

# 无机磷酸盐干态覆膜砂用粘结剂的改性研究

夏增权<sup>1, 2</sup>, 张友寿<sup>1, 2</sup>, 夏露<sup>1, 2</sup>, 罗圆圆<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:** 采用二氧化硅对无机磷酸盐干态覆膜砂用粘结剂进行改性。结果表明, 亲水性纳米二氧化硅(一种由KH570改性的商用材料)改性粘结剂对砂型强度以及表面质量有明显的提高。亲水性纳米二氧化硅加入量的适用范围为占粘结剂的0.1%~8.25%, 加入占粘结剂的0.3%亲水性纳米二氧化硅时, 砂型强度及表面质量提升最多。

**关键词:** 亲水性纳米二氧化硅; 干态覆膜砂; 强度; 表面质量

无机磷酸盐粘结剂无毒、无害、无味, 具有良好的热稳定性, 溃散性, 可以很大程度上改善目前铸造行业的污染难题。虽然磷酸盐粘结剂好处很多, 但是想要实现工业化, 所需要走的路还有很远, 尤其是应用在覆膜砂方面, 目前还是空白。磷酸盐粘结剂在覆膜砂方面应用所面临的问题有: 如何制成干态覆膜砂, 如何成形, 成形后砂型质量如何保证等。

无机磷酸盐干态覆膜砂在制成型芯过程中, 将干态覆膜砂通过射砂机吹到120~210℃的高温模具中, 留模1~4 min, 由干态覆膜砂粘结剂膜中的水合物放水, 将砂粒表面的干态粘结剂膜润湿, 然后湿态的粘结剂膜粘在一起, 随后粘结剂膜脱水缩合固化, 形成具有强度的固态粘桥。试验过程中发现磷酸盐覆膜砂砂型(芯)存在强度低、表面容易掉砂等问题, 经分析问题在于, 覆膜砂充型后, 靠近模具部分砂型温度比内部高一些, 存在温度梯度, 表层的水合物首先失水, 并快速扩散, 使得砂型表层来不及润湿粘结剂, 导致表面质量差。砂型整体强度偏低, 也与水分扩散有密切关系。

因此充分让水合物释放水分, 并且让水分在模具中移动速度减缓, 粘桥膜得以充分润湿, 有可能使总体的粘结强度提升, 并提高表面质量。由于二氧化硅表面的硅羟基具有极强的亲水性, 水分子可以与硅羟基形成氢键<sup>[1]</sup>, 并且二氧化硅的硅羟基还可以与极性基团形成立体三维网状结构, 从理论上来说, 是可以增加强度的, 所以选用二氧化硅作为改性物质, 普通的二氧化硅比表面积较小, 所以试验采用纳米以及微米的二氧化硅以考察其对砂型性能的影响。

作者简介:

夏增权(1999-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究工作。E-mail: 1372861761@qq.com

通讯作者:

张友寿, 男, 教授。电话: 13554500817, E-mail: youshou3114@sina.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

09-1111-05

收稿日期:

2021-11-24 收到初稿,

2021-12-19 收到修订稿。

## 1 试验仪器材料与方法

### 1.1 试验材料

材料选用85%的工业磷酸、氢氧化铝粉末、硼酸、硅酸、柠檬酸、氧化镁、DTPA、不同种类二氧化硅、水合物、硬脂酸钙; 烘焙砂(规格NBS50/100)、KH550、柠檬酸水溶液。

### 1.2 试验仪器

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、DWIM-2M0工业微波炉、CF3.8BDE工业除湿机、木模 $\phi$ 50圆柱试样模、SHY混砂机(搅拌速度200 r/min)、杠杆式砂强度测试仪、SUM涂料表面强度试验仪、70目、30目、40目网格筛、高

速粉碎机、RXH-I覆膜砂射芯制样机、FA2204B电子天平。

### 1.3 二氧化硅改性粘结剂的制备

粘结剂合成流程如图1。加热时，温度设置为100℃；搅拌转速设置为500~800 r/min；水加入总量为150 mL，分三次加入。在本粘结剂中改性物质较多，除去本次改性的物质，其他物质的加入量在本研究中保持不变，本研究在B、L、S、M、D（B、L、S、M、D分别表示硼酸、柠檬酸、硅酸、氧化镁、DTPA）改性粘结剂（后面称为基液）的基础上，再使用亲水性纳米二氧化硅进行改性研究<sup>[2-4]</sup>。

