

# 辅料对磷酸盐粘结剂覆膜砂性能的影响

唐文卓, 张友寿, 夏 露

(湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北武汉 430068)

**摘要:** 研究了水合物、有机弱酸、偶联剂等辅料对磷酸盐粘结剂覆膜砂成形过程砂样固化时间及砂样抗拉强度, 存放稳定性等的影响, 得出相关变化曲线。结果表明, 添加2.5%自合成磷酸盐粘结剂、3%的水合硫酸铝、0.2%的柠檬酸和0.4%的偶联剂制备的覆膜砂, 通过射砂成形, 砂样固化时间2 min, 抗拉强度可达1.6 MPa以上, 且具有良好的存放稳定性。通过SEM显微观察及傅里叶红外分析, 初步探讨了辅料的作用机理。

**关键词:** 磷酸盐; 覆膜砂; 辅料; 抗拉强度; 固化时间

对于当前以有机树脂为粘结剂的覆膜砂制芯工艺来说, 常温下树脂含有大量游离甲醛等有害物质, 在使用中容易挥发出来, 浇注金属液时更是产生大量有毒烟气。尽管当前使用的树脂对环境的危害在不断改善, 但仍未能从根本上消除其对环境的危害<sup>[1-3]</sup>。而绿色铸造应该是从原料使用以及后期处理这一整个过程都符合绿色铸造要求, 磷酸盐粘结剂作为一种绿色环保的无机粘结剂, 在整个生产及应用过程中不产生有害物质, 将极大改善铸造工厂的工作环境, 减少向大气排放有害物<sup>[4]</sup>。

由于覆膜砂具有优良的充模流动性能, 有利于制造复杂薄壁型芯, 成形效率高, 本文以磷酸盐为粘结剂制备干态覆膜砂, 通过射砂成形, 研究不同辅料<sup>[5]</sup>对固化时间, 试样抗拉强度等性能的影响。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 实验仪器及材料

EXTECH RH390精密温湿度仪、RXH-1覆膜砂制样机、SHY混砂机、杠杆式型砂强度测试仪、凸轮式锤击制样机、YM-1600-100L空压机、HLJT-3380-GX5A-51航林工业热风机、S1105搅拌机。

试验材料采用自合成磷酸盐无机粘结剂, 内蒙古大林产标准砂, 辅料等。

### 1.2 磷酸盐无机粘结剂覆膜砂制备及成形原理

覆膜砂制备: 先称取适量的标准砂备用, 再称取占标准砂质量2.5%的自合成磷酸盐粘结剂以及辅料(辅料的量亦按占砂的比例加入)。将标准砂倒入混砂机中, 边混边依次加入粘结剂及辅料混砂90 s。将混匀的型砂置于通热风的搅拌机中, 使用S1105碾轮式搅拌机, 既有刮板对型砂的翻动搅拌作用, 又有碾轮反复碾压作用, 使粘结剂及各种辅料充分均匀粘附在砂粒表面, 在(40±5)℃热风作用下, 粘结剂及辅料中的水分受热不断蒸发并随风被带出, 型砂逐渐干燥并呈散砂状, 完全干燥后进行筛分即得干态覆膜砂。此方法制备的覆膜砂在目前技术条件下(空气相对湿度在50%以下)即可制即用, 在低湿度环境(小于40%相对湿度)下也可长期保存。

磷酸盐粘结剂覆膜砂固化成形原理: 将制备好的干态覆膜砂装填进砂斗中, 通过射芯机进行射砂制样, 射入模具中的型砂在受热条件下, 型砂中的水合物释放结晶水, 使砂粒表面的粘结剂溶化, 溶化的粘结剂在相邻砂粒之间相互渗透、润湿

作者简介:

唐文卓(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事造型材料的研究工作。电话: 13720308250, E-mail: 1204718705@qq.com

通讯作者:

张友寿, 男, 教授。电话: 13554500817, E-mail: 562647684@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

