

复合改性剂对 CO₂ 硬化水玻璃砂性能的影响

张明¹, 程楠², 赵冲¹, 孙玉福¹, 杜学山¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450000; 2. 河南金耐源新材料科技有限公司, 河南郑州 450000)

摘要: 用无机物粉末 (Al₂O₃、ZrO₂和Si₃N₄) 和有机酯 (十六烷酸甲酯、硬脂酸甲酯和邻苯二甲酸二辛酯) 对水玻璃进行改性, 测定改性后CO₂水玻璃砂试样的即时强度、24 h强度和残留强度, 通过XRD和SEM分析了改性剂对水玻璃砂性能的影响机理。结果表明, 无机物改性剂的最佳加入量为1.5%, 有机物改性剂的优化配比为十六烷酸甲酯6%、硬脂酸甲酯2%、邻苯二甲酸二辛酯4%。无机物粉末和有机酯的加入都在一定程度上提高了水玻璃砂的常温强度并改善了其溃散性。

关键词: 水玻璃砂; 无机物; 有机酯; 改性; 常温强度; 溃散性

我国铸造生产的主要方式为砂型铸造, 砂型铸造中废旧砂的再生回用、铸造尾气的少量无害化排放都对铸造粘结剂提出了更高的要求。水玻璃粘结剂具有不燃烧、耐高温、资源丰富、成本低廉、不析出有毒气体等诸多优点, 备受铸造工作者的重视和青睐^[1-2]。但是, 水玻璃存在溃散性差、易老化、易吸水等问题, 使其应用受到了限制^[3]。通过水玻璃改性, 可以达到提高铸件表面质量、改善水玻璃砂溃散性等目的^[4]。

水玻璃的改性主要有两个方面的工作: 一是在水玻璃砂中加入溃散剂, 改善水玻璃砂的溃散性^[4-6]; 二是对水玻璃进行改性, 提高其粘结强度, 从而减少水玻璃的加入量^[7-8]。本文以无机物粉末和有机酯作为改性剂, 研究了其对水玻璃砂抗压强度和溃散性的影响, 探讨了其作用机理。

1 试验内容

试验用水玻璃均为2.3模数, 波美度为50; 选用型号450#, 粒度分布200~550 μm的陶瓷砂 (主要成分为Al₂O₃和SiO₂) 制样; 所用的改性剂分为特制无机物粉末改性剂 (成分配比为Al₂O₃:ZrO₂:Si₃N₄=1.5:1:0.67) 和有机物改性剂 (成分有十六烷酸甲酯、硬脂酸甲酯和邻苯二甲酸二辛酯)。

实验流程为: 按照表1进行试验, 优选出最佳的无机物改性剂加入量 (水玻璃加入量占砂重的6%); 在加入无机物改性剂的基础上, 在水玻璃中加入有机酯改性剂, 并减少水玻璃加入量 (此时占砂重的3%), 按照表2进行试验, 对试验数据进行分析, 得到有机酯改性剂的最优配方。

改性水玻璃制备方法: 为了防止水玻璃老化对试验结果的影响, 每次试验前对水玻璃超声处理60 min。称取一定量超声后的水玻璃放入三口烧瓶中, 将有机物按照试验配比加入水玻璃中, 将盛有有机物与水玻璃混合物的烧瓶置于40 ℃恒温水浴装置中, 在三口烧瓶上增加冷凝回流装置以保证水玻璃浓度不变, 电磁搅拌60 min后移去水浴, 继续冷凝回流并搅拌至室温即得有机物改性水玻璃。

型砂用实验室小型混砂机混制, 混碾工艺步骤为: 陶瓷砂+无机改性剂 (搅拌1 min)+水玻璃 (搅拌1 min) 出砂制样 (吹CO₂硬化) 测试强度。

作者简介:

张明 (1993-), 男, 硕士研究生, 从事水玻璃改性研究。电话: 15238060480, E-mail: 463645350@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2019) 02-0176-05

基金项目:

河南省科技攻关计划项目 (172102210009)。

收稿日期:

2018-08-07 收到初稿,

2018-11-02 收到修订稿。

硬化方式均为吹CO₂硬化，其工艺参数为流量30 L/min，压力0.15 MPa，吹气时间20 s。制备尺寸为Φ50 mm × 50 mm的标准圆柱形水玻璃砂试样，利用型砂强度仪测试即时强度、24 h强度和800 °C残留强度。

