

◎ 清/洁/生/产/技/术/系/列/从/书

水玻璃砂工艺 原理及应用技术

The Water-glass Sand Process Principle and Application

樊自田 董选普 陆浔 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



铸造工
系列丛书

水玻璃砂工艺原理 及应用技术

The Water-glass Sand Process Principle and Application

樊自田 董选普 陆浔 编著



机械工业出版社

本书简述了水玻璃砂的工艺原理及特征,结合作者十余年来在水玻璃砂材料、工艺、装备技术方面的研究成果,系统全面地介绍了水玻璃砂的实用生产技术、水玻璃砂技术研究与应用的最新成就及其发展趋势。

全书内容包括:概述、水玻璃砂的工艺原理及特征、水玻璃粘结剂的老化及改性、CO₂硬化水玻璃砂、氟硬化水玻璃砂、水玻璃砂涂料、水玻璃旧砂再生技术、水玻璃砂工艺技术研究的最新成果及发展方向、水玻璃粘结剂及其型砂的性能测试方法等。本书内容丰富新颖,密切结合工厂的生产实际,对水玻璃砂材料、工艺、装备的理解及应用具有较大的指导意义。

本书可供从事水玻璃砂研究和应用的铸造技术人员和工人阅读参考,也可作为相关专业在校师生的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

水玻璃砂工艺原理及应用技术/樊自田等编著. —北京:
机械工业出版社, 2004.3

(清洁生产技术系列丛书)

ISBN 7-111-13957-7

I . 水 ... II . 樊 ... III . 水玻璃砂 - 生产工艺
IV . TG221

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 007842 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:陈保华

责任编辑:陈保华 版式设计:冉晓华 责任校对:李秋荣

封面设计:陈沛 责任印制:李妍

北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2004 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

890mm×1240mm A5·10.5 印张·309 千字

0 001~4 000 册

定价:24.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821、88379646

封面无防伪标均为盗版

序

樊自田教授、董选普副教授、陆浔高级工程师多年来从事水玻璃砂工艺、材料及设备的研究，尤其是在旧砂再生、水玻璃改性和工艺方面做了系统深入的工作，在该技术的基础理论、技术开发与推广应用等领域取得了较好的成果并积累了丰富的经验。

本书从水玻璃砂的工艺原理入手，对 CO_2 水玻璃砂、酯硬化水玻璃砂，特别是对旧砂再生技术及相关的性能测试技术作了全面的论述，并对水玻璃砂技术近年来的新进展和今后的发展方向作了介绍。该书理论联系实际，对从事水玻璃砂研究和应用的铸造工作者有较大的参考价值。

作为中青年科技工作者，在积累了相当的研究开发和生产应用经验后，及时进行总结提高，并将自己的最新研究成果公开介绍给同行，是值得赞扬的，也是对铸造事业的贡献。我们期待着该书早日出版。

中国铸造学会副理事长、华中科技大学教授
黄乃瑜

2003年11月26日

前　　言

水玻璃砂具有强度高、成本低、生产工艺简单、生产环境好等许多优点，自20世纪50年代被引入铸造业以来，在世界各国得到了广泛采用。但水玻璃砂工艺的两大难题：溃散性差、旧砂再生困难，几十年来一直困扰着铸造工作者。

为了解决水玻璃砂溃散性差的问题，国内外研究者们最先想到的是研制水玻璃砂溃散剂和改性剂，不同的溃散剂或改性剂虽然对不同的铸件有一定的作用，但都无法从根本上解决水玻璃砂溃散性差的问题。研究人员在探索中发现，降低型砂中水玻璃的加入量是提高本玻璃砂溃散性的最好方法。当水玻璃加入量由6%~8%降至3%~4%，水玻璃砂的溃散性大大改善。为此，人们在普通CO₂硬化（水玻璃加入量6%~8%）的基础上开发了粉状硬化剂水玻璃砂（第二代水玻璃砂，水玻璃加入量5%~6%）和液态有机酯硬化和真空CO₂硬化水玻璃砂（第三代水玻璃砂，水玻璃加入量3%~4%）。人们也逐步认识到，采用高质量的原材料（原砂、水玻璃等）对水玻璃砂工艺的重要性。

