

# 磷酸盐干态覆膜砂结块现象的 改善措施研究

罗圆圆<sup>1, 2</sup>, 夏露<sup>1, 2</sup>, 张友寿<sup>1, 2</sup>, 夏增权<sup>1, 2</sup>, 胡汉基<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:** 结块现象是磷酸盐干态覆膜砂在保存中遇到的问题之一, 难以使覆膜砂保持散砂状态, 从而严重影响了覆膜砂的流动性, 阻碍了无机覆膜砂的应用。通过向干态覆膜砂里加入偶联剂和干燥剂以改善结块问题, 结果表明: 将偶联剂处理前、后的两种干态覆膜砂以质量比为1:1混合均匀, 再加入占覆膜砂质量分数为1/200的硅胶干燥剂, 能有效改善覆膜砂结块问题, 结块率下降65%左右, 射砂成形所得试样的抗拉强度达到1.5 MPa以上。

**关键词:** 磷酸盐干态覆膜砂; 偶联剂; 硅胶干燥剂; 结块率; 抗拉强度

无机磷酸盐砂主要有自硬砂<sup>[1]</sup>、热硬砂<sup>[2]</sup>和干态覆膜砂。干态覆膜砂是一种新型无机覆膜砂, 具有无气味、不冒烟、绿色环保、溃散性及流动性好的优良特性<sup>[3]</sup>, 具有良好的应用前景。目前国内外还未发现有关磷酸盐干态覆膜砂的研究。本课题组近年来对其覆膜工艺<sup>[4]</sup>进行了研究, 采用水合物、有机弱酸、偶联剂等辅料<sup>[5]</sup>及纳米二氧化硅<sup>[6]</sup>对其进行改性, 试样抗拉强度最高可达1.82 MPa。

但研究发现, 制备好的磷酸盐干态覆膜砂在保存过程中存在结块问题, 存放8天, 结块率高达90%以上, 基本达到结块的上限, 超过8天后, 结块率增加不明显, 严重影响覆膜砂的流动性。因为磷酸盐干态覆膜砂应用机理是依靠水分润湿干态粘结膜, 使砂粒粘接起来, 从而使试样具有强度, 而呈干态散砂状的覆膜砂在存放过程中(室温常湿), 粘结膜中的水分迁移至砂粒表面, 也会润湿覆膜砂表面的干态粘结膜, 使砂粒之间形成粘结桥, 从而出现结块现象。水分的来源主要有两种: 一种是覆膜砂制备时粘结膜中未完全除掉的自由水, 另一种是来源于干态粘结膜中水合物所释放的结晶水(由于覆膜砂为密封状态保存, 故忽略大气环境中的水分)。

因此, 要防止干态覆膜砂在存放过程中结块, 需尽量减少覆膜砂中的水分迁移, 但在一定程度上会损失成形后试样的强度。本文在前期研究基础上, 探讨偶联剂KH-550和硅胶干燥剂的加入量对无机磷酸盐干态覆膜砂结块率和抗拉强度的影响, 在抗拉强度仍有1.5 MPa及以上的基础上, 找到改善结块问题的措施。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验仪器

试验采用的仪器和设备有DZTW型调温电热式加热三口反应釜、烧杯、玻璃棒、EX-TECHRH390精密温湿度仪、HLJT-3380-GX5A-51热风机、S1105碾轮机、CF3.8BDE工业除湿机、YM-100L-1600空气压缩机、SHY混砂机(搅拌速度200 r/min)、杠杆式型砂强度测试仪、30目和40目网格筛、RXH-I覆膜砂射芯制样机、FA2204B电子天平。

### 1.2 试验材料与方法

试验材料: 磷酸盐粘结剂(本实验室合成); 大林焙烧砂(NBS50/100); 九水

#### 作者简介:

罗圆圆(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为造型材料。电话: 13016440125, E-mail: 2290304452@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(2024)06-0804-06