2 结果分析及讨论

2.1 无机改性剂对水玻璃砂性能的影响

无机改性剂添加量对水玻璃砂强度的影响曲线，如图1所示。在保证足够的即时强度和24 h强度的前提下，应该尽量使水玻璃砂的残留强度降低以改善其溃散性，无机改性剂的最佳添加量应为1.5%（占砂重），此时水玻璃砂即时强度为1.26 MPa，24 h强度为2.64 MPa，残留强度为6.67 MPa。相比于未加改性剂的水玻璃砂即时强度提升174%，24 h强度提升38%，残留强度降低42%。

24 h强度和800 °C残留强度试样的XRD分析，如图2所示。主要的特征峰为Al₂O₃、ZrO₂、Si₃N₄和SiO₂。ZrO₂、Si₃N₄和Al₂O₃为加入的无机物改性剂的成分，SiO₂和Al₂O₃为陶瓷砂的主要成分。24 h强度试样和残留强度试样各成分的峰位基本保持一致，没有发生明显变化，说明加入的无机改性剂在加热升温至800 °C的过程中没有发生化学反应。

24 h强度和800 °C残留强度试样表面砂粒和粘结桥的SEM形貌，如图3所示。硅酸钠粘结剂和无机物改性剂附着于陶瓷砂表面，砂粒间形成粘结桥，提高了粘结效果，有助于提高水玻璃砂的24 h强度，但由于改性剂粉末间的团聚现象，会使粘结桥连接不够紧密，产生部分裂纹，如图3a所示。在水玻璃与CO₂反应硬化过程中，粉末改性剂的存在也会造成砂粒表面粘结剂局部龟裂现象的产生^[9-11]。但是，加入的无机物改性剂能够增大砂粒与水玻璃的接触面

积，在一定程度上提高水玻璃砂24 h强度。

在高温下水玻璃粘结剂熔融，砂粒间紧密连接，在粘结桥上沿改性剂粉末出现了裂纹，如图3b所示。这是由于在800 °C加热后，熔融的硅酸钠在随炉冷却的过程中再次冷却结晶，在结晶收缩过程中，由于加入的无机物改性剂线膨胀系数低，在粘结桥内部产生内应力，导致粘结桥上裂纹的形成，可以有效降低残留强度。但是由于水玻璃加入量过多，以及部分砂粒间

表1 无机改性剂加入量优化试验
Table 1 Optimization test for addition amount of inorganic modifier

试验编号	无机改性剂加入量/%
1	1.0
2	1.5
3	2.0
4	2.5

表2 有机酯改善水玻璃砂性能正交试验表
Table 2 Orthogonal test of performance of organic esters to improve the properties of sodium silicate sand

试验号	无机改性剂加入量/%		
	A (水平)	B (水平)	C (水平)
1	1 (2%)	1 (2%)	1 (2%)
2	1	2 (4%)	2 (4%)
3	1	3 (6%)	3 (6%)
4	2 (4%)	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3 (6%)	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

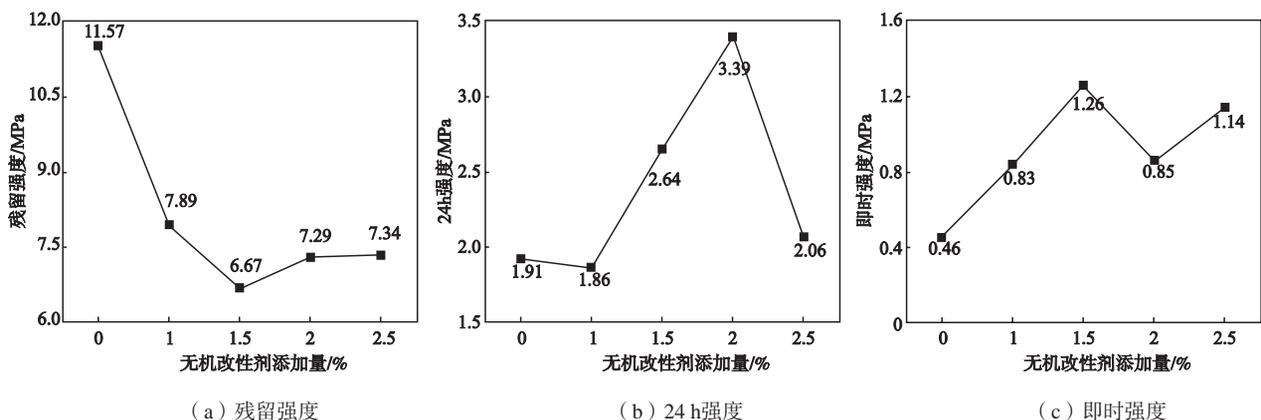


图1 无机改性剂添加量对水玻璃砂强度的影响

Fig. 1 Effect of addition amount of inorganic modifier on strength of sodium silicate sand

