

复合改性高模数水玻璃试验及其表征研究

苗虎林¹, 杜学山¹, 张明¹, 孙玉福¹, 程楠²

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450001; 2. 河南金耐源新材料科技有限公司, 河南郑州 450001)

摘要: 用聚丙烯酰胺、四硼酸钾和四硼酸锂对高模数水玻璃进行复合改性, 测定改性后水玻璃砂试样的1 h抗拉强度、24 h抗拉强度和950 °C残留强度。通过XRD、SEM、EDS和DSC分析改性剂对水玻璃砂性能、砂粒间粘结状况和粘结桥形貌的影响机理。结果表明, 改性剂成分优化添加量为: 四硼酸钾2.5%、四硼酸锂0.15%、聚丙烯酰胺0.1%。优化的水玻璃砂试样1 h强度为0.261 MPa, 24 h强度为0.72 MPa, 残留强度为7.2 MPa。改性剂的加入在一定程度上提高了水玻璃砂的常温强度并改善了其溃散性。

关键词: 水玻璃砂; 复合改性; 抗拉强度; 常温强度; 溃散性

砂型铸造是我国铸造生产的主要方式。水玻璃砂因其强度高、成本低、生产工艺简单、对环境友好等诸多优点, 被认为是最有可能实现绿色清洁生产的型砂工艺^[1-3]。但是, 水玻璃存在易老化、溃散性差等问题^[4-6], 使其在应用方面受到了局限。通过对水玻璃进行复合改性, 可以大大提高其粘结强度并改善水玻璃砂溃散性。

水玻璃的改性通常包含以下两方面: 一是对水玻璃进行改性, 通过改性可以强化粘结膜本身及其与砂粒表面的附着力, 使得粘结更加致密从而提高其粘结强度^[7-8]; 二是往水玻璃砂中加入溃散剂, 改善其溃散性^[9]。

本文针对普通水玻璃砂强度低的问题, 通过正交试验复合改性高模数水玻璃, 研究了改性材料对水玻璃砂常温强度的影响, 探讨了改性材料对水玻璃砂性能的影响机理。

1 试验内容

试验用水玻璃模数均为2.7, 密度1.43~1.45 g/cm³。陶瓷砂的物理及化学性能如表1所示。试验的硬化方式为酯硬化, 所选用的有机酯固化剂为乙酸乙酯。原砂、水玻璃、有机酯固化剂的质量添加比为100:3:0.3, 该比例下制得的普通水玻璃砂1 h强度为0.197 MPa、24 h强度为0.512 MPa、950 °C残留强度为7.9 MPa。对高模数水玻璃进行复合改性所用到的改性剂有聚丙烯酰胺、四硼酸钾、四硼酸锂。

试验流程: 采用三因素三水平正交试验, 试验因素分别为: 四硼酸钾(A)、四硼酸锂(B)和聚丙烯酰胺(C), 正交试验设计如表2所示, 设计正交试验表如表3所示, 研究各因素加入量对水玻璃砂常温强度的影响, 优化改性剂的成分配比, 并分析改性机理。

将试样制备成“8”字形标准试样, 用于测定1 h抗拉强度和24 h抗拉强度。950 °C残留强度则是将试样制备尺寸为 $\Phi 50$ mm × 50 mm的标准圆柱形测定其抗拉强度。试验将采用XRD、SEM、EDS和DSC等方法分析改性剂对水玻璃砂的影响机理。

2 结果分析及讨论

2.1 正交试验结果与分析

1 h强度、24 h强度、950 °C残留强度数据做极差分析, 各指标随因素的水平变化

作者简介:

苗虎林(1996-), 男, 研究生, 从事铸铁的研究工作。E-mail: 1151589442@qq.com

通讯作者:

杜学山, 男, 博士, 讲师。E-mail: duxueshan@zzu.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)04-0349-06

收稿日期:

2019-10-14 收到初稿,

2019-12-25 收到修订稿。

的情况如图1所示。当四硼酸钾加入量为A3、四硼酸锂加入量为B2时，在保证较高的24 h强度值的同时，1 h强度值达到最佳，残留强度值也最低。当聚丙烯酰胺加入量为C1时，24 h强度值最高，950 °C残留强度值达到最低。

