

熔模精密铸造

(上册)

《熔模精密铸造》编写组 编

国防工业出版社

熔模精密铸造

(上册)

《熔模精密铸造》编写组 编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书分上、下两册出版。上册系统地介绍了熔模铸造工艺的基础知识和生产技术，反映了国内外近年来的发展概况。上册主要内容分为七章和三个附录：制模材料及工艺、制壳材料及其基础知识、水玻璃型壳、硅酸乙酯和硅溶胶型壳、型芯、铸件工艺设计、压型的设计与制造；附录部分汇编了熔模铸造常用原材料和型壳性能的检测方法等。本书可供熔模铸造工作者和大专院校师生参考。

熔 模 精 密 铸 造

(上 册)

《熔模精密铸造》编写组 编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

廊坊日报印刷厂印刷

*

787×1092¹/₁₆ 印张 20¹/₂ 478 千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷 印数：0,001—6,600册

统一书号：15034·2193 定价：2.10元

前 言

熔模铸造是一种少切削、无切削的先进工艺。用这种工艺生产的铸件，具有高的尺寸精度和表面光洁度，可以节省大量的机械加工工时和设备，提高金属材料的利用率，所以这种方法在工业生产中得到日益广泛的应用。

近年来，我国熔模铸造工作者进行了大量的试验研究，取得了显著的成果，出现了许多立足于我国资源条件的新材料以及提高铸件质量和劳动生产率、改善劳动条件的新工艺、新技术和新设备，使这一工艺开始形成具有我国特色的先进工艺之一。

编写本书的目的就在于总结我国熔模铸造工艺的生产经验和科研成果，使之能更好地为生产、科研和教学服务，为实现四个现代化服务。

本书在内容上着重介绍熔模铸造的基础知识和生产工艺，并从理论上分析原材料和各种工艺因素对熔模、型壳和铸件质量的影响，简要地介绍有关机械设备。

本书分上、下两册出版。上册的主要内容有：制模和制壳原材料及其工艺、铸件工艺设计、压型设计和附录；下册的主要内容有：合金的熔炼和浇注、铸件的清理和热处理以及铸件质量分析等。

上册由上海交通大学、浙江大学和内蒙古工学院主编。参加编写的有：内蒙古工学院佟天夫，上海交通大学陈美怡、吴学明、厉松春，浙江大学曾昭昭、翁家潮，甘肃工业大学童本义，河北工学院梁希超，江西工学院苏健本、张文俊，贵州工学院周蓓莉等。各章执笔编写者是：绪论——翁家潮，第一章——厉松春，第二章——曾昭昭、陈美怡，第三章——佟天夫，第四章——吴学明、陈美怡、周蓓莉，第五章——苏健本、张文俊，第六章——佟天夫，第七章——童本义，附录——梁希超。

在本书的编写及审定稿过程中，曾得到许多工厂、科研机关和高等院校的热情支持和大力协助，提供了许多宝贵资料和意见，在此表示感谢。

由于我们水平所限，错误之处在所难免，希望读者批评指正。

《熔模精密铸造》编写组

一九七八·十二

目 录

绪论	1	四、溶胶的稳定性	61
第一章 制模材料及工艺		五、影响溶胶稳定性的因素	61
第一节 模料性能的基本要求	4	六、硅凝胶的形成	65
第二节 模料的成分及性能	5	第四节 制壳粘结剂的基本性质	
一、蜡基模料	6	及胶凝原理	66
二、松香基模料	16	一、水玻璃	67
三、其他模料	22	二、硅溶胶	73
第三节 模料的制备	26	三、硅酸乙酯	78
一、模料的配制	26	四、其他粘结剂	81
二、糊状模料的制备	28	第五节 表面活性剂在制壳中的应用	82
三、石蜡-硬脂酸模料的回收和处理	29	一、表面能和表面张力	82
第四节 熔模的制造及组合	31	二、润湿作用	83
一、制造熔模	31	三、表面活性剂的性质及应用	84
二、浇口棒制作	36		
三、熔模的组合	36	第三章 水玻璃型壳	
第五节 熔模的缺陷及分析	37	第一节 水玻璃耐火涂料及其配制	89
		一、水玻璃耐火涂料的组成和作用	89
第二章 制壳材料及其基础知识		二、水玻璃耐火涂料的质量控制	95
第一节 对型壳性能的要求	39	三、耐火涂料的配制	102
一、强度	40	第二节 氯化铵为硬化剂的制壳工艺	102
二、透气性	40	一、上涂料和撒砂	102
三、热物理性能	41	二、型壳的干燥和硬化	104
四、热稳定性	42	三、脱蜡	110
五、高温下化学稳定性	43	四、型壳的焙烧	112
第二节 制壳耐火材料	44	第三节 其他硬化剂和制壳工艺	115
一、石英	45	一、结晶氯化铝和聚合氯化铝硬化工艺	115
二、电熔刚玉	48	二、氯化镁硬化剂硬化工艺	123
三、铝-硅系制壳耐火材料	49	三、混合涂料制壳工艺	123
四、锆英石	57	四、交替硬化制壳工艺	124
第三节 制壳粘结剂——硅酸胶体的		第四节 水玻璃型壳的质量和缺陷	
基础知识	57	分析	125
一、胶体溶液的基本性质	58	一、型壳的表面质量	125
二、硅酸溶胶的胶团结构	58	二、型壳的尺寸稳定性	128
三、扩散双电层及 ζ 电位	60	三、型壳的强度性能	129
		四、水玻璃型壳的其它缺陷	133

