

硅胶对水玻璃砂抗吸湿性的影响

顾云会, 夏祥麟, 董威威, 韩 彬, 朱世根

(东华大学机械工程学院 纺织装备教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘要: 综括以往水玻璃砂抗吸湿性研究, 大多都是通过增加水玻璃的加入量并加入多种添加剂, 以牺牲水玻璃砂24 h强度为代价的, 不仅抗吸湿性效果不够明显, 而且导致水玻璃砂的溃散性变差。作者在水玻璃砂中添加和不添加硅胶, 测量了水玻璃砂试样在正常湿度条件 (RH 68%) 和高湿度条件 (RH 95%~98%) 下硬化后试样的抗压强度变化。结果表明: 在高湿度条件下存放24 h后, 加入0.1%~0.3%硅胶添加剂比不加硅胶的水玻璃砂强度要提高近2倍。分析认为, 硅胶提高水玻璃砂抗吸湿性能的主要原因是: 硅胶比表面积大, 易吸收水分子, 减缓水分子对水玻璃硅酸凝胶硅氧键的破坏过程, 阻碍了水分子对粘结桥强度的破坏作用; 硅胶使水玻璃脱水, 产生的游离SiO₂提高了水玻璃模数, 加快了水玻璃硅酸凝胶的生成速度, 提高了模数的水玻璃在高湿度条件下更抗吸湿。

关键词: 水玻璃砂; 硅胶; 抗吸湿性; 高相对湿度

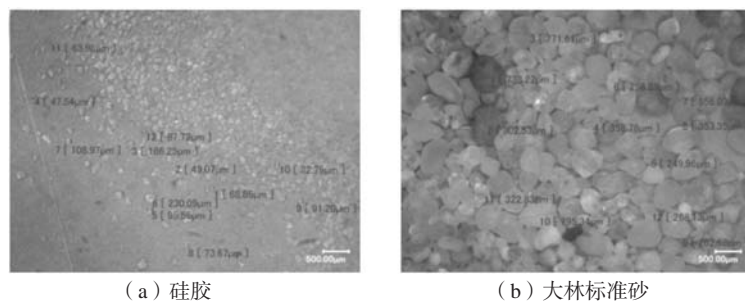
水玻璃作为铸造粘结剂, 已有近70多年历史, 因其工艺简单、生产成本低及生产过程中无毒环保, 在大型铸钢件生产中被广泛使用^[1-3]。随着社会的进步, 绿色发展深入人心, 而铸造行业作为装备制造业的基础, 是中国制造业绿色发展的重要组成部分^[4]。在铸造行业中最常用的三大砂型即粘土砂、水玻璃砂、树脂砂中, 水玻璃砂被誉为“21世纪最有可能实现绿色铸造的型砂”^[5]。

由于水玻璃砂存在吸湿性大的缺点, 导致其在雨天或者空气湿度比较大的时候, 在硬化过程中易吸收空气中的水分而使型砂表面强度下降, 铸型表面和棱角处易出现散沙掉落的情况, 在浇注生产中易产生冲砂、砂眼和表面粗糙等铸造缺陷, 极大地限制了水玻璃砂的发展和实际生产中的推广应用^[6-7]。本研究采用CO₂吹气硬化水玻璃砂工艺, 拟通过往水玻璃砂中添加硅胶添加剂, 旨在改善水玻璃砂的抗吸湿性。

1 试验材料与方法

1.1 原材料和设备

原砂为内蒙古通辽市的大林标准砂 (50/100目), 水玻璃采用普通钠水玻璃 (模数2.3, 密度1.51 g/cm³), 硅胶分子式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (100~200目), 图1为



(a) 硅胶

(b) 大林标准砂

图1 颗粒直径

Fig. 1 Particle diameter

作者简介:

顾云会 (1993-), 男, 硕士, 主要研究方向为造型材料与铸造工艺。E-mail: 928164612@qq.com

通讯作者:

朱世根, 男, 博士, 教授, 博士生导师。电话: 021-67792813, E-mail: sgzhu@dhu.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2022)

07-0888-05

收稿日期:

