

自硬水玻璃砂用有机酯固化剂的改性及在铸钢件生产中的应用

张挨元, 韩 宝, 左文博, 李志杰, 张小东, 王 瑞, 樊 超

(内蒙古第一机械集团股份有限公司第一分公司, 内蒙古包头 014030)

摘要: 通过新型有机酯的改性与应用研究, 将有机酯改性研究的理论与实践研究相结合, 研究出满足四季生产需要的新型有机酯配砂工艺, 制定了根据温度及季节变化的有机酯使用方法, 从而成功研制出新型的水玻璃固化剂, 达到在保证砂型内在质量的同时大幅度降低液料成本的目的, 同时可以保证铸件质量, 起到环境保护的作用, 实现绿色造型的理念。

关键词: 改性有机酯; 酯硬化水玻璃砂; 可使用时间; 抗压强度; 铸钢件生产

绿色铸造是铸造企业可持续发展的制胜法宝。我国的铸造行业在整个机械制造包括装备制造业中占有十分重要的地位, 在铸造行业推行绿色化生产, 是实施可持续发展规划的有效保障^[1]。我厂是以生产大、中型铸钢件为主的专业化铸钢企业, 拥有配套齐全的冶炼、造型、热处理、机械加工设备及其车钩、缓冲器专用装配生产线。2015年以前, 一直使用普通水玻璃造型, 其溃散性差, 旧砂难以再生回用, 砂处理费用高, 生产铸件质量粗糙。近年来, 随着酯硬化水玻璃自硬砂技术的日臻成熟, 其生产应用范围逐年扩大, 很多大型铸钢件生产企业采用了该项技术^[2]。经过调研, 从环保、质量、成本等方面分析后, 2016年公司进行了酯硬化水玻璃造型生产线改造。酯硬化水玻璃砂由于溃散性好、旧砂再生利用率高、易实现机械化操作、起模后铸件尺寸精度高等特点, 铸钢件生产企业将酯硬化自硬砂作为热加工技术改革方案。

全部产品实现有机酯造型后, 有机酯使用量明显增加, 导致自身的液料成本大幅度提高。同时, 由于有机酯生产受行业内的技术壁垒限制, 导致有机酯价格高, 致使原材料成本过高。现用有机酯多为从石油提取的化工原料, 使用后挥发的气体有一定的污染。因此, 必须向大幅度降低原材料价格, 降低造型有机酯加入量, 使有机酯用料由工业用料向绿色、清洁的方向转变。

1 酯硬化水玻璃砂材料及硬化机理

酯硬化水玻璃砂主要材料为石英砂、再生砂、水玻璃和有机酯, 造型材料及指标见表1。型砂物理性能指标为8 h抗压强度: 混合砂酯硬砂1.5~3.0 MPa, 新砂酯硬砂1.6~3.2 MPa; 水玻璃含量3.0%~4.0%, 有机酯加入量17%~20% (占水玻璃的量)。

酯硬化水玻璃砂的硬化可分为三个阶段^[3]: 有机酯在碱性水溶液中发生水解, 生产有机酸或醇, 这个阶段决定了型砂的可使用时间; 有机酯和水玻璃反应, 使水玻璃模数升高, 整个反应过程为失水反应, 属于固化阶段; 水玻璃进一步失水强化, 促进固化。

2 改性有机酯的制备与混合酯的调配

2.1 改性原材料的选取

有机酯粘附在砂粒表面, 在砂型加热或者高温浇注下, 产生烟气, 因此选择基

作者简介:

张挨元(1974-), 男, 硕士, 高工, 主要从事铸造工艺和铸造新材料的研究及管理工作。E-mail: zayglj@sina.com

中图分类号: TG221
文献标识码: B
文章编号: 1001-4977(2021)02-0225-06

收稿日期:

2020-06-15 收到初稿,
2020-09-29 收到修订稿。

体时,需选择对人体无害、无污染、可实现绿色铸造的材料。以某种基体形成的有机酯常规物理性能检测及对比分析,及其性能稳定性的判断,从材料成本、安全性能,以及对环境影响方面进行评估,对三种有机酯原料进行对比,其对比数据见表2。

由表2可知,乙二醇及丙烯碳酸的酯类相比甘油类酯稳定性稍好,甘油类酯添加物种类最少,高温下无毒、无味且成本最低。因此,经过整体衡量,选择甘油为新有机酯的基体,并且选择的甘油近似食品用料,绿色、清洁,甚至可以直接食用,从根本上体现了绿色造型的理念。为提升甘油类有机酯混砂后的稳定性(硬透性),通过试验在不影响有机酯性能前提下,添加20%(占酯总体积)的稳定剂,砂型的硬透性得到有效保证。

