

# 铸造用无机黏结剂的研究应用及发展

龚小龙<sup>1, 2</sup>, 胡胜利<sup>1</sup>, 樊自田<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 铸造用无机黏结剂, 具有生产现场气味小、劳动条件友好和成本相对低廉等优势, 是未来铸造造型材料发展的主要方向之一。与有机黏结剂(化学树脂类黏结剂)比较, 无机黏结剂的黏结强度偏弱, 对环境湿度相对敏感, 尤其是有机黏结剂旧砂再生回用难度更大, 制约了其推广应用。本文概述了铸造用无机黏结剂(主要是硅酸盐无机黏结剂)及其固化方法的研究及应用现状, 介绍了正在研发的磷酸盐无机黏结剂和3D打印用无机黏结剂研究与应用情况, 就无机黏结剂应用中的难点问题“旧砂再生回用”进行了较详细的比较分析, 最后就铸造用无机黏结剂的发展方向阐明了作者的观点。

**关键词:** 无机黏结剂; 硅酸盐类; 磷酸盐类; 3D打印; 旧砂再生; 发展趋势

## 作者简介:

龚小龙(1992-), 男, 副教授, 主要从事陶瓷/无机盐材料增材制造、绿色造型材料等研究工作。E-mail:

gongxl@whut.edu.cn

## 通信作者:

樊自田, 男, 教授。电话: 027-87540094, E-mail:

fanzt@hust.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

01-0001-15

## 基金项目:

国家自然科学基金(No. 52275334, 52205361, 51075163 和 50575085)。

收稿日期:

2024-12-05。

砂型铸造是铸钢、铸铁和有色金属等铸件生产的主要铸造工艺方法, 砂型铸造生产的铸件约占铸件总产量的70%~80%<sup>[1-3]</sup>。黏结剂是砂型铸造中不可或缺的造型材料, 它将原砂或再生砂黏结起来形成砂型或砂芯。根据黏结剂的类型和应用情况可分为黏土湿型砂、树脂有机黏结剂砂和硅酸盐无机黏结剂砂<sup>[4-6]</sup>。

黏土湿型砂铸造具有材料成本低、工艺简单和生产周期短等特点, 广泛应用于铸铁件和小型铸钢件的生产<sup>[7-8]</sup>; 20世纪40年代树脂黏结剂引入到铸造行业, 因树脂砂强度高、砂型(芯)表面质量好、旧砂再生性好等特点, 在砂型铸造工艺中得到迅速发展, 广泛用于铸钢、铸铁和有色金属铸件的生产<sup>[9-10]</sup>; 硅酸盐无机黏结剂砂工艺于20世纪50年代开始应用, 因其成本较低、耐火度高、劳动条件好和操作简单, 受到了广泛的关注, 主要应用于铸钢件生产<sup>[11-12]</sup>。

有机黏结剂(树脂)砂工艺, 在混砂、造型和制芯等环节中会产生刺激性有害气体, 污染环境, 损害铸造工作者的身体健康。而随着环境保护法规的日趋严格, 促使铸造工作者加大了对绿色环保的无机黏结剂砂工艺的开发和应用, 特别是硅酸盐无机黏结剂砂工艺的改进与完善, 以更多地取代有机黏结剂砂工艺<sup>[13-15]</sup>。

硅酸盐无机黏结剂的发展, 总体上经历了四个阶段: CO<sub>2</sub>吹气硬化水玻璃砂, 粉末硬化剂自硬水玻璃砂, 液态有机酯水玻璃自硬砂和新型硅酸盐无机黏结剂砂<sup>[1]</sup>。目前, CO<sub>2</sub>吹气硬化水玻璃砂和液态有机酯水玻璃自硬砂主要应用于铸钢件生产, 而新型硅酸盐无机黏结剂砂主要应用于铝合金铸件中<sup>[16-17]</sup>。

近年来, 鉴于磷酸盐无机黏结剂的优良性能及潜力, 科研工作者对其在铸造中的应用展开了研究<sup>[18]</sup>。同样由于环保和生产环境的压力, 3D打印用无机黏结剂的开发和应用也是近年来研究的热点问题, 以取代目前应用较成熟的呋喃树脂和酚醛树脂有机黏结剂<sup>[18]</sup>。

当前, 硅酸盐无机黏结剂仍是铸造中应用最成功的绿色环保型黏结剂。本文重点介绍了铸造用硅酸盐无机黏结剂及其固化剂的研究及应用现状, 还概述了磷酸盐无机黏结剂和3D打印用无机黏结剂的研究与应用进展, 对比分析了无机黏结剂砂的关键难题, 就是旧砂再生回用, 最后展望了铸造用无机黏结剂的发展方向。

## 1 硅酸盐无机黏结剂

目前, 铸造行业所用的无机黏结剂, 主要是指硅酸盐类水玻璃黏结剂<sup>[1]</sup>。根据固化方式及应用条件的不同, 硅酸盐无机黏结剂经历了四个发展阶段, 如图1所示。其中, CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂和有机酯硬化水玻璃砂主要应用于铁路、造船和钢铁等行业的铸钢件生产中; 新型硅酸盐无机黏结剂砂因不能经受太高温度的作用, 主要用于铝合金等浇注温度低的合金铸件。



图1 硅酸盐无机黏结剂砂的发展历程

Fig. 1 Development of silicate inorganic binder

### 1.1 CO<sub>2</sub> 硬化水玻璃砂

#### 1.1.1 CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂的发展

CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺是向水玻璃砂中吹CO<sub>2</sub>气体, 使水玻璃黏结剂硬化, 实现造型制芯的工艺方法。CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂具有硬化速度快、生产周期短和效率高等特点, 多年来在我国的铸钢件生产中得到广

泛采用。但普通CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺的问题也较为明显, 如水玻璃加入量大(6.0%~8.0%), 型砂溃散性差, 旧砂再生困难等。为了解决普通CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂存在的问题, 1982年日本小林一典研究发明了一种真空CO<sub>2</sub>吹气硬化水玻璃砂工艺(VRH法), 使水玻璃加入量降至3.0%~4.0%, 溃散性得到改善, 旧砂可以干法再生回用, CO<sub>2</sub>气体的消耗减少了1/2~2/3<sup>[1]</sup>。

除提出VRH法外, 研究人员在CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂吹气工艺和改善溃散性方面也做了许多工作。例如: 空气稀释CO<sub>2</sub>吹气硬化(用“约10%CO<sub>2</sub>+约90%空气”的混合气体吹气硬化), 加热CO<sub>2</sub>吹气硬化(吹入铸型内前, 将CO<sub>2</sub>加热至30~60℃), 脉冲CO<sub>2</sub>吹气硬化(采用间隔脉冲方式吹入CO<sub>2</sub>气体), 在型(芯)砂中加溃散剂, 采用改性水玻璃黏结剂等<sup>[1, 19]</sup>。这些都被认为是CO<sub>2</sub>水玻璃砂工艺的改进, 普通的和改进的CO<sub>2</sub>水玻璃砂工艺被统称为“第一代水玻璃砂工艺”。

#### 1.1.2 CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂的应用

从20世纪60年代起, CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺广泛应用于冶矿重机、轨道交通、工程机械、煤矿机械和泵阀等行业铸钢件的生产。传统CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂的配比及性能如表1所示<sup>[1]</sup>, 因使用普通水玻璃, 应用过程中水玻璃加入量大(6%~8%), 导致型砂溃散性差、铸件落砂清理困难, 旧砂再生回用性差, 废弃砂排放量大等问题出现。

表1 CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂的配比及性能

Tab. 1 Ratio and properties of traditional CO<sub>2</sub> hardened sodium silicate binder sand

新砂		型砂配方(质量比, %)			硬化后抗压强度/MPa	用途
粒度(筛号)	加入量	水玻璃	膨润土或高岭土	w(水)		
—	100	8~9	4~5	4~5	> 1.5	大型铸钢件型(芯)面砂
40/70	100	6.5~7.5	—	4.5~5.5	—	
—	100	7	3	4.5~5.5	> 1.0	铸钢件型(芯)砂
50/100	100	4~4.5	—	小于3.5	> 1.0	
40/70	100	易溃散水玻璃5	—	—	> 1.3	

21世纪初, 随着对水玻璃黏结剂的结构和硬化机理的深入研究, 科研人员等将新型改性水玻璃黏结剂代替传统的水玻璃黏结剂, 结合改进的吹气技术, 开发了新型CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺。如: 新型RC系改性水玻璃砂、K220系列易溃散改性水玻璃砂、强力2000多重变性水玻璃砂、CO<sub>2</sub>硬化Solosil-433改性水玻璃砂和CO<sub>2</sub>硬化有机改性硅酸盐水玻璃砂等<sup>[1, 20-25]</sup>, 新型CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺降低了水玻璃的加入量(4%~5%), 改善了型砂溃散性和旧砂再生回

