

新型硅酸盐自硬粘结剂砂性能的研究

章顺亮¹, 殷亚军¹, 万鹏², 肖惠康¹, 李远才¹, 周建新¹, 程楠³, 马新彪³

(1. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074; 2. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北武汉 430205; 3. 金耐源(河南)工业科技有限公司, 河南郑州 450001)

摘要: 以有机酯为固化剂的普通水玻璃自硬砂具有生产环境好、产生的有害气体少的优势, 目前广泛应用于铸钢件的生产。但以硅砂为原砂的水玻璃自硬砂用于生产结构复杂、质量要求高的铸铁件, 与树脂砂工艺相比, 还存在硬化速度慢, 型芯砂强度较低, 使用性能对环境湿度敏感等问题。为此, 本文以一种新型硅酸盐粘结剂为对象, 选用球形陶瓷砂, 在固化剂自硬工艺基础上, 添加促硬剂和多种粉末改性剂, 重点研究了常温强度和高温残留强度的变化规律。正交试验获得的复合粉末改性剂优化配方为: 陶瓷砂: 促硬剂: 氧化锆: 氮化硅 = 1 000 : 4 : 2 : 1, 粘结剂加入量2.2%, 固化剂占粘结剂质量的20%, 试样1 h强度为0.98 MPa, 24 h强度1.59 MPa, 800 °C残留强度0.62 MPa, 其常温强度已达到自硬树脂砂的性能指标。

关键词: 硅酸盐粘结剂; 球形陶瓷砂; 粉末改性剂; 常温强度; 高温残留强度

水玻璃砂是原砂和一定加入量的水玻璃的混合物, 用于铸造造型的一种型砂, 相比于树脂砂工艺, 其在资源循环利用、生态环境友好等方面优势明显^[1]。尤其是进入21世纪以来, 因树脂砂工艺在铸造生产中的环保问题, 硅酸盐无机粘结剂砂再次受到青睐, 国内外以温芯盒加热硬化的双组分无机粘结剂砂制芯工艺取代树脂砂, 已成功应用于铸铝件制芯的生产, 满足企业高效、环保的发展要求^[2-3]。鉴于无机粘结剂在铸铝件生产上的成功应用, 研究者也通过温芯盒工艺尝试新型硅酸盐粘结剂用于铸铁件生产的可能性, 并取得了一定效果, 在常温强度和残留强度方面达到了铸铁件树脂砂制芯标准^[4-5]。而吹CO₂硬化和有机酯硬化的普通水玻璃砂的硬化速度和常温强度与自硬树脂砂还存在一定差距^[6]。近年来新型粘结剂材料和铸造原砂材料的不断涌现和应用以及复合硬化工艺的发展^[7-8], 为无机粘结剂在铸铁件上的应用带来了曙光。本文以一种新型硅酸盐粘结剂为对象, 以球形陶瓷砂为原砂, 采用自硬+粉状促硬剂的复合硬化工艺, 通过正交试验获得粉末改性剂的最优配比。以期望新型硅酸盐粘结剂自硬砂的常温强度达到铸铁用自硬树脂砂的强度要求, 为其代替树脂砂工艺应用于铸铁件的生产打下基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器设备

试验原材料主要包括原砂、粘结材料以及数种粉末改性剂。原砂有大林标准硅砂和球形陶瓷砂, 陶瓷砂相比于硅砂具有颗粒圆整度高、耐火度高以及热膨胀率低的特点, 其理化性质和粒径分布如表1和表2。粘结组分为新型硅酸盐粘结剂^[9]及配套

表1 铸造用原砂物理化学指标
Table 1 Physical and chemical indexes of raw sand for casting

类型	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	角形系数/%	含水量/%	耐火度/°C
硅砂	≥92	<4.5	<1.25	<0.3	>1 450
陶瓷砂	15~22	65~82	<1.10	<0.1	>1 800

作者简介:

章顺亮(1999-), 男, 硕士生, 从事造型材料及铸造绿色化的研究工作。

E-mail: 2810792697@

qq.com

通讯作者:

