

呋喃树脂 - 磺酸自硬砂 导致球铁件表层组织异常的原因

许进

(湛江电视大学, 广东湛江 524003)

摘要: 本实验研究查明, 当用甲苯磺酸作催化剂的呋喃树脂自硬砂生产稀土镁球铁件时, 通常在其铸件表层出现异常组织。提出导致异常组织产生的原因, 是由于甲苯磺酸在铁水浇注和凝固过程中, 受热作用分解出 SO_2 气体, 并吸附在铸件的表面离解成硫原子后扩散进入铸件表层一定深度, 同时同其中的 Mg、RE 和 Mn 反应形成硫化物, 从而使石墨球化和稳定珠光体的有效元素含量不足, 导致铸件表层出现异常组织, 并显著降低试件的冲击值 (低约 44%)。

关键词: 树脂砂; 催化剂; 甲苯磺酸; 球铁件; 异常组织

中图分类号: TG143.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2005) 12-1245-05

An Investigation of the Abnormal Structure at the Surface Layer of Nodular Iron Castings Produced by Furan Resin Bonded and Sulfonic Acid Cured Sand Mold

XU Jin

(Zhanjiang TV University, Zhanjiang 524003, Guangdong, China)

Abstract: The abnormal structure usually appears at the surface layer of nodular iron castings produced by furan-sulfonic acid cured sand mold. The sulfonic acid is toluene sulfonic acid (TSA) and the nodulizing agent is Mg-RE alloy. we can reasonably suppose that the abnormal structure (graphite flakes in a ferrite-rich matrix) is caused by the evolution of sulfur dioxide (SO_2) combining with TSA during casting and solidification. It is possible that sulfur atoms, dissociated from the adsorbed SO_2 at the metal surface, diffuse into certain depth and react with Mg, RE and Mn to form sulfides, which result in a deficiency of corresponding effective elements, and causing a malfunction of nodulizing agent and pearlite-stabilizing effect. The consequence is deteriorated by their mechanical properties such as the impact resistance value decreasing about 44%.

Keywords: resin-bonded sand; catalyst; toluene-sulfonic acid; nodular iron casting; abnormal structure

生产球铁件时, 我国企业广泛用稀土镁合金作球化剂。为提高铸件表面质量, 也常用磺酸催化硬化的树脂砂型(芯)来生产。从文献^[1-9]看, 用这类树脂砂型生产的球铁件, 常会使铸件表层出现片状石墨型异常组织缺陷。用稀土镁合金作球化剂时, 缺陷严重程度怎样、对力学性能有什么影响等, 有必要加以回答。

30 mm的砂块并开设 $\Phi 25$ mm的浇口, 以防浇注时产生的气体大量外逸。为研究表层异常组织对铸件冲击韧性的影响, 每次浇注尺寸为 20 mm × 20 mm × 110 mm的冲击试样6根。

呋喃树脂-甲苯磺酸自硬砂的配制, 原砂: 粒度组

1 试验方法

1.1 试件用型砂的组成及铁液的制备

试验用铸件 (主要的一种如图1所示) 有不同的厚度 (25 mm、35 mm、50 mm、75 mm), 除注明者外, 一般采用的厚度为 35 mm, 并设计成长方体, 既便于造型, 也易于切割取样。考虑到球铁的收缩较大, 因此在试件的顶部设冒口。同时在冒口顶面加盖厚

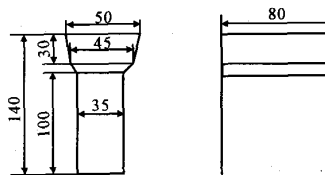


图1 试件尺寸

Fig.1 Size of specimens

收稿日期: 2005-07-18收到初稿, 2005-09-16收到修订稿。

作者简介: 许进 (1961-), 女, 江苏盐城人, 工学博士, 主要从事铸造科技和教学管理工作。电话: 0759-2291992

成, 含泥量见表1。树脂砂的配方见表2。再生砂为浇注y型球铁试块后, 将其用螺旋振动再生装置(华中科技大学研制)进行破碎和再生处理后得到。树脂为含氮7.8%的KJN-III型呋喃树脂, 催化剂为甲苯磺酸(或)磷酸。

为与树脂砂浇注试件的性能相比较, 同时采用水

表 1 试验用原砂的粒度组成与含泥量(%)
Table 1 Granularity composition and earth content of experimental Sand.

