

磷酸盐粘结剂及其型砂配比优化研究

黄飞^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 王超^{1, 2}, 任彦臻³

(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;
3. 济南圣泉集团股份有限公司, 山东济南 250200)

摘要: 采用均匀设计试验方法, 以试样存放120 h的抗拉强度加权平均值为指标, 研究了磷酸盐粘结剂的中和度、合成时的加水量, 以及型砂制备时粘结剂、KH-550、超细电熔镁砂粉、柠檬酸水溶液等的加入量对磷酸盐粘结剂砂试样抗拉强度的影响。结果表明: 通过均匀试验及回归分析得到抗拉强度加权平均值与六个因素之间的回归方程。采用中和度为32%的粘结剂, 合成时加水量为200 mL, 混砂时粘结剂加入量为2.5%, KH-550加入量为7.1%, 超细电熔镁砂粉加入量为5%, 柠檬酸水溶液加入量为6.5%, 所制备的型砂试样存放120 h的抗拉强度加权平均值为0.89 MPa。

关键词: 磷酸盐粘结剂; 型砂配比; 抗拉强度; 回归分析

目前, 随着国家逐步落实可持续发展战略, 铸造生产对环境保护、工人身体健康的要求越来越严格, 因此, 开发一款绿色、环保的无机粘结剂有异乎寻常的意义^[1]。目前, 生产上应用的无机化学粘结剂主要是硅酸钠, 俗称“水玻璃”, 但其型砂溃散性差和旧砂再生问题仍然是一大难题, 阻碍其进一步扩大应用^[2]。磷酸盐粘结剂因其型砂溃散性与有机树脂相当, 但发气量低、对环境友好等而逐渐获得重视^[3]。本文研究了磷酸盐粘结剂的中和度、合成时的加水量, 以及型砂制备时粘结剂、KH-550、超细电熔镁砂粉、柠檬酸水溶液等的加入量, 六个因素对磷酸盐砂性能的影响, 分别设计了14种水平, 对磷酸盐粘结剂砂进行了均匀设计实验研究, 以期找出较优的配比, 提高型砂强度。

1 试验用材料、仪器及方法

1.1 试验材料

试验材料包括: 磷酸、氢氧化铝、硼酸、硅酸、轻质氧化镁、氧化铜、超细电熔镁砂粉(3 500~4 000目, 采用中位径D50, 即累积分布百分数达到50%时对应的粒径值)、柠檬酸水溶液(浓度为33.3%)、硅烷偶联剂(KH-550), 粒度为50/100目的内蒙大林硅砂。

1.2 试验仪器及设备

采用的试验仪器及设备有: SYS-A砂型硬度计、DZTW型调温电热套式加热三口反应釜、标准“8”字形金属模、SHY混砂机、EX-TECRHH390精密温湿度仪、数显式型砂强度测试仪、JEI002电子天平、YM-1600-100L空压机、STX-1无热吸附式空气干燥机, SU8010扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)。

2 试验内容及结果分析

2.1 粘结剂的合成

均匀设计试验中关于粘结剂, 主要是改变其中和度和合成粘结剂时加水量来得

作者简介:

黄飞(1995-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究。E-mail: 948875650@qq.com

通讯作者:

夏露, 女, 教授, 电话: 18971680969, E-mail: 308006959@qq.com

中图分类号: TG232

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)02-0178-05

收稿日期:

2022-04-17 收到初稿,
2022-05-02 收到修订稿。

到不同的粘结剂，以研究二者对型砂性能的影响。粘结剂合成时加热温度设为110℃，纯净水分3次加入，每次加水量为总量的1/3，合成过程中必须待溶液澄清后才能添加下一种材料，最终得到 $B_6S_1M_4Z_3C_{0.25}$ 的粘结剂（简称为 $C_{0.25}$ ）。