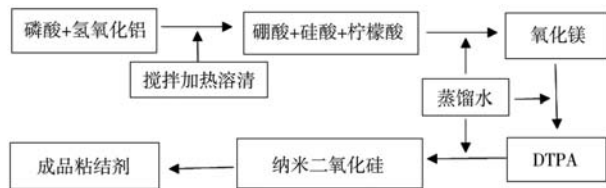


图1 粘结剂制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of the binder

### 1.4 干态覆膜砂及砂型试样制备

称取适量的原砂加入混砂机，称取占砂质量分数的KH550，改性粘结剂（粘结剂加入量按占砂2.5%）、柠檬酸水溶液、水合物粉末等，将粘结剂、柠檬酸水溶液、水合物粉末混合搅拌均匀，成为混合溶液，得到混合溶液（1），然后将KH550先加入到砂中，混砂30 s，得到混合物（2），将混合溶液（1）加入到混合物（2）中，混砂60 s。混砂完毕后，将其砂导入轱轮混砂机中，盖好盖子，通入热风，边搅拌边干燥，湿态砂干燥完毕后，取出干态的覆膜砂，破碎，过筛，得到50目到100目的干态覆膜砂，加入少量的硬脂酸钙混均匀，得到最终干态覆膜砂。将干态覆膜砂导入射砂机的射砂筒中，通过0.6 MPa的气体压力，将干砂吹到“8”字试样热模具中，模具温度150℃，固化后制得“8”字试样。每次制取五个试样，测试抗拉强度，去除最高、最低值，取平均值作为试验结果<sup>[5]</sup>。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 二氧化硅种类对抗拉强度的影响

通过相关资料的查询，购买选用几种不同类型的二氧化硅对粘结剂进行改性比较（表1），加入占粘结剂含量0.3%的表面改性的二氧化硅（亲水和亲油的）以及正常的纳米二氧化硅（未经表面改性）进行试验，观察粘结剂状态和试样平均强度，结果见表2。

表1 不同二氧化硅理化参数

Table 1 Physicochemical parameters of different kinds of silica

种类	粒度	表面处理方式	比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
亲油性二氧化硅改性	20 nm	KH550	230
正常二氧化硅改性	20 nm	未处理	240
亲水性二氧化硅改性	20 nm	KH570	230
亲水性二氧化硅改性	1 μm	KH570	70

由表2可得出，亲油性二氧化硅不能溶于粘结剂；正常纳米二氧化硅，在溶于粘结剂的过程中，由于粒度太小，呈团聚状态难以分散；亲水性纳米二氧化硅则可以溶入，粘结剂清澈；微米级的亲水性二氧化硅，粘结剂浑浊，强度不佳。不同改性方案粘结剂砂的强度见表2最后一列，发现亲水性纳米二氧化硅可以明显增强粘结剂强度。

表2 不同改性物质对粘结剂的影响

Table 2 Effect of different modified substances on the binder

粘结剂种类	粘结剂状态	平均强度/MPa
亲油性二氧化硅改性(20 nm)	分层	溶不进去，未有数据
正常二氧化硅改性(20 nm)	二氧化硅轻微团聚	1.36
亲水性二氧化硅改性(20 nm)	澄清	1.72
亲水性二氧化硅改性(1 μm)	浑浊	1.38
基液(未加二氧化硅改性)	澄清	1.35

### 2.2 二氧化硅含量对抗拉强度的影响

通过上述试验，选择亲水性纳米二氧化硅进一步试验其最佳使用量以及适用范围，所以在试验的过程中首先将二氧化硅的含量在0.5%~3%做梯度试验，发现在这个区间的范围内，二氧化硅都可以使试样强度增高，所以又在3%~18%做梯度试验，在加入量达到9%时，试样的强度就开始下降，随后就在6%~9%用对分法，做二氧化硅的最大适用范围，确定最大的适用范围为8.25%，得到试样抗拉强度为1.16 MPa，详细数据见图2。

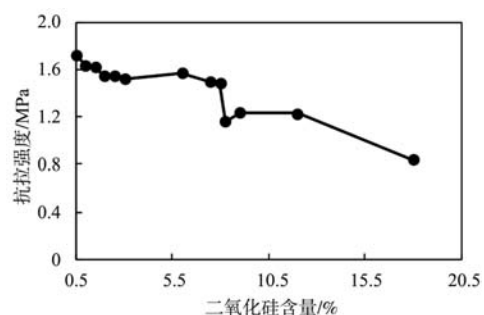


图2 二氧化硅最大适用范围的确定

Fig. 2 Determination of the maximum scope of application of the silica

从上述结果看,在二氧化硅加入量在0.5%时,试样的抗拉强度最高,所以需要进一步探讨0~0.5%的加入量,通过试验证明在不加二氧化硅的时候,试样强度平均在1.35 MPa,加入0.5%二氧化硅,平均强度在1.72 MPa,猜测试验加入量在0~0.5%会有波峰,通过对这一段加入量做梯度试验,得到最优的加入量为0.3%,试样即时强度为1.82 MPa,下限最低为0.1%,得到试样强度为1.162 MPa,梯度试验见图3。