最新的研究结果及应用实践表明，通过对水玻璃粘结剂进行物理或化学改性，结合原材料的合理选配与处理，可使液态有机酯硬化水玻璃砂的水玻璃加入量进一步降低到1.8%~3.0%，此时水玻璃砂的溃散性接近树脂砂，基本解决了水玻璃砂的溃散性问题。这是水玻璃砂工艺及材料研究和应用的重大进展。

改善水玻璃砂的溃散性是水玻璃旧砂再生的前提，只有当水玻璃旧砂块能较容易地破碎成旧砂粒时，才使得水玻璃旧砂的真正再生回用成为可能。根据本玻璃旧砂的特点，可采用干法和湿法来再生水玻璃旧砂。

干法再生系统简单、投资较少、再生成本低，但水玻璃旧砂的强吸湿性和残留粘结剂的影响，使得普通干法再生的脱膜率低，只有5%~

15%；再生砂的质量较差（再生砂的强度较低、可使用时间短），一般只能做背砂使用；再生前对旧砂进行烘干（120~200 °C）处理，可使干法再生的脱膜率提高到20%~30%，但再生砂的质量并无大的改善，仍只能做背砂使用，同时，加热处理还增加了干法再生的工序、设备和成本。我们的研究发现：如将水玻璃旧砂进行320~350 °C以上的加热，可大大消除残留粘结剂和固化剂的影响，增加水玻璃干法再生砂的可使用时间，再生砂在加入一定量的新砂后可作单一砂循环使用。但总体上看，干法再生水玻璃旧砂由干脱膜率较低（最多为30%~40%），再生砂循环使用后残留粘结剂和固化剂的累积使得其使用性能（强度、耐火度等）下降，尤其是其溃散性有恶化的趋势，因此，循环使用时必须加入较多的新砂（20%~30%，甚至更多）。

水玻璃旧砂残留粘结剂溶于水的特征，使得湿法再生水玻璃旧砂的效果好（脱膜率可达85%~95%），再生砂的质量高，能基本接近新砂的性能指标，再生砂可100%地作面砂或单一砂使用。湿法再生的关键是开发简单、高效的新型湿法再生系统，并解决好污水的处理回用问题。由于水玻璃砂湿法再生的废水为强碱性污水，污水中的主要碱性成分为NaOH，再生处理这类成分简单的污水没有技术上的难题，通常经过加酸中和、凝聚、过滤等工序后，污水就可实现循环使用。

经过多年的系统研究，我们发现：将水玻璃旧砂的干法回用与湿法再生结合起来，采用“水玻璃旧砂的干法回用与湿法再生”方案，可以实现水玻璃砂废砂的零排放，它是最经济、最理想的选择，也是水玻璃旧砂再生方法、设备、尤其是理论认识上的重要进展。水玻璃旧砂再生问题的彻底解决为实现基于水玻璃砂工艺的绿色铸造奠定了基础。

本书在简述水玻璃砂基本原理及特征的基础上，结合作者十余年来在水玻璃砂材料、工艺、装备技术研究方面的成果，系统全面地介绍了实用的水玻璃砂生产技术、水玻璃砂技术研究与应用的最新成就及其发展趋势，可作为铸造行业的研究人员、水玻璃砂生产的技术人员和工人有价值的参考著作。

绿色清洁生产是21世纪工业生产的发展趋势，国内外的许多专家都认为：水玻璃砂是最有可能实现清洁铸造生产的型砂种类。本书

作为“清洁生产技术系列丛书”之一，将为实现基于水玻璃砂绿色清洁铸造生产做出贡献。

本书的第1章、第2章、第5章、第7章、第8章由樊自田教授编著，第3章、第4章、第6章由董选普副教授编著，陆得高级工程师参与了第4章、第5章、第6章、第7章、第8章的部分编著工作，第9章由张大付硕士和汪华芳硕士编写。全书由樊自田教授统稿、整理，全国铸造学会副理事长黄乃瑜教授对全书进行了仔细的审阅和修改。

本书在编写过程中，得到了华中科技大学材料科学与工程学院的同仁、中国北方机车车辆工业集团公司的有关领导的支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢。对所有为本书提供资料及建议的各方人士也表示诚挚的谢意。特别感谢上海交通大学朱纯熙教授对作者的指导和帮助。