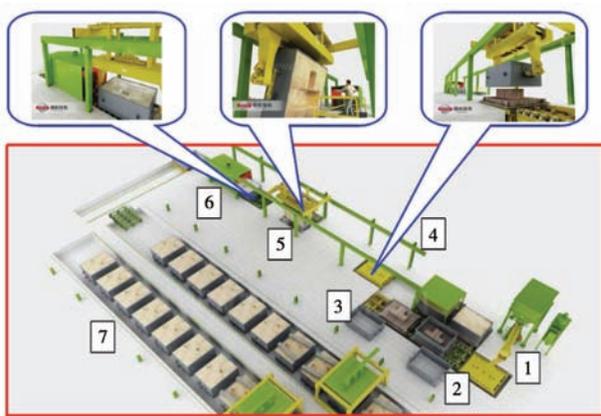
用性能。

目前, 普通CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂因具有工艺操作简单、成本低、硬化速度快和适应性强等特点, 其在铸钢件的生产中仍存在较大的应用市场, 但随着环保的严格要求, 采用新型CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺, 如改性水玻璃黏结剂结合脉冲法和加热法等吹气工艺, 进一步降低水玻璃加入量(小于3%), 提高型砂强度及受热溃散性, 应是CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂工艺的发展趋势。

## 1.2 液态有机酯自硬水玻璃砂

### 1.2.1 酯硬化水玻璃砂的发展

有机酯水玻璃自硬砂，简称“酯硬化水玻璃砂”，被认为是第二代水玻璃砂工艺，开始于20世纪70年代初的美国，20世纪90年代以后在中国逐步推广应用<sup>[1]</sup>。酯硬化水玻璃砂具有水玻璃砂和树脂自硬砂的综合优势：低毒性，无气味；型砂的强度高，硬化速度可调；成本低，操作方便，劳动条件好，符合绿色环保要求；水玻璃加入量可降至3.5%~4.5%。酯硬化水玻璃砂造型线如图2所示<sup>[26]</sup>。



1. 连续混砂机 2. 振实台 3. 转运小车 4. 起模工位 5. 翻转流涂工位 6. 表干炉 7. 浇注辊道

图2 酯硬化水玻璃自硬砂生产线布置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ester cured sodium silicate sand production line

普通酯硬化水玻璃砂的水玻璃加入量仍然偏高，型砂的硬化性能和硬透性一般，受环境湿度温度影响明显，型芯的溃散性和铸件清理仍需提高，旧砂的干法再生与回用率较低（约50%~60%）。为了解决长期困扰的水玻璃旧砂溃散差和旧砂再生回用困难的问题，中国的铸造工作者结合铁路薄壁铸钢件（摇枕、

侧架、车钩等）的实际生产需求，对酯硬化水玻璃的改性技术进行了大量研究，使得改性水玻璃砂的强度有较大提高，水玻璃加入量进一步降低至3.0%以内，使旧砂的溃散性及再生性较大改善<sup>[1]</sup>。特别是通过采用超低模数的水玻璃（ $M=1.5\sim 1.9$ ），增加了干法再生砂的可使用时间，基本实现了干法再生砂作单一砂循环使用。例如：华中科技大学开发出了DFH系列水玻璃改性剂，在不同模数和浓度的普通水玻璃中加入10%~15%的DFH系列水玻璃改性剂，可形成不同的改性水玻璃<sup>[1]</sup>。沈阳汇亚通铸造材料有限责任公司利用有机和无机复合改性剂对水玻璃进行改性，研制出系列化的新型改性水玻璃和配套的有机酯硬化剂，系列化产品具有水玻璃加入量低（1.8%~3.0%）、旧砂干法再生回用率高（80%左右）的特点<sup>[27-28]</sup>。

酯硬化改性水玻璃砂的工艺、材料及装备在中国的大量采用，被认为是CO<sub>2</sub>水玻璃砂工艺发明以来水玻璃砂工艺技术发展的第二次大的突破，也是中国铸造工作者对水玻璃砂工艺技术进步的重要贡献。酯硬化改性水玻璃砂既克服了树脂自硬砂成本高，生产场地气味大，劳动条件差等缺点，又具备了自硬树脂砂的优点，基本克服了普通水玻璃砂加入量高、溃散性差、旧砂回用率低等缺点，实现了水玻璃旧砂的循环利用。

### 1.2.2 酯硬化水玻璃砂的应用

新型酯硬化改性水玻璃砂工艺已在中国广泛应用，其主要特点是水玻璃加入量更低（2.5%~3.0%），型砂强度高、溃散性好、抗吸湿性和抗蠕变性好，旧砂干法再生回用率提高，铸件综合质量高，环境污染少。表2为不同温度和湿度下酯硬化水玻璃砂的性能<sup>[1]</sup>。

例如：某煤炭机械制造公司，采用新型酯硬化水玻璃砂工艺生产煤机、矿山和工程机械等铸钢件，改性水玻璃加入量为2%，有机酯固化剂为0.3%~0.4%，水玻璃砂可使用时间15 min左右、起模时间45~70 min，

表2 不同温度和湿度下酯硬化水玻璃砂的性能

Tab. 2 Performance of new ester cured sodium silicate sand under different temperatures and humidities

型砂配方（质量分数，%）			环境条件		抗压强度/MPa		
水玻璃黏结剂	硬化剂	原砂	温度/℃	湿度/%	1 h	6 h	24 h
3.0	0.3快酯	100	15	87	0.26	1.13	1.78
3.0	0.3快酯	（岳阳砂）	8	85	0.80	0.69	1.45
3.0	0.3中酯	100	16	87	0.64	1.89	2.52
3.0	0.3中酯	（都昌砂）	16	85	0.56	1.52	1.81
3.0	0.3中酯	100	8	85	0.07	0.72	1.45
3.0	0.3中酯	（海城砂）	18	93	0.61	1.62	1.88
3.0	0.3慢酯		28	92	0.68	1.72	1.83

24 h抗拉强度大于0.4 MPa。某阀门铸件生产公司，采用新型酯硬化水玻璃砂工艺生产阀门类铸钢件，改性水玻璃加入量为2.8%~3.0%，有机酯固化剂为

0.45%~0.55%，水玻璃砂可使用时间5 min左右、起模时间45 min左右，24 h抗拉强度为0.4~0.6 MPa<sup>[25]</sup>。新型酯硬化水玻璃砂工艺生产的典型铸钢件如图3所示。



图3 新型酯硬化水玻璃砂工艺生产的典型铸钢件

Fig. 3 Pictures of typical steel castings produced by new ester cured sodium silicate sand process

目前，新型酯硬化水玻璃砂工艺正在逐步替代普通水玻璃砂和部分树脂砂工艺，在冶矿重机、轨道交通、工程机械、煤矿机械和泵阀等行业铸钢件的实际生产中应用，随着工艺及改性水玻璃材料的技术水平和装备水平的不断完善，该工艺已成为了铸钢件生产技术改造的首选工艺。

### 1.3 铝合金用新型硅酸盐无机黏结剂砂工艺

#### 1.3.1 铝合金用新型硅酸盐无机黏结剂砂的发展

21世纪初，随着环境保护法规的日趋严格，德国HA公司开发了适于铝合金的Cordis系列无机黏结剂，ASK公司开发了Inotec系列的无机黏结剂<sup>[18]</sup>。该工艺采用新型硅酸盐黏结剂（加入量为硅砂的1.8%~2.5%）和

无机粉末促进剂（加入量约为黏结剂加入量的50%）与硅砂混合后，射入模具中（加热到130~180℃），在芯盒吹入热空气（150~200℃）的条件下硬化，被称为“新型无机黏结剂工艺”。Cordis黏结系统与其他黏结体系实际排放物比较，如图4所示<sup>[25]</sup>。可以看到，无机黏结剂不存在焦油等凝聚物，没有苯族排放物。ASK公司开发的Inotec系列无机黏结剂由于不含有机成分，不会导致冷凝水积聚，从而减少了铸件或模具的清洗量，还节省了有害气体排放处理成本，其与冷芯盒工艺对比结果如图5和表3所示<sup>[29]</sup>。

新型硅酸盐无机黏结剂砂工艺首先应用于汽车铝合金铸件制芯，德国大众和德国戴姆勒公司采用HA公司的Cordis系列产品，BMW公司采用ASK公司的Inotec

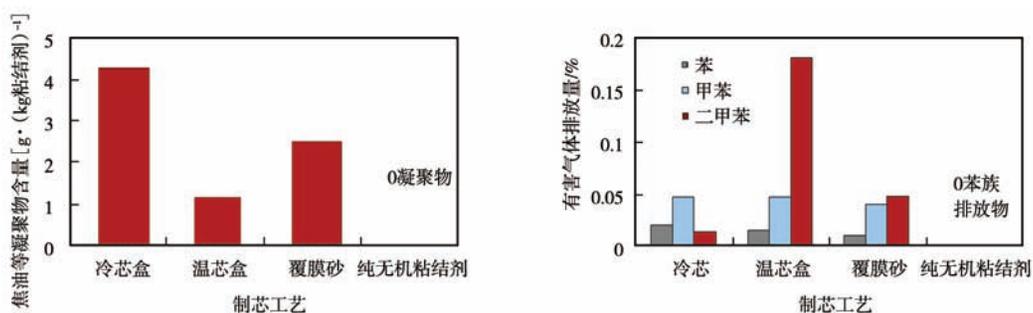


图4 相同制芯工艺中焦油等凝聚物含量和有害气体的排放量对比结果

Fig. 4 Comparative results of tar content and harmful gas emissions in the core making process

