

提高酯硬化水玻璃砂常温强度及溃散性研究

樊自田 董选普 张大付 黄乃瑜

(华中科技大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要: 对酯硬化水玻璃砂的性能特征进行了分析,就提高酯硬化水玻璃砂常温强度及溃散性的措施与方法,进行了试验研究和探讨.结果表明,影响水玻璃砂常温强度及溃散性的因素包括水玻璃的种类及模数、原砂的品质、水玻璃的加入量、环境温度及湿度等.

关键词: 酯硬化水玻璃砂; 常温强度; 溃散性

中图分类号: TG211 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4512(2004)04-0027-03

Improvement of the natural temperature strength and collapsibility of sodium silicate sand hardened by ester

Fan Zitian Dong Xianpu Zhang Dafu Huang Naiyu

Abstract: The normal temperature strength and collapsibility of sodium silicate sand are always two contradictory property indices in this kind of mounding sand. Some properties of sodium silicate sand hardened by ester were analyzed, and the improvements of the normal temperature strength and collapsibility of sodium silicate sand were investigated. The results show that, the main factors of affecting the normal temperature strength and collapsibility include the sodium silicate binder quality and its quantity added, the raw sand quality, and temperature and humidity in work surrounding.

Key words: ester hardened sodium silicate sand; natural temperature strength; collapsibility

Fan Zitian Prof.; College of Materials Sci. & Eng., Huazhong Univ. of Sci. & Tech., Wuhan 430074, China.

1 酯硬化水玻璃砂的性能特征

对于具有自硬性质的水玻璃砂酯硬化工艺来讲,型砂的硬化终强度、硬化速度(硬透性)、高温残留强度(溃散性)等参数是衡量其性能好坏的主要指标.影响水玻璃砂的硬化强度、硬化速度、残留强度的主要因素有:水玻璃的模数、浓度及加入量,原砂的质量,环境温度和湿度,混砂工艺,浇注温度和保温时间等.通常,普通酯硬化水玻璃砂工艺的性能特征表现为^[2,4]:a. 水玻璃的模数越高,硬化速度越快,硬化初期的强度较高,但型砂的终强度较低;b. 水玻璃的加入量越大、浓度

越高,其常温硬化强度越高,但其残留强度也越高(即溃散性越差);c. 环境温度越高,硬化速度越快,达到最高硬化强度的时间越短;d. 环境湿度的影响具有两面性,环境湿度增加,初始硬化速度加快、初始硬化强度有所增加;但硬化终强度有所下降,铸型的表面稳定性下降;e. 固化剂的种类对水玻璃型砂的硬化速度和硬化强度有决定性的影响,快、中、慢固化剂,对应着水玻璃型砂的快、中、慢硬化速度;但通常由慢固化剂获得的型砂的终硬化强度较高,而由快固化剂获得的型砂的终硬化强度较低.另外,原砂的品质对水玻璃型砂的常温强度和残留强度也有很大影响^[3].

试验研究表明,改性水玻璃粘结剂与普通水

收稿日期: 2003-07-18.

作者简介: 樊自田(1962-),男,教授;武汉,华中科技大学材料科学与工程学院(430074).

E-mail: fanzt@public.wh.hb.cn

基金项目: 铁道部中国车辆总公司研发资助项目.

玻璃粘结剂的主要区别在于^[2,4]:a. 在相同水玻璃加入量的前提下,硬化终强度更高,而残留强度更低,可以进一步降低水玻璃的加入量;b. 在不降低硬化终强度的前提下,型砂的硬化速度更快、硬透性更高;c. 在相同水玻璃加入量的前提下,型砂的表面稳定性更好、抗吸湿性更好。

2 提高水玻璃砂强度的措施

足够的终强度是铸造合格铸件的基本保障。提高水玻璃砂终强度的措施有:增加水玻璃加入量、降低水玻璃模数、较小的环境湿度、采用改性水玻璃粘结剂、采用高品质的原砂等。各主要因素对水玻璃砂终强度的影响见图1~8和表1。

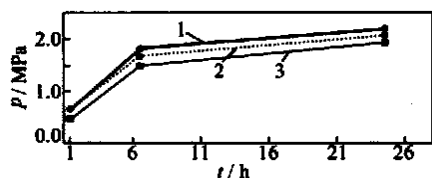


图1 水玻璃种类对水玻璃砂常温强度的影响

1—DFH1 改性水玻璃 3.0 %;2—商品改性水玻璃 3.0 %;3—普通水玻璃 5.0 % 其他均为:0.45 % 商品酯 1 # ,50/100 都昌砂

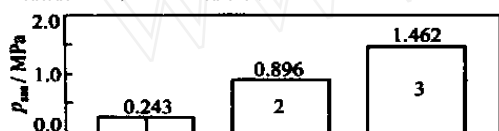


图2 水玻璃种类对水玻璃砂高温残留强度的影响 (800 残强,图说与图1相同)

