

超声波用于制备复合磷酸盐粘结剂的研究

黄 飞^{1,2} 夏 露^{1,2} 张友寿^{1,2} 任彦臻³

(1.湖北工业大学材料与化学工程学院;2.绿色轻工材料湖北省重点实验室;3.济南圣泉集团股份有限公司)

摘 要 提出了一种制备复合磷酸盐粘结剂的方法,以简化混砂工艺。将原混砂时分别添加的粘结剂、柠檬酸水溶液和硅烷偶联剂等制备成混合液,通过超声波处理,获得单一均匀的复合粘结剂。试验研究了超声处理对复合粘结剂及其型砂性能的影响,并对其机理进行了初步探讨。结果表明,试验条件下超声时间为 30 min 较合适,粘结剂存放 120 天后性能稳定,砂型强度高,存放稳定性好,5 天内平均抗拉强度为(0.91±0.13) MPa;超声波可以促进硅烷偶联剂和柠檬酸水溶液在粘结剂中的水解聚合,细化胶粒直径,增加胶粒数量。复合粘结剂存放稳定,型砂性能较好。

关键词 复合磷酸盐粘结剂;超声处理;型砂强度;存放稳定性

中图分类号 TG242;TG221

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.029

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Application of Ultrasound in Preparation of Composite Phosphate Binder

Huang Fei^{1,2}, Xia Lu^{1,2}, Zhang Youshou^{1,2}, Ren Yanzhen³

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Light Industrial Materials;3. Jinan Shengquan Group Co., Ltd.)

Abstract: A method for preparing composite phosphate binder was proposed to simplify the sand mixing process. A mixture was prepared by the binder, citric acid aqueous solution and the silane coupling agent that added respectively in previous sand mixing process, and a single and uniform composite binder was obtained after ultrasonic treatment. Effect of ultrasonic treatment on the properties of the composite binder and its sand were investigated, and the mechanism was analyzed preliminarily. The results indicate that the ultrasonic time of 30 min is suitable under the testing condition. The performance of the binder is stable after storage for more than 120 h, where the molding sand exhibits high strength and desirable storage stability. Average tensile strength within 5 days is (0.91±0.13) MPa. Ultrasonic can promote the hydrolysis and polymerization of silane coupling agent and citric acid aqueous solution in the binder, refine the particle diameter and increase the number of particles. The composite binder possesses storage stability and desirable molding sand performance.

Key Words: Composite Phosphate Binder, Ultrasonic Treatment, Sand Strength, Storage Stability

铸造业的环境污染是亟待解决的问题,因此,研发出一种新型绿色的无机铸造粘结剂十分重要。磷酸盐粘结剂由于具有无毒、无味、热稳定性好,配制的型砂发气量低,具有良好的溃散性等优点,得到国内外铸造工作者的广泛关注^[1-3]。与水玻璃、有机树脂相比,要实现产业化,无机磷酸盐粘结剂还有一些问题尚未解决,其中课题组研发的磷酸盐粘结剂在混砂流程中需要依次加入多种辅料^[4],每一步辅料都需要在上一步辅料加入并混匀的基础上才能添加,混砂工艺复杂,给产业化应用带来极大的不便。

本研究将原型砂制备过程中粘结剂、柠檬酸、偶联剂先后加入混砂机与原砂进行混制的工艺,改变为将粘

结剂、柠檬酸水溶液、硅烷偶联剂三者混合,然后采用超声波处理,制备成一种单一的复合粘结剂使用,以期达到简化原混砂工艺,提高型砂性能的目的。试验研究了超声波处理对复合粘结剂的粘度、密度、存放后性能,以及其对型砂性能如流动性、抗拉强度和砂样存放稳定性等的影响,借助 XRD、FIRT、TEM-EDS 等表征手段,从微观上对超声处理的机理进行初步分析。

1 试验材料与仪器

1.1 试验材料

为便于研究统一代号:磷酸盐粘结剂(N);柠檬酸

收稿日期:2022-03-31;修改稿收到日期:2022-04-22

第一作者简介:黄飞,男,1995 年出生,硕士研究生,武汉(430068),E-mail:948875650@qq.com

通信作者:夏露,女,1971 年出生,教授,武汉(430068),E-mail:308006959@qq.com

引用格式:黄飞,夏露,张友寿,等. 超声波用于制备复合磷酸盐粘结剂的研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):284-288.

