

铸造用自硬磷酸镁粘结剂砂性能的研究

赵雨姗¹, 任雯晓¹, 熊 鹰², 王丽峰², 代小兵¹, 汪宏涛³, 钱觉时¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆长江造型材料有限公司, 重庆 400709;
3. 重庆纽镁特科技有限公司, 重庆 400030)

摘要: 磷酸盐粘结剂是铸造型砂粘结剂的发展方向之一, 但传统磷酸盐粘结剂存在抗湿性差等不足。以氧化镁和改性磷酸盐为主要组分制备磷酸镁粘结剂, 通过改变氧化镁与磷酸盐 (M/P) 的比例, 研究磷酸镁粘结剂铸造型砂的性能。结果表明: 磷酸镁粘结剂砂具有自硬性; 磷酸镁粘结剂用量占原砂质量10%时, 1 h抗拉强度可达到0.3 MPa, 24 h抗拉强度超过1.0 MPa, 发气量均低于10 mL/g; 磷酸镁粘结剂制备的型砂抗湿性优异; 温度超过700 °C以上时溃散性优异, 筛余率为0。可以认为磷酸镁粘结剂是一种性能优良的无机型砂粘结剂。

关键词: 磷酸镁; 粘结剂; 自硬性; 铸造砂

在铸造行业中, 造型材料是决定铸件质量的基础。而造型材料的质量又取决于粘结剂的种类。目前国内外广泛使用的铸造用粘结剂大体可分为有机树脂粘结剂和无机水玻璃粘结剂。有机树脂粘结剂在使用过程中, 会释放大量苯、醛、硫等有毒气体, 对工人和环境造成巨大毒害^[1]。另外, 有机树脂粘结剂成本较高, 在铸件质量控制方面也存在局限性。无机水玻璃粘结剂虽然成本低、对环境污染小, 但其制备的型砂溃散性差^[2], 铸件清砂困难, 砂的再利用也较为困难, 使得应用受到一定限制。因此, 节能、环保、耐火度高、溃散性好和化学性能稳定的其他无机粘结剂仍为竞相开发的热点。

磷酸盐铸造砂粘结剂是近些年发展起来的一种新型无机粘结剂^[3], 与有机树脂粘结剂和无机水玻璃粘结剂相比, 具有良好的力学性能和热稳定性, 具有溃散完全、发气量低、无毒环保和成本相对低廉的特点^[4-5]。现有的磷酸盐粘结剂主要采用磷酸与氢氧化铝在加热的条件下反应生成磷酸二氢铝, 虽然可以获得较高的粘结强度, 但铸造型砂或砂芯在存放过程中, 由于吸收空气中水分不仅强度降低明显, 而且发气量增加, 限制了磷酸盐铸造型砂的推广应用^[6]。通过在磷酸与氢氧化铝体系中加入少量氧化镁, 使得磷酸盐铸造砂的抗吸湿性有所提高^[7]。以氧化镁作为碱性组分、酸式磷酸盐为酸性组分, 通过酸碱反应达到胶凝和硬化的磷酸镁水泥已被用于土木建筑工程的快速抢建和加固; 磷酸镁水泥具有在几分钟到几十分钟快速硬化能力, 而且具有非常高的粘结强度, 被工程界称为无机胶, 磷酸镁水泥能在空气和水中硬化, 并能长期在水中保持强度增长, 因此具备有作为自硬铸造砂粘结剂的潜力^[8]。

本文通过对常用磷酸镁水泥的酸式磷酸盐进行改性得到的磷酸盐溶液与重烧氧化镁配制成磷酸镁粘结剂, 研究磷酸镁粘结剂的自硬性和氧化镁与磷酸盐 (M/P) 的比例对铸造型砂抗拉强度、抗吸湿性、高温溃散性和发气量的影响, 确定最佳的比例, 并通过反应产物的分析以反映磷酸镁粘结剂的稳定性。

1 试验材料与方法

1.1 材料

(1) 氧化镁 (MgO): 采用的 MgO 由菱镁矿经1 500 °C以上煅烧制得, 通常称

作者简介:

赵雨姗 (1997-), 女, 硕士生, 研究方向为建筑材料。
电话: 13018317053, E-mail: 1593959607@qq.com

通讯作者:

钱觉时, 男, 教授, 博导。
电话: 13908387517, E-mail: qianjueshi@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022) 01-0048-04

基金项目:

重庆市技术创新与应用发展专项面上项目 (cstc2019jscx-msxmX0013)。

收稿日期:

