

有机物 HPMC 和 PAM 对磷酸盐自硬砂性能影响探究

王超^{1, 2}, 夏露^{1, 2}, 张友寿^{1, 2}, 黄飞^{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: 探究羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺两种辅料浓度及加入量对自硬砂性能的影响, 讨论了两种辅料联合加入的影响, 借助SEM-EDS和FTIR对影响机理进行了初步分析。结果表明, 占粘结剂2%的0.7%羟丙基甲基纤维素水溶液和占粘结剂1%的0.8%聚丙烯酰胺水溶液联合加入能有效提高自硬砂干强度和抗吸湿性。相对湿度为40%~60%RH时, 干强度由0.67 MPa提高到0.97 MPa, 存放4天期间, 平均强度提高24.58%; 恒湿箱80%~85%RH时, 砂样存放4天的平均强度提高43.27%, 24~96 h内强度下降率由31.25%下降到25.00%。

关键词: 磷酸盐粘结剂; 自硬砂; 羟丙基甲基纤维素; 聚丙烯酰胺; 抗吸湿性

磷酸盐粘结剂是一类绿色环保的铸造无机粘结剂, 因其溃散性好、发气量低和砂型可再生利用等^[1]优点, 符合当下环保型社会发展的理念, 引起国内外铸造工作者的广泛关注^[2-3]。磷酸盐粘结剂的粘附膜脆性大, 其自硬砂的干强度较低, 且存放稳定性差, 特别是高湿条件下抗吸湿性差^[4], 因此, 在自然条件下或高湿(湿度>80%)环境中存放后, 砂样抗拉强度很低, 阻碍了磷酸盐自硬砂在生产上的应用。近年来有研究表明^[5], 通过引入适当且适量的表面活性剂, 对砂样强度有一定的提升作用, 同时降低砂样中-OH基团、结晶水的H-O-H等基团的活性, 能提高砂样的抗吸湿性。

本文在型砂制备过程中, 向粘结剂中添加羟丙基甲基纤维素和聚丙烯酰胺两种辅料, 搅拌均匀后混砂制样, 探究二者对磷酸盐自硬砂干强度、自然条件下的存放稳定性以及高湿下的抗吸湿性影响, 并对其机理进行了初步分析。

1 试验仪器及材料

1.1 试验材料

85%磷酸、氢氧化铝、硼酸(代号B)、羟基乙叉二磷酸(代号H)、二水合乙二胺四乙酸二钠(代号N)、柠檬酸(代号L)、氧化铜(代号C)、超细电熔镁砂粉3 500~4 000目、硅烷偶联剂KH-550、羟丙基甲基纤维素(粘度100 000 Pa(s)、聚丙烯酰胺、50/100目大林标准砂。

1.2 试验仪器及设备

SYS-B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, EXTECH RH390精密温湿度仪, XQY-II智能型砂强度机, JEI002电子天平, SU8010扫描电子显微镜能谱仪(日本Hitachi公司), iS50型傅里叶红外光谱仪(美国Perkin Elmer公司), 泰斯特HS-800恒温恒湿箱。

作者简介:

王超(1997-), 男, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究。E-mail: 10947045@qq.com

通讯作者:

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

中图分类号: TG244

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

04-0545-06

收稿日期:

2023-04-11 收到初稿,
2023-12-30 收到修订稿。

2 试验过程

2.1 粘结剂的合成

粘结剂合成流程见图1。加热过程中，温度设为110℃；将试验纯净水75 g分3次加入，每次加水量约为总量的1/3，合成过程中，溶液澄清后才可以

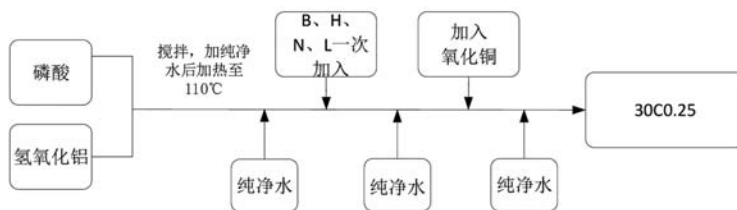


图1 粘结剂合成流程

Fig. 1 Binder synthesis process

2.2 混砂及砂样制备

辅料制备：配制质量百分浓度为0.3%、0.5%、0.7%、0.9%的羟丙基甲基纤维素水溶液（代号为Q），室温静置24 h，待气泡完全消失，呈透明溶液。配制质量百分浓度为0.4%、0.6%、0.8%、1.0%的聚丙烯酰胺水溶液（代号为J），超声波搅拌30 min，待絮状物完全消失，呈透明溶液。

