

一种铸造用复合改性水玻璃粘结剂的研究

赵康博, 刘伟华, 徐科男, 宋 来

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 以钠水玻璃作为粘结剂主体, 为了进一步提高粘结剂的抗拉强度, 对水玻璃进行了复合改性。首先通过对比试验确定了改性剂的种类, 然后通过正交试验优化了粘结剂组分配比(质量比): 钠水玻璃: 氢氧化钾: 氢氧化钠: H剂: 三聚磷酸钠=1 000: 30: 40: 20: 15。改性后粘结剂的粘度为 $362.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 密度为 1.59 g/cm^3 。在粘结剂加入量为(占砂重)4%, 吹气时间为60 s的条件下, 试样即时抗拉强度为0.19 MPa, 24 h抗拉强度达到1.26 MPa。当吹气时间超过60 s, 低于120 s, 随着吹气时间的延长, 试样的初始强度有所增强, 24 h抗拉强度无明显下降趋势。复合改性对改善水玻璃砂抗“过吹”效果明显。该粘结剂发气量低, 溃散性好, 具备优良的综合工艺性能。

关键词: 水玻璃粘结剂; 复合改性; 抗过吹; 溃散性; 抗拉强度

水玻璃砂可通过吹 CO_2 实现硬化, 具有操作方便、劳动条件好、操作及装备简单、成本低廉、可使用时间长等优点, 在铸造生产中应用广泛^[1]。但是普通 CO_2 水玻璃砂存在加入量大、溃散性差的不足; 且容易“过吹”, 容易造成砂芯强度过低, 表面粉化, 严重影响型芯质量, 这些问题一直是铸造工作者们致力于去解决的问题^[2-3]。本文以钠水玻璃作为粘结剂主体, 通过对其进行复合改性, 提高了粘结强度, 具有强度较高、易溃散、防“过吹”的特点, 综合工艺效果良好。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器设备

主要原料: 原砂, 制备粘结剂所用的化学试剂其主要原料包括钠水玻璃、氢氧化钾、氢氧化钠、三聚磷酸钠、H剂等。其中水玻璃模数为2.40。

试验主要仪器: 三口烧瓶、电子天平、J50型电动搅拌机、混砂搅拌机、锤击式制样机、型砂强度测试仪、造型材料发气量测定仪、复合吹气装置等。

1.2 试验方法

1.2.1 粘结剂的制备

试验中以普通钠水玻璃作为粘结剂的主体成分, 为了提高粘结剂的抗拉强度, 通过加入氢氧化钾、氢氧化钠、磷酸盐等对水玻璃粘结剂进行了复合改性, 从而制备出一种改性水玻璃粘结剂。粘结剂的制备工艺流程如图1所示。

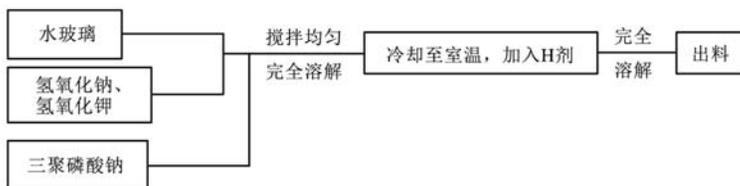


图1 改性水玻璃粘结剂制备工艺

Fig. 1 Preparation process of the modified water glass binders

作者简介:

赵康博(1997-), 男, 满族, 硕士生, 主要从事铸造造型材料方面的研究。E-mail: zkb851576566@163.com

通讯作者:

刘伟华, 男, 副教授, 博士。E-mail: 974942647@qq.com

中图分类号: TG221+.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)02-0182-05

收稿日期:

2021-07-22 收到初稿,
2021-08-29 收到修订稿。

1.2.2 “8”字砂样的制备与检测

在试验时, 首先将称量好的1 kg原砂与水玻璃粘结剂放入混砂机中进行搅拌, 混砂均匀后出砂, 取适量的混合料放入“8”字形模具内, 利用锤击式制样机制样, 采用吹CO₂硬化工艺制芯, 具体制样工艺如图2所示。