2.2 研究方案

针对北方气候,制定出可供一年四季使用的新型酯硬化水玻璃砂工艺方案,对研究过程进行了分析,制定了具体实施方案,如图1所示。

2.3 ZZ系列有机酯牌号的确定

有机酯改性水玻璃砂牌号命名方式如下:

ZZ----- × × ----- × ×

(铸造公司铸钢用稳定剂添加量快\慢酯比例)

如ZZ2031,ZZ是指用于铸钢类有机酯固化剂;20指稳定剂添加20%(占酯总体积);31指快慢酯比列3:1。

3 改性有机酯样品成形研究

新型有机酯的改性研究,与原砂质量、环境及原砂温度、水玻璃的模数及密度、水玻璃加入量紧密关联。每种影响因素都是一个变量,因此,我们通过相同条件下,并且变量单一化后,进行新型有机酯

与原有机酯混砂后性能对比试验。经过多轮对比试验找出性能最好的一组新型有机酯,进行多变量因素试验。通过这种长周期多变量因素改性的交叉试验,确定出同一类型2~3种基础酯的样品。实验室试验历经一个月,通过与904(快酯)、903(中性酯)、901(慢酯)现用生产用酯进行上百次的比对及交叉试验,确定出了单一基础酯(ZZ010,ZZ020,ZZ030)的样品,试验结果见表3及图2。从数据表与曲线图可知,

表1 造型材料及指标
Table 1 Molding materials and indexes

材料	材料指标
石英砂	粒度30/70目,集中度 $\geq 80\%$,含水量 $\leq 1.0\%$
有机酯再生砂	集中度 $\geq 80\%$,100目以下微粉 $\leq 3.0\%$,残留 $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.45\%$
水玻璃	模数2.00~2.35,密度1.47~1.52 g/cm ³
有机酯	密度1.1~1.2 g/cm ³ ,游离酸 $\leq 1.2\%$

表2 有机酯原料数据
Table 2 Data of organic ester materials

材料及特性	稳定性危害性 添加物/种	价格/万元
乙二醇,高温下有少许刺鼻气味	3~4	1.3~1.5
丙烯碳酸,高温下有少许刺鼻气味	3~4	1.2~1.5
甘油,一般无毒,无味	1~2	0.8~1.0

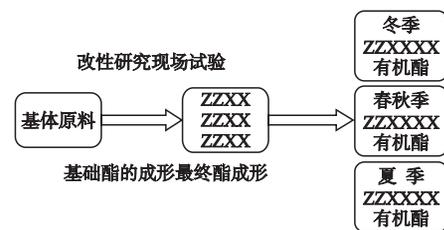


图1 实施方案

Fig. 1 Implementation plan

表3 型砂试验数据汇总

Table 3 Summary of molding sand test data

试验温度/℃	有机酯种类	0.5 h抗压强度/MPa	1 h抗压强度/MPa	8 h抗压强度/MPa	24 h抗压强度/MPa	可使用时间/min
10	904	0.217	0.545	3.42	2.51	10
10	ZZ020	0.239	0.539	2.49	2.13	9
10	ZZ020:催(5:1)	0.142	0.179	0.98	0.98	3
10	903	0.135	0.313	1.44	1.76	10
10	ZZ030	0.132	0.315	2.19	1.82	11
20	ZZ030	0.130	0.396	2.01	1.88	9
20	904	0.150	0.480	2.51	2.01	6
20	ZZ020	0.141	0.462	2.10	1.96	6
20	903	0.121	0.442	1.67	2.55	7
20	ZZ020+ZZ030(3:1)	0.119	0.343	1.37	3.67	11

在8 h前ZZ020基础酯与904硬化节拍基本一致,砂型强度略低于904硬化砂型,但仍具有很好的硬化强度,采用ZZ020:ZZ030=3:1配比的有机酯略慢于903的硬化速度,下一步需要进行ZZ020:ZZ030=4:1配置的有机酯与903的硬化速度对比。ZZ030有机酯硬化速度非常慢,后期可主要作为调节使用,同时试验表明催化剂加入对反应速度影响很大,仅能作为少量使用以提高砂型硬化速度。由前期试验可以看出,以ZZ020基础的有机酯基本可以替代904使用,后续仍需做系列试验分析不同比例配比与原来有机酯型号间的对应关系。