五、取模机构的设计	242
六、锁紧机构的设计	247
七、其它部分的设计	250
第二节 压型工作图设计	251
一、概述	251
二、综合线收缩率 K 值的确定	252
三、型腔尺寸的确定	260
四、压型的精度、光洁度、公差与配合	266
五、尺寸的标注方法	271
六、压型所用材料、热处理及总装技 术要求	272
七、压蜡机用压型结构特点	273
第三节 易熔合金压型及石膏压型	276
一、石膏压型	276
二、易熔合金压型	279
第四节 压型标准件	283
一、压型的凸耳	283
二、卡钳锁	284
三、偏心锁	286
四、旋转开型的转轴机构零件	287

附 录

附录一 模料性能的检测方法	288
一、蜡基模料性能的测定方法	288
二、模料性能的其他测定方法	294
附录二 粘结剂及硬化剂质量的 检测方法	298
一、水玻璃模数和凝结时间的测定	298
二、硬化剂 NH_4Cl 溶液成分的测定	300
三、聚合氯化铝中 Al_2O_3 和碱化度的测定	302
四、硅酸乙酯水解液比重及粘度的测定	303
五、硅酸乙酯水解液中 SiO_2 和 HCl 含量 的测定	304
附录三 型壳质量检测	305
一、水玻璃型壳中残留 Na_2O 含量的测定	306
二、型壳强度的测定	306
三、型壳热变形的测定	316
四、型壳线膨胀值的测定	319
五、型壳透气性的测定	319
参考资料	322

第五节 制壳机械化简介	137	一、陶瓷型芯的烧结	180
一、悬链式制壳流水线	137	二、陶瓷型芯的内部组织	182
二、制壳单机	139	第四节 其它制芯方法	183
第四章 硅酸乙酯和硅溶胶型壳		一、注浆法	183
第一节 硅酸乙酯的水解	142	二、干压法	184
一、硅酸乙酯水解用水量	142	三、热塑性树脂为增塑剂的热压注法	185
二、硅酸乙酯水解液成分的计算	146	第六章 铸件工艺设计	
三、硅酸乙酯的水解工艺	152	第一节 概述	186
第二节 涂料的配制和型壳制造	154	第二节 铸件结构工艺性分析	187
一、耐火涂料的配制	154	一、壁厚和壁的连接	187
二、型壳的制造	154	二、平面	188
三、快速制壳工艺	157	三、孔和槽	189
四、熔失熔模	159	四、锻件、冲压件和切削加工件改为熔模 铸件时的结构要求	189
五、型壳的焙烧	159	五、顺序凝固的要求	190
第三节 硅酸乙酯型壳质量分析	160	第三节 工艺方案和工艺参数的 确定	191
一、型壳强度不高	160	一、铸孔	191
二、型壳裂纹	160	二、基准面选择	192
三、型壳表面层脱层	161	三、工艺筋	194
四、型壳溶胀	161	四、工艺孔	195
五、型壳长毛	161	五、铸件的精度和表面光洁度	196
第四节 硅溶胶型壳	162	六、加工余量	198
一、硅溶胶涂料	163	七、铸造斜度	198
二、型壳的干燥	166	八、铸造圆角	200
第五节 复合型壳	169	第四节 浇冒口系统设计	200
一、硅酸乙酯-水玻璃复合型壳	169	一、熔模铸造浇注系统的作用和要求	200
二、硅溶胶-硅酸乙酯复合型壳	171	二、浇注系统各单元设计	201
第五章 型芯		三、冒口、补贴和冷铁的应用	211
第一节 陶瓷型芯的基体材料和 矿化剂	173	四、典型铸件浇冒口系统实例分析	213
一、陶瓷型芯的基体材料	173	五、浇注系统尺寸的确定	222
二、矿化剂	174	六、笼式浇注系统	226
第二节 制芯工艺	175	七、工艺出品率	228
一、增塑剂	175	第五节 工艺图和铸件图绘制	229
二、表面活性剂	176	第七章 压型的设计与制造	
三、浆料配制	176	第一节 机械加工压型的结构 设计	231
四、陶瓷型芯的压制	177	一、概述	231
五、陶瓷型芯的焙烧	178	二、分型面的选择	233
六、陶瓷型芯的强化	179	三、成型部分的设计	235
七、从铸件中脱芯的方法	179	四、定位构件的设计	239
第三节 陶瓷型芯的烧结及其内 部组织	180		

绪 论

熔模铸造的实质和我国古代的失蜡铸造相同。这种方法采用只能使用一次的可熔化的模型，故称为熔模铸造。又因用这种方法生产的铸件具有较高的精度和表面光洁度，故又有熔模精密铸造之称。

我国古代劳动人民创造的失蜡铸造方法，至迟在唐代的文献资料中已有记载。而在明代宋应星所著《天工开物》一书中，则对古代失蜡铸造工艺作了详细的描述，如当时宫廷使用的“北极朝钟”，直径八尺，高一丈一尺五寸，重达二万斤。书中介绍了采用失蜡铸造工艺制作这种大钟的过程：“……掘坑深丈几尺，燥筑其中如房舍，埴泥作模骨，其模骨用石灰三和土筑，不使有丝毫隙拆。干燥之后，以牛油、黄蜡附其上数寸，油蜡分两，油居什八、蜡居什二。其上高蔽抵晴雨（夏月不可为，油不冻结）。油蜡埴定，然后雕镂书文、物象，丝发成就。然后春筛绝细土与炭末为泥，涂埴以渐，而加厚至数寸，使其内外透体干坚，外施火力，炙化其中油蜡，从口上孔隙熔流净尽，则其中空处，即钟鼎托体之区也。凡油蜡一斤虚位，填铜十斤。塑油时，尽油十斤，则备铜百斤以俟之。……凡火铜至万钧，非手足所能驱使。四面筑炉，四面泥作槽道，其道上市承接炉中，下口斜低以就钟鼎入铜孔，槽傍一齐红炭积围。洪炉熔化时，决开槽梗（先泥土为梗塞住），一齐如水横流，从槽道中视注而下，钟鼎成矣。”