将制得的“8”字砂样, 取出试样后在环境湿度40%~50%、温度25℃的条件下立即测量初始抗拉强度, 4 h后测量4 h抗拉强度, 24 h后测量24 h抗拉强度, 多次取样测试并计算平均值。

在本试验中所采用的原砂为硅砂, 牌号为ZGS90-50/100 (AFS), 其具体成分组成及粒度分布如表1、表2所示。

2 结果与分析

2.1 改性水玻璃的研究

对于普通钠水玻璃而言, 在加入量为4% (占砂重)、经过60 s的CO₂硬化后, 砂芯的即时强度为0.17 MPa, 24 h抗拉强度为0.4 MPa, 砂样抗拉强度偏低, 需对普通水玻璃进行改性。

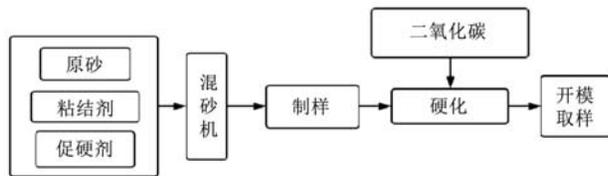


图2 砂样制备的工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of the sample preparation process

试验中, 首先通过氢氧化钾、氢氧化钠、H剂和三聚磷酸钠对普通水玻璃粘结剂进行改性, 具体结果如下。

2.1.1 水玻璃模数对砂样抗拉强度的影响

水玻璃的模数对粘结剂粘结强度有很重要的影响。因此, 根据水玻璃的硬化方式和环境因素, 可以适度地调整水玻璃的模数。试验中, 分别使用KOH和NaOH来降低水玻璃的模数, 对比不同加入量对砂样抗拉强度的影响。

(1) 100 g水玻璃中KOH的加入量分别为4 g、8 g、12 g。其对砂样的强度影响见表3。

由表3可知, 随着KOH加入量的增加, 即时强度和24 h强度均呈现先增加后减小趋势。随着氢氧化钾加入量的增加, 水玻璃模数降低, 即时强度下降严重, 导致砂芯成形愈发困难。

(2) 100 g水玻璃中NaOH的加入量分别为4 g、8 g、12 g时, 对砂样的抗拉强度影响见表4。

从表4中可以看出, 随着NaOH加入量的增加, 即时强度和24 h强度均呈现先增加后降低趋势。另外, 随着氢氧化钠加入量的增加, 砂样的即时强度呈下降趋势, 砂芯成形愈发困难。

2.1.2 H剂对水玻璃抗拉强度的影响

在水玻璃中加入H剂, 研究了H剂的加入量分别为1 g、2 g、3 g对砂样强度的影响, 具体见表5。

由表5可知, 适量H剂的加入对水玻璃砂的24 h抗

表1 原砂的化学成分
Table 1 Chemical composition of the sand

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	CaO+MgO+TiO ₂ +Fe ₂ O ₃	含水量	w _B /%
91	4.5	3	0.7	0.3	

表2 原砂的粒度分布表
Table 2 Grain size distribution of the sand

粒度分布/目	20	30	40	50	70	100	140	200	270	底盘	含泥量
比例/%	0	0.3	4.2	32.2	43.78	7.6	6.6	2.7	1.6	0.8	0.22

表3 KOH的加入量对砂样抗拉强度的影响
Table 3 Influence of KOH addition on tensile strength of the samples

加入量/g	抗拉强度/MPa	
	即时强度	24 h强度
0	0.17	0.40
4	0.35	0.41
8	0.34	0.66
12	0.26	0.31

表4 NaOH的加入量对砂样抗拉强度的影响
Table 4 Influence of NaOH addition on tensile strength of the samples