HUANG F, XIA L, ZHANG Y S, et al. Application of ultrasound in preparation of composite phosphate binder[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2023, 43(2):284-288.

水溶液、硅烷偶联剂与磷酸盐粘结剂混合,搅拌后得到混合液为 H,再自然存放 24 h 至澄清,称为复合粘结剂,记为 H24;将混合液 H 进行超声处理,制备成超声复合粘结剂,记为 C,其后面的数字表示超声处理时间,如超声 30 min,记为 C30。

试验材料为磷酸、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,中位径为 D_{50} ,即累积分布分数达到 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 目的内蒙大林标准砂。

1.2 试验仪器及设备

仪器和设备有 SYS-A 砂型硬度计、DZTW 型调温电热套式加热三口反应釜、SHY 混砂机、EX-TECRHH390 精密温湿度仪、标准“8”字形金属型、超声波清洗机(SHT-40A 型,工作频率为 40 kHz)、XQY-II 型智能型砂强度测试仪、JEL002 电子天平、YM-1600-100L 空压机、STX-1 无热吸附式空气干燥机、NDJ-5S 数字式粘度计(1 号转子,6 r/min)、iS50 型傅里叶红外光谱仪、SU8010 扫描电镜、FEI Talos F200S 透射电镜、Bruker D8 Advance X 射线衍射仪。

2 试验过程

2.1 粘结剂的合成

图 1 为粘结剂合成流程。加热温度设为 110 ℃;纯净水分 3 次加入,每次加入总量的 1/3,合成过程中待溶液澄清后添加下一种材料,最终得到磷酸盐粘结剂(N)。

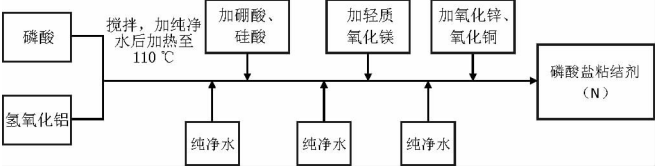


图 1 粘结剂合成流程
Fig.1 Synthesis process of binder

2.2 复合粘结剂配制及超声处理

粘结剂合成冷却后,按图 2 的流程首先将磷酸盐粘结剂(N)、柠檬酸和硅烷偶联剂混合得到混合液,其中柠檬酸水溶液和硅烷偶联剂加入量均为占粘结剂的质量

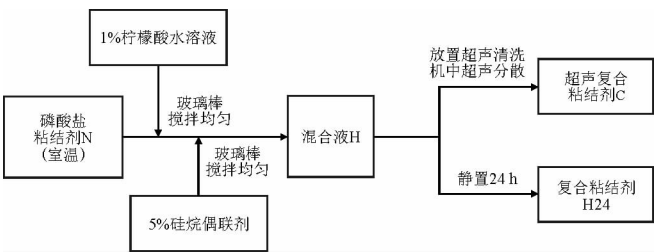
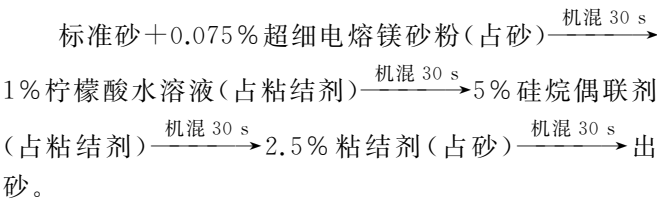


