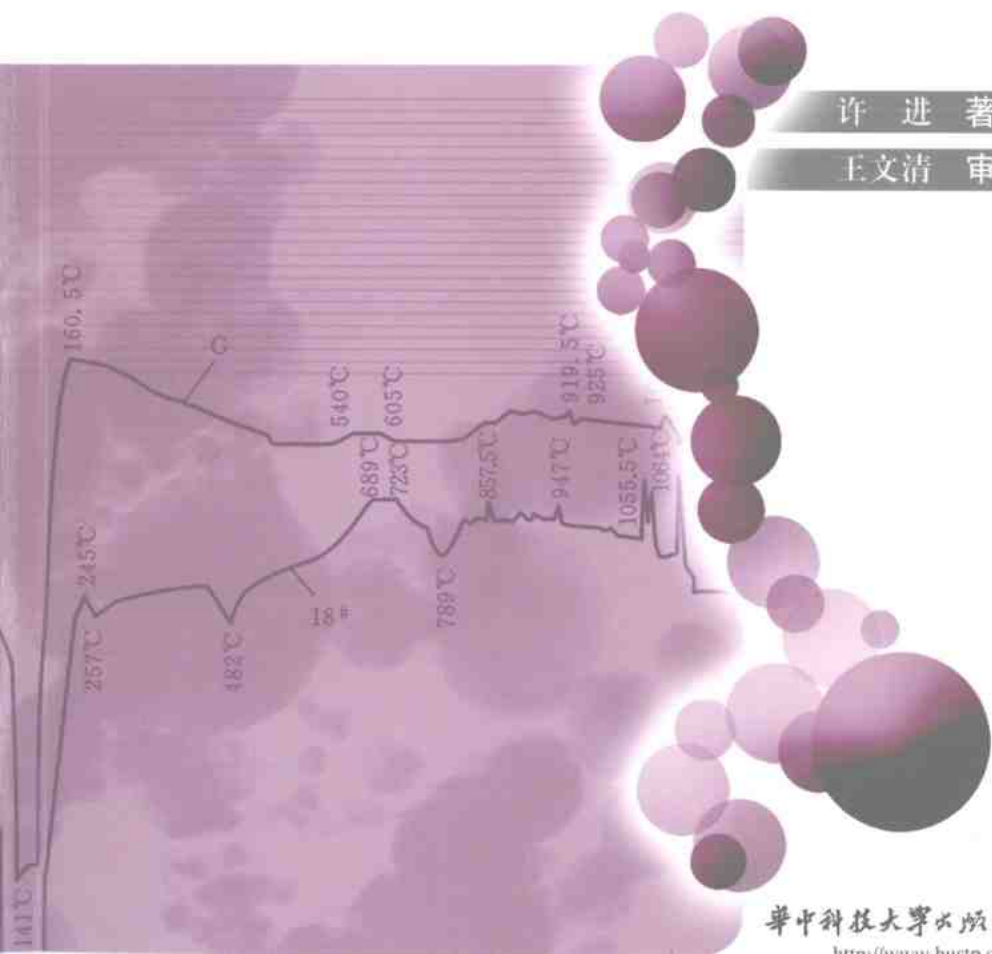


铸造用水玻璃 及其改性机制

*Waterglass and Its Modified
Mechanism for Foundry*

许进 著

王文清 审



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

铸造用水玻璃 及其改性机制

许 进 著

王文清 审



*Waterglass and Its Modified
Mechanism for Foundry*

华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

铸造用水玻璃及其改性机制/许 进 著. —武汉:华中科技大学出版社,2009 年 5 月

ISBN 978-7-5609-4811-9

I. 铸… II. 许… III. 水玻璃砂-改性-研究 IV. TG221

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 113860 号

铸造用水玻璃及其改性机制

许 进 著

责任编辑:徐正达

封面设计:潘 群

责任校对:刘 竣

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉佳年华科技有限公司

印 刷:湖北新华印务有限公司

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:7.25 插页:1 字数:160 000

版次:2009 年 5 月第 1 版 印次:2009 年 5 月第 1 次印刷 定价:18.00 元

ISBN 978-7-5609-4811-9/TG·90

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本书在分析铸造用粘结剂现状及发展趋向的基础上,围绕无机化学粘结剂水玻璃开展了深度研究。通过系列实验和理论研究,阐明了水玻璃吹 CO_2 气体硬化后凝胶胶粒粗大是导致它强度较低的关键原因;介绍了从组分的科学设计入手,对普通水玻璃进行全新改性的途径和措施,以及所研制的改性水玻璃优良的工艺性能、工作性能,并结合研究的进程对各阶段的成果进行了理论分析;介绍了将研究成果和研制的改性水玻璃用于生产实际的情况;最后通过系列微观分析,对水玻璃的改性机制的科学性、可靠性进行了验证、分析。