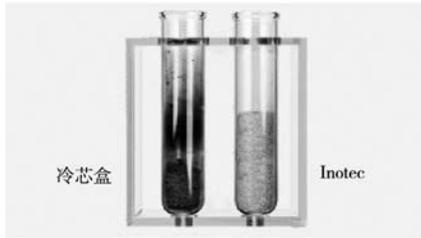


图5 冷芯盒和Inotec无机工艺对玻璃管的污染对比照片  
Fig. 5 Comparison of glass tube cleanliness between cold box and Inotec inorganic process

表3 冷芯盒和Inotec工艺性能对比  
Tab. 3 Performance comparison of cold box and Inotec process

铸造性能	冷芯盒	Inotec
固化时间/min	6	5.5
模具可回用性/次	15	257
清理时间/min	320	20
铸件产量/(单元·h <sup>-1</sup> )	7.8	10.8

系列产品，在无机专用射芯机上应用，完全取代了原来的冷芯盒及温芯盒工艺，经过三家公司验证表明，该工艺在铸件质量、生产效率和落砂性能等方面都不逊于冷芯盒及温芯盒工艺，因而较快在汽车铝合金铸件的批量生产中应用。

2010年，HA中国公司率先引进Cordis系列无机黏结剂，与中国一汽合作并在全国第一台德国Laempe公司无机制芯机上制成复杂的大众缸盖水套芯，成功应用于铝合金缸盖的生产；2013年，ASK公司的Inotec系列无机黏结剂也开始引入中国。无机黏结剂工艺在汽车铝合金铸件生产中的成功应用，对于减少铸造行业的污染和实现绿色生产具有较大的社会效益和经济价值，在铸造生产中的应用发展前景良好。

近10年来，中国铸造材料厂家及研究机构也陆续

研制了各种以改性水玻璃为基础的新型硅酸盐无机黏结剂材料，并进行了生产试验，在无机黏结剂温芯盒工艺、复合吹气冷芯盒工艺和无机覆膜湿态砂工艺等方面取得了不错的效果<sup>[30-31]</sup>。

### 1.3.2 新型硅酸盐无机黏结剂砂的应用

新型硅酸盐无机黏结剂砂工艺首先在国外展开应用，主要用于汽车铝合金缸体和缸盖等铸件的生产。2010年该工艺引进中国用于汽车铝合金缸体、缸盖以及铝合金电机壳铸件的生产。2017年，上海某合资企业采用HA公司的无机Cordis系列黏结剂工艺制芯生产铝合金缸盖，实现铸件合格率大于97%，达到冷芯工艺水平，工厂实现了制芯浇注零排放，其生产过程部分数据如表4所示<sup>[25]</sup>。

表4 上海某汽车零部件企业使用Cordis无机工艺生产部分数据

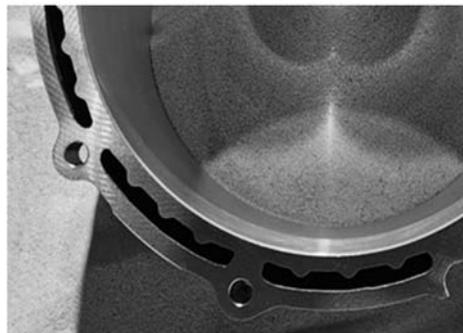
Tab. 4 Relevant production process data of Cordis series inorganic binder process

项目	客户现场数据
黏结剂加入量	无机黏结剂1.8%~2.2%，无机添加剂0.8%~1.1%
制芯效率	水套芯~40 s/模，冒口芯~60 s/模
砂芯成品率	95%~99%，平均98%
自动化	自动化取芯和修芯
砂芯储存	砂芯最长存储时间可达5天
铸件成品率	缸盖产品成品率97%以上
旧砂再生	回收率达90%以上，部分砂芯可以100%使用再生砂进行生产

2018年江苏某汽车零部件企业采用新型硅酸盐无机黏结剂砂工艺制备砂芯生产电机壳铸件，如图6所示，砂芯重1.5 kg，薄壁部位3.5 mm，铸件成品率在90%以上。目前，新型硅酸盐无机黏结剂在传统和新能源汽车铝合金铸件领域均可以替代原有的冷芯盒及热



(a) 无机砂芯



(b) 电机壳铸件

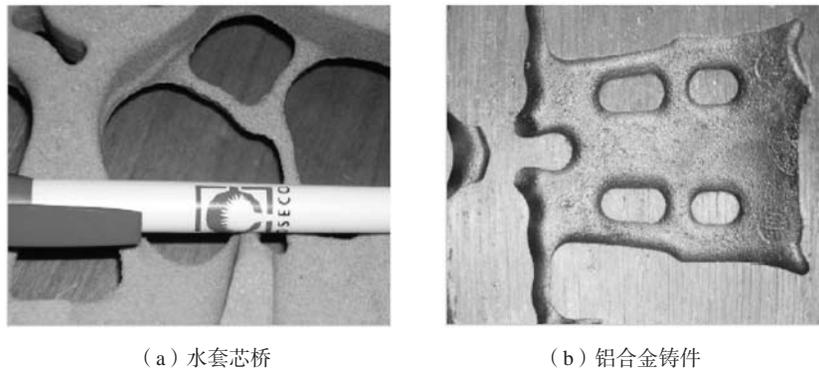
图6 江苏某汽车零部件企业无机砂芯及电机壳铸件  
Fig. 6 Pictures of inorganic sand core and motor casing castings

芯盒工艺，并且在产品质量方面有一定的提升<sup>[25]</sup>。

2012年以来，重庆长江材料公司开发了新型硅酸盐黏结剂砂工艺。它采用改性水玻璃黏结剂（加入量为原砂的1.8%~3.0%）和无机粉末增强剂（加入量为黏结剂的35%~50%），在热空气（130~180℃）的条件下硬化，被称为无机覆膜湿态砂工艺。目前该工艺已

批量应用于汽车副车架铝合金和刹车盘铸铁件的生产<sup>[25]</sup>。

FOSECO采用SOLOSIL TX无机黏结剂，该体系由改性水玻璃（模数为2.0~2.4）和含有各种矿物质的细粉组成，在热空气（150℃）条件下固化，其制备的乘用车铝制气缸盖水套芯桥质量好，可完全消除金属和砂之间的反应，如图7所示<sup>[19]</sup>。



(a) 水套芯桥 (b) 铝合金铸件  
图7 SOLOSIL TX 无机黏结剂生产的水套芯桥及其铝合金铸件

Fig. 7 Water jacket core bridge (a) and aluminum alloy castings (b) produced with SOLOSIL TX binder

另外中国铸造材料厂家及研究机构也相继开发了新型硅酸盐黏结剂砂工艺，并进行了铝合金铸件的试制。目前，国内外开发的新型硅酸盐无机黏结剂砂工艺（吹热空气固化）主要用于生产铝合金铸件或某些浇注温度更低的合金铸件，仅有少部分公司报道可用于铸铁和铸钢件的生产。

## 2 磷酸盐无机黏结剂

磷酸盐无机黏结剂从20世纪70年代开始进入铸造工业，因磷酸盐无机黏结剂砂高温强度高、高温变形

小、残留强度低、溃散性好等特点，曾在铸造行业引起了高度的重视。但由于磷酸盐无机黏结剂性能不稳定、吸湿性强等缺点，并未获得较多的应用<sup>[18]</sup>。

磷酸盐无机黏结剂固化方法分为自硬、气硬和加热硬化三种，自硬磷酸盐黏结剂砂通常采用氧化铁粉、氧化镁粉、电熔镁砂粉和炉渣等碱金属氧化物固化，气硬磷酸盐黏结剂砂通常采用吹氯化铵固化，热硬磷酸盐黏结剂砂通过加热（150~200℃）固化。磷酸盐无机黏结剂砂的配方及性能如表5所示<sup>[18]</sup>。

前苏联和美国最早对铸造用磷酸盐无机黏结剂开

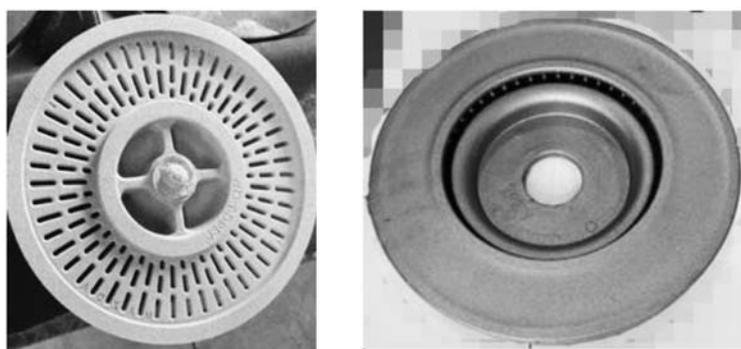
表5 磷酸盐无机黏结剂砂的配方及性能  
Tab. 5 Formulation and properties of phosphate inorganic binder sand