殷亚军, 男, 副教授。E-mail:

yinyajun436@hust.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

02-0154-06

收稿日期:

2023-11-26 收到初稿,

2024-01-05 收到修订稿。

的固化剂,其性质如表3。

主要试验仪器:对开式“8”字形木模、SHY型树

脂砂混砂机、伺服式拉压力试验机、Sirion 200场发射扫描电子显微镜、箱式电炉、玻璃(恒湿)皿等。

表2 铸造用原砂粒度组成分布
Table 2 Distribution of raw sand particle size composition for casting

牌号	粒度组成/%						
	30号	40号	50号	70号	100号	140号	200号
硅砂50/100		0~10	10~25	40~55	15~25	5~10	0~2
陶瓷砂450 [#]	0~10	25~45	25~45	10~25	0~5		
陶瓷砂550 [#]		5~10	25~40	25~45	15~25	0~5	
陶瓷砂650 [#]			10~25	20~40	20~40	15~25	5~8

表3 粘结剂和固化剂理化指标
Table 3 Physical and chemical indexes of the binder and curing agents

材料型号	外观	密度/(g·cm ⁻³)	粘度/(mPa·s)	应用范围
JNY-F61粘结剂	透明或半透明溶液	1.48~1.54	100~200	大中型铸钢、铸铁件
JNY-F61固化剂	无色透明液体	1.15~1.30	100~150	

1.2 试验方法与流程

本试验所有强度测试均采用标准“8”字抗拉试样,型(芯)砂试样制备流程如图1。

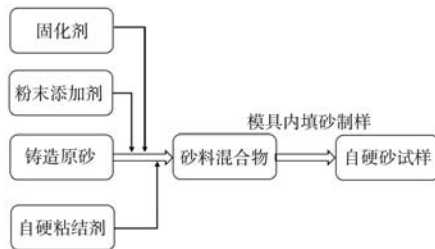


图1 型砂试样制备工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of the sand sample preparation

测试型砂试样1 h强度和24 h强度作为常温性能指标,测试试样放置在98%RH玻璃皿中,6 h后测得的强度作为吸湿性指标。试样残留强度测量方法为将硬化24 h后的试样放入800 °C电阻炉中保温30 min,然后取出试样空冷至室温后测得的强度。每组试验测试5个数据,去掉最大值及最小值,取余下3个试样的测试均值作为结果。

2 结果与分析

2.1 新型硅酸盐粘结剂的自硬工艺研究

JNY-F61自硬粘结剂由液态粘结材料与固化剂组成,与自硬树脂砂工艺一样,无机粘结剂自硬砂的使用性能在造型与制芯过程中受到诸多因素影响。在此,试验了原砂种类和粒度,粘结组分加入量,环境温度、湿度对自硬砂性能的影响。

2.1.1 原砂种类和粒度对试样强度的影响

新型硅酸盐自硬砂工艺的粘结剂加入量较低,型

砂强度受原砂颗粒的圆整度和表面质量影响较大。在此,试验50/100号硅砂和不同粒度陶瓷砂对试样性能的影响(表4)。其中硅砂工艺粘结剂加入量3.0%,陶瓷砂工艺粘结剂加入量2.0%,固化剂加入量占粘结剂质量的20%。试验环境温度(21±2)°C,室内湿度62%±2%RH。

表4 不同规格原砂对试样强度的影响
Table 4 Influence of different specifications of raw sand on the strength of the samples

原砂规格	1 h 强度/MPa	24 h 强度/MPa	98%RH 强度/MPa	800 °C 残留强度/MPa
硅砂50/100	0.34	0.18	0.21	0.04
陶瓷砂450 [#]	0.36	0.91	0.65	2.09
陶瓷砂550 [#]	0.38	1.08	0.83	2.16
陶瓷砂650 [#]	0.46	1.03	0.68	1.71