加入量/g	抗拉强度/MPa	
	即时强度	24 h强度
0	0.17	0.40
4	0.29	0.44
8	0.13	0.74
12	0.03	0.73

拉强度的提升较为明显，在加入量为2 g时效果最佳。

2.1.3 三聚磷酸钠对水玻璃砂抗拉强度的影响

NaOH、KOH、H剂的加入，水玻璃砂的抗拉强度提升明显，并且制备的砂样性能较好，且较为稳定，但由于其高温残留强度较高，在实际生产过程中，会存在落砂困难的问题，所以需改善水玻璃砂的溃散性。本文选择三聚磷酸钠作为改性剂，改善改性水玻璃砂的溃散性。

当100 g水玻璃加入1 g三聚磷酸钠，其对型砂砂样的强度影响显著，同时24 h抗拉强度有所提高，可达到0.96 MPa，与未加三聚磷酸钠的改性水玻璃砂样高温残留强度的对比见表6。

2.2 复合改性剂的正交试验设计及结果分析

2.2.1 正交试验因素水平

为了优化改性粘结剂中各组分的配比，设计了四因素三水平正交试验，如表7所示。在试验中，改性水玻璃粘结剂加入量为4.0%，CO₂吹气时间为60 s。

2.2.2 正交试验结果与分析

表8为正交试验结果，图3为正交试验的极差分析。通过试验结果以及极差分析结果可以看出，各影响因素的最佳组合水平为A₁B₂C₂D₂，即水玻璃、氢氧化钾、氢氧化钠、H剂和三聚磷酸钠的最佳加入量分别为100 g、3 g、4 g、2 g、1.5 g。

2.2.3 正交试验的验证结果

根据正交试验结果确定的改性水玻璃的最佳配比为A₁B₂C₂D₂，现根据其各因素配比分别按照前述方法进行正交验证试验，试验结果如表9所示。

由表9可知，随着CO₂吹入时间的延长，制备砂样即时抗拉强度逐渐上升，并且终强度并无下降趋势。

表5 H剂的加入量对砂样抗拉强度的影响
Table 5 Influence of H agent addition on tensile strength of the samples

加入量/g	抗拉强度/MPa	
	即时强度	24 h强度
1	0.14	0.63
2	0.16	0.69
3	0.19	0.25

表6 砂样残留强度对比
Table 6 The residual strength of samples

加热温度/℃ (10 min)	残留强度/MPa	
	未加三聚磷酸钠改性砂样	三聚磷酸钠改性后砂样
750	0.10	0.01

由结果表明，复合改性水玻璃粘结剂对改善“过吹”问题效果明显。

由图4可知，普通水玻璃的主要官能团为(3 618±10) cm⁻¹及(1 369±10) cm⁻¹左右的游离羟基，位于1 000 cm⁻¹

表7 正交试验因素的水平设计
Table 7 Design of factors and levels for orthogonal test

序号	KOH A/g	NaOH B/g	H剂 C/g	三聚磷酸钠D/g
1	3.0	3.0	1.0	1.0
2	4.0	4.0	2.0	1.5
3	5.0	5.0	3.0	2.0

表8 正交试验结果以及砂样24 h强度的极差分析
Table 8 Orthogonal test results and range analysis on 24 h tensile strength of the samples

因素	KOH	NaOH	H剂	三聚磷酸钠	24 h强度/MPa
试验1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	0.68
试验2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	1.26
试验3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	0.95
试验4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	0.87
试验5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	0.73
试验6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	0.64
试验7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	0.48
试验8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	0.53
试验9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	0.76
k ₁	0.96	0.68	0.62	0.72	
k ₂	0.75	0.84	0.76	0.79	
k ₃	0.59	0.78	0.72	0.78	

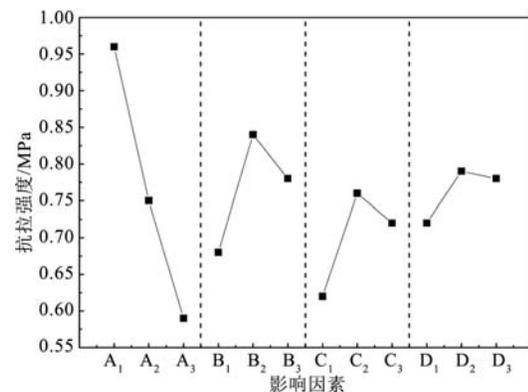


图3 极差分析中各因素对粘结剂24 h抗拉强度的影响
Fig. 3 The range analysis on 24 h tensile strength of the samples

