

一种热硬复合磷酸盐铸造粘结剂的制备

刘伟华, 宋来, 李英民, 杜放

(沈阳工业大学, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 本文以磷酸和氧化锌为主要原材料, 首先合成了一种锌基磷酸盐粘结剂, 经过加热硬化, 获得了较高的初强度。针对磷酸盐粘结剂吸湿性强的不足, 采用氧化镁、氢氧化钙和 D 剂进行复合改性, 制备出一种复合磷酸盐粘结剂。以砂芯的抗拉强度值为指标, 通过正交试验优化了各组分的比例, 即磷酸溶液: 氧化镁: 氢氧化钙: 氧化锌: D 剂=200:3:1:52:8。在粘结剂加入量 3% 的情况下, 得到砂芯的初强度为 3.03MPa, 环境湿度较低下, 24 小时强度为 2.53MPa。在较高湿度下, 24 小时强度为 1.64MPa。

关键词: 铸造粘结剂; 复合磷酸盐; 改性; 热硬

Research on Preparation of A Compound Phosphate Bake Binder for Foundry

LIU Wei-hua, SONG Lai, LI Ying-min, DU Fang

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning)

Abstract: In this paper, a zinc phosphate binder was prepared with phosphoric acid and Zinc Oxide as main raw materials, after heated, a high early strength was gained. To overcome the deficiency of strong hygroscopic nature, phosphate binder was modified with Magnesium Oxide, calcium hydroxide and D agent to be a compound phosphate binder. The tensile strength of sand was used as the index and the proportion of the components was decided by orthogonal test as followed: phosphoric acid : Magnesium Oxide: calcium hydroxide : Zinc Oxide: D agent= 200:3:1:52:8. When the binder content was 3%, the initial strength of sand was 3.03MPa and the 24 hours strength was 2.53MPa at a low environmental humidity while 24 hours strength was 1.64MPa at a higher humidity.

Keywords: binder for foundry; compound phosphate; modification; baked

铸造用磷酸盐粘结剂, 具有良好的力学性能和热稳定性, 用其配制的型(芯)砂具备良好的溃散性, 且发气量低, 其原材料来源于广泛的工业原料和废料, 价格低廉易于获取^[1-2]。磷酸盐粘结剂无论在混砂、造型或制芯、浇注, 还是铸件清理阶段, 均不产生刺激性气体, 不燃烧, 无毒, 有良好的耐热性, 因此其具有很大的潜在应用价值^[3]。但在湿度较大的环境中磷酸盐粘结剂容易吸水而潮解, 从而使型砂强度大大降低, 甚至不能使用, 从而影响了它的应用^[4]。本文研制出一种热硬复合磷酸盐粘结剂, 具有高强度、抗吸湿等特点, 可应用于铸造生产。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器设备

试验主要原料有: 氧化锌、磷酸溶液 (85%)、蒸馏水、氧化镁、氢氧化钙、D 剂。

制备粘结剂的主要仪器有: 三口烧瓶、温度计、冷凝管、电子称、JJ-1 型精密增力电动搅拌器、HH-1 型数显恒温水浴锅、YP10001 型电子天平、NRJ-411B 型水泥胶砂搅拌机、锤击式制样机、101-0 型电热恒温鼓风干燥箱、SWY-B 型数显液压万能强度试验机。

1.2 试验方法

1.2.1 磷酸单盐的制备

本文制备的磷酸盐粘结剂, 主要是根据 ZnO 与 H_3PO_4 的化学反应, 得到均匀稳定、粘结强度较

好的磷酸盐。根据不同的氧化锌与磷酸的比例关系，分析应有以下反应：



为了获得均匀的磷酸盐溶液，选择根据式（1）来制备磷酸盐粘结剂，其主要成分是磷酸二氢锌 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。

1.2.2 复合磷酸盐粘结剂的制备

试验使用氧化镁、氢氧化钙、D 剂、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 以及 Cr_2O_3 分别对磷酸二氢锌进行改性研究，改性磷酸盐粘结剂的合成流程见图 1。