最终优化方案是通过综合评分法对正交试验数据做极差分析获得的，综合评分法是指根据各指标重要性的不同，给各个指标赋以权数，对各试验计算加权指标，化为总指标问题。各项指标转变为总指标的公式为：

$$y_i^* = a_1(y_i)_1 + a_2(y_i)_2 + \dots = \sum_k a_k(y_i)_k \quad (1)$$

式中： y_i^* 表示第*i*号试验的综合评分； a_k 为转换系数， a_k 计算公式为：

$$a_k = c_k w_k \quad (2)$$

式中： w_k 表示第*k*项试验的权值； c_k 为第*k*项指标的缩减（扩大）系数，选取合适的 c_k 值，使各项指标具有相同的数量级； a_k 的正负反映了 a_k 的性质，若 a_k 为正表示指标越大越好，则 a_k 为负表示指标越小越好，此时，总指标越大越好。

本试验中常温强度是主要评价因素，考虑各指标对试验强度影响程度，给予1 h强度、24 h强度和950 °C残留强度的权值为： $w_{1h}=0.4$ ， $w_{24h}=0.5$ ， $w_{950^\circ\text{C}}=0.1$ 。为了使各强度指标处于同一数量级，取 $c_{1h}=c_{24h}=10$ ， $c_{950^\circ\text{C}}=0.1$ ，所以 $a_{1h}=a_{24h}=10$ ， $a_{950^\circ\text{C}}=0.1$ 。则总指标公式为：

$$\text{总指标} = 4 \times \sigma_{1h} + 5 \times \sigma_{24h} - 0.1 \times \sigma_{950^\circ\text{C}} \quad (3)$$

正交试验总指标的极差分析结果如表4所示。四硼酸钾（A）、四硼酸锂（B）和聚丙烯酰胺（C）对试验的影响顺序为B > C > A，确定优化方案为A₃B₂C₁，即四硼酸钾2.5%、四硼酸锂0.15%、聚丙烯酰胺0.1%。优化方案试样的1 h强度为0.261 MPa、24 h强度为0.72 MPa、950 °C残留强度为7.2 MPa；与未改性水玻璃砂相比，1 h强度提高32.5%，24 h强度提高40.6%，950 °C残留强度降低8.9%，在一定程度上提高了水玻璃砂的常温强度。

2.2 SEM 和 EDS 分析

水玻璃砂24 h强度和950 °C残留强度试样砂粒间粘结状况及粘结桥形貌，如图2所示。未改性水玻璃砂的试样中，硅酸钠粘结剂不均匀分布在陶瓷砂表面，砂粒之间的粘结桥疏松且布满裂纹，导致其24 h强度较低（图2a）；优化方案水玻璃砂试样中，由于改性剂的加入，粘结剂能均匀地覆盖在陶瓷砂表面，砂粒之间的粘结桥变得致密且裂纹极少，砂粒之间的连接更加紧密，相对提高了24 h强度（图2b），其原因是聚丙烯酰胺加入水玻璃后，在反应釜高温与碱性作用下，发生降解和水解^[10]。降解是高分子链断裂，转变成分子

量低得多的聚合物。水解是在Na₂O和水的存在下酰胺基转变成羧酸钠：

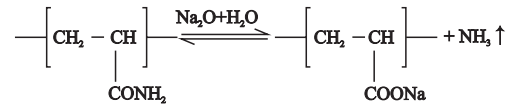


表1 陶瓷砂的物理及化学性能
Table 1 Physical and chemical properties of ceramic sand

成分	耐火	堆积比重/角型	膨胀系数
Al ₂ O ₃ SiO ₂ 其他	温度/°C	(g · cm ⁻³)	系数 (20 ~ 1 000 °C) /°C
> 75% 20% < 5%	≥ 1 800	1.95~2.05	≤ 1.1 6 × 10 ⁻⁶

表2 试验因素及水平
Table 2 Test factors and levels

水平	因素		
	四硼酸钾 (A) /%	四硼酸锂 (B) /%	聚丙烯酰胺 (C) /%
1	1.5	0.1	0.1
2	2.0	0.15	0.2
3	2.5	0.2	0.3

表3 正交试验表
Table 3 Orthogonal test table

试验编号	四硼酸钾 (A) /%	四硼酸锂 (B) /%	聚丙烯酰胺 (C) /%
1	1 (1.5)	1 (0.1)	1 (0.1)
2	1 (1.5)	2 (0.15)	2 (0.2)
3	1 (1.5)	3 (0.2)	3 (0.3)
4	2 (2.0)	1 (0.1)	2 (0.2)
5	2 (2.0)	2 (0.15)	3 (0.3)
6	2 (2.0)	3 (0.2)	1 (0.1)
7	3 (2.5)	1 (0.1)	3 (0.3)
8	3 (2.5)	2 (0.15)	1 (0.1)
9	3 (2.5)	3 (0.2)	2 (0.2)

