

聚丙烯酰胺对磷酸盐粘结剂及其热硬砂的性能影响

谭青焕^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 骆志鹏^{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: 通过聚丙烯酰胺对现有的磷酸盐粘结剂进行改性研究, 采用射芯机制样, 模具加热使试样固化成形。研究了聚丙烯酰胺水溶液的浓度对磷酸盐粘结剂的粘度、型砂流动性、型砂试样的强度、抗吸湿性、发气性的影响。结果表明, 聚丙烯酰胺改性磷酸盐粘结剂, 能有效提高型砂试样的强度和抗吸湿性, 试样在相对湿度为50%~60%时, 放置24 h后抗弯强度下降率不超过20%, 粘结剂的粘度降低, 型砂流动性也有所提高。

关键词: 聚丙烯酰胺; 磷酸盐; 型砂流动性; 抗吸湿性

磷酸盐粘结剂作为一种新型无机铸造粘结剂, 具有溃散性好、发气性低、无刺激性气味, 无毒环保, 有良好的耐热性等优点, 因此其具有很好的应用前景。但是, 对于磷酸盐粘结剂热硬砂来说, 其存在着型砂流动性差和抗吸湿性差的问题^[1-5], 严重的限制了磷酸盐粘结剂热硬砂的发展。本文采用射芯机加热固化成型的方式, 探讨了聚丙烯酰胺水溶液^[6-7]的浓度对磷酸盐粘结剂热硬砂的型砂流动性和试样的抗吸湿性, 以及发气性方面的性能进行了研究; 而本文之所以使用聚丙烯酰胺水溶液来对磷酸盐粘结剂热硬砂进行性能研究, 是由于聚丙烯酰胺属于一种表面活性剂^[8-9], 聚丙烯酰胺是由丙烯酰胺(AM)单体经自由基引发聚合而成的水溶性线性高分子聚合物, 具有良好的絮凝性和降阻性, 可以降低液体之间的摩擦阻力, 所以通过添加表面活性剂来改善磷酸盐粘结剂和砂粒之间的润湿性以此降低砂粒之间的摩擦阻力, 以期改善型砂流动性, 另一方面, 聚丙烯酰胺的水溶液呈碱性, 对磷酸盐有一定中和作用, 以期能改善试样的抗吸湿性。

作者简介:

谭青焕(1996-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究工作。电话: 17382204602, E-mail: 1550916930@qq.com

通讯作者:

张友寿, 男, 教授。电话: 13554500817, E-mail: 562647684@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

09-1122-05

收稿日期:

2022-06-21 收到初稿,
2023-05-29 收到修订稿。

1 试验仪器与材料

1.1 试验仪器

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、数字式粘度计(1号转子, 转速12 r/min)、SAC锤击式制样机、SFL-2智能发气性测定仪。

1.2 试验材料与方法

试验材料选用85%的工业磷酸、氢氧化铝粉末、硼酸、草酸、硅酸、氧化镁、氧化铜、碱性有机物、聚丙烯酰胺、蒸馏水; 烘焙砂(NBS50/100)。

磷酸盐粘结剂的粘度测定: 利用数字式粘度计(1号转子, 转速12 r/min)测试合成出的相应粘结剂的粘度。

型砂流动性: 采用侧孔质量法进行型砂流动性测试, 测试方法为: 在圆柱形标准试样筒的侧面开有一个小孔, 直径为12 mm, 先用塞柱塞紧。称量185 g试样, 倒

入试样筒中，再将它放在锤击式制样机上，拔出塞柱春击10次，用顶样柱将试样顶出。把留在小孔中的砂子刮下来，连同被挤出的砂子一起进行称量。以它占试样的质量分数，作为型（芯）砂的流动性指标，其计算公式^[10]是：

$$\eta = (m_A) / (m_B) \quad (1)$$

式中： η 为型（芯）砂的流动性（%）； m_A 为通过漏孔的砂质量（g）； m_B 为原试样质量（g）。

发气性测定：使用发气性试验仪测量磷酸盐粘结剂砂样的发气性。型砂经过固化后冷却至室温，放在干燥箱中待用。测量时每次取1 g 砂均匀地撒在钢舟中，然后将钢舟快速推送至发气性测定仪石英管中灼烧（温度 800 ℃）并开始计时，最后读取计时为 3 min 内的最大发气性数值。每一组做 6次，去掉最大值和最

