

# 改性磷酸盐粘结剂热硬砂性能研究

谭青焕<sup>1, 2</sup>, 张友寿<sup>1, 2</sup>, 夏露<sup>1, 2</sup>, 骆志鹏<sup>1, 2</sup>

(1. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北武汉 430068; 2. 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北武汉 430068)

**摘要:** 通过添加碱性有机物对现有的磷酸盐粘结剂进行改性, 制备型砂, 采用射芯机制样, 模具加热使试样固化成形。研究了改性物质及中和度对粘结剂的粘度、型砂的流动性、型砂试样的强度、抗吸湿性、型砂的溃散性的影响。结果表明, 碱性有机物改性磷酸盐粘结剂, 一方面能提高型砂试样的强度和抗吸湿性, 试样在相对湿度为45%~60%时的即时抗拉强度最高达1.88 MPa; 另一方面粘结剂的粘度明显地降低了, 在一定程度上改善了型砂流动性。而粘结剂中和度的改变, 对磷酸盐粘结剂热硬砂的固化时间和抗吸湿性也有较明显的影响。

**关键词:** 碱性有机物; 中和度; 粘度; 型砂流动性; 强度; 抗吸湿性

磷酸盐粘结剂作为一种无机铸造用粘结剂, 与有机树脂粘结剂相比, 具有优良环保特性, 发气量低、耐火度高等特点, 而且溃散性好, 是很有应用价值的一类新型无机铸造粘结剂, 并且研究已经取得了一定的效果<sup>[1-4]</sup>, 综合磷酸盐粘结剂改性研究, 目前还主要存在型砂流动性和抗湿性差, 强度偏低等问题<sup>[5-8]</sup>。已有研究大多采用氧化物进行改性, 对砂样强度的提高有利, 但会造成粘结剂的粘度上升, 不利于型砂的流动性的改善; 采用无机酸和有机酸酸性物质改性, 尽管会对型砂的流动性和砂样的强度均有所提升, 但加入酸性物质改性后粘结剂的抗吸湿性变差和砂样固化时间较长。本文提出了采用碱性有机物对现有磷酸盐粘结剂进行改性研究, 同时还通过改变中和度, 探讨其对粘结剂的粘度、型砂的流动性、试样的脱模时间、试样的抗吸湿性和溃散性性能等的影响, 碱性有机物和中和度二者的改变除了调节粘结剂的酸性, 碱性有机物作用的新颖性还在于它对磷酸盐粘结剂具有中和作用, 部分的有机物还能与金属离子形成络合物, 提高粘结剂的综合性能。砂型试样的制备是采用射芯机射砂, 模具加热固化成形工艺。

## 作者简介:

谭青焕(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事铸造造型材料研究工作。E-mail: 1550916930@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: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

10-1276-05

## 收稿日期:

2022-02-28 收到初稿,

2022-05-04 收到修订稿。

## 1 试验仪器与材料

### 1.1 试验仪器

试验采用的仪器和设备有烧杯、玻璃杯、量筒、DZTW型调温电加热套加热三口反应釜、EX-TECHRH390精密温湿度仪、射芯机、SHY混砂机、XQY-II智能型砂强度机、数字式粘度计(1号转子, 转速12 r/min)、SAC锤击式制样机。

### 1.2 试验材料与方法

试验材料选用85%的工业磷酸、氢氧化铝粉末、硼酸、草酸、硅酸、氧化镁、碱性有机物(代号I)、金属氧化物及蒸馏水; 烘焙砂(NBS50/100)。

磷酸盐粘结剂的粘度测定: 利用数字式粘度计(1号转子, 转速12 r/min)测试合成出的相应粘结剂的粘度。

型砂流动性采用侧孔质量法进行型砂流动性测试, 测试方法为: 在圆柱形标准试样筒的侧面开有一个小孔, 直径为12 mm, 先用塞柱塞紧。称量185 g试样, 倒入试样筒中, 再将它放在锤击式制样机上, 拔出塞柱舂击10次, 用顶样柱将试样顶

