

基于正交设计的热芯盒磷酸盐粘结剂砂改性研究

骆志鹏^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 谭青焕^{1, 2}

(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: 采用正交试验对热固化磷酸盐粘结剂砂进行复合改性。结果表明, 每份粘结剂中四甲基乙二胺和甘露醇加入量分别为6 g和12 g较优, 混砂时阳离子聚丙烯酰胺水溶液和草酸水溶液两种辅料的加入量均为占砂质量0.3%, 浓度分别为0.8%和12.5%较优; 采用优方案制得的砂样在射砂压力为0.8 MPa、模具温度150 °C、加热3 min的条件下, 固化抗弯强度可达4.2 MPa, 在40%~50%湿度环境下存放24 h, 抗弯强度下降幅度为2.83%, 试样继续在60%~65%湿度环境下存放24 h后, 抗弯强度下降幅度为22.89%, 复合改性的热固化磷酸盐粘结剂砂抗吸湿性能有较明显提升。

关键词: 磷酸盐粘结剂; 热固化; 正交试验; 强度; 抗吸湿性

目前铸造行业作为砂型粘结剂使用的传统有机树脂对环境的污染是有目共睹的, 寻找一种新型绿色粘结剂替代有机树脂迫在眉睫。磷酸盐无机粘结剂不仅具有发气量低、耐火度高等特点, 而且溃散性好, 是很有应用价值的一类新型无机铸造粘结剂, 并且研究已经取得了一定的效果, 但存在型砂强度偏低、抗湿性和流动性差等问题, 本文在现有磷酸盐粘结剂改性研究上^[1-4], 提出了采用四甲基乙二胺、甘露醇、聚丙烯酰胺水溶液对现有磷酸盐粘结剂砂进行复合改性, 提高了粘结强度, 具有良好的抗吸湿性能。

1 试验用材料、仪器及方法

1.1 试验材料及仪器

试验材料选用85%的工业磷酸、氢氧化铝粉末、硼酸、甘露醇、硅酸、氧化镁、金属氧化物及蒸馏水、四甲基乙二胺(代号N)、阳离子聚丙烯酰胺(代号J)、液体催化剂(代号K); 焙烧砂(NBS50/100)。

试验采用的仪器和设备有烧杯、玻璃杯、量筒、DZTW型调温电加热套加热三口反应釜、EX-TECHRH390精密温湿度仪、射芯机、SHY混砂机、XQY-II智能型砂强度机。

1.2 试验方法

1.2.1 粘结剂的制备

粘结剂合成流程见图1。加热时, 温度设为110 °C; 水分4次加入, 每次加水量为总量的1/4。由于合成磷酸盐粘结剂的物质较多, 在本研究中一些物质的量是固定不变的, 例如本研究是在硼酸、硅酸、氧化镁、氧化铜(分别用B、S、M、C表示)改性粘结剂(称为基液)的基础上进行改性研究。粘结剂的代号采用字母和数字分别表示改性物质和它们的含量。例如, 34B₆S₂M₄C_{0.25}为基液代号, 34表示中和度, 即Al(OH)₃与H₃PO₄的摩尔比为0.34, B₆表示B物质及加入量, S₂表示S物质及其加入量, 依此类推。为简化起见, 基液直接用34表示, N表示四甲基乙二胺, G代表甘露

作者简介:

骆志鹏(1997-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究工作。E-mail:

1127481570@qq.com

通讯作者:

夏露, 女, 教授。电话:

18971680969, E-mail:

308006959@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

12-1597-05

收稿日期:

2023-02-12 收到初稿,

2023-10-18 收到修订稿。

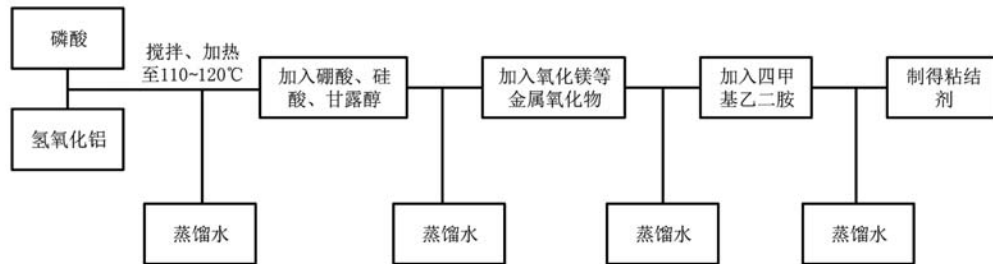


图1 热固化磷酸盐粘结剂的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of thermal curing phosphate binder