#### 收稿日期:

2023-08-14 收到初稿,  
2023-09-19 收到修订稿。

合柠檬酸镁、二水合磷酸二氢钠、柠檬酸水溶液（柠檬酸：水=1：2）、偶联剂KH-550、亲水性纳米二氧化硅、硬脂酸钙、硅胶干燥剂。

干态覆膜砂结块率及其测定：结块率是指干态覆膜砂在一定存放时间内，覆膜砂中结块部分的质量占全部覆膜砂质量的百分比。结块率测定方法：将制备好的干态覆膜砂置于密封袋保存（400 g/袋），每隔2、4、6和8天（一天以24 h计），随机抽取两袋，从0.75 m的高度自由落体至地面，把自由落体后的覆膜砂通过30目的网格筛过筛，称量残留在网格筛上的覆膜砂（即结块砂），记录数据，求每袋的结块率<sup>[7]</sup>，取两袋覆膜砂结块率的平均值作为最终的结块率。结块率=（结块的覆膜砂质量/覆膜砂总质量）×100%。

试样抗拉强度测定：冷却后的试样采用杠杆式型砂强度测试仪测量。

### 1.3 覆膜砂的制备与保存

干态覆膜砂制备：称取1 000 g的50/100目大林焙烧砂，占砂质量分别为3%的磷酸盐粘结剂、1.46%的柠檬酸水溶液、0.009%的二氧化硅、2.5%九水合柠檬酸镁、1.5%二水合磷酸二氢钠（五者混砂前预先混合备用）。混砂过程：首先将原砂加入混砂机中，再加入磷酸盐粘结剂混合液混砂140 s，即得到混合好的湿态砂；然后将湿态砂倒入碾轮机中通入45℃左右热风干燥15 min成散砂，散砂出碾轮机后分别过30目和40目的网格筛，最后再加入占散砂质量0.01%的硬脂酸钙均匀混合，得到干态覆膜砂。将制备好的干态覆膜砂分别与不同加入量的偶联剂KH-550、硅胶干燥剂混合均匀，按照400 g/袋的规格装袋密封保存（室温常湿）。

### 1.4 覆膜砂试样的制备

试样制备：覆膜砂射芯制样机的芯盒加热到135℃，将干态覆膜砂（如果覆膜砂结块则需要重新破碎过筛）填入射芯机的射砂筒中，射芯机吹气4 s射砂制样，加热保温时间为4.5 min，试样固化，脱模取样，冷却后测试抗拉强度。每一方案制取5个标准试样，去除最高和最低值后求取平均值，作为最终数据。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 硅胶干燥剂对覆膜砂结块率及砂样强度的影响

分别向干态覆膜砂中加入占其质量分数为1/100、1/80、1/60、1/40、1/20的干燥剂。由图1和图2可以看出，干燥剂加入量越多，干态覆膜砂的结块率越低，但强度损失越大。当干燥剂加入量的质量分数为1/20，存放2天时，覆膜砂仍然保持散砂状态，结块率为0，存放8天，结块率为12.93%；而不加干燥剂，存放2

天，结块率达到85%，存放8天，结块率超过95%；即使加入质量分数为1/100的干燥剂，覆膜砂的结块率也远小于无干燥剂覆膜砂的结块率；但是加入质量分数为1/20的干燥剂时，无论放置几天，试样的抗拉强度均不足1.2 MPa；加入质量分数为1/100的干燥剂时，试样的抗拉强度能够保持1.5~1.6 MPa，而不加干燥剂试样的抗拉强度可达1.6~1.8 MPa。说明干燥剂能够吸收粘结剂膜中的水分和水合物中自然风化所释放的水分，因而降低覆膜砂的结块率，但加入量越多，试样的抗拉强度越低。

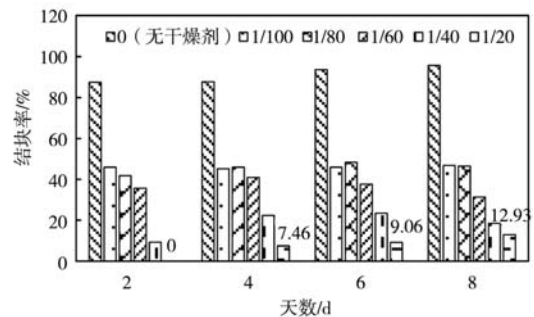


图1 干燥剂加入量对覆膜砂结块率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of silica-gel drier on the caking rate of the coated sand