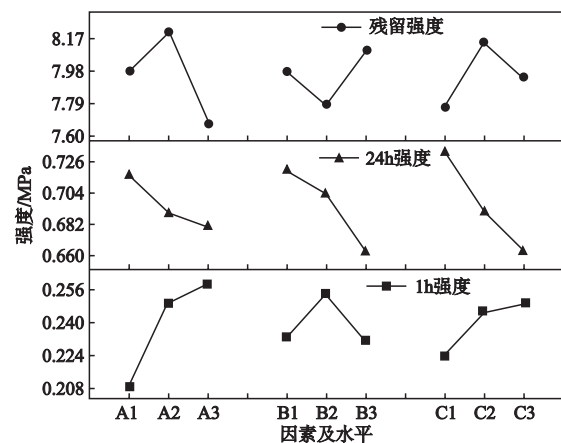
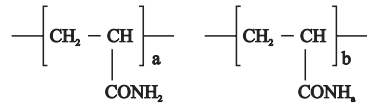


图1 因素的水平变化对指标的影响
Fig. 1 Chart showing the influence of level changes of factors on indicators

由于高分子链的立体阻碍，水解程度一般不超过70%，所以真正起改性作用的是低聚合度的丙烯酰胺和丙烯酸钠共聚物^[10]：



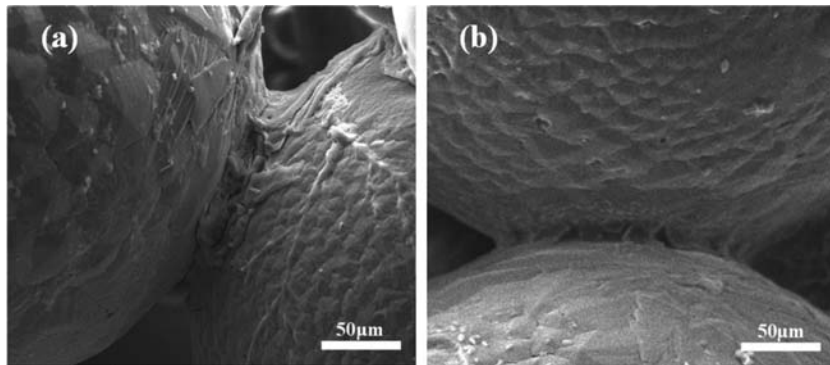
它们借助氢键吸附在聚硅酸胶粒表面，起到了延缓老化和细化胶粒的作用，使水玻璃的粘结性能得到提高。

另外，硼酸盐加入水玻璃中，在 Na_2O 含量足够的情况下，要使B全部进入 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统形成坚固的 $[\text{BO}_4]$ 结构（即不形成 $[\text{BO}_3]$ 低配位结构），B在此系统含量最大值为： $w(\text{B}_2\text{O}_3)=12\%$ ， $w(\text{SiO}_2)=80\%$ ^[11-12]。显然，加入的B全部以 $[\text{BO}_4]$ 形式与 $[\text{SiO}_4]$ 形成复合网络，在一定程度上提高了水玻璃的粘结强度。

优化方案的残留强度试样粘结桥形貌与未改性残留强度试样相似，粘结桥均是完整致密的，如图2c和2d所示。其原因是在 $0\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内，玻璃

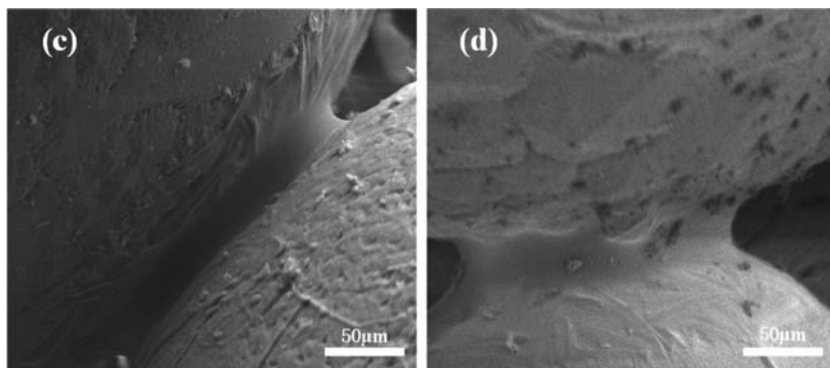
表4 正交试验总指标的极差分析
Table 4 Range analysis of total index of orthogonal experiment