2021-08-09 收到初稿,
2021-09-01 收到修订稿。

为重烧氧化镁。由重庆国联耐火建材制品有限公司提供，化学成分见表1。

(2) 磷酸盐：主要为酸式磷酸盐，试验采用磷酸二氢铵，由重庆三江化工有限公司提供。将磷酸二氢铵完全溶解于磷酸中制得磷酸盐溶液。

(3) 原砂：由重庆长江集团提供，细度主要在50~100目范围。原砂粒径分布见表2。

1.2 仪器设备

试验用仪器及设备：SAC锤击式制样机、SFL型发气量测定仪、5 kN电子万能试验机、恒温恒湿箱、X射线衍射分析仪、高温电炉、筛分机和搅拌机。

1.3 磷酸镁粘结剂配合比与型砂试件制备

随氧化镁与磷酸盐比例变化，磷酸镁水泥性能有较大的变化，配制磷酸镁粘结剂时也通过改变MgO/PO₄³⁻质量比(M/P)来确定合适的配合比，M/P分别取1.5、2、3、4。

固定磷酸镁粘结剂加入量占原砂的10%（质量分数）。先将原砂与MgO粉末混合均匀，再加入磷酸盐溶液，用手持搅拌机搅拌40 s，然后在“8”字模中成形，用SAC锤击式制样机锤击3下，然后拆模。型砂试件成形和存放均在室温条件下进行（温度20 ℃，相对湿度60%）。

1.4 测试方法

(1) 抗拉强度：使用5 kN电子万能试验机测试铸造型砂的抗拉强度。

(2) 抗吸湿性：将在室温放置24 h的铸造型砂试

件放入温度为20 ℃、相对湿度为80%的恒温恒湿箱，在恒温恒湿箱中放置24 h后取出，测试试件的抗拉强度。以强度衰减率来评价试件的抗吸湿性。强度衰减率=恒温恒湿箱放置后抗拉强度/恒温恒湿箱放置前抗拉强度。

(3) 高温溃散性：将在室温放置24 h的铸造型砂试件放入高温电炉中在500~1 200 ℃每隔100 ℃中恒温10 min，然后立即取出并冷却至室温。将经历高温的试件放入筛分机，筛15 s。记录铸造型砂筛之前质量 m_1 和筛后筛上残余质量 m_2 。以筛余率来评价铸造型砂的高温溃散性，筛余率= m_2/m_1 。

(4) 发气量：使用SFL型发气量测定仪，测试铸造型砂在850 ℃下单位质量铸造型砂产生气体的体积。

(5) X射线衍射：由于磷酸镁粘结剂铸造型砂中粘结剂的比例很小，于是单独成形磷酸镁粘结剂净浆用来分析物相组成。取室温放置24 h的净浆试块，用无水乙醇浸泡以终止水化，烘干，用玛瑙研钵粉磨样品并过200目以上筛子，密封以备用作X射线衍射分析。X射线衍射仪为PANalytical X'Pert Powder，电压40 kV，电流40 mA，衍射靶材Cu靶，扫描范围5°~65°，快速扫描速度12°/min。每个指标测试两个试件，测试结果取平均值。

2 磷酸镁铸造粘结剂的性能

2.1 抗拉强度

通过抗拉强度试验机测试不同M/P比制备的“8”字型试件在室温条件下存放不同时间的抗拉强度。每组测量两个试件，取其平均值作为抗拉强度值。不同M/P比对型砂抗拉强度的影响如图1所示。由图1可知，随M/P增大，磷酸镁粘结剂铸造型砂1 h强度逐渐增大，当M/P为3和4时，1 h的抗拉强度就达到0.3 MPa，说明磷酸镁粘结剂具有自硬性。当M/P为2和3时，型砂24 h抗拉强度可以达到1 MPa，但当M/P达到4时，型砂抗拉强度有所降低。24 h之后，随放置时间增长，除M/P为

表1 氧化镁的化学组成
Table 1 Chemical composition of the magnesium oxide

	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
$w_B / \%$	85.79	3.17	0.57	7.76	1.05	1.49