图 2 复合粘结剂制备流程
Fig.2 Manufacture process of composite binder

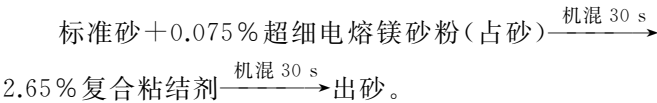
量分数;然后对混合液分别采用两种方式处理:一是将混合液在常温下自然存放 24 h 至澄清状态,得到复合粘结剂(H24);二是将混合液做超声处理得到超声复合粘结剂(C)。

2.3 混砂及砂样制备

磷酸盐粘结剂 N 的混砂流程:



复合粘结剂 H24 和超声复合粘结剂 C 的混砂流程:



注:复合粘结剂添加量 $2.5\% \times (1+5\%+1\%) = 2.65\%$,2.5% 为磷酸盐粘结剂占原砂的质量分数,5% 和 1% 分别为硅烷偶联剂和柠檬酸水溶液占粘结剂的质量分数。

将上述混好的型砂填入标准“8”字形金属型中,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吹气辅助固化,气体流量为 12 m³/h,吹气时间为 1 min,试样表面硬度达到 85 左右,脱模取样。

2.4 性能测试方法

每次取 5 个标准“8”字试样,使用智能型砂强度机测试抗拉强度,去除最高和最低值后取平均值;采用 DNJ-5S 数字粘度计测试粘结剂粘度,使用 1 号转子、转速为 6 r/min,取 3 次粘度的平均值;选用 100 mL 量筒,称质量为 m_1 ,将粘结剂倒入 100 mL 量筒中,称其质量为 m_2 , $\rho = (m_2 - m_1)/100$,g/cm³;采用侧孔法测试型砂流动性,试样筒尺寸为 $\phi 50$ mm×120 mm,侧孔直径为 $\phi 12$ mm,型砂质量为 185 g,连续锤击 10 次,称量侧孔流出型砂的质量,每次测试 5 个试样,去掉最大值和最小值,取剩余 3 个值的平均值作为流动性指标。其值越大,说明型砂流动性越好。

3 试验结果及分析

3.1 复合粘结剂的存放稳定性

3 种粘结剂 N、H24 和 C30 在自然环境下(21~23 ℃,30%~60%湿度),存放 120 天,均清澈透明。为考察复合粘结剂存放后与新制备的粘结剂稳定性的差异,在粘结剂存放 0、15、30、60、120 天后取样,按混砂工艺流程混砂,制备“8”字试样,测试试样 24 h 后的抗拉强度,试验结果见图 3。可以看出,粘结剂 N、H24、C30 的

抗拉强度分别为 0.83 ± 0.09 、 0.82 ± 0.10 、 0.90 ± 0.06 MPa。C30 强度最高,而且强度曲线比较平稳,波动幅度最小,其稳定性更好。这可能是因为粘结剂 N 和复合粘结剂 H24 在存放过程中,随着存放时间的延长,溶体中某些微粒出现脱稳,形成微观团聚或溶解,而经过超声处理后这些微粒在超声振荡的辅助下,尺寸更细小,在粘结剂中可以更稳定分散悬浮^[5]。

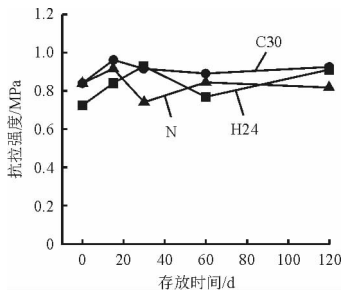


图3 粘结剂存放不同时间后制备砂样的抗拉强度
Fig.3 Tensile strength of sand specimens after storage for different time

试验结果表明,柠檬酸水溶液、硅烷偶联剂与粘结剂混合并经超声处理后得到的复合粘结剂,可以使不同物质的分散更均匀,粘结剂性能更稳定,粘结能力更强,从而说明将柠檬酸水溶液、硅烷偶联剂与粘结剂进行超声复合是可行的。