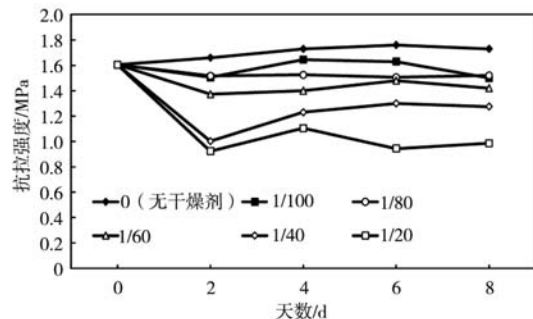


图2 干燥剂加入量对试样抗拉强度的影响

Fig. 2 Effect of the amount of silica-gel drier on the tensile strength of the sample

### 2.2 偶联剂 KH-550 对覆膜砂结块率及砂样强度的影响

#### 2.2.1 偶联剂对覆膜砂结块率的影响

由表1可以看出，随着偶联剂加入量的增加，干态覆膜砂的结块率不断下降，直至结块率为0。在偶联剂加入量超过0.4%时，存放8天期间，覆膜砂的结块率均为0，表明偶联剂的加入对阻止覆膜砂的结块有较大改善。这是因为偶联剂包裹在砂粒粘结膜表面，形成一层偶联剂薄膜，阻碍了粘结桥的形成，减缓干态覆膜砂的结块。偶联剂加入量过少，覆膜砂砂粒表面包裹的偶联剂膜较薄，又因为偶联剂KH-550显碱性，会与粘结剂发生反应，破坏偶联剂膜的完整性，导致随存

表1 偶联剂的加入量对覆膜砂结块率的影响  
Table 1 Effect of the amount of coupling agent on the caking rate of the coated sand

偶联剂加入量/%	2 d结块率/%	4 d结块率/%	6 d结块率/%	8 d结块率/%
0	85.22	88.33	91.30	92.40
0.20	0	19.18	27.53	31.72
0.40	0	0	0	0

放时间的延长, 结块率上升。

### 2.2.2 偶联剂对覆膜砂样强度的影响

由图3可知, 随着偶联剂加入量的增加, 试样的抗拉强度越来越低, 在偶联剂加入量超过0.4%后, 试样的抗拉强度均低于1 MPa, 在加入量为0.2%时, 覆膜砂存放第4天时, 所制试样的抗拉强度有大幅度提升, 可达到1.51 MPa。可能原因是随着覆膜砂保存时间的延长, 覆膜砂砂粒表面包覆的偶联剂与粘结剂发生了反应, 部分砂粒表面包覆的偶联剂膜被破坏, 不能阻止粘结桥的形成, 所以试样抗拉强度又大幅度上升, 由于粘结剂与偶联剂发生反应, 消耗了部分粘结剂, 导致试样抗拉强度无法达到未加偶联剂试样的抗拉强度。

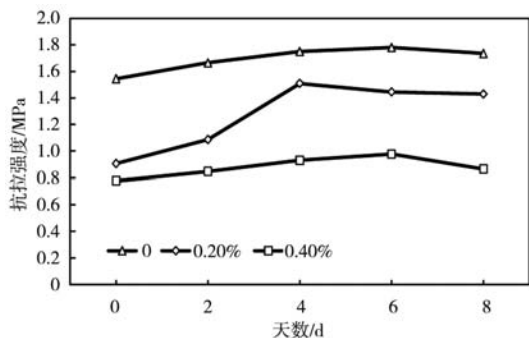


图3 偶联剂的加入量对试样抗拉强度的影响

Fig. 3 Effect of the amount of coupling agent on the tensile strength of the sample

综合试样抗拉强度和覆膜砂结块率两个方面看, 偶联剂的加入量为0.4%适宜。

### 2.2.3 偶联剂处理前、后的干态覆膜砂混合使用对结块率和强度的影响

将未加偶联剂处理(即处理前)与加偶联剂处理(即处理后, 偶联剂加入量为0.4%)的覆膜砂以一定比例混合使用。试验结果如表2和图4所示。

由表2可以看出, 随着偶联剂处理后的覆膜砂加入量的增加, 即偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比

表2 偶联剂处理前、后覆膜砂质量比对结块率影响  
Table 2 Effect of mass ratio of the coated sand before and after coupling agent treatment on caking rate