表2 原砂粒径分布
Table 2 Particle size distribution of the raw sand

筛号	筛余率/%
30	0.2
40	2.0
50	20.7
70	44.3
100	31.7
140	1.0
200	0.1
270	0

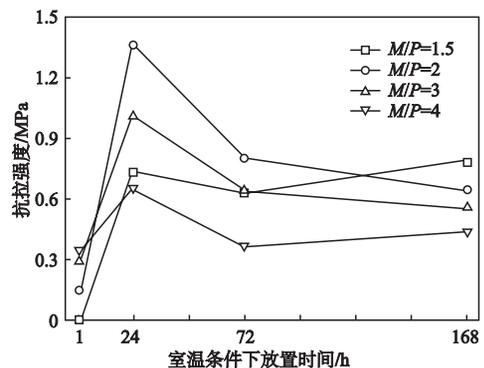


图1 M/P 比对型砂抗拉强度的影响

Fig. 1 Influence of the M/P on tensile strength of the casting sand

1.5以外型砂抗拉强度都有一定的降低,这是由于试件成形后未进行防潮处理而直接暴露在空气中,而试验期间空气湿度在60%左右,型砂在存放过程中吸收空气中水分造成。

2.2 抗吸湿性

型砂在存放过程中会吸收空气中的水分,影响型砂的强度。型砂抵抗水侵蚀的能力用抗吸湿性来表示,而抗吸湿性的好坏可以用强度衰减率来反映,型砂强度倒缩越多,强度衰减率越大,抗吸湿性越差。抗吸湿性随 M/P 的变化规律如表3。由表3可知,随着 M/P 的增大,强度衰减率增大,型砂抗吸湿性减弱。当 M/P 为1.5时,型砂抗吸湿性最佳。但是 M/P 为2和3时的抗拉强度比较高。

2.3 高温溃散性

溃散性是评价型砂高温性能的主要性能指标之一。型砂溃散性越好,铸件在浇注后越易清砂,砂的再利用更容易。不同 M/P 型砂的溃散性随煅烧温度的变化规律如图2所示。由图可知, M/P 越高,筛余率越小,型砂溃散性越好;温度越高,筛余率越小,当温度达到700℃直至1200℃,型砂筛余率变为0,即表明型砂全部溃散, M/P 只对较低温度下溃散性有一定影响,当温度超过700℃则无明显影响。

表3 M/P 对型砂抗吸湿性的影响
Table 3 Influence of the M/P on moisture resistance of the casting sand

M/P	室温放置24 h/MPa	潮湿放置24 h/MPa	强度变化率/%
1.5	0.75	0.92	+23
2	1.38	0.81	-32
3	1.02	0.50	-51
4	0.66	0.28	-58

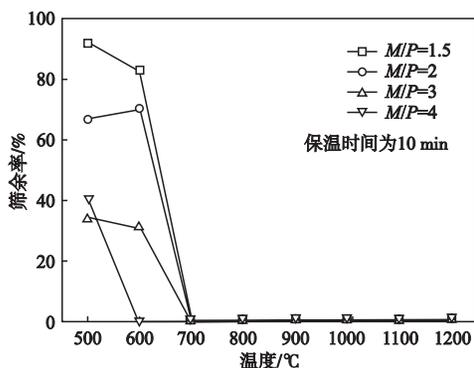


图2 M/P 对型砂高温溃散性的影响
Fig. 2 Influence of the M/P on collapsibility of the casting sand at high temperature

2.4 发气量

型砂的发气量是决定使用时铸件质量的关键因素。型砂发气量越大,铸件产生的气孔等缺陷越多,铸件质量越差,废品率越高;发气量越小,铸件质量越好。 M/P 对型砂的发气量影响如图3所示。由图可知,随着 M/P 的增大,型砂发气量逐渐降低,这可能是由于 M/P 增大,磷酸盐含量降低,产生的气体减少。由图知,不同 M/P 磷酸镁粘结剂铸造砂的发气量均低于10 mL/g,低于有机树脂粘结剂的发气量。

2.5 水化产物

图4是对不同 M/P 的磷酸镁粘结剂反应产物进行了X射线衍射分析结果。从XRD图谱可以看出,磷酸镁粘结剂最终反应产物主要为鸟粪石,其他为未反应的 MgO ,还有少量的硅酸镁,硅酸镁可能是由原材料氧化镁生产过程引入的,其他少量为无定形反应产物。鸟粪石矿物通常结晶程度比较好,在一定的酸碱环境中具有较好的稳定性,具有良好的耐水性,因此赋予磷酸镁粘结剂较高的强度和抗湿性。从图4还可以看出,随 M/P 增大,鸟粪石含量增多。综合前面的性能

