

# 一种铸造磷酸盐粘结剂的复合改性试验研究

高 瑞, 任彦臻, 夏 露, 张友寿

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

**摘要:** 研究用季戊四醇、葡萄糖酸钠及焦磷酸钠对磷酸盐粘结剂进行复合改性, 以提高砂型干强度和抗吸湿性。通过正交试验确定改性优化方案; 借助FTIR和SEM分析, 对改性机理进行初步探讨。结果表明: 复合改性后的粘结剂有效提高了砂样干强度, 其干强度提高达35%, 明显改善砂样的抗吸湿性, 存放72 h抗拉强度下降幅度由21%降到6%。机理分析认为, 改性磷酸盐粘结剂的分子结构中含有 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 官能团, 提高了粘结膜的韧性, 同时降低了结构水的 $-\text{OH}$ 、结晶水的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 等基团活性, 稳定了粘结产物结构, 从而提高了砂样的粘结强度及抗吸湿性。

**关键词:** 磷酸盐粘结剂; 改性; 正交试验; 粘结强度; 抗吸湿性

随着环境污染问题的日益严重, 使用有机树脂砂的传统铸造企业面临空前的生存压力, 急需一种绿色环保的新型粘结剂<sup>[1-3]</sup>。磷酸盐粘结剂具有溃散性好、无色、无味、原料来源丰富、低发气量等优点<sup>[4]</sup>, 是一种较为理想的粘结剂, 但由于磷酸盐粘结剂所制砂样在空气中吸潮, 存放稳定性较差, 所以一直没有能够得到生产应用。

近年来, 我国科研人员在磷酸盐砂改性方面进行了一些研究, 取得了一定的效果。如利用氧化镁和氧化铁制备复合粉状固化剂, 研究了磷酸盐自硬砂的相关性能<sup>[5]</sup>; 以电熔镁砂粉为固化剂, 采用聚乳酸<sup>[6]</sup>或柠檬酸<sup>[7]</sup>等对磷酸盐粘结剂进行改性提高自硬砂的稳定性、抗吸湿性及可使用时间等。目前, 磷酸盐自硬砂存在的主要问题是: 抗吸湿性仍然达不到生产需求, 自硬砂干强度不高, 抗拉强度一般在0.6 MPa以下, 粘结剂加入量较大(占砂量4%~5%左右)。

本研究采用液体催化剂, 在课题组前期研究的磷酸盐粘结剂<sup>[8]</sup>基础上, 通过加入季戊四醇、葡萄糖酸钠、焦磷酸钠等进行复合改性, 在粘结剂加入量为2.5% (占砂量) 的条件下, 提高了砂型干强度和抗吸湿性, 并借助傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 及扫描电子显微镜 (SEM) 对改性机理进行了初步分析。

## 1 试验用材料、仪器及方法

### 1.1 试验材料及仪器

试验材料: 磷酸, 氢氧化铝, 硼酸, 硅酸, 氧化镁, 氧化铜, 季戊四醇 (以下用A表示), 葡萄糖酸钠 (以下用B表示), 焦磷酸钠 (以下用C表示), 粒度为40/70目的内蒙大林硅砂, 液体催化剂 (型砂固化用)。

试验仪器及设备: SYX-B砂型硬度计、标准“8”字形试样模, SHY混砂机, 杠杆式砂型强度测试仪, JE1002电子天平, YM-1600-100L空压机 (带除湿装置), 580B型傅里叶红外光谱仪 (美国Perkin Elmer公司), SU8010扫描电镜 (日本Hitachi公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 粘结剂合成、砂样制备及正交试验优化

作者简介:

高 瑞 (1994-), 女, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究。E-mail: 1160376649@qq.com

通讯作者:

夏 露, 女, 教授, 电话: 18971680969, E-mail: 308006959@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021) 04-0460-05

收稿日期:

2020-02-10 收到初稿,  
2020-03-02 收到修订稿。

粘结剂合成是在文献[8]开发的粘结剂（以下称为改性前粘结剂，代号为L0，合成原材料有磷酸、氢氧化铝、硼酸、硅酸、氧化镁、氧化铜等）基础上，将其加热到110~120℃，依据需要依次加入改性剂A、B、C，至反应物溶液透明得到相应的改性粘结剂。合成相应的粘结剂时，改性前粘结剂固定为300g，改变A、B及C的量，见表1。