混砂流程：第一步：称取占原砂质量2.5%的30C0.25磷酸盐粘结剂；第二步：分别按试验用量称取辅料Q和J，加入到30C0.25粘结剂中，用玻璃棒搅拌30 s左右，制得均匀透明的混合物A；第三步：标准砂+16%超细电熔镁砂粉（占粘结剂） $\xrightarrow{\text{机混}30\text{s}}$ +5%硅烷偶联剂（占粘结剂） $\xrightarrow{\text{机混}15\text{s}}$ +混合物A $\xrightarrow{\text{机混}60\text{s}}$ 出砂。

将上述混好的型砂填入标准的“8”字形金属模中，砂样表面硬度达到85H左右，脱模取样。

2.3 性能检测

（1）抗拉强度测试。用XQY-II智能型砂强度测定仪测试砂样的抗拉强度，每次测试5个砂样，去掉最大值和最小值，取剩余三个值的平均值作为最终抗拉强度。

（2）抗吸湿性测试。制备若干“8”字砂样，置于室温硬化24 h，取5个砂样测试其抗拉强度，即干强度，记为 σ_0 ；然后将剩余砂样放入80%~85%RH的恒湿箱中，分别保存24 h、48 h、72 h、96 h，测试其抗拉强度，依次记为 σ_{24}^{80-85} 、 σ_{48}^{80-85} 、 σ_{72}^{80-85} ，以强度的下降率 φ 衡量型砂的吸湿性能。

（3）存放稳定性测试。将硬化24 h后的砂样继续存放在自然条件下，分别保存24 h、48 h、72 h、96 h后，测试其抗拉强度，依次记为 σ_{24} 、 σ_{48} 、 σ_{72} 、 σ_{96} ，以波动幅度 η 表示型砂的存放稳定性。

添加下一步所需药品或者纯净水，最终得到粘结剂30B₃H_{2.5}N_{1.5}L_{3.3}C_{0.25}（代号30C0.25），30表示中和度，即Al(OH)₃与H₃PO₄的摩尔比为0.30，B₃表示B物质及加入量，H_{2.5}表示H物质及其加入量，以此类推。

强度的下降率和波动幅度计算公式如下：

$$\text{下降率 } \varphi = \frac{\sigma_x^{80-85} - \sigma_0}{\sigma_0}; \quad \text{波动幅度 } \eta = \frac{\{\sigma_x\}_{\max} - \{\sigma_x\}_{\min}}{\{\sigma_x\}_{\max}}$$

3 试验结果及分析

3.1 羟丙基甲基纤维素水溶液浓度及加入量对砂样性能的影响

试验采用0.3%、0.5%、0.7%、0.9%四种不同浓度的羟丙基甲基纤维素水溶液，加入量占粘结剂质量分数的3%。羟丙基甲基纤维素水溶液浓度对砂样性能的影响如图2所示，图中自然条件下的抗拉强度为干强度 σ_0 ，即砂样在自然条件下硬化24 h后的强度；高湿条件下的抗拉强度为 σ_{24}^{80-85} ，即砂样在自然条件下硬化24 h后转入湿度为80%~85%RH的恒湿箱中继续存放24 h后的强度。

由图2可知，随辅料羟丙基甲基纤维素水溶液浓度的提高，砂样在自然条件下（50%~60%RH）和高湿条件下存放24 h，其干强度和高湿下的 σ_{24}^{80-85} 都是先升高后下降，在浓度达到0.7%时，强度均最大，分别为0.82 MPa和0.40 MPa；与未加辅料时相比，自然条件下干强