偶联剂处理前、后覆膜砂质量比	2 d结块率/%	4 d结块率/%	6 d结块率/%	8 d结块率/%
1 : 0	74.70	81.82	86.03	90.79
1 : 0.5	33.44	48.57	60.38	67.20
1 : 1	0	24.15	44.15	48.45
1 : 2	0	0	0	0
0 : 1	0	0	0	0

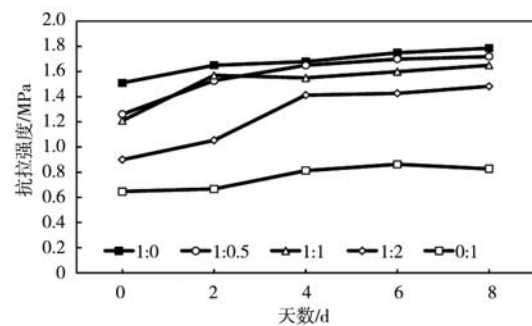


图4 偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比对抗拉强度的影响

Fig. 4 Effect of mass ratio of the coated sand before and after coupling agent treatment on tensile strength

的减小, 两者混合后干态覆膜砂的结块率不断下降。当偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1 : 0.5时, 混合后的干态覆膜砂的结块率明显低于质量比为1 : 0时干态覆膜砂的结块率; 当二者质量比为1 : 1时, 存放2天时, 混合后的干态覆膜砂的结块率为0, 存放时间延长后, 结块率上升; 当偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比减小到1 : 2时, 存放8天期间, 覆膜砂的结块率均为0。由图4可以看出, 增加偶联剂处理后的覆膜砂占比, 试样的抗拉强度会不断下降, 但当偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1 : 0.5和1 : 1时, 保存2天后试样抗拉强度能上升并保持在1.5 MPa及以上, 但二者结块率仍然较高。

综合结块率和强度结果, 偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1 : 1为宜。

### 2.3 干燥剂与偶联剂联合使用对覆膜砂结块率及砂样强度的影响

在偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1 : 1的基础上, 再按照干燥剂占混合覆膜砂质量的不同质量分数添加干燥剂, 试验结果如表3和图5所示

由表3和图5可见, 采用偶联剂处理前、后的覆膜砂以质量比1 : 1相混合后, 再加入干燥剂, 随着干燥剂加入量的增加, 干态覆膜砂的结块率有明显减少, 但抗拉强度逐渐降低。当干燥剂加入量占覆膜砂的质

表3 干燥剂加入量对覆膜砂结块率的影响  
Table 3 Effect of the amount of silica-gel drier on the caking rate of the coated sand

干燥剂加入量占比	2 d结块率/%	4 d结块率/%	6 d结块率/%	8 d结块率/%
0 (无干燥剂)	0	36.36	54.55	52.74
1/200	0	4.52	13.30	29.34
1/150	0	2.38	13.28	28.66
1/100	0	0	0	0

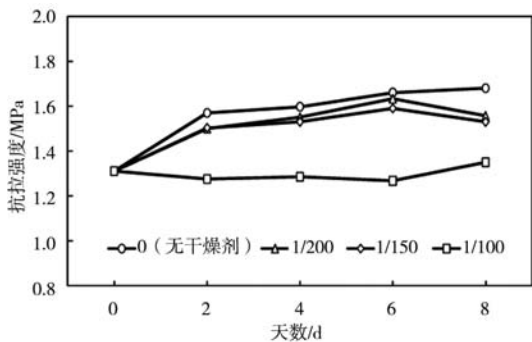


图5 干燥剂加入量对试样抗拉强度的影响  
Fig. 5 Effect of the amount of silica-gel drier on the tensile strength of the sample

量分数为1/100时，存放8天期间，干态覆膜砂的结块率为0，但试样抗拉强度只有1.3 MPa左右，无法满足要求，可能原因是干燥剂加入量过多，使干态覆膜砂失去较多的水分，在模具加热使水合物放水润湿粘结剂膜时，因水分减少，不能充分润湿，导致试样抗拉强