3.2 超声处理对粘结剂粘度、密度及型砂流动性的影响

表1为3种粘结剂的密度、粘度、型砂流动性测试结果。由表1可见,磷酸盐粘结剂N、复合粘结剂H24、超声复合粘结剂C30三者密度相差不大,但粘度相差很大,H24和C30粘度均比粘结剂N的粘度提高了1倍多,导致二者型砂流动性下降了8%和25%。不过实际制样过程中,没有因粘度高出现型砂粘模、混不匀和砂样轮廓不清等现象,脱模后试样表面良好。

表1 3种粘结剂的密度、粘度、型砂流动性测试结果

Tab.1 Density, viscosity and sand fluidity of binders

粘结剂	密度/(g·cm ⁻³)	粘度/(mPa·s)	型砂流动性/g
磷酸盐粘结剂 N	1.52	310	2.4
复合粘结剂 H24	1.50	640	2.2
超声复合粘结剂 C30	1.51	660	1.8

3.3 超声时间对试样性能的影响

图4为超声处理粘结剂型砂试样存放24 h和48 h的抗拉强度,并与H24比较(即图中对应 $t=0$ 时的数据)。从图4可知, $t=0$ 时,即非超声粘结剂H24试样 $\sigma_{24}=0.91$ MPa, $\sigma_{48}=0.83$ MPa;将混合液H超声15 min时,试样24 h和48 h的抗拉强度较低,与H24相比,分别低了22%和34%,这可能是由于超声波空化效应所致。在超声波处理初期,粘结剂受到交变声场作用,在负压相内受到拉应力,在正压相内受到压应力^[6],

粘结剂混合后粘度较大,导致粒子分散不均匀而引起微小气泡交替膨胀和收缩,阻碍部分砂粒形成粘结桥,导致强度不高;当超声时间为30 min时,随着超声能量的累积,数以万计的微小气泡在强大外压的交互作用下,形成短暂的高能微环境,致使气泡无法维持原有状态,将以极高的速度破裂,借助气泡破裂的外力使微粒分散得更加均匀^[7],因此,试样的抗拉强度提高, $\sigma_{24}=1.06$ MPa, $\sigma_{48}=0.96$ MPa,与 $t=15$ min时相比,24 h和48 h的抗拉强度分别提高了51%和70%,与 $t=0$ 时相比均提升了16%,此后试样强度基本达到峰值,因为胶粒在该超声振荡强度下已经被充分分散,继续延长超声时间并不能进一步克服粒子间的范德华力。

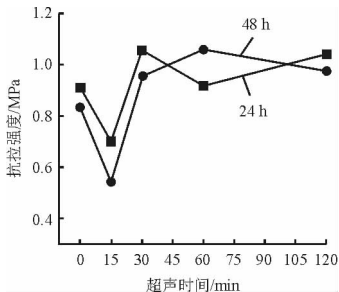


图4 超声时间对砂样抗拉强度的影响
Fig.4 Effects of ultrasonic time on tensile strength of sand specimens

试验结果表明,对混合液进行超声处理效果优于非超声处理,超声30 min时24 h、48 h的强度较高,波动幅度较小,从生产成本考虑,超声30 min较为合适(超声频率为40 kHz,处理粘结剂量为100 mL)。

3.4 超声处理粘结剂制备砂样的存放稳定性

试验采用N、H24、C30粘结剂,分别制备“8”字试样,在自然环境下($21 \sim 23$ °C, 30%~60% RH)存放24、48、72、96、120 h,强度测试结果见图5。可以看出,在砂样存放过程中,C30试样性能优于N粘结剂和H24粘结剂试样,固化的砂样存放120 h,C30试样平均抗拉强度在 0.91 ± 0.13 MPa,N试样的为 0.77 ± 0.05 MPa,H24试样的为 0.83 ± 0.10 MPa。3种粘结剂制备的试样24 h的硬化强度(初始强度)相近,但超过24 h后,在试验条件下存放48 h,C30强度有较大幅度的提