试样制备：称取标准砂，加入占砂质量1.1%液体催化剂，采用SHY混砂机混合搅拌均匀，再加入占砂质量2.5%的粘结剂，混合搅拌均匀后，制备“8”字形试样，在密闭条件下通入压力为0.4~0.6 MPa的干燥压缩空气进行脱水辅助固化，吹气时间1.5 min，试样达到脱模强度，脱模取样，然后将试样继续放置24 h充分硬化。

正交试验：以砂样24 h硬化后的抗拉强度（即干强度，记为 $\sigma_0$ ）为性能指标，考察粘结剂的粘结能力，利用极差分析法得到改性粘结剂的优方案。表2为正交试验表头设计。

采用优方案合成改性粘结剂，与改性前粘结剂L0同时制备抗拉试样，考察二者的抗吸湿性。将24 h硬化后的试样在自然条件下分别存放24 h、48 h、72 h，存放期间空气相对湿度为40%~70% RH，环境温度为19~21℃，测试不同时间砂样的抗拉强度，分别记为 $\sigma_{24}$ 、 $\sigma_{48}$ 、 $\sigma_{72}$ ，每组测试5个试样，去掉最大值和最小值，取余下3个值的平均值作为测试结果。

砂样的抗吸湿性用抗拉强度的降低幅度 $\eta$ （%）来衡量，计算公式为：

$$\eta = \frac{(\sigma_0, \sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72})_{\max} - (\sigma_0, \sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72})_{\min}}{(\sigma_0, \sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72})_{\max}}$$

### 1.2.2 显微表征

取粘结剂样品在80℃的真空干燥箱中脱水处理至完全干燥，然后用研钵将其研成粉末，KBr压片法制样，采用580B型FTIR光谱仪测试粘结剂分子吸收光谱，测试范围4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数为32。

截取拉断后的型砂试样断口，制成薄片试样，喷金处理后采用SU8010扫描电子显微镜观察试样的断口形貌。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 正交试验结果及分析

表3为正交试验表及试验结果。采用极差分析法对试验结果进行数据处理。极差分析处理结果见表4。每个因子的同一水平的试验结果作为一组，计算同一组试验结果的平均值，即为水平均值 $k$ 。其中， $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 表示各因素的1、2、3三水平24 h硬化后的抗拉强度

（干强度）平均值。极差 $R$ 为同一因子 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 的最大值和最小值之差。图1为极差分析结果中各因素对强度影响趋势。

分析表4中 $R$ 值和 $k$ 值，各因素对干强度影响大小依次为改性剂C > 改性剂A > 改性剂B，较优配比为 $C_2A_1B_2$ ，由图1可知，优方案为：A、B、C分别为1 g、2 g、1 g，这组配比是正交试验表中第2组试验。从表3可以看出，该配方在9组试验中干强度最高，与极差结果分析一致。

优方案粘结剂代号为LY，其配方为：每300 g改性前粘结剂L0中加入季戊四醇1 g，葡萄糖酸钠2 g，焦磷酸钠1 g。后续试验中改性后粘结剂即为此粘结剂。

表1 试验因素及水平  
Table 1 Test factors and levels

水平	A/g	B/g	C/g
1	1	4	3
2	2	2	1
3	3	6	2

表2  $L_9(3^4)$  正交试验表头设计  
Table 2 Table head design of orthogonal experiment

因素	A	空列	B	C
列号	1	2	3	4

表3 正交试验表及磷酸盐砂试样的硬化强度 $\sigma_0$   
Table 3  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment table and dry strength  $\sigma_0$  of phosphate no-bake sand

试验号	改性剂A/g	空列	改性剂B/g	改性剂C/g	干强度 $\sigma_0$ /MPa
1	1	1	4	3	0.616
2	1	2	2	1	0.8
3	1	3	6	2	0.563
4	2	1	2	2	0.55
5	2	2	6	3	0.6
6	2	3	4	1	0.583
7	3	1	6	1	0.666
8	3	2	4	2	0.566
9	3	3	2	3	0.616

表4 水平均值 $k$ 及极差值 $R$   
Table 4 horizontal average values  $k$  and range  $R$

项目	因素				
	改性剂A	空列	改性剂B	改性剂C	
水平均值 $k$	$k_1$	0.660	0.611	0.588	0.611
	$k_2$	0.578	0.655	0.655	0.683
	$k_3$	0.616	0.587	0.610	0.560
极差	$R$	0.082	0.068	0.067	0.123