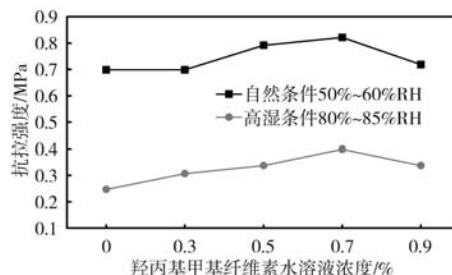


图2 羟丙基甲基纤维素水溶液浓度对砂样性能的影响

Fig. 2 Effect of concentration of hypromellose aqueous solution on the properties of sand samples

度提高17.62%，高湿下存放24 h抗拉强度提高61.79%；高湿存放强度下降率由64.76%降为51.52%。

根据上述试验结果，选用0.7%的羟丙基甲基纤维素水溶液，考察其加入量（占粘结剂质量分数）对砂样性能的影响，如图3所示。由图3可知，加入羟丙基甲基纤维素能够明显提高砂样抗吸湿性，当加入量为0，即不加羟丙基甲基纤维素时，砂样干强度有0.60 MPa，但 σ_{24}^{80-85} 只有0.24 MPa，加入量为3%时，其干强度为0.62 MPa，尽管干强度几乎没有提升，但 σ_{24}^{80-85} 能保持0.41 MPa，高湿存放时的强度下降率由59.60%降为34.09%。

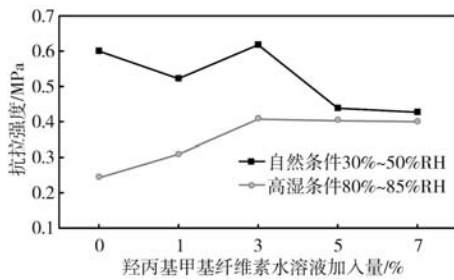


图3 羟丙基甲基纤维素水溶液加入量对砂样性能的影响

Fig. 3 Effect of hypromellose aqueous solution addition on the properties of sand samples

3.2 聚丙烯酰胺水溶液浓度及加入量对砂样性能的影响

试验采用0.4%、0.6%、0.8%、1.0%四种不同浓度的聚丙烯酰胺水溶液，加入量占粘结剂质量分数的3%。聚丙烯酰胺水溶液浓度对砂样性能的影响如图4所示。

由图4可知，随聚丙烯酰胺水溶液浓度的增大，砂样在自然条件下（50%~60%RH）的干强度先降低再升高最后又降低。在高湿条件下，抗拉强度先升高到一定值后再略有下降。浓度达到0.8%时，两种条件下的强度均达到最大值，分别为0.80 MPa和0.40 MPa；与未加辅料时相比，自然条件下干强度提高22.26%，高湿下抗拉强度提高81.74%；高湿存放强度下降率由66.62%降为50.37%。

根据上述试验结果，选用0.8%的聚丙烯酰胺水溶液

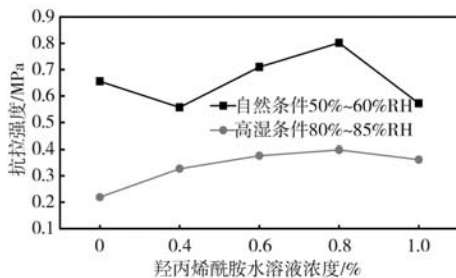


图4 聚丙烯酰胺水溶液浓度对砂样性能的影响

Fig. 4 Effect of concentration of polyacrylamide aqueous solution on the properties of sand samples

液，考察其加入量（占粘结剂质量分数）对砂样性能的影响，如图5所示。由图5可知，聚丙烯酰胺水溶液加入量为3%时，干强度最大，为0.65 MPa；在高湿条件下存放24 h，随聚丙烯酰胺水溶液加入量的增大，抗拉强度先升高后降低，但加入量超过3%后，抗拉强度变化不大，试验中发现粘结剂粘度明显增大，混砂较困难，故较优加入量控制在3%。高湿条件下聚丙烯酰胺水溶液加入量为3%的型砂。其抗拉强度为0.36 MPa，与未加辅料时相比，高湿下存放24 h的抗拉强度提升48.35%。由上分析可知，聚丙烯酰胺可提高磷酸盐自硬砂的干强度和抗吸湿性，其水溶液浓度为0.8%，加入量为3%时较优。