出。把留在小孔中的砂子刮下来，连同被挤出的砂子一起进行称量。以它占试样的质量分数作为型（芯）砂的流动性指标，其计算公式<sup>[10]</sup>是：

$$\eta = \frac{m_A}{m_B} \quad (1)$$

式中： $\eta$ 为型（芯）砂的流动性（%）； $m_A$ 为通过漏孔的砂质量（g）； $m$ 为原试样质量（g）。

## 2 试验过程

### 2.1 碱性有机物改性磷酸盐粘结剂的制取

碱性有机物改性粘结剂合成流程见图1。加热时，温度设为110℃；水分4次加入，每次加水量为总量的

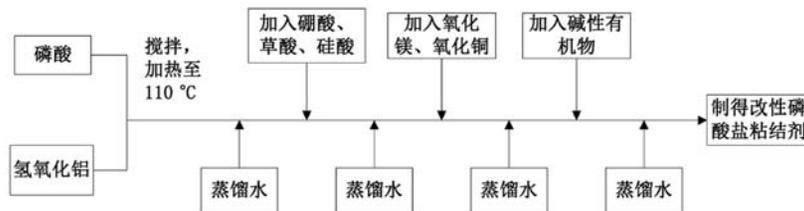


图1 磷酸盐粘结剂的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of phosphate binder

### 2.2 砂样制备

称取适量50/100目焙烧砂加入混砂机中，再将占砂质量2.5%的磷酸盐粘结剂、占砂质量0.3%的辅料K和占砂质量0.3%的辅料O分别先后加入砂中混砂180 s。然后将型砂填入射砂筒中，射芯机吹气4 s射砂制样，加热（模温150℃）2 min，试样硬化，脱模后即制得试样。每次制取5个标准试样，抗拉强度去除最高和最低值后求取平均值。

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 碱性有机物对磷酸盐粘结剂及型砂性能的影响

合成出含I分别为0、1、3、6、9、12 g的6种粘结剂，代号分别为34（基液）、34I1、34I3、34I6、34I9、34I12。

#### 3.1.1 粘结剂的粘度和型砂的流动性

测试6种粘结剂的粘度及其对应型砂的流动性，见图2，由图2分析可知，经I改性的粘结剂其粘度由原来的34基液粘结剂的粘度194.3 MPa·s下降到171 MPa·s左右，下降幅度达12%；型砂的流动性也随着粘结剂的粘度下降，有一定程度的提高，说明粘结剂的粘度下降，有利于型砂的流动性提升。

#### 3.1.2 型砂强度

6种粘结剂分别用于配砂，然后射砂制样，加热固化脱模后冷却至室温立即测其强度，即得即时抗拉强

度。由于合成磷酸盐粘结剂的物质较多，在本研究中一些物质的量是固定不变的，例如本研究是在硼酸、草酸、硅酸、氧化镁、氧化铜（分别用B、O、S、M、C表示）改性粘结剂（称为基液）的基础上应用碱性有机物进行改性研究。粘结剂的代号采用字母和数字分别表示改性物质和它们的含量。例如，34B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>M<sub>4</sub>C就是基液代号，34表示中和度，即Al(OH)<sub>3</sub>与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的摩尔比为0.34，B<sub>6</sub>表示B物质及加入量，O<sub>4</sub>表示O物质及其加入量，依此类推。为简化起见，基液直接用34表示，I表示碱性有机物，34I3就是用碱性有机物在基液的基础上合成的改性粘结剂。

度，见图3。从图3中可见，添加I改性的粘结剂试样的抗拉强度均有所提高，在一定范围内，随着I加入量的增加，试样的抗拉强度先增大后减小，碱性有机物I的理想加入量为6 g左右。