筛号	筛号及筛上余留量的质量百分数										含泥量
	24	28	45	55	75	100	150	200	260	底盘	
江西湖口擦洗砂	0.08	0.22	1.10	1.46	69.82	18.12	7.36	0.56	0.48	0.14	0.66
湖北大悟人造石英砂	0.46	2.10	28.22	24.88	39.22	4.56	0.22	0.02	0.04	0.08	0.20

表 2 树脂砂的配方
Table 2 Composition of resin-bonded sand

编号 No	配方特点说明	配方 (%)						混制工艺
		原砂			树脂	催化剂		
		湖口砂	大悟砂	再生砂	KJN-III型	甲苯磺酸%(占树脂重)	磷酸%(占树脂)	
1	常用配方	100	-	-	1.5	50	-	混 砂 采 用
2a	增加甲苯磺酸	100	-	-	1.5	70	-	SIQ10 型树脂
2b	加入量	100	-	-	1.5	100	-	砂 球 型 混 砂
3a	用磷酸作催化剂,	-	100	-	2.0	-	40	机, 其混制工
3b	加入量不同	-	100	-	2.0	-	70	艺: 砂+甲苯
3c		-	100	-	2.0	-	100	磺 酸 混
4a	甲苯磺酸与磷酸	-	100	-	2.0	20	20	10s+KJN-III 型
4b	复合	-	100	-	2.0	35	35	树脂混 10s 出
4c		-	100	-	2.0	50	50	砂
5a	新砂掺合再生砂或	70	-	30	1.5	50	-	
5b	者全部用再生砂	30	-	70	1.5	50	-	
5c		-		100	1.5	50	-	

玻璃砂砂型浇注图1所示试件和冲击试样。水玻璃砂中, 用水玻璃8%, 其余为大悟砂。所用水玻璃的模数为2.2, 密度1.5 g/cm³。

炉料配比为A3钢10%, 75%硅铁1.4%, 其余本溪生铁。用13 kg感应电炉熔炼。球化剂为稀土镁球化剂(含7.15%RE、9.28% Mg、1.35% Ca。球化剂加入量1.73%, 采用冲入法处理。球化处理后的铁液加入0.6%的75 硅铁作孕育剂。用铂铑—铂热电偶直接在浇包内测量浇注温度。浇注温度定为1350± 10 ℃。为考察浇注温度对球铁件表层异常组织的影响, 浇注温度分别选1300 ± 10 ℃和1 400± 10 ℃。

为研究球化剂加入量对铸件表层异常组织的影响, 采取改变球化剂加入量(1.0%、1.2%、1.5%和2.1%)进行试验。

1.2 试件的检测方法

硫印试验试样是用砂轮切割机从矩形试件(图1)上切取。球铁试件表层异常组织的深度用SJ-16A型立

式金相显微镜观测。试样金相照片用德国产Neophot-I型卧式金相显微镜拍摄。试件二次电子像用JEM100CX-II型透射电子显微镜观察。试件背散射电子像、硫化物及进行线分析和点分析用JSM-35C扫描电镜和能谱分析附件进行。

在试件表面0.5 mm、1 mm和中心处利用铣床取样, 分析硫、镁、锰和稀土含量。用JB30A冲击能量为294 Nm的冲击试验机测定试件的冲击值。

为探索含硫气体在何时可侵入球铁件内, 导致铸件表层形成异常组织, 用浇注后30 s、60 s、90 s试件连同砂型淬入水中冷却的试验, 观察不同时间表层组织和成分的差异。

2 试验结果

2.1 硫印试验

图2示出一例硫印图。可见用水玻璃砂砂型生产的球铁件表面无硫富集现象, 而用呋喃树脂-甲苯磺酸自

硬砂砂型生产的球铁件表层约0.5 mm处硫含量显著高于铸件中心的硫含量。

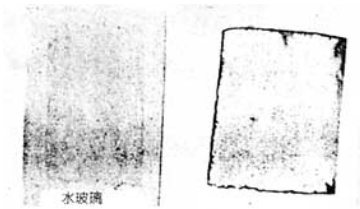


图2 硫的印痕图
Fig.2 Sulfur-print

2.2 能谱分析和化学分析

对试件表层和中心进行能谱分析的结果见表3。其中表层硫质量分数为2.74%，中心处仅为0.04%。Mg、Mn也存在类似偏析。为取得更多硫的定量数据，从球化剂加入量分别为1.5%和2.1%球铁试件不同部位(距表面0.5 mm、1 mm和中心处)取样，化验硫含量，结果如表4所示。在距表面0.5 mm处硫含量分别为距表面1mm处的3.6倍和4倍，表明硫富集于铸件表层。