1968年在河北满城发现西汉时中山靖王刘胜（死于公元前113年）墓葬。其中有些青铜器，如错金铜博山炉，见图0-1。经有关部门鉴定为失蜡铸造法铸制而成。器足有透雕蟠龙纹，器腹饰错金卷云纹。上有山水、人物及虎、野猪、猴等各种动物，极为精致，足见当时失蜡铸造技术水平已经相当成熟。

现代熔模铸造方法是在本世纪四十年代初期形成的。在这以前的牙科医学中，已经成功地应用失蜡铸造方法，采用石膏作为造型材料，用金银浇铸假牙齿。

由于机械制造及军工生产需要精密的钢铸件，特别是为了制造喷气发动机的叶片、叶轮、喷嘴等形状复杂的、尺寸精度及表面光洁度要求很高的耐热钢铸件，以及新型粘结剂——硅酸乙酯水解液和优质的耐火材料的出现，这就使现代的熔模铸造方法在工业生产中得到实际应用。

应当指出，在四十年代的初期，熔模铸造都是采用实体型的，在四十年代的后期才开始采用多层型壳，发展到现在，多层型壳几乎完全取代了实体型。

熔模铸造的生产流程见图0-2。



图0-1 错金铜博山炉（西汉）

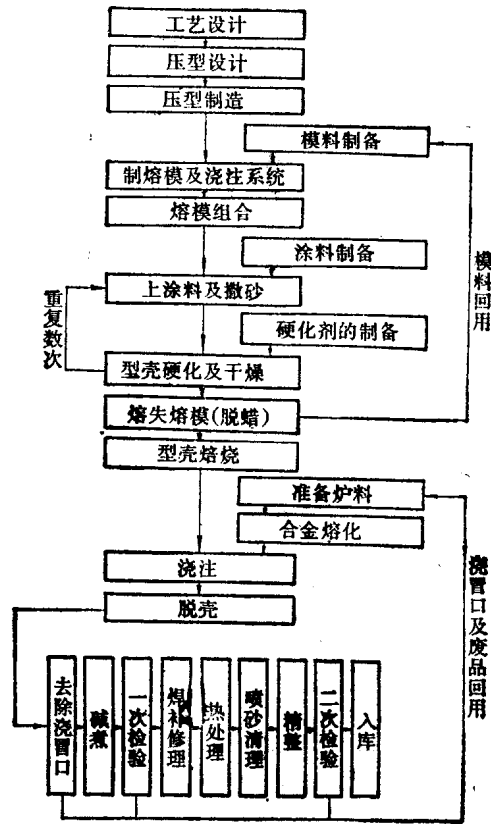


图0-2 熔模精密铸造流程图

熔模铸造主要有以下几个优点：

1. 熔模铸件精度高、表面光洁度好

熔模铸造在造型过程中不需要起模，铸型无分型面，这有利于保持型腔尺寸精确。目前熔模铸件的公差，可以达到公称尺寸的 $\pm 0.5\%$ 以内，表面光洁度可以达到 $\nabla 4 \sim \nabla 7$ 。因此，采用熔模铸件作为零件的毛坯，可以减少切削加工量，甚至无需切削加工，从而可以大量减少切削加工工时和切削机床，节省金属原材料和切削刀具的消耗等。

据有关资料报导：某机床厂制造 X62W 型万能铣床，其中有 39 种零件用熔模铸件取代锻件后，一年就可节约钢材 283 吨，加工工时 2500 多小时；某汽轮机厂生产增压器动静叶片，原用 2Cr13 圆钢铣制，改用熔模铸件后，每台可节约钢材 100 公斤，节省加工工时 1800 小时；又如某工具厂生产东方红 70 型凿岩机的四个关键零件，用熔模铸件取代了锻件，全年可节约 20Cr 低合金钢材 130 吨。

2. 可以铸造薄壁铸件及小铸件

铸件的壁厚可以小至 0.5 毫米以下，铸件的重量可以小于 0.1 克。

3. 可以铸造形状复杂的铸件

熔模铸件的形状很少受限制，所以使有些组合件或焊接件，在稍加改变零件的结构设计便可成为整体零件。这样不仅可以降低生产成本，并可减轻零件重量，也改进了产品设计性能。此法还可以铸造形状复杂的薄壁铸件，如叶轮、空心叶片等。