4 用于四季生产的改性有机酯

生产现场环境复杂,原砂质量、环境及原砂温度、水玻璃的模数及密度、水玻璃加入量都处于变化之中,使用2~3种基础酯的样品进行造型使用验证,根据生产节拍、脱模时间、硬化强度、硬化速度、砂型表面质量进行有机酯实际加入量的设定,及初次实际生产数据的采集。对采集的数据进行分析,以3种基础酯为原点进行性能升级,形成可供现场直接使用的样品酯,进行单一产品到多样产品,单箱到整炉的小批量造型生产使用。

4.1 冬季 ZZ2041 快酯的改性

车间从2018年12月25日开始到2019年1月28日进行了三轮以ZZ020为基础的ZZ2041新酯的生产试验。2018年12月25日在钩体及尾框进行了有机酯的造型试验;2019年1月16日在军品上进行了有机酯的造型试验;2019年1月28日在E钩进行了有机酯的造型试验。

经现场试验验证ZZ2041有机酯应用效果如下:①该酯造型加热表干期间无刺激性气味;②混砂质量较好,可使用时间能满足填砂时间要求;③打箱及清砂后铸件无塌箱现象,质量较好;④该酯粘度稍高于其

他有机酯,尤其在冬季明显变稠,粘度增加,使用前需提前进入室内升温或采用加温措施。通过三轮的现场试验,ZZ2041快酯使用效果较好,能满足冬季现场使用要求。可继续应用于有机酯现场造型生产。随着天气转暖及砂温的升高,现场的可使用时间及砂型情况都发生了变化,需以ZZ020及ZZ030为基础,进行大量性能配比试验及现场验证工作。因此,ZZ2041从2019年2月开始,在生产现场陆续进行使用到3月10日结束。

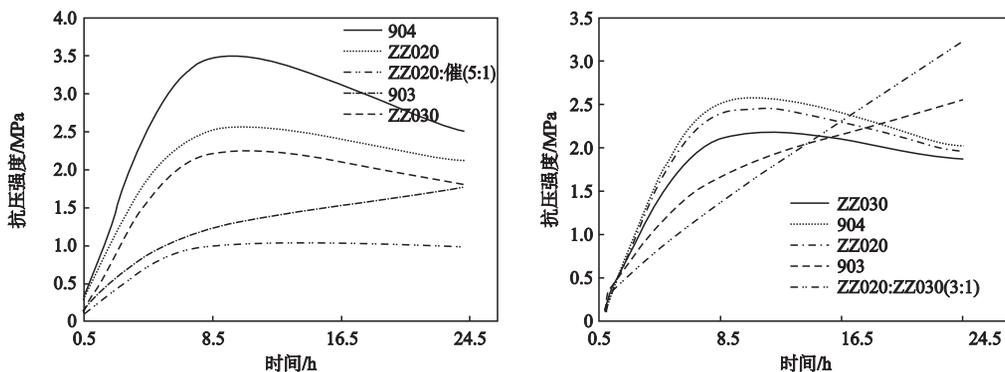
4.2 春季 ZZ2021 中性酯的改性

随着天气转暖及砂温的升高,可使用时间及砂型情况都发生了变化,我们以ZZ020及ZZ030为基础,进行大量试验及长时间的性能配比,并通过现场生产试验,形成中性酯,以满足春季节变化的现场生产需要,保证生产顺利进行,ZZ系列有机酯春季阶段试验结果见表4,型砂种类为混合砂,水玻璃加入量为3%,固化剂加入量为20%。

由试验数据可知,单一的ZZ020基础酯与T010(现场用)快酯硬化速度太快,单一的ZZ030基础酯硬化速度过慢,不能满足生产需要。因此,需进行2种以上单一酯调配工作。根据试验,我们以ZZ020+15%ZZ030为基础配置出ZZ2021新酯。造型车间从2019年3月28到2019年5月28日陆续在E型、16及17钩体、军品及k6摇枕、侧架砂型上进行了ZZ2021有机酯样品试验及生产验证。

4.3 夏季 ZZ2012 慢酯的改性

随着天气转暖及砂温的升高,可使用时间只有1 min到1.5 min,达不到3 min的填砂要求。由于砂型硬化速度快,砂型紧实率差,下沉及塌箱的风险极大,因此,以ZZ030为基础,在实验室进行了大量的性能试