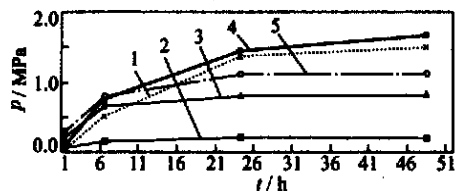


图3 水玻璃模数对常温抗压强度的影响

1—普通水玻璃 ($M=2.2, B=50$), 0.3 % 快酯;
2—普通水玻璃 ($M=3.0, B=45$), 0.3 % 快酯;
3—普通水玻璃 ($M=3.0, B=45$), 0.3 % 慢酯;
4—[85 % 普通水玻璃 + 15 % DFH1 改性剂], 0.3 % 快酯;
5—[85 % 普通水玻璃 + 15 % DFH1 改性剂], 0.3 % 慢酯。均为 40/70 岳阳砂,水玻璃加入量均为 3.0 %

2.1 水玻璃种类的影响

图1、图2 为水玻璃种类不同对水玻璃砂强度的影响(试验条件为:试验的环境温度 17 °C,环境湿度 89 %;各组分的加入量为砂的质量分数;水玻璃 $M=2.2, B=50$)。试验结果表明,改性水

玻璃粘结剂与非改性水玻璃粘结剂的根本区别在于:改性水玻璃粘结剂的初期硬化速度快、硬透性好,终硬化强度稍高,但溃散性大大改善。不同的改性水玻璃粘结剂的溃散性的区别很大。如:非改性水玻璃粘结剂的 800 °C 残留强度为 1.462 MPa;某商品改性水玻璃粘结剂的 800 °C 残留强度为 0.896 MPa 约是非改性水玻璃的 61 %;而我们研制的 DFH1 型改性水玻璃粘结剂的 800 °C 残留强度为 0.243 MPa 约是非改性水玻璃的 17 %,某商品改性水玻璃粘结剂的约 27 %。

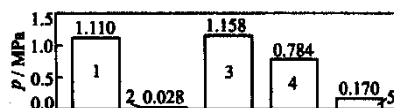


图4 水玻璃模数对水玻璃砂高温残留强度的影响 (800 残强,图说与图3相同)

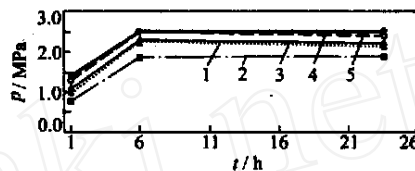


图5 原砂种类对水玻璃砂常温强度的影响

1—50/100 都昌砂;2—50/100 海城砂;3—50/100 东山砂;4—50/100 平潭砂;5—50/100 大林砂。其他均为 3.0 % DFH1 改性水玻璃,0.3 % 商品酯 1 #

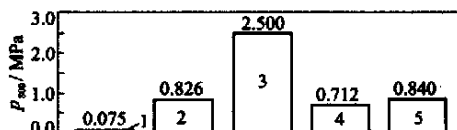


图6 原砂种类对水玻璃砂高温残留强度的影响 (800 残强,图说与图5相同)

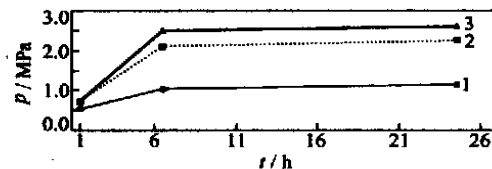


图7 水玻璃加入量对水玻璃砂常温终硬化强度的影响

1—DFH1 改性水玻璃 2.0 %;2—DFH1 改性水玻璃 3.0 %;3—DFH1 改性水玻璃 4.0 %。其他均为:0.45 % 商品酯 1 # ,50/100 都昌砂

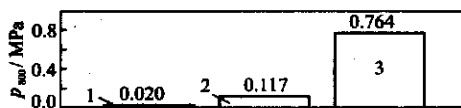


图8 水玻璃加入量对水玻璃砂高温残留强度的影响 (800 残强,图说与图7相同)

2.2 水玻璃模数的影响

水玻璃模数的影响如图3、图4 所示(试验条

件：试验的环境温度约 5℃，环境湿度 85 %；各组分的加入量为砂的质量分数）。从图中可以看出，水玻璃模数高，硬化速度快，终强度低，溃散性好；而水玻璃模数低，硬化速度慢，终强度高，但溃散性较差；改变固化剂的类型（快、中、慢酯等）也可改变硬化速度、终强度和残留强度（溃散性）。