度降低。当干燥剂加入量占覆膜砂的质量分数为1/200时，结块有明显改善，存放8天，结块率由52.74%下降到29.34%，试样存放2天后，有轻微结块现象，但强度上升，且高于1.5 MPa。

综上所述，在偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1 : 1，同时再加入占覆膜砂质量分数为1/200干燥剂时，在覆膜砂抗拉强度满足要求的前提下，可以较好地改善结块问题，结块率由原90%以上降低到30%以内，结块率下降65%左右。

### 2.4 偶联剂 KH-550 作用机理分析

偶联剂的偶联过程是一个复杂的液-固表面物理化学过程，首先由于偶联剂粘度及表面张力低，润湿能力较好，与覆膜砂表面的接触角很小，所以在覆膜砂表面可以迅速铺展开，使覆膜砂表面被偶联剂所润湿。如图6所示<sup>[8]</sup>，偶联剂分子中的两种基团便向极性相近的覆膜砂表面扩散，无机基团-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>取向于覆膜砂表面，并与覆膜砂表面的水分子发生水解，形成硅醇，硅醇的硅羟基之间以及硅醇羟基与覆膜砂砂粒表面硅羟基之间形成氢键，硅羟基之间脱水形成-Si-O-Si-键，偶联剂与覆膜砂砂粒以硅氧键结合，产生化学交联，同时缩聚成膜，形成了有机基团-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>朝外的结构，其背相覆膜砂砂粒，覆盖在砂粒表面，形成一层薄膜，这样就使覆膜砂砂粒表面由亲水性变成疏水性，进而减轻覆膜砂的结块率<sup>[9]</sup>。

图7为干态覆膜砂的SEM形貌和mapping结果，由图7a和7b可以看出，偶联剂处理后，出现了N元素，该

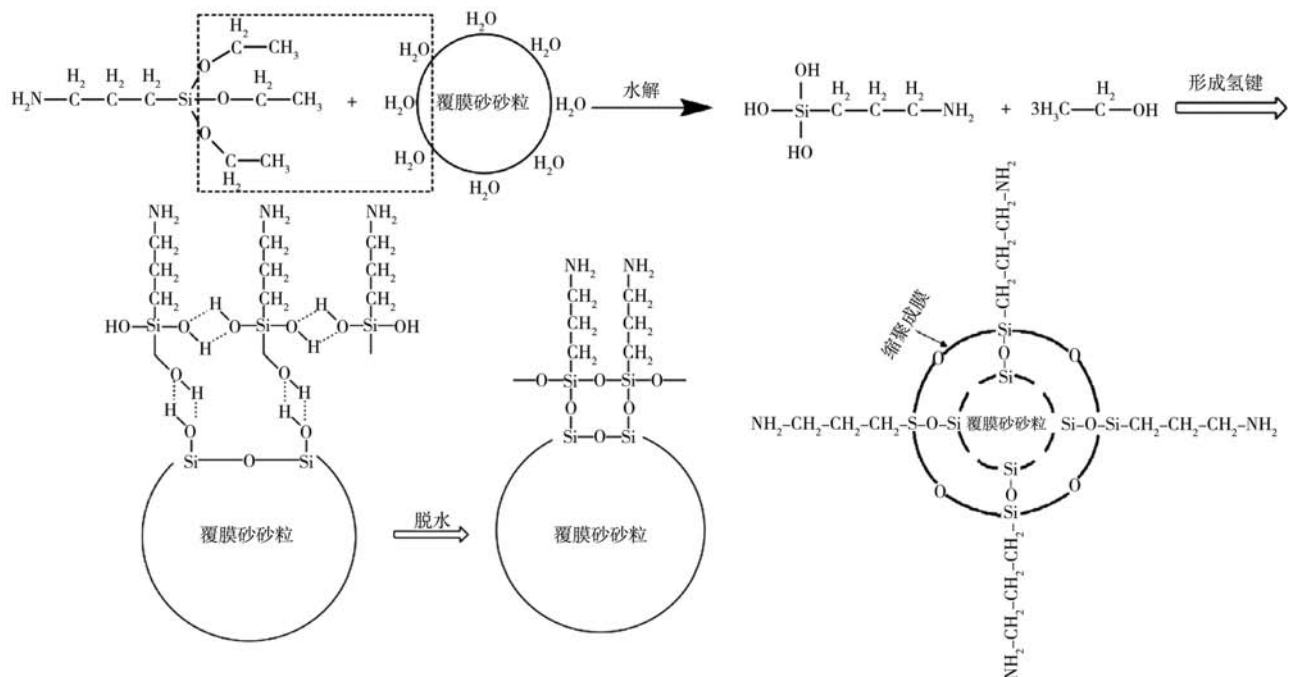
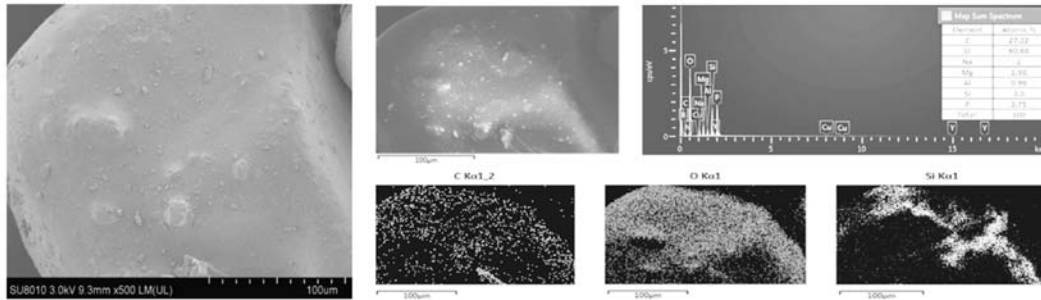
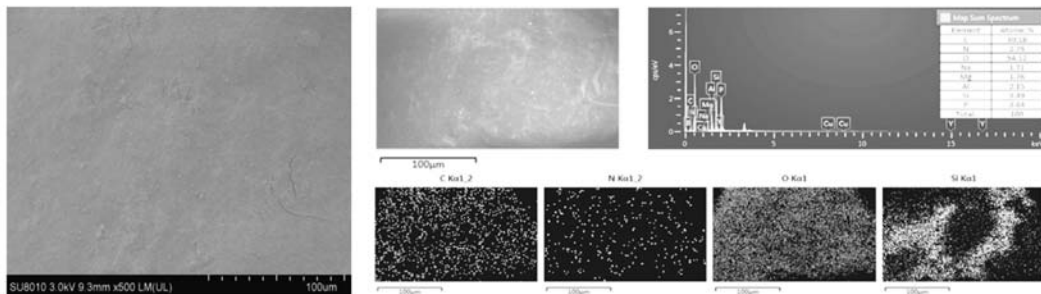