2.2 试样的制备及性能测试

混砂流程：标准砂+超细电熔镁砂粉 $\xrightarrow{\text{机混30s}}$ +柠檬酸水溶液（浓度：33.3%） $\xrightarrow{\text{机混30s}}$ +硅烷偶联剂（KH-550） $\xrightarrow{\text{机混30s}}$ +粘结剂 $\xrightarrow{\text{机混30s}}$ 出砂。然后将型砂填入标准“8”字形试样模中，在密闭条件下通入压力为0.4~0.6 MPa的干燥压缩空气进行脱水辅助固化，吹气流量12 m³/h，吹气时间视试样固化时表面硬度情况而定。规定试样表面硬度达到85左右时，脱模取样。脱模后的试样在自然条件下分别存放24 h、48 h、72 h、96 h、120 h，每隔24 h测一批试样的强度，存放期间空气相对湿度45%~65%RH，环境温度为19~23℃。使用智能型砂强度仪测试抗拉强度，每次测量5个标准“8”字试样，去除一个最高和一个最低值后取平均值得到强度结果。

2.3 均匀设计试验影响因素的确定

根据以往课题组的研究，已知辅料中超细电熔镁砂粉、硅烷偶联剂（KH-550）可提高砂型的固化速度、抗吸湿性能；柠檬酸水溶液对型砂的抗拉强度和抗高干（湿度小于20%RH）强度有利；粘结剂的加水量对粘结剂的粘度和密度产生较大的影响，粘结剂加水量越多，粘结剂的粘度、密度下降就越明显，对型砂的流动性有利，粘结剂对砂粒的包敷作用越强，试样的性能就越好^[4-6]。从已有文献中得到的配方大多是基于单因素的方法来确定的，在实际应用过程中，可变因素很多。除上述影响因素外，在试验过程中，发现粘结剂中度和加入量对磷酸盐砂的性能也有一定的影响，且各因素之间存在交互作用。本文采用均匀设计试验方法，基于多因素回归分析及规划求解，以型砂抗拉强度加权平均值为指标，确定磷酸盐粘结剂及其型砂较优配比。

均匀设计试验因素水平表如表1所示，共6个因素，即KH-550，超细电熔镁砂粉，粘结剂中和度，柠檬酸水溶液，粘结剂加水量，粘结剂加入量，每种因素取14个水平，采用均匀设计表U14（146），该设计表均匀性较好，偏差 $D=0.1747$ ^[7]。根据经验及实际需求，经讨论，试样存放24 h、48 h、72 h、96 h、120 h抗拉强度的权重系数分别为0.3、0.25、0.2、0.15、0.1。

2.4 均匀设计试验结果与分析

试验方案及试验结果如表2所示。

表1 均匀设计试验因素水平表
Table 1 Level table of uniform design test factors $w_B/\%$

水平	KH-550	超细电熔镁	粘结剂	柠檬酸水溶	粘结剂	粘结剂
	加入量	砂粉加入量	中和度	液加入量	加水量	加入量
	$X_1/\%$	$X_2/\%$	$X_3/\%$	$X_4/\%$	X_5/mL	$X_6/\%$
1	0	0	27	0	100	1.5
2	0.8	1	28	0.5	115	1.6
3	1.6	2	29	1	130	1.7
4	2.4	3	30	1.5	145	1.8
5	3.2	4	31	2	160	1.9
6	4	5	32	2.5	175	2
7	4.8	6	33	3	190	2.1
8	5.6	7	34	3.5	205	2.2
9	6.4	8	35	4	220	2.3
10	7.2	9	36	4.5	235	2.4
11	8	10	37	5	250	2.5
12	8.8	11	38	5.5	265	2.6
13	9.6	12	39	6	280	2.7
14	10.4	13	40	6.5	295	2.8

注：粘结剂加水量是指合成时每份粘结剂的加水量；粘结剂中和度是指粘结剂组分中 $Al(OH)_3$ 与 H_3PO_4 的摩尔比；粘结剂加入量为占砂百分比，其余为占粘结剂百分比。

表2 不同试验方案制备试样的抗拉强度
Table 2 Tensile strength of samples prepared by different test schemes