由表4可知,硅砂自硬砂试样的1 h强度达到0.34 MPa,但24 h终强度仅有0.18 MPa,与自硬树脂砂存在较大差距。陶瓷砂自硬砂试样的24 h强度显著高于硅砂试样,在粘结剂加入量一定的条件下,陶瓷砂粒径越细,试样残留强度降低。陶瓷砂550[#]试样24 h强度达到1.08 MPa,800 °C残留强度为2.16 MPa,溃散性亟需改善。

从图2可知,硅砂试样的高温残留强度值均较低,陶瓷砂试样的温度—残留强度曲线与硅砂试样一样呈现双峰特征,试样残留强度在600 °C左右达到最小值,随后逐步上升,并在800 °C左右到达最高峰值。

2.1.2 粘结剂加入量对试样强度的影响

粘结剂加入量对砂粒间的粘结桥形貌结构影响较

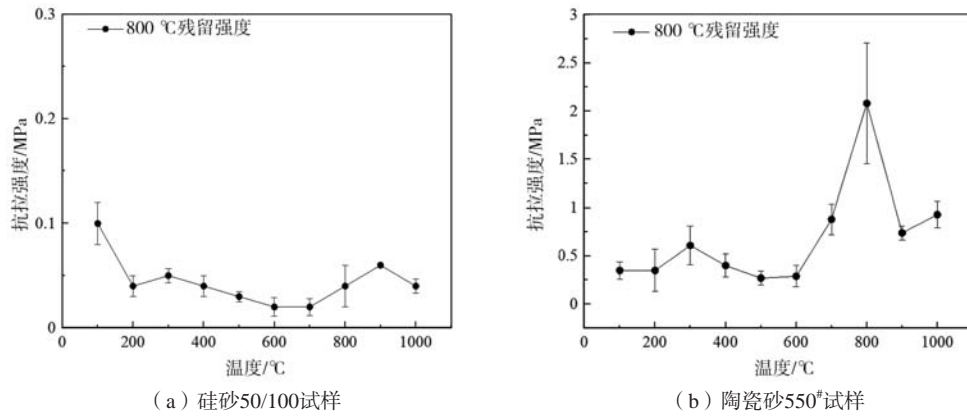


图2 型砂试样温度—残留强度曲线

Fig. 2 Temperature-residual strength curve of sand sample

大。试验使用陶瓷砂550[#]，粘结剂加入量1.5%~3.5%，固化剂占粘结剂质量的20%，试验环境温度（15±3）℃，室内湿度45%±5%RH。

如表5所示，随着粘结剂加入量的增加，型砂试样的1 h强度和24 h强度都呈上升趋势。当粘结剂加入量从1.5%提高至2.0%时，试样的1 h强度和24 h强度提升较为明显，1 h强度从0.24 MPa提高至0.38 MPa，24 h强度从0.60 MPa提高至0.80 MPa。当粘结剂加入量为2.0%时，粘结剂液体能较好地覆盖在陶瓷砂颗粒表面，粘结桥数量充足，粘结效率较高。

表5 不同粘结剂加入量对试样强度的影响
Table 5 Influence of different amounts of the binder on the strength of the samples

粘结剂加入量/%	1 h强度/MPa	4 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800 °C残留强度/MPa
1.5	0.24	0.82	0.60	1.40
2.0	0.38	1.04	0.80	2.16
2.5	0.43	1.02	0.80	2.90
3.0	0.43	0.96	0.86	3.84
3.5	0.56	0.86	0.85	2.12

2.1.3 固化剂加入量对试样强度的影响

试验了以陶瓷砂550[#]为原砂，粘结剂加入量为2.0%的条件下，固化剂加入量对试样强度的影响。试验环境温度（15±3）℃，室内湿度50%±5%RH。如表6所示，随着固化剂加入量的增加，型砂试样1 h强度变化不大，24 h强度呈下降趋势，800 °C残留强度也整体呈现下降趋势。对于陶瓷砂550[#]以及2.0%的粘结剂加入量，固化剂加入量应占粘结剂质量的20%以下，此时自硬砂试样有较好的强度性能。

