

一种无机磷酸盐粘结剂干态覆膜砂的抗吸湿性试验研究

夏增权^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 罗圆圆^{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: 通过氧化铜、DTPA、HEDP三种材料对粘结剂复合改性, 并通过正交试验确定氧化铜、DTPA、HEDP的最优配比分别为2 g、4 g、12 g, 也就是得到粘结剂34B6D2C1H6, 所制试样相比于基液所制试样, 在相对空气湿度50%RH以内存放120 h, 抗吸湿性提升46.8%。再通过制样时添加占粘结剂比例4%的辅料(98收尘镁砂粉), 在相对空气湿度60%RH以内存放6 h, 试样的抗吸湿性比没加辅料时提升70.5%。

关键词: 干态覆膜砂; 抗吸湿性; 复合改性; 辅料

无机磷酸盐干态覆膜砂相对于常规的磷酸盐粘结剂型砂来说, 由于所制型砂为干态, 与常规的湿态砂相比, 其具有非常好的流动性优点, 能射制复杂的砂型(芯)。目前无机磷酸盐干态覆膜砂在相对干燥的条件下, 试样的抗拉强度已经取得了较大的提升。但是其所用的粘结剂原料与辅料大都是水溶性物质, 甚至大部分都是偏向于酸性, 所以其所制得的干态覆膜砂和试样都具有较强的吸湿性, 当外界空气湿度较大时, 这种干态覆膜砂的吸湿性, 对试样的即时强度、干态覆膜砂的储存、砂型(芯)的抗吸湿性、覆膜砂的流动性都具有较大的影响。

本文改善干态覆膜砂的抗吸湿性, 主要针对粘结剂进行改性, 以及在覆膜砂制备时加入辅料来达到目的。在现有的磷酸盐覆膜砂粘结剂所使用的原料中, DTPA(二乙基三胺五乙酸)是酸性, 含有大量的-OH, 会增加粘结剂本身的吸湿性, 氧化铜的含量过高则会对金属件(轻合金铸件)表面着色, 而目前粘结剂成分中这两者的含量都比较高。

本研究通过减少粘结剂中的DTPA、氧化铜的含量, 以及引入可以增加抗吸湿性的物质HEDP(羟基乙叉二磷酸), 进行复合改性, 以提高干态粘结膜本身的抗吸湿性, 并在覆膜砂制备时通过引入辅料镁砂粉, 来进一步提高干态覆膜砂以及试样的抗吸湿性。

1 试验仪器与材料

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、CF3.8BDE工业除湿机、SHY混砂机(搅拌速度200 r/min)、杠杆式型砂强度测试仪、SUM涂料表面强度测试仪、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。

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

作者简介:

夏增权(1999-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究。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: TG142.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

04-0426-05

收稿日期:

2022-04-14 收到初稿,
2022-04-21 收到修订稿。

2 试验方法

2.1 粘结剂的制备

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，除去本文改性的物质，其他物质的加入量在本研究中保持不变，试验在硼酸、柠檬酸、硅酸、氧化镁、DTPA、氧化铜（B、L、S、M、D、C）粘结剂（后面称为基液）的基础上，减少氧化铜和DTPA的含量，增加HEDP进行改性研究，三种物质都是合成最后一步加入，详细合成步骤参考文献[3]。粘结剂的代号采用字母和数字来表示，分别表示改性物质种类及其含量。例如，粘结剂代号为34B6L1S1M4D6，34表示中和度，B6表示硼酸以及其实际加入量的一半，其他成分以此类推。

2.2 干态覆膜砂的制备

称取适量的原砂加入混砂机，称取占砂质量0.4%的柠檬酸水溶液、KH550，占砂质量2.5%的改性粘结剂、占砂质量3%的水合物粉末等，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，将其导入轱辘混砂机中，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50~100目的干态覆膜砂，再加入少量的硬脂酸钙混合均匀，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。

在覆膜砂制备时，先将镁砂粉与原砂在混砂机中混30 s，混合完毕后，再加入其他辅料，直至制成干态覆膜砂。

3 粘结剂抗吸湿性改性试验

3.1 氧化铜、DTPA、HEDP 含量的单因素试验

试验分别用氧化铜、DTPA、HEDP进行单因素含量试验，确定在保证试样强度的前提下，分别找出三者的最优值范围。得出氧化铜最优含量为5 g，DTPA最优含量为12 g，HEDP最优含量为8 g，如图1所示。

