

聚乳酸改性磷酸盐自硬砂试验研究

王学明¹, 袁博²

(1. 内蒙古交通职业技术学院, 内蒙古赤峰 024005; 2. 武汉城市职业学院, 湖北武汉 430064)

摘要: 采用聚乳酸 (PLA) 对磷酸盐粘结剂进行改性, 以电熔镁砂粉为固化剂, 配制的自硬砂经过工艺性能测试和生产试验验证, 可使用时间长达40 min, 稳定性和抗吸湿性良好, 且在不同的空气湿度下均表现出良好的粘结强度, 溃散性也较好, 能很好的适应工业生产需要。

关键词: 聚乳酸; 磷酸盐粘结剂; 稳定性; 吸湿性; 溃散性

作者简介:

王学明(1986-), 男, 学士, 讲师, 研究方向为铸造工艺、铸造新材料。E-mail: 422396048@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

11-1417-05

基金项目:

武汉黄鹤英才(优秀青年人才)资助、武汉市市属高校产学研研究项目(CXY202219); 湖北省教育厅科研计划项目(B2021529、B2020427、B2019433); 武汉市知识创新专项曙光项目(2022010801020434); 武汉城市职业学院科研创新团队建设计划资助项目(2020whcvcTD02)。

收稿日期:

2023-02-21 收到初稿,

2023-04-28 收到修订稿。

近年来, 随着人们环保意识的增强, 铸造业的环保问题越来越受到重视, 目前造型材料主要使用有机树脂作为粘结剂, 在浇注过程中产生大量刺激性气体, 如甲醛、SO₃、SO₂、苯酚和二恶英等有害物质, 不仅污染环境, 对车间工人的身体健康也构成了严重威胁^[1-2]。寻找新型绿色环保低碳型无机铸造粘结剂已成当务之急。磷酸盐粘结剂是一种透明液状无机化学粘结剂, 无色、无味、无毒, 对环境友好, 用于自硬砂时具有良好的耐热性和溃散性。据相关研究表明^[3], 与树脂砂相比, 磷酸盐砂制备简单、方便、对环境无污染; 与水玻璃砂相比, 溃散性更好, 早已引起了国内铸造工作者的兴趣^[4-5]。但是由于磷酸盐粘结剂存在稳定性、抗吸湿性较差, 限制了其在铸造生产中的大规模应用。因此, 部分科研工作者采用加入硼酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸、碳酸镁等有机酸和无机盐的方法对磷酸盐粘结剂进行改性^[6-9], 以提高磷酸盐粘结剂的稳定性和抗吸湿性, 其性能有一定改善, 但是不明显。本研究选用生物相容性较好、在自然环境中能生物降解的多分子材料聚乳酸(PLA)作为改性剂, 对磷酸盐粘结剂进行改性, 制备了改性磷酸盐粘结剂。

1 试验原材料及设备

1.1 试验仪器及设备

试验仪器和设备有: PTHW-1型调温电热套加热式玻璃反应釜(配定时电动搅拌器)、FA3204N电子精密天平、叶片式混砂机、抗压强度试样用木模($\Phi 30$ mm \times 30 mm)、抗拉强度用“8”字型木模、HS-100型恒温恒湿箱、SWZ智能型数显万能强度试验仪、SFL型发气性试验仪、 $\Phi 4$ 粘度杯、波美比重计、坩埚式电阻炉。

1.2 试验原材料

试验原材料有: 工业磷酸, 磷酸含量为85%; 工业氢氧化铝, 有效成分含量>98%; 聚乳酸(PLA), 粘度11.25 dL/g; 50~100目内蒙古大林标准砂, SiO₂含量(质量分数)>90%, 含泥量<0.5%; 固化剂为电熔镁砂粉, 1 000目, MgO含量(质量分数)>96%。