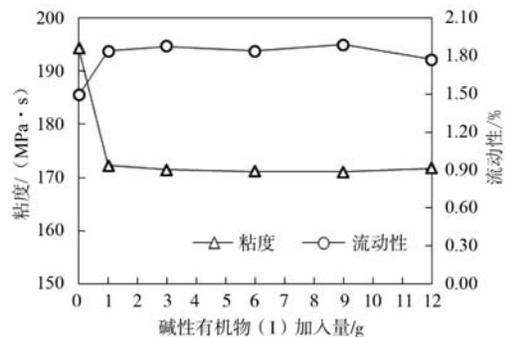


图2 I加入量对粘结剂的粘度和型砂流动性的影响

Fig. 2 Effect of I amount on viscosity of binder and fluidity of molding sand

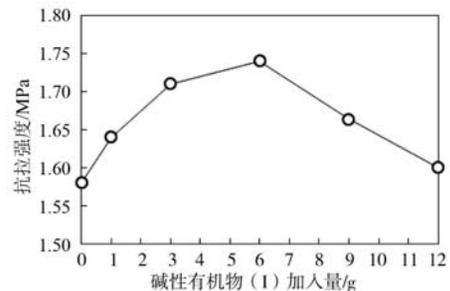


图3 I加入量对试样的即时抗拉强度的影响

Fig. 3 Effect of I addition on the instant tensile strength of the sample

### 3.1.3 砂样的抗吸湿性

将6种粘结剂制备的试样在相对湿度为45%~60%的恒湿库中,放置6 h、12 h、24 h后,测试其抗拉强度,结果见图4。

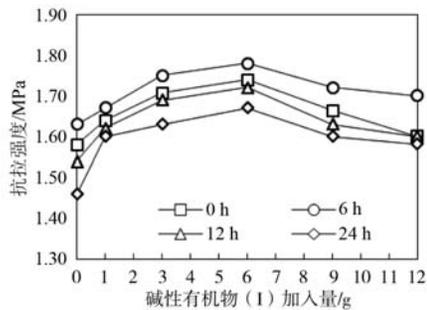


图4 I加入量对试样的抗拉强度的影响(相对湿度为45%~60%)  
Fig. 4 Effect of I addition on tensile strength of sample (relative humidity is 45%~60%)

由图4可知,添加碱性有机物I对于强度和抗吸湿性均有明显的提升,而在湿度为45%~60%的恒湿库中时,存放6 h后强度却高于即时强度,这可能是由于试样加热固化后,粘结桥上由于应力存在微裂纹缺陷,而在存放的这段时间里,粘结桥与空气中的水分发生作用使应力松弛,裂纹弥合甚至消失,使得强度有所上升。而在存放12 h后强度有所下降,是由于随着存放时间的加长,水分逐渐将粘结桥侵蚀而使得试样强度下降。由于I在酸性条件下对于铜离子的络合能力优异,而铜离子的络合对于强度的提升又有明显的加强,故在加入适量的I时,对强度有明显的提升;但是,由于I其本身表现出碱性,而本粘结剂又属于酸性,所以加入I会使本磷酸盐粘结剂的酸性降低,砂型抗吸湿性降低。所以适量的I,对于强度和抗吸湿性都有所提升,加入太多反而会使其强度和抗吸湿性下降。

### 3.1.4 砂样的溃散性

将试样分别加热至200℃、300℃、400℃、500℃、600℃并保温30 min后取出,使其自然冷却至室温,测其抗拉强度如表1所示。由表1可知,试样在200℃,

表1 碱性有机物(I)加入量对试样的溃散性的影响  
Table 1 Effect of amount of I on tensile strength and collapsibility of samples

温度/℃	I 加入量/g					
	0	1	3	6	9	12
	残余抗拉强度/MPa					
200	0.052	0.046	0.05	0.048	0.046	0.06
300	0.027	0.026	0.026	0.025	0.026	0.027
400	0.009	0.007	0.004	0.005	0.008	0.01
500	0	0	0	0	0	0
600	0	0	0	0	0	0

300℃,400℃加热后的残留强度随着I的加入量增加基本没有变化,当温度超过400℃后,试样的残余抗拉强度为0。结果表明I对型砂溃散性没有影响,保持了良好的溃散性。