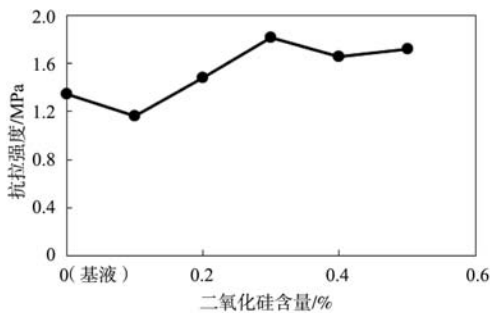


图3 二氧化硅最低适用范围以及最优值确定

Fig. 3 Determination of the minimum applicable scope and optimal value of the silica

### 2.3 改性粘结剂对试样表面质量的影响

砂型表面质量也称作表安性。表面质量的测量是由SUM涂料表面强度试验仪完成,分别将改性之前与改性之后的粘结剂制成覆膜砂,将覆膜砂做成 $\phi 50$ 的圆柱体,通过微波分别以3 kW功率加热2 min和1.5 min,发现经过二氧化硅改性的粘结剂所做成的试样在加热2 min时,试样部分发黑,而基液做成的试样则没有,可能是二氧化硅改性粘结剂对加热时间比较敏感,随后将改性的试样加热1.5 min,试样正常,然后将正常的试样放入表面强度试验仪中,旋转300 s,称取掉落下来的砂粒的重量,通过试样失重的大小来反映试样的表面质量情况,结果发现,以基液为粘结剂的试样平均失重为2.15 g,而二氧化硅改性之后试样失重为1.14 g,失重减少达到46.9%,可见二氧化硅改性粘结剂试样表面质量得到了较大提升。

### 2.4 改性前后粘结剂温度梯度对比

在试验过程中,发现亲水性纳米二氧化硅对试样的表面质量有较大的提升,猜想是因为亲水性纳米二氧化硅本身的粒度较小,加入之后,会均匀地分散在粘结剂的分子空隙中,又因为粘结剂本身有大量的极性基团,会给二氧化硅本身的硅羟基提供氢键结合点,形成三维网状结构,包覆在砂粒表面,使得其中水合物放水不易从粘结剂膜中出来,减缓水分在高温模具中的移动速度,从而达到对粘结剂膜的充分润湿。为了验证这一猜想,对改性前后粘结剂做不同温度、不同加热时间的对比试验,通过对试样强度和表面质量进行对比,观察具体有没有起到减缓水分移动速度的效果。

在三个温度阶段下,二氧化硅改性的粘结剂所制试样,都要比未改性的粘结剂所制试样强度要高(图4)。在150 °C下,加热1.5 min和3.5 min时,未改性粘结剂所制试样表面质量较差,掉砂严重,在测试强度时,在夹具作用下,表面砂子发生崩落,测不出数据,而改性之后的试样则表面较好,无掉砂现象;在170 °C下,改性前后的试样表面质量都较差,其中加热时间为1.5 min、2 min、3.5 min时,未改性的试样掉砂最严重,所测试样由于掉砂问题,“8”字试样难以夹紧,强度无法测出,所以在图4b中,数据较低。而改性之后的,虽有掉砂现象,但是在1.5 min、2 min时,掉砂要比未改性的好;在190 °C下,整体上改性前后的试样表面掉砂都严重,而改性之后的试样,随着加热时间的缩短,表面质量呈现上升趋势,在1.5 min时,表面质量明显优于未改性的。

在试验的过程中发现,加热时间过短,试样表面质量很差,主要是因为内部水合物释放水较少,而外部的粘结剂中的水合物先释放水,向内迁移速度快,导致砂型表层水分很少,粘结剂膜润湿不充分,所以表面质量很差,水分迁移的速度与加热温度成正比。而加热时间过长,试样表面质量很差的原因是,随着时间的增加,外部水合物放水完毕,而内部水合