2 粘结剂合成及型砂配制

2.1 改性磷酸盐粘结剂合成方法

首选按照试验所需将改性磷酸盐粘结剂用原材料称量好备用, 将氢氧化铝粉

末、水依次加入到玻璃反应釜中，同时启动搅拌器；待加热至溶液沸腾时，再缓慢的加入磷酸，待其充分反应至溶液澄清时，再根据需要添加合适的聚乳酸（PLA）改性剂；直至溶液再次呈均匀透明的液体时，将其冷却至室温后，加入蒸馏水调整密度至 1.70 g/cm^3 ，即制得改性磷酸盐粘结剂。

2.2 自硬砂混砂工艺

首先将称量好的大林标准砂、电熔镁砂粉在叶片式混砂机中混制20 s，然后再加入改性磷酸盐粘结剂（占原砂质量百分比的5%）混制25 s后出砂待用。

2.3 试样的制备

为了避免环境因素的波动对试验结果造成影响，现按照2.2中自硬砂混砂工艺将自硬砂快速混制完成，并立即进行试样制备（所有试验方案混砂、造型、硬化均在同一天同一时段1 h内完成），分别采用抗压强度试样用木模（ $\Phi 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ ）和抗拉强度用“8”字型木模制备抗压强度试样、抗拉强度试样，每5个试样为一组，待其硬化24 h后，分别测量其抗压强度值、抗拉强度值，每组试验数据去掉最大值和最小值后其余三个数值取平均值作为最终抗压强度和抗拉强度测试结果。

3 型砂工艺性能测试

为准确测量聚乳酸改性磷酸盐自硬砂混砂后可使用时间，以及检验其在自然环境中的存放稳定性，分别取大林标准砂10 kg、4%的聚乳酸改性磷酸盐粘结剂（占标准砂质量分数）、0.4%的电熔镁砂粉固化剂（占标准砂质量分数）备用，为避免制样时间过长导致自硬砂固化，影响最终试验结果，制样时严格按照自硬砂混砂工艺混制型砂，随用随制。

3.1 磷酸盐自硬砂可使用时间

将刚混好的型砂置于HS-100型恒温恒湿箱中存放，立即制作“8”字型抗拉强度试样一组（每组5个）；然后每间隔10 min制备一组，待试样硬化24 h后，依次测量各组试样抗拉强度值；每组试验数据在去掉最大值和最小值后其余三个数值取平均值；以型砂出混砂机后立即制作并硬化24 h后的抗拉强度值为基准，以强度下降30%的试样制作时间为型砂的可使用时间，试验数据如表1所示。由表1可知，该改性磷酸盐自硬砂可使用时间为40 min左右。

3.2 磷酸盐自硬砂存放稳定性

据相关研究表明^[10]，磷酸盐自硬砂型在自然环境

表1 磷酸盐自硬砂的可使用时间
Table 1 Service time of phosphate self-hardening sand

放置时间/min	抗拉强度/MPa	降低率/%
10	1.23	0
20	1.18	4.07
30	1.06	13.82
40	0.87	29.27
50	0.69	43.90
60	0.41	66.67

存放过程中，易与空气中的水分相结合，从而出现强度不稳定现象。为考察该改性磷酸盐自硬砂型在空气中的存放稳定性，现将“8”字型抗拉强度试样在空气中自然存放，分别测量其在1天、3天、5天、7天、9天后抗拉强度值，试验结果如表2所示。数据结果表明：采用聚乳酸改性磷酸盐粘结剂制作的自硬砂放置3天后其抗拉强度只下降了18.64%，放置5天后其抗拉强度只下降了28.81%，其存放稳定性良好。

表2 磷酸盐自硬砂的存放稳定性
Table 2 Storage stability of phosphate self-hardening sand

放置时间/天	抗拉强度/MPa	降低率/%
1	1.18	0
3	0.96	18.64
5	0.84	28.81
7	0.71	39.83
9	0.53	55.08

3.3 磷酸盐自硬砂在不同空气湿度下的强度

为考察磷酸盐自硬砂强度随着聚乳酸加入量及固化剂加入量的变化规律，现将硬化24 h后的抗压强度试样放置于30%和80%的空气湿度环境中存放一定时间，分别测量其抗压强度值。