## 2.2 改性前后试样性能对比试验结果及分析

采用改性前粘结剂L0及正交试验得到的改性后优化方案的粘结剂LY同时制备砂样, 分别测试 $\sigma_0$ 、 $\sigma_{24}$ 、 $\sigma_{48}$ 、 $\sigma_{72}$ 。图2为对比试验的结果。

由图2可以看出, 改性前粘结剂L0所制砂样的干强度 $\sigma_0$ 为0.63 MPa, 硬化后存放72 h内抗拉强度降低幅度 $\eta$ 约21%; 改性后粘结剂LY所制试样的干强度 $\sigma_0$ 为0.85 MPa, 两者相比, 后者24 h硬化后的抗拉强度提高达35%, 其存放72 h内抗拉强度降低幅度 $\eta$ 约6%。可见改性粘结剂LY不仅明显提高了试样的干强度, 也改善了砂样的抗吸湿性。

## 3 粘结剂改性机理探讨

图3是改性前粘结剂L0和改性后粘结剂LY的傅里叶红外光谱图。

由图3可见, 粘结剂在 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 $-\text{CH}_3$ 官能团, 在 $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$ 与 $2\ 855\ \text{cm}^{-1}$ 附近分别出现了 $-\text{CH}_2$ 的反向对称收缩峰及对称收缩峰, 改性后磷酸盐粘结剂中的部分基团性质减弱, 如在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近为磷酸盐结构水的 $-\text{OH}$ ,  $2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{H}_2\text{PO}_4$ 基团、 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{HPO}_4^{2-}$ 基团, 以及 $1\ 667\ \text{cm}^{-1}$ 附近的结晶水的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 基团。推测可能是由于: ①季戊四醇和焦磷酸钠为络合剂, 季戊四醇中的 $-\text{OH}$ 与磷酸盐粘结剂中的金属离子形成了络合物, 或羟甲基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )与粘结剂中 $\text{H}^+$ 发生反应形成了 $-\text{CH}_3$ 官能团; 焦磷酸钠与粘结剂中的碱土金属离子生成络合物, 使 $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{P}-\text{O}$ 键减弱; ②葡萄糖酸钠作为螯合剂, 与粘结剂中的金属离子发生配位反应, 形成了 $-\text{CH}_2$ 官能团; ③三种改性剂的络合或螯合作用一方面提高了粘结剂分子结构的稳定性和粘结能力, 同时作为分散剂和乳化剂, 能降低粘结剂的表面张力, 提高了粘结剂的表面活性, 从而提高了粘结剂对砂粒表面的润湿性, 粘结剂这种粘结能力的提高和润湿性的改善均对提高砂型的硬化强度具有积极作用。焦磷酸钠易溶于水, 在磷酸盐粘结剂中主要作为水分保持剂, 在固化的粘结产物中使水保持稳定, 降低了结构水的 $-\text{OH}$ 、结晶水的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 等基团活性, 防止了氢离子和氢氧根离子的结合形成水迁移, 使得它们在固化产物中游离性降低, 从而避免了水分子在固化产物中或者向外界迁移使粘结产物的结构发生破坏, 造成内部裂纹而降低粘结强度, 同时由于内部结构水始终处于一种稳定且饱和的状态, 因此不会随着外界空气中湿度的变化发生水的侵入, 提高了砂型在湿度不断波动变化的存放环境下的稳定性, 即抗吸湿性的提高。

图4为改性前L0及改性后LY粘结剂制备的抗拉试样测试干强度后的断口扫描电镜形貌。

图4a和4b为改性前粘结剂L0所制自硬砂抗拉试样断口形貌, 图4c和4d为改性后粘结剂LY所制自硬砂抗拉试样断口形貌。由图4a和4c对比可见, 两者砂粒间粘结桥断裂既有粘结剂内聚断裂, 又有粘结剂与砂粒之间的附着断裂, 主要断裂方式为粘结剂内聚断裂, 但

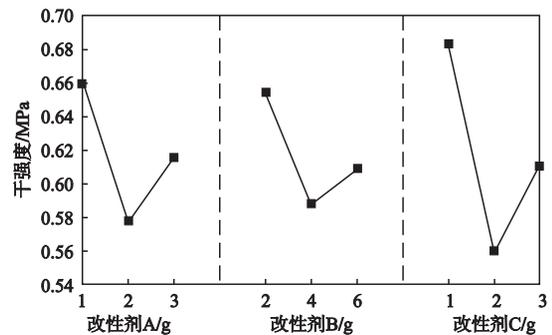


图1 三种改性剂对磷酸盐砂样干强度影响趋势

Fig. 1 Influence tendency of three modifiers on dry strength of phosphate no-bake sand