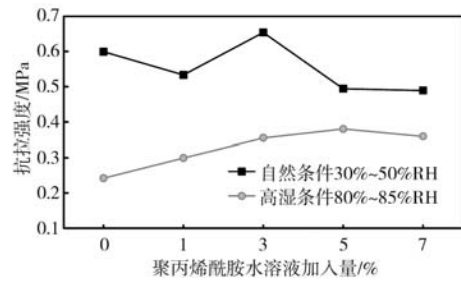


图5 聚丙烯酰胺水溶液加入量对砂样性能影响

Fig. 5 Effect of polyacrylamide aqueous solution addition on the properties of sand samples

3.3 辅料联合加入对砂样性能的影响

3.3.1 辅料联合加入对砂样存放稳定性的影响

在保证辅料较优加入量为3%的前提下，选取羟丙基甲基纤维素水溶液加入量为2%、聚丙烯酰胺水溶液加入量为1%（方案代号Q2J1）为研究对象，同时与Q0J0、Q3J0、Q0J3做对比，考察辅料联合加入对砂样在自然条件下存放稳定性的影响。所制砂样在自然条件下硬化24 h后继续保存，分别测试 σ_0 、 σ_{24} 、 σ_{48} 、 σ_{72} 、 σ_{96} 。试验结果如图6所示。

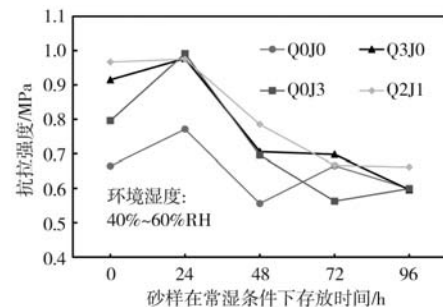


图6 砂样在自然条件下存放96 h的抗拉强度

Fig. 6 The tensile strength of sand samples stored in natural conditions for 96 h

由图6可见，方案Q0J0、Q3J0、Q0J3、Q2J1所制砂样硬化后干强度分别为：0.67 MPa、0.92 MPa、0.80 MPa、0.97 MPa，存放96 h内抗拉强度波动幅度

η 分别为27.89%、39.00%、43.19%、32.10%；存放4天期间，四者平均强度分别为0.65 MPa、0.78 MPa、0.73 MPa、0.81 MPa，方案Q2J1效果最好。制样时在30C0.25粘结剂中同时加入2%的0.7%羟丙甲基纤维素水溶液和1%的0.8%聚丙烯酰胺水溶液，可以明显提高砂样在自然条件下的干强度，砂样存放96 h最低强度仍有0.66 MPa，满足生产需要。

3.3.2 辅料联合加入对砂样抗吸湿性的影响

将方案Q0J0、Q3J0、Q0J3、Q2J1所制砂样在自然条件（40%~50%RH）下硬化24 h后，转移至高湿条件下继续存放96 h，分别测试 σ_0 、 σ_{24}^{80-85} 、 σ_{48}^{80-85} 、 σ_{72}^{80-85} 、 σ_{96}^{80-85} 。试验结果如图7所示。

可见，方案Q0J0、Q3J0、Q0J3、Q2J1所制砂样在高湿条件下存放24 h内，强度下降率 ϕ 均较大，分别为40.92%、25.82%、30.12%、38.53%；24~96 h内下降幅度减缓，分别为31.25%、21.00%、30.94%、25.00%，0~96 h内平均强度分别为0.37 MPa、0.48 MPa、0.49 MPa、0.54 MPa。从试验结果来看，方案Q2J1所制砂样在24 h内强度下降率较大，但其绝对强度值几乎均高于其他

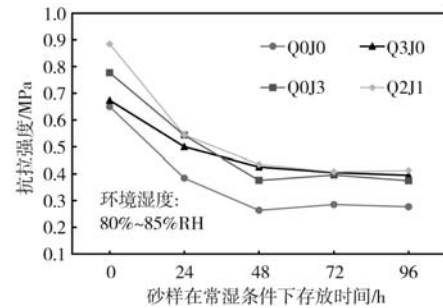


图7 砂样在高湿下存放96 h内的抗拉强度

Fig. 7 The tensile strength of sand samples stored in high humidity for 96 h

方案，且在高湿条件下存放24~96 h内，该方案强度下降率在四方案中相对较低。

3.4 机理分析

3.4.1 磷酸盐自硬砂SEM-EDS断口形貌分析

图8为Q0J0和 Q2J1方案所制砂样硬化24 h和硬化后再高湿存放24 h的断口形貌和EDS能谱结果。其中图8g、h为图8b、e上点10和点7的EDS能谱。由图8g、h