由于作者水平有限，加之时间紧迫，难免有偏颇或错漏之处，恳请广大读者指正。

樊自田

2003年11月18日 于武汉

目 录

序

前言

第1章 概述	1
1.1 水玻璃砂工艺发展的经历	2
1.1.1 CO ₂ 吹气硬化水玻璃砂	2
1.1.2 粉末硬化剂自硬水玻璃砂	4
1.1.3 液态有机酯自硬水玻璃砂	5
1.1.4 对水玻璃砂溃散性和旧砂回用的再认识	6
1.1.5 其他水玻璃砂工艺方法	8
1.1.6 水玻璃砂工艺的最新发展	10
1.2 水玻璃砂的性能特征及其与粘土砂和树脂砂的比较	11
1.2.1 水玻璃砂的性能特征及其应用范围	11
1.2.2 水玻璃砂、树脂砂和粘土砂用于铸钢件生产的比较	12
1.2.3 选择铸钢件铸造工艺技术改造方案的思考	14
1.3 基于水玻璃砂绿色铸造的关键技术	16
1.3.1 绿色铸造的重大意义	16
1.3.2 水玻璃——绿色铸造粘结剂	17
1.3.3 实现水玻璃砂绿色铸造的关键技术	19
1.3.4 绿色铸造水玻璃砂工艺的技术优势及目标	22
参考文献	23
第2章 水玻璃砂的工艺原理及特征	26
2.1 水玻璃的种类及基本特征	26
2.1.1 钠水玻璃	26
2.1.2 钾水玻璃	34
2.1.3 锂水玻璃	37
2.2 钠水玻璃砂的硬化机理概述	39
2.2.1 化学硬化形成新的产物	39
2.2.2 失水由液态到固态的物理硬化	41
2.2.3 物理硬化与化学硬化的区别	41

2.3 CO_2 气体硬化钠水玻璃砂的硬化机理	42
2.3.1 CO_2 气体硬化钠水玻璃砂的机理	42
2.3.2 CO_2 气体硬化钠水玻璃砂的性能及影响因素	44
2.3.3 CO_2 气体硬化钠水玻璃砂的改进工艺方法	49
2.4 加热硬化水玻璃砂的硬化机理	51
2.4.1 加热硬化水玻璃砂的硬化原理及特点	51
2.4.2 加热硬化水玻璃砂的基本特征及影响因素	51
2.4.3 加热硬化水玻璃砂的改进工艺方法	52
2.5 粉末硬化剂硬化水玻璃砂的硬化原理	55
2.5.1 硅铁粉硬化剂	55
2.5.2 硅酸二钙硬化剂	55
2.6 有机酯液态硬化剂硬化水玻璃砂的硬化原理	56
2.6.1 有机酯硬化剂的化学组成	56
2.6.2 有机酯硬化剂的硬化原理	58
2.6.3 有机酯水玻璃砂的性能及其影响因素	59
2.7 不同硬化水玻璃砂性能的对比分析	63
2.8 铸件材质对水玻璃砂性能的要求及特点	64
参考文献	66
第3章 水玻璃粘结剂的老化及改性	68
3.1 水玻璃粘结剂的老化现象	68
3.1.1 水玻璃的老化	68
3.1.2 老化现象对水玻璃砂性能的危害	72
3.2 水玻璃粘结剂改性的方法与技术	74
3.2.1 水玻璃的物理改性	74
3.2.2 水玻璃的化学改性	79
3.2.3 水玻璃的复合改性	80
参考文献	83
第4章 CO_2 硬化水玻璃砂	84
4.1 原材料的性能与要求	84
4.1.1 原砂	84
4.1.2 水玻璃	86
4.1.3 其他材料	89
4.2 型砂配方及混砂工艺	93