### 3.1.5 微观分析

图5为基液砂样断口形貌,图6为34I6砂样断口形貌(即改性物I的加入量为6g)。在放大50倍下两粘结剂砂样断口形貌中的粘结桥数量几乎一样,然后将断口形貌中粘结桥集中、且数量较多的区域放大至500倍下发现,图5基液砂样断口形貌中其粘结桥处有裂纹存在,表面处有粘结桥剥落痕迹,其断裂方式属于附着断裂、且断口呈脆性断裂。因粘结膜与砂粒间的粘结力低于粘结桥的内聚力,从而致使砂样的整体性能下降;而图6的34I6砂样断口形貌中发现粘结桥完整,但是其砂粒表面上存在撕裂痕迹,其断口形貌是以砂粒间粘结桥的内聚断裂为主的复合断裂。因此,添加I改性的粘结剂砂样,其断口断裂方式属于内聚断裂,粘结膜与砂粒间的粘结力大于粘结桥的内聚力,因而添加I改性的砂样的强度较基液很高。

综合以上实验结果,I改性粘结剂制备的砂试样,其强度、抗吸湿性、型砂流动性和溃散性等综合性能较好,且以6g碱性有机物加入量的效果为最优。

## 3.2 中和度对磷酸盐无机粘结剂热硬砂的性能影响

通过上述实验可知,34I6磷酸盐粘结剂各方面性能较优。同时考虑到粘结剂热硬砂砂样的固化时间较长,以及型砂流动性和砂样抗吸湿性问题和粘结剂中

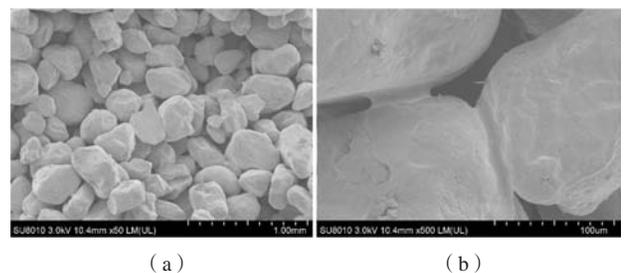


图5 基液砂样断口形貌

Fig. 5 Fracture morphology of base liquid sand sample

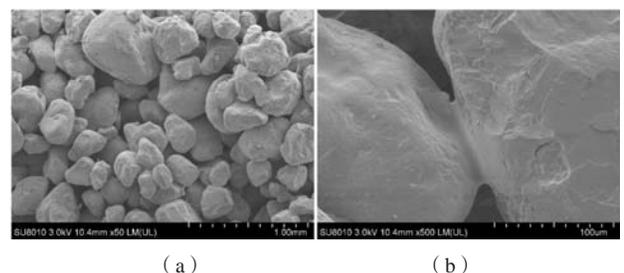


图6 34I6砂样断口形貌

Fig. 6 Fracture morphology of 34I6 sand sample

和度对热硬砂砂样的固化时间、型砂流动性和砂样抗吸湿性有一定的影响，故本文在34I6基础上，探讨了中和度对热硬砂的型砂流动性、砂样抗吸湿性和砂样固化时间的影响，并研究了中和度对粘结剂性能的影响。分别合成出中和度为30、32、34、36、38的5种粘结剂，即30I6、32I6、34I6、36I6、38I6。

### 3.2.1 中和度对磷酸盐粘结剂的粘度和型砂流动性的影响

测得的5种磷酸盐粘结剂的粘度和型砂流动性见图7。从图7分析可知，随着粘结剂中和度的提高，其粘结剂的粘度增加，型砂流动性逐步下降。因此，中和度是影响粘结剂的粘度和型砂流动性的一个重要因素。

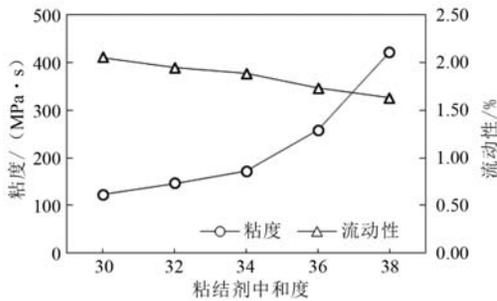


图7 中和度对粘结剂的粘度和型砂流动性的影响  
Fig. 7 Effect of neutralization degree on viscosity of binder and fluidity of molding sand