（1）试验条件：空气湿度30% RH，环境温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，粘结剂密度为 1.70 g/cm^3 ，粘结剂、固化剂加入量分别为占原砂质量分数的4%、0.8%，聚乳酸加入量对自硬砂强度的影响规律如图1所示。

从图1中试验数据可知，相比未添加聚乳酸的磷酸盐粘结来说，聚乳酸对磷酸盐粘结剂粘结强度提高明显，有一定的强化作用。采用聚乳酸改性磷酸盐粘结剂配制而成的自硬砂试样，其抗压强度值随着聚乳酸加入量的增加而不断提高，当聚乳酸加入量为6.0 g时，自硬砂的抗压强度值达到最大，继续增加聚乳酸的加入量，自硬砂的抗压强度变化呈下降趋势。

（2）为进一步考察聚乳酸改性后的磷酸盐粘结剂在高湿度下的硬化特性，现在80% RH的高湿度环

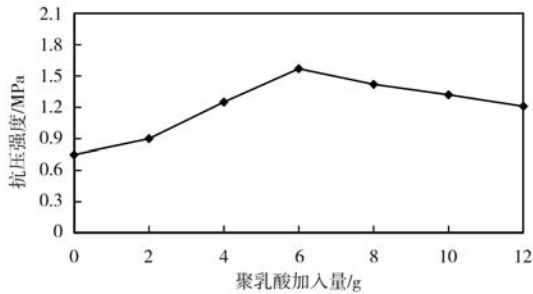


图1 聚乳酸加入量对磷酸盐自硬砂强度的影响

Fig. 1 Effect of polyactic acid addition on strength of phosphate self-hardening sand

境下进行试验。以电熔镁砂粉作为固化剂，分别采用A、B、C、D四种不同固化剂加入方案开展试验，四种方案的固化剂加入量占原砂的质量分数分别为0.4%、0.6%、0.8%、1.0%，依次测量聚乳酸改性磷酸盐自硬砂抗压强度值，其试验结果如表3所示。

表3 聚乳酸在高湿度下对磷酸盐自硬砂强度的影响
Table 3 Effect of polyactic acid on strength of phosphate self-hardening sand under high humidity MPa

试验方案	聚乳酸加入量/g					
	0	2	4	6	8	10
A	1.10	1.32	1.45	1.86	1.53	1.48
B	1.36	1.63	1.92	2.34	1.85	1.78
C	2.15	2.49	3.14	3.47	2.57	2.45
D	1.72	1.93	2.02	2.23	1.96	1.92

由表3可知，相比未经改性的磷酸盐粘结剂，采用聚乳酸改性后的磷酸盐粘结剂用于自硬砂时，其高湿度下的硬化特性随固化剂加入量的不同而各不相同。

试验发现，当固化剂加入量为0.4%（A方案）时，自硬砂整体硬化速度较慢，试样硬化后抗压强度较低，而且存在蠕变现象，该现象表明试样尚没有完全硬化。主要原因是采用聚乳酸改性的磷酸盐粘结剂仍然具有一定的吸湿性，固化剂加入量不足，在环境高湿度的情况下，导致试样难以充分硬化，从而使得其抗压强度值较低。

当固化剂加入量依次调整为0.6%（B方案）、0.8%（C方案）时，自硬砂的整体硬化强度随着改性磷酸盐粘结剂中聚乳酸含量的增加而明显提高。其主要原因是聚乳酸能有效降低自硬砂的硬化速度，延长型砂的可使用时间，因此强度上升明显，试验数据表明聚乳酸加入量为6 g时，自硬砂的抗压强度最高。