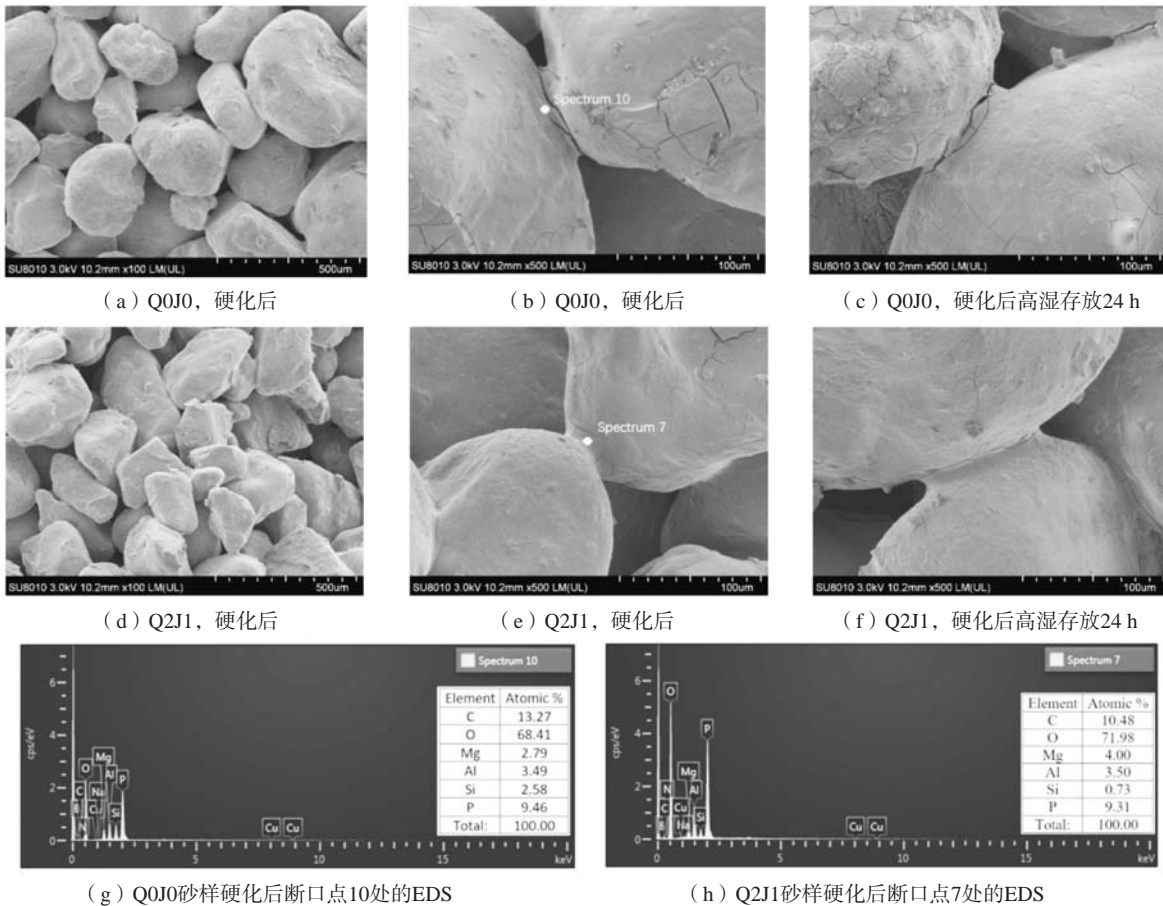


图8 磷酸盐自硬砂的断口SEM-EDS

Fig. 8 Fracture SEM-EDS of phosphate no-bake sand

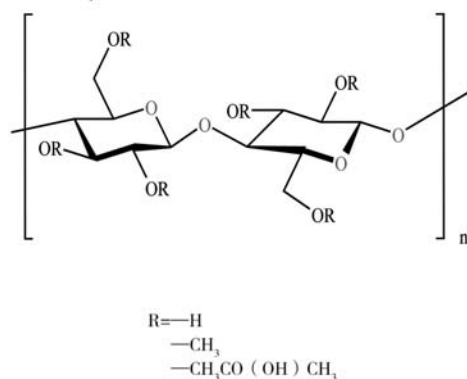
EDS分析可知,点10和点7处为粘结桥。

由图8a、d可见, Q0J0和Q2J1砂样砂粒间粘结桥断裂形式差别不大,既有内聚断裂,又有附着断裂,属于复合破坏形式,由于羟丙基甲基纤维素和聚丙烯酰胺属于表面活性剂,一方面提高了粘结剂对砂粒表面的润湿作用,使得 Q2J1砂样的粘结点多于Q0J0砂样;另一方面,表面活性剂降低粘结剂的表面张力,提高粘结膜在砂粒表面的附着力,因此, Q2J1砂样硬化强度升高。由8b、c、e、f可以看到, Q0J0和Q2J1表面粘结膜和粘结桥处都存在裂纹, Q2J1较Q0J0在砂样表面粘结膜处的裂纹少、粘结桥处的裂纹细小,对比图8e、f,发现Q2J1砂样硬化后高湿存放24 h的砂样较硬化后

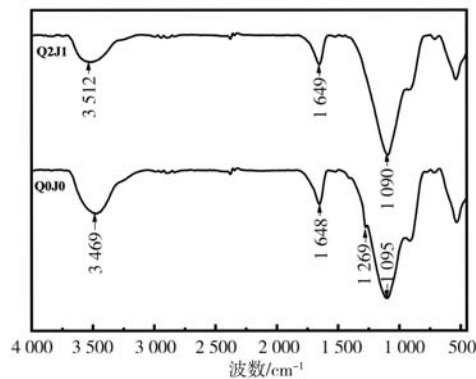
砂样相比,粘结桥处与粘结膜上的裂纹减少,可能是在高湿条件下砂样吸湿,使粘结桥和粘结膜的裂纹有少量融合,但吸湿会稀释粘结剂,粘结剂的粘结能力降低,导致吸湿后砂样强度下降。

3.4.2 磷酸盐自硬砂粘结体系FTIR分析

磷酸盐自硬砂粘结剂体系包括粘结剂、固化剂以及辅料,试验中将三者搅拌均匀后在105℃的真空干燥箱中真空脱水处理至完全干燥,制成粉料,采用KBr压片法制样,测试样品的红外光谱图。结果如图9,图中Q2J1是在Q0J0中加入了羟丙基甲基纤维素和聚丙烯酰胺两种辅料。