2.3 金相组织

通过显微镜检测，发现用呋喃树脂-甲苯磺酸自硬

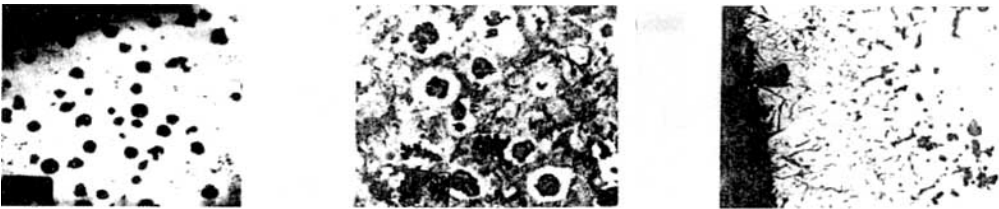
砂砂型生产的球铁试件表层石墨形状异常（为片状石墨和蠕虫状石墨,见图3c），试件中心与用水玻璃砂生产的试件组织基本相同，即石墨球化良好（见图3b和图3a），基体组织为铁素体（F）加珠光体（P）。

表 3 球铁试件的能谱分析(%)
Table 3 Spectrum analysis of cast specimen

元素	表层			中心（内部）		
	质量	原子	基本误差	质量	原子	基本误差
Sk	2.74	4.06	7.23	0.04	0.07	181.52
Mgk	3.39	6.63	17.14	1.51	3.32	18.07
Mnk	2.17	1.87	9.35	1.12	1.08	8.19
Fek	80.49	68.47	0.86	94.61	90.36	0.47
Sik	11.21	18.96	3.09	2.72	5.17	4.81

表 4 球铁试件不同部位硫含量的化学分析
Table 4 Chemical analysis of metal at different locations in a casting.

球化剂加入量(%)	1.5			2.1		
	离试件表面的深度/mm	0.5	1.0 中心	0.5	1.0 中心	
硫含量 (%)		0.076	0.021 0.022	0.094	0.023	0.021



(a) 水玻璃砂生产的试件 (100×，未腐蚀) (b) 树脂1.5%、甲苯磺酸为树脂重75%的试件中心处(100×，4%硝酸酒精液腐蚀) (c) 同(b)，但为试件表层 (100×，未腐蚀)

图3 水玻璃砂砂型和树脂砂砂型生产的球铁试件金相照片

Fig.3 Metallographs of the ductile iron specimen produced by water-glass sand mold and resin bonded sand mold.

用透射电镜的扫描附件观察试件表层到内部的金相组织见图4。结果可分3层，表层是在铁素体基体内很薄一层细小弯曲片状石墨（图4a）；第2层为珠光体、铁素体基体片状石墨和蠕虫状石墨（图4b）；随后出现过渡层组织为珠光体、铁素体基体的片状石墨和球状

石墨（图4c）；最后是与中心组织基本一致的珠光体，铁素体基体内的球状石墨。在试件表层的金相组织内发现硫化物（图5a~图5b）。对硫化物进行点分析和线分析结果见图6和图7及表5和表6。



(a) 试件表层组织: F+G片 (300×) (b) 试件表层稍深组织: P+F+G片 (1000×) (c) 试件过渡层组织: P+F+G片+G球 (500×)

图4 呋喃树脂-甲苯磺酸自硬砂生产的球铁试件的SEI照片（试样均用4%硝酸酒精腐蚀）

Fig. 4 SEI photographs of the ductile iron specimen produced by furan resin bonded-sulfonic acid cured sand mold

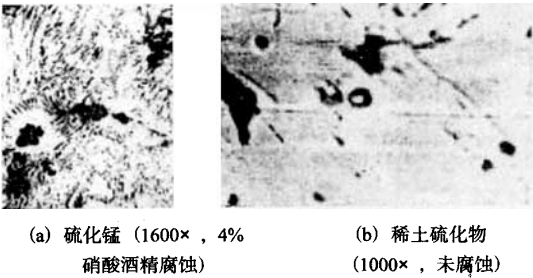


图5 球铁试件内的硫化物
Fig. 5 Sulfides in the ductile iron specimen

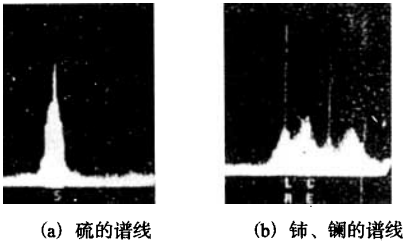


图6 稀土硫化物能谱分析的谱线
Fig. 6 Spectral line of energy spectrum analysis of rare earth sulfides