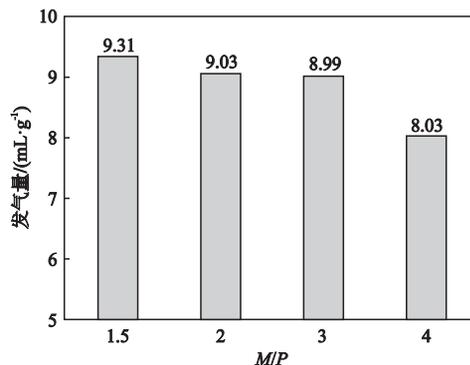


图3 M/P 对型砂发气量的影响
Fig. 3 Influence of the M/P on gas evolution of the casting sand

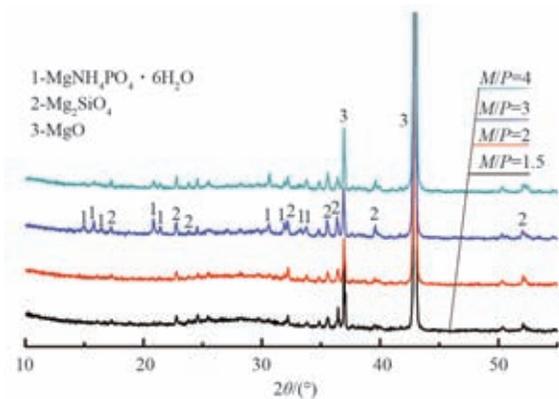


图4 不同 M/P 的磷酸镁粘结剂铸造型砂的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of the casting sand with different M/P magnesium phosphate binder

测试结果, 可以认为磷酸镁粘结剂的 M/P 在2时比较合适。

3 结论

(1) 以氧化镁和磷酸二氢铵为主要组分的磷酸镁粘结剂用于铸造型砂具有在常温下自硬的特点, 适合作为自硬铸造砂的粘结剂使用。

(2) 磷酸镁粘结剂性能与氧化镁与磷酸盐比值 M/P 有关。综合型砂各方面性能, 磷酸镁粘结剂最佳 M/P 为2。

(3) 磷酸镁粘结剂砂抗拉强度较高, 24 h抗拉强度可达1 MPa; 磷酸镁粘结剂砂具有较高的抗吸湿性和较低的发气量, 溃散性较好。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 朱青, 朱世根, 骆祎岚. 添加剂对水玻璃砂溃散性及铸铁件粘砂缺陷的影响 [J]. 铸造, 2014, 63 (4): 396-400.
- [3] 韩辉. 铸造磷酸盐粘结剂的开发与应用 [J]. 热加工工艺, 1990 (1): 40-43.
- [4] 肖泽辉. 磷酸盐自硬砂的研究 [J]. 铸造技术, 1997 (6): 38-41.
- [5] 刘胜新, 史玉芳, 刘芬, 等. 磷酸盐自硬砂的研究 [J]. 铸造, 2000 (2): 112-114.
- [6] 陈志坚. 铸造用磷酸盐粘结剂的研究应用现状及发展趋势 [J]. 铸造工程, 1999, 23 (3): 24-26.
- [7] 杜放. 热硬磷酸盐铸造粘结剂制备工艺的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- [8] 尤超. 磷酸镁水泥水化硬化及水化产物稳定性 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.

Study on Properties of Self-Hardening Magnesium Phosphate Binder Sand for Casting

ZHAO Yu-shan¹, REN Wen-xiao¹, XIONG Ying², WANG Li-feng², DAI Xiao-bing¹, WANG Hong-tao³, QIAN Jue-shi¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Chongqing Changjiang Moulding Material Group Co., Ltd., Chongqing 400709, China; 3. Chongqing Newemite Technology Co., Ltd., Chongqing 400030, China)

Abstract:

Phosphate binder is one of the development directions of casting sand binder, but the traditional phosphate binder has some shortcomings, such as poor moisture resistance. Magnesium phosphate binder was prepared with magnesium oxide and modified phosphate as the main components. The properties of the magnesium phosphate binder casting sand were studied by changing the ratio of magnesium oxide to phosphate (M/P). The results show that the magnesium phosphate binder sand has self-hardening; when the amount of the magnesium phosphate binder accounted for 10% of the mass of raw sand, the tensile strength reached 0.3 MPa in 1 h, the tensile strength exceeded 1.0 MPa in 24 h, and the gas evolution was less than 10 mL/g; the molding sand prepared by the magnesium phosphate binder had excellent moisture resistance; when the temperature exceeded 700 °C, the collapsibility was excellent, and the sieve residue rate was 0. It can be considered that the magnesium phosphate binder is an inorganic molding sand binder with excellent properties.

Key words:

magnesium phosphate; binder; self-hardening; casting sand