型砂配方（质量分数，%）			可使用时间/min	抗压强度（24 h）/MPa	硬化方式	适用范围
硅砂	黏结剂	固化剂				
96.5~96.9	正磷酸	电熔镁砂粉	35~40	5.0~6.0	自硬	壁厚300~600 mm大型铸钢件
	2.0~2.2	1.1~1.3				
95.2~96.3	正磷酸	重烧镁砂粉	14~16	3.0~3.2	自硬	壁厚80~150 mm中型铸钢件
	2.5~3.2	1.2~1.6				
87~89	正磷酸	镁铝铁矿粉	10~12	2.7~3.0	自硬	壁厚50~120 mm大型铸铁件
	5.0~6.0	6.0~7.0				
85.5~96.3	镁铝磷酸盐	炼钢废料	10~25	抗拉强度 1.36~1.5	自硬	—
	2.0~8.0	1.7~6.5				
88~94	钙镁铝磷酸盐	炼钢废料	18~26	2.64~3.2	自硬	—
	4.0~7.0	2.0~5.0				
96	铝铬磷酸盐	—	—	抗拉强度 1.35	加热硬化	—
	4.0	—				

展研究<sup>[32]</sup>，前苏联采用正磷酸盐作为无机黏结剂，以氧化铁和氧化镁粉末等作固化剂，用于生产大型铸铁和铸钢件，所生产的最大铸钢件达40 t，壁厚40~150 mm；美国Ashland化学公司发明了一种可用于铸造生产的冷硬硼铝磷酸盐黏结剂，被命名为Inoset。波兰在热硬化铝磷酸盐黏结剂中加入铬酸盐 $\text{CrO}_3$ 以改善黏结剂的稳定性和粘度，烘干温度为180 ℃，这种黏结剂未固化时吸湿，固化后不溶于水，有较高的耐火度，被命名为“Fosterm”。英国在氧化镁固化剂对铝磷酸盐自硬砂性能的影响方面进行了研究，发现新生沉淀氧化镁的化学活性过高，自硬砂硬化速度过快，应选用化学活性较低的烧结镁砂或电熔镁砂粉，而且氧化镁固化剂

有效质量分数应该大于90%。

中国在磷酸盐黏结剂的研究中起步较晚，20世纪80年代，华中科技大学研制成功了一种可用于自硬和热硬的硼铝镁磷酸盐黏结剂，黏结剂加入量为3%，自硬时抗拉强度为1.2~4.0 MPa，热硬时抗拉强度为2.0 MPa以上<sup>[32]</sup>。湖北工业大学对磷酸盐无机黏结剂的合成、改性和固化进行了大量研究，以解决磷酸盐无机黏结剂砂的稳定性、抗吸湿性和强度性能等问题<sup>[33-35]</sup>。重庆长江材料公司开发了磷酸盐无机湿态覆膜砂，其流动性好，制备的砂芯常温抗弯强度高于3.5 MPa，且砂芯在高于1 300 ℃时仍表现出良好的溃散性，可应用于黑色金属铸件的生产，如图8所示<sup>[36-37]</sup>。



(a) 花盘砂芯

(b) 花盘铸铁件

图8 磷酸盐无机湿态覆膜砂芯及铸铁件

Fig. 8 Phosphate inorganic coated faceplate sand core and faceplate iron castings

R. Liutyi等研究了 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 分别与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 三种无机盐合成磷酸钠无机黏结剂的性能特征，结果发现 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 与 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 合成焦磷酸二钠( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )黏结剂具有黏结强度高、热稳定性好、砂芯溃散性好等特点，可用于生产表面质量高的铸铸件<sup>[38]</sup>。

刘伟华等提出了一种热固化磷酸盐无机黏结剂，黏结剂的最佳配比为：磷酸：水：氢氧化铝：氧化镁：硼酸=300：70：60：9：8；在掺砂过程中加入聚乙烯醇(PVA)溶液对磷酸盐黏结剂进行改性可显著提高砂样的24 h抗拉强度，可满足一般铸造生产要求<sup>[39]</sup>。

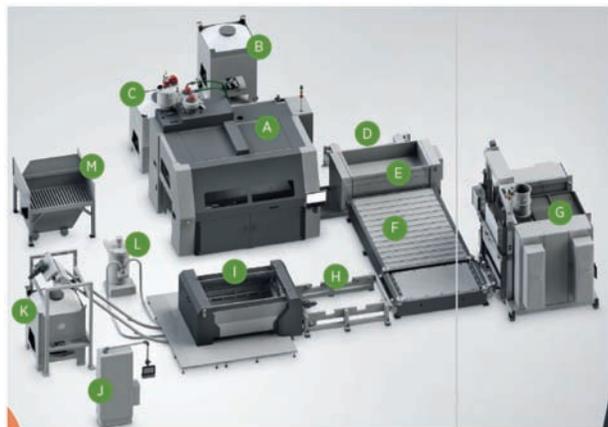
磷酸盐无机黏结剂与硅酸盐无机黏结剂相比，其耐高温性能和溃散性能更优异，同时其环保特性也得到认可，在铸造行业中具有较好的应用前景<sup>[40]</sup>。但磷酸盐无机黏结剂仍存在很多问题需要解决，如吸湿性大、稳定性差和价格较高等，对其黏结和固化机理认识也不够，故导致无法像硅酸盐无机黏结剂一样获得大量应用。同时，磷酸盐无机黏结剂砂的旧砂循环回用问题也是今后研究与应用的重要方向。

### 3 3D打印用无机黏结剂

采用3D打印技术可实现无模具快速制造复杂砂型(芯)，缩短了铸型的生产时间，降低了复杂铸件产品的研发周期，在铸造工业中具有很大的应用市场。目前，在砂型(芯)方面应用比较成熟的3D打印技术主要是喷射黏结成形工艺(3DP)<sup>[41]</sup>。3DP制备砂型(芯)是将砂粒材料逐层铺在工作台上，通过打印头喷射黏结剂，并在打印完后经过固化剂固化或加热固化获得黏结强度<sup>[42]</sup>。目前3DP技术采用的黏结剂多为呋喃树脂和酚醛树脂。

为了克服树脂黏结剂在3D打印过程中产生刺激性气味、污染环境和砂型(芯)发气量大等问题，开发一种性能与有机树脂相当，绿色环保的3D打印用无机黏结剂，已成为了行业的共识。近几年，国外的ExOne公司、Voxeljet AG公司，国内的宁夏共享公司在3D打印用无机黏结剂的研究与应用上开展了一些研发工作。

ExOne公司已成功地将无机黏结剂应用于3DP技术。该无机黏结剂是基于水玻璃黏结剂改性而获得，



A. 3DP设备 B. 新砂仓 C. 再生砂仓 D. 转运站 E. 工作箱 F. 传送带 G. 微波炉 H. 传送工位 I. 脱砂工位 J. 控制柜 K. 带回收箱的收料斗 L. 工业除尘器 M. 精整区

图9 ExOne公司无机黏结剂3D打印系统布置示意图

Fig. 9 Schematic diagram of inorganic binder 3D printing system in ExOne company

其pH为12，密度为 $1.3 \text{ g/cm}^3$ ，采用微波固化工艺，砂型的强度为 $250\sim 400 \text{ N/cm}^2$ <sup>[43]</sup>。图9是ExOne公司无机黏结剂3D打印系统布置示意图<sup>[43]</sup>，其工艺过程是，将3D打印成形后的工作箱从“打印工位”转运至“微波加热工位”，砂型（芯）固化后再转送至脱砂工位和精整区。图10是ExOne公司无机黏结剂3D打印的坯体、微波固化及砂型试样照片<sup>[43]</sup>。

维捷公司（Voxeljet AG）在2023年6月的GIFA2023贸易展会上推出了一项冷固化无机黏结剂（Cold-curing inorganic binder, Cold IOB）3D打印技术，该技术在打印成形后，无需微波固化，即可形成砂型和砂芯，如图11所示<sup>[44]</sup>。同时，维捷公司还展示了其与Loramendi公司为宝马合作的核心打印（ICP）工业化项目的成果，采用无机粘合剂打印砂芯，然后使用微波固化，它是一种热固化无机黏结剂（Hot-curing inorganic binder, Hot IOB）3D打印技术，如图12所示<sup>[44]</sup>。

宁夏共享公司研发了一种3DP砂型（芯）用无机黏



(a) 打印坯体

(b) 微波固化

(c) 砂型试样

图10 ExOne公司无机黏结剂3D打印的坯体、微波固化及砂型试样照片

Fig. 10 Pictures of inorganic binder 3D printing, microwave curing, and sand core samples