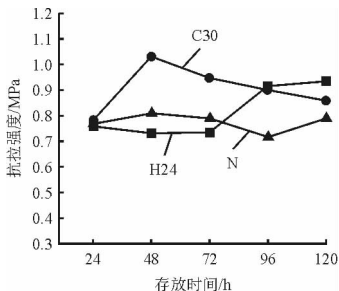


图5 超声处理对试样固化强度和存放稳定性的影响
Fig.5 Effects of ultrasonic time on the curing strength and storage stability of specimens

升,比 24 h 试样强度提高约 30%;与 N 相比,存放 120 h 的平均强度提升约 16.6%;H24 与 N 相比,存放 72 h 以前,H24 试样的抗拉强度低于 N 试样,超过 72 h, H24 试样的抗拉强度又有上升,在 96 h 和 120 h 均高于 N 试样,C30 粘结剂制备试样在存放过程中强度均进一步提升,其原因可能与其粘度高,扩散反应固化速度较慢有关。

试验结果表明,采用超声波处理使粘结剂各成分更加均匀,并且结构上产生了一些有利的变化,尤其是砂样在存放过程中强度不下降,反而有所提升。

3.5 超声处理对混合液性状的影响

混合 3 种粘结剂,在 3 个瓶身标签对侧粘贴了相同字号的“粘”字,将 2、3 号放入超声波水槽中,分别超声 15 min 和 30 min,然后与 1 号放在一起对比,见图 6。刚配制好的混合液非常混浊,有很多白色絮状物;1 号为未经超声处理的混合液 H,自然存放 35 min,白色絮状物有少量溶解,C30 瓶上“粘”字清晰;C15 瓶上“粘”字比较模糊;1 号瓶则完全看不到“粘”字。说明超声振荡加速了硅烷偶联剂和柠檬酸水溶液在粘结剂中的溶解,使超声复合粘结剂中各组分分散更均匀,溶液更加澄清。



(a) 混合前 (b) 混合后
图 6 混合液超声前后试样瓶

Fig.6 Comparison of specimen bottles before and after ultrasound

4 机理分析

4.1 粘结剂混合液中白色絮状物 XRD 分析

图 7 为混合液中白色絮状物 XRD。可见白色絮状物为非晶态物质,说明柠檬酸水溶液、硅烷偶联剂加入到粘结剂中初期会形成无定形态产物,在存放过程中或

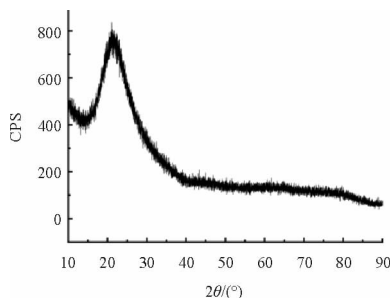


图 7 粘结剂混合液中白色絮状物 XRD 分析

Fig.7 XRD analysis of white flocs in binder mixture

经超声处理后无定形态的白色絮状物会逐渐溶解,自然存放约需 24 h,超声处理仅需 30 min。粘结剂 N 在使用时与偶联剂和柠檬酸是分别加入混砂机中,在混砂过程中三者短时间的接触混合也会形成这种白色絮状物质,在砂型随后存放过程中难以消失,故会影响试样的初始强度及其存放稳定性。

4.2 粘结剂傅里叶红外光谱分析

图 8 分别为 N、H24、C15、C30、C120 粘结剂的傅里叶红外光谱(FTIR)图。可以看出,N 与 C15 红外光谱图上都没有表征柠檬酸-铜离子配合物的特征吸收光谱带 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 左右和 768 cm^{-1} 左右的峰,C15 谱图上 $2\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰消失,该峰为粘结剂中的 H_2PO_4^- 基团, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 左右的 H_2O 变角振动峰也有所改变。N 粘结剂中没有柠檬酸,因而没有柠檬酸-铜离子配合物;C15 谱图上也没有该配合物,说明柠檬酸-铜离子配合物是在白色絮状物充分溶解后,与粘结剂聚合形成的,而超声 15 min 时间不够,聚合反应可能没完成,H24、C30、C120 的谱图中均有柠檬酸-铜离子配合物的特征吸收光谱带。