方案 代号	KH-550	超细电熔	粘结剂	柠檬酸	粘结剂	粘结剂	抗拉强 度加权 平均值
	加入量	镁砂粉加 入量	中和度	水溶液 加入量	加水量	加入量	
	$X_1/\%$	$X_2/\%$	$X_3/\%$	$X_4/\%$	X_5/mL	$X_6/\%$	y/MPa
1	9.6	11	31	5.5	280	2.1	0.281
2	8.8	4	34	4	100	1.8	0.213
3	4.8	2	39	3.5	265	1.6	0.475
4	0.8	13	37	2.5	220	1.9	0.088
5	5.6	12	29	3	115	2.6	0.593
6	6.4	0	36	6	205	2.5	0.570
7	2.4	9	40	5	130	2.2	0.001
8	7.2	10	33	0.5	190	1.5	0.260
9	4	8	35	0	295	2.4	0.469
10	1.6	1	30	1	145	2	0.066
11	3.2	7	28	6.5	175	1.7	0.391
12	8	3	27	2	235	2.3	0.349
13	0	5	32	4.5	250	2.8	0.649
14	10.4	6	38	1.5	160	2.7	0.176

结合试验现象，分析各因素及其交互作用对试验结果的影响，确定回归方程的形式，然后进行多元非

线性回归分析, 显著水平 $\alpha=0.05$ 。结果如表3所示。

表3中回归分析结果表明建立的回归方程非常显著。由t Stat值可知, 影响因素的主次顺序为: $X_6 > X_4 X_6 > X_3 X_6 > X_2^2 X_4 > X_3 X_5 > X_5 > X_1 X_2 X_3 > X_1^2 X_2$, 即: 粘结剂的加入量 (X_6) > 柠檬酸水溶液和粘结剂加入量的交互作用 ($X_4 X_6$) > 粘结剂中和度和粘结剂加入量的交互作用 ($X_3 X_6$) > 超细电熔镁砂粉和柠檬酸水溶液的交互作用 ($X_2^2 X_4$) > 粘结剂中和度和粘结剂含水量的交互作用 ($X_3 X_5$) > 粘结剂的含水量 (X_5) > KH-550、超细电熔镁砂粉及粘结剂中和度三者的交互作用 ($X_1 X_2 X_3$) > 超细电熔镁砂粉和KH-550的交互作用 ($X_1 X_2$)。

六个因素中, 粘结剂加水量 (X_5) 和加入量 (X_6) 对存放期间抗拉强度影响非常显著, 其余因素均以交互作用形式对试验结果有非常显著的影响, 其

中粘结剂加入量与存放期间抗拉强度呈正相关, 粘结剂加水量与存放期间抗拉强度呈负相关, 与存放期间抗拉强度呈负相关的还有粘结剂中和度和粘结剂加入量的交互作用 ($X_3 X_6$)、超细电熔镁砂粉和柠檬酸水溶液的交互作用 ($X_2^2 X_4$)、粘结剂的加水量 (X_5)、超细电熔镁砂粉和KH-550的交互作用 ($X_1^2 X_2$) 与 y 值呈负相关, 导致试样抗拉强度下降。

$X_3 X_6$ 、 $X_1^2 X_2$ 主要是粘结剂中和度过高、超细电熔镁砂粉、KH-550加入量过高, 试样的固化速度太快, 导致试样酥化, 性能下降。 $X_2^2 X_4$ 主要是因为超细电熔镁砂粉对试样的固化速度、抗吸湿性具有较大的好处, 但会牺牲部分强度, 因此需要加入柠檬酸水溶液以延缓试样的固化速度, 使试样性能不会损失太多。 X_5 加水量过高, 粘结剂的含固量变低, 粘结剂的粘结效果变差。

表3 回归分析结果
Table 3 Regression analysis results

	X_5	X_6	$X_3 X_5$	$X_3 X_6$	$X_4 X_6$	$X_1 X_2 X_3$	$X_2^2 X_4$	$X_1^2 X_2$	Intercept
t Stat	-5.43	8.64	6.384	-8.34	8.392	5.278	-6.83	-4.39	-5.4
p-value	0.002 9	0.000 3	0.001 4	0.000 4	0.000 4	0.003 3	0.001	0.007 1	0.003
显著性	**	**	**	**	**	**	**	**	
回归方程	$y = -0.01X_5 + 1.495 1X_6 + 0.000 4X_3X_5 - 0.041X_3X_6 + 0.039 8X_4X_6 + 0.000 4X_1X_2X_3 - 0.000 7X_2^2X_4 - 0.000 9X_1^2X_2 - 0.543$								
回归方程显著性检验	$R = 0.987, p\text{-value} = 0.001 5 < 0.01, **$								