2021-11-17 收到初稿,

2021-12-13 收到修订稿。

硅胶和大林标准砂的颗粒直径。混砂机为SHY-A叶片式混砂机；型砂制样采用SAC锤式制样机，试样尺寸为 $\Phi 30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ ； CO_2 硬化采用电热式 CO_2 减压器（YQT-731LR）；抗压强度测试采用SWY数显式液压强度试验机。

1.2 试验方法

将一定重量的大林标准砂和水玻璃按一定配比加入混砂机中，混制2 min后出砂，制成 $\Phi 30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的圆柱形试样，然后用电热式 CO_2 减压器对 CO_2 气体钢瓶中的 CO_2 加热并减压至0.1 MPa，气体温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，对试样筒内的 $\Phi 30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 试样吹气一定时间后取模，再对其试样性能进行测试。

为了测试水玻璃型砂的抗吸湿性能，分别测试砂样置于湿度为95%~98%的恒湿瓶中的4 h抗压强度、24 h的抗压强度和正常空气湿度条件（ $23\text{ }^\circ\text{C}$ ，RH 68%）下4 h抗压强度、24 h抗压强度，再对比相同条件下添加硅胶的水玻璃型砂4 h抗压强度和24 h抗压强度。用环境扫描电子显微镜来研究硅胶对 CO_2 硬化水玻璃砂的型砂试样粘结晶和粘结晶的微观变化，并用红外光谱对水玻璃砂相组成进行分析。

1.3 性能测试

高湿度条件下抗压强度：型砂制样吹气完成并取出试样后，立即放入相对湿度为95%~98%的恒湿瓶中存放一定时间后，取出立即测定试样抗压强度。

正常湿度条件下抗压强度：型砂制样吹气完成并取出试样后，立即放置到相对湿度为68%的空气中一定时间后，测定试样抗压强度。

2 试验结果

2.1 水玻璃加入量对型砂抗吸湿强度的影响

为了研究水玻璃加入量对型砂抗湿性能的影响，本试验设计了3种试验方案，水玻璃加入量分别为原砂质量的2%、3%、4%。型砂试样的强度随水玻璃加入量的变化曲线如图2所示。

可以看出，水玻璃砂试样在空气中的24 h抗压强度随水玻璃加入量增加而增加。随着水玻璃加入量的增加，恒湿瓶中（高湿度条件下）的水玻璃砂试样24 h抗压强度是先增加后减少的，但同等水玻璃量对应的空气中（正常湿度条件下）的24 h强度和恒湿瓶中（高湿度条件下）24 h强度的差值，随着水玻璃量增加而增加。这是由于随着水玻璃量的增加，其钠离子和氢氧基的数量增加，对水的吸附能力增强，对硅氧键的破坏更严重^[6]。因为本文旨在提高水玻璃砂抗吸湿性，故下面的试验选取强度降低比较大的水玻璃量（占砂重

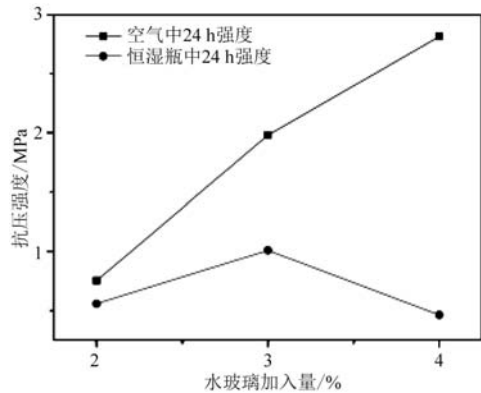


图2 水玻璃加入量对型砂强度的影响

Fig. 2 The influence of sodium silicate on the strength of the molding sands

4%) 为试验用量。

2.2 硅胶添加剂对水玻璃砂 4 h 抗压强度的影响

试验条件为：水玻璃加入量占砂重的4%，吹气时间为30 s，吹气流量为15 L/min，硅胶加入量占砂重的0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%，型砂试样4 h抗压强度随硅胶加入量的变化如图3所示。