4. 几乎不受合金种类的限制

特别是对于难以切削加工或锻压加工的合金，这个优点非常突出。此外，可以废料回用，节约金属材料。

5. 对大量生产或小批生产，均可适用

事物总是一分为二的，熔模铸造也存在一定的缺点，主要是：

1. 熔模铸造工艺过程复杂、工序多，影响铸件质量的工艺因素多，必须严格控制各种原材料及各项工艺操作，才能稳定生产。

2. 铸件不宜过大过厚，以免影响尺寸精度。目前大多生产5公斤以下的铸件，最大的也不过一百多公斤。

3. 生产周期较长。

4. 铸件冷却速度慢，容易引起铸件晶粒粗大。碳钢铸件还易于形成表面脱碳层。

熔模铸造的缺点随着本身技术的发展也在不断改进。自四十年代后期，采用多层型壳，使生产周期缩短，材料消耗减少，生产成本降低。陶瓷型芯及可溶型芯的采用，又有利于使熔模铸件的形状更加不受限制。新的模料、耐火材料、粘结剂的研制及发展；先进精整方法的采用；真空熔铸技术、表面孕育细化晶粒技术、定向结晶、热等静压及先进检测技术的采用，更有利于进一步提高和保证精密铸件的质量，扩大它的应用范围。

熔模铸造在国外的的发展速度很快，已出现许多高度机械化的大型车间，有的还建立了全自动化生产线。但是，它的潜力仍然很大，如国外有人将熔模铸件按其服务对象不同分为二类：一类用于航空及航天工业；一类用于一般机械制造工业。从近几年来总的发展趋势看，这两类铸件均有增长，特别是用于一般机械制造的铸件，比航空及航天工业用的发展速度更快，其中有色金属铸件尤有显著增长。

目前我国熔模铸造已广泛地用于航空、造船、汽车、拖拉机、汽轮机、燃汽轮机、采矿机械、农业机械、纺织机械、机床、量具、刃具、仪表、医疗器械等工业部门以及日用品、工艺美术品的制造中。

在试验研究工作方面也取得了可喜的成果，例如具有我国独特风格的水玻璃高强度型壳及硅酸乙酯铝矾土湿法快速制壳新工艺，对发展熔模铸造起了很大的促进作用。此外，在材料的代用方面，如用低分子聚乙烯、松香和地蜡等代替硬脂酸；用铝矾土、焦宝石、匣钵砂等代替石英砂(粉)；用聚合氯化铝、结晶氯化铝等代替氯化铵，以及在制壳工艺方面的复合型壳及交替硬化等，都进行了许多试验研究工作。目前已有不少工厂建立了制壳流水线，焙烧浇注流水线，有的工厂还采用了压蜡或制壳的自动化单机。

为了充分发挥熔模铸造的优越性，今后应根据我国资源条件和工农业生产发展的需要，进一步研究和采用新材料、新工艺和新设备；研制必要的检测仪器和设备，制订必要的技术标准；对于要求特别高的铸件，应尽量采用最先进的技术；在主要工序（如制模、制壳等）及工作条件较差的工序（如浇注、脱壳、清理及精整等）上进一步提高机械化、自动化水平。

第一章 制模材料及工艺

熔模铸造工艺的显著特点是采用可溶性模型（简称熔模）制造铸型，且每生产一个铸件就需消耗一个熔模。由此可见，熔模质量的优劣将直接影响铸件的质量。因此，合理地选择熔模材料和正确地掌握制模工艺，是保证熔模铸件质量的重要前提。

第一节 模料性能的基本要求

制造熔模的材料称为模料。为了得到优质的熔模，必须选择合适的模料。由于熔模铸造的工序较多，因此对模料性能的要求也是多方面的，包括物理、化学、机械、工艺等性能及技术经济指标等。

用于熔模铸造的制模材料应在下述性能方面满足一定的要求：

1. 熔点

适合熔模铸造生产所用的模料其熔点不宜过高或过低，一般在60~100℃范围内。因为根据模料的一般性能，熔点适中时，熔模具有一定的强度和热稳定性；同时便于配制模料、制备和熔失熔模、适应生产机械化和自动化以及缩短生产周期的要求。

2. 热稳定性

标准试样在加热时，以变形挠度达2毫米时的温度为模料的软化点即热稳定性。模料的软化点一般不宜低于35~40℃，否则在夏季将很难保证熔模的强度和精度。根据实际经验，模料的软化点应比制模及制壳工作场地的温度高出10~15℃为宜。

3. 流动性

模料在一定的条件下充填压型型腔的能力称为流动性。模料应具有良好的流动性，这样有利于完满而清晰地复制出压型型腔的表面，从而得到形状准确和表面光洁的熔模；同时也便于模料从型壳中熔出。

4. 收缩率

模料的收缩率以“圆饼试样”在一定的温度范围内冷却时的直径变化百分率表示。对模料收缩率的要求，一般希望小于1%，而且其值稳定。模料收缩率小，能使熔模的尺寸更接近于压型型腔的尺寸，并能减少冷却时的扭曲变形，从而保证熔模的精度。

5. 强度

模料的强度通常以标准试样的抗弯和抗拉强度表示。为保证熔模在组合、储存及制壳等过程中，受搬动、震动、冲击的作用下不损坏、不变形或少变形，这就要求模料在常温下有足够的机械强度。据资料介绍，用于小件的模料其抗拉强度最好大于14公斤/厘米²，而大件模料则应不小于25公斤/厘米²。

6. 焊接性

模料的焊接性表示模料相互之间的接合性能。将单个的熔模组合成模组时，要求模料有良好的焊接性能和较高的焊接强度，这样便于熔模的组合，并避免模组在运输和制壳时

①
②

由焊接处发生断裂。

7. 涂挂性

模料对耐火涂料的润湿亲和性能称为涂挂性。制壳时，要求熔模表面能被耐火涂料很好地润湿，均匀地涂覆一层。模料涂挂性的好坏直接影响到型壳内腔形状的完整及表面光洁。

8. 灰分

模料灼烧后的残留物称为灰分。型壳焙烧后，模料的灰分遗留在型壳内，如果不清除干净，就会降低铸件的内部质量和表面光洁度。因此，要求模料中灰分含量越少越好。

对模料性能的要求，除上述几点外，生产上还要求模料的比重要小、表面硬度高、配制容易、回收方便、复用性好、无公害、资源丰富及价格低廉等。

我国的模料资源极为丰富，品种繁多，仅就蜡质材料而言，除石蜡、地蜡、褐煤蜡等矿物蜡外，还生产了优质的蜂蜡、川蜡及其动植物蜡，这为研制更多更好的新模料提供了充分的物质条件。