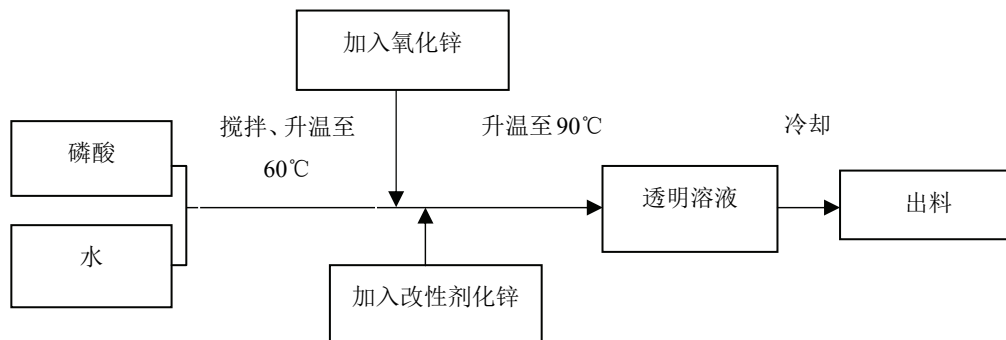


图1 磷酸盐粘结剂的合成流程图

试验中以 200g 磷酸和适量水做为基础，首先将磷酸溶液和水加入到三口烧瓶中，启动搅拌器，并升温到 60℃，使磷酸与水混合均匀。然后，缓慢加入氧化锌，保持反应温度为 90℃ 至溶液透明后，缓慢加入氧化镁，溶解完全后，缓慢加入氢氧化钙，保持反应温度在 90℃，溶液透明后，再加入 D 剂，待其溶解完全后，关闭电源，取料，即制得所述磷酸盐粘结剂。

1.2.3 “8”字试样的制备

将 1000g 标准原砂置于混砂机内，开始搅拌并加入粘结剂 30g，搅拌 120s 后，出砂。然后采用锤击试样机制作“8”字试样，将试样置于干燥箱内，在 250℃ 温度下保温烘干硬化 20min，取出试样，冷却到室温，测量试样的抗拉强度。空气相对湿度为 30%~50%RH，室温为 20~25℃。

2 结果与分析

2.1 磷酸二氢锌制备及其粘结强度

根据式（1）中磷酸与氧化锌的反应方程式，试验中采用磷酸过量，进行磷酸二氢锌的制备，与 200g 磷酸溶液反应的氧化锌的质量为 50g，可得到化学性质比较稳定的粘结剂，制得的试样抗拉强度值见表 1。

表 1 试样的抗拉强度（MPa）

σ_0	σ_{4h}	σ_{24h}
1.97	1.19	0.45

由表中数据可知，试样初强度较高，但 4h 强度下降很大，24h 强度更低，说明粘结剂的抗吸湿性很差，需要进行改性处理。

2.2 改性工艺的研究

为了改善磷酸盐粘结剂的粘结强度和抗吸湿性等综合性能，需要添加其它物质对磷酸单盐进行改性。磷酸与含镁、钙、铬、铁等的化合物形成的磷酸盐的耐水性、强度及粘结性不同，按耐水性

强弱分: $\text{Ca} > \text{Cr} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Mn}$ 、 Fe 、 Cu ; 从粘结性分: $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Fe}$; 从强度大小分: $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca}$ 、 Te 、 $\text{Cu} > \text{Ba}$ 、 Ti 、 Mn ^[5]。

经过试验, 本文中选取了 MgO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、D 剂以及 Cr_2O_3 分别对粘结剂进行改性。其中 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 加入后得不到透明的溶液, 而且制备出的试样的强度很低; Cr_2O_3 对粘结剂进行改性过程中有刺激性气味; D 剂、 MgO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有一定的效果。

