸轮升程(Uario Cam Plus)的新一代Porsche发动机
2. 轿车柴油机批量采用颗粒过滤器系统
3. 轿车柴油机颗粒过滤的过去、现在和将来
4. 卡车发动机气门传动机构的发展趋势
5. 随发展应运而生的发动机机械系统的模拟
6. 柴油机燃烧开发过程中的数字计算方法
7. 模拟柴油机故障诊断——进、排气系统、喷油和燃烧的整个模块式系统的开发
8. 在考虑气门传动机构运动情况下凸轮轴和轴承间结构动力学和弹性流体

9. 内燃机干扰噪声的判断和分类
10. 在轿车柴油机中采用NO_x—存储式催化器的试验研究
11. Iveco CNG发动机在不稳定工况下的排放分析
12. SCR(选择性催化还原)技术的新途径——用液态氨进行选择催化还原
13. 为达到未来Euro 4/5的排气限值而采用的卡车柴油机排气后处理的战略
14. 道依茨1013系列新型卡车发动机燃烧方法的开发—Euro III
15. 可变压缩比——缩减体积和重量方案在结构上的解决方法