(a) 10 °C 各时间段抗压强度

(b) 20 °C 各时间段抗压强度

图2 10 °C及20 °C各类酯硬化砂的抗压强度

Fig. 2 Compressive strengths of various esters curing sand at 10 °C and 20 °C

验及现场验证工作,形成慢酯,以满足夏季变化的现场生产需要,保证生产顺利进行。ZZ系列的有机酯夏季阶段试验于2019年6月2日开始,情况如表5。此次实验室进行对比的有机酯为夏季用RS-G04及T010,通过对比试验及选取的两组数据可得,ZZ2012与RS-G04及T010有机酯可使用时间相近,强度略大于二者。造型车间从2019年6月4-7日陆续试验了ZZ2012有机酯。试验产品为构体、摇枕侧架等铁路产品。经现场试验验证ZZ2012有机酯应用效果如下:混砂质量较好,可使用时间能满足填砂时间要求;总体砂型强度高,合箱前没有出现因试验而造成的塌箱;打箱及清砂后铸件无塌箱及下沉现象,质量较好;造出的砂型未出现拉毛现象。通过现场试验,ZZ2012酯使用效果较好,能

满足当前现场使用要求,可继续应用于有机酯现场造型生产。

4.4 秋季 ZZ2031 中性酯的改性

因生产现场环境与春季环境近似,因此我们以春季Z有机酯为基础进行改性研究,ZZ系列的有机酯实验室秋季阶段试验于2019年9月13日开始,在原有春季酯的基础上,加入稳定剂,形成秋季有机酯的样品,并进行了多组工艺试验,试验结果见表6。造型车间从9月19日1900464炉的SE60DE钩体/SBE68CE钩体/E69CE钩体开始到10月31日,试验并使用ZZ2031有机酯15.82 t进行造型。

表4 实验室试验数据汇总表
Table 4 Summary of molding sand test data

砂子温度/℃	试验室温度/℃	有机酯种类	30 min抗压强度	40 min抗压强度	8 h抗压强度	24 h抗压强度	可使用时间/min	
14.9~21	19.6	903	0.219	0.342	1.645	2.03	4	
		ZZ020	0.310	0.405	1.704	1.95	2.3	
		T010	0.200	0.327	1.784	2.23	2.2	
	18.9	903	0.156	0.262	1.554	2.05	5.5	
		ZZ030		40 min未硬化				无可使用时间
		ZZ030(原先留样)	0.106	0.210	1.343	1.88	9.3	
		ZZ020+15%ZZ030	0.199	0.339	1.537	2.07	3.3	

表5 夏季酯硬化型砂试验数据
Table 5 Test data of ester curing molding sand in summer

砂温/℃	试验室温度/℃	有机酯种类	30 min抗压强度	1.0 h抗压强度	1.5 h抗压强度	8 h抗压强度	24 h抗压强度	可使用时间/min
14.9~21	20.9~26.9	ZZ030	0.213	0.413	0.725	1.536	2.41	10
		RS-G04	0.281	0.582	0.897	1.647	2.83	9.5
		ZZ2012	0.265	0.73	1.15	1.717	2.87	9
		ZZ020	0.373	0.651	—	1.618	3.48	8
		RS-G04	0.228	0.697	0.824	1.633	2.99	8
		ZZ030	0.299	0.614	0.947	1.504	2.76	7.5
		ZZ2012	0.376	0.648	0.938	1.732	3.19	8.3

表6 秋季有机酯硬化型砂试验数据
Table 6 Test data of organic ester molding sand in autumn

砂种	种类	可使用时间/min	30 min抗压强度/MPa	40 min抗压强度/MPa	8 h抗压强度/MPa
新砂	ZZ2031	10	0.393	0.427	1.42
	904	10	0.224	0.266	1.80
	904	12	0.147	0.241	1.30
	ZZ2021	12	0.209	0.338	1.89
再生砂	904	8	0.173	0.199	1.61
	T010	7.5	0.264	0.306	1.84
	ZZ2031	10	0.137	1.11	1.91

5 配砂工艺确定及生产效果

根据现有生产设备及造型特点，综合考虑产品质量、生产成本等，确定新有机酯工艺参数为：

- (1) 有机酯的加入量由17%~20%（占水玻璃）降低到11%~13%；
- (2) 根据温度及季节制定有机酯使用方法见表7；
- (3) 可使用时间控制在3~4.5 min；
- (4) 酯硬化水玻璃自硬砂8 h抗压强度：混合砂酯硬砂1.5~3.0 MPa，新砂酯硬砂1.6~3.2 MPa。

按照以上原料要求和工艺配比，在酯硬化水玻璃生产线共使用ZZ系列有机酯38.1 t，生产铸件为铁路货车用摇枕侧架、构体和军品，图3为构体和侧架铸件图。实践证明采用新型有机酯砂后，砂型和铸件质量明显提高。图4为有机酯砂型合格率，有机酯混砂合格率由原来的96%左右提高到97%以上，铸件机械粘