改性剂分布不均匀,导致粘结剂受热冷却后形成完整的致密的粘结桥,这是残留强度仍较高的主要原因。

2.2 有机酯对水玻璃砂性能的影响

表3为试样正交试验的强度数据,表4为水玻璃砂试样800℃残留强度的平衡分析。试样的即时强度和24 h强度都满足中小铸件强度要求,故不做讨论。

由表4极差分析可知:十六烷酸甲酯(A)、硬脂酸甲酯(B)、邻苯二甲酸二辛酯(C)三种有机酯对水玻璃砂试样800℃残留强度影响的大小顺序为A>B>C,有机酯各成分的优化方案为A3B1C2,各成分添加量为:十六烷酸甲酯(A)6%、硬脂酸甲酯(B)2%、邻苯二甲酸二辛酯(C)4%。

对该优化方案进行试验,试样的即时强度为0.65 MPa、24 h强度为2.77 MPa、800℃残留强度为2.83 MPa,相比于图1中未加改性剂的水玻璃砂,即时强度提高了41%,24 h强度提高了45%,残留强度降低了76%。即时强度能满足生产实际中脱模的需求,24 h强度满足生产中大型铸件对于砂型(芯)的强度要求,且减少了水玻璃的加入量,残留强度大幅降低,显著改善了水玻璃砂的溃散性。

24 h强度和800℃残留强度试样砂粒和粘结桥SEM形貌,如图4所示。在添加无机物改性剂的基础上,添加有机酯对水玻璃砂改性以后,相比于图3a,粘结剂同砂粒之间的粘结更加紧密,砂粒表面和砂粒间粘结桥形貌比较粗糙,如图4a所示。说明添加的无机物改性剂和有机酯在经过吹CO₂气体硬化以后,各成分弥散分布于粘结剂中,因此使水玻璃的粘结效果更加充分,同时提高了水玻璃砂的24 h强度,但是,粘结桥中存在少量空隙,粘结桥不够完整,一定程度上限制了水玻璃砂的24 h强度。经过电阻炉800℃加热后,弥散分布于粘结桥中的有机酯充分挥发,相比于图3b,水玻璃砂试样砂粒间粘结桥中布满了气孔和疏松,如图4b所示,导致水玻璃砂的残留强度降低。

对图4b中砂粒间粘结桥进行形貌观察和EDS分析,如图5所示。在砂粒间粘结桥上有弥散分布的硬质点,在硬质点周围存在大量细微裂纹。对A点进行能谱分析,结果如图5b所示。可以看出该硬质点所含主要元素为O、Al、Si,可以判断其为加入的Al₂O₃改性剂,ZrO₂和Si₃N₄含量低没有显示出来。由于无机物改性剂的线膨胀系数小,粘结桥在冷却凝固过程中受到改性剂的割裂作用,在粘结桥上生成了大量的细微裂纹,减弱了粘结剂的粘结作用,降低了残留强度^[9-11]。

综上所述,由于无机物和有机酯改性剂的共同作用,很好的改善了CO₂水玻璃砂的溃散性,降低了水玻璃砂的残留强度,能够较好的满足实际生产的需要。

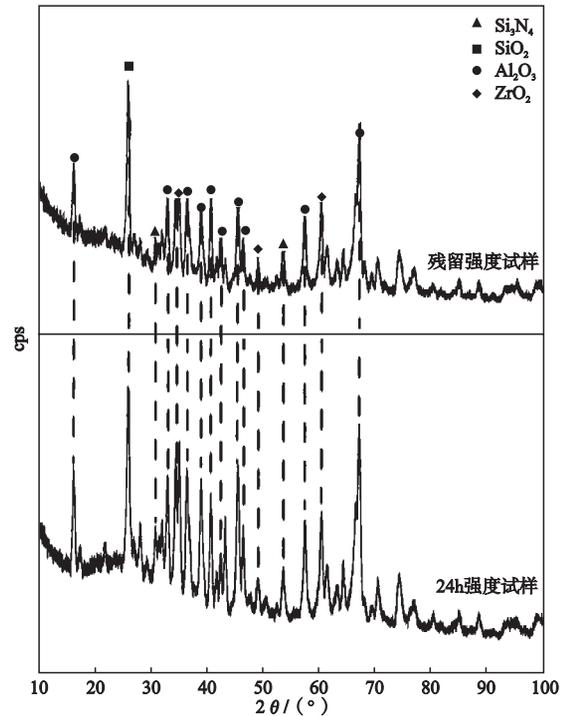
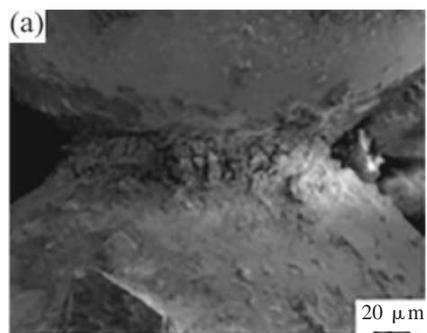
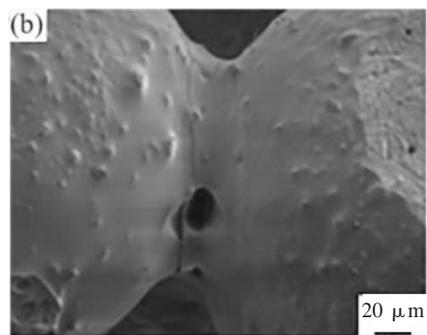