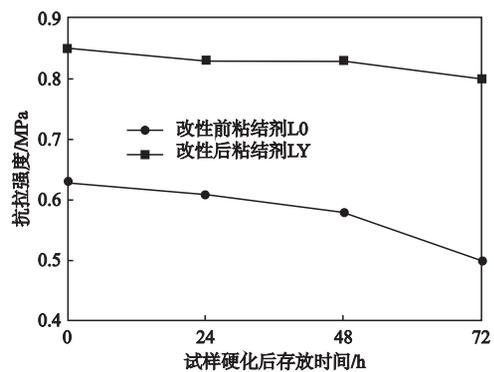


图2 改性前后砂样抗吸湿性能

Fig. 2 Moisture absorption resistance of sand samples before and after modification

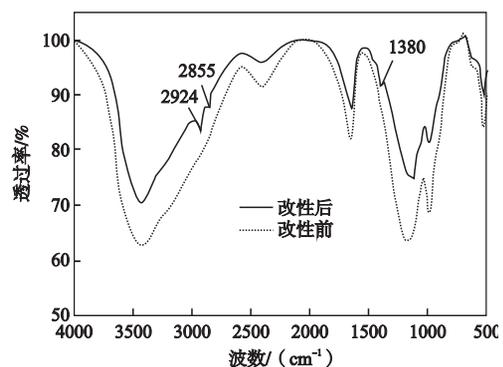


图3 改性前后磷酸盐粘结剂FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of phosphate binder before and after modification

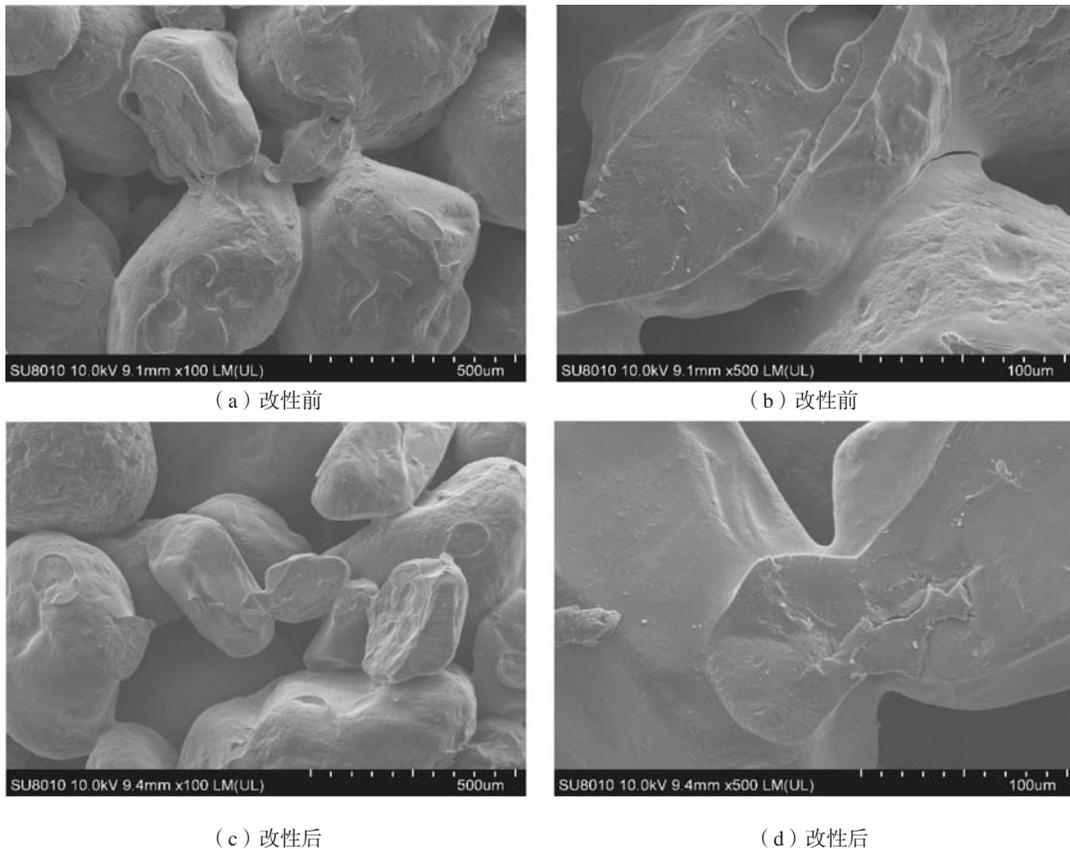


图4 改性前后磷酸盐自硬砂抗拉试样断面扫描电镜形貌

Fig. 4 SEM images of tensile fractures of phosphate no-bake sand specimens before and after modification