2.1.4 环境温度、湿度对试样强度的影响

表7显示了不同环境温度、湿度对自硬砂试样强度

表6 不同固化剂加入量对试样强度的影响
Table 6 Influence of different amounts of curing agent on the strength of the sample

固化剂加入量/%	1 h强度/MPa	4 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800 °C残留强度/MPa
15	0.41	0.60	1.03	2.95
20	0.38	1.04	0.80	2.16
25	0.37	0.68	0.75	2.49
30	0.47	0.53	0.74	2.48
35	0.39	0.83	0.58	1.93

表7 不同环境温度、湿度对试样强度的影响
Table 7 Influence of different ambient temperature and humidity on the strength of the sample

组别	环境温度/°C	相对湿度/%	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800 °C残留强度/MPa
1	15	45	0.38	0.80	2.16
2	25	79	0.58	0.76	1.48
3	27	82	0.70	0.74	1.30
4	22	76	0.60	0.65	1.04
5	21	55	0.67	1.08	1.59

性能的影响，试验原砂为陶瓷砂550[#]，粘结剂加入量2.0%，固化剂占粘结剂质量的20%。环境温度对试样1 h强度影响较大，环境温度越高，试样硬化速度越快，1 h强度越高。而环境湿度对试样24 h强度和800 °C残留强度影响较大，环境湿度越高，试样24 h强度和800 °C残留强度降低。

2.2 粉末改性剂对自硬砂性能的影响研究

以球形陶瓷砂为原砂的自硬砂试样相比于硅砂试样具有较高的常温强度，但是其800 °C残留强度达到2.16 MPa，不能满足铸铁件造型制芯的要求，溃散性亟待改善。研究表明，通过加入各类粉末改性剂，可以

有效改善型(芯)砂的溃散性,同时可提高硬化速度和常温强度。

2.2.1 不同粉末改性剂对试样强度性能的影响

选用商品促硬剂、微硅粉、煤灰粉等3种含活性二氧化硅颗粒的改性剂,以及氧化铝、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氮化硅等5种微米级高熔点粉末颗粒。

试验使用陶瓷砂550[#],粘结剂加入量2.0%,固化剂占粘结剂质量的20%,粉末改性剂加入量占砂重0.2%,试验环境温度(25±2)℃,室内湿度80%±2%RH。

从表8中可以看出,促硬剂对试样1 h强度和24 h强度提升效果最为显著。高熔点粉末的加入能有效降低试样800℃残留强度,其中氧化锆不会降低试样的常温强度,同时对残留强度改善效果最好。通过复合促硬剂、氧化锆、氮化硅等粉末改性剂进行正交试验,以获得综合性能良好的复合粉末改性剂配比。

表8 不同种类粉末改性剂对试样强度的影响
Table 8 Influence of different powder additives on the strength of sample

粉末改性剂种类	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800℃残留强度/MPa
未添加	0.58	0.76	1.62
商品促硬剂	0.91	1.06	1.51
微硅粉	0.89	0.77	0.98
煤灰粉	0.64	0.58	0.60
氧化铝	0.50	0.52	0.45
氧化钛	0.62	0.67	0.39
氧化锌	0.62	0.62	0.39
氧化锆	0.60	0.78	0.25
氮化硅	0.52	0.58	0.37

2.2.2 正交试验设计

采用四因素三水平的正交试验,具体设计如表9和表10。自硬砂工艺方案以陶瓷砂550[#]为原砂,粘结剂加入量为1.8%~2.2%,固化剂占粘结剂质量的20%。测试每组试样的1 h强度、24 h强度和800℃残留强度。

表9 正交试验因素的水平设计
Table 9 Design of factors and levels for the orthogonal test

水平	因素			
	粘结剂(A)/%	促硬剂(B)/%	氧化锆(C)/%	氮化硅(D)/%
1	1.8	0.2	0.1	0.1
2	2.0	0.3	0.2	0.15
3	2.2	0.4	0.3	0.2