表9 正交验证试验型砂的抗拉强度值
Table 9 Proof test results of the orthogonal test

吹CO ₂ 时间/s	抗拉强度/MPa	
	即时强度	24 h强度
60	0.19	1.26
90	0.19	1.19
120	0.21	1.21

的Si-O-Si, 及所含的Si-OH ($3\ 680 \pm 10$) cm^{-1} , 水玻璃中还包含着大量的自由水与结构水, 其主要吸收峰位于图中 $1\ 644\ \text{cm}^{-1}$ 附近。

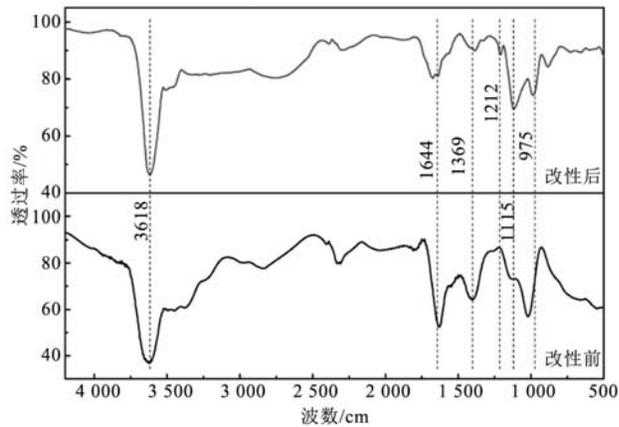


图4 改性前后水玻璃粘结剂红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of the water glass binders before and after modification

表10 工艺性能检查结果

Table 10 Test results of the processing properties

水玻璃种类	水玻璃黏度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	水玻璃密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	发气量 (700 °C) / ($\text{mL} \cdot \text{cm}^{-1}$)
改性水玻璃	362.5	1.59	6.0
普通水玻璃	375	1.62	7.9

表11 不同温度下改性水玻璃砂高温残留强度

Table 11 High temperature residual strengths of the modified sodium silicate sand at different temperatures

浇注温度/°C	高温残留强度	高温残留强度
	/MPa (3 min)	/MPa (10 min)
650	0.08	0.01
750	0.04	0.02
850	0.02	0.04

比较改性前后水玻璃可知, 改性后的水玻璃位于 $3\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 附近羟基吸收峰变尖, 是因为加入了KOH与NaOH使得体系中游离的羟基增多, 并且适量H剂的加入致使水玻璃中出现了更多的羟基二聚体, 位于 $1\ 115\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现C-O伸缩振动峰则是由H剂的加入产生的。

改性水玻璃中出现了三聚磷酸钠所具有的P-O特征峰 (975 ± 10) cm^{-1} 、其中含有的P=O与水玻璃中游离的羟基产生缔合氢键, 并朝低波数区移动, 形成 $\text{P}=\text{O} \cdots \text{OH}$ 特征峰 ($1\ 212 \pm 10$) cm^{-1} , 致使水玻璃中 $1\ 369\ \text{cm}^{-1}$ 附近区域的羟基减弱。

综上所述, 氢氧化钠和氢氧化钾的加入, 增加了

粘结剂中的游离羟基和pH值, 同时降低了粘结剂模数, 减缓水玻璃的聚合反应, 防止老化。H剂为具有摩尔氢键活性的有机物, 使改性水玻璃中含有羟基二聚体, 能够有效减缓粘结剂在二氧化碳吹气时的快速聚合反应, 减弱 CO_2 过吹的敏感性, 在建立一定即时强度条件下, 通过少反应、靠后期脱水硬化来提高试样的后期粘结强度从而改善水玻璃砂的抗“过吹”性能^[4]。三聚磷酸钠的加入, 其与水玻璃的 $[\text{SiO}_4]$ 相互穿插形成较为稳定网状结构, 使得水玻璃粘结性增强。三聚磷酸钠与水玻璃的键长、键能、热膨胀系数都存在着较大的差异, 经高温处理冷却后, 其结构更易断裂, 使得砂芯的高温残留强度降低, 从而改善水玻璃砂的溃散性^[5]。