06-0712-05

收稿日期:

2020-12-14 收到初稿,

2021-01-10 收到修订稿。

并得以相互连接,溶化的粘结剂在继续加热条件下发生脱水固化以及化学反应固化得到具有一定强度的砂型。实验中以成形标准“8”字试样来研究覆膜砂的性能,其射砂制样参数见表1。

## 2 试验内容与结果

### 2.1 辅料中水合物对覆膜砂性能的影响

为了使水合物发挥作用,所选水合物应该在覆膜砂制备时不失去其结晶水,而在使用覆膜砂进行成形时能充分释放其水分。试验选用十八水合硫酸铝,其脱水温度为86.5℃,在制备覆膜砂时,(40±5)℃的热风可防止其脱水,覆膜砂用于成形试样时,150℃的模具温度可使其释放足量的水以有效润湿粘结剂并形成强度。

#### 2.1.1 水合物粒度对覆膜砂性能的影响

通过研磨并分别使用50目、70目、100目网格筛筛分制得不同粒度的水合物,按占砂的比例水合物加入3%,射砂制样记录试样固化时间,待试样脱模冷却至室温后测其强度,为即时抗拉强度。

由表2可以看出,水合物粒度越细,试样强度越高,但试样的固化时间无明显变化。表明水合物粒度越细,其在粘结膜中的分布越紧密,受热分解出水分子使粘结剂的溶解越充分,所以强度越高;粒度比较粗的水合物,其比表面积小,在粘结体系中的分布也就更加分散,释放的水分子向周边粘结剂迁移距离长,由于型砂同时在受热,水分受热蒸发,故水分来不及向周边迁移就被蒸发,从而导致部分粘结剂润湿不足或无法润湿。但由于在相同模具加热温度条件下,水分子迁移速率相同,水分子还未完全溶解粘结剂即受热蒸发,因此不同粒度的水合物对覆膜砂的固化时间无明显影响。

表1 干态覆膜砂试验参数

Table 1 Test parameters of dry pre-coated sand

粘结剂加入量/%	模具温度/℃	射芯压力/MPa	射芯时间/s	原砂
2.5	150	0.4	3	50/100目大林标准砂

表2 水合物粒度对试样强度的影响

Table 2 Influence of hydrate particle size on tensile strength of sample

水合物粒度/目	抗拉强度/MPa	固化时间/min
≥50	0.93	2.5
≥70	1.12	2.5
≥100	1.26	2.5

#### 2.1.2 水合物加入量对覆膜砂性能的影响

使用粒度大于100目的水合物,改变水合物加入量,探讨其对砂样性能的影响,结果如图1所示。

由图1可以看出,随水合物加入量的增加,试样的固化时间延长。当水合物加入量为3.0%时,试样强度达到最大值1.25 MPa;当加入量超过3.0%时,试样强度反而下降。结果表明,水合物的加入量为3.0%时已能保证覆膜砂在受热时粘结剂得到充分润湿,超过这个加入量一方面增加体系中的含水量,需要更长的脱水固化时间;另一方面,水合物受热分解后的残留物在体系中含量过高,降低试样强度。

经测定,所用磷酸盐粘结剂含固量为67.24%,即覆膜砂制备时,2.5%粘结剂加入量会脱去0.82%的水。试验测得3.0%水合物经150℃加热,其脱水量为0.95%。可见,水合物脱水量补偿了粘结剂脱水量且略有盈余,基本达到平衡,可有效润湿粘结剂并形成强度,这也就解释了图1水合物加入量3%为最佳的缘故。

### 2.2 辅料中有机弱酸对覆膜砂性能的影响

合成磷酸盐粘结剂中含有大量的 $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ ,从金属-有机配体配合物的稳定性以及官能团角度出发,为提高粘结剂的粘结强度,选用柠檬酸、酒石酸和草酸三种有机弱酸,均配制成相应水溶液的方式加入,更好的润湿砂粒使粘结剂有效附着在其表面,其他如粘结剂为2.5%,水合物加入量3%,粒度大于100目,制得覆膜砂并制样,结果如图2所示。