本书内容丰富,理论新颖,密切结合铸造生产实际,对推动水玻璃粘结剂的研究和应用具有指导意义,可供从事水玻璃及水玻璃砂研究和应用及相关领域的铸造工作者使用,也可作为高等学校和中等学校相关专业师生的参考用书。

序

许进博士长期从事铸造材料研究,对水玻璃粘结剂及其型(芯)砂材料,尤其是对水玻璃的改性及 CO_2 硬化水玻璃砂、应用工艺进行了系统研究,在理论和实践方面均取得了较好的成果。

铸造业是装备制造业的基础产业,是国家建设不可或缺的行业,但长期以来,铸造生产效率较低,产品质量不高,而且污染环境。从当前广泛采用的砂型铸造来说,不论是粘土砂还是化学粘结剂砂,均存在对人体、对环境有害的物质。其中,水玻璃砂在生态环境、安全卫生等方面具有优势,也深受铸造工人的欢迎;但其存在的问题也很突出,尤其是其粘结效率不能得到应有发挥,强度低,加入量高,从而导致型(芯)砂溃散性差,旧砂再生回用困难等。这种状态一直困扰着铸造业,以致在我国,甚至在某些工业发达国家,水玻璃砂一度大量被树脂砂取代。我国有些地区采用的铸造工艺单纯追求经济发展,而忽视对环境的保护,已尝到了苦果。

我国是世界铸件生产大国,但还不是铸造强国。铸造业的发展,从一个侧面反映了我国经济的发展。然而,要推动和加快我国向铸造强国转变,必须采取发展经济和保护环境同步的方针,从主要用行政手段,转变为以法律、经济、技术为主,以必要行政手段为辅的办法来保护环境,走可持续发展的道路,为子孙后代造福,决不能走发达国家“先污染、后治理”的老路,因为那会后患无穷。

作为铸造科技工作者、工程技术人员来说,重要的一步是加快技术创新,淘汰或限制虽然可用,但对人体、对环境危害大的生产技术。如何对水玻璃砂粘结剂及其型(芯)砂进行深入开发和技术创新,使它既有利于获取高质量的铸件,又能符合要求越来越高的



环境保护、清洁生产的要求,难度确实不小。许进博士能迎难而上,在全面分析、评价不同砂型铸造工艺优缺点及发展前途的基础上,对水玻璃砂,尤其 CO_2 硬化水玻璃砂存在的问题进行了全面剖析,对其强度低、粘结效率得不到应有发挥的关键原因及改性途径进行了深刻的分析,从粘结剂的科学配方、可采用的改性剂、合成工艺等方面进行了深入的探索,通过优选得到有很好使用性能的改性水玻璃,为水玻璃改性开辟了一条具有广阔应用前景的道路。

该书理论联系实际,其研发思路、研究步骤、实验研究方法均发人深省,对从事水玻璃砂研究和应用的广大铸造工作者有很好的参考价值。

作者为中青年科技工作者,在进行研究、开发和实际应用同时,能够将自己的研究成果与同行分享,确实值得肯定和赞许,我认为,这也是对铸造事业的一种贡献。

华中科技大学教授、博士生导师:

2009年1月6日于武汉

前 言

铸造业是装备制造业的基础产业,对中国这样的工业大国来说,必须振兴装备制造业,必须加快装备制造业的发展步伐。在这方面,加快铸造业健康发展的步伐是十分重要的。我国是世界上铸件生产量最多的国家之一,是名副其实的铸件生产大国,2005年和2006年铸件产量分别达到2 442万t和2 809万t,分别是当年全球主要铸件总产量的28.5%和31%;而且,我国铸造从业人员、铸造企业的数量也是世界上最多的。但是,我国要想成为铸造强国,还有相当长的路要走。笔者是一名中青年铸造科技工作者,肩负着时代的重任,决心在这方面起一颗“螺丝钉”的作用。