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 h强度/MPa	0.183	0.232	0.212	0.251	0.269	0.229	0.265	0.261	0.251
24 h强度/MPa	0.774	0.727	0.647	0.704	0.662	0.702	0.681	0.720	0.640
950 °C残留强度/MPa	7.91	8.04	7.99	8.30	8.12	8.21	7.72	7.20	8.11
总指标	3.811	3.759	3.284	3.694	3.574	3.605	3.693	3.924	3.393
	因素	K_1	K_2	K_3	κ_1	κ_2	κ_3	极差	优化方案
总指标 极差分析	A	10.854	10.872	11.010	3.618	3.624	3.670	0.052	A_3
	B	11.199	11.256	10.281	3.733	3.752	3.427	0.325	B_2
	C	11.340	10.845	10.551	3.780	3.615	3.517	0.263	C_1



(a) 未改性24 h强度试样

(b) 优化后24 h强度试样



(c) 未改性残留强度试样

(d) 优化后残留强度试样

图2 水玻璃砂粘结桥形貌

Fig. 2 Morphologies of sodium silicate sand bond bridge

态 SiO_2 的热膨胀系数为 $\alpha=7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 玻璃态 B_2O_3 的热膨胀系数为 $\alpha=12.5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [13], 二者相差较小, 熔融的玻璃体在冷却过程中不易产生裂纹。此外, 聚丙烯酰胺在水玻璃中大部分水解, 不具有在高温下气化破坏粘结桥的作用, 所以优化方案残留强度降低较小。

对优化的24 h强度试样和950 $^\circ\text{C}$ 残留强度试样进行EDS面扫描, 如图3所示。两种试样粘结桥均含有Na、Si、O、Al、B、K、C元素, 判断Na、Si、O为水玻璃中的硅酸钠主要成分, Al元素来自陶瓷砂的主要成分 Al_2O_3 ; 而B、K元素是由于水玻璃中溶入了四硼酸钾和四硼酸锂, 因为四硼酸锂含量很低, 故Li没有检测到; 含有C元素是由于加入了有机酯固化剂。

2.3 DSC 分析

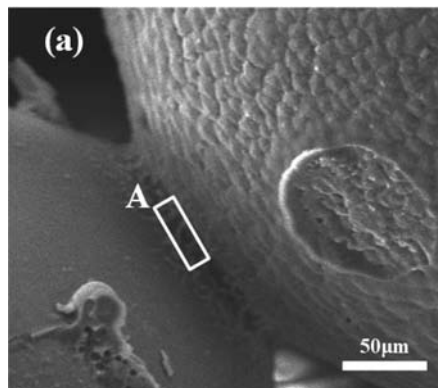
未改性水玻璃砂和优化的水玻璃砂的24 h强度试样DSC分析, 如图4所示。两种水玻璃砂的第一吸热峰均出现在200 $^\circ\text{C}$ 左右, 判断是由水玻璃脱水引起的[10]; 图

4a中第二峰出现在865 $^\circ\text{C}$ 时, 这是钠水玻璃相变重熔导致的; 图4b中的第二峰在921 $^\circ\text{C}$, 这主要是由于改性剂加入形成了复合水玻璃, 使水玻璃的重熔点向后推移[10]; 两者的第三吸热峰在940 $^\circ\text{C}$ 时, 初步分析是由陶瓷砂中的主要成分 Al_2O_3 发生了晶型转变: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

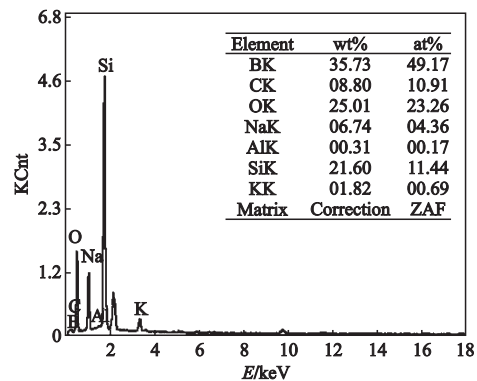
2.4 XRD 分析

24 h强度和950 $^\circ\text{C}$ 残留强度优化方案试样的XRD分析, 如图5所示。由图5a可知, 24 h强度水玻璃砂主要的特征峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 $\text{Al}_{4.98}\text{Si}_{1.02}\text{O}_{9.5}$ 、 $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{SiO}_3$ 。其中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}_{4.98}\text{Si}_{1.02}\text{O}_{9.5}$ 是陶瓷砂的主要成分; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的存在证实了DSC曲线中940 $^\circ\text{C}$ 的相变为 Al_2O_3 晶型转变; $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{SiO}_3$ 表明改性剂的加入形成了复合水玻璃。