小值，剩余4个的平均值为该组砂的发气性数值。

2 试验过程

2.1 磷酸盐粘结剂的制备

磷酸盐粘结剂合成流程见图1。加热时，温度设为110 ℃；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、草酸、硅酸、氧化镁、氧化铜、碱性有机物（分别用B、O、S、M、C、I表示）改性粘结剂（称为基液）的基础上应用聚丙烯酰胺进一步改善热硬砂性能。粘结剂的制备流程见图1。粘结剂合成后，再加入聚丙烯酰胺的水溶液与粘结剂混匀即得到本研究所用粘结剂。

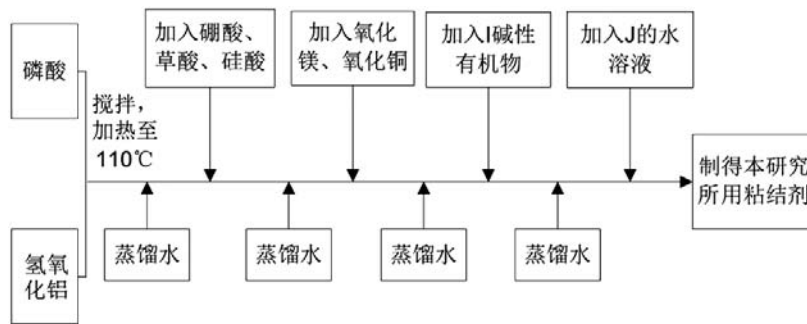


图1 磷酸盐粘结剂的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of phosphate binder

2.2 聚丙烯酰胺水溶液制备

聚丙烯酰胺水溶液制备：配制6种质量百分浓度（质量分数）为0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%的聚丙烯酰胺水溶液（聚丙烯酰胺水溶液：代号J）。

2.3 砂样制备

砂样制备：称取2 000 g的50/100目焙烧砂原砂，称取占砂质量2.5%的磷酸盐粘结剂、占砂质量0.3%的辅料K，不同浓度的辅料J（占砂质量0.3%），辅料J与粘结剂预混后再使用。混砂过程是：原砂先加入混砂机中，依次加入辅料K混砂60 s，磷酸盐粘结剂聚丙烯酰胺水溶液的混合液倒入砂中混砂120 s，即得到混合好的型砂。然后将型砂填入射砂筒中，射芯机吹气4 s射砂制样，加热（模温150 ℃）3 min，试样硬化，脱模后即制得试样。每一方案制取6个标准试样，抗弯强度去除最高和最低值后求平均值。

3 试验结果及讨论

3.1 聚丙烯酰胺对磷酸盐粘结剂型砂性能的影响

3.1.1 聚丙烯酰胺水溶液浓度对粘结剂粘度和型砂流动性的影响

图2是6种不同浓度的聚丙烯酰胺水溶液制备的粘结剂的粘度和型砂测试的砂的流动性，可以看出，加入聚丙烯酰胺水溶液后粘结剂的粘度均降低，同

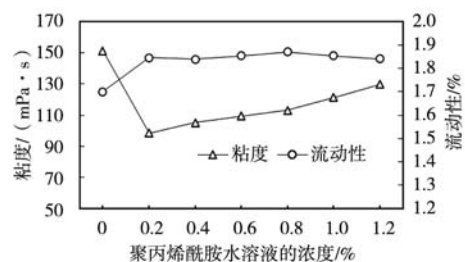


图2 聚丙烯酰胺水溶液浓度对粘结剂粘度和型砂流动性的影响

Fig. 2 Effect of concentration of polyacrylamide aqueous solution on viscosity of binder and fluidity of molding sand