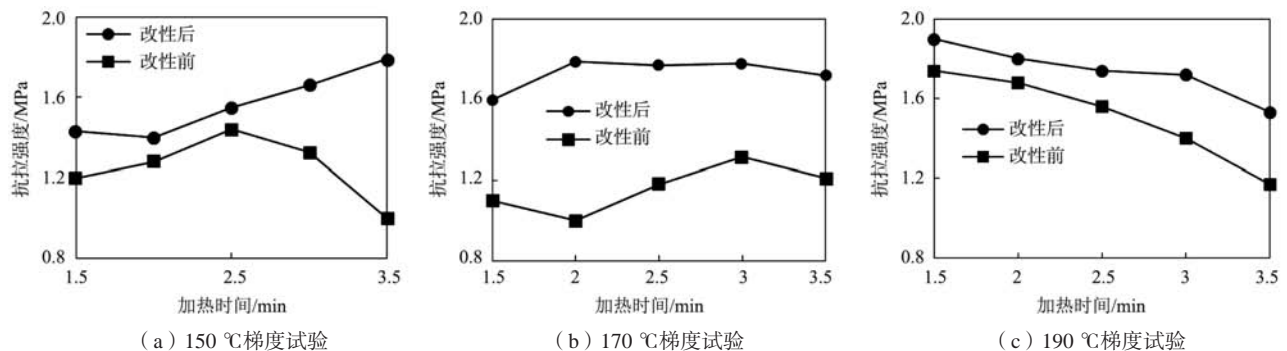


图4 150 °C、170 °C、190 °C加热时间梯度试验结果

Fig. 4 Heating time gradient test results at 150 °C, 170 °C and 190 °C

物依旧在放水，当内部水分过多时，水分就会向外部扩散，而这时外部砂粒的温度达到一定值，又会给向外扩散的水分一个向内的趋势，那么外部高温的砂粒就得不到水分润湿，内部砂粒再次快速润湿，两者就会分离，导致外部的砂粒脱离，表面质量变差。

试验发现在加热时间过长或者过短时，二氧化硅改性的表面质量都要优于未改性的，改性后的砂样表面质量变好，从侧面反映其水分进出粘结剂膜的速度得到减缓。而通过升高温度，相同较短的加热时间内，改性之后的比改性之前的表面质量要好，那也进一步验证了，亲水性纳米二氧化硅对水分进出粘结剂膜的速度有减缓作用。

### 3 二氧化硅改性粘结剂砂样表面质量和强度提升原因浅析

二氧化硅改性粘结剂砂型强度性能明显改善的主要原因，一方面是由于纳米二氧化硅是三维立体结构，并且其表面含有大量的硅羟基，表面的硅羟基之间会发生氢键作用，并且粘结剂体系中本身就含有大量的极性基团，会给二氧化硅的硅羟基提供氢键结合点，最终会形成氢键互联的三维网状结构，增加粘结桥之间的连接强度以及韧性<sup>[1, 3, 6]</sup>。另一方面是，加入亲水性纳米级的二氧化硅，会使二氧化硅均匀地分散

在粘结剂的分子空隙中，增加单位体积的胶粘分子的含量，含量的增加会导致相应的胶粒分子强度增加。

覆膜砂充型后，由于砂型靠近模具处温度高，砂型表层的水向内部快速扩散，导致表层砂型粘结剂润湿不足，使得砂型表面强度难以提高。二氧化硅改性粘结剂砂表面强度的提高可能与纳米二氧化硅的三维立体结构有关，三维立体结构使得包含在粘结膜内的水合物分解释放出来的水分，不易从粘结膜内出来，减缓了水分在模具中的扩散速度，使砂型表面失水速度减缓，从而使粘结剂能得到良好的润湿，因而具有较高的表面质量。砂型强度和表面质量的提高与覆膜砂干砂的表面质量的提高也有关系。根据图5扫描电镜图片，其中图5a是改性前覆膜砂干燥后的粘结剂断面画面，图5b是改性前覆膜砂干燥后大小砂粒连接处，图5c是改性后覆膜砂干燥后的粘结剂断面画面，图5d是改性后覆膜砂干燥后大小砂粒连接处。对比改性前后的扫描电镜的形貌可以看出，改性前干砂表面存在大量的裂缝，有明显的断面，并且断面处还存在裂缝空洞，所粘连的小砂粒有着明显的棱角；改性后则没有裂缝，断面光滑，粘结剂紧实，所粘连的小砂粒也比较光滑，并且总体粘结剂包覆均匀。通过干态覆膜砂干砂的改性前后的对比，也可以进一步的证实，二氧化硅的改性，增加了粘结剂的韧性，以及减缓了水