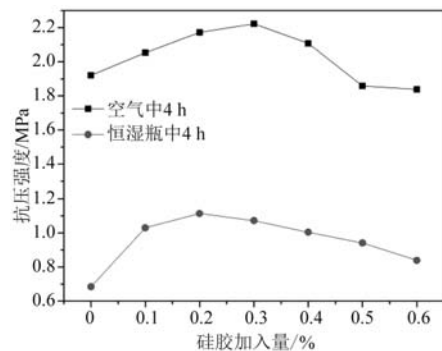


图3 硅胶加入量对型砂试样的4 h抗压强度影响

Fig. 3 The influence of silica gel addition on 4 h compressive strength of the molding sand samples

添加了硅胶添加剂的水玻璃砂试样，其空气中4 h抗压强度随着硅胶加入量的增加，水玻璃砂试样强度从1.92 MPa增大到2.22 MPa，再减小到1.85 MPa，呈现了先增大后减小的趋势。在硅胶加入量为0.3%时，水玻璃砂试样的4 h抗压强度达到最大值为2.22 MPa左右。同时，随着硅胶加入量增加，其恒湿瓶中硬化的水玻璃砂试样4 h抗压强度从0.68 MPa增大到1.11 MPa，再减小到0.84 MPa，也是呈现先增大后减小趋势，在硅胶加入量为0.2%时，水玻璃砂试样的抗压强度达到最大值1.11 MPa左右。对比加入硅胶添加剂和不加入硅胶添加剂的水玻璃砂试样的4 h抗压强度，添加0.2%的硅胶的水玻璃砂试样在恒湿瓶中存放4 h后，强度提高了近1倍，这说明硅胶对水玻璃砂4 h抗吸湿性有显著提高

的作用。当硅胶加入量0.4%以下时, 对水玻璃砂空气中4 h强度也有一定的提升作用。

2.3 硅胶添加剂对水玻璃砂 24 h 抗压强度的影响

试验条件为: 水玻璃加入量占砂重的4%, 吹气时间为30 s, 吹气流量为15 L/min, 硅胶加入量占砂重的0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%, 型砂试样24 h抗压强度随硅胶加入量的变化如图4所示。

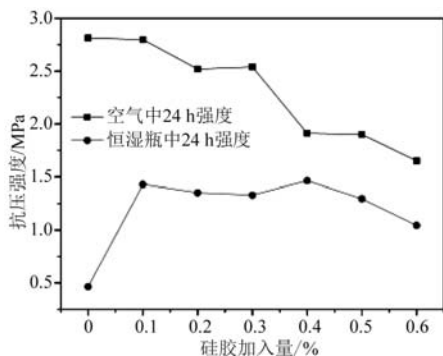


图4 硅胶加入量对型砂试样的24 h抗压强度的影响

Fig. 4 The influence of silica gel addition on 24 h compressive strength of the molding sand samples

加入硅胶添加剂的水玻璃砂试样, 其空气中24 h抗压强度随着硅胶的加入量增加而呈现下降趋势。这一方面是因为硅胶属于非粘性物质, 它的加入消耗了部分水玻璃砂中的水玻璃量, 另一方面由于硅胶比表面积大, 易吸收水分子, 使水玻璃脱水, 产生的游离 SiO_2 提高了水玻璃模数, 加快了水玻璃硅酸凝胶的生成速度, 当吹气时间和不添加硅胶的水玻璃砂试样时间相同时, 就会产生了类似过吹的现象; 其恒湿瓶中24 h抗压强度随着硅胶的加入量增加, 水玻璃砂强度呈现先增加后降低的趋势。这是因为在硅胶加入量低于0.4%时, 以下两种因素占据主导地位: 一是硅胶使水玻璃砂中的水玻璃脱水形成游离的 SiO_2 , 游离的 SiO_2 提高了水玻璃模数, 加快了水玻璃硅酸凝胶的生成速度,