3.2 多因素正交试验结果及分析

本试验就氧化铜、DTPA、HEDP三者对粘结剂改性进行正交试验，在单因素试验中DTPA的加入量从0增加至4 g，对试样强度基本没有影响，由于DTPA本

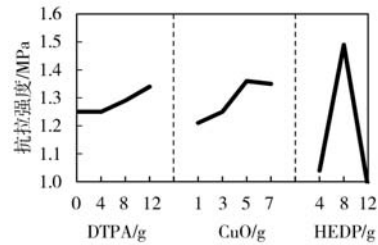


图1 单因素改性试验

Fig. 1 Single factor modification test

身是酸性，加入粘结剂中会提高粘结剂的pH值，增加其吸湿性，但是DTPA的加入有利于强度和稳定性的提升，所以在试验设计中，DTPA 选了三个水平：0、8 g、12 g，其他如氧化铜和HEDP的水平见表1。

表1 试验因素及水平

Table 1 Experimental factors and levels

A/g (CuO)	B/g (DTPA)	C/g (HEDP)
5	8	4
3	0	8
1	12	12

试验采用极差分析法对试验结果进行数据处理，表1、表2、表3合并，分别为试验因素与水平表、正交试验表头设计、正交试验表与试样强度，表4为极差分析处理结果（实验环境条件：相对空气湿度50%RH以内，砂样存放6 h）。

表4中， k_1 、 k_2 、 k_3 表示各因素的1、2、3三水平存放6 h后抗拉强度的平均值。极差 R 为同一因子 k_1 、 k_2 、 k_3 的最大值与最小值之差。分析表4中的 R 值与 k 值，各因素对6 h强度影响依次为 $C>B>A$ ，最优配比为 $C_3B_2A_1$ ，对应表1中，氧化铜、DTPA、HEDP含量依次为5 g、0、12 g，得到粘结剂34B6C2.5H6。

表2 L₉ (3⁴) 正交实验表头设计

Table 2 L₉ (3⁴) orthogonal experimental header design

因素	A	空列	B	C
列号	1	2	3	4

表3 正交试验表及试样强度

Table 3 Orthogonal test table and specimen strength

实验号	A	空列	B	C	即时强度/MPa	6 h强度/MPa
1	1	1	1	1	1.166	1.38
2	1	2	2	2	1.46	1.58
3	1	3	3	3	1.35	1.55
4	2	1	2	3	1.48	1.56
5	2	2	3	1	1.25	1.37
6	2	3	1	2	1.35	1.17
7	3	1	3	2	1.04	1.22
8	3	2	1	3	1.46	1.49
9	3	3	2	1	1.5	1.5

表4 水平均值 k 及极差值 R
Table 4 The average level k and extreme difference value R

项目		因素			
		A	空列	B	C
水平均值	k_1	1.503	1.387	1.347	1.417
	k_2	1.367	1.480	1.547	1.323
	k_3	1.403	1.407	1.380	1.533
极差	R	0.41	0.28	0.6	0.63

3.3 正交试验结果验证试验

通过上述的正交试验, 确定最优方案中, 各个组分的配比。在试验过程中, 合成最优粘结剂时, 由于HEDP为六齿络合物, 其对金属氧化物的溶解能力相对于八齿配体DTPA较差, 5 g的氧化铜属于含量较高的水平, 导致5 g氧化铜在优方案中并不能溶解完全, 如表5所示, 随后针对优方案中的氧化铜含量进行了一个单因素试验, 存放一个月, 观察粘结剂的状态, 并制样进行强度对比, 选出最佳的氧化铜含量为2 g, 得到最优粘结剂34B6C1H6。

表5 氧化铜含量优化试验
Table 5 Optimization experiment of copper oxide content

CuO含量/g	粘结剂状态(一个月)	砂样抗拉强度/MPa
5	有黑色沉淀	1.1
4	有黑色沉淀	1.43
3	有黑色沉淀	1.48
2	澄清, 无沉淀	1.56
1	澄清, 无沉淀	1.5
0.5	澄清, 无沉淀	1.44

得到最优配方后, 将34B6C1H6(标为Ⅰ号)与基液(标为Ⅱ号)分别用于制备试样, 在相对空气湿度为50%RH以内, 分别存放24 h、48 h、72 h, 测其强度。在试验过程中, 发现34B6C1H6方案的存放稳定性较差, 而DTPA本身具有增加稳定性的能力, 所以在优方案中加入4 g的DTPA, 得到粘结剂34B6D2C1H6(标为Ⅲ号), 再进行试验, 见图2。从图2可以看出, Ⅲ