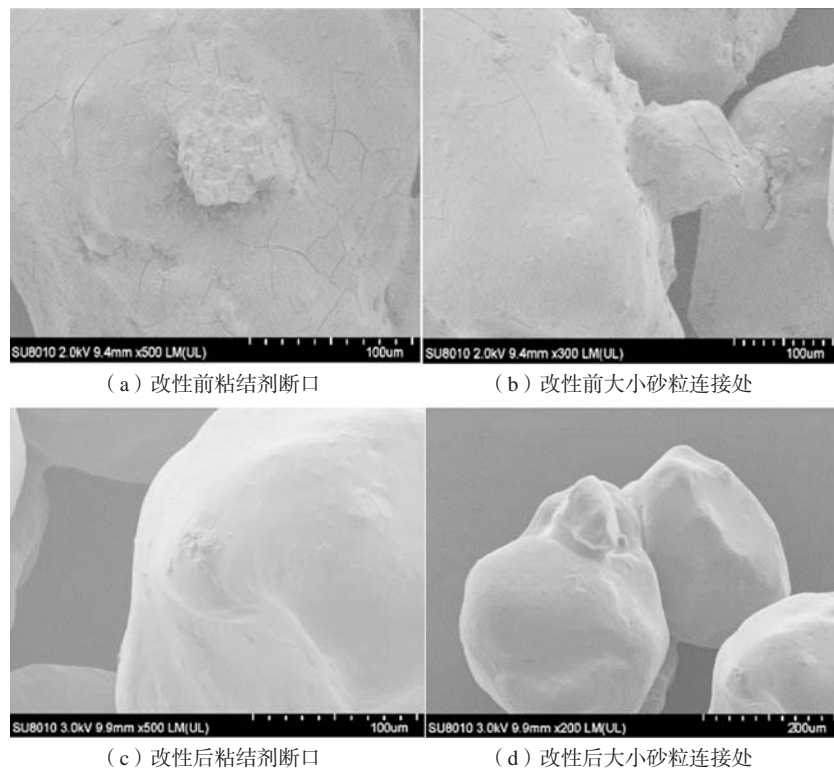


图5 改性前后干砂扫描电镜图片对比

Fig. 5 Comparison of SEM images of the dry sands before and after modification



分的蒸发,所以改性之后的干砂表面圆整光滑,砂的流动性好,因而更加紧实,强度也更高。

## 4 结束语

亲水性纳米二氧化硅能明显改善粘结剂的性能,改性粘结剂制备的干态覆膜砂所制得的砂型,其抗拉强度和表面强度均得到大幅提升。纳米二氧化硅的硅羟基与极性基团发生氢键作用,与自身三维结构结合作用,在粘结膜中形成三维网状结构,纳米二氧化硅

由于本身的颗粒比较小,会填补胶粒分子之间的空隙,增加单位胶粒分子的含固量,含固量的增加以及三维结构的作用,会增加粘结剂胶链的粘结强度及韧性,表现在所制备覆膜砂其粘结膜不易脱落,砂粒表面圆整。表面强度的提高说明粘结剂膜中水分的释放速度得到控制,这也说明亲水性纳米二氧化硅减缓了水分进出粘结剂膜的速度,使砂型表面粘结剂得到充分润湿,因而使得试样的表面质量得到明显改善。

### 参考文献:

- [1] 彭杰,周庆涛,单韧,等.亲水型气相二氧化硅对环氧固化剂流变性能的改性研究[J].胶体与聚合物,2021,39(2):57-60.
- [2] 高瑞,任彦臻,夏露,等.一种铸造磷酸盐粘结剂的复合改性试验研究[J].铸造,2021,70(4):460-464.
- [3] 丁子寒,邱华.纳米二氧化硅改性水性聚氨酯防水透湿涂层织物的制备及其性能[J].纺织学报,2021,42(3):130-135.
- [4] 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.
- [5] 蔡鹏.磷酸盐无机覆膜砂研究[D].湖北工业大学,2020.
- [6] 龚禧,伍马忍,张馨予,等.聚乳酸改性磷酸盐粘结剂的研究[J].铸造,2017,66(7):739-742.

---

## Study on Modification of Binder for Inorganic Phosphate Dry Precoated Sand

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

### Abstract:

Silica was used to modify the binder for inorganic phosphate dry precoated sand. The results show that the hydrophilic nano silica (a commercial material modified by KH570) modified binder can significantly improve the sand mold strength and surface quality. The application range of the amount of the hydrophilic nano silica is 0.1%-8.25% of the binder. When adding hydrophilic nano silica accounting for 0.3% of the binder, the strength of the sand mold and surface quality are increased the most.

### Key words:

hydrophilic nano-silica; dry precoated sand; strength; surface quality