醇, 34N_{4,9}即为用四甲基乙二胺在基液的基础上合成的改性粘结剂。

1.2.2 砂样的制备

经过前期探索性试验确定聚丙烯酰胺水溶液和草

酸水溶液加入量均为占砂质量0.3%。砂样制备具体流程如图2所示。

取出长条试样后, 冷却至室温进行测量, 即为固化抗弯强度; 试样存放24 h后测量, 称为24 h抗弯强度; 试样存放48 h后测量, 称为48 h抗弯强度。

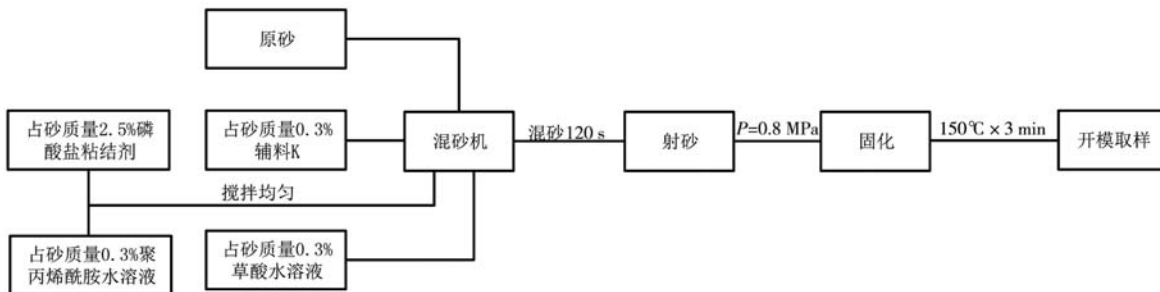


图2 砂样制备的流程图

Fig. 2 Flow chart of sand sample preparation

2 试验结果及讨论

2.1 单因素试验的结果与分析

粘结剂的改性剂为四甲基乙二胺和甘露醇, 辅料为聚丙烯酰胺水溶液(辅料不参与粘结剂的合成, 在混砂时加入), 砂样制备流程如图2所示。

2.1.1 四甲基乙二胺对砂样性能的影响

四甲基乙二胺改性的粘结剂34N_{4,9}和课题组前期研究的粘结剂34H_{4,9}^[5]制得砂样的固化抗弯强度和24 h抗弯强度(存放条件空气相对湿度为40%~45%RH)的对比结果如表1所示。

由表1可知, 34N_{4,9}和34H_{4,9}粘结剂砂样的固化抗弯

表1 四甲基乙二胺改性粘结剂砂样固化抗弯强度及24 h抗弯强度

Table 1 Curing strength and 24 h bending strength of sand modified by TEMED

粘结剂	抗弯强度/MPa	
	固化抗弯强度	24 h抗弯强度
34H _{4,9}	4.12	3.13
34N _{4,9}	4.16	3.69

注: 34H_{4,9}为采用羟基乙叉二磷酸在基液的基础上合成的粘结剂。

强度相当, 但存放24 h后, 34H_{4,9}砂样抗弯强度下降了24%, 34N_{4,9}砂样抗弯强度下降了11%, 下降幅度减小了13%。可见四甲基乙二胺能提高砂型的抗吸湿性能。

2.1.2 甘露醇对砂样性能的影响

根据探索性试验结果, 在34N_{4,9}粘结剂合成时加入8 g甘露醇, 代号为34N_{4,9}G8。砂样的固化抗弯强度和存放24 h的抗弯强度(存放条件空气相对湿度为45%~50%RH)如表2所示。由表2可见, 加入甘露醇对砂样固化强度(抗弯)有所提升, 且存放24 h抗弯强度较未加甘露醇的砂样存放24 h抗弯强度下降幅度减少9.5%, 可见甘露醇对砂样的固化强度和抗吸湿性能均有提升。