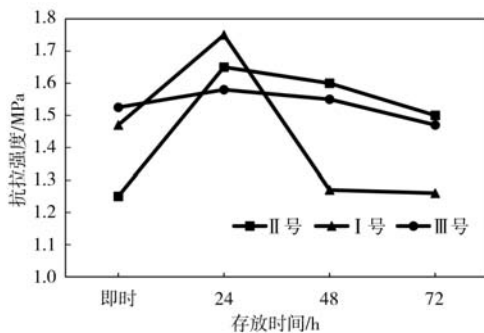


图2 方案对比试验

Fig. 2 Scheme comparison experiment

号方案即时强度, 稳定性都要优于Ⅰ号和Ⅱ号, 所以确定最优配方为2 g氧化铜、4 g DTPA、12 g HEDP。在试验过程中, 称得Ⅲ号试验方案与Ⅱ号试验方案所制试样质量平均值分别为63 g和58 g, 可见, Ⅲ号方案的干态覆膜砂射出的试样致密度更高, 间接说明覆膜砂流动性更好, 从而所制试样即时强度也提高。

分析这一结果的原因可能是: 不同覆膜砂在相同湿度(尤其是长期使用的空压机内有积水, 且压缩空气未采取除湿处理时)空气条件下, 抗吸湿性强的砂更容易保持散砂状态, 因而流动性好, 抗吸湿性差的砂, 砂表面的粘结膜吸收空气中水分后, 砂粒之间的摩擦力增加, 从而使流动性变差, 从不同粘结剂制出的覆膜砂在空气中存放时的结块现象也可以看出Ⅲ号方案的干态覆膜砂与Ⅱ号相比, 结块的现象明显弱一些。Ⅲ号方案的干态覆膜砂射出的试样质量更高一些, 说明流动性比Ⅱ号方案的流动性好, 间接反映出Ⅲ号的干态覆膜砂抗吸湿性较好。

本小节的试验中, 虽然确定了最优粘结剂的配方为34B6D2C1H6, 但是由于其对对照组基液所制试样, 在72 h时强度还在上升期, 所以两者试样抗吸湿性未能比较出来, 需要延长存放时间或者是提高存放环境的湿度, 才能对比出两个粘结剂的抗吸湿好坏。

3.4 粘结剂 34B6D2C1H6 与基液的试样抗吸湿性对比试验

通过在空压机与射芯机之间连接干燥管的方法, 降低射砂气体的含水量, 排除较高水分压缩空气对干态覆膜砂流动性的影响, 所制试样在相对空气湿度50%RH以内, 存放更长的时间, 来对比粘结剂改性前后试样抗吸湿性的区别。

将上述Ⅲ号方案与Ⅱ号方案, 分别制得试样, 发现所制试样都是稳定在64 g左右, 可见消除了空气湿度的影响。在相对空气湿度为50%RH以内, 将所制试样存放72 h、96 h、120 h, 看其强度下降的幅度, 通过强度下降比例, 来反映试样的抗吸湿性, 如图3所示。在存放120 h后, Ⅲ号方案试样强度下降6.8%, Ⅱ号方案

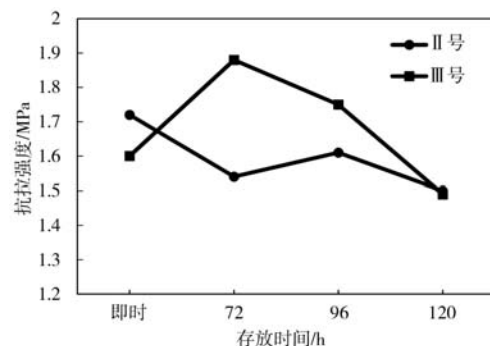


图3 新旧方案抗吸湿试验对比

Fig. 3 Comparison of anti-hygroscopic experiments of new and old schemes

强度下降12.8%，由此可见在相对空气湿度50%RH以内存放120 h，Ⅲ号方案试样的抗吸湿性比Ⅱ号方案的抗吸湿性提升了46.8%。

4 镁砂辅料对试样抗吸湿性的影响试验

4.1 镁砂粉种类试验

通过对相关文献的查阅，认识到镁砂粉对磷酸盐粘结剂试样抗吸湿性有着较为明显的作用^[7]。如表6所示，试验中分别采用占34B6D2C1H6粘结剂4%的电熔镁砂粉、冶金镁砂粉、92收尘镁砂粉、98收尘镁砂粉（其中电熔镁砂粉和冶金镁砂粉都是325目，而收尘镁砂粉都是5 000目，92和98分别代表其中氧化镁含量百分比）。在相对空气湿度50%RH以内的情况下存放96 h，得出98收尘镁砂粉的抗吸湿效果最好，并且即时强度较高。