图2 水玻璃砂试样的XRD分析

Fig. 2 XRD analysis of sodium silicate sand sample



(a) 24 h强度



(b) 800℃残留强度

图3 水玻璃砂砂粒表面和粘结桥形貌

Fig. 3 Surface of sodium silicate sand particles and morphology of the bonded bridge

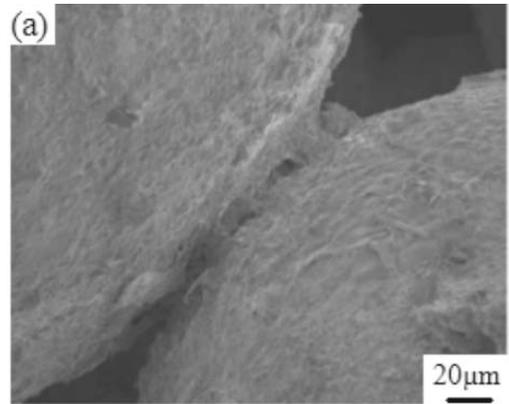
表3 正交试验强度数据

Table 3 strength data obtained via orthogonal test

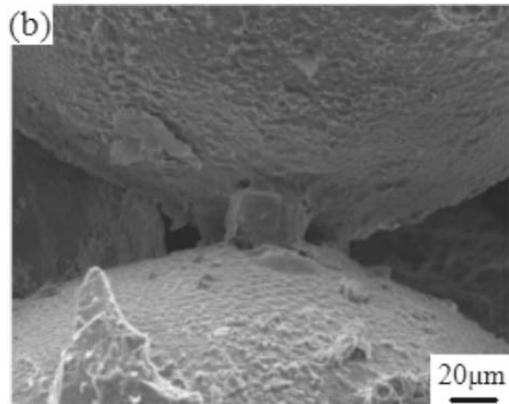
强度	1	2	3	4	5	6	7	8	9
即时强度/MPa	0.72	0.63	0.76	0.69	0.65	0.78	0.69	0.72	0.96
24h强度/MPa	2.45	3	2.24	2.77	2.33	2.13	3.12	2.79	2.86
残留强度/MPa	4.15	4.24	4.36	4.09	4.3	3.98	3.13	3.28	3.05

表4 水玻璃砂试样800℃残留强度的平衡分析
Table 4 Range analysis of residual strength of sodium silicate sand sample at 800℃

试验号	因素			800℃残留强度/MPa
	A(水平)	B(水平)	C(水平)	
1	1	1	1	4.15
2	1	2	2	4.24
3	1	3	3	4.36
4	2	1	2	4.09
5	2	2	3	4.30
6	2	3	1	3.98
7	3	1	3	3.13
8	3	2	1	3.28
9	3	3	2	3.05
K1	12.75	11.37	11.41	
K2	12.37	11.82	11.38	
K3	9.46	11.39	11.79	
κ_1	4.25	3.79	3.80	
κ_2	4.12	3.96	3.79	
κ_3	3.15	3.80	3.93	
极差	1.10	0.17	0.14	
优方案	A3	B1	C2	