时, 加入聚丙烯酰胺水溶液的型砂, 型砂流动性约提高8.8%, 不同浓度聚丙烯酰胺对流动性的影响差别不大, 0.8%浓度的聚丙烯酰胺型砂的流动性稍高一点, 总之, 聚丙烯酰胺对型砂流动性的提高是有利的。

3.1.2 聚丙烯酰胺水溶液浓度对砂型即时强度的影响

图3是6种不同浓度的聚丙烯酰胺水溶液作为辅料制备的型砂射制的抗弯试样的即时抗弯强度(砂样成型后脱模冷却至室温测得), 可以看出, 聚丙烯酰胺水溶液对砂样的强度有较大的提升, 尤其是0.8%浓度时提升最为明显, 随后抗弯强度又呈现出下降的趋势, 表明了聚丙烯酰胺水溶液的浓度在一定范围内对试样的强度起着促进作用, 浓度太高反而对试样的强度不利。强度的提高可能与聚丙烯酰胺对粘结剂的粘度降低有关, 粘度低改善了砂的流动性, 流动性好时, 砂型的密度更高, 故提高了强度; 但聚丙烯酰胺又是一种表面活性剂, 使得粘结剂容易润湿砂粒, 砂粒之间连接点更多, 粘滞力增加, 反过来又不利于砂粒的流动, 故过多的聚丙烯酰胺又是不利的。

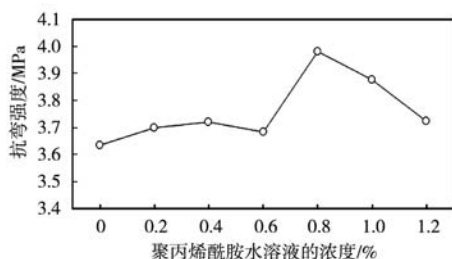


图3 聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂试样即时强度的影响

Fig. 3 Effect of polyacrylamide aqueous solution concentration on the instant strength of hot hard sand samples

3.1.3 聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂试样抗吸湿性的影响

6种不同浓度的聚丙烯酰胺水溶液加入粘结剂中混砂制得的试样和不加聚丙烯酰胺水溶液的粘结剂混砂制得的试样存放在恒湿库(相对湿度为50% (60%)) 6 h、12 h、24 h后, 取不同存放时间试样测试其强度, 结果见图4。从图中可以看出, 随着聚丙烯酰胺水溶液浓度的提高, 试样的抗弯强度在6 h时及12 h时下降较少, 且降低幅度没有明显差异, 存放24 h后加入聚丙烯酰胺水溶液的试样强度明显比未用聚丙烯酰胺水溶液的试样下降幅度小一些。不加聚丙烯酰胺水溶液时其强度下降了大约30%, 当聚丙烯酰胺水溶液比例为0.8%时, 其抗弯强度只下降了20%左右。可以看出聚丙烯酰胺水溶液对试样的抗吸湿性具有一定的改善效果。

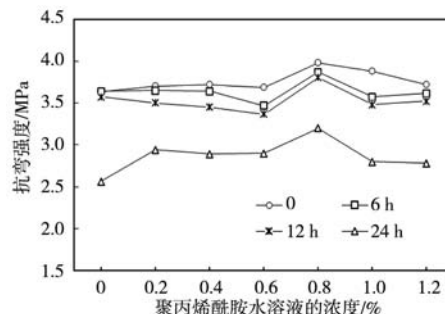


图4 聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂试样抗吸湿性的影响(湿度为50%~60%)

Fig. 4 Effect of polyacrylamide aqueous solution concentration on the hygroscopicity of hot hard sand samples (humidity is 50%~60%)

3.1.4 聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂发气性的影响

图5为聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂发气性的影响。由图5可知, 当不加入聚丙烯酰胺水溶液时, 其型砂发气量在6.9 mL/g, 而加入聚丙烯酰胺水溶液后, 其发气量最高为7.8 mL/g, 说明了聚丙烯酰胺水溶液对热硬砂发气性的增加较小。