(a) 羟丙基甲基纤维素结构式



(b) 磷酸盐自硬砂粘结体系FTIR谱图

图9 羟丙基纤维素结构式及磷酸盐自硬砂粘结体系FTIR谱图

Fig. 9 Structural formula of hydroxypropyl and FTIR spectrum of phosphate no-bake sand bonding system

羟丙基甲基纤维素分子结构上存在甲氧基(-OCH₃)和羟丙氧基[-OCH₂CH(OH)CH₃]基团(图9a),二者在其分子链上均匀分布,能提高醚键(R-O-R)上氧原子与水缔合形成氢键的能力,使磷酸盐粘结膜中游离水变成结合水,且羟丙基甲基纤维素上游离的羟基(-OH)与粘结剂中柠檬酸上的三个羧基(-COOH)可发生交联反应^[6],使羟基含量减少,形成新的基团,由图9b可见, Q2J1样品在波数3 500 cm⁻¹附近吸附水使O-H吸收峰减弱,说明粘结体系中水分减少,-OH基团活性的降低及交联反应的发生,使砂样内部结构水处于一种稳定饱和状态,降低了因水分子迁移对固化产物结构的破坏。图9b中波数在1 269 cm⁻¹附近H₂PO₄吸收峰消失,而波数在1 100~1 000 cm⁻¹范围内HPO₄²⁻吸收峰增强^[7],由于HPO₄²⁻较H₂PO₄基团粘结力和抗吸湿性好,能够提高砂粒之间的粘结强度,降低粘结膜的亲水性,同时交联反应会限制高分子链的运动,提高对水分的阻隔^[8],在一定程度上降低了在高湿环境下外部水分子的侵入,减小了内部裂纹产生及裂纹扩大的可能性,从而提升了砂样的强度和抗吸湿性。此外酰胺基团是典型的疏水基团,在硅烷偶联剂