(a) 24 h强度



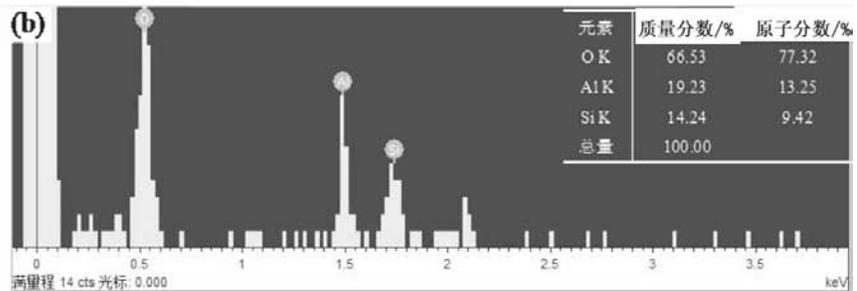
(b) 800℃残留强度

图4 水玻璃砂粘结桥形貌

Fig. 4 Sodium silicate sand bonded bridge morphology



(a) 粘结桥形貌



(b) EDS分析

图5 粘结桥扫描图及能谱分析结果

Fig. 5 Bonded bridge scan and energy spectrum analysis results

3 结论

(1) 无机物改性剂能够增大砂粒与水玻璃的接触面积, 起到提高强度的作用, 同时其线膨胀系数低, 导致高温加热后的粘结桥产生裂纹, 从而降低了残留强度。无机物改性剂的最佳加入量为1.5%。

(2) 添加有机酯改性剂后水玻璃加入量降低为3%，在高温下有机酯充分挥发，使水玻璃砂试样砂粒间粘结桥中布满气孔和疏松，进一步降低了水玻璃砂的残留强度。有机酯改性剂优化配比为：十六烷酸甲酯6%、硬脂酸甲酯2%、邻苯二甲酸二辛酯4%。

(3) 采用有机物与无机物相结合的改性方法，可以在确保有足够的即时强度和24 h强度的前提下，降低水玻璃加入量及水玻璃砂的残留强度，改善其溃散性。

参考文献:

- [1] 樊自田, 王继娜, 黄乃瑜. 实现绿色铸造的工艺方法及关键技术 [J]. 铸造设备与工艺, 2009 (2): 2-7.
- [2] 樊自田. 水玻璃砂工艺原理及应用技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004 (4): 51-51.
- [3] 朱纯熙, 卢晨. 水玻璃砂基础研究的最新进展 [J]. 中国机械工程, 1999, (2): 220-223.
- [4] 董选普, 何大炎, 陆浔. 新型易溃散改性水玻璃砂的研究 [J]. 铸造, 2003, 52 (1): 38-41.
- [5] 韩文静, 赵治平, 宋会宗. 水玻璃砂残留强度的形成及改善途径 [J]. 铸造, 2001, 50 (12): 740-742.
- [6] 樊自田, 王继娜, 汪华方. 水玻璃粘结剂改性技术的现状及发展趋势 [J]. 现代铸铁, 2007 (4): 76-79.
- [7] 张黎, 董选普, 王继娜. 纳米氧化物改性水玻璃的作用机理研究 [J]. 铸造, 2006, 55 (11): 1192-1194.
- [8] 魏金宇, 张希俊, 谈剑. 脉冲电流对水玻璃改性的影响 [J]. 铸造, 2005, 64 (1): 50-54.
- [9] Wang J, Fan Z, Zan X, et al. Properties of sodium silicate bonded sand hardened by microwave heating [J]. China Foundry, 2009, 6 (3): 191-196.
- [10] Kim E H, Cho G H, Oh Y S, et al. Development of a high-temperature mold process for sand casting with a thin wall and complex shape [J]. Thin Solid Films, 2016, 620: 70-75.
- [11] Sandhu A K, Singh S, Pandey O P. Neutron irradiation effects on optical and structural properties of silicate glasses [J]. Materials Chemistry & Physics, 2009, 115 (2): 783-788.

Effect of Compound Modifier on Properties of CO₂ Hardened Sodium Silicate Bonded Sand

ZHANG Ming¹, CHENG Nan², ZHAO Chong¹, SUN Yu-fu¹, DU Xue-shan¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2. Jin Naiyuan New Materials Technology Co., Ltd., in Henan, Zhengzhou 450000, Henan, China)

Abstract:

Sodium silicate was modified by inorganic powder (Al₂O₃, ZrO₂ and Si₃N₄) and organic ester (methyl palmitate, methyl stearate and dioctyl phthalate), the instant strength, 24 h strength and residual strength of the modified CO₂ sodium silicate sand samples were measured, the influence mechanism of modifier on the properties of sodium silicate sand was analyzed by XRD and SEM. The results showed that the best addition amount of inorganic modifier is 1.5%, the optimum ratio of organic modifiers is methyl palmitate 6%, methyl stearate 2%, dioctyl phthalate 4%. The addition of inorganic powder and organic ester increases the strength of sodium silicate sand to a certain extent and improves its collapsibility.

Key words:

sodium silicate sand; inorganic matter; organic ester; modification; atmospheric temperature strength; collapsibility