国内常用的各种模料原材料的种类、技术要求及工艺、物理性能见表1-1。

表1-1 模料原材料的主要技术要求^①

序号	原材料名称	产地	技术条件	物理性能					
				熔点 (°C)	软化点 (°C)	自由收缩率 (%)	抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	灰分 (%)	比重 (克/厘米 ³)
1	石蜡	大连 锦西	QB446-77	58~70	>30	0.50~0.70	2.25~3.00	<0.11	0.88~0.91
2	地蜡	上海 锦西南充	SYB1605-76	67~80	40	0.60~1.10	15.00~20.00	<0.03	0.85~0.95
3	硬脂酸	大连 上海	QB523-66	54~57	35	0.60~0.69	1.75~2.00	<0.02	0.86~0.89
4	褐煤蜡	寻甸曲靖舒兰		82~85	48	1.63	45.40		0.88~0.93
5	蜂蜡	云南		63~67	40	0.78~1.00	2.90~3.00	<0.03	0.91~0.93
6	川蜡	四川贵州		80~82		0.80~1.20	11.50~13.00	0.04~0.06	0.92~0.95
7	松香	广东 福建	LY204-74		74	0.07~0.09	50.00	<0.03	1.03~1.09
8	聚乙烯	兰州 上海	HG2-247-65	104~115	80	2.00~2.50	80~160	<0.06	0.92~0.93
9	EVA ^②	上海 北京	EVA28/250	62~75			30~60		0.94~0.95
10	聚苯乙烯	兰州 上海	HG2-299-65	160~170	70~80	0.65~0.75	300~500	0.02~0.04	1.05~1.07
11	乙基纤维素			160~180			>500	0.30~0.80	1.00~1.20
12	尿素		HGB2166-62	130~134		0.10	17.0~18.5	<0.03	1.335

① 该表数据由各单位提供，测试方法有所不同，仅供参考。

② EVA即乙烯醋酸乙酯共聚物。

第二节 模料的成分及性能

熔模铸造所用的制模材料早期主要是蜡质混合料，故有“蜡料”与“蜡模”之称。但随着这项工艺应用范围的不断扩大及生产的迅速发展，蜡料在性能和数量上已越来越不能满足要求。因此，各种有机物、天然的或人造的树脂材料及无机盐类等陆续得到应用，或则作为添加物以改善蜡料性能，或则取蜡料而代之，而“蜡料”一词亦逐渐被涵义更广泛的“模料”所代替。

实际生产中所应用的模料种类很多，通常按其熔点高低分为三类：一是低熔点模料（低温模料），其熔点低于60°C，如石蜡-硬脂酸模料；二是中熔点模料（中温模料），其熔

点在60~120°C之间,如松香-川蜡基;三是高熔点模料(高温模料),其熔点高于120°C,例如,组成为50%松香、30%聚苯乙烯和20%地蜡的模料。

近年来,随着熔模铸造生产的迅速发展,原材料的选用范围不断扩大。模料按其主要组成和性能分为蜡基模料、松香基模料及其他模料三大类,下面分别介绍它们所用的原材料、配比及其性能特点。

一、蜡基模料

所谓蜡基模料主要是以各种矿物蜡或动植物蜡为主体的模料。目前国内广泛采用的比较典型的是石蜡-硬脂酸模料。如果在石蜡-硬脂酸模料中添加其他成分,例如地蜡、蜂蜡、川蜡、褐煤蜡、聚乙烯、低分子聚乙烯、乙烯醋酸乙烯酯共聚物、乙基纤维素及松香等,则能减少或取代硬脂酸,改善其性能,扩大应用范围。除石蜡基模料外,国内外还应用以地蜡或褐煤蜡为基体的模料。迄今为止,在熔模铸造生产中,蜡基模料仍然是一种最重要的制模材料。

1. 蜡的组成及物理特性

蜡是一种低分子碳氢化合物和含氧碳氢化合物的混合物。在室温下呈固态,具有一定的强度和塑性。加热到熔化温度时熔融,冷却后凝固,其性质不变。与油脂相比,蜡的化学性质比较稳定,在空气中不易变质,难于皂化。

(1) 蜡的组成[●]

蜡从其成因分为天然蜡和合成蜡两类。其中天然蜡按其来源则又可分为动物蜡(蜂蜡、川蜡)、植物蜡(棕榈蜡)和矿物蜡(石蜡、提纯地蜡、褐煤蜡)三种。常用的合成蜡主要有合成地蜡和聚乙烯蜡等。蜡的化学组成主要含有烃(分子通式为R-H)、醇(R-OH)、

脂肪酸($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)、酯($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$)及酮($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$)[●]等有机化合物。因此,按化学组成成分,主要由高级脂肪酸和高级一元醇构成的酯所组成的物质称为酯蜡。烷烃类混合物称为烷烃蜡。在熔模铸造生产中,还采用脂肪酸(硬脂酸、漂白褐煤蜡)作为模料成分,脂肪酸的某些物理性质与蜡相似,故这里将脂肪酸与蜡质材料一起讨论。