当固化剂加入量为1.0%（D方案）时，自硬砂试样强度相比C方案来说显著降低，而且自硬砂可作用时间大幅度缩短，可用造型时间为20 min。主要原因是固

化剂加入量过量，导致自硬砂硬化速度过快，试样尚未完成造型时，自硬砂已经完全硬化，从而导致试样强度降低；但随着聚乳酸含量的增加，试样强度是增加的。

综合以上试验结果可以发现，聚乳酸的最佳加入量6 g，固化剂加入量对聚乳酸改性磷酸盐自硬砂的强度影响明显，在高湿度情况下，固化剂的最佳加入量为0.8%。

（4）聚乳酸改性剂对自硬砂溃散性的影响。为考查聚乳酸改性剂对磷酸盐自硬砂溃散性的影响规律，在相同的试验条件下快速制备3组（每组10个）聚乳酸改性磷酸盐自硬砂试样（聚乳酸加入量6 g，粘结剂加入量4%，固化剂加入量0.8%），硬化24 h后，将3组试样置于坩埚式电阻炉中分别在300℃、900℃、1200℃温度下保温0.5 h。每组试样均采用出炉冷却和随炉冷却两种不同冷却方式，待其冷却至室温后，将其置于振动筛中振动20 s，分别称量其筛前、筛后质量，计算试样的质量损失率，试验结果如表4所示。

表4 自硬砂的溃散性（试样过筛前后质量损失率）
Table 4 Collapsibility of self-hardening sand (mass loss rate of sample before and after sieving)

加热温度/℃	出炉冷却			随炉冷却		
	筛前	筛后	损失	筛前	筛后	损失
	质量/g	质量/g	率/%	质量/g	质量/g	率/%
300	36.7	13.5	63.2	36.7	13.3	63.8
900	36.1	6.8	81.2	36.1	5.6	84.5
1200	35.4	2.1	94.1	35.4	1.7	95.2

由表4中试验数据可知，3组聚乳酸改性磷酸盐自硬砂试样在不同温度下保温加热，无论是空冷还是随炉冷却，其溃散性均表现良好。

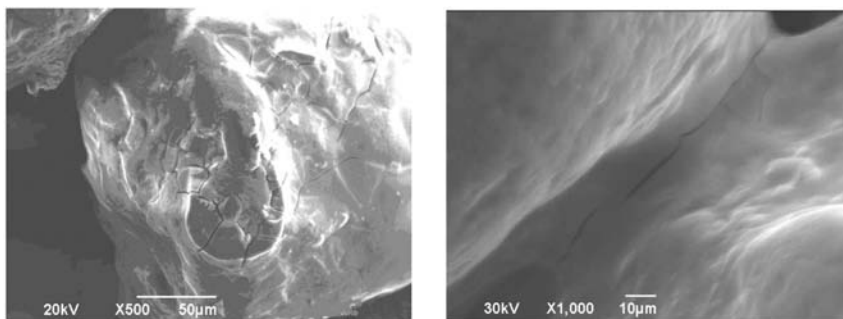
3.4 改性磷酸盐粘结剂自硬砂强度改善机理分析

观察自硬砂的微观结构和其表面的粘物质对理解其性能变化的机理很有必要。据相关文献资料介绍^[11]：磷酸盐自硬砂硬化机理主要分为化学硬化和物理脱水硬化两个阶段。反应生成 $AlPO_4$ 、 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ 、 $Al(HPO_4)_3$ 、 $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ 等具有良好的粘结性能的胶结产物，包裹在原砂表面，形成一层粘结膜，砂粒与砂粒之间通过这些粘结膜形成粘结桥，从而实现粘结作用。磷酸盐粘结剂粘结力的强弱主要取决于砂粒间粘结桥的形态与结构，若粘结膜和粘结桥光滑、完整无裂纹，则说明该自硬砂性能良好，不易破损。若粘结膜和粘结剂桥粗糙、表面裂纹很多，则说明该自硬砂性能低劣，强度不高，易破损。为进一步考察聚乳酸改善磷酸盐自硬砂的硬化机