2.2.4 红外光谱分析

为进一步研究改性剂对水玻璃粘结剂的影响, 使用液膜法对改性前后的水玻璃进行红外表征, 对所含官能团进行分析, 如图4所示。

2.3 砂芯工艺性能检测

对改性水玻璃砂样的溃散性和发气量等其他工艺性能进行了测试, 与普通水玻璃的工艺性能对比结果如表10所示, 改性后的水玻璃较改性前工艺性能均有改善, 并且改性后的水玻璃存放性能良好, 不易老化、沉淀, 存放稳定性良好, 应对不同浇注温度的改性水玻璃砂样溃散性结果如表11所示。

3 结论

(1) 通过几种改性剂的选择与配合, 最终确定了复合改性剂的最优配比(质量比)为: 水玻璃: 氢氧化钾: 氢氧化钠: H剂: 三聚磷酸钠=1 000: 30: 40: 20: 15, 并且随着吹气时间的延长, 水玻璃砂抗拉强度呈现上升趋势, 改善了水玻璃砂“过吹”问题, 砂样表面性能良好。

(2) 通过红外光谱分析可知, 改性水玻璃的分子结构包含着复合改性剂中的基团, 与水玻璃中的羟基形成氢键, 致使水玻璃粘结强度上升; 三聚磷酸钠的加入会与水玻璃形成相互穿插形成统一、有序的网状结构, 使得水玻璃粘结性增强。并且因其与水玻璃的键长、键能、热膨胀系数存在较大差异, 高温处理冷却后粘结桥更易断裂, 从而改善砂芯溃散性。

(3) 改性后的水玻璃粘结剂不易老化、沉淀, 存放稳定性良好, 其粘度为 $362.5\ \text{mPa} \cdot \text{s}$, 密度为 $1.59\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。所得水玻璃砂的溃散性良好, 发气量(700 °C)为 $6.0\ \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 宋来, 许珊珊, 刘伟华, 等. 复合硬化改性水玻璃粘结剂的研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (10): 871-874.
- [2] 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.
- [3] 刘伟华, 李英民, 任玉艳, 等. 铸造用CO₂硬化冷芯盒材料及工艺的发展 [J]. 铸造, 2006, 55 (7): 663-667.
- [4] 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: 110-114.
- [5] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.

Study on a Compound Modified Sodium Silicate Binder for Casting

ZHAO Kang-bo, LIU Wei-hua, XU Ke-nan, SONG Lai

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

Abstract:

In this paper, a sodium silicate was used as the main part of the binder, in order to further improve the tensile strength of the binder, and the water glass was modified inorganically. The types of modifiers were first determined through comparative experiments, and the optimal ratio of modifiers was determined through orthogonal experiments. The research results showed that the optimal ratio (mass ratio) of the modified water glass was: water glass: KOH: NaOH: H agent: sodium tripolyphosphate=1 000: 30: 40: 20: 15, the viscosity of 4% the modified binder was 362.5 mPa · s and the density was 1.59 g/cm³. When the amount of binder added (accounting for the weight of sand) was 4%, and the blowing time was 60 s, the instant tensile strength of the sample was 0.19 MPa, and the tensile strength of the sample reached 1.26 MPa for 24 h. When the blowing time was more than 60 s and less than 120 s, the initial strength of the sample increased with the extension of the blowing time, and the 24 h tensile strength had no obvious downward trend. The compound modification has an obvious effect on improving the resistance of the sodium silicate sand to “overblowing”. The binder has low gas evolution, good collapsibility, and excellent comprehensive process performance.

Key words:

sodium silicate; compound modification; anti-overblow; collapsibility; tensile strength