4.2.1 传统工艺配方	93
4.2.2 近年新开发的 CO ₂ 硬化水玻璃砂工艺	95
4.2.3 造型制芯要求	99
4.3 吹气硬化工艺及装备	99
4.3.1 传统吹气方式	99
4.3.2 复合吹气方法	109
4.4 真空 CO ₂ 硬化水玻璃砂	114
4.4.1 VRH-CO ₂ 的主要工作原理	115
4.4.2 VRH 法工艺的主要特点	115
4.4.3 VRH 法的主要工序	116
4.4.4 典型工艺配比	120
4.4.5 VRH-CO ₂ 法的新发展	121
4.5 CO ₂ 硬化水玻璃砂的性能及其影响因素	123
4.5.1 常温强度	123
4.5.2 高温性能	126
4.5.3 出砂性的指标——残留强度	128
4.6 CO ₂ 硬化水玻璃砂的常见缺陷及防止方法	132
4.6.1 粘砂	132
4.6.2 表面粉化(白霜)	134
4.6.3 吸湿性	135
4.6.4 出砂性差	137
4.6.5 旧砂再生回用困难	137
4.7 CO ₂ 硬化水玻璃砂生产线	139
4.7.1 普通 CO ₂ 水玻璃砂生产线	139
4.7.2 VRH-CO ₂ 水玻璃砂生产线	140
参考文献	144
第 5 章 有机酯硬化水玻璃砂	148
5.1 原材料的性能与要求	148
5.2 型砂配方及混砂工艺	149
5.2.1 常用的型砂配方	149
5.2.2 混砂工艺	150
5.3 酯硬化水玻璃砂主要设备	151
5.3.1 混砂机	151

5.3.2 振动紧实台	153
5.4 酯硬化水玻璃砂的性能特征及其影响因素	154
5.4.1 酯硬化水玻璃砂的性能特征	154
5.4.2 影响酯硬化水玻璃砂强度的因素	156
5.4.3 水玻璃砂硬化速度的调节方法	161
5.4.4 影响水玻璃砂溃散性的因素	163
5.5 酯硬化水玻璃砂的缺陷及防止方法	166
5.5.1 酯硬化水玻璃砂工艺的典型缺陷分析	166
5.5.2 酯硬化水玻璃砂工艺的常见缺陷及其防治措施	168
5.6 酯硬化水玻璃砂造型生产线	171
5.7 新一代有机酯硬化改性水玻璃砂工艺及其特点	174
参考文献	175
第6章 水玻璃砂涂料	176
6.1 水玻璃砂涂料的组成、混制及其要求	176
6.1.1 涂料的组成	176
6.1.2 涂料的混制及其涂敷方法	187
6.1.3 水玻璃砂对涂料性能的要求	193
6.1.4 水玻璃砂涂料的作用及其分类	195
6.2 醇基水玻璃砂涂料	197
6.3 水基水玻璃砂涂料	200
6.4 水玻璃砂特种涂料	201
6.4.1 加固性涂料	201
6.4.2 水玻璃砂转移涂料	203
6.5 涂料常见的缺陷及其防止措施	206
参考文献	209
第7章 水玻璃旧砂再生技术	212
7.1 铸造旧砂再生的基本过程及其方法	212
7.1.1 铸造旧砂的回用与再生	212
7.1.2 铸造旧砂再生的常用方法及特点	215
7.1.3 典型旧砂再生设备的结构原理及使用特点	216
7.2 水玻璃旧砂的性能特征及其再生方法的选择	218
7.2.1 水玻璃旧砂的性能特点	218
7.2.2 水玻璃旧砂常用的两种再生方法比较	220
7.3 典型的水玻璃旧砂干法再生设备系统	222