2.3.3 正交试验结果与分析

正交试验各组试样的性能测试结果如表11。试验环境温度(25±3)℃,室内湿度80%±2%RH,高湿度环境下试样的24 h强度相对较低。

表10 正交试验表
Table 10 Orthogonal test table

序号	因素			
	粘结剂(A)/%	促硬剂(B)/%	氧化锆(C)/%	氮化硅(D)/%
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁

表11 正交试验结果
Table 11 Results of the orthogonal test

试验编号	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800℃残留强度/MPa
1	0.63	0.65	0.20
2	0.77	0.48	0.17
3	0.64	0.84	0.27
4	0.88	1.05	0.24
5	0.74	0.88	0.83
6	0.70	1.08	1.12
7	0.90	0.99	0.55
8	0.92	1.05	0.62
9	1.11	1.02	0.53

通过表11试验结果的数据处理,计算出粘结剂、促硬剂、氧化锆、氮化硅四个因素在三个水平上的指标平均值 k_1 、 k_2 、 k_3 和极差 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D ,其极差分析结果如图3。试样1 h强度的最佳因素水平为 $A_3B_3C_2D_1$,24 h强度的最佳因素水平为 $A_3B_3C_1D_3$,800℃残留强度的最佳因素水平为 $A_1B_1C_2D_3$ 。

2.2.4 正交试验的验证结果

根据正交试验结果确定的1 h强度、24 h强度、800℃残留强度最优因素水平进行验证试验,试验环境温度(20±2)℃,室内湿度45%±5%RH。验证方案结果如表12,综合比较试样的常温强度和高温残留强度确定最佳优化因素水平为 $A_3B_3C_2D_1$,即粘结剂加入量2.2%,促硬剂加入量0.4%,氧化锆加入量0.2%,氮化硅加入量0.1%。优化方案试样的24 h强度为1.59 MPa,800℃残留强度为0.62 MPa。考虑到粉末改性剂的成本因素,可以用相对便宜的氧化铝和石英粉代替氧化锆和氮化硅。其他条件不变,氧化铝和石英粉试样的24 h强度为1.41 MPa,800℃残留强度为0.86 MPa。

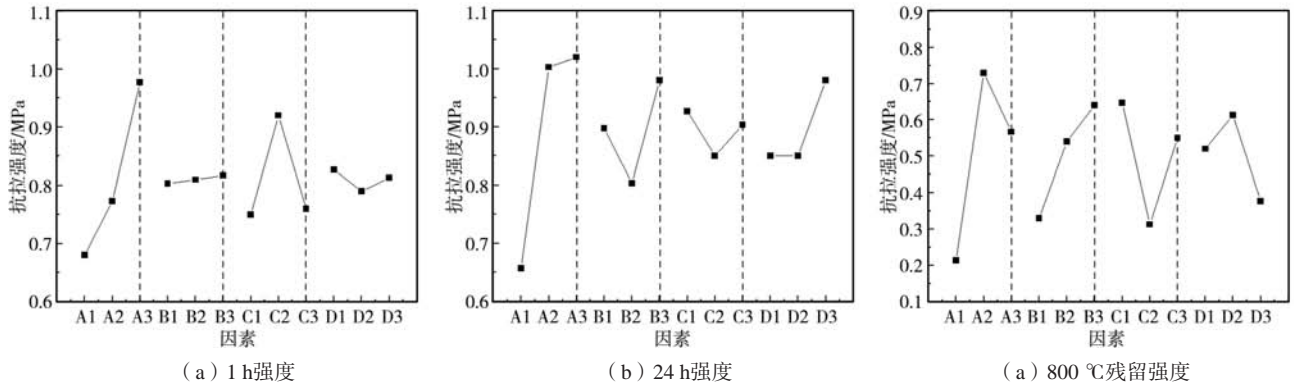


图3 正交试验极差分析图

Fig. 3 Range analysis of orthogonal experiment

表12 正交试验结果优化

Table 12 Optimization of orthogonal experiment results

优化方案	1 h强度/MPa	24 h强度/MPa	800 °C残留强度/MPa
A ₃ B ₃ C ₂ D ₁	0.98	1.59	0.62
A ₃ B ₃ C ₁ D ₃	0.92	1.72	0.71
A ₁ B ₁ C ₂ D ₃	0.72	1.44	0.50