表7 不同季节有机酯配砂工艺
Table 7 Sand process of organic ester in different seasons

厂房环境温度 $T/^\circ\text{C}$	季节	新砂或再生砂	
		固化剂类型	固化剂加入量/%
$5 \leq T \leq 15$	冬季	ZZ2041	
		ZZ2021	
$15 < T \leq 27$	春秋季	ZZ2031	11~13
		ZZ2011	
> 27	夏季	ZZ2012	

砂、夹砂、气缩孔缺陷得到改善。图5为铸件缺陷状态图，因砂型引起的铸件废品率由5%以上降低到3%以下，夹砂缺陷由2.11%降低到1%以下。新型有机酯的成功研制与应用，大大降低了原材料的成本，有机酯加入量减少到11%~13%，平均降低6%，实际用量减少30%~40%，降低了铸件成本。



(a) 钩体 (b) 侧架

图3 使用有机酯水玻璃砂生产的钩体和侧架铸件图

Fig. 3 Hook body and side frame castings produced using modified organic ester hardened sodium silicate sand

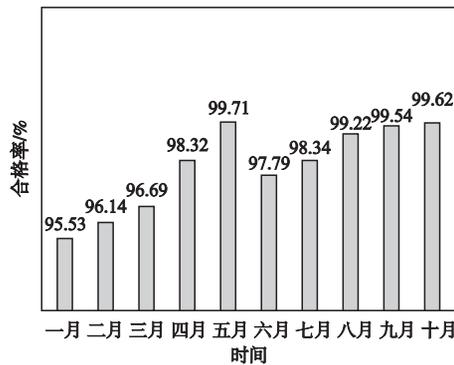


图4 有机酯砂型合格率

Fig. 4 Qualified rate of organic ester sand mold

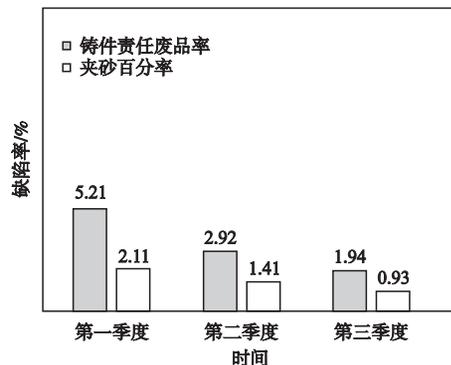


图5 铸件缺陷状态图

Fig. 5 Casting defect status

6 结论

经现场试验验证,以环保原料为基体自行研究的ZZ系列有机酯混砂质量较好,可使用时间能满足填砂时间要求,有机酯的加入量由17%~20% (占水玻璃)降低到11%~13%,可使用时间控制在3~4.5 min,酯硬化水玻璃自硬砂8 h抗压强度,混合砂酯硬砂1.5~3.0 MPa;新砂酯硬砂1.6~3.2 MPa。满足四个季节不同砂温与环境温度变化的造型使用,以3种天然原料形成的有机酯,造型及表干期间无刺激性气味。硬化速度、强度满足砂型性能要求,砂型初、终强度好,合箱前没有出现因试验而造成的塌箱及下沉现象,型砂硬化后起模,尺寸精度高,打箱及清砂后铸件无塌箱及下沉现象,铸件质量较好。

参考文献:

- [1] 李化芳,李晶,王革.绿色经营-铸造企业可持续发展的必由之路[J].铸造技术,2010,31(3):367-368.
- [2] 谭序,尹德英,刘洪涛.酯硬化水玻璃自硬砂生产大型铸钢件的质量控制[J].铸造,2009,58(1):67-70.
- [3] 俞正江,郑慧.有机酯水玻璃砂在大型铸钢件上的应用[J].铸造,2007,56(11):1215-1217.

Modification of Organic Ester Curing Agent for Self-Hardening Sodium Silicate-Bonded Sand and Its Application in Production of Steel Castings

ZHANG Ai-yuan, HAN Bao, ZUO Wen-bo, LI Zhi-jie, ZHANG Xiao-dong, WANG Rui, FAN Chao

(The First Branch of Inner Mongolia First Machinery Group Co., Ltd., Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract:

The study on the modification and application of a new type of organic ester for self-hardening water glass sand was carried out to meet the needs of four seasons molding production. The use method of the new type of organic ester was formulated according to the changes of temperature and seasons. This not only ensures the internal quality of the sand molds and castings, but reduces greatly the cost of fluid materials. At the same time, it plays a positive important role in environmental protection.

Key words:

modified organic ester; ester cured sodium silicate sand; available time; compressive strength; production of steel castings