图6 偶联剂KH-550的作用机理  
Fig. 6 Mechanism of coupling agent KH-550

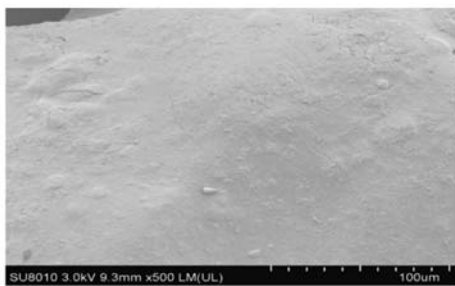




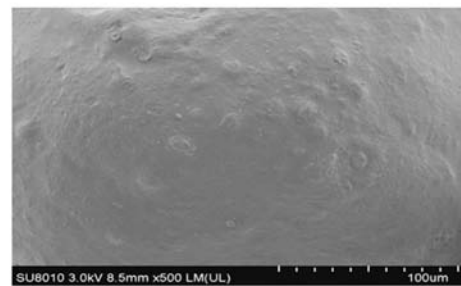
(a) 偶联剂处理前覆膜砂的SEM形貌和mapping结果



(b) 偶联剂处理6 h后覆膜砂的SEM形貌和mapping结果



(c) 偶联剂处理6 h后的覆膜砂SEM



(d) 偶联剂处理24 h后的覆膜砂SEM

图7 干态覆膜砂SEM形貌和mapping结果

Fig. 7 SEM and mapping results of the dry coated sand

元素来源于偶联剂KH-550，同时偶联剂所含元素C和Si的原子分数也有所增加，由此可以表明，偶联剂附着在覆膜砂表面。而O元素的原子分数减少，原因是图7a中粘结剂未混均匀，在覆膜砂表面出现聚集，导致图7a中O元素原子分数比图7b多。由图7a和图7b可以看出，偶联剂处理后，覆膜砂表面出现大量细小裂纹，原因是：在与覆膜砂混合的过程中，偶联剂KH-550与覆膜砂表面的水分子发生水解反应并生成了乙醇，乙醇挥发的同时带走一部分水分，使覆膜砂表面的粘结剂膜收缩，产生裂纹。覆膜砂表面裂纹多且均匀，可从侧面表明，偶联剂在覆膜砂表面附着较为均匀。由图7c和7d可以看出，覆膜砂经偶联剂处理后，随着存放时间的延长，裂纹逐渐愈合，存放24 h后，覆膜砂表面光滑均匀、无裂纹，这是由于覆膜砂保存一段时间后，水分子发生迁移，使覆膜砂表面粘结剂膜中的裂纹重新愈合，形成完整的粘结剂膜，这也是干态覆膜砂在保存一段时间后，所制试样的抗拉强度上升的原因。

### 3 结论

(1) 硅胶干燥剂对干态覆膜砂结块率有一定减轻，在加入量占干态覆膜砂质量分数为1/100时，试样的抗拉强度均可达到1.5 MPa以上，8天内结块率为45%左右。偶联剂KH-550对干态覆膜砂结块率也有一定减轻，在偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1:1时，干态覆膜砂的抗拉强度均达到1.5 MPa，8天内结块率均低于50%。

(2) 联合使用硅胶干燥剂和偶联剂KH-550时，干态覆膜砂的结块率又进一步减轻。在偶联剂处理前、后的覆膜砂质量比为1:1，同时再加入占覆膜砂质量分数为1/200的干燥剂时，试样的抗拉强度均达到1.5 MPa以上，8天内覆膜砂结块率均低于30%。

(3) 偶联剂KH-550在干态覆膜砂表面形成一层薄膜，阻碍砂粒与砂粒之间粘结桥的形成，能够有效减轻干态覆膜砂的结块率。

**参考文献:**

- [1] 黄飞, 夏露, 张友寿, 等. 超声波用于制备复合磷酸盐粘结剂的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43 (2): 284-288.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 蔡鹏. 磷酸盐无机覆膜砂研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [5] 唐文卓, 张友寿, 夏露. 辅料对磷酸盐粘结剂覆膜砂性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (6): 712-716.
- [6] 夏增权, 张友寿, 夏露, 等. 无机磷酸盐干态覆膜砂用粘结剂的改性研究 [J]. 铸造2022, 71 (9): 1111-1115.
- [7] 何余勇, 何志华, 蒲荣贵, 等. 减缓烟草专用复合肥结块的试验研究 [J]. 肥料与健康, 2022, 49 (3): 52-56, 76.
- [8] 胡福增. 材料表面与界面 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 157-158.
- [9] 姚钟尧. 硅烷偶联剂在合成胶粘剂中的应用 [J]. 粘接, 1992 (2): 38-42.

---

## Study on the Amelioration Measures for the Caking Phenomenon of Phosphate Dry Coated Sand

LUO Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, XIA Lu<sup>1,2</sup>, ZHANG You-shou<sup>1,2</sup>, XIA Zeng-quan<sup>1,2</sup>, HU Han-ji<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, Ltd., Wuhan 430068, Hubei, China)

**Abstract:**

Caking phenomenon is one of the problems encountered in the preservation of phosphate dry coated sand. It is difficult to keep the coated sand in the state of loose sand, which seriously affects the fluidity of the coated sand and the application of inorganic coated sand. In this paper, the caking problem was ameliorated by adding coupling agent and silica-gel drier to dry coated sand. The results showed that the two kinds of dry coated sand before and after coupling agent treatment were mixed uniformly with a mass ratio of 1 : 1, and then added the silica-gel drier with a mass fraction of 1/200, which could effectively ameliorate the caking problem, the caking rate decreased about 65%, and the tensile strength of the sample obtained by sand-shooting was more than 1.5 MPa.

**Key words:**

phosphate dry coated sand; coupling agent; silica-gel drier; caking rate; tensile strength

---