表2 甘露醇改性粘结剂砂样固化抗弯强度及存放24 h抗弯强度

Table 2 Curing strength and storage 24 h bending strength of sand sample of mannitol modified binder

粘结剂	抗弯强度/MPa	
	固化抗弯强度	24 h抗弯强度
34N _{4,9}	3.87	3.26
34N _{4,9} G8	4.09	3.70

2.1.3 不同离子型聚丙烯酰胺水溶液对砂样性能的影响

配制了浓度均为0.8%的几种不同离子型聚丙烯酰胺水溶液，考察不同离子型聚丙烯酰胺对34N_{4,9}G8粘结剂砂样性能的影响。混砂前将聚丙烯酰胺与34N_{4,9}G8粘结剂搅拌均匀再加入砂中，具体流程如图2所示。砂样的固化抗弯强度和存放24 h的抗弯强度（空气相对湿度为40%~50%RH）如表3所示。

表3 不同离子型聚丙烯酰胺水溶液的砂样固化抗弯强度及存放24 h抗弯强度

Table 3 Curing strength and storage 24 h bending strength of sand samples with different ionic polyacrylamide aqueous solutions

不同离子型聚丙烯酰胺	抗弯强度/MPa	
	固化抗弯强度	24 h抗弯强度
非离子型	4.00	3.60
阴离子型	3.83	3.62
阳离子型	4.04	3.91
不加	4.00	3.66

由表3可知，阴离子聚丙烯酰胺水溶液使砂样固化抗弯强度有所降低，阳离子离子型聚丙烯酰胺水溶液和非离子型聚丙烯酰胺水溶液均对砂样固化强度无明显影响，但使用阳离子型聚丙烯酰胺水溶液存放24 h抗弯强度下降幅度较另外两种都减小，下降幅度仅3.2%，可见阳离子型聚丙烯酰胺水溶液对砂样抗吸湿性能有改善。

总结上述试验，四甲基乙二胺能改善砂样的抗吸湿性能，甘露醇能提升砂样的抗弯强度和抗吸湿性能，阳离子聚丙烯酰胺水溶液同样能提升砂样抗吸湿性能。基于以上单因素试验结论，使用上述几种材料，进行正交试验，以获得各改性剂的较优配比。

2.2 正交试验方案设计及结果分析

2.2.1 正交试验的因素水平设计

正交试验：因素有四甲基乙二胺、甘露醇、阳离子聚丙烯酰胺水溶液和草酸水溶液，前三个因素均选4个水平，浓度为12.5%的草酸水溶液作为保湿剂，在混砂后延长可使用时间^[6]，由于阳离子聚丙烯酰胺水溶液也有类似作用，本文拟通过正交试验探讨去除草酸水溶液的可能性，因此试验中选用2个水平，正交试验采用拟水平法^[7]。正交试验因素水平表如表4所示。以砂样固化抗弯强度为性能指标，考察各因素对热固化磷酸盐砂样抗弯强度的影响，利用极差分析法得到热固化粘结剂砂的优方案。

2.2.2 正交试验的结果与分析

表5为正交试验结果，采用极差分析法对试验结

表4 正交试验因素的水平设计
Table 4 Level design of orthogonal test factors

序号	四甲基乙	甘露醇	阳离子聚丙烯酰	草酸水溶液
	二胺A/g	B/g	胺水溶液浓度C/%	浓度D/%
1	0	12	0.4	12.5
2	2	8	0	12.5
3	4	4	0.8	0
4	6	0	1.2	12.5

表5 正交试验结果以及砂样固化抗弯强度的极差分析
Table 5 Orthogonal test results and range analysis of instant bending strength of sand samples