砂型铸造虽仍是绝大多数铸造企业广泛采用的生产工艺,但它还存在着不少的问题,当前亟待开发出更适用、更符合时代要求的工艺。水玻璃^①砂既可自硬,也可吹CO₂气体硬化,深受铸造企业和工人的欢迎。但它存在强度偏低,加入量^②偏高,溃散性差,旧砂再生回用困难等问题,一度有被树脂砂取代的趋势。如何提高水玻璃的粘结强度,解决其存在的系列问题,使其扬长避短,需要人们对其进行创新性开发研究。只有符合可持续发展规律的铸造材料和工艺,才有生命力。

笔者在分析我国铸造业面临新的机遇和严峻挑战的基础上,

① 水玻璃有钠水玻璃、钾水玻璃、锂水玻璃和季胺盐水玻璃。在本书中除特别指明外,水玻璃一般指钠水玻璃。

② 若未特别说明,本书中的加入量、含量等均指质量分数;有关成分的量 and 比例等,也均针对质量而言。



对当前广泛采用的砂型铸造工艺的优缺点及发展方向进行了评价,剖析了水玻璃粘结剂强度低的某些观点,利用透射电镜、电子探针、X射线和扫描电镜等检测手段,对硬化后的水玻璃凝胶胶粒的大小、结构、成分等进行了分析,探明了 CO_2 硬化水玻璃砂的强度远低于有机酯硬化和加热硬化的主要原因,是其凝胶胶粒粗大;据此,探讨了不同硬化方法所得凝胶胶粒大小明显不同的原因,并相应提出充分发挥水玻璃粘结效率的改性途径——采用能抑制胶粒长大的化合物对水玻璃改性。在此基础上,将分子结构设计的新概念引入水玻璃的改性实践中,并以水溶性有机聚合物作为水玻璃改性剂,以细化凝胶胶粒,提高粘结强度;为增加硬化反应活性,改善溃散性,选择了既有利于交联固化,又能在高温时与 Na_2O 形成较高熔点及冷却时收缩率大的化合物作改性用复合助剂;为改善储存稳定性和更有利于抑制胶粒长大,还选择了增加稳定性的助剂。在合成中对物料的物态、改性剂的种类和加入量、加料顺序、合成时间、助剂等进行了系统试验,用正交试验法优选了改性水玻璃合成的主要工艺参数。

笔者对所合成的改性水玻璃的性能分别进行了一系列的测试和研究。实验结果表明:与普通水玻璃砂相比,改性水玻璃砂,尤其是用改性水玻璃 18# 配制的型(芯)砂的即时强度、终强度、烘干强度、热强度和高温强度均较高,残留强度较低,表安性、抗吸湿性等均较优;使用改性水玻璃既可减少粘结剂加入量,节省 CO_2 气体,提高生产率,又可大大改善型(芯)砂的溃散性,减轻工人劳动强度。笔者还利用计算机模拟了改性水玻璃砂型(芯)的温度场,从消除 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残留强度峰值出发,使得改性水玻璃在应用于不同材质和尺寸的铸件时,在较大的范围内有良好的溃散性。

为查明改性水玻璃砂对不同硬化方法的适应性,扩大改性水玻璃的应用范围,笔者设计、安装了有关实验装置,分别对 VRH 法、 CO_2 -酯法、 CO_2 -热空气法和 CO_2 -烘干法进行了研究,获取了



有关工艺参数。研究结果表明:使用上述工艺方法时,改性水玻璃的强度均不同程度地提高了,型(芯)砂中水玻璃的加入量降低了。

为考核改性水玻璃实际应用于生产的情况,进行了部分生产应用试验,结果生产出的铁、钢、铝铸件表面光洁、轮廓清晰,易清砂,未发现任何铸造缺陷。

笔者为验证自己细化水玻璃凝胶胶粒的改性机制的正确性,弄清改性水玻璃砂出砂性好的原因,使用透射电镜、 ^{13}C NMR 谱、红外光谱、X 射线、差热分析和扫描电镜对改性水玻璃进行了检测和研究,得到如下结论。

1. 改性水玻璃吹 CO_2 气体硬化后的凝胶胶粒远比普通水玻璃的凝胶胶粒细小。

2. 用 ^{13}C NMR 谱证实了改性树脂中的羰基和水玻璃中的硅羟基之间形成了氢键,表明改性树脂和助剂在水玻璃凝胶胶粒表面形成了高分子保护层,抑制凝胶胶粒长大。