图7 稀土硫化物和硫的线扫描曲线
Fig.7 Rare earth sulfides and sulfuric line-scanning curve

表 5 硫化锰的能谱分析结果(%)

	Si k	Mn k	Si k
质量	25.99	30.86	43.06
原子	27.88	19.38	52.73
基本误差	22.57	15.04	9.25

表 6 稀土硫化物的能谱分析结果(%)

	Si k	S k	Ca k	La L	Ce L	Fe k
质量	3.00	10.71	0.52	16.83	24.70	44.23
原子	6.93	21.65	0.84	7.85	11.42	51.31
基本误差	6.00	1.76	15.79	2.89	2.16	0.87

3 讨论

基于以上试验结果，有理由认为，球铁件表层形成异常组织的原因是由于SO₂通过以下步骤对铸件表面熔融金属产生作用。①铸件浇注和凝固过程中，铸件/砂型界面的树脂砂所含的甲苯磺酸受热分解，产生

SO₂；②SO₂吸附在未凝固铸件的熔融金属表面，且由气体解离成原子；③S原子扩散进入熔融金属内，同时与其中的Mg、RE和Mn反应形成硫化物；④由于作为球化剂的Mg和RE元素及作为珠光体稳定剂的Mn元素有效量不足，因而在铸件表层生成异常组织。甲苯磺酸在不同温度下燃烧分解的量可以用NaOH滴定法检查其残留甲苯磺酸量。甲苯磺酸与NaOH的反应式为CH₃C₆H₄SO₃H+NaOH→CH₃C₆H₄SO₃Na+H₂O。

图8为滴定时，NaOH消耗量与甲苯磺酸含量的关系。图9是用不同温度加热的树脂砂与NaOH消耗量的关系。加热温度愈高，甲苯磺酸分解量愈多，残留砂中甲苯磺酸很少，故滴定消耗NaOH量更少。400℃时，耗NaOH很少，表明该温度下，树脂砂中甲苯磺酸已近乎全部分解。将浇注试件砂型在不同部位取样滴定，所消耗NaOH量（图10）与图9的类似，即愈靠近试件表面的树脂砂，由于受热温度高，消耗NaOH量少。表明甲苯磺酸在试件表面已分解成高浓度含硫气体直接对试件发生作用。甲苯磺酸燃烧可用CH₃C₆H₄SO₃H+(17/2)O₂→7CO₂+4H₂O+SO₂（完全燃烧）、CH₃C₆H₄SO₃H+xO₂→yCO₂+zCO+pH₂O+qCmHn+SO₂（不完全燃烧）表示。

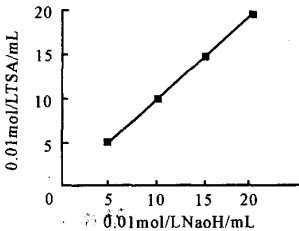


图8 TSA含量与滴定时耗NaOH量的关系
Fig. 8 Quantities of NaOH consumption related to the TSA content.

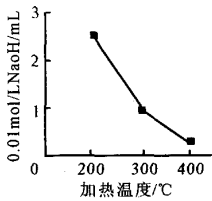


图9 加热温度不同的树脂砂与NaOH消耗量的关系
Fig.9 NaOH consumption related to heating temperature

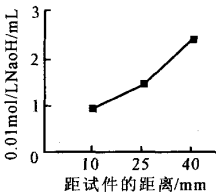
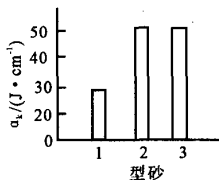


图10 砂型内不同位置的耗NaOH量
Fig.10 NaOH consumption at different locations in the mold

分解出来的 SO_2 气体可使球铁件表层组织异常, 因为 SO_2 分子会被熔融金属表面吸收, 且解离成原子: $(\text{SO}_2) \rightarrow [\text{S}] + 2[\text{O}]$ 。平衡常数 k 可用 $\lg k = 218/T + 2.88$ 计算。当 $T=1800\text{ K}$ 时, 计算得平衡常数 $k=1002.56$, 可见硫由 SO_2 气相按上述反应进入金属的可能性很大。硫原子扩散进入熔融金属, 并在球铁件表层形成相当高的硫含量, 从而在金属内形成由表及里的浓度梯度, 同时与硫亲和性强的 Mg 、 RE 和 Mn 反应形成硫化物, 显著降低试件表层石墨化剂和珠光体稳定剂的有效含量, 因此, 导致球铁件表层组织异常。

铸件表层出现异常组织, 这种内部缺陷必然会对铸件力学性能产生不利影响。图11是冲击值的测试结果, 可见冲击值降低约44%, 影响相当严重。为解决该问题, 除减少甲苯磺酸用量或用其它不含硫的强酸取代外, 较好方法是用合适的涂料来解决。



1.树脂砂 2.水玻璃砂 3.树脂砂型涂敷合适的涂料

图11 不同型砂砂型生产的试件的冲击值

Fig. 11 Impact resistance: 1-resin bonded mold 2-water-glass bonded mold 3-resin bonded mold (use coating).