注: R 为回归方程的复相关系数, p -value表示回归方程无线性相关概率; “*”表示“显著”, “**”表示“非常显著”。

因此, 根据回归分析结果和实验中的实际情况, 从降低消耗和成本的角度建立约束条件如下: $3 \leq X_1 \leq 10.4$; $0 \leq X_2 \leq 13$; $32 \leq X_3 \leq 37$; $0 \leq X_4 \leq 6.5$; $150 \leq X_5 \leq 200$; $1.5 \leq X_6 \leq 2.5$

在该约束条件下, 对方程进行规划求解, 得到优化方案为: $X_1=7.1$; $X_2=5$; $X_3=32$; $X_4=6.5$; $X_5=200$; $X_6=2.5$, 即: KH-550加入量为7.1%, 超细电熔镁砂粉加入量为5%, 粘结剂中和度为32%, 柠檬酸水溶液加入量为6.5%, 粘结剂加水量为200 mL, 粘结剂加入量为2.5%。

3 试验验证

验证实验设计了四个方案, 分别为方案5、13、G、J。其中方案5、13通过直观分析法由表2得到; 方案G由线性回归方程通过规划求解得到的优方案; 方案J为课题组日常使用的实验方案。实验结果如表4及图1所示。图1为四种方案制备的砂样, 其抗拉强度随存放时间变化的规律。

图1为四种方案制样后存放5天在不同时间测得的抗拉强度。

由图1和表4可知, 通过规划求解获得的优化方案 (G) 制备的试样存放120 h期间, 其抗拉强度均高于

表4 不同方案试样存放5天的抗拉强度 (18~20 °C, 38%~57%RH)

Table 4 Tensile strength of samples stored for 5 days under different schemes

方案代号	超细电熔	超细电熔	柠檬酸	粘结剂	粘结剂	抗拉强度加权平均值	
	KH-550加入量	镁砂粉加入量	水溶液加入量	中和度	加水量的加入量		
	$X_1/\%$	$X_2/\%$	$X_4/\%$	$X_3/\%$	X_5/mL	$X_6/\%$	
5	5.6	12	3	29	115	2.6	0.75
13	0	5	4.5	32	250	2.8	0.76
G	7.1	5	6.5	32	200	2.5	0.89
J	4	4	2	34	200	2	0.73

其他三个方案。四种方案所制备砂样存放120 h的抗拉强度加权平均值分别为: G方案试样为0.89 MPa; J方案试样为0.73 MPa; 5方案试样为0.75 MPa; 13方案试样为0.76 MPa。G与J相比, 120 h的抗拉强度加权平均值提升22%。

图2为磷酸盐粘结剂型砂试样存放24 h后断面SEM形貌。

从图2中明显可以看出, 图2a方案5砂样表面有较多的块状物且表面粗糙。这可能是因为方案5中粘结剂加水量太少 (115 mL), 粘度太大, 粘结剂容易成

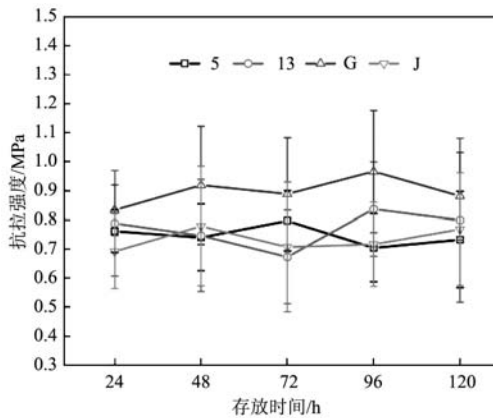


图1 优化方案试样每隔24 h (最长120 h) 抗拉强度 (18~20 °C, 38%~57%RH)

Fig. 1 Tensile strength of optimized specimen every 24 h (maximum 120 h) (18~20 °C, 38%~57%RH)