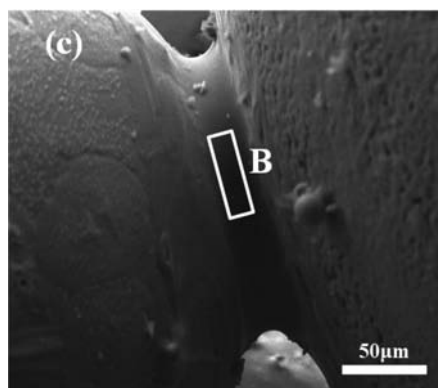
由图5b可知, 950 $^\circ\text{C}$ 残留强度水玻璃砂主要特征峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 $\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{10}\text{B}_4\text{O}_{11}$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的存在



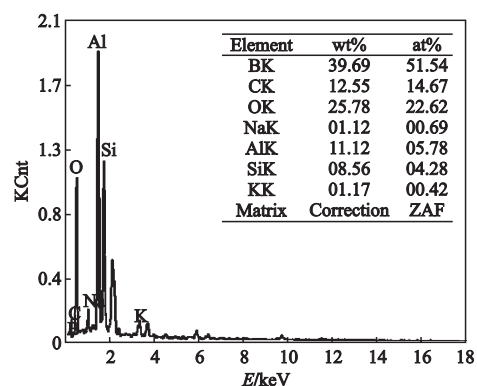
(a) 24 h强度试样形貌



(b) A区EDS分析



(c) 950 $^\circ\text{C}$ 残留强度试样形貌



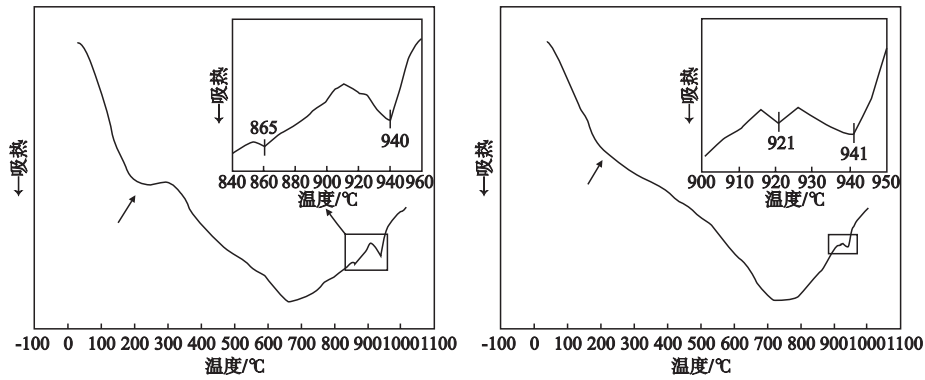
(d) B区EDS分析

图3 水玻璃砂粘结桥形貌及EDS分析

Fig. 3 Morphology and EDS analysis of sodium silicate sand bond bridge

是因为950 °C晶型转变速度较慢所遗留下来的； $Al_{4.75}Si_{1.25}O_{9.63}$ 等复杂相则是陶瓷砂成分在高温下发生了变化；试样粘结膜中析出的 $K_2B_4O_{13}$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、