试验号	因素					固化抗弯强度/MPa
	A	B	C	D	空列	
1	1	1	1	1	1	4.21
2	1	2	2	1(2)	2	3.95
3	1	3	3	3	3	4.13
4	1	4	4	1(4)	4	3.96
5	2	1	2	3	4	3.75
6	2	2	1	1(4)	3	3.97
7	2	3	4	1	2	3.93
8	2	4	3	1(2)	1	4.07
9	3	1	3	1(4)	2	4.14
10	3	2	4	3	1	3.91
11	3	3	1	1(2)	4	4.04
12	3	4	2	1	3	3.77
13	4	1	4	1(2)	3	4.10
14	4	2	3	1	4	4.10
15	4	3	2	1(4)	1	3.93
16	4	4	1	3	2	3.86
<i>k</i> ₁	4.06	4.05	4.02	4.01	4.03	
<i>k</i> ₂	3.93	3.98	3.85		3.97	
<i>k</i> ₃	3.97	4.01	4.11	3.91	3.99	
<i>k</i> ₄	4.00	3.91	3.97		3.96	
<i>R</i>	0.13	0.14	0.26	0.10	0.07	
因素主次	C > B > A > D					
优方案	A ₁ B ₁ C ₃ D ₁					

果进行数据处理。图3为各因素对砂样固化抗弯强度的影响趋势图。每个因子的同一水平的试验结果作为一组，计算同一组试验结果的平均值，即为水平均值*k*。其中，*k*₁、*k*₂、*k*₃、*k*₄表示各因素的1、2、3、4四水平固化抗弯强度的平均值。极差*R*为同一因子*k*₁、*k*₂、*k*₃、*k*₄的最大值和最小值之差。

分析表5中*R*值和*k*值，各因素对固化抗弯强度影响大小依次为改性剂C>改性剂B>改性剂A>改性剂D，较优配比为A₁B₁C₃D₂，即优选四甲基乙二胺0、甘露醇最

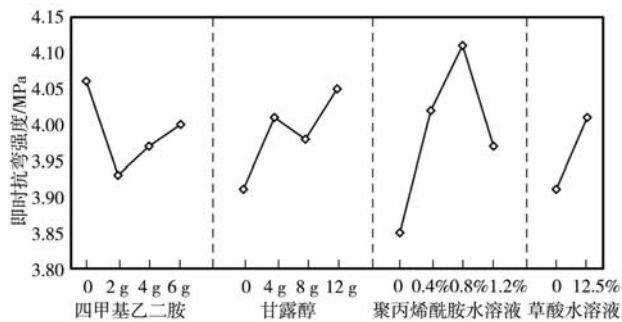


图3 极差分析中各因素对砂样固化时抗弯强度的影响

Fig. 3 Influence of various factors on instant bending strength of sand sample in range analysis

佳12 g、阳离子聚丙烯酰胺水溶液浓度0.8%、草酸水溶液浓度12.5%。但正交试验中并无此方案，需进一步进行验证试验。

2.2.3 正交试验优化方案的验证

正交试验结果表明，四甲基乙二胺（因素A）对砂样固化强度影响较小，但前期试验显示，其能提高砂样抗吸湿性。因此，综合考虑固化强度和抗吸湿性，需要对正交试验优方案 $A_1B_1C_3D_1$ 进行优化。固定 $B_1C_3D_1$ ，改变粘结剂合成时四甲基乙二胺的加入量，分别为0、2 g、4 g、6 g，再按照图2的流程混砂制样。将固化的试样分别存放24 h、48 h，存放0~24 h期间空气相对湿度为40%~50% RH，环境温度为20~25 °C，存放24~48 h期间空气相对湿度为60%~65% RH，环境温度为27~33 °C，测试0，24，48 h三个时刻砂样的抗弯强度。试验结果如图4所示。