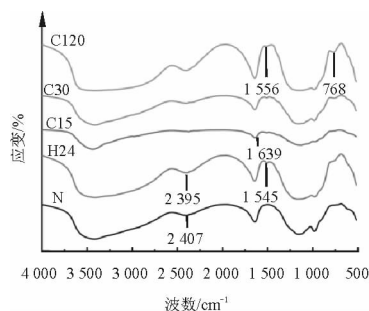


图 8 粘结剂 FTIR 图
Fig.8 FTIR of binder

柠檬酸是三元弱酸,硅烷偶联剂 KH-550 为碱性,在 $34\text{C}_{0.25}$ 磷酸盐粘结剂中能够促进柠檬酸水解,但在超声处理时间较短时,胶体颗粒与溶剂仅发生部分偶联碰撞^[8],只有当超声时间达到 30 min 后,水解、聚合反应才能完成,生成柠檬酸-铜离子的配合物^[9],混合液存放 24 h 后,也能逐渐完成上述反应,超过 30 min 和自然存放 24 h 时两者基团结构类似。

4.3 透射电镜分析

图 9 为磷酸盐粘结剂 N 和 C30 超声复合粘结剂的 TEM-EDS。由图 9a、图 9b 可以看出,超声处理后的粘结剂,出现较多的球状胶粒、细小且圆整;从图 9c 看出,在胶粒周围附着了一些形状不规则的物质,对比图 9d 和图 9e,这种物质里 Cu^{2+} 含量较高,由前述分析可知,该物质可能是柠檬酸-铜离子配合物。

从 C30 的 TEM-EDS 来看,因为超声波空化效应使液体粘结剂分子剧烈震动、碰撞,粘结剂中原有的胶粒破碎,形成更多的胶粒核心,而硅烷偶联剂和柠檬酸

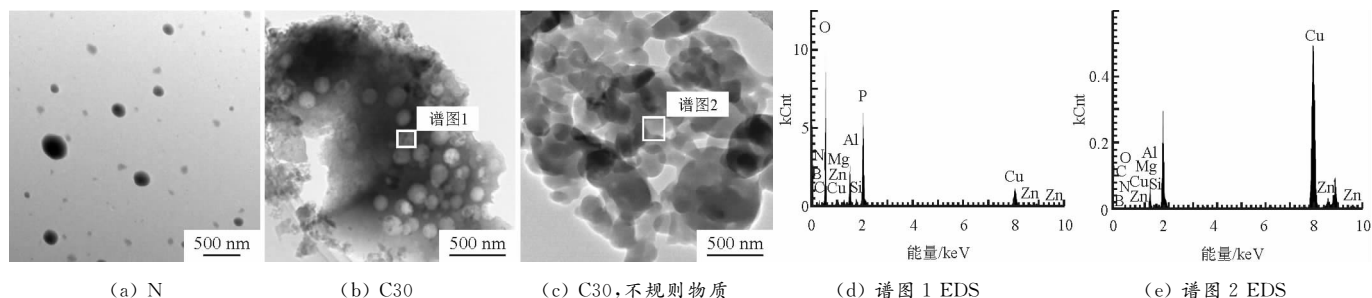


图 9 粘结剂 N 和复合粘结剂 C30 的 TEM-EDS 谱图

Fig.9 TEM-EDS mapping of binder N and composite binder C30

加入到粘结剂中形成非晶态产物,受超声波机械力的作用而溶解,与粘结剂聚合形成柠檬酸-铜离子的配合物凝聚在胶粒周围,阻碍胶粒长大,因而胶粒数量增加,粒径细小且圆整。该配合物分散在胶粒周围,防止胶粒团聚沉淀,提高了复合粘结剂 C30 的稳定性。