基础上再适量引入聚丙烯酰胺,可以进一步改善砂样的抗吸湿性,提高粘结强度^[9]。此外,HPMC与聚丙烯酰胺(PAM)在一定条件下可以发生接枝共聚反应^[10],接枝共聚反应的发生提高了纤维素的分子量,其机械强度得到提升,共聚物包衣膜的抗吸湿性能比纯HPMC膜高。因此,羟丙基甲基纤维素与聚丙烯酰胺联合引入,能进一步提高砂样干强度和抗吸湿性。

4 结束语

适量的羟丙基甲基纤维素和聚丙烯酰胺能提高磷酸盐自硬砂干强度和抗吸湿性;占粘结剂2%的0.7%羟丙基甲基纤维素水溶液和占粘结1%的0.8%聚丙烯酰胺水溶液联合加入能有效提高砂样稳定性,在自然条件(40%~60%RH)下,硬化24 h干强度提高约44.78%,存放96 h内抗拉强度波动幅度较大,但最低抗拉强度仍有0.66 MPa,满足生产需要。在高湿(80%~85%RH)条件下,24 h内强度下降率较大,但在24 h后强度下降幅度减缓,在存放96 h内最低抗拉强度仍有0.41 MPa,24~96 h内强度下降率由31.25%降低至25.00%。

参考文献:

- [1] 王辛, 张友寿, 夏露, 等. 磷酸盐粘结剂旧砂热法再生的研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (7): 883-887.
- [2] 赵雨姗, 任雯晓, 熊鹰, 等. 铸造用自硬磷酸镁粘结剂砂性能的研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (1): 48-51.
- [3] PUZIO S, KAMISKA J, MAJOR GA K, et al. The use of phosphate binder for ablation casting of AlSi₇Mg modified TiB alloy [J]. Archives of Foundry Engineering, 2022, 22 (1): 62-68.
- [4] 贾鑫. 一种自硬磷酸盐铸造粘结剂改性工艺及机理 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.
- [5] 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.
- [6] MARANI P L, BLOISI G D, PETRI D F S. Hydroxypropylmethyl cellulose films crosslinked with citric acid for control release of nicotine [J]. Cellulose, 2015, 22 (6): 3907-3918.
- [7] 孙英, 张艳芬, 马雁, 等. 雾霾天室内灰尘化学组成的红外光谱研究 [J]. 河北大学学报 (自然科学版), 2016, 36 (4): 380-386.
- [8] COMA V, SEBTTI I, PARDON P, et al. Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51 (3): 265-271.
- [9] 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.
- [10] DAS R, PANDA A B, PAL S. Correction to: Synthesis and characterization of a novel polymeric hydrogel based on hydroxypropyl methyl cellulose grafted with polyacrylamide [J]. Cellulose, 2018, 25 (4): 2769.

Study on the Effect of Organic Matter HPMC and PAM on the Properties of Phosphate No-Bake Sand

WANG Chao^{1,2}, XIA Lu^{1,2}, ZHANG You-shou^{1,2}, HUANG Fei^{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 effects of concentration and addition amount of hypromellose and polyacrylamide on the properties of no-bake sand were investigated, and the effect of the combined addition of the two accessories was discussed. The influence mechanism was preliminarily analyzed by SEM-ED Sand FTIR. The results show that the combined addition of 0.7%wt hypromellose aqueous solution accounted for 2% of the binder and 0.8%wt polyacrylamide aqueous solution accounted for 1% of the binder can effectively improve the dry strength and moisture resistance of no-bake sand. When the relative humidity is 40%-60%RH, the dry strength of the sand sample increases from 0.67 MPa to 0.97 MPa after hardening, and the average strength increases by 24.58% during 4 days of storage. When stored in the constant humidity box with 80%-85%RH for 4 days, the average strength increases by 43.27%, and the strength reduction rate decreased from 31.25% to 25.00% within 24-96 h.

Key words:

phosphate binder; no-bake sand; hypromellose; polyacrylamide; moisture resistance