2.2.5 SEM微观表征分析

图4显示了加入粉末改性剂前后24 h强度试样的粘结桥断面形貌。从图中可以看出，加入粉末改性剂后24 h强度试样的粘结桥断面更加致密，试样的常温抗拉强度提高。一方面粉末改性剂的粒径较小，能够填充在粘结桥孔隙间，其次促硬剂中的活性二氧化硅颗粒能够促进水玻璃凝胶的聚合与连接，生成致密度更

高、强度更大的颗粒间粘结桥。

图5显示了复合粉末改性剂优化前后800 °C残留强度试样的粘结桥断面形貌。优化前试样的粘结桥断面在加热和冷却后有一些大的孔洞和空隙，因为有机酯在加热过程中的挥发以及硅酸盐粘结剂中不同组分的线膨胀系数不同，但是试样粘结桥剩余断面较完整，残留强度仍然很高。加入粉末改性剂改性后，试样粘结桥断面上出现了许多松散的孔隙，主要是高熔点粉末颗粒与硅酸盐体系线膨胀系数差异较大，在冷却过程中进一步破坏了熔融玻璃体的结构，试样的残留强度下降明显。

2.3 新型硅酸盐自硬砂的工艺性能测试

对优化工艺方案下的新型硅酸盐粘结剂自硬砂

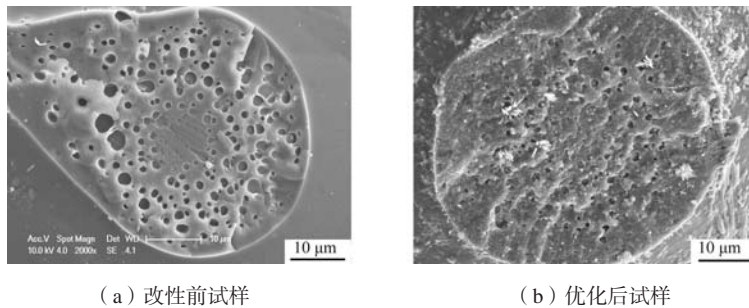


图4 24 h强度试样粘结桥断面形貌

Fig. 4 The surface morphology of sand samples curing for 24 h

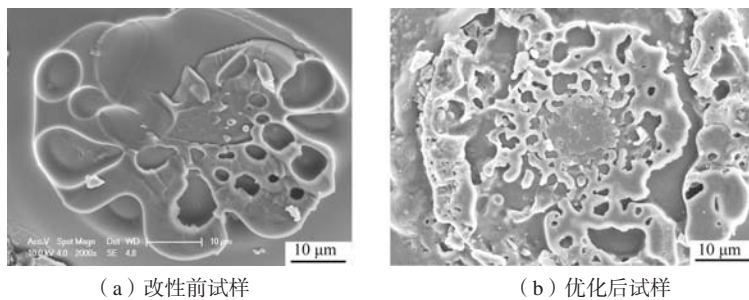


图5 800 °C残留强度试样粘结桥断面形貌

Fig. 5 The surface morphology of sand samples heated at 800 °C for 30 min and cooled

试样的可使用时间、脱模时间和脱模强度、型砂流动性与发气量进行了测试，流动性测量方法使用侧孔质量法。测试环境温度10~25℃，环境湿度不超过60%RH，结果如表13。

表13 工艺性能检测结果
Table 13 Test results of processing properties

可使用 时间/min	脱模 时间/min	脱模 强度/MPa	型砂 流动性/g	发气量/ (mL·g ⁻¹)
3~6	20~40	0.3~0.6	13.4	6.9