2.3 原砂的影响

原砂的影响如图 5、图 6 所示（试验条件：试验的环境温度 28℃，环境湿度 85 %；各组分的加入量为砂的质量分数；水玻璃 $M = 2.2$ ， $\%B = 50$ ）。结果表明：原砂的不同，对水玻璃砂的硬化强度和溃散性有巨大影响。在如图 5、图 6 所示的 5 种原砂中，24 h 硬化强度的次序为“大林砂 > 平潭砂 > 东山砂 > 都昌砂 > 海城砂”，大林砂的终硬化强度最高，残留强度的次序为：“东山砂 > 大林砂 > 海城砂 > 平潭砂 > 都昌砂”，都昌砂的残留强度最小（溃散性最好）。首次发现，原砂的不同，对水玻璃砂的溃散性有巨大影响，都昌砂有着很小的溃散性，主要原因及机理见文献[3]分析。

2.4 水玻璃加入量的影响

图 7、图 8 的结果显示，水玻璃的加入量对水玻璃砂的终硬化强度和残留强度有着直接的影响（试验条件：环境温度 20℃，环境湿度 94 %；各组分的加入量为砂的质量分数；水玻璃 $M = 2.2$ ， $\%B = 50$ ）。水玻璃的加入量多，水玻璃砂的终硬化强度高，其残留强度也相应提高（即溃散性下降）。当水玻璃加入量为 2.0 % 时，水玻璃砂样在 800 下的残留强度接近 0。在保证常温使用强度足够的前提下，尽量降低水玻璃的加入量是提高水玻璃砂溃散性的主要途径之一。

2.5 不同温度、湿度的影响

不同温度、湿度的影响如表 1 所示。从表 1 中

表 1 不同温度、湿度下水玻璃砂硬化强度

		温度/ 湿度/		抗压强度/ MPa		
		%		1 h	6 h	24 h
0.3 快酯	[100]	15	87	0.26	1.14	1.78
0.3 快酯	岳阳砂	8	85	0.08	0.69	1.45
0.3 中酯	[100]	16	87	0.64	1.89	2.52
0.3 中酯	都昌砂	16	95	0.56	1.52	1.81
0.3 中酯	[100]	8	85	0.07	0.72	1.45
0.3 中酯	海城砂	18	93	0.61	1.62	1.88
0.3 慢酯		28	92	0.68	1.72	1.83

各组分的加入量为砂的质量分数；水玻璃 $M = 2.2 \sim 2.3$ ， $\%B = 50$ ；水玻璃粘结剂均为 3.0

可以看出：不同环境温度和湿度下，对水玻璃砂的硬化速度及硬化终强度的巨大影响。应该根据不

同的环境温度，采用快、中、慢固化剂来调节水玻璃砂的硬化速度。在相同环境温度条件下，湿度越大，通常 24 h 的硬化强度（终强度）下降。

3 水玻璃砂硬化速度的调节方法

一年四季（春、夏、秋、冬）的环境温度和环境湿度相差很大，在相同的季节我国南方和北方的环境温度与环境湿度差距也很大。因此，必须根据环境温度和环境湿度的变化来调节水玻璃砂的硬化速度，以适应不同条件下的工业生产。调节水玻璃砂硬化速度的方法通常有两种：一种是调节水玻璃的模数；另一种是采用不同硬化速度的固化剂。

根据水玻璃模数的不同可将水玻璃分为： $M_1 = 2.1 \sim 2.3$ ， $M_2 = 2.4 \sim 2.6$ 和 $M_3 = 2.7 \sim 3.0$ 等三个种。对于新砂来讲，环境温度为 10 ~ 25℃（春、秋季节）可选用模数 $M_2 = 2.4 \sim 2.6$ 的水玻璃，环境温度少于 10℃ 的冬天可选用模数 $M_3 = 2.7 \sim 3.0$ 的水玻璃，环境温度大于 25℃ 的夏天可选用模数 $M_1 = 2.1 \sim 2.3$ 的水玻璃。

根据硬化酯的硬化速度，水玻璃硬化剂可分为：特快、快、中、慢、特慢等五种。可根据环境温度（气候）的变化，选用不同的硬化剂。通常冬天选用快酯（很冷的天气可用特快酯），夏天可选用慢酯（很热的天气可选用特慢酯），而春、秋两季可选用中酯。硬化剂种类的选择，通常要由试验或经验来确定，温差大的季节，一天的早、中、晚都要对硬化剂的种类或配比进行调整。

通过协调水玻璃的模数（低模、中模、高模）和硬化剂的种类（特快、快、中、慢、特慢）的变化，可实现我国大多数地区的室内环境温度条件下（- 5 ~ 40℃），水玻璃砂工艺的正常生产。但对于干法再生砂，通常采用模数 M 小于 2.0 的超低模数水玻璃。

4 提高水玻璃砂溃散性的措施

提高水玻璃砂溃散性的措施通常有：降低水玻璃加入量、提高水玻璃模数、采用改性水玻璃粘结剂、采用溃散剂、采用溃散性好的原砂等。如图 2、图 4、图 6、图 8 所示。