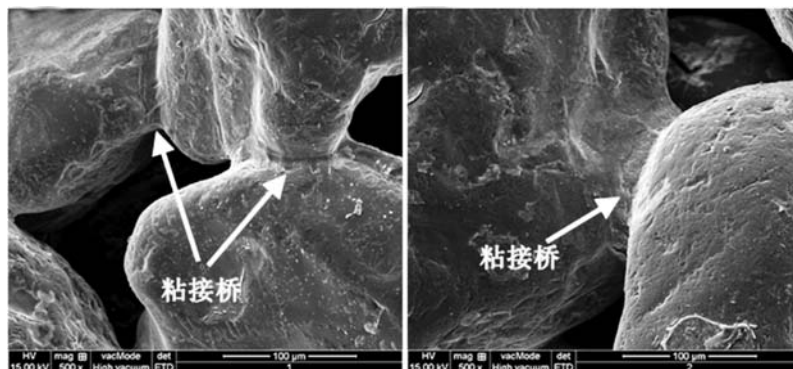
在高湿度条件下存放更有利^[8]; 二是硅胶比表面积大, 更易吸收水分子, 阻碍了水分子对硅氧键的破坏。当硅胶加入量高于0.4%时, 对水玻璃砂强度下降起主导因素的是: 硅胶属于非粘性物质, 硅胶过量加入, 更多地消耗了水玻璃砂中水玻璃量; 硅胶加入量过多, 水玻璃脱水加剧, 产生了更多的游离 SiO_2 提高了水玻璃模数, 大大地加快了水玻璃硅酸凝胶的生成速度, 当吹气时间和不添加硅胶的水玻璃砂试样时间相同时, 类似过吹现象更明显。可以看出, 硅胶加入量在0.1%~0.3%时, 水玻璃砂试样在空气中放置24 h抗压强度略有降低, 但对其在恒湿瓶中放置24 h抗压强度却有极大提升。在硅胶加入量为0.1%附近, 型砂试样的抗吸湿性相对较好, 比不加硅胶添加剂的型砂试样, 其恒湿瓶中24 h抗压强度提高了2倍左右, 达到了1.4 MPa左右。

3 微观结构分析

3.1 扫描电镜分析

图5a为不加硅胶添加剂的水玻璃砂, 图5b为加入硅胶添加剂的水玻璃砂, 在图5a中可以看出, 砂粒之间的有一层完整的粘接桥, 在图5b中, 砂粒之间也存在一层完整的粘接桥, 粘接桥的状态没有发生变化。图6a为水玻璃砂砂粒微观表面, 图6b为加入硅胶添加剂的水玻璃砂砂粒微观表面, 可以清晰地看出, 图6a中水玻璃砂砂粒表面光滑, 图6b中水玻璃砂砂粒表面有许多凸起的颗粒状物质(硅胶), 因为硅胶颗粒部分溶于水玻璃, 所以图中的硅胶尺寸比硅胶原材料的颗粒尺寸小。

综合来看, 硅胶的加入对水玻璃砂砂粒之间的粘接桥的形态没有产生显著影响, 但硅胶对水玻璃砂试样强度有三方面影响: ①硅胶属于非粘性物质, 随着硅胶的加入, 消耗了水玻璃的水玻璃砂中的水玻璃量, 故对水玻璃砂试样的正常湿度条件下24 h强度有降

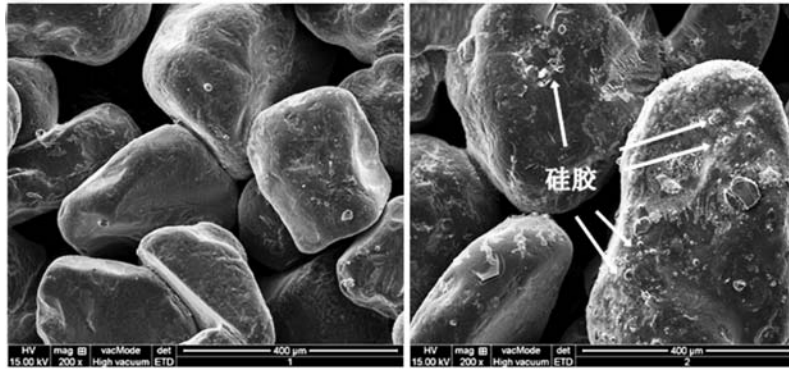


(a) 水玻璃砂

(b) 加入0.2%硅胶添加剂的水玻璃砂

图5 CO_2 硬化水玻璃砂24 h粘接桥的微观结构

Fig. 5 Microstructures of the 24 h bonding bridge of the sodium silicate sands hardened by CO_2