4.4 扫描电镜断口形貌

图 10 为磷酸盐粘结剂型砂试样断口 SEM 形貌。可以看出,N 粘结剂砂样表面有较多的块状物,这可能

是混砂过程中依次加入柠檬酸水溶液、硅烷偶联剂、粘结剂时三者 在砂粒表面局部聚集而没有混均匀导致的,C30 表面有很多锯齿状粘接痕迹,说明试样粘结点多,粘结桥的数量增加。由此可见,尽管 H24 和 C30 两者分子基团类似,但超声处理后粘结剂各成分分散更均匀,空化效应使得胶粒细小圆整,大量细小圆整的胶团在配合物的作用下与砂粒附着牢固,配合物提高了粘结膜的韧性和对砂粒的附着强度,因此试样的强度提高。

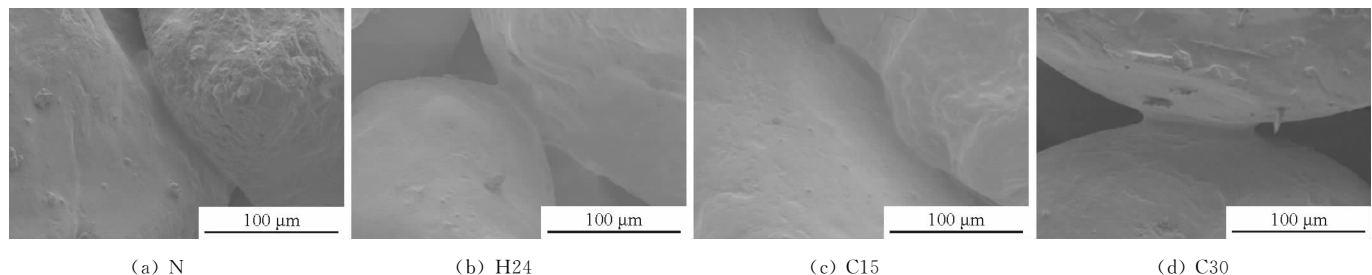


图 10 磷酸盐粘结剂型砂试样断口 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphologies of fracture of phosphate binder sand specimen

5 结 论

(1)超声波可以促进硅烷偶联剂和柠檬酸水溶液在粘结剂中的水解、聚合反应,形成柠檬酸-铜离子配合物,增加胶粒数量,细化直径,粘结剂性能稳定,复合粘结剂制备工艺可行。

(2)在超声频率为 40 kHz,溶剂量为 100 mL 的条件下,超声时间选 30 min 为宜,复合粘结剂存放稳定性好,制备的型砂试样存放 120 h,抗拉强度为 0.91 ± 0.13 MPa,砂样综合性能比非超声处理有较大幅度提高。

(3)超声处理对原粘结剂密度影响不大,但粘度大幅度升高,型砂的流动性下降 25%。

参 考 文 献

[1] FREIRE B M, GONZAGA R G, PEDRON T, et al. Occupational exposure to potentially toxic elements in the foundry industry: An integrated environmental and biological monitoring[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(26): 34 630-34 641.

[2] 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): 1 067-1 071.

[3] 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.

[4] 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): 1 436-1 439.

[5] YANG K, YI Z L, JING Q F, et al. Dispersion and aggregation of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of anionic surfactants[J]. Journal of Zhejiang University Science, 2014, A15(8): 624-633.

[6] 杨旭静,张良胜,李茂君,等.碳纤维复合材料超声振动辅助 RTM 工艺的浸润特性[J].复合材料学报, 2021, 38(1): 1-11.

[7] 柳和生,段翔宇,赖家美,等.超声振荡对多壁碳纳米管/VARTM 用环氧树脂复合材料导电性能的影响[J].材料导报, 2017, 31(3): 112-115, 135.

[8] WANI Y M, KOVAKAS P G, NIKOUBASHMAN A, et al. Diffusion and sedimentation in colloidal suspensions using multiparticle collision dynamics with a discrete particle model[J]. Journal of Chemical Physics, 2021, 156(2): 249-258.

[9] 邹再旺,王晓霞,崔永岩.柠檬酸铜的制备及在聚氯乙烯中的应用[J].现代塑料加工应用, 2019, 31(6): 33-36.

(编辑:刘卫)