3. 红外光谱分析的结果证实,改性树脂的极性基团存在于改性水玻璃的分子结构中,改性水玻璃的硬化机理同普通水玻璃的相似,既有化学硬化作用,又有物理硬化作用。

4. 进行 X 射线、差热分析和扫描电镜断口观察时发现,普通水玻璃和改性水玻璃的 X 射线图谱,差热分析曲线的吸、放热峰和扫描断口均明显不同,特别是 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下改性水玻璃膜中仍存在大量的裂纹和孔洞,因而明显改善了溃散性。这些说明:笔者对水玻璃进行的改性是成功的,所提出的改性方法及细化水玻璃凝胶胶粒的改性机制是正确的,这不仅为建立新颖改性理论及新型改性方法奠定了基础,而且为扩大水玻璃的应用领域起到了推动作用。

王文清教授在百忙之中亲自担任本书的主审并欣然作序,笔者特别感谢王文清教授的指导和帮助。李远才教授、刘向东教授审阅了本书并提出许多有益的建议,笔者还得到了华中科技大学、



内蒙古科技大学材料学院同行的大力支持。另外,在编写本书过程中,黄丛义、余杨奎、刘树伟等同志参与了资料整理及编排等工作。在此一并表示衷心感谢。

由于笔者水平有限,加之时间仓促,书中难免有偏颇或错漏之处,恳请广大读者不吝指正。

许 进

2009年1月

目 录

1 概述	(1)
1.1 我国铸造业面临新机遇和新挑战	(1)
1.1.1 我国铸造业的前景喜人	(1)
1.1.2 我国铸造业面临新的挑战	(4)
1.2 化学粘结剂砂在我国铸造生产中的地位	(10)
1.2.1 湿型砂在我国铸件生产中占半壁江山	(10)
1.2.2 化学粘结剂砂	(14)
1.3 冷芯盒法	(18)
1.3.1 硬化气体或气雾的性能	(18)
1.3.2 硬化气体或气雾在砂芯(型)硬化中的作用	(23)
1.3.3 冷芯盒法的发展方向	(30)
1.4 自硬法	(32)
1.4.1 自硬法硬化剂的性能及作用	(32)
1.4.2 自硬法的发展方向	(37)
2 水玻璃- CO_2 砂强度低的关键原因及改性途径	(39)
2.1 水玻璃砂存在的主要问题	(39)
2.1.1 溃散性差	(39)
2.1.2 旧砂再生、回用困难	(40)
2.1.3 砂型(芯)表面粉化	(42)
2.1.4 抗吸湿性差	(42)
2.1.5 粘砂	(43)
2.1.6 粘结强度偏低,水玻璃加入量大	(44)
2.2 水玻璃- CO_2 砂强度低的关键原因及解决措施	(44)
2.2.1 直接吹 CO_2 导致硬化反应不均匀	(45)
2.2.2 水玻璃存放过程中出现老化现象	(52)



2.2.3	不同硬化方法的水玻璃砂强度差异明显的关键原因	(57)
2.2.4	结论	(65)
2.3	水玻璃的胶凝	(66)
2.3.1	水玻璃的基本成分和聚合方式	(66)
2.3.2	不同硬化方法水玻璃胶粒差异明显的原因	(69)
3	水玻璃改性剂的选择及改性水玻璃的合成	(71)
3.1	细化凝胶胶粒改性剂的选择	(71)
3.1.1	铸造用粘结剂的特点	(71)
3.1.2	改性水玻璃分子结构设计的主要要求	(73)
3.1.3	水玻璃改性剂的选择	(75)
3.1.4	改性水玻璃分子主体结构的设计和目標	(80)
3.2	改性水玻璃的合成	(82)
3.2.1	合成装置、工艺及试样制备	(82)
3.2.2	合成用原材料及其加入量的选定	(84)
3.2.3	1 [#] 树脂改性水玻璃合成工艺的优化	(90)
3.2.4	2 [#] 、3 [#] 树脂改性水玻璃的合成	(98)
3.2.5	选用固体硅酸钠的必要性	(100)
4	改性水玻璃及改性水玻璃砂适用性的研究	(102)
4.1	改性水玻璃砂的主要工艺性能	(102)
4.1.1	即时强度和终强度	(102)
4.1.2	表安性	(115)
4.1.3	抗吸湿性和存放性	(117)
4.1.4	可使用时间和流动性	(121)
4.2	改性水玻璃砂的主要工作性能	(124)
4.2.1	热强度和高温强度	(124)
4.2.2	溃散性	(129)
4.2.3	水玻璃砂型温度场的计算机模拟	(140)
4.2.4	发气性	(151)
5	改性水玻璃用于其他硬化工艺的可行性及生产应用	(154)
5.1	改性水玻璃用于其他硬化工艺的探求	(154)