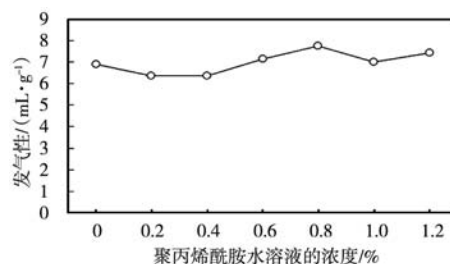
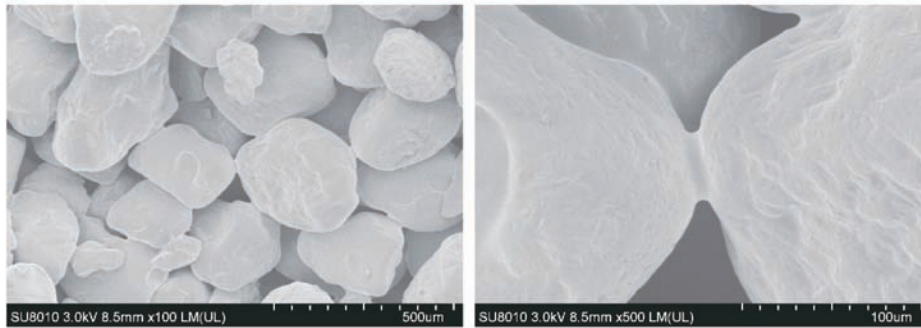


图5 聚丙烯酰胺水溶液浓度对热硬砂发气性的影响

Fig. 5 Effect of polyacrylamide aqueous solution concentration on the gas release of hot hard sand

3.1.5 磷酸盐粘结剂热硬砂扫描电镜微观分析

图6为不添加聚丙烯酰胺水溶液砂样断面形貌, 图7为加入聚丙烯酰胺水溶液后砂样断面形貌。在100倍数下两种粘结剂砂样断面形貌中的粘结桥数量几乎一样, 但是图6断面处砂粒表面不光滑, 图7断面处砂粒表面较为光滑平整, 然后将断面形貌中粘结桥集中且数量较多的区域放大至500倍数下发现, 图6的不添加聚丙烯酰胺水溶液砂样断面形貌中其砂粒之间的粘结桥面积比图7明显小一些, 并且在100倍数下从图6和图7也可看出图6砂样粘结桥面积比图7明显小一些, 砂样断面表面处有粘结桥剥落痕迹, 其断裂方式属于附着断裂、且断面呈脆性断裂, 粘结膜与砂粒间的粘结力低于粘结桥的内聚力, 从而致使砂样的整体性能下降; 而图7的加入聚丙烯酰胺水溶液后砂样断面形貌

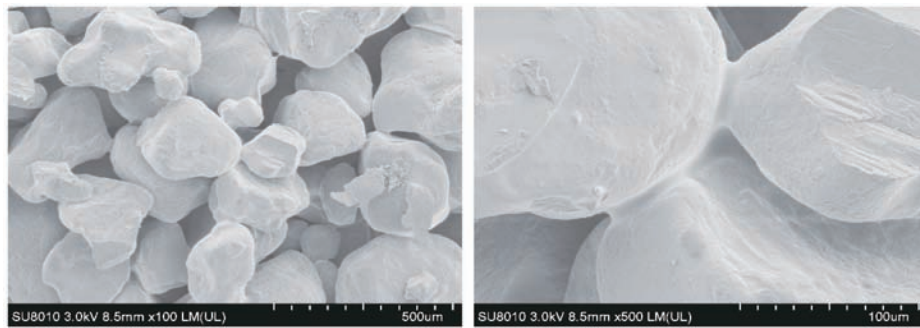


(a) 低倍照片

(b) 高倍照片

图6 不添加聚丙烯酰胺水溶液砂样断口形貌

Fig. 6 Fracture morphology of sand samples without polyacrylamide aqueous solution