3 结论

(1) 以陶瓷砂为原砂的硅酸盐自硬砂试样24 h强度显著高于硅砂自硬砂，其常温强度达到0.80 MPa，

但是800℃残留强度较高，陶瓷砂试样与硅砂试样的温度—残留强度曲线变化趋势相似，均呈双峰特征。

(2) 以陶瓷砂550#为原砂，得到粘结剂最佳加入量为2.0%，固化剂加入量占粘结剂质量为20%，环境温度升高，试样的硬化速度变快，而环境湿度升高，试样的常温强度和高温残留强度下降。

(3) 正交试验确定最佳粉末改性剂配比为：陶瓷砂：促硬剂：氧化锆：氮化硅=1 000：4：2：1，粘结剂加入量占砂质量2.2%，固化剂占粘结剂质量的20%。优化工艺方案下试样的1 h强度为0.98 MPa，24 h强度为1.59 MPa，800℃残留强度0.62 MPa。同时，型砂工艺性能测试结果表明，新型硅酸盐自硬砂的硬化速度较快，流动性良好，发气量较低。

参考文献：

- [1] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册：造型材料 [M]. 4版.北京：机械工业出版社，2020
- [2] 周静一. 国内外水玻璃无机粘结剂在铸造生产中的应用及最新发展 [J]. 铸造，2012，61（3）：237-245.
- [3] LEONID. ZARETSKIY. Modified silicate binder's new developments and applications [J]. International Journal of Metalcasting, 2016, 10（1）：88-99.
- [4] 肖惠康，殷亚军，文艺贝，等. 新型无机粘结剂砂抗拉强度的试验研究 [J]. 铸造，2022，71（8）：1012-1016.
- [5] 吴景峰，边庆月，王成刚. 一种铸铁用无机粘结剂及制芯方法研究 [J]. 铸造，2013，62（9）：890-894.
- [6] 李远才，周建新，殷亚军，等. 我国铸造用树脂砂工艺的应用现状及展望 [J]. 铸造，2022，71（3）：251-270.
- [7] JENS Müller, HEINZ Deters, MARTIN Oberleiter, 等. 无机粘结剂体系领域的进步 [J]. 铸造，2016，65（5）：431-435.
- [8] 龚小龙，樊自田. 绿色铸造材料研究及应用新进展 [J]. 金属加工（热加工），2020（10）：15-18.
- [9] 程楠，续康杰，张海生，等. 陶瓷砂循环工艺在耐磨铸件上的应用 [J]. 铸造工程，2022，46（1）：31-35.

Research on Properties of New Silicate No-Bake Binder Sand

ZHANG Shun-liang¹, YIN Ya-jun¹, WAN Peng², XIAO Hui-kang¹, LI Yuan-cai¹, ZHOU Jian-xin¹, CHENG Nan³, MA Xin-biao³

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, Hubei, China; 3. Jinnaiyuan (Henan) Industrial Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract:

Ordinary ester cured sodium silicate sand has the advantage of good production environment and less harmful gas generation, and is currently widely used in the production of steel castings. However, the ester cured sodium silicate sand with foundry silica sand as the base sand is used to produce iron castings with complex structure and high quality requirements, and compared with the resin sand process, there are still problems such as slow hardening speed, low core sand strength, and sensitivity to environmental humidity in the use of performance. To address this issue, this study focused on a new silicate binder, employed spherical ceramic sand, and added hardening agents and various powder additives based on curing agent no-bake process, the change law of room temperature strength and high temperature residual strength was studied emphatically. The optimized formula of composite powder modifier obtained by orthogonal experiment was ceramic sand : hardening agent : zirconia : silicon nitride=1000:4:2:1, binder addition amount was 2.2%, curing agent accounted for 20% of the binder, the strength of the sample was 0.98 MPa for 1 h, the strength was 1.59 MPa for 24 h, and the residual strength at 800℃ was 0.62 MPa, and its room temperature strength had reached the performance index of self-hardening resin sand.

Key words:

silicate binder; spherical ceramic sand; powder additive; normal temperature strength; high temperature residual strength