4 结论

(1) 用稀土镁作球化剂处理铁液, 当采用磺酸-呋喃树脂砂型生产时, 球铁件表层出现异常组织。

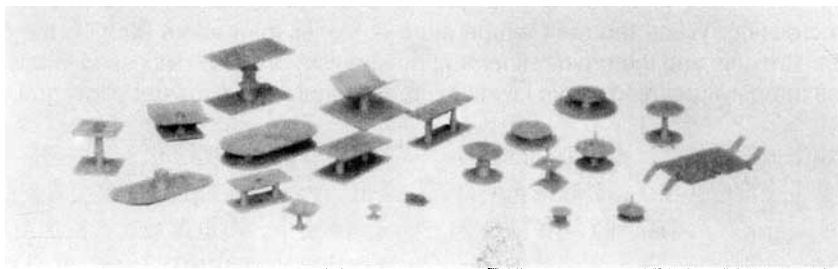
(2) 异常组织形成的机理是甲苯磺酸受热分解产生的 SO_2 以分子态吸附在铸件熔融金属表面, 并解离成 S 原子扩散进入金属内, 同 Mg 、 RE 和 Mn 化合成硫化物, 这样, 就使铸件表层的石墨球化剂和珠光体稳定剂有效量不足而产生异常组织。

参考文献:

- [1] Withelm Hauke. Production of SG iron with the pure magnesium converter [J]. Foundryman, 2000, 93 (12): 406-409
- [2] 赵彦辉, 周继扬. 球墨铸铁件的表层片状石墨组织缺陷[J]. 铸造, 1999, (2): 47-50
- [3] 王文清, 李魁盛. 铸造工艺学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998
- [4] Stanciliffe M R. On the re-bond-how to get the best from your chemically bonded reclaimed sand [J]. Foundrymen, 1997, 90 (7): 261-268
- [5] Fallon M J. Experiences in the manufacture of ductile iron [J]. The British Foundrymen, 1995, 88 (9): 308-318
- [6] Xiaogan H et al. Nodular iron surface Deterioration due to PTSA in resin, AFS Transactions, 1992, 100: 9-15
- [7] Masatoshi Tsuda, et al. Interface reaction between furan resin mold with inorganic compound and spheroidal graphite cast iron melts [J]. 铸物, 1979, 51 (9): 519-525
- [8] Barton R. Nodular iron: possible structural defects and their prevention [J]. Foundry Trade J, 1983, (326): 40-53

(编辑: 田世江, tsj@foundryworld.com)

长春市顺欣铸造辅助材料厂



本厂是铸顶(芯撑)生产的专业厂。产品规格齐全, 满足铸造工艺的要求, 对机床、缸体、缸盖、泵体、阀门等铸件能降低单件成本, 广泛应用于汽车、机车、机床等铸造产品。它的材质为A3或A3F, 表面处理镀锡(Sn), 作用是防锈蚀, 与用材高度结合和防渗漏。

铸顶种类有: (1) 各种直径、高度的铸顶; (2) 各种不同形状的铸顶。a. 方形光柱或螺栓系列; b. 圆形光柱

或螺栓系列; c. 长方双光柱或螺栓系列; d. 异形系列包括, 单面圆弧、双面圆弧, 双面平面代针、单柱单片, 上下撑板各异, 单面圆弧代针、双面圆弧代针; e. 各种形状垫片; f. 各种形状芯骨(板形、柱形); g. 各种冷铁等。

本厂产品严格执行国标, 并按用户要求生产。

欢迎国内外铸造厂家使用本厂产品, 我们将竭诚为广大用户服务。

网址: www.shunxin.86114.cn

厂长: 孙玉欣

通用网址: 芯撑

E-mail: ccsyx2004@163.com

厂址: 长春市宽城区亚泰北大街2282号 邮编: 130052 电话(传真): 0431-2683511 手机: 13844170865