图11 冷固化无机黏结剂3D打印

Fig. 11 3D printing with cold-curing inorganic binders

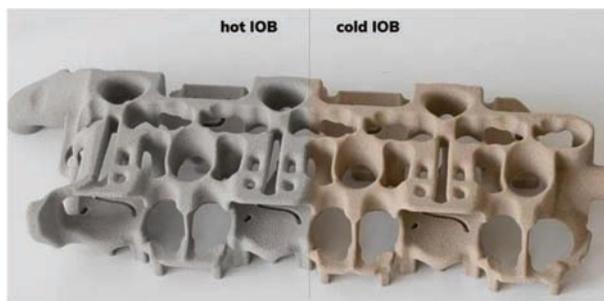


图12 热固化和冷固化无机黏结剂3D打印对比

Fig. 12 Comparison of 3D printing with heat-curing and cold-curing inorganic binders

结剂，以硅酸钠为主的水溶液，在常温或加热条件下与其配套的固化剂材料发生固化反应成形，无机黏结剂性能指标如表6所示<sup>[45]</sup>。另外，还开发了一种3DP砂

型（芯）用双组分热硬化无机黏结剂材料，黏结剂材料组分A是由去离子水、磷酸以及表面活性剂烷基二甲基甜菜碱组成的粘度（ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ）为 $8\sim 12 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的透明水性液体，组分B是由轻质氧化镁、轻质氧化锌以及磷酸二氢铝组成的粉末材料，平均粒度为300目<sup>[46]</sup>。

Wang Fu等将水玻璃粉末与砂粒均匀混合，通过喷

表6 3DP打印铸型(芯)用水玻璃黏结剂性能指标  
Tab. 6 Performance indicators of 3D printing mold/core using sodium silicate binder

项目	牌号及指标	
	3DS-2.9	3DS-2.5
模数 $M$	2.6~2.9	2.2~2.5
密度(25℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.20~1.40	
粘度(25℃)/mPa·s	6.0~14.0	
表面张力(20℃)/(mN·m <sup>-1</sup> )	≤40	
水不溶物含量(质量分数,%)	≤0.06	

头喷射水基溶剂打印铸造用砂型,以克服传统的有机黏结剂喷射工艺制造的砂型发气量大的问题,其制作过程如图13所示<sup>[47]</sup>。通过对打印工艺的系统考察,确定了最佳工艺参数:黏结剂饱和度50%,水玻璃粉添加量10wt.%,层厚0.2 mm。制备的砂样性能优异,抗拉强度为4.5 MPa,最大发气量为8.1 L/kg。

## 4 旧砂再生工艺及装备

旧砂再生回用是无机黏结剂砂实现绿色环保的重要环节,也是砂型铸造生产的重要组成部分。旧砂再

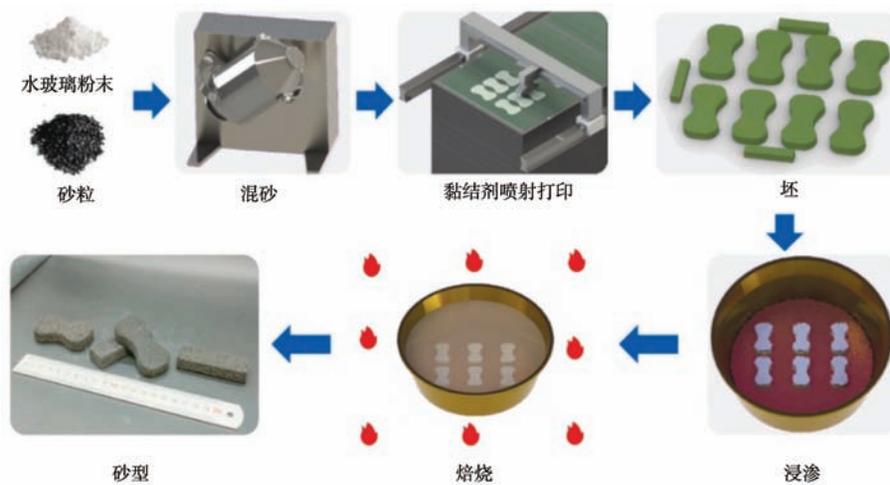


图13 砂型制作示意图

Fig. 13 Schematic diagram for manufacturing sand mold by BJ technology

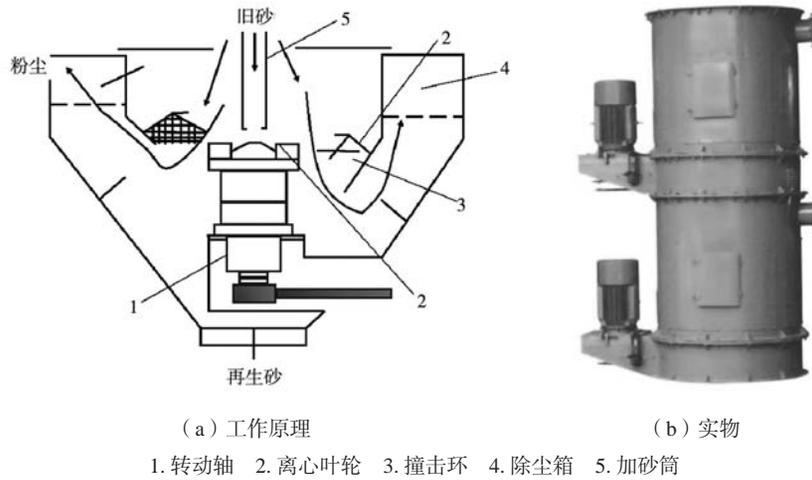
生的方法很多,用于无机黏结剂砂的旧砂再生,主要有干法再生、中温加热+干法再生和湿法再生等<sup>[1]</sup>。

(1) 干法再生。干法再生是利用空气动力或机械动力将旧砂颗粒加速至一定的速度,靠旧砂颗粒之间或与设备之间发生碰撞和摩擦,使砂粒表面的黏结剂膜产生破裂、剥离以实现旧砂的再生。干法再生的形式较多,用于无机黏结剂旧砂干法再生的设备有立式逆流摩擦式再生机、机械离心冲击式再生机、卧式离心搅拌摩擦再生机和气流冲击式再生机等,这些设备的再生机理都是“碰撞-摩擦”,碰撞-摩擦的强度越大,干法再生的去膜效果越好,脱膜率越高,同时砂粒的破碎现象也加剧。目前,在中国应用最多的干法再生设备是离心撞击式干法再生系统,其工作原理和实物如图14所示<sup>[1]</sup>。

干法再生的设备简单,成本较低,但不能完全去除旧砂表面残留的黏结剂,旧砂脱膜率在5%~25%,再生砂质量不高。王继娜等<sup>[48]</sup>为了提高旧砂干法再生脱膜率,采用“冰冻-机械”法对水玻璃旧砂进行再生,结果发现低温冰冻使旧砂表面残留黏结剂及其中

的水结冰脆化、开裂,更容易被去除,当冰冻温度达到-40℃时,再生脱膜率可达40.4%,在自然低温冰冻(-10~-15℃)条件下,再生脱膜率达到了32%左右。R. S. Danko等<sup>[49]</sup>采用-70℃冰冻水玻璃旧砂,明显提高了再生砂的质量,但当机械再生时间超过5 min后,容易导致砂粒破碎,产生大量粉尘。

(2) 中温加热+干法再生。中温加热+干法再生是针对干法再生存在的问题进行改进的再生方法,水玻璃旧砂表面黏结剂容易吸湿,黏结剂膜牢固地黏结在砂粒表面并具有一定的韧性,在碰撞-摩擦的作用力下很难清除。旧砂再生前进行加热处理,砂粒表面的黏结剂膜变脆,更容易被碰撞-摩擦作用力清除,可提高再生砂质量,再生脱膜率可达25%~40%。樊自田等将水玻璃旧砂加热到300~350℃后再进行干法再生,发现旧砂经300~350℃的温度加热,可减小或消除旧砂中水和残留黏结剂的影响,对于酯硬化水玻璃再生砂可以分解去除残留酯的影响,大大提高干法再生砂的可使用时间。干法再生砂质量较好,可作单一砂使用,无锡锡南铸机公司研发了“中温加热干法再生设备系