由图2可以看出,覆膜砂辅料中添加有机酸可明显提高试样抗拉强度。其中,柠檬酸加入量为0.2%时,强度提升24.58%,继续增加柠檬酸,强度下降;使用酒石酸和草酸时,试样强度也有提高,强度的增加不及柠檬酸的效果,加入量超过0.1%时,强度下降。

为分析有机弱酸作用机理,对添加三种有机酸及不添加任何有机酸这四组试样的粘结体系做了傅里叶

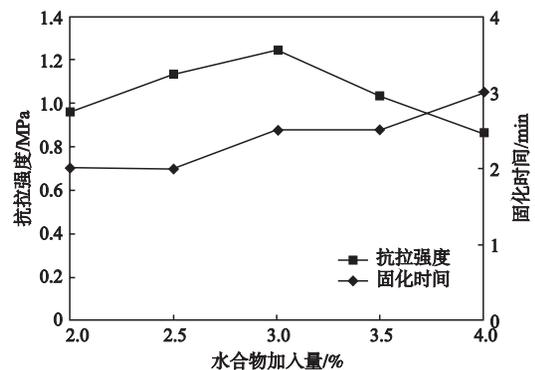


图1 水合物加入量对试样固化时间及抗拉强度的影响  
Fig. 1 Effect of hydrate addition amount on curing time and tensile strength of pre-coated sand sample

红外检测,结果如图3所示。结果表明,相比不添加有机酸的那组试样,添加柠檬酸的试样多出在 $1\ 721\ \text{cm}^{-1}$ 处的一个C=O的伸缩震动峰和 $1\ 407\ \text{cm}^{-1}$ 处的C-H弯曲振动(面内)峰;添加草酸的试样多出在 $1\ 709\ \text{cm}^{-1}$ 处的一个C=O的伸缩震动峰;添加酒石酸的试样多出在 $1\ 448\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 411\ \text{cm}^{-1}$ 处的两个C-H弯曲振动(面内)峰。对比三种有机酸结构式不难发现,仅草酸中不含C-H,因此在 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 附近无吸收峰。由于羧酸盐中的-COO-无 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收,对于添加柠檬酸及草酸的试样在 $1\ 721\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 709\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的C=O的伸缩震动峰,说明这两种有机酸的加入使得粘结体系分别生成醛类及酮类化合物,仅酒石酸的加入在体系中形成相应的羧酸盐。因此,添加不同有机酸的试样强度出现不同幅度的提升,可以认为是由于引进了有机化学键与无机材料进行了结合,但由于有机酸有一定的吸湿性,故过量时对强度不利。

另外,加入的有机酸均为与金属离子能形成配合物的物质,因此与粘结剂中的金属离子形成了配合物可能对强度的提升也有一定的贡献。由于本试验采用的粘结剂中含有 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等金属阳离子,结合表3可以看出,在相同配体数目条件下,柠檬

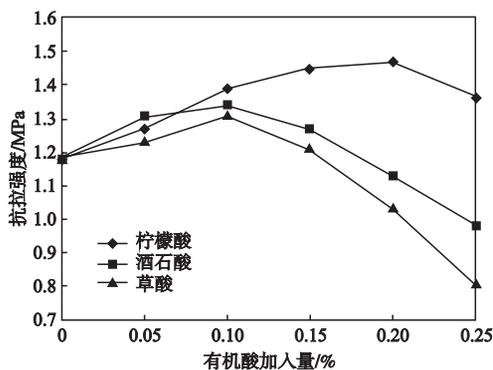


图2 有机酸对试样抗拉强度的影响

Fig. 2 Influence of organic acid addition amount on tensile strength of pre-coated sand sample