制,采用扫描电镜对硬化24 h的未改性磷酸盐自硬砂试样、聚乳酸改性磷酸盐自硬砂试样分别进行微观形貌分析,电镜扫描结果如图2、图3所示。

对图2、图3进行对比分析可以看出,未改性磷酸盐自硬砂试样其砂粒表面粘结晶膜裂纹较多,而采用聚乳酸改性后的磷酸盐自硬砂试样,其砂粒表面粘结晶膜裂纹较少,较为完整。这是因为磷酸盐自硬砂表面粘结晶膜在硬化过程中发生缩聚反应,脆性较大,表面易

产生裂纹。而聚乳酸是一种高分子有机物,具有良好的抗拉强度及延展度,对磷酸盐粘结剂进行改性后,其能较好的填充磷酸盐自硬砂粘结晶膜间的裂纹,有效降低粘结晶膜表面由于缩聚反应产生的内应力,粘结晶膜和粘结晶桥致密度更高,形貌更加完整,从而能够有效提高其粘结晶强度。试验表明,使用聚乳酸改性的磷酸盐自硬砂微观形貌总体上好于非改性磷酸盐自硬砂,前者的抗拉强度也要高于后者。

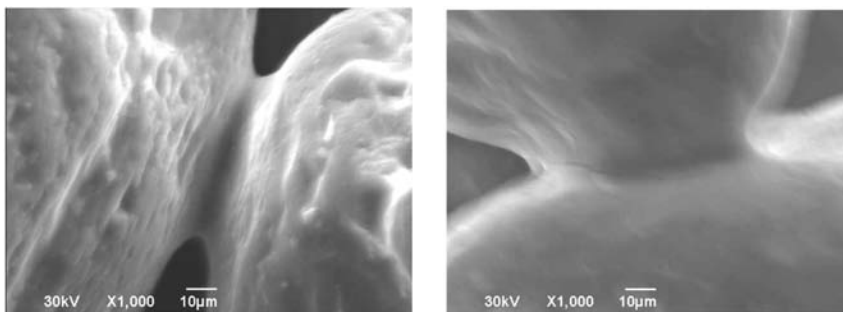


(a) “粘结晶桥”损伤断面扫描电镜照片

(b) “粘结晶桥”处的裂纹

图2 未改性磷酸盐自硬砂粘结晶膜形貌

Fig. 2 Morphologies of unmodified phosphate self hardening sand adhesive films



(a) 改性粘结晶膜微观形貌

(b) 改性粘结晶膜微观形貌

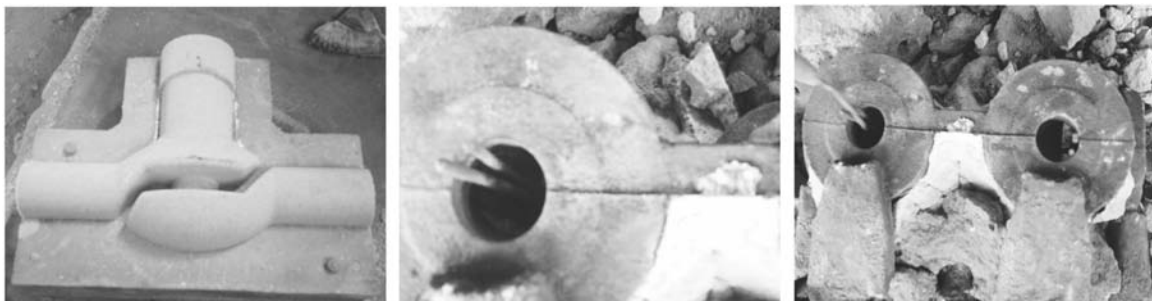
图3 聚乳酸改性磷酸盐自硬砂粘结晶膜形貌

Fig. 3 Morphologies of polylactic acid modified phosphate self setting sand adhesive films

4 生产验证

采用合成的聚乳酸改性磷酸盐粘结剂配制自硬砂,制造砂型、砂芯,如图4a所示,并用于浇注碳钢

水泵铸件。结果表明,改性磷酸盐自硬砂强度高,而且溃散性良好,清砂时,只需要用锤头轻轻敲打芯骨的两头,自硬砂型芯即可迅速溃散,呈细砂状流出,



(a) 自硬砂砂芯

(b) 清砂效果1

(c) 清砂效果2

图4 聚乳酸改性磷酸盐自硬砂型芯及铸件清砂效果图

Fig. 4 Effect pictures of sand cleaning of poly(lactic acid) modified phosphate self-hardening sand core and casting