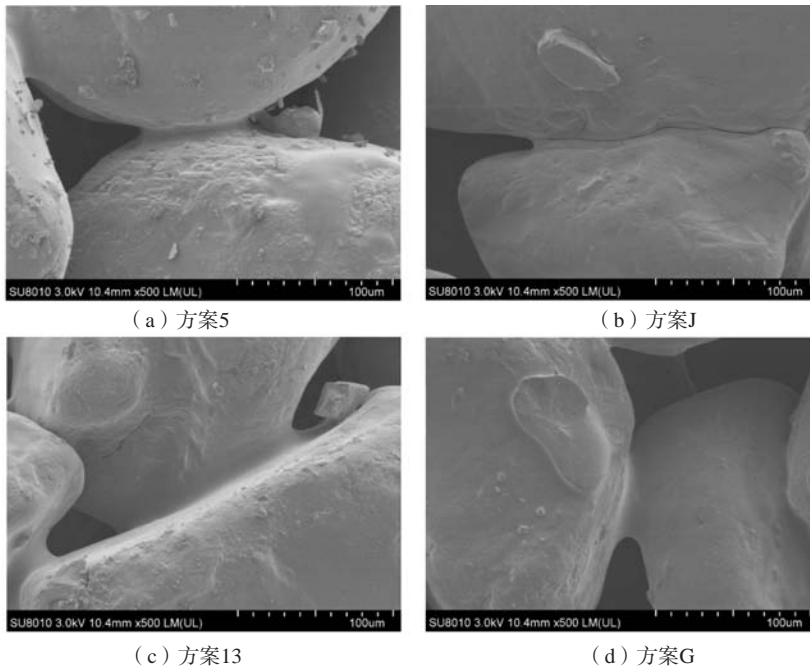


图2 磷酸盐粘结剂型砂试样存放24 h后断面SEM形貌

Fig. 2 SEM morphology of fracture of phosphate bonded sand sample after storage for 24 h

柠檬酸水溶液和粘结剂的交互作用可能是柠檬酸分子与粘结剂中的金属离子 (Cu^+ 、 Mg^+ 等) 形成配合物, 对试样性能的提高具有较大的帮助。粘结剂的中和度和加水量之间的交互作用主要影响了粘结剂的粘度, 中和度 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 H_3PO_4 的摩尔比) 合适时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 H_3PO_4 反应会生成稳定的磷酸二氢铝 ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$); 当粘结剂中和度过高, 即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过量时, 会使单羟基磷酸二氢铝 ($\text{HO-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) 变得不稳定, 粘结剂的粘度也会增加^[8]; 粘结剂的加水量越少, 粘结剂密度增加, 粘度也随之增加。粘度过高, 会导致粘结剂和辅料不能均匀分散在砂粒表面, 导致粘结剂包敷砂粒的效果较差, 严重影响试样的性

能, 导致混砂不均匀, 同时超细电熔镁砂粉加入量过多, 砂样发酥, 导致砂样表面粗糙。图2b方案J和图2c方案13中, 试样都有不同程度的裂纹。方案J裂纹最为明显, 可能是因为柠檬酸的加入量偏少, 试样的固化速度太快, 试样有发酥的倾向, 导致粘结膜 (桥) 出现明显裂纹。图2d方案G几乎看不到裂纹, 因此, 砂样强度最高。

4 试验结果分析

从回归分析结果可知: 柠檬酸水溶液和粘结剂加入量的交互作用 (X_4X_6)、粘结剂的加入量 (X_6)、中和度和粘结剂加水量的交互作用 (X_3X_5)、KH-550、超细电熔镁砂粉及中和度三者的交互作用 ($X_1X_2X_3$) 与试样存放5天的抗拉强度加权平均值均呈正相关。

能。因此粘结剂中和度高时, 就需要更多的水分, 以保证合适的粘度。实践证明, 中和度取32%~37%较为合适。KH-550、超细电熔镁砂粉及中和度三者的交互作用主要会影响型砂在不同时间存放的稳定性, 合适的中和度、超细电熔镁砂粉、KH-550三者对试样的抗吸湿性有利, 试样的抗吸湿性越好, 性能也就越好。