(a) 水玻璃砂

(b) 加入0.2%硅胶添加剂的水玻璃砂

图6 CO₂硬化水玻璃砂24 h的微观表面Fig. 6 Microscopic surfaces of the sodium silicate sands hardened by CO₂ for 24 h

低作用；②硅胶在砂粒表面，由于硅胶比表面积大，能够吸收空气中的水分子，阻碍水分子对硅氧键的破坏，对高湿度条件下水玻璃砂的强度有提升作用；③硅胶使水玻璃脱水，产生游离的SiO₂提高了水玻璃模数，提高了模数的水玻璃在同等吹气时间条件下，产生了类似过吹现象，这使水玻璃砂正常湿度条件下24 h强度降低，但在正常湿度条件下水玻璃砂4 h强度略有提升。由于这三方面因素对水玻璃砂强度产生影响，当硅胶加入量大于0.4%时，第1种作用占据主导地位。

3.2 红外光谱分析

根据图7a硅胶的红外光谱图，显示的各吸收峰归属分别为：795.67 cm⁻¹处的吸收峰为Si—O—Si的对称伸缩振动吸收峰，1 083.13 cm⁻¹处的吸收峰为Si—O—Si的反对称伸缩振动吸收峰，而3 405.75 cm⁻¹处的吸收峰为Si—OH的特征吸收峰则是因为硅胶吸收了空气中的

水分。图7b普通水玻璃砂和图7c添加硅胶的水玻璃砂的红外光谱为3 313.96 cm⁻¹吸收峰为O—H伸缩振动，还有硅酸盐基团引起的Si=O—O伸缩振动。由图可知，加入硅胶后的水玻璃砂红外光谱和普通水玻璃砂的红外光谱基本一致，其主要的三个吸收峰位置基本不变，这表明加入硅胶后的水玻璃砂，其内部分子结构未发生变化，即未发生化学反应，其加入硅胶后水玻璃砂内部发生的性能变化是物理变化。硅胶由于具有多孔的空隙结构，因其比表面积较大，从而导致硅胶易吸水，在水玻璃砂中硅胶的吸湿能力强，能够吸附更多潮湿空气中的水分，而水玻璃砂在高湿度条件下强度下降的原因主要是钠离子对水分子的吸附作用，在氢氧基的催化下，使硅酸网状结构的破坏导致的^[6]，而由于硅胶的存在对这一过程起阻碍作用，所以加入硅胶后的水玻璃砂抗吸湿性能显著提升。

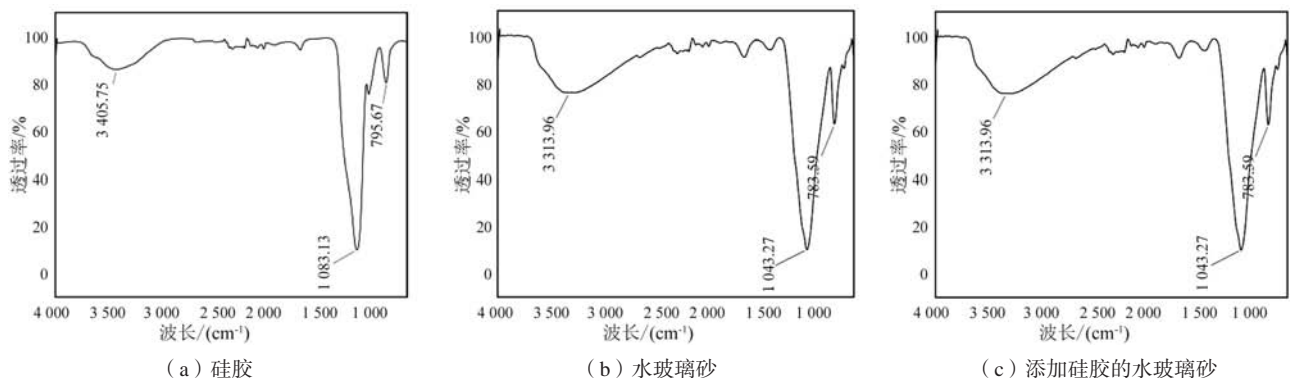


图7 硅胶、水玻璃砂、添加硅胶的水玻璃砂的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra results of the silica gel, sodium silicate sand and sodium silicate sand with silica gel