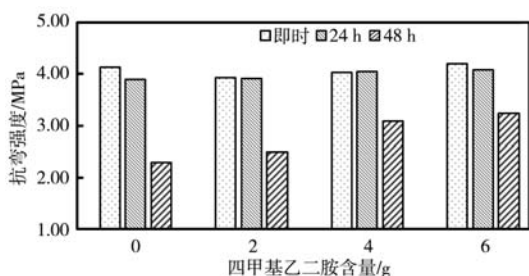


图4 四甲基乙二胺含量对砂样抗弯强度的影响

Fig. 4 Effect of TEMED content on bending strength of sand samples

根据图4，即时抗弯强度在0.02~0.24 MPa的范围内波动，可以看出四甲基乙二胺的加入对砂样的即时抗弯强度影响较小，砂样在40%~50% RH环境（0~24 h）下砂样的抗吸湿性能都较好，未加四甲基乙二胺的粘结剂制备的砂样（即优方案 $A_1B_1C_3D_1$ ）在40%~50% RH的湿度环境下，24 h抗弯强度下降幅度仅为5.7%，但当环境湿度达到60%~65% RH（24~48 h）时，该方案砂样的强度迅速下降，由24 h时的3.90 MPa下降到2.29 MPa，下降幅度超过40%；随着四甲基乙二胺加入量的增加，试样抗吸湿性明显提高，在四甲基乙二胺加入量为6 g

时，砂样抗弯强度仍有3.24 MPa，降幅为20.64%，下降幅度减少了20.63%。

因此，综合固化强度和抗吸湿性两个指标结果，优化后的优方案应为 $A_4B_1C_3D_1$ 。

2.2.4 机理探讨

图5为 $34N_6G_{12}+J$ （ $A_4B_1C_3D_1$ ）和 $34N_0G_{12}$ （ $A_0B_1C_2D_1$ ）样品的红外光谱图， $34N_0G_{12}+J$ 是在 $34N_0G_{12}$ 基础上添加了四甲基乙二胺（N）和阳离子聚丙烯酰胺水溶液（J），图中1、2分别对应 $34N_6G_{12}+J$ 与 $34N_0G_{12}$ ，2号谱图中的 1646 cm^{-1} 处为 $H_2PO_4^-$ 的吸收峰，加入四甲基乙二胺和阳离子聚丙烯酰胺水溶液后，此处出现了两个峰，分别为 1704 cm^{-1} 、 1639 cm^{-1} ，在 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处主要是由C=O、C—N伸缩以及N—H弯曲引起的，可能是阳离子聚丙烯酰胺与阴性的 $H_2PO_4^-$ 基团发生了反应，同时新增了一个吸收峰 1510 cm^{-1} ，在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处主要是由于C—N伸展、N—H弯曲振动引起的，说明是四甲基乙二胺中的氨基基团引起的。综上，可以认为，疏水的酰胺基和胺基在网络结构上与 $H_2PO_4^-$ 发生了缔合，取代了亲水基团 OH^- ，从而提升了的粘结剂的抗吸湿性能，因此优方案 $A_4B_1C_3D_1$ 砂样在40%~50% RH的存放条件下，固化后存放24 h的强度比较稳定，由于阳离子聚丙烯酰胺水溶液作为表面活性剂^[8]，还起到润湿砂粒的作用，可提升砂样强度。

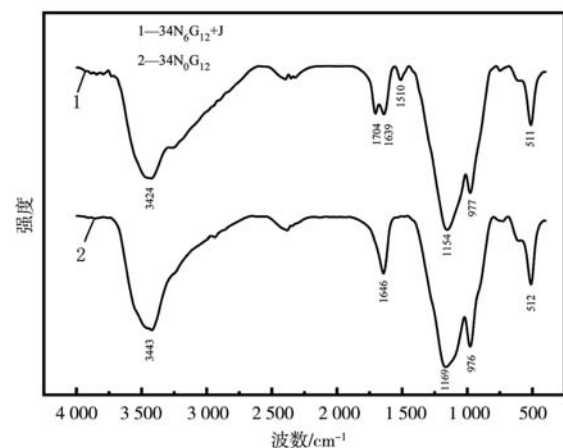
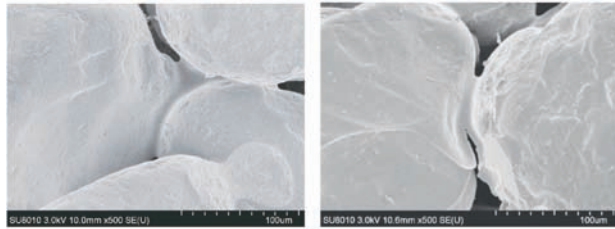
图5 $34N_6G_{12}+J$ 与 $34N_0G_{12}$ 的IR谱图Fig. 5 IR of $34N_6G_{12}+J$ and $34N_0G_{12}$