### 3.2.2 中和度对磷酸盐粘结剂热硬砂固化时间和抗拉强度的影响

从表2可以看出，随着磷酸盐粘结剂中和度的提高，磷酸盐粘结剂热硬砂的固化时间有不同程度的缩短。从磷酸盐粘结剂32中和度开始，每提升一次中和度，其相应的固化时间约缩短30 s；但是，随着固化时间的加长，试样的即时抗拉强度也随着固化时间的加长呈现出先增大后减小的趋势，这是由于固化时间过

表2 中和度对磷酸盐粘结剂热硬砂固化时间和试样的即时抗拉强度的影响

Table 2 Effect of neutralization degree on curing time and instant tensile strength of phosphate binder hot setting sand

粘结剂种类	脱模时间/s						
	60	90	120	150	180	210	240
	即时抗拉强度/MPa						
30I6	—	—	—	—	—	—	1.84
32I6	—	—	—	1.62	1.78	1.64	1.5
34I6	—	—	1.8	1.86	1.74	1.63	1.51
36I6	—	1.74	1.76	1.63	1.53	1.42	1.33
38I6	1.42	1.67	1.63	1.6	1.5	1.41	1.28

注：模具固化温度是150℃，表中—表示未完全固化。

长会导致试样表面发酥，导致试样的强度下降；另一方面造成即时抗拉强度下降的原因，是由于随着中和度的提高，粘结剂的粘度增大，导致型砂的流动性变差，造成射砂时试样的填充紧实度不足，从而导致了试样的强度有所下降。

因此，粘结剂的中和度对热硬砂的固化时间和试样的强度有着不可忽视的影响。

### 3.2.3 中和度对磷酸盐粘结剂热硬砂抗吸湿性的影响

根据试样的脱模时间和即时抗拉强度选取合适的3种不同中和度的粘结剂，分别为34I6、36I6、38I6。将选取的3种粘结剂所制试样分别存放在相对湿度为45%~60%的恒湿库中6 h、12 h、24 h，并测定其6 h、12 h、24 h的抗拉强度，从而根据其强度变化来判断其不同中和度粘结剂的抗吸湿性能的情况。

由图8可以看出，随着粘结剂的中和度提高，试样的抗吸湿性也随之提高，特别是当中和度提升到38时，试样存放在相对湿度为45%~60%的恒湿库12~24 h后，试样的抗拉强度能够与试样的原始强度趋近，表明高中和度粘结剂对于砂样抗吸湿性有利。

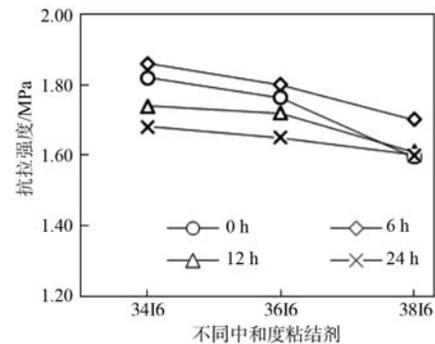


图8 中和度对试样抗吸湿性的影响（相对湿度为45%~60%）  
Fig. 8 Effect of neutralization degree on moisture absorption resistance of sample (relative humidity of 45%~60%)

而试样存放在相对湿度为45%~60%的恒湿库6 h后，试样的抗拉强度均高于即时抗拉强度，强度增加是因为试样在加热固化后，粘结桥上存在着一定的应力，当存放6 h后，粘结桥与空气中的水分发生作用使应力缺陷得到补偿甚至消失，致使强度有所上升。但是，随着存放时间的加长，粘结桥与水分的作用时间加长，水分逐渐侵蚀粘结桥而使得试样的强度下降。

### 3.2.4 中和度对磷酸盐粘结剂热硬砂的溃散性的影响

将试验型砂试样放置到温度为200℃、300℃、400℃、500℃、600℃的马弗炉中，保温30 min后取出试样自然冷却至室温，然后测其残余抗拉强度，结果见表3。由表3分析可知，随着粘结剂中和度的提高，200℃保温30 min后，试样残余抗拉强度随着粘