5.1.1 真空置换硬化法	(154)
5.1.2 CO_2 -酯法	(161)
5.1.3 热空气法和热空气- CO_2 法	(166)
5.1.4 CO_2 -烘干法	(172)
5.2 改性水玻璃在铸造生产中的应用	(173)
6 改性水玻璃改性机制的验证	(176)
6.1 用透射电镜观察水玻璃硬化后的凝胶胶粒	(176)
6.1.1 实验方法	(177)
6.1.2 实验结果与分析	(177)
6.2 用核磁共振谱检验改性水玻璃聚硅酸表面硅羟基是否 有氢键形成	(182)
6.2.1 自旋晶格弛豫时间	(183)
6.2.2 $1^\#$ 、 $3^\#$ 树脂及其相应的改性水玻璃 $18^\#$ 、 A_1 的 ^{13}C NMR 谱	(185)
6.2.3 核磁共振谱检测结果的结论	(187)
6.3 用红外光谱查明水玻璃硬化前后分子结构的差异	(187)
6.3.1 水玻璃硬化前的红外光谱分析	(187)
6.3.2 水玻璃硬化后的红外光谱分析	(192)
6.3.3 红外光谱分析结论	(194)
6.4 用 X 射线分析查明硬化及焙烧后的不同水玻璃物相	(194)
6.4.1 实验设备及材料	(195)
6.4.2 实验结果及分析	(195)
6.4.3 X 射线分析结论	(200)
6.5 用差热分析查明水玻璃在加热过程中的物相变化 及其差异	(201)
6.5.1 实验仪器及实验材料	(201)
6.5.2 实验结果及分析	(201)
6.5.3 差热分析的结论	(203)
参考文献	(204)

1 概 述

1.1 我国铸造业面临新机遇和新挑战

1.1.1 我国铸造业的前景喜人

铸造业是装备制造业的基础产业,是国家建设不可或缺的行业。制造业,特别是装备制造业,对于我国现代化建设具有不可替代的重要地位和作用。振兴装备制造业是党中央、国务院提出的一项战略任务,2006年2月,国务院还专门为此出台了若干指导性意见的文件。近年来,我国装备制造业,尤其是汽车、冶金设备、发电设备、农业机械、煤炭机械、机床、化工设备、航空航天设备制造业等的快速发展,带来了铸件件的旺盛需求,由此直接推动着铸件产量的高速增长,也促进了我国铸造业在专业化生产、产品质量、技术水平、组织管理上的进步。目前,在我国铸件市场的强大吸引下,国际知名的铸造设备、材料企业及铸件生产厂家几乎都已在我国立足。我国的铸件总产量在1994年为1 160万t,比美国约少100万t;但从2000年起,我国在铸件产量方面就一直居世界铸件生产大国的首位。据美国杂志《Modern Casting》2006年和2007年12期公布的第40、41届全球铸件产量年度(2005年和2006年)统计报告(该统计报告源自36个国家和地区所提供的数据,从1989年起该刊就载有我国铸造协会向该杂志提供的铸件产量),全球铸件产量在2005年和2006年持续增长,铸件产量分别达8 574万t和9 136万t,增长率分别为7.5%(与2004年比)和



7.2%(与2005年比)。在最新的统计数据中,2005年和2006年铸件产量排在前10位的国家中,2005年有9个、2006年有8个国家的铸件产量分别比2004年和2005年有所增加。这些国家是:

(1) 中国。中国铸件产量在2005年和2006年继续增长,分别达2 442万t和2 809万t,增长率分别达到8.9%(与2004年相比)和15%(与2005年相比)。

(2) 美国。美国铸件产量从2002年起连续三年保持增长,2005年达到1 289万t,比2004年增长了4.7%;但2006年仅1 245万t,比2005年减少了3.4%。

(3) 俄罗斯。俄罗斯在2005年铸件产量达762万t,比2000年增长23%,排在全球第三名。2006年俄罗斯没有提供铸件产量数据,因此,在2006年世界铸件产量排行前10位的国家中没有俄罗斯。

(4) 日本。尽管2005年日本铸件产量增长了4.2%,达到665万t,日本在全球的排行中下滑了一位;而2006年,日本的铸件产量有了飞速提高,接近793万t,增长率为19.2%。

(5) 印度。在前10位的国家中,印度铸件产量的增速是最大的,2005年达到611万t,增幅超过32%;2006年接近718万t,增长率为17.5%。

(6) 德国。德国2005年铸件产量适度增长,达510万t,增长率为2.5%;2006年铸件产量为548万t,增长率为7.5%。而且在排名前10位的国家中,德国保持着最高的生产率,平均每个铸造厂铸件产量2005年是8 108 t,2006年达8 854 t。