表6 镁砂粉种类
Table 6 Types of magnesia powder

项目	即时强度/MPa	96 h强度/MPa
电熔镁砂粉	1.66	1.45
冶金镁砂粉	1.18	1.27
92收尘镁砂粉	1.43	1.52
98收尘镁砂粉	1.64	1.62

4.2 98 收尘镁砂粉含量试验

如图4所示，加入占34B6D2C1H6粘结剂比例3%、4%、5%、6%的98收尘镁砂粉，通过对其所制试样的即时强度，在较高相对空气湿度60%RH左右6 h强度作比较，发现加入占粘结剂4%的98收尘镁砂粉，所对应的即时强度和6 h后强度都是最高，6 h强度与即时强度相比，下降比例为19%。

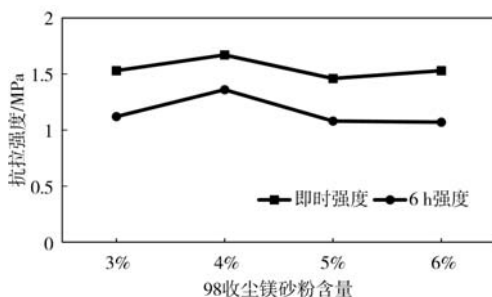


图4 98收尘镁砂粉含量实验

Fig. 4 98 dust collection magnesia powder content experiment

4.3 98 收尘镁砂粉抗吸湿性验证试验

如图5所示，通过对粘结剂34B6D2C1H6，进行加入98收尘镁砂粉和未加98收尘镁砂粉两种方案进行制

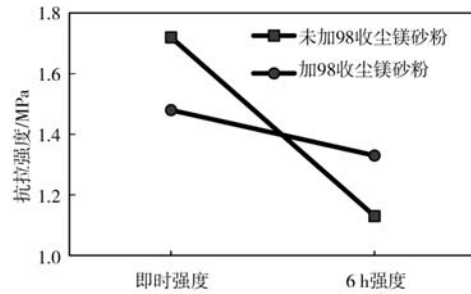


图5 98收尘镁砂粉抗吸湿性验证试验

Fig. 5 98 dust collection magnesia powder moisture absorption resistance verification test

样，将试样存放在相对空气湿度60%RH左右6 h，检测试样强度下降比例，未加98收尘镁砂粉的强度下降34.3%；加98收尘镁砂粉的强度下降10.1%，抗吸湿性提高70.5%。98收尘镁砂粉虽然对砂样即时强度有一些损失，但抗吸湿性明显增强。

5 机理分析

复合改性之后粘结剂覆膜砂试样抗吸湿性提升原因：

(1) 复合改性的试验中，使用HEDP来代替DTPA作为金属离子的螯合物，其中HEDP具有磷酸分子相似结构，推测可能是由于HEDP与磷酸盐胶链分子之间发生反应，占用了其中的极性基团，减少了粘结剂膜中极性基团的总数，增加抗吸湿性；

(2) 氧化铜的含量降低，导致其磷酸分子之间-P-X-P结构变少，就会有更多的磷酸分子从胶链中脱离出来，与HEDP结合，加剧了极性基团的消耗；

(3) 由于DTPA本身是不会影响磷酸胶链结构体系的，其本身含有五个羟基，在反应过程中，只会增加体系整体中-OH的数量，所以降低其含量，也是进一步减少了体系中的总体的吸湿性。

混砂时加入辅料之后覆膜砂试样抗吸湿性提升的原因：98收尘镁砂粉的加入，最主要的作用就是为体系带进去氧化镁，氧化镁的加入，会与体系中的残存的酸和部分盐反应，主要生成微溶于水的 $MgHPO_4$ 和不溶于水的 $Mg_3(PO)_2$ ，从而改变了粘结剂膜总体的pH值；并且在试样吸湿过程中，当水分润湿粘结剂膜时，氧化镁会夺取外来的水分子，从而阻止试样的进一步吸湿^[7]。