从整体来看,几乎每一种蜡都具有一定的性质,但是蜡在化学组成上并非单一物质,而是由多种成分及不同分子量的化合物所组成的复杂混合物。在蜡混合物中除含有不同成分的化合物外,每种化合物分子的分子量也大小不一。一般含有十几至七十个碳氢(-CH₂-)单元,其分子链型结构大多数为直链(即线型),但也有异构及环状结构。例如,石蜡主要成分是分子量为250~450的正构烷烃(占80~95%),此外,还含有少量长链异构烷和环烷烃。常用的蜂蜡其组成为33%十六酸三十酯,40%十六烯酸三十酯和二十六酸三十酯,其他还含有13~17%的烃类、游离酸及游离醇等。

由于蜡的组成十分复杂,因此蜡的性质不仅由其主要组分所决定,其他组分也会对蜡的性质产生一定的影响。

● 习惯上,蜡主要是指由高级脂肪酸和高级一元醇构成的酯所组成的物质(其中可能含有少量高级脂肪酸、高级一元醇和高级烃等)以及烷烃类混合物。

● R、R'代表烷基即为碳氢链,下同。

(2) 蜡的熔化和凝固特性

从上述可知，蜡是多组分的混合物，其中各组分的物理性质（熔点、沸点等）又有差异。因此，蜡从固态转变为液态或从液态转变成固态时，显示出与化学上单一的化合物显著不同的物理状态。在不同的温度范围内，蜡有如下物理状态：固态、塑性状态、糊膏状态、粘滞态及液态等。因此，加热时蜡的强度和硬度下降，产生软化变形，而单一结晶物质从固态转变为液态时没有软化阶段。但是各种蜡因其成分不同，各种状态的温度范围也不相同，甚至可能不出现某些中间状态。

由于组成蜡的各种化合物具有不同的熔点，因此蜡在熔化和凝固时具有一定的温度间隔（除共晶成分外）。这个温度间隔或大或小，主要与蜡的组分多少及性质有关。组分越多，各组分性质差异越大，则它的熔化和凝固温度间隔越大，反之则越小。因此当蜡的成分较纯，其分子量大小和链型结构差异较小时，它的熔化或凝固温度范围就小，具有比较明显的熔点，反之则不明显。为了能统一比较起见，人们规定了统一的试验条件和方法来测定蜡的熔点、滴点或凝固点，以此表示蜡的熔化或凝固特性，例如通常将石蜡以熔点计，而地蜡则以滴点计。

(3) 蜡的膨胀和收缩特性

蜡的膨胀和收缩与单一物质有显著不同。图 1-1 是蜡的膨胀曲线与化学上的单一结晶物质和无定形的松香的对照。显然，单一晶体在加热时具有一定的膨胀系数。在熔点以下，它的膨胀率较小，且与温度变化呈直线关系，即在熔点以下整个温度范围内，膨胀系数是个常数。如果温度升到熔点，晶格突然破裂，物质在体积突增的情况下向液态过渡。继续加热时，熔体重新连续而缓慢地膨胀。

蜡的加热膨胀过程与单一晶体不同。加热时，蜡内高熔点组分和低熔点组分表现出不同的物理状态。在较低的温度下，高熔点固相的体积缓慢地膨胀时，低熔点组分已经开始软化或熔融，即在同一温度下，两者的体积变化不相同。随着温度升高，低熔点组分不断熔融，固相逐渐减少，直至高熔点固相完全熔化，蜡呈液态。在这个过程中，蜡的膨胀与温度变化呈曲线关系，没有明显的体积突变，在完全熔融时只有一个或大或小的体积剧增范围。

冷却时，蜡的收缩曲线是膨胀曲线的反向，其数值大致相等，符号相反。但在出现不稳定相时，可能出现不同的中间值。

(4) 蜡的熔点、软化点、硬度、粘度及收缩率。

蜡的熔点、软化点、硬度及粘度主要由其主要组分的性质及分子结构所决定，且随着主要组分的碳原子数平均值的增加而升高。主要组分的碳原子数越大，分子链越长，或分子极性越大时，则分子间的内聚力越大，分子可动性越小，因而蜡的熔点和软化点越高，硬度和粘度越大。

因此，当蜡的组成改变时，如增加其中的高熔点组分或低熔点组分时，蜡的熔点、软化点、硬度和粘度将会提高或降低。例如，石蜡中三十六烷的熔点较高（76℃），它的含量

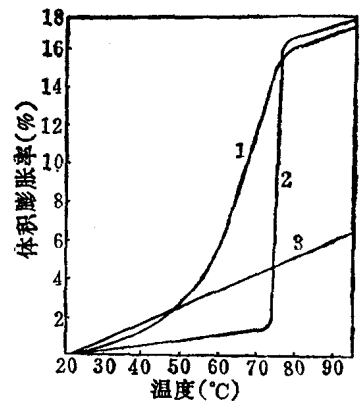


图1-1 蜡、单一晶体和松香的热膨胀曲线
1—蜡；2—单一晶体；3—松香。

越多时，石蜡的熔点和硬度越高。但是，当石蜡含有较多的十七烷（熔点为22°C）时，则会大大降低石蜡的强度和硬度，从而降低石蜡的热稳定性。

在固态蜡中，除含有低熔点固相组分外，还常常含有少量低沸点的液态组分。这是一些分子量更小的饱和或不饱和烃、酸、醇等，统称油质，是蜡料中的杂质。例如石蜡中的液态烃类，地蜡中的矿物油（非固体烃）和硬脂酸中的油酸等。油质能提高蜡的流动性，但会降低蜡的熔点、软化点及硬度，因此要求蜡中的油质应最少。