只需要5 min即可清砂完毕。水泵件内表面光洁,无粘砂、冷隔、气孔、针眼、皱皮、裂纹等铸造缺陷,能够满足使用要求,其清砂效果分别如图4 b、c所示。

5 结论

(1) 聚乳酸对磷酸盐粘结剂的粘结强度有一定的强化作用,当改性磷酸盐粘结剂中聚乳酸的加入量为6.0 g时,自硬砂的抗压强度值达到最大,用于自硬砂

时其可使用时间为40 min左右。

(2) 采用聚乳酸改性磷酸盐粘结剂制作的自硬砂存放稳定性良好,其存放稳定性的优劣与固化剂加入量有关,在高湿度情况下,固化剂的最佳加入量为0.8% (占原砂的质量分数)。

(3) 通过生产验证发现,聚乳酸改性磷酸盐自硬砂强度高,而且溃散性良好,能够很好满足使用要求,完全能够应用于实际生产。

参考文献:

- [1] 周尧和. 21世纪需要绿色集约化铸造 [J]. 现代铸铁, 1998 (2): 5-6.
- [2] 朱纯熙, 何芝梅, 卢晨. 铸造工作者应重视二恶英和呋喃的环境污染问题 [J]. 铸造, 2002, 51 (8): 502-504.
- [3] 刘胜新, 史玉芳, 刘芬, 等. 磷酸盐自硬砂研究 [J]. 铸造, 2000, 49 (2): 112-114.
- [4] 邢金龙, 陈学更, 何龙, 等. 新型改性磷酸盐无机粘结剂热硬砂性能研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 773-775.
- [5] 刘伟华, 宋来, 李英民, 等. 改性锌基热硬磷酸盐铸造粘结剂的制备 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 769-772.
- [6] 夏露, 张友寿, 黄晋. 含硼改性剂对铸造用铝磷酸盐无机粘结剂热硬砂性能的影响 [J]. 铸造技术, 2007, 28 (11): 1428-1430.
- [7] 付宁, 赵国平, 石岩, 等. 含硼改性剂对磷酸盐的有机/无机复合铸造粘结剂性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42 (21): 52-54.
- [8] 商宏飞, 张友寿, 夏露, 等. 弱酸改性磷酸盐粘结剂研究 [J]. 铸造, 2010, 59 (3): 318-319.
- [9] 杨金, 张友寿, 夏露, 等. 柠檬酸改性磷酸盐无机铸造粘结剂研究 [J]. 铸造设备研究, 2008 (5): 38-40.
- [10] 胡涂, 张友寿, 夏露, 等. 磷酸盐自硬砂用氧化铁复合固化剂研究 [J]. 铸造设备与工艺, 2011 (4): 37-38.
- [11] 刘根荣. $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ 和 $MgO-P_2O_5-H_2O$ 系统的相平衡及其在磷酸盐胶凝材料中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 1980 (8): 38-53.

Polylactic Acid Modified Phosphate Self-Hardening Sand Test Study

WANG Xue-ming¹, YUAN Bo²

(1. Inner Mongolia Vocational and Technical College of Transportation, Chifeng 024005, Inner Mongolia, China; 2. Wuhan City Vocational College, Wuhan 430064, Hubei, China)

Abstract:

The phosphate binder was modified with polylactic acid (PLA), and the self-hardening sand prepared with fused magnesia powder as the curing agent had been verified by the process performance test and production experiment. It could be used for up to 40 min, had good stability and anti-hygroscopicity, and showed good adhesion strength and collapsibility under different air humidity, which could well meet the needs of industrial production.

Key words:

polylactic acid; phosphate binder; stability; hygroscopicity; collapsibility