综上所述, 在一定范围内, 柠檬酸水溶液、粘结剂中和度、超细电熔镁砂粉、KH-550对试样的性能具有好的作用。

5 结论

(1) 通过均匀实验及回归分析得出, 在一定条件

下, KH-550 (X_1)、超细电熔镁砂粉 (X_2)、粘结剂中和度 (X_3)、柠檬酸水溶液 (X_4)、粘结剂加水量 (X_5)、粘结剂加入量 (X_6) 与试样的抗拉强度加权平均值 y 的回归方程为: $y = -0.01X_5 + 1.4951X_6 + 0.0004X_3X_5 - 0.041X_3X_6 + 0.0398X_4X_6 + 0.0004X_1X_2X_3 - 0.0007X_2^2X_4 - 0.0009X_1^2X_2 - 0.543$ 。显著性检验结果表明回归方程非常显著。

(2) 各因素之间的交互作用对试验结果影响较大, 影响作用依次为: 粘结剂的加入量 (X_6) > 柠檬酸水溶液和粘结剂加入量的交互作用 (X_4X_6) > 粘结剂中和度和粘结剂加入量的交互作用 (X_3X_6) > 超细电熔镁砂粉和柠檬酸水溶液的交互作用 (X_2X_4) > 粘结剂中和

度和粘结剂含水量的交互作用 (X_3X_5) > 粘结剂的含水量 (X_5) > KH-550、超细电熔镁砂粉及粘结剂中和度三者的交互作用 ($X_1X_2X_3$) > 超细电熔镁砂粉和KH-550的交互作用 ($X_1^2X_2$)。

(3) 通过优化实验得出合理方案为: 粘结剂中和度 (X_3) 为32%, 粘结剂合成时加水量 (X_5) 为200 mL, 型砂配比为: KH-550 (X_1) 加入量为7.1%, 超细电熔镁砂粉 (X_2) 加入量为5%, 柠檬酸水溶液 (X_4) 加入量为6.5%, 粘结剂加入量 (X_6) 加入量为2.5%, 型砂混砂均匀, 试样断口几乎无裂纹, 存放性能较好, 120 h 的抗拉强度加权平均值为0.89 MPa, 比原方案 (J) 提升约22%。

参考文献:

- [1] MAJOR-GABRYŚ K. Environmentally friendly foundry molding and core sands [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28 (7): 3905-3911.
- [2] ÜNLÜ N, ODABAŞ A. Development and evaluation of a new eco-friendly sodium silicate-based binder system [J]. International Journal of Metalcasting: Leading the Transfer of Research and Technology for the Global Metalcasting Industry, 2018, 12 (4): 765-771.
- [3] 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.
- [4] 唐文卓, 张友寿, 夏露. 辅料对磷酸盐粘结剂覆膜砂性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (6): 712-716.
- [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] 尹泽申, 张友寿, 夏露, 等. 超细电熔镁砂粉在磷酸盐粘结剂砂吹空气固化工艺中的作用研究 [J]. 铸造, 2021, 70 (12): 1436-1439.
- [7] FANG K-T, MA C-X, MARINGER D, et al. The uniform design [EB/OL][04]. <https://www.math.hkbu.edu.hk/UniformDesign/>.
- [8] WEI H, WANG T, ZHANG Q, et al. Study of composition and structure of aluminum phosphate binder [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67 (1): 116-124.

Research on Optimization of Phosphate Binder and Its Molding Sand Formulation

HUANG Fei^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, WANG Chao^{1,2}, REN Yan-zhen³

(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; 3. Jinan Sheng-Quan Group Co., Ltd., Jinan 430068, Shandong, China)

Abstract:

The uniform design test method was used to study the influence of the neutralization degree of phosphate binder, the amount of water added in the synthesis process, and the amount of binder, KH-550, ultrafine fused magnesia powder, citric acid aqueous solution in the preparation of molding sand on the tensile strength of the phosphate binder sand sample with the weighted average tensile strength of the sample stored for 120 h as the indicator. The results show that: The regression equation between the weighted average of tensile strength and six factors is obtained by uniform test and regression analysis. The binder with a neutralization degree of 32% was used, the amount of water added in the synthesis process was 200 mL, The amount of binder, KH-550, ultra-fine fused magnesia powder and citric acid aqueous solution were 2.5%, 7.1%, 5% and 6.5%, respectively, in the sand mixing process. The weighted average tensile strength of the prepared molding sand sample stored for 120 h was 0.89 MPa.

Key words:

phosphate binder; mouldingsand formulation; tensile strength; regression analysis