另外，蜡分子的链型结构也直接影响蜡的性质。通常所用的蜡，其分子大多数为直链状（线型）结构，偶有分支。如果将具有相同碳原子数的直链型分子蜡与有分支（支链）的蜡相比，则前者的熔点较高、粘度小，但收缩率比后者要大。这是因为无分支的直链分子在凝固时容易作规整排列，分子间的内聚力较大，结晶性强，熔点较高。具有这种分子结构的蜡其密度较高，收缩率亦较大。反之，具有支链的链型分子，其分子规整性小，熔融时分子间内摩擦较大，流动性较差。凝固时，由于分子链间的空间位阻大，邻链难以靠近，支链妨碍分子组成一定的结晶序列。因此具有支链结构的蜡，其熔点低，密度小，收缩率也较小。例如采用季戊四醇酯化脂肪酸，制取具有不同数目长链分支的酯蜡时，该蜡的密度和线收缩率随着分支数目的增加而降低，但粘度增加。

（5）蜡的混合及结晶

一种蜡与另一种蜡混合时，各种分子在机械混合过程中，除少数分子间发生化学作用外（如酸与醇作用），一般为物理混合，混合物可能形成固溶体、混合结晶或共晶体。

熔模铸造中几种常用蜡多数为晶型及微晶型蜡，此外，还有非晶型（胶态）蜡，这在制模材料中少见。蜡的结晶能力和晶粒大小将影响模料的性能和熔模的质量，如模料的强度、热稳定性及熔模表面光洁度等。

蜡的分子结构对结晶的影响主要表现为，分子结构越简单就越容易结晶，如低分子石蜡容易结晶，而分子量增加时，结晶能力减小；分子链的规整性越大，越容易结晶，例如无支链的直链烃比有支链的烷烃容易结晶；分子链间作用力大的容易结晶，通常酯蜡和固体脂肪酸比烷烃容易结晶；链的柔顺性有利于结晶，如酯蜡比相同碳原子数的烷烃蜡容易结晶。

蜡的结晶能力和晶粒粗细除了与分子结构及外界条件（温度、冷却速度、压力等）有关外，还与其组成有关。蜡的组成越纯，其结晶性越强，晶粒较粗大。蜡的组分越多，各组分性质差异越大，则其结晶性小。例如石蜡与地蜡相比，石蜡成分较纯，大多数为正构烷烃，所以晶粒较大，一般呈片状，而地蜡的成分比较复杂，它的晶粒细小，呈相互分离的细针状结晶。

试验结果表明，为细化蜡的结晶，其分子组成必须是非均相的。例如，在石蜡或川蜡中添加少量的地蜡，能起到一定的细化作用。另外，在蜡料中加入树脂等抗结晶物质也能阻碍蜡的结晶，从而细化蜡的晶粒。因此，在蜡料中添加少量的聚乙烯及松香等，能够达到细化效果。

2. 常用蜡的成分及性质

（1）烷烃蜡（石蜡、地蜡）

烷烃蜡的分子通式为 C_nH_{2n+2} ，式中 n 为碳原子数。固体烷烃的碳原子数大于 17。例

如普通石蜡，其成分为含碳原子数17至36的烷烃；地蜡是含碳原子数37至53的正构烷烃和长链异构烷烃及环烷烃的混合物。

烷烃是一种饱和族的固体碳氢化合物，化学性质稳定，在通常条件下不与酸（除硝酸外）和酸碱性溶液（如硅酸乙酯、水玻璃等）发生作用。

烷烃蜡的熔点、软化点、硬度和粘度随着碳原子数的增加而提高。例如，石蜡的熔点为52~70℃，地蜡的熔点则高于67℃；石蜡软化点较低，在30℃左右，而含有50~60碳原子的高熔点烷烃蜡，其软化点达50℃；石蜡的粘度较小，在99℃时仅为4.2厘沲，而在同一温度时地蜡的粘度为5.8厘沲。

石蜡是石油加工的副产品。外观是白色或淡黄色结晶体，分为精制白石蜡（即精石蜡）、白石蜡和黄石蜡三种。精制白石蜡含油质（石蜡中的杂质）较低，约在0.5%以下，白石蜡含油质1.0~2.0%，黄石蜡含油质最多，为1.4~2.0%。石蜡按照熔点高低分级。熔点高于60℃的称为高熔点石蜡。石蜡的号数就是指它的熔点，例如62号石蜡就是指石蜡的熔点是62℃。熔模铸造中采用精制白石蜡做为模料原材料。精制白石蜡按国家标准GB446-77，最低级为52号石蜡，最高级为70号石蜡。熔模铸造中广泛应用的是熔点为58~64℃石蜡，其相应的分子式大致为C₂₆H₅₄~C₃₀H₆₄。这种石蜡具有一定的强度和良好的塑性，不易开裂。但是，它的软化点低，表面收缩比较大。为适应熔模铸造生产的需要，最好选用70号石蜡，这种石蜡的软化点较高，其他性能也能满足使用要求。

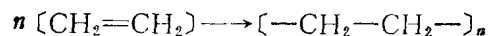
地蜡有提纯地蜡和合成地蜡两种。提纯地蜡按我国石油工业部标准SYB1605-76分为67号、75号、80号三种（号数即滴点）。合成地蜡按其滴点分为60号、70号、80号、90号、100号等五种。