(a) 工作原理 (b) 实物  
1. 转动轴 2. 离心叶轮 3. 撞击环 4. 除尘箱 5. 加砂筒  
图14 离心撞击式再生机工作原理图及实物照片

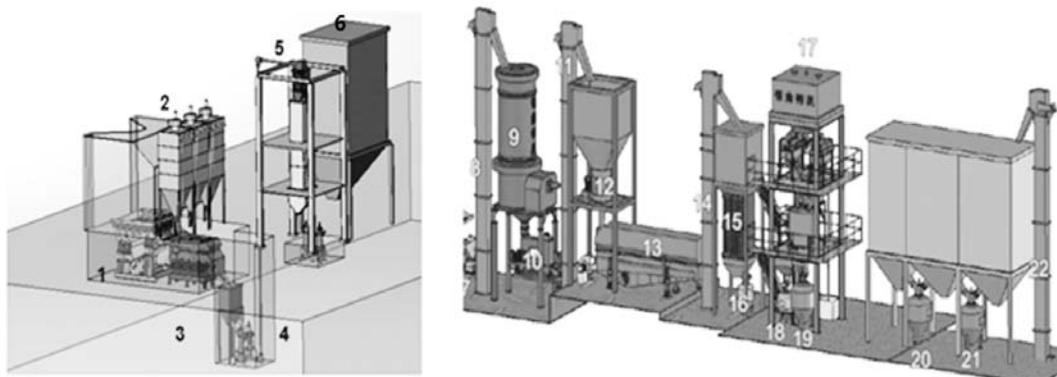
Fig. 14 Schematic diagram and actual pictures of centrifugal impact reclamation equipment

统”，该设备系统布置如图15所示<sup>[1]</sup>。

近期一些公司针对铝合金的新型硅酸盐黏结剂，采用了“机械研磨+热法（650~700℃）焙烧双联法”工艺对旧砂进行再生回用，如图16所示，它通过机械研磨的作用除去砂粒表面残留的黏结剂，然后采用高温焙烧使剩余黏结剂钝化（玻璃化）。但该再生工艺

会使再生砂表面的残留黏结剂积累，降低再生砂的耐火度。因此，多次循环使用后，需要一定量的旧砂排放和新砂替代是必然的结果，也只能用于铝合金铸件生产。

磷酸盐无机黏结剂旧砂再生研究报道较少，张友寿等通过加热结合机械摩擦的方法对磷酸盐无机黏结



1. 振动落砂机 2. 除尘器 3. 破碎机 4. 筛分机 5. 气力输送机 6. 旧砂斗 7. 给料机 8. 11. 14. 22. 斗提机（或双罐发送罐） 9. 中温焙烧炉 10. 搓擦再生机 12. 离心再生机 13. 振动沸腾冷却床 15. 砂温调节器 16. 18. 19. 20. 21. 气动输送系统 17. 铬铁矿砂分离系统

图15 加热—干法再生系统布置示意图  
Fig. 15 Schematic diagram of medium-temperature heating combined with dry reclamation system

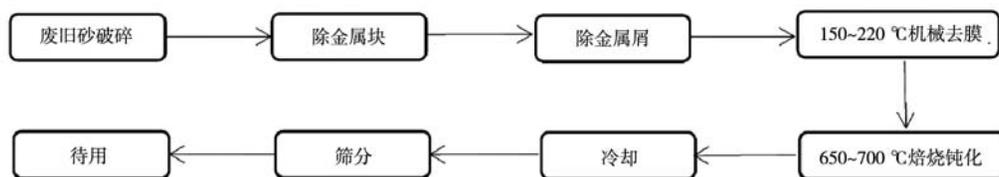
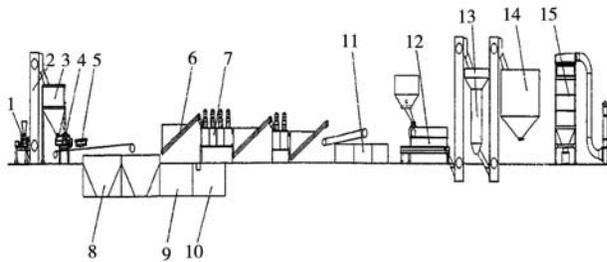


图16 铝合金用新型硅酸盐无机黏结剂旧砂再生回用流程图  
Fig. 16 Flow chart of used sand reclamation in new silicate inorganic binder sand process

剂自硬砂进行再生回用研究测试，结果发现不同温度处理的再生砂在回用过程中的固化速度均快于新砂，而且再生砂的强度与新砂的强度相当，经过多次循环使用的再生砂，随着循环次数的增加，型砂性能并未出现恶化<sup>[50]</sup>。

(3) 湿法再生。湿法再生是利用水的溶解和擦洗作用，去除旧砂表面残留的黏结剂膜。由我国开发的多级强擦洗湿法再生系统，水玻璃旧砂再生的除膜率高（大于90%），再生砂的性能接近新砂，应用广泛。多级强擦洗湿法再生系统如图17和图18所示<sup>[1]</sup>。旧砂块经破碎筛分后与清水按一定比例混合后，依次进行一级（强擦洗）湿法再生、二级（强擦洗）湿法再生，再经过湿砂脱水、烘干等工艺获得再生砂。



1. 鄂式破碎机 2. 斗提机 3. 旧砂斗 4. 筛分机 5. 磁选机 6. 砂水分离器 7. 一级再生机 8. 浸泡池 9~10. 污水池 11. 湿砂池 12. 烘干设备 13. 冷却设备 14. 再生砂斗 15. 除尘器

图17 多级强擦洗湿法再生系统设备组成

Fig. 17 Multi-stage strong scrubbing wet reclamation equipment system

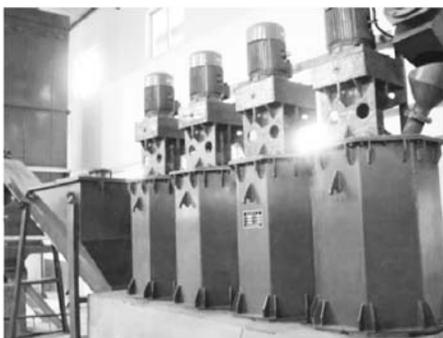


图18 多桶强擦洗湿法再生机

Fig. 18 Multi-barrel strong scrubbing wet reclamation machine

旧砂湿法再生脱膜率高（≥90%），再生砂质量好，可作为单一面砂回用；但湿法再生系统较大，需要处理污水，成本较高。目前，水玻璃旧砂的湿法再生工艺研究主要集中在少耗水量、再生和污水的循环利用方面。

Lichi Wang等研究了超声辅助水玻璃旧砂湿法再生，如图19所示，发现超声的机械效应、空化效应和热效应均可加速水玻璃的溶解，在少耗水的条件下可获得高的脱膜率，当1 t水玻璃旧砂的总耗水量为0.9 t，再生脱膜率可到90.58%<sup>[51-52]</sup>。另外，有学者研究了从水玻璃旧砂再生污水中回收水玻璃，如图20所示，认为回收的水玻璃黏结剂强度与商用水玻璃相近，可作为商用水玻璃的替代品<sup>[53-54]</sup>。上述研究成果的应用开发有待深入。

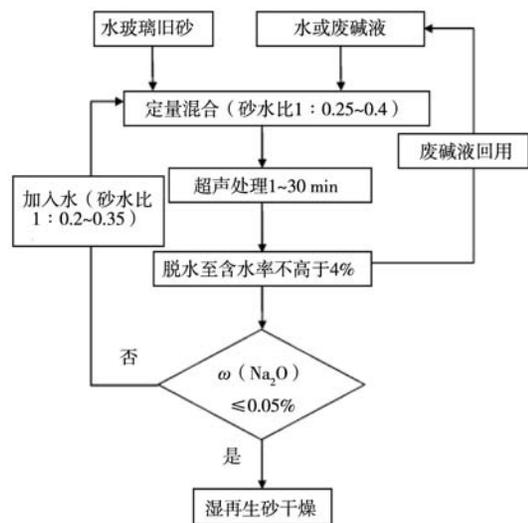


图19 超声波湿法再生水玻璃旧砂工艺流程图

Fig. 19 Flow chart of ultrasonic wet reclamation of sodium silicate used sand

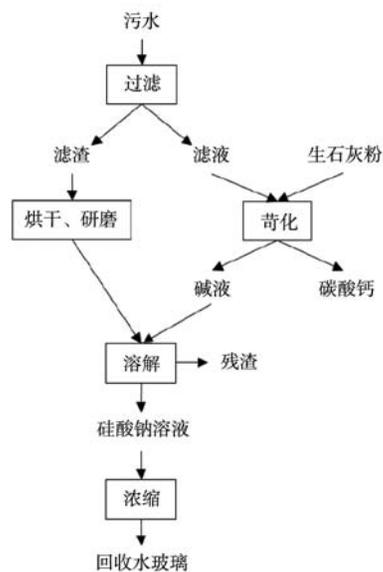


图20 水玻璃旧砂再生污水中回收水玻璃流程图

Fig. 20 Flow chart of recycling sodium silicate from used sand reclamation sewage

龚小龙等研发的滚筒式水玻璃旧砂湿法再生脱水一体化设备,该设备兼备再生-脱水双功能,一次再生耗水量30%,经过3次湿法再生后脱膜率可达90.04%<sup>[55-56]</sup>。何富强采用聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)的水溶液作絮凝剂,对水玻璃旧砂湿法再生污水进行了系统的研究,发现污水处理后若直接向外排放,最低的处理成本为0.51元/t污水,污水处理后若要二次回用,最低的处理成本为1.62元/t污水<sup>[57]</sup>。