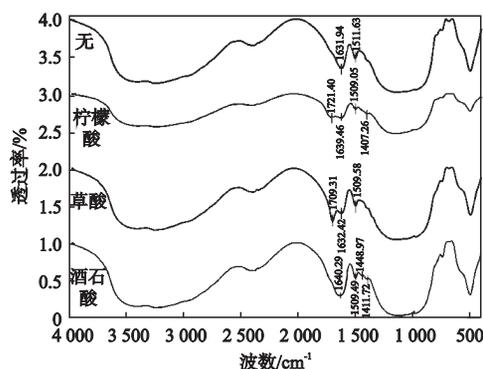


图3 有机弱酸粘结体系FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of organic weak acid bonding system

酸作为一种有机配体同这些金属阳离子形成配合物的稳定常数更高。综合上述所有分析,柠檬酸可更为有效地提高试样的强度。

### 2.3 辅料中偶联剂对覆膜砂性能的影响

选用的碱性偶联剂具有两个不同性质的端,一端连接有机材料,一端连接无机材料,而且具有促进化学固化提高试样抗吸湿性的作用。试验选用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂,混砂时同粘结剂及其他辅料依次加入后制得干燥覆膜砂。试验了偶联剂加入量分别占砂质量百分比为0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%,其他如粘结剂2.5%,水合物3%,柠檬酸0.2%,研究了偶联剂在50%RH恒温恒湿条件下试样的性能。

由图4可以看出,偶联剂对试样的抗拉强度有小幅提升,0.4%加入量试样强度提升7.0%,超过此加入量试样强度开始下降;偶联剂的使用可提高覆膜砂固化速度(脱模时间缩短),随偶联剂加入量的增加,试样脱模时间逐渐缩短;由图5还发现偶联剂的另一个作用,试样在50%RH恒温恒湿条件下比没有偶联剂具有更好的存放稳定性(抗吸湿性)。

$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂作为一种碱性辅料,显然会与酸性磷酸盐粘结剂发生反应,结合图6可以看出,粘结剂中加入偶联剂后在 $3\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个 $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动吸收峰,在 $1\ 511\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个N-H(酰胺II带)面内弯曲振动吸收峰,在 $700-900\ \text{cm}^{-1}$ 处多出两个Si-C的伸缩振动吸收峰。显然,酰胺基团是典型的疏水基团。偶联剂有利于提高粘结强度和存放稳定性,分析可能的原因是:偶联剂由于引进碳键和氮键有机基团,从而有利于提高粘结强度,由于具有疏水基团的缘故,故改善了抗吸湿性,但偶联剂过量使用一方面由于大量酰胺基团会严重影响覆膜砂在加热时分解出的水分子对粘结剂的润湿,

表3 金属-有机配体配合物的稳定常数  
Table 3 Stability constants of metal-organic ligand complexes

配体	金属离子	配体数目 $n$	$\lg K_n$
草酸	$\text{Al}^{3+}$	1, 2, 3	7.26, 13.0, 16.3
	$\text{Cu}^{2+}$	1, 2	6.23, 10.27
	$\text{Mg}^{2+}$	1, 2	3.43, 4.38
	$\text{Zn}^{2+}$	1, 2, 3	4.89, 7.60, 8.15
柠檬酸	$\text{Al}^{3+}(\text{L}^4)$	1	20.0
	$\text{Cu}^{2+}(\text{L}^4)$	1	11.2
酒石酸	$\text{Zn}^{2+}(\text{L}^4)$	1	11.4
	$\text{Cu}^{2+}$	1, 2, 3, 4	3.2, 5.11, 4.78, 6.51
	$\text{Mg}^{2+}$	2	1.36
	$\text{Zn}^{2+}$	1,2	2.68, 8.32

粘结剂得不到充分润湿，造成硬化速度过快，脆性增加，从而使强度降低，同时还会出现试样表面质量较差，掉砂严重的现象；同时也正是因为这些酰胺基团的作用使得试样能够在一定湿度内抵挡水汽侵蚀，提高试样存放稳定性。这里，偶联剂的添加量应不高于0.4%。