表3 中和度对磷酸盐粘结剂热硬砂试样的抗拉强度和溃散性的影响

Table 3 Effect of neutralization degree on tensile strength and collapsibility of phosphate binder hot setting sand samples

温度/℃	粘结剂种类		
	34I6	36I6	38I6
	残余抗拉强度/MPa		
200	0.05	0.055	0.079
300	0.026	0.019	0.012
400	0.004	0.008	0.007
500	0	0	0
600	0	0	0

剂中和度的提高而增加, 这表明了在200 ℃时, 其溃散性较差, 但是, 当温度在400 ℃及以上时, 其残余抗拉

强度几乎为0, 由此可知, 通过提高粘结剂的中和度, 砂型的溃散性还是很好的。

## 4 结论

(1) 采用碱性有机物对磷酸盐粘结剂进行改性具有良好效果, 这种改性不仅有效的降低了粘结剂的粘度, 而且明显的提高了试样的抗拉强度, 改善了型砂的流动性和固化试样的抗吸湿性, 碱性有机物的最佳加入量为6 g, 即粘结剂34I6的总体性能较好。

(2) 在34I6的基础上进一步提高中和度, 有利于加快试样的固化和改善抗吸湿性能, 但是, 中和度的提高对于型砂的流动性改善不利。以加入量为6 g的碱性有机物的34中和度的磷酸盐粘结剂34I6, 综合性能最优。

### 参考文献:

- [1] 张友寿. 磷酸盐无机铸造粘结剂研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [2] 刘栋, 张友寿, 夏露, 等. 微波加热硬化磷酸盐无机铸造粘结剂砂改性研究 [J]. 铸造技术, 2019, 40 (1): 30-33.
- [3] 李雪洁. 微波硬化水玻璃砂复合硬化工艺及抗吸湿性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [4] 汪华方, 樊自田, 刘富初, 等. 微波硬化表面包覆低共熔体锂盐水玻璃砂抗吸湿性初步研究 [J]. 铸造, 2012, 61 (4): 382-385.
- [5] 喻双喜, 张友寿, 夏露, 等. 磷酸盐无机铸造粘结剂改性及其热固化砂研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (10): 1067-1071.
- [6] 邢金龙, 陈学更, 何龙, 等. 新型改性磷酸盐无机粘结剂热硬砂性能研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 773-775, 779.
- [7] 刘伟华, 宋来, 李英民, 等. 改性锌基热硬磷酸盐铸造粘结剂的制备 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 769-772.
- [8] LIU H, SONG L. The development of a new compound curing agent for a modified self-cured phosphate foundry binder [J]. International Journal of Metalcasting, 2021, 16 (1): 204-211.
- [9] 刘栋, 张友寿, 夏露, 等. 微波加热硬化磷酸盐无机铸造粘结剂砂性能研究 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (1): 31-34.
- [10] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册第4卷: 造型材料 [M]. 第4版. 北京: 机械工业出版社, 2020: 465.

## Study on the Properties of Modified Phosphate Binder Hot-Hardening Sand

TAN Qing-huan<sup>1,2</sup>, ZHANG You-shou<sup>1,2</sup>, XIA Lu<sup>1,2</sup>, LUO Zhi-peng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, Wuhan 430068, Hubei, China)

### Abstract:

The existing phosphate binder was modified by adding alkaline organic matter to prepare molding sand. The core shooting machine sample was used and the mold was heated to solidify the sample. The effects of modified substances and neutralization degree on the viscosity of binder, the fluidity of molding sand, the strength of molding sand sample, moisture absorption resistance and collapsibility of molding sand were studied. The results show that the phosphate binder modified by alkaline organic matter can improve the strength and moisture absorption resistance of molding sand samples on the one hand. The instant tensile strength of the samples is up to 1.88 MPa when the relative humidity is 45%-60%; On the other hand, the viscosity of binder is obviously reduced, which improves the fluidity of molding sand to a certain extent. The change of neutralization degree of binder also has an obvious effect on the curing time and moisture absorption resistance of phosphate binder hot setting sand.

### Key words:

alkaline organic matter; neutralization degree; viscosity; fluidity of molding sand; strength; humidity resistance