Kyeong Ho Kim等采用KOH溶液对铝合金铸造用新型硅酸盐无机黏结剂旧砂进行了湿法再生,旧砂先在0.2M KOH溶液中研磨再生,除去旧砂表面残留物,然后用水清洗2~3次并干燥,如图21所示<sup>[58]</sup>。结果发现再生砂表面仍会残留增强剂粉末,而且残留增强剂粉末拥有约78%的性能,再生砂仅加入新型硅酸盐无机黏结剂就可以实现较好的强度性能。

卢记军等提出一种水玻璃旧砂蒸淋再生方法,如图22所示<sup>[59-60]</sup>,将破碎和筛分的水玻璃旧砂放置在封闭或半封闭的容器中,然后向所述容器中通入100℃及以上高温水蒸气进行蒸淋30 min左右,蒸淋产生的处理液从所述容器底部滤出,将容器内的水玻璃砂取出,干燥后获得水玻璃再生砂,蒸淋再生耗水量为旧砂质量

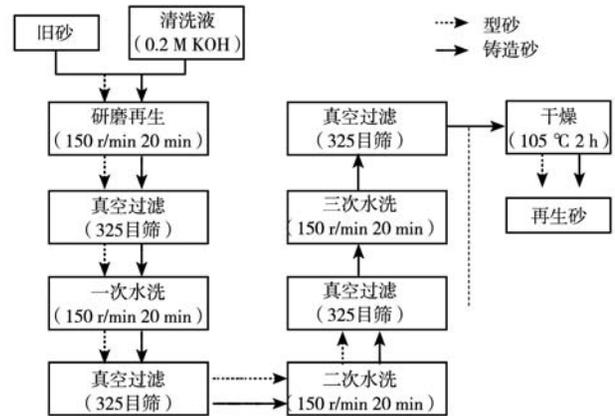
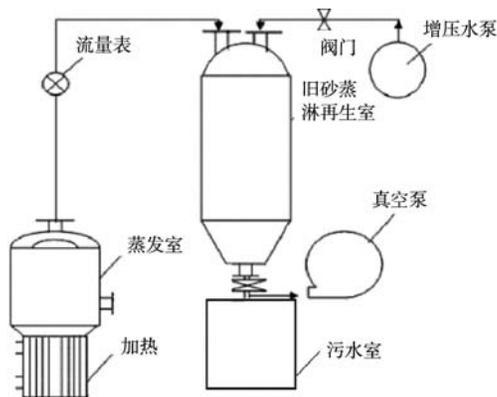
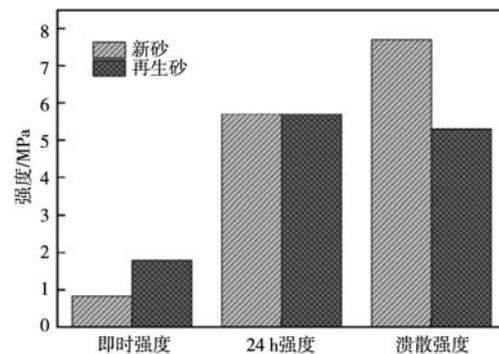


图21 新型硅酸盐无机黏结剂旧砂湿法再生流程图  
Fig. 21 Experimental procedure for wet reclamation

的60%左右。另外,还研究了CaCl<sub>2</sub>处理CO<sub>2</sub>水玻璃旧砂湿法再生的污水,结果发现加入质量分数20% CaCl<sub>2</sub>溶液作为处理剂,混合搅拌4 min,能有效地将污水浊度降低到20以下,pH从碱性降为中性<sup>[61]</sup>。该研究的工程价值有待验证。



(a) 蒸淋再生原理图



(b) 再生砂抗压强度

图22 水玻璃旧砂蒸淋再生原理图及再生砂的抗压强度

Fig. 22 Schematic diagram of steam reclamation and compressive strength results of reclaimed sand

## 5 总结与展望

铸造用无机黏结剂作为一种无毒无味的绿色环保型黏结剂,在改善砂型(芯)铸造环境、降低生产成本和提高产品竞争力等方面具有很好的应用前景,一直受到铸造工作者的广泛关注。但无论是应用较成熟的硅酸盐类无机黏结剂,还是正在研发的磷酸盐无机黏结剂和3D打印用无机黏结剂,要想完全取代有机黏结剂,还有很长的路要走,需要铸造工作者继续研究,不断创新和完善。

(1) CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂和酯硬化水玻璃砂仍然是铸钢件生产中应用最多的无机黏结剂砂,新型硅酸盐无机黏结剂砂在铝合金铸件生产中获得了较快速的发展和应。对于硅酸盐类无机黏结剂,无论是应用于钢铁铸件还是应用于铝合金铸件,提高型(芯)砂的常温强度,改善旧砂的溃散性及再生回用性,都是该类无机黏结剂发展追求的目标。另外,需更深入研究硅酸盐类无机黏结剂的黏结机理及硬化特征,改善黏结剂及固化剂材料的品质,改进传统的硬化方法、工

艺及装备,重点解决旧砂的再生回用问题。

(2) 磷酸盐类无机黏结剂砂与硅酸盐类无机黏结剂砂比较,具有更优异的高温强度和溃散性,适合应用于铸钢铸铁件的生产。但磷酸盐类无机黏结剂吸湿性大、稳定性差、价格昂贵,在砂型(芯)中并未获得大量的应用。因此,需要深入研究磷酸盐类黏结剂的黏结和硬化机理,优化黏结剂的合成工艺、材料和性能,改进传统的硬化方法,研发适宜的旧砂再生工艺、方法及装备,以提高磷酸盐无机黏结剂的工业适用性。

(3) 3D打印用无机黏结剂是近几年研究的热点,目前3DP技术普遍采用的黏结剂多为呋喃树脂和酚醛树脂有机黏结剂,无机黏结剂(以改性水玻璃为主)在3DP技术上的应用处于起步阶段,但有代替有机黏结剂

的趋势。对于3DP打印用无机黏结剂,研究合适的无机黏结剂材料,硬化方法(微波硬化、加热硬化、自硬化等),开发适应于无机黏结剂环境的喷头装置,解决砂型(芯)坯体黏结强度和精度低的问题,这些都是3D打印用无机黏结剂的主要任务及发展方向。

铸造旧砂再生是砂型铸造工艺实现绿色无污染铸造的关键环节,旧砂的完全再生循环使用(零排放)是铸造企业追求的目标。无机黏结剂砂的旧砂再生主要分为干法再生、中温加热+干法再生、湿法再生以及复合工艺再生,各有优缺点。针对不同的旧砂,应根据其性能特征,并结合企业的生产实际,选择合适的(低成本)再生工艺装备,以期最大化实现旧砂的循环回用。

#### 参考文献:

- [1] 樊自田,朱以松,董选普,等.水玻璃砂工艺原理及应用技术[M].第2版.北京:机械工业出版社,2016.
- [2] WANG J N, FAN Z T, ZAN X L, et al. Properties of sodium silicate bonded sand hardened by microwave heating [J]. China Foundry, 2009 (3): 191-196.
- [3] 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),2020,20:15-18.
- [4] CZERWINSKI F, MIR M, KASPRZAK W. Application of cores and binders in metalcasting [J]. International Journal of Cast Metals Research (Online), 2015, 3: 129-139.
- [5] JOHN C. Complete casting handbook [M]. 2nd Edition. Elsevier Ltd., 2015.
- [6] BROWN J R. Fosco ferrous foundryman's handbook [M]. Butterworth Heinemann, 1999.
- [7] GUHARAJA S, NOORUL HAQ A, KARUPPANNAN K M. Optimization of green sand casting process parameters by using taguchi's method [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2006, 11-12: 1040-1048.
- [8] KHAN M M, SINGH M, JADHAV G N, et al. Characterization of waste and reclaimed green sand used in foundry processing [J]. Silicon-Neth, 2020, 3: 677-691.
- [9] 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(3):251-270.
- [10] BUCARZ M, DROŻYŃSKI D, JEZIEŃSKI J, et al. Comparison of the properties of alkali-phenolic binder in terms of selection of molding sand for steel castings [J]. Materials, 2019, 22: 3705.
- [11] 樊自田,汪华方.水玻璃砂型铸造技术研究及应用新进展[J].金属加工(热加工),2011(19):23-26.
- [12] SONG L, LIU W, XIN F, et al. Study of adhesion properties and mechanism of sodium silicate binder reinforced with silicate fume [J]. Int J Adhes Adhes, 2021, 102820.
- [13] 周静一.国内外水玻璃无机粘剂在铸造生产中的应用及最新发展[J].铸造,2012(3):237-245.
- [14] HOLTZER M, KMITA A. Mold and core sands in metalcasting: chemistry and ecology: sustainable development [J]. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [15] DAŃKO R, KMITA A, HOLTZER M, et al. Development of inorganic binder systems to minimise emissions in ferrous foundries [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2023, 666.
- [16] MERTA V, BEŇO J, OBZINA T, et al. Innovative inorganic binder systems for the production of cores for non-ferrous metal alloys reflecting the product quality requirements [J]. Metals-Basel, 2021, 5: 733.
- [17] LAFAY V. Application of no-bake sodium silicate binder systems [J]. Int J Metalcast: 17-26.
- [18] KAMIŃSKA J, ANGRECKI M, PALMA A, et al. The effect of additive "B" on the properties of CO<sub>2</sub>-hardened foundry sands with hydrated sodium silicate [J]. Arch Metall Mater, 2017, 3: 1637-1641.