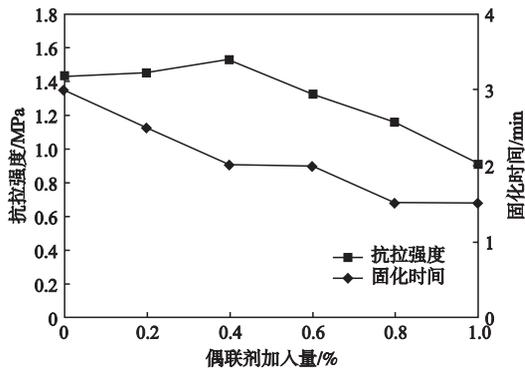


图4 偶联剂加入量对试样抗拉强度及固化时间的影响  
Fig. 4 Influence of coupling agent addition amount on tensile strength and curing time of precoated sand sample

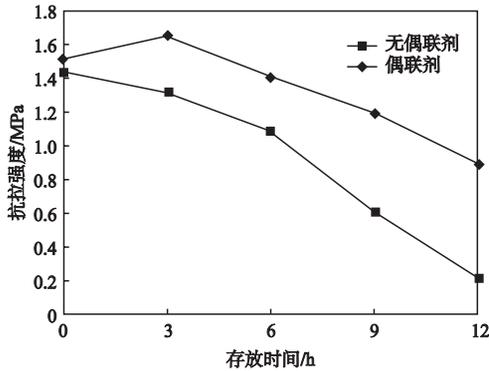


图5 偶联剂对试样存放稳定性的影响（50%相对湿度下）  
Fig. 5 Influence of coupling agent on storage stability of precoated sand sample

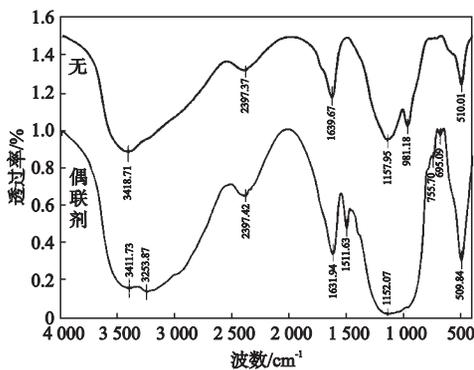


图6 偶联剂粘结体系FTIR谱图  
Fig. 6 FTIR spectrum of coupling agent bonding system

## 2.4 覆膜砂试样断面 SEM 分析

磷酸盐干态覆膜砂应用与制芯要获得高强度需要满足三个条件：

- (1) 水合物在粘结体系中的分布必须均匀；
- (2) 磷酸盐粘结剂内部的高内聚力；
- (3) 粘结剂—砂粒之间的高附着性。

由图7可以看出，覆膜砂试样断面断裂处面积大，断裂点多，几乎所有砂子上都能看到断裂面，说明水合物在粘结剂中分布均匀，释放的水使砂粒表面的粘结剂充分溶解，对砂子起到了连接作用。由图8可以看出，1#标记点为内聚断裂，说明粘结剂与砂粒间有高附着性；2#标记点处断裂面有锯齿状毛边，为附着断裂，说明粘结剂内部有高内聚力。试样断面为附着断裂和内聚断裂相结合的断裂方式，试样强度较高。同时，附着断裂的存在说明粘结剂的效果尚未发挥完全，仍有待进一步的提高。