4 结论

(1) 与普通水玻璃砂相比，加入硅胶的水玻璃砂试样的抗吸湿性能得到显著提升。当硅胶加入量为砂重的0.1%时，水玻璃砂的抗吸湿性效果好，同时

其正常湿度条件下24 h强度降低不多。在相对湿度为95%~98%的恒湿瓶中存放24 h后，加入0.1%~0.3%的硅胶添加剂水玻璃砂比不加硅胶的水玻璃砂强度提升了近2倍，达到了1.4 MPa左右。

(2) 硅胶对水玻璃砂性能的影响主要是三个方面因素综合作用的结果: 硅胶属于非粘性物质, 随着硅胶的加入, 消耗了水玻璃砂中的水玻璃量, 故对水玻璃砂试样的正常湿度条件下24 h强度有降低; 由于硅胶比表面积大, 硅胶在砂粒表面能够吸收空气中的水分子, 阻碍水分子对硅氧键的破坏, 对高湿度条件下水

玻璃砂的强度有提升作用; 硅胶使水玻璃脱水, 产生游离的 SiO_2 提高了水玻璃模数, 加快了水玻璃硅酸凝胶的生成速度, 提高了模数的水玻璃在同等吹气时间条件下, 会产生类似过吹现象。

(3) 硅胶加入量过多, 其正常湿度条件下24 h/小时强度降低, 硅胶加入量在0.1%~0.3%为宜。

参考文献:

- [1] 樊自田, 朱以松, 董选普. 水玻璃砂工艺原理及应用技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [2] 许进. 铸造用水玻璃及其改性机制 [M]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [3] 朱青, 朱世根, 骆祯岚. 添加剂对水玻璃砂溃散性及铸铁件粘砂缺陷的影响 [J]. 铸造, 2014, 63 (4): 396-400.
- [4] 龚小龙, 樊自田. 绿色铸造材料研究及应用新进展 [J]. 金属加工 (热加工), 2020 (10): 15-18.
- [5] 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.
- [6] 王继娜, 徐开东, 樊自田. 典型硬化工艺水玻璃砂型吸湿机理研究 [J]. 热加工工艺, 2012, 41 (13): 45-48.
- [7] 刘加军. 改善水玻璃砂抗湿性的研究 [D]. 北京: 机械科学研究总院, 2008.
- [8] 谈剑, 张希俊, 张方, 等. 调高水玻璃模数的研究 [J]. 机械工人 (热加工), 2007 (5): 68-69.

Effect of Silica Gel on Moisture Resistance of Sodium Silicate Sand

GU Yun-hui, XIA Xiang-lin, DONG Wei-wei, HAN Bin, ZHU Shi-gen

(Engineering Research Center of Textile Equipment, Ministry of Education, School of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract:

To sum up the previous research on the moisture resistance of sodium silicate sand, most of them are at the expense of the 24 h strength of the sodium silicate sand by increasing the amount of sodium silicate added and adding various additives. The collapsibility of the sand becomes worse. The author measured the change of compressive strength of the sodium silicate sand sample after hardening under normal humidity conditions (RH 68%) and high humidity conditions (RH95%-98%) with and without adding silica gel to the sodium silicate sand. The results show that after 24 h storage under high humidity conditions, adding 0.1%-0.3% silica gel additive can increase the strength of the sodium silicate sand by nearly 2 times compared with that without the silica gel. The analysis believes that the main reason why the silica gel improves the moisture absorption resistance of the sodium silicate sand is: the silica gel has a large specific surface area and is easy to absorb water molecules, which slows down the destruction of water molecules on the silicon-oxygen bond of the sodium silicate silicate gel and hinders the bonding of the water molecules. The free SiO_2 produced by silica gel dehydrates sodium silicate increases the modulus of the sodium silicate, accelerates the formation speed of the silicate gel, and increased the modulus of the sodium silicate in the condition of the high humidity.

Key words:

sodium silicate sand; silica gel; moisture resistance; high relative humidity