图6a、b分别为本文优化方案的粘结剂 $34N_6G_{12}$ 与改性前 $34H_{4,9}$ 粘结剂制得砂样，其中混砂时的辅料阳离子聚丙烯酰胺水溶液和草酸水溶液浓度和加入量均一样，存放24 h后（40%~50% RH）的砂样断口形貌。图6a砂粒表面粘结膜光滑，且图示粘结桥断裂处呈锯齿状，说明此时粘结膜在砂表面的附着力和粘结膜的内聚力受到水分子侵蚀的影响较小，断口形貌是以砂粒间粘结桥的内聚断裂为主的复合断裂。图6b粘结桥厚



(a) 34N₆G₁₂+J (A₄B₁C₃D₁) (b) 34H_{4,9}+J

图6 砂样断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of sand samples

度较小,吸水后局部强度变低,致使表面产生裂痕,说明粘结桥内部的P-O-P键在受到外部水分子的侵蚀下导致粘结网络遭受一定的破坏^[9],且图中的断口处平滑光洁,说明砂粒间的断裂方式主要是以附着断裂为主的复合断裂,表明砂粒间的附着力和桥内分子间的内聚力都不大,在外力作用下发生了复合断裂,因此整体粘结强度不佳,结合图5红外光谱结果,说明酰胺

基在氨基的作用下,能够更好地与H₂PO₄结合,避免了粘结桥内部的P-O-P键的破坏,从而提高了砂样强度。

3 结论

(1) 正交试验结果表明,阳离子聚丙烯酰胺水溶液不能取代草酸水溶液,每份粘结剂中四甲基乙二胺和甘露醇加入量分别为6 g和12 g较优,混砂时阳离子聚丙烯酰胺水溶液和草酸水溶液两种辅料的加入量均为占砂质量0.3%,浓度分别为0.8%和12.5%较优;复合改性的粘结剂砂样强度高,抗吸湿性能良好,固化抗弯强度可达4.2 MPa,在40%~50%湿度环境下存放24 h抗弯强度下降幅度为2.83%,试样继续在60%~65%湿度环境下存放24 h后抗弯强度下降幅度为22.89%。

(2) 疏水的酰胺基和胺基共同作用,与H₂PO₄发生了缔合,取代了亲水基团OH⁻,有效提高砂样的强度和抗吸湿性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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, 779.
- [4] 刘栋, 张友寿, 夏露, 等. 微波加热硬化磷酸盐无机铸造粘结剂砂性能研究 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (1): 31-34.
- [5] 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.
- [6] 谭青焕, 张友寿, 夏露, 等. 改性磷酸盐粘结剂热硬砂性能研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (10): 1276-1280.
- [7] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理 (普通高等教育十一五规划教材) [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 141-142.
- [8] FENG X, WAN J, DENG J, et al. Study on the regulation of sludge dewatering by hydrophobically associating cationic polyacrylamide coupled with framework materials [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102502.
- [9] 夏露, 黄晋, 张友寿, 等. 铝磷酸盐热硬砂抗吸湿机理探讨 [J]. 铸造, 2011, 60 (2): 188-191.

Modification Research on Hot Box Phosphate Bonded-Sand Based on Orthogonal Design

LUO Zhi-peng^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, TAN Qing-huan^{1,2}

(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:

The thermal curing phosphate binder sand was modified by orthogonal test. The results showed that 6 g and 12 g of TEMED and mannitol were better for each binder, the addition amount of both cationic polyacrylamide aqueous solution and oxalic acid aqueous solution was 0.3% of the sand mass, and the concentrations were 0.8% and 12.5%, respectively. Under the conditions of sand shooting pressure of 0.8 MPa, mold temperature of 150 °C and heating time of 3 min, the curing flexural strength of the sand sample prepared by the optimized scheme can reach 4.2 MPa, and the flexural strength decreases by 2.83% after storing for 24 h in 40%-50% humidity environment, And the bending strength of the sample continues to decrease by 22.89% after continuously storing for 24 h in 60%-65% humidity environment. The moisture absorption performance of the composite modified thermal curing phosphate binder sand has been significantly improved.

Key words:

phosphate binder; heat curing; orthogonal experiment; strength; anti-hygroscopicity