7.3.1 立式逆流搅拌干法再生系统	223
7.3.2 “振动破碎球磨—加热干燥—气流冲击”干法再生系统	225
7.3.3 水平滚筒式逆流搅拌干法再生系统	225
7.3.4 振动式干法再生系统	226
7.3.5 离心冲击式干法再生系统	227
7.4 水玻璃旧砂的湿法再生技术及设备	228
7.4.1 国内常见的湿法再生系统	228
7.4.2 国外较完整的湿法再生系统	233
7.4.3 强擦洗湿法再生及污水处理系统	234
7.4.4 水玻璃旧砂湿法再生的污水处理技术	235
7.5 水玻璃旧砂的其他再生回用方法	239
7.5.1 “化学改性”水玻璃旧砂再生方案	239
7.5.2 水玻璃旧砂的“干法回用—湿法再生”方案	240
7.6 水玻璃旧砂的再生机理及影响因素	241
7.6.1 干法再生的机理及其影响因素	241
7.6.2 湿法再生的机理及其影响因素	246
7.7 水玻璃再生砂的性能特征	250
7.7.1 吸湿性	250
7.7.2 可使用时间	251
7.7.3 再生砂的粘结强度	253
7.7.4 再生砂循环使用后的溃散性	254
7.8 水玻璃旧砂的再生效率与再生砂性能的综合评价	255
7.8.1 再生效率的评价指标	255
7.8.2 Na ₂ O 含量的测定方法及其影响因素	257
7.8.3 Na ₂ O 含量累积的理论计算	259
7.8.4 再生砂性能的指标及其综合评价	260
7.9 水玻璃再生砂的成本及经济效益计算	261
7.9.1 水玻璃再生砂的成本	261
7.9.2 新砂成本及运输费	262
7.9.3 经济效益计算举例	262
参考文献	265
第8章 水玻璃砂工艺技术研究的最新成果及发展方向	268
8.1 水玻璃砂工艺技术研究的最新成果	268
8.1.1 改性水玻璃研究与开发	268

8.1.2 水玻璃旧砂再生理论、新技术与装备的研究	269
8.1.3 其他水玻璃砂工艺及理论研究成果	272
8.2 水玻璃砂工艺技术研究及应用的发展方向	291
8.2.1 水玻璃砂工艺技术仍存在的问题	291
8.2.2 水玻璃砂工艺技术研究及应用的发展方向	293
8.3 21世纪基于水玻璃砂工艺的绿色清洁铸造生产技术展望	295
8.3.1 建立友好的水玻璃砂清洁铸造生产的环境	295
8.3.2 实现无污染的水玻璃旧砂完全再生回用	295
参考文献	296
第9章 水玻璃粘结剂及其型砂的性能测试方法	298
9.1 水玻璃粘结剂	298
9.1.1 密度	298
9.1.2 粘度	298
9.1.3 氯化钠含量	300
9.1.4 二氧化硅含量	300
9.1.5 模数	301
9.1.6 水不溶物	303
9.2 水玻璃砂	303
9.2.1 取样和试样制备	304
9.2.2 含水量	305
9.2.3 透气性	306
9.2.4 强度	308
9.2.5 可使用时间	310
9.2.6 表面稳定性	311
9.2.7 吸湿性	311
9.2.8 渗散性	312
9.3 水玻璃旧砂及其再生砂	313
9.3.1 水玻璃旧砂及再生砂中氯化钠含量的测定	313
9.3.2 水玻璃旧砂及再生砂中的可溶和不可溶部分的测定	315
9.3.3 灼烧减量	315
9.4 硬化剂性能测试	316
9.4.1 CO ₂ 硬化剂	316
9.4.2 有机酯硬化剂	318
参考文献	322

第1章 概述

水玻璃砂是铸造生产中应用最为广泛的三大型砂之一。它与另外两大型砂——粘土砂、树脂砂相比，具有明显的优势，也有其明显的缺点^[1]。

与粘土砂比较，水玻璃砂具有：型砂流动性好、易紧实、劳动强度低、操作简便、能耗低、劳动条件好，型（芯）尺寸精度高、铸件质量好、铸件缺陷少等优点。与树脂砂比较，水玻璃砂又具有：成本低、硬化速度快，生产现场无毒无味、劳动条件好等优势。

水玻璃砂的主要缺点是：旧砂溃散性差、落砂清理困难，旧砂再生回用性差、旧砂废弃容易造成环境污染，型（芯）砂的吸湿性较强、贮放稳定性较差等。

正是由于水玻璃砂的上述特点，几十年来，铸造工作者对水玻璃砂工艺既喜爱不已，又烦恼不断，使得它经历了几次大起大落的发展过程^[2]。在不断克服缺点的同时，水玻璃砂工艺也不断得到改进与提高，成为21世纪绿色铸造的希望^[3]。