2.2.1 D 剂对磷酸盐粘结剂强度的影响

D 剂为白色粉末状物质, 溶于水后显弱酸性, 作为改性剂可提高粘结剂的强度, 延长型砂的可使用时间, 其不同加入量对磷酸盐粘结剂强度的影响见表 2 所示。

表 2 D 剂加入量对砂型抗拉强度的影响 (MPa)

时间/h	0g	4g	8g	12g
0	2.17	2.21	2.56	2.39
4	2.03	2.06	2.35	2.17
24	0.37	0.39	0.47	0.42

由表中数据可知 D 剂的加入量为 8g 时可显著提高试样的初始抗拉强度, 但对粘结剂的终强度影响不大, 因此选择 D 剂的加入量为 8g。

2.2.2 氧化镁磷酸盐粘结剂强度的影响

添加氧化镁进行改性, 其不同加入量对磷酸盐粘结剂强度的影响见表 3 所示。

表 3 氧化镁加入量对砂型强度的影响 (MPa)

时间/h	2g	3g	4g	5g	6g
0	1.36	1.46	1.98	1.86	1.58
4	1.34	1.44	1.50	1.45	1.13
24	0.47	1.30	1.31	1.14	1.02

由表中数据可知, 加入氧化镁 4g 时, 明显改善了粘结剂的抗吸湿性, 但粘结剂的初始强度有所降低。

2.2.3 氢氧化钙对磷酸盐粘结剂强度的影响

添加氢氧化钙进行改性, 其不同加入量对磷酸盐粘结剂强度的影响如表 4 所示。

表 4 氢氧化钙加入量对砂型强度的影响 (MPa)

时间/h	0.5g	1g	2g	3g
0	2.61	2.83	2.55	1.21
4	1.68	2.34	2.26	1.08
24	0.54	0.70	0.61	0.47

由表中数据可知, 在加入氢氧化钙 1g 时, 显著提高了试样的初始抗拉强度, 但其加入对粘结剂的抗吸湿性没有明显作用。

总结上述单因素改性结果, 发现加入 D 剂、氢氧化钙可提高试样的初始抗拉强度, 加入氧化镁可明显改善粘结剂的抗吸湿能力。因此, 试验采用同时添加三种改性剂, 对粘结剂进行复合改性。

2.3 复合改性正交试验设计及结果分析

2.3.1 正交试验因素设计

正交试验因素设计见表 5。

表 5 正交试验因素的水平设计

序号	氧化镁 A/g	氢氧化钙 B/g	氧化锌 C/g	D 剂/g
1	3	0.5	48	7
2	4	1	50	8
3	5	1.5	52	9

2.3.2 正交试验结果与分析

测量试样的 24h 抗拉强度，得出实验结果见表 6 和图 2。

表 6 正交试验结果

试验	A/g	B/g	C/g	D 剂/g	σ_{24h}/MPa
试验 1	A1	B1	C1	D1	2.36
试验 2	A1	B2	C2	D2	2.33
试验 3	A1	B3	C3	D3	2.30
试验 4	A2	B1	C2	D3	1.90
试验 5	A2	B2	C3	D1	2.46
试验 6	A2	B3	C1	D2	2.34
试验 7	A3	B1	C3	D2	2.22
试验 8	A3	B2	C1	D3	1.96
试验 9	A3	B3	C2	D1	2.03
k_1	2.330	2.160	2.220	2.283	
k_2	2.233	2.250	2.087	2.297	
k_3	2.070	2.223	2.327	2.053	
R_i	0.260	0.090	0.240	0.244	