图6中，1号代表基液粘结剂、2号代表34B6D2C1H6粘结剂、3号代表加入了镁砂粉的34B6D2C1H6粘结剂。图中3 417、3 429处为磷酸盐粘结剂分子之间的结构水的-OH；2 979、2 971处代表A谱带 HPO_4^{2-} 振动峰；2 446、2 367、2 350处代表叁键、双键等结构，此处可能就是HEDP与磷酸分子交联的结果；1 736处为羰基伸缩峰；1 649、1 549处为磷酸盐结晶水-H-O-H-弯曲吸收峰；1 124、1 122、1 130处为B谱带 HPO_4^{2-} 振动峰；

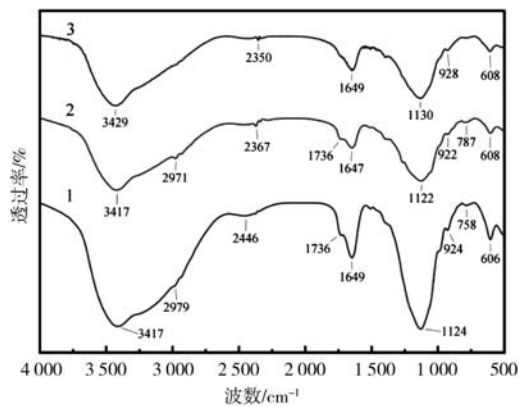


图6 三种方案红外光谱曲线

Fig. 6 Infrared spectral curves of the three schemes

924、922、928处为-O-P-O-对称伸缩峰；758、787处为 PO_3^{2-} 非对称伸缩振动峰；606、608处为-O-P-O-弯曲振动峰^[5-6]。

2号与1号相比，基本所有的峰值都有所减小，说明相应所代表的官能团分子之间的对称性发生了较大改变，也从侧面反应出，HEDP的确是和粘结剂本身发生了某种反应，而由试验证明，加入HEDP后，抗吸

湿性增加，但是由于HEDP中并没有其他基团可以与磷酸分子反应，最有可能的就是HEDP与磷酸胶链分子产生-P-X-P-的连接方式，消耗其末端的极性基团。

2号与3号相比，曲线变化不大，其中最主要就是，3号曲线中，在2971处、787处，3号的吸收峰消失，可能就是与98收尘镁砂粉中的氧化镁反应生成了不溶物质，消耗掉了其中的官能团；1736处消失，则可能是氢氧化镁与羰基发生了亲核加成反应，这也说明氧化镁的确与体系中的物质发生反应。

6 结论

(1) 在复合改性的试验中，最终得到最优配方为：2 g氧化铜、4 g DTPA、12 g HEDP，也就是粘结剂34B6D2C1H6，该粘结剂所制试样相比于基液所制试样，在相对空气湿度50%RH以内存放120 h，抗吸湿性提升46.8%。

(2) 在辅料的试验中，加入占粘结剂4%的98收尘镁砂粉后，使用粘结剂34B6D2C1H6制备试样，在相对空气湿度60%RH存放6 h，抗吸湿性比没加镁砂粉时提升70.5%。

参考文献：

- [1] 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.
- [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] 喻双喜, 张友寿, 夏露. 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.
- [4] 蔡鹏. 磷酸盐无机覆膜砂研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [5] 陈宁, 高祀建, 霍冀川, 等. 不同固化剂对磷酸铬铝固化行为的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33 (6): 1347-1353.
- [6] 陈智鹏. 几种过渡金属磷酸盐功能材料的合成及其热分解动力学研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2013.
- [7] 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.

Experimental Study on Moisture Absorption Resistance of a Dry Coated Sand of Inorganic Phosphate Binder

XIA Zeng-quan^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, LUO Yuan-yuan^{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:

In this paper, the binder was modified by the composite modification of copper oxide, DTPA and HEDP, and the optimal proportions of copper oxide, DTPA and HEDP were determined by orthogonal test to be 2 g, 4 g and 12 g, respectively, that is, the binder 34B6D2C1H6 was obtained, and the sample was stored within 50% RH of relative air humidity for 120 h compared with the sample made by the base liquid, and the moisture absorption resistance was increased by 46.8%. By adding auxiliary materials accounting for 4% of the binder ratio (98 dust collection magnesia powder) during sample preparation, and storing them within 60% RH of relative air humidity for 6 h, the moisture absorption resistance of the sample is increased by 70.5% compared with that without auxiliary materials.

Key words:

dry coated sand; moisture absorption resistance; composite modification; excipients