$Na_{10}B_4O_{11}$ 相是由于硼酸盐和水玻璃的混合物熔融成为硼硅酸盐玻璃，而硼硅酸盐玻璃在冷却过程中都会发生分相，产生了富碱硼酸盐相。

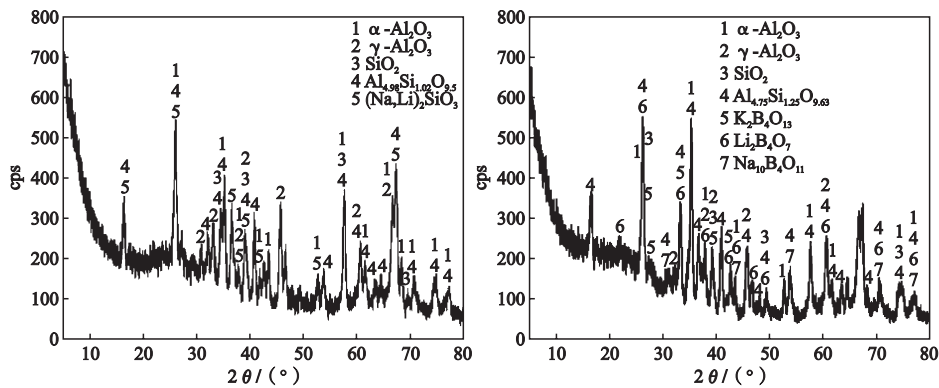


(a) 未改性24 h强度试样

(b) 优化后24 h强度试样

图4 水玻璃砂试样的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of sodium silicate sand samples before and after modifying



(a) 24 h强度试样

(b) 950 °C残留强度试样

图5 优化方案试样的XRD分析

Fig. 5 XRD analysis of modified sand samples

3 结论

通过试验研究，改性剂成分优化添加量为：四硼酸钾2.5%、四硼酸锂0.15%、聚丙烯酰胺0.1%。采用优化添加量改性后的水玻璃砂试样1 h强度提高32.5%，24 h强度提高40.6%，950 °C残留强度降低8.9%。改性剂的加入使得砂粒间的粘结桥变得更加致密且裂纹较少，改善了水玻璃砂的常温性能。

参考文献:

- [1] 周静一. 国内外水玻璃无机粘结剂在铸造生产中的应用及最新发展 [J]. 铸造, 2012, 61 (3): 237-245.
- [2] 樊自田, 王继娜, 汪华方, 等. 水玻璃粘结剂改性技术的现状及发展趋势 [J]. 现代铸铁, 2007 (4): 76-80.
- [3] 朱纯熙. 水玻璃砂的新进展及发展前景 [J]. 中国铸造装备与技术, 1999 (2): 7-10.
- [4] 宋来, 张宏奎, 王成刚, 等. 复合硬化改性水玻璃粘结剂的研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (10): 871-874.
- [5] 谢祖锡. 水玻璃的超声改性及水玻璃砂性能的改善 [J]. 铸造, 1991 (7): 37-38, 33.
- [6] 刘伟华, 宋来, 李英民. 一种复合硬化改性无机粘结剂制备工艺的研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (11): 1056-1059.
- [7] 王继娜, 樊自田, 张黎. 典型方法和材料对水玻璃的改性效果与机制 [J]. 铸造技术, 2006 (12): 1303-1306.
- [8] 朱玉龙, 蔡震升, 胡汉起. 硅砂表面高温改性提高水玻璃砂强度的机理 [J]. 北京科技大学学报, 1998 (2): 174-177.
- [9] 程宽中, 孙万柏, 孙实准, 等. 改善水玻璃砂溃散性的研究和生产实践 [J]. 铸造, 1984 (4): 19-26.
- [10] 朱纯熙, 卢晨. 水玻璃砂基础理论 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 15-34.
- [11] 干福熹. 光学玻璃 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 187-202.
- [12] 浙江大学. 硅酸盐物理化学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 341-360.
- [13] 王远. 玻璃的热膨胀系数与其化学组成的关系 [J]. 硅酸盐通报, 1982 (3): 35-40.

Experiment and Characterization of Composite Modified High Modulus Sodium Silicate

MIAO Hu-lin¹, DU Xue-shan¹, ZHANG Ming¹, SUN Yu-fu¹, CHENG Nan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Zhengzhou Jinnaiyuan New Materials Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract:

High modulus sodium silicate was modified by polyacrylamide, potassium tetraborate and lithium tetraborate, and its tensile strength of 1 h, 24 h and residual strength at 950 °C were measured. The influence mechanism of the modifier on the properties of sodium silicate sand, the bonding state between sand particles and the morphology of the bond bridge were analyzed by XRD, SEM, EDS and DSC. The results show that the optimum dosage of modifier composition was potassium tetraborate 2.5%, lithium tetraborate 0.15%, polyacrylamide 0.1%. The 1 h tensile strength, the 24 h tensile strength, and the residual strength of the modified sand samples were 0.261 MPa, 0.72 MPa and 7.2 MPa, respectively. The addition of modifier increases the normal temperature strength of sodium silicate sand to some extent and improves its collapsibility.

Key words:

sodium silicate sand; compound modification; tensile strength; normal temperature strength; collapsibility