- [19] KAMIŃSKA J, ANGRECKI M, PALMA A, et al. The effect of additive "B" on the properties of CO<sub>2</sub>-hardened foundry sands with hydrated sodium silicate [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2017, 3: 1637–1641.
- [20] 陈群, 程楠, 孙玉福, 等. 水玻璃砂改性剂、改性水玻璃砂及制备方法: CN107116175B [P]. 2018-12-04.
- [21] 余明伟. 一种冷芯盒用改性水玻璃粘结剂及其制备: CN101947637B [P]. 2012-10-10.
- [22] 张明, 程楠, 赵冲, 等. 复合改性剂对CO<sub>2</sub>硬化水玻璃砂性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (2): 176–180.
- [23] 熊星之. 能有效提高CO<sub>2</sub>水玻璃砂溃散性和再生性的添加剂 [J]. 铸造, 2011, 60 (9): 911–913.
- [24] 刘加军, 尹绍奎, 李延海, 等. 一种CO<sub>2</sub>硬化无机粘结剂及其制备方法: CN111718175B [P]. 2022-05-10.
- [25] 中国机械工程学会铸造分会, 世界铸造组织造型材料委员会. 中国铸造造型材料应用现状及发展趋势调研报告 [R]. 2023.
- [26] 朱以松, 吴殿杰. 酯硬化水玻璃砂高速造型生产线的应用 [C]// 2015中国铸造活动周论文集, 中国机械工程学会: 664–669.
- [27] 余明伟. 一种铸造造型、制芯用粘结剂及其制备方法: CN100503081C [P]. 2009-06-24.
- [28] 金广明, 魏甲, 张俊法, 等. 铸钢件生产中推广酯固化水玻璃自硬砂的可行性 [J]. 铸造, 2009, 58 (9): 965–967, 970.
- [29] <https://www.ask-chemicals.com/foundry/inotec-inorganic-binder-system>.
- [30] 熊鹰. 用硅酸盐无机粘结剂制备覆膜砂的方法: CN102773401A [P]. 2012-11-14.
- [31] 金广明, 魏甲. 一种温芯盒制芯砂组合物及制芯方法: CN104439041A [P]. 2015-03-25.
- [32] 李远才主编. 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.
- [33] 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.
- [34] 黄飞, 夏露, 张友寿, 等. 磷酸盐粘结剂及其型砂配比优化研究 [J]. 铸造, 2023 (2): 178–182.
- [35] 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 (2): 284–288.
- [36] 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 (9): 1111–1115.
- [37] 王丽峰. 磷酸盐无机粘结剂的发展及其应用 [C]// 2023重庆市铸造年会. 中国重庆: 2023.
- [38] 熊杰, 黄天佑, 廖丹. 长江赛特无机粘结剂与赛特铸造砂技术与应用 [C]// 2017中国铸造活动周. 苏州: 2017.
- [39] LIUTYI R, PETRYK I, TYSHKOVETS M, et al. Investigating sodium phosphate binders for foundry production [J]. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 2022: 100082.
- [40] LIU W, JIA X, SONG L, et al. Effects of binder components and Pva modifier on bonding performance of phosphate binder for sand core-making [J]. China Foundry, 2023 (2): 134–138.
- [41] 樊自田, 杨力, 唐世艳. 增材制造技术在铸造中的应用 [J]. 铸造, 2022, 71 (1): 1–16.
- [42] SIVARUPAN T, BALASUBRAMANI N, SAXENA P, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3d printing of sand moulds for advanced casting [J]. Additive Manufacturing, 2021: 101889.
- [43] SIVARUPAN T, BALASUBRAMANI N, SAXENA P, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3D printing of sand moulds for advanced casting [J]. Additive Manufacturing, 2021: 101889.
- [44] [https://www.exone.com/Admin/ExOne/media/Sand-Binders/210310\\_X1\\_Handout\\_Inorganic\\_Binder\\_EN\\_2021-03\\_www.pdf](https://www.exone.com/Admin/ExOne/media/Sand-Binders/210310_X1_Handout_Inorganic_Binder_EN_2021-03_www.pdf).
- [45] 粘结剂喷射铸型(芯)用水玻璃: T/CFA 020202081-2022 [S]. 2022.
- [46] 邢金龙, 张宏凯, 张茜. 3D喷墨打印砂型/芯用双组分热硬化无机粉末粘结剂材料的研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (12): 1394–1398.
- [47] WANG F, CUI X, YANG Q, et al. Fabrication and posttreatment for inorganic binder jetting sand molds for casting [J]. Additive Manufacturing, 2023: 103690.
- [48] WANG J N, FAN Z T. 'Freezing-mechanical' reclamation of used sodium silicate sands [J]. International journal of cast metals research (Online), 2010 (5): 257–263.
- [49] DANKO R S. Experiences gathered during reclamation of used water glass and bentonite sands in extra low and ambient temperature [J]. International journal of cast metals research (Online), 2010 (2): 92–96.
- [50] 王辛, 张友寿, 夏露, 等. 磷酸盐粘结剂旧砂热法再生的研究 [J]. 铸造, 2022 (7): 883–887.
- [51] WANG L, JIANG W, LIU F, et al. Investigation of parameters and mechanism of ultrasound-assisted wet reclamation of waste sodium silicate sands [J]. International journal of cast metals research (Online), 2018 (3): 169–176.
- [52] 樊自田, 王黎迟, 刘富初, 等. 一种超声波湿法再生水玻璃旧砂的方法: CN106807883B [P]. 2019-03-05.
- [53] WANG L, JIANG W, GONG X, et al. Recycling water glass from wet reclamation sewage of waste sodium silicate-bonded sand [J]. China Foundry, 2019 (3): 198–203.
- [54] 樊自田, 王黎迟, 刘富初, 等. 一种从水玻璃旧砂湿法再生污水中回收水玻璃的方法: CN109399652B [P]. 2020-05-19.
- [55] 龚小龙, 樊自田, 刘富初, 等. 少耗水量滚筒式水玻璃旧砂湿法再生方法 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018, 11: 116–120.
- [56] GONG X, LIU F, HU S, et al. Reclamation of clay-resin mixed waste sand by a hot waste alkali liquor soaking assisted with scrubbing

- method [J]. International Journal of Metalcasting, 2020, 15: 1–10.
- [57] 何富强, 樊自田, 王继娜. 水玻璃旧砂湿法再生污水处理试验研究 [J]. 铸造技术, 2008 ( 11 ): 1473–1476.
- [58] KIM K H, BAE M A, LEE M S, et al. Regeneration of used sand with sodium silicate binder by wet method and their core manufacturing [J]. J Mater Cycles Waste, 2021, 1: 121–129.
- [59] 卢记军, 谭远友, 闻向东, 等. 水玻璃旧砂再生和再生处理液浓缩的联合处理方法: CN102974757B [P]. 2015-05-20.
- [60] JUN J L, WEI H, LEI Y, et al. Reclamation of CO<sub>2</sub> sodium silicate used sands by steam leaching [J]. China Foundry, 2023, 20 ( 6 ): 537–544.
- [61] 卢记军, 何伟, 杨磊, 等. CaCl<sub>2</sub>处理CO<sub>2</sub>水玻璃旧砂湿法再生污水的研究 [J]. 铸造, 2022, 71 ( 3 ): 357–361.

(文章转载自China Foundry, 2024年第5期)

---

## Research, Application and Development of Inorganic Binder for Casting Process

GONG Xiao-long<sup>1,2</sup>, HU Sheng-li<sup>1</sup>, FAN Zi-tian<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

### Abstract:

Inorganic binder used in casting process has the advantages of low odor, labor-friendly conditions, and relatively low cost, which is one of the main development directions for casting molding materials in the future. However, compared to organic binders (such as resin binders), inorganic binders exhibit lower bonding strength and are more sensitive to environmental humidity. This sensitivity poses challenges, particularly in the reclamation of used sand, thus limiting their broader application. In this paper, the research and application status of inorganic binders (mainly silicate inorganic binders) and their curing methods are summarized. In addition, the research and application of phosphate inorganic binders and 3D printing inorganic binders that are being developed are introduced. Meanwhile, a detailed comparative analysis is conducted on the challenging issue of “reclamation for used sand” in the application of inorganic binders. Finally, the development direction of inorganic binders is clarified.

### Key words:

inorganic binder; silicate system; phosphate system; 3D printing; used sand reclamation; development trend