在使用性能不受影响的条件下尽可能地降低水玻璃加入量、采用改性水玻璃粘结剂是提高水玻璃砂溃散性的常用措施。

（下转第 52 页）

应的解决方法:

a. 保密性. 使用 SSL/ TLS 等安全传输协议保证被传输的消息不会被入侵者非法读取.

b. 授权. 使用存取控制列表和访问控制策略保证发送方被授权发送信息. 服务器对嵌入在 SOAP 消息中的用户名和密码进行认证, 对于合法用户根据规则进行授权并提供服务.

c. 消息完整性. 使用报文摘要 MD5 散列方法或数字签名验证消息的完整性.

d. 消息源认证. 使用时间戳 (Timestamps) 和共享密钥来加密报文摘要保证消息是来自于已知的源并且不是重复消息.

e. 不可否认性. 使用数字签名和公钥加密保证消息创建者不能否认发出的消息.

3.2 需要关注的问题

有些情况需要验证消息的唯一性, 如破坏者可能截取一个消息并反复发送以实施重复攻击. 因此, 数字签名必须结合时间戳或 NONCE 等方法以保证消息的唯一性. 示例代码如下:

```
wsu:Timestamp wsu:Id = "..."
```

```
wsse:Nonce EncodingType = "..."/> / wsse:Nonce
```

```
wsu:Created ... / wsu:Created
```

```
wsu:Expires ... / wsu:Expires
```

```
wsu:Received ... / wsu:Received
```

```
/ wsu:Timestamp
```

如果在 SOAP 消息中出现: wsse:Nonce 和 wsu:Created 这两个元素之一, 则相应的摘要值的计算公式为:

$$\text{PasswordDigest} = \text{SHA1}(\text{nonce} + \text{created} + \text{password})$$

即把现时标志、创建时间戳和密码连接起来, 然后传送这个组合的摘要.

参 考 文 献

- [1] Deitel H M. Java Web 服务高级教程. 邱仲潘译. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [2] 胡海璐. XML Web Services 高级编程范例. 北京: 电子工业出版社, 2003.

(上接第 29 页)

另外, 型砂的受热温度、受热保温时间、打箱时间、有机酯硬化剂的种类等, 对水玻璃砂的溃散性也有较大影响. 受热温度和保温时间对型砂溃散性的影响, 如图 9、图 10 所示.

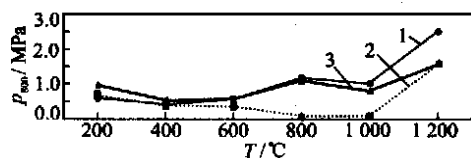


图 9 型砂受热温度对水玻璃砂溃散性的影响

1—大林砂 100; 2—都昌砂 100; 3—100 海城砂.

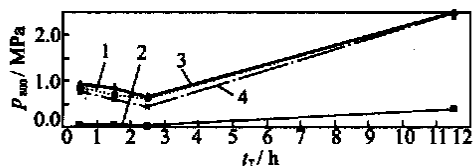


图 10 型砂在 800 °C 下保温的时间对溃散性的影响

1—大林砂 100; 2—都昌砂 100;
3—海城砂 100; 4—平谭砂 100.

图 9 (试验条件: 环境温度 27 °C, 环境湿度 84 %; 试样在一定温度下, 保温 1 h 后, 取出空冷) 表明, 型砂的受热温度不同, 其残留强度大小的区

别较大, 不同的原砂在不同的受热温度下, 其残留强度数值也有很大的区别.

图 10 (试验条件: 环境温度 27 °C, 环境湿度 84 %; 试样在 800 °C 下受热, 保温一定时间后, 取出空冷) 表明, 在一定的受热温度下, 同一种试样, 如加热保温不同的时间, 其残留强度也有较大不同. 试样在 800 °C 保温 1 ~ 3 h, 其残留强度数值变化不大 (有所降低); 但保温 1 h 后随炉冷至室温 (约 12 h), 其溃散性大大增加, 大部分砂样已出现烧结现象, 主要原因详见文献 [3].

参 考 文 献

- [1] 樊自田, 章道增, 黄有谋. 影响酯硬化水玻璃干法再生砂性能的因素. 铸造, 1996 (1): 21 ~ 25
- [2] 董选普, 何大炎, 樊自田等. 新型易溃散改性水玻璃砂的研究. 铸造, 2003 (1): 38 ~ 41
- [3] 董选普, 陆 浔, 樊自田等. 新型改性水玻璃型砂中原砂对其溃散性改进的作用机理. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2003, 31 (6): 16 ~ 19
- [4] 樊自田, 董选普, 黄乃瑜等. 水玻璃砂工艺及材料研究与应用的新进展. 铸造, 2002 (9): 530 ~ 534