根据硬化方式及所采用的硬化剂的不同，水玻璃砂的分类如图1-1所示。目前应用最多的水玻璃砂工艺是普通CO₂硬化水玻璃砂和液态有机酯自硬水玻璃砂。

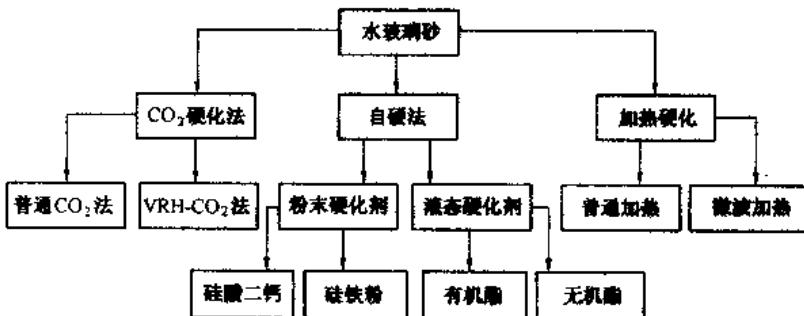


图1-1 水玻璃砂的分类

1.1 水玻璃砂工艺发展的经历

CO_2 硬化水玻璃砂工艺由捷克人 L.Petržela 于 1947 年研究成功，并于 1948 年获得英国专利^[4]。随后， CO_2 硬化水玻璃砂工艺得到了快速地推广应用，使得造型、制芯速度大大加快，铸件质量显著提高，由此推动了铸造生产进入采用化学粘结剂砂的新时期。

1952 年水玻璃砂工艺经前苏联、捷克专家介绍到我国，先是作为快干砂在铸钢件的生产中使用，1956 年前后吹 CO_2 气体硬化工艺也得到推广应用^[5]。直至今日，我国大多数的铸钢件和部分大型铸铁件仍然采用水玻璃砂工艺生产。

由于 CO_2 硬化水玻璃砂的混制、紧实、硬化、起模等工序均很简易，加上 CO_2 便宜、易得、安全、不需要净化排放，应用之初就受到了铸造工作者的广泛欢迎，推广应用的速度也很快，有些人甚至认为此法可以全面解决制芯、造型中的问题。但是不久，它的缺点就暴露出来，并开始了它几起几落的发展经历。

总体上看，水玻璃砂工艺经历了三个发展阶段： CO_2 吹气硬化水玻璃砂、粉末硬化剂自硬水玻璃砂和液态有机酯自硬水玻璃砂，有人将其称为三代水玻璃砂^[6]。

1.1.1 CO_2 吹气硬化水玻璃砂

CO_2 吹气硬化水玻璃砂（简称“ CO_2 水玻璃砂”）自上世纪 50 年代引入铸造工业以来一直是最广泛采用的工艺，此法既可用于大量生产和单件小批量生产的铸型制造，也适用于大、小泥芯的生产。普通 CO_2 水玻璃砂工艺，大都由纯净的人造（或天然）硅砂加入 6.0%~8.0% 的钠水玻璃配制而成。对于几十吨的大型铸件或质量要求高的铸钢件砂型（芯），全部面砂或局部采用镁砂、铬铁矿砂、橄榄石砂、锆砂等特种砂代替硅砂较为有利。为了使水玻璃砂具有一定的湿强度和可塑性，以便脱模后再吹 CO_2 硬化，可加入 1%~3% 的膨润土或 3%~6% 的普通粘土；为了改善水玻璃砂的溃散性或出砂性，可加入一定量（通常为 1%~5%）的溃散剂或溃散性物质（如木屑、石棉粉等）。

水玻璃砂可采用各类混砂机混制，如輥轮式混砂机、叶片式混砂机等。混好的砂通常放在有盖的容器内或覆盖有湿麻袋的场地待用，以免砂中的水分挥发和与空气中的 CO_2 接触而硬化。

水玻璃砂具有良好的流动性，造型、制芯时可采用手工紧实，也可采用振动紧实。通常是吹 CO_2 气体硬化后起模；再硬化一定时间后，组芯、合箱等再浇注。

CO_2 吹气硬化的方式也多种多样。有插管吹气法、盖罩吹气法等（工艺装置详见第3章）。要求 CO_2 能迅速均匀地进入型（芯）的各个部位，以最少的 CO_2 消耗达到均匀硬化型（芯）各部位之目的，避免出现不能硬化（或硬化不良）的死角。