地蜡不溶于水，微溶于酒精，能溶于乙醚、松节油、三氯甲烷、二硫化碳和矿物油等。提纯地蜡能保持大量的溶剂和矿物油，形成稳定均一的混合物。与石蜡相比，地蜡的分子量较大，但含有较多的固体芳香烃、异构烷和环烷烃及相当数量的非固体烃（即矿物油）。由于地蜡成分复杂，因此结晶细小，是一种微晶型蜡。地蜡的熔点比石蜡高，热稳定性较好。熔模铸造中使用提纯地蜡作为模料原材料。

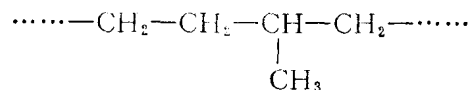
石蜡和提纯地蜡均系矿物蜡。矿物蜡品种较多，来源广泛，价格低廉，因此是蜡基模料中最广泛，最常用的基本成分。

另有一种与烷烃蜡性质相似的合成产物是低分子聚乙烯（亦称聚乙烯低聚物）。

乙烯在一定的温度、压力和催化剂条件下聚合而成聚乙烯。乙烯聚合为聚乙烯的化学反应通常表示如下：



实际上聚乙烯分子主链还带有甲基支链：



聚乙烯按聚合时压力大小分为高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯三种。如果按分子量大小则分为高分子量聚乙烯和低分子量聚乙烯。分子量在1000以下时，产物呈油状，分子量为3000~5000的低分子量聚乙烯呈蜡状。国外生产分子量比较均一的低分子聚乙烯作为天然蜡的代用品，称为聚乙烯蜡。例如西德生产的聚乙烯蜡，分子量为3000，熔点

114~119℃。国内熔模铸造生产中使用的低分子聚乙烯是用高压法生产高分子聚乙烯时分离出来的低聚物废料，似蜡状，但分子量相差较大，没有明显的熔点。

低分子聚乙烯是含有碳氢两种元素的低分子量化合物。其化学结构与烷烃蜡相似，具有相同的碳氢单元（—CH₂—），因此低分子聚乙烯与烷烃一样，化学性质极为稳定，在一般情况下不与酸（除硝酸外）、碱及盐类水溶液作用。

目前所用的低分子聚乙烯，其分子量大约为3000~5000，比石蜡分子量高。它的强度和软化点较高，粘度较大。但是，低聚物的分子量比高分子聚乙烯要小得多，分子链较短，与石蜡等互溶性良好。低分子聚乙烯能提高蜡基模料的强度、韧性和表面光洁度。目前低分子聚乙烯代替硬脂酸用于配制石蜡基模料，已取得较好的效果。

（2）酯蜡

酯蜡的主要成分是高级脂肪酸和高级饱和一元醇所构成的酯的混合物，并可能含有少量游离高级脂肪酸、游离高级醇和高级烃。常用的酯蜡主要有川蜡、蜂蜡、巴西棕榈蜡和

褐煤蜡（粗制褐煤蜡）等。酯蜡分子结构式为 $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R'$ 。

在常温下酯蜡的化学性质比较稳定，但在过热条件下，酯蜡比烷烃蜡、酸蜡容易裂解。这是因为酯蜡分子中C—O键的强度比C—C键小，因此C—O键容易断裂。酯蜡在沸水及碱性介质中，会发生水解，生成脂肪酸和醇。

酯蜡不溶于水，而溶于乙醚、汽油、苯、丙酮及热的酒精等有机溶剂中。

酯蜡的物理性质与其分子结构有关，其分子带有C—O链节，故分子链比较柔顺，熔融时流动性较好。酯蜡分子具有极性和含有较多的碳原子数，其熔点和热稳定性比较高。它的熔点不仅随脂肪酸碳原子数增加而升高，而且与其中化合的饱和一元醇的碳原子数有关，并且随一元醇碳原子数的增加而升高。酯蜡的熔点与碳原子数关系见表1-2。动植物酯蜡中巴西棕榈蜡（分子式为C₂₅H₅₁COOC₃₀H₆₁）熔点最高，约为84~91℃，其次是川蜡，为80~83℃。

表1-2 酯蜡熔点与碳原子数的关系

1	二十二酸三十酯	二十四酸三十酯	二十六酸三十酯
	82℃	83℃	87℃
2	二十六酸二十六酯	二十六酸三十酯	二十六酸三十二酯
	81℃	87℃	89℃

国内熔模铸造生产中使用的酯蜡主要有蜂蜡、川蜡和褐煤蜡。蜂蜡系由蜜蜂（工蜂）腹部蜡腺所分泌的蜡质，外观为黄色晶体。主要成分是十六酸三十酯，分子式为C₁₅H₃₁COOC₃₀H₆₁。川蜡是白蜡虫的分泌物，外观为“马牙”状或“米心”状晶体，其主要成分是二十六酸二十六酯，分子式为C₂₅H₅₁COOC₂₆H₅₃。褐煤蜡（即粗制褐煤蜡）是从褐煤、泥炭中用苯或汽油等有机溶剂萃取的产物，其成分大约为70%蜡●、20%树脂（丙酮可溶物）和10%地沥青（石油醚不溶物）。褐煤蜡外观呈棕黑色，碎片为贝壳状，质地

● 据资料介绍，褐煤蜡中蜡的组成为62~68%脂肪酸酯（24~30碳脂肪酸与26~30碳脂肪醇所构成的酯）、22~26%游离脂肪酸、7~15%游离醇、酮和烃。