(7) 巴西。在2004年取得高于25%的跳跃性增长后,巴西铸件产量在2005年只增长了4.9%,产量为297万t;2006年增长率为4%,产量为309万t。

(8) 意大利。意大利2005年的铸件产量增长了4.1%,产量为254万t;2006年增长了3.9%,产量为264万t。



(9) 法国。法国铸件产量在 2005 年出现了减产(减少了 16 家铸造厂,平均每个工厂减产 100 t),铸件产量为 234 万 t,下降了 5%;2006 年为 238 万 t,增长了 1.7%。

(10) 韩国。2005 年韩国铸件产量有 2.3% 的小幅上涨(由于占主导地位的灰铸铁件和球墨铸铁件产量的增长),铸件产量为 190 万 t;2006 年增长了 3.7%,产量为 197 万 t。

(11) 墨西哥。墨西哥铸件产量连续两年下降,2006 的产量为 168 万 t,降幅为 6.3%。

上述排在 2005 年和 2006 年全球铸件产量前 10 位的国家(2006 年缺俄罗斯,2005 年缺墨西哥)生产的铸件分别为 7 254 万 t 和 7 289 万 t,分别占全球总产量的 84.63% 和 79.8%,这个数字比 2004 年和 2005 年分别增长了 6.63 个百分点和 4.8 个百分点。而我国在 2005 年和 2006 年的铸件产量,则分别约占全球总产量的 28.5% 和 30.7% (2004 年为 28.1%),约两倍于位居第二的美国。这一方面说明,作为世界最大铸件生产国的中国以及同属发展中国家的印度,铸件产量都在明显上扬,而且增长速率较快。同时也可看出,发达国家,除个别国家(2005 年的法国、2006 年的美国)外,其本身的铸件产量也都是在增长的;尤其是日本,在 2006 年的增长率达 19.2%。这说明铸造业,尤其是我国的铸造业,不论从近期还是从长远观点看,仍然是一个充满活力的、有很大发展空间产业。国家发改委工业司曾预计 2008 年中国铸件的产量将增加到 2 660 万 t,实际上 2006 年就达到了 2 809 万 t 了,2008 年将达全球产量的 1/3。

铸造业的快速发展,对促进国民经济的增长和支持各行业的发展起到重要的、积极的作用。不过,在当前激烈的市场竞争中,我国铸件产量想要有很大的提高,尤其是想要争取到国外技术含量高的大订单,还会面临严峻的挑战。这是因为我国当前绝大多



数铸造企业还存在很多致命的弱点,大都缺乏国际竞争的基本条件和能力。可以说,我国铸件产量的高速增长是不值得称道的,因为在很大程度上是以增加能源消耗、资源消耗及环境污染为代价换来的,是无序竞争的结果。我国铸造业要想有更大、更好发展,只有加强忧患意识,深刻认识自身的弱点和不足,加快技术改造和设备更新,加速创新型铸造技术人员和新型技工的培养,增强自主创新能力,减少对环境的污染,推行清洁生产等,不仅要确保所生产的铸件质量、产量、品种、价格、服务等能满足国内外的高标准要求,而且要节约资源,创造和谐的生产环境。这样,我国铸造业就一定能赢得不仅是国内的,而且更多的是国外的生产份额,再上一个新台阶,实现可持续发展。

1.1.2 我国铸造业面临新的挑战

当前,我国在铸件产量上虽然居世界铸件生产大国榜首,铸造从业人员、铸造企业的数量也是最多的,但我国铸造业大而不强,面临着严峻的挑战。这种挑战主要来自两个方面,一是铸件质量、品种难以满足国际市场上提出的越来越高的要求,一些高附加值的铸件还依赖进口;二是在环境保护和清洁生产方面难以满足国内外越来越高的要求。在生产设施、企业规模、生产效率、工艺技术水平、生产管理水平、产品质量、产品技术含量、设备利用率、经济指标、资源消耗、能源消耗、环境保护等方面,我国与工业发达国家均存在明显差距。我国铸造业的弱点主要表现在以下几个方面。

1. 企业小而散,生产效率低

我国铸造企业的现状是厂点分散(约 24 000 家,主要分布在东部,西部较少),平均规模、批量偏小,集中度低,劳动生产效率低,效益低;从业人员多达 120 多万。从产业结构看,既有从属于