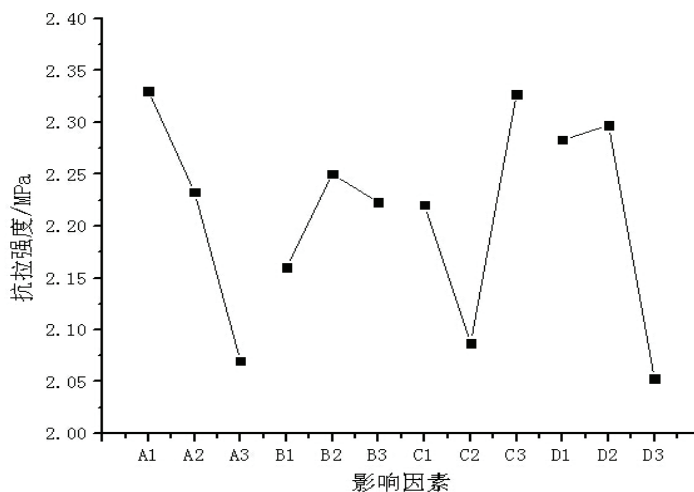


图 2 极差分析结果中各因素对试样 24h 抗拉强度影响趋势图

由表中数据和图 2 可以得出：试验中主要以及次要影响因素的顺序为 C、B、D、A。根据水平均值 k_i ，可以确定各影响因素的最佳组合水平为 $A_1B_2C_3D_2$ 。即氧化镁：氢氧化钙：氧化锌：D 剂 = 3:1:52:8 时为最优。

2.3.3 验证试验结果及分析

对正交试验结果进行试验验证，结果见表 7。

表 7 验证试验中试样抗拉强度结果 (MPa)

σ_0	σ_{4h}	σ_{24h}
3.03	2.91	2.53

从得出的验证数据可知, 通过正交试验得出的各反应原料的最佳配比是最优的, 而且从测得数据中可以看出改性后的磷酸盐粘结剂的抗吸湿性得到明显改善, 制备出的“8”字试样的抗拉强度得到很大的提高。

2.4 环境湿度对磷酸盐粘结剂强度的影响

将试样置于不同环境湿度下存放 24h 后测量其抗拉强度值, 结果如下:

表 8 不同湿度条件下试样的 24h 抗拉强度 (MPa)

湿度/RH	20%~30%	30%~40%	40%~50%	50%~60%	60%~70%
σ /MPa	2.98	2.69	2.54	1.95	1.64

可知本研究制备出的粘结剂在低湿度下具有很高的抗拉强度, 在较高的环境湿度条件下仍能保持较高的抗拉强度。

2.5 复合磷酸盐粘结剂的有待改进之处

试验发现, 制备的粘结剂粘度低, 便于混砂, 但强度较低; 而当粘结剂的粘度过高时, 粘结剂的稳定性降低, 且容易混砂不均匀。本文制备的粘结剂的粘度为 $650\text{mpa}\cdot\text{s}$, 获得了较高的粘结强度, 但偏高, 有待于进一步降低。

3 结论

(1) 本研究的粘结剂中各组分的最优配比为: 磷酸溶液: 氧化镁: 氢氧化钙: 氧化锌: D 剂 = 200:3:1:52:8。

(2) 混砂工艺中粘结剂加入量为原砂重量的 3%, 硬化工艺为: $250^\circ\text{C}\times 20\text{min}$, 制得的试样初强度为 3.03MPa ; 在较低环境湿度, 试样终强度可达 2.53MPa , 在较高环境湿度, 试样 24h 强度可达 1.64MPa 。

参考文献:

- [1] 喻国铭, 韩辉. 磷酸盐粘结剂在铸造中的开发与应用[J]. 化学工程与装备, 2010, (2): 127-128.
- [2] 刘继江. 磷酸盐胶黏剂的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007, (6): 13-16.
- [3] 张友寿, 薛亦渝, 黄晋, 等. 环保型铸造用无机树脂粘结剂研究进展与展望[J]. 材料导报, 2005, 19(7): 54-56.
- [4] 刘胜新, 史玉芳, 靳先芳, 等. 磷酸盐粘结剂抗湿性研究[J]. 铸造, 1999, (6): 43-44.
- [5] 李远才. 铸型材料基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 65-68.