(a) 低倍照片

(b) 高倍照片

图7 加入聚丙烯酰胺水溶液后砂样断口形貌

Fig. 7 Fracture morphology of sand sample after adding polyacrylamide aqueous solution

中发现粘结桥完整,无粘结界剥落痕迹,且粘结桥与砂粒间粘结较为紧实,所以加入聚丙烯酰胺水溶液能够提高试样强度,但是其砂粒表面上存在撕裂口,其断口形貌是以砂粒间粘结桥的内聚断裂为主的复合断裂。因此,添加辅料聚丙烯酰胺水溶液的粘结剂砂样断口断裂方式属于内聚断裂,粘结膜与砂粒间的粘结力大于粘结桥的内聚力,因而添加聚丙烯酰胺水溶液改性的砂样的强度较不添加聚丙烯酰胺水溶液的高。

关于聚丙烯酰胺的作用机理解释:聚丙烯酰胺是一种表面活性剂,能提高粘结剂溶液对砂粒表面的润湿作用,由于砂粒表面微观上是凹凸不平的,还有的砂粒表面有很小的空洞,若粘结剂表面张力大,粘结剂难以渗透或进入砂粒表面,因此降低粘结剂表面张力有利于提高粘结膜在砂粒表面的附着力,提高砂性

强度,从图6和图7可以看出,砂粒相连的地方,图6粘结桥面积比图7明显小一些。由于聚丙烯酰胺也具有保湿作用,能锁住一定的水分,使得粘结膜在不同湿度环境下或当湿度出现增加或降低时,粘结膜不会出现结构水分及少量自由水的快速流失,从而使得砂性性能的稳定型提高。

4 结束语

聚丙烯酰胺水溶液浓度为0.8%,其加入量为占砂质量的0.3%时,粘结剂的粘度降低,型砂的流动性有提升作用,型砂流动性提升8.8%左右;即时强度提高到接近4 MPa;热硬砂试样在湿度为50%~60%存放24 h后,其试样强度下降率由原来的30%下降到20%;型砂发气性没有变化。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 梁含雪, 肖冬梅, 甘曼莹, 等. 新型磷酸盐粘结剂的制备及型砂性能初探 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (2): 388-391.
- [4] 刘子浩. 耐水性磷酸盐粘结剂的制备及其性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [5] 刘伟华, 宋来, 李英民, 等. 改性锌基热硬磷酸盐铸造粘结剂的制备 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 769-772.
- [6] 柴逢鑫. 新型阳离子聚丙烯酰胺的合成及应用性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [7] XING L, KE Y, HU X, et al. Preparation and properties of amphoteric polyacrylamide/modified montmorillonite nanocomposites and its drag reduction performance [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 574: 94-104.
- [8] 李兰. 含长碳链的聚丙烯酰胺类表面活性剂的制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- [9] 刘加军, 尹绍奎, 于志勇, 等. 提高水玻璃砂流动性的研究 [J]. 铸造, 2017, 66 (1): 55-57.
- [10] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册第4卷: 造型材料 [M]. 第4版, 北京: 机械工业出版社, 2020: 465.

Effect of Polyacrylamide on the Properties of Phosphate Binder and Its Heat Cured Sand

TAN Qing-huan^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, LUO Zhi-peng^{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 existing phosphate binder was modified by polyacrylamide. The core-shooting mechanism was adopted, and the mold was heated to make the sample solidified. The effects of the concentration of polyacrylamide aqueous solution on the fluidity of phosphate binder molding sand, the strength of molding sand samples, moisture absorption resistance and gas generation were studied. The results show that polyacrylamide modified phosphate binder can effectively improve the strength and moisture absorption of molding sand samples. When the relative humidity of the sample is 50%-60%, the decrease rate of bending strength was less than 20 % after 24 h, and the fluidity of molding sand is also improved.

Key words:

polyacrylamide; phosphate; flowability of molding sand; anti-moisture absorption