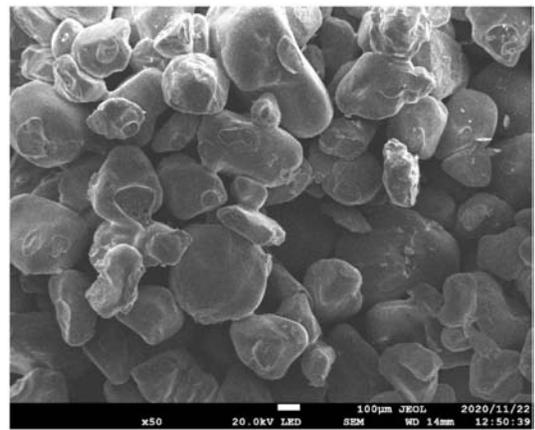


图7 磷酸盐覆膜砂试样断面 SEM 形貌  
Fig. 7 Fracture morphology of phosphate bonded precoated sand sample

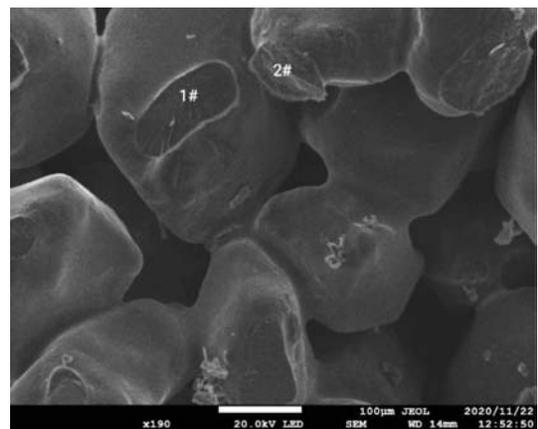


图8 粘结桥断裂形貌  
Fig. 8 Bonded bridge fracture morphology

### 3 结论

(1) 辅料中水合物选用粒度 $\geq 100$ 目的硫酸铝, 使用时同粘结剂一起混砂时加入, 使其在粘结剂中的分布均匀且紧密, 覆膜砂成形脱模时间短, 强度高。

(2) 辅料中使用有机酸, 其结果是柠檬酸比草酸

和酒石酸有更好的效果, 因柠檬酸与粘结剂中金属离子等形成配合物更加稳定, 制得砂芯强度高。

(3) 辅料中偶联剂的适量加入有助于提高砂芯的抗拉强度及存放稳定性, 缩短固化时间, 过量则导致砂芯表面变酥。

#### 参考文献:

- [1] 吴长松. 铸造企业环保问题的有效解决方案 [J]. 铸造设备与工艺, 2017 (6): 46-48.
- [2] 王前进, 刘楠楠. 采用覆膜砂铸造工艺的废气治理方案 [J]. 中国铸造装备与技术, 2018, 53 (3): 97-99.
- [3] 裴立威. 覆膜砂性能影响因素的探讨 [J]. 冶金与材料, 2020, 40 (1): 172-173.
- [4] 张友寿, 薛亦渝, 黄晋, 等. 环保型铸造用无机树脂粘结剂研究进展与展望 [J]. 材料导报, 2005 (7): 54-56.
- [5] 商宏飞, 张友寿, 夏露, 等. 弱酸改性磷酸盐粘结剂研究 [J]. 铸造, 2010, 59 (3): 318-319.

---

## Influence of Auxiliary Materials on Performance of Phosphate Bonded Dry Precoated Sand

TANG Wen-zhuo, ZHANG You-shou, XIA Lu

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China)

#### Abstract:

This paper presents the results of a study on the effects of hydrates, weak organic acids, coupling agents and other auxiliary materials on the curing time, tensile strength and storage stability of the phosphate bonded precoated sand samples. In this study, the relevant change curves were obtained. The results show that the precoated sand prepared by adding 2.5% phosphate as binder, 3% aluminum sulfate hydrate, 0.2% citric acid and 0.4% coupling agent can be cured in 2 minutes and its tensile strength can reach more than 1.6 MPa by shot sand molding. The phosphate bonded precoated sand samples have good storage stability. The SEM microscopic observation and FTIR analysis were also carried out to preliminarily explore the action mechanism of the auxiliary materials.

#### Key words:

phosphate; precoated sand; auxiliary materials; tensile strength; curing time