图4a粘结膜中有气孔, 4c中几乎看不到气孔, 表明改性前的粘结剂分散不均匀, 对硅砂润湿性不太好, 因而型砂的粘结强度不高。图4b和4d为进一步放大的砂粒间粘结桥结构, 由图可见, 改性前试样的砂粒粘结桥上有裂纹, 改性后的粘结桥上未见到裂纹, 表明改性剂提高了粘结剂的塑性和韧性, 从而提高了试样抗拉强度。

## 4 结论

(1) 改性粘结剂较优配方: 每300 g改性前粘结剂中加入季戊四醇1 g, 葡萄糖酸钠2 g, 焦磷酸钠1 g; 该

粘结剂所制得试样的硬化强度提高, 抗吸湿性明显改善, 干强度提高达35%, 存放72 h强度降低幅度由21%下降至6%。

(2) 改性粘结剂中 $-CH_3$ 和 $CH_2$ 官能团与金属离子形成了稳定且粘结力强的络合物或螯合物, 改善了粘结剂对砂的润湿性及粘结膜的韧性, 因而提高了型砂干强度; 同时, 结构水的 $-OH$ 、结晶水的 $H-O-H$ 等基团活性降低, 使得它们在固化产物中游离性下降, 由于内部结构水始终处于一种稳定而饱和的状态, 因此砂型不会随着外界空气中湿度的变化发生水的侵入, 即砂型抗吸湿性提高。

### 参考文献:

- [1] 徐林源. 化“危机”为“转机”-浅谈在环保新形势下铸造企业转型升级发展的思考 [C]// 2017中国铸造活动周论文集, 苏州: 中国机械工程学会铸造分会, 2017: 581.
- [2] 周健, 容知云. 加强环保意识, 防止铸造大气污染 [J]. 大型铸锻件, 2002 (4): 51-52.
- [3] 朋根发. 铸造厂的环境保护和治理 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (1): 66-68.
- [4] 张友寿, 黄晋, 夏露, 等. 新型改性磷酸盐无机铸造粘结剂的优越性 [J]. 铸造技术, 2009, 30 (12): 1504-1506.
- [5] 商宏飞. 用于磷酸盐粘结剂自硬砂的 $MgO-Fe_2O_3$ 复合固化剂 [J]. 铸造, 2010, 59 (11): 1182-1184.
- [6] 龚禧, 伍马忍, 张馨予, 等. 聚乳酸改性磷酸盐粘结剂的研究 [J]. 铸造, 2017, 66 (7): 739-742.
- [7] 汪超台, 袁博. 柠檬酸改性磷酸盐自硬砂试验研究 [J]. 铸造, 2017, 66 (2): 109-111, 117.
- [8] 夏露, 任彦臻, 张友寿, 等. 一种热芯砂无机粘结剂及其制备方法: ZL201810202036.6 [P]. 中国, 2018-08-17.

---

## Experimental Study on Composite Modification of Casting Phosphate Binder

GAO Rui, REN Yan-zhen, XIA Lu, ZHANG You-shou

(School of Material and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Wuhan 430068, Hubei, China)

### Abstract:

Pentaerythritol, sodium gluconate and sodium pyrophosphate were used to modify the phosphate binder with the aim of improving the dry strength and moisture resistance of sand mold, and the better solution was determined by orthogonal experiment. By means of FTIR and SEM, the mechanism of modification was discussed preliminarily. The results show that the composite modified binder effectively improves the dry strength of sand samples up to 35%, the moisture absorption resistance of sand samples is significantly improved, and the fluctuation range of tensile strength decreases from 21% to 6% during 72 h storage. The mechanism analysis shows that the molecular structure of modified phosphate binder contains  $-CH_3$  and  $-CH_2$  functional groups, which improves the toughness of the bonding film, and reduces the activity of  $-OH$  of structural water and  $H-O-H$  of crystal water, so it stabilizes the structure of bonding products. Therefore, the bonding strength and moisture resistance of sand mold are improved.

### Key words:

phosphate binder; modify; orthogonal experiment; bonding strength; moisture resistance

---