普通 CO_2 水玻璃砂工艺的缺点是：水玻璃加入量较多（7.0%~9.0%），溃散性较差，旧砂再生困难；硬化过程不太稳定，会使铸型（芯）产生“过吹”现象，导致铸型（芯）强度的下降；对于大型铸件的型（芯）表而易粉化，而内部又难以硬透，使铸件形成夹砂、鼠尾、砂眼等缺陷；型（芯）砂的吸湿性较强，在湿度较大的天气下，贮放的稳定性较差。

普通 CO_2 水玻璃砂工艺中， CO_2 不能被充分吸收、消耗量大，同时常出现硬化不均匀的现象。真空 CO_2 吹气硬化水玻璃砂克服了普通 CO_2 吹气硬化水玻璃砂的某些缺点，它是 CO_2 吹气硬化水玻璃砂工艺的技术进步。

真空 CO_2 吹气硬化水玻璃砂工艺（Vacuum Replace Hardening），简称为VRH法，是1982年由日本人小林一典研究发明的^[7]。VRH法是把真空V法与 CO_2 水玻璃砂工艺结合起来形成的一种“物理-化学”硬化法。它是将造型紧实后的水玻璃砂型（芯），连同模板一起送入一真空箱内抽气，当达到一定的真空度后，向箱内通入 CO_2 气体，几分钟后铸型（芯）即可硬化达到一定的强度。铸型（芯）从真空箱内取出、进行起模，2~4h后即可浇注。

CO_2 吹气硬化之前对型（芯）抽真空，有两个优点：一是抽真空时，水玻璃中的水分蒸发，促使水玻璃脱水硬化；二是砂粒间隙中的空气几乎被抽净，当通入 CO_2 时，气体迅速进入间隙中与砂粒

表面的水玻璃均匀反应，进一步使之硬化。由于 VRH 法是一定真空度的条件下， CO_2 气体以极高的浓度与水玻璃接触，反应充分、迅速、均匀，用较少的水玻璃和 CO_2 气体即可达到足够的铸型（芯）强度。VRH 法的水玻璃加入量可降至 3% ~ 4%， CO_2 气体的消耗比普通 CO_2 水玻璃砂工艺减少 1/2 ~ 2/3。因此，VRH 法既是来源于普通 CO_2 水玻璃砂的工艺，又是优于普通 CO_2 水玻璃砂的工艺。

VRH 法的缺点是设备投资大，操作和维修要求严格，固定的真空室尺寸对于不同大小和不同形状型（芯）的适应能力差，因而制约了该工艺的广泛应用。

除 VRH 法外，用空气稀释的 CO_2 吹气硬化（用“约 10% CO_2 + 约 90% 空气”的混合气体吹气硬化），加热的 CO_2 吹气硬化（吹入铸型内前，将 CO_2 加热至 30 ~ 60 °C），脉冲 CO_2 吹气硬化（采用间隔脉冲方式吹入 CO_2 气体）等，这些都是 CO_2 水玻璃砂工艺的改进。有人将普通的和改进的 CO_2 水玻璃砂工艺统称为“第一代水玻璃砂工艺”^[6]。

CO_2 水玻璃砂工艺的应用经过了发明初期的快速增长后，由于其缺点逐步被认识，加之自硬树脂砂的发明及应用（上世纪 60 年代）和粘土砂技术的改进及发展，取代了部分水玻璃砂工艺。一些国家 CO_2 水玻璃砂工艺的应用迅速减少。但在我国， CO_2 水玻璃砂一直是生产铸钢件的主力型砂种类。

1.1.2 粉末硬化剂自硬水玻璃砂

以粉末状硬化剂为主体的自硬砂是 1964 前后开发出来的^[8,9]，主要是应对大型铸件的水玻璃砂生产及当时一些工厂的 CO_2 气体的供应困难。因为用 CO_2 水玻璃砂工艺生产大型铸件时，铸型（芯）的 CO_2 吹气时间既长又难于吹透，工艺性能不能满足要求，因而出现了以硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅铁粉、赤泥、铬矿渣、各种水泥及氟硅酸钠等粉状硬化剂为主体的水玻璃自硬砂。

粉末状硬化剂的共同特点是能够吸附水、颗粒小、表面积大，脱水后引起水玻璃粘度增加，从而产生粘结力。此外，粉末硬化剂的化学性能也会对粘结力的形成产生很大的影响。一些粉末硬化剂