

自硬砂与流态自硬砂 译文集

沈阳铸造厂

第一机械工业部技术情报所

自硬砂与流态自硬砂译文集

沈 阳 铸 造 厂
(内 部 资 料)

*

第一机械工业部技术情报所编辑出版

北京印刷二厂印刷

中国书店(北京琉璃厂西街)经售

*

1979年1月北京

代号: 78—9·定价: 1.05元

前 言

自六十年代以来，一些国家较为广泛地采用自硬砂（包括流态自硬砂）铸造新工艺。由于这种自硬砂砂型铸造可以流态成型或少需紧实成型、提高工作效率、改善劳动条件、尤其适于单件小批量的中、大铸件实现生产机械化及自动化，因而引起一些国家的重视并不断取得了进展。

近十余年来，我国广大工人、干部和技术人员坚持党的基本路线，高举“鞍钢宪法”伟大红旗，使流态自硬砂及自硬砂新工艺在我国得到应用和发展。

为赶超国际铸造先进水平，遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，我们收集了美国、英国、西德、日本、罗马尼亚、苏联以及民主德国等国家在流态自硬砂及自硬砂方面的报导。结合我国的具体情况，重点选译了流态自硬砂的流态化机理及泡沫剂的选择；自硬砂的硬化机理；原材料的选择及型砂配制；试验方法及设备；质量控制及旧砂回用等方面19篇文章。供有关单位参考。

鉴于我们水平所限，在选择过程中如有不妥之处，希望批评指正。

编 者

一九七八年三月

目 录

流态自硬造型材料·····	(1)
流态造型材料的结构·····	(7)
一种新的流态砂造型法·····	(23)
超快硬水泥流态砂的性质·····	(43)
流态自硬砂造型制芯情况·····	(52)
快速硬化水泥流态砂·····	(59)
新型自紧实流态砂·····	(62)
水泥流态砂硬化情况·····	(69)
促进水泥砂强度的试验·····	(89)
糖蜜水泥砂法·····	(93)
水泥砂造型法的新发展·····	(101)
特种超早强水泥砂法 (OJ 法)·····	(105)
超快硬水泥砂的热性质·····	(117)
使用回用砂的超快硬水泥砂的性质·····	(125)
水玻璃树脂自硬砂·····	(134)
自硬砂铸型型壁的移动·····	(147)
自硬砂制钢锭模芯·····	(149)
水玻璃自硬砂应用经验·····	(150)
试验室中自硬造型材料测定仪·····	(152)

流 态 自 硬 造 型 材 料

[西德] G. R. Klose

【摘要】添加表面活性材料可以使砂、粘结剂和水混合成的造型材料呈流动状态。目前实际上主要是使用水玻璃或者水泥做粘结剂的流态造型材料（本文引据以前的文献）。

尚有待于进一步完善的铸造行业正致力于减少在砂箱内捣固造型材料所耗费的工时而对流态造型材料发生兴趣。表面活性剂添进拌水的粘结剂体系中使造型材料产生流动性。促使造型材料呈流态的粘结剂主要是水玻璃和水泥。树脂粘结剂的流态砂似乎是还不太成功。

一、水玻璃粘结剂流态砂

东欧一些国家用了很大努力来研究这种流态砂的性能、完善其造型工艺和匹配机械设备使之用于生产。最先着手这个领域工作的是 A. Ljass 和 P. Borsnk, 并发表了大量的文章。O. Einerl 介绍了 A. Ljass 和 P. Borsuk 1961年发表的配方：添加水玻璃28—29%，电解质（盐酸、亚硝酸、硫酸）1.1~2.0%。流动性显然是由于粘结剂量大和水分过多才达到的。沉淀出硅胶使混合物固化（pH 值降低）。为了排除型芯水分，必须进行长时间地干燥。在干燥中，型、芯往往发生变形。表面活性材料只是在这以后的一些试验中才使用。这种表面活性材料在搅拌时能产生气泡，显著地压低了水分并获得了足够的流动性。C. Rauh 与其同伴介绍到了西德国家专利（DRP）742395，这个专利特殊要求一种泡沫剂。法国批准的俄国所称之为的流态砂专利中混合物规定如下：

石英砂、氧化镁砂	重量百分比	90~93
水玻璃（M2.5~2.9 ρ 1.48~1.5克/厘米 ³ ）	重量百分比	6~7
硬化剂（霞石浆）	重量百分比	7~10
泡沫剂（丁醇）	重量百分比	0.3~0.001
水	重量百分比	1.5~1.75

这里用适当的泡沫剂（Tensid）而不用硫酸。霞石浆的硬化作用靠其所含的矿物组成硅酸二钙（ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ），它与水玻璃作用生成硅酸氢钙。硅酸相的结晶促使混合物完全硬化。此配方本身也在不断地变化，目前硬化剂量低到只需3~5%就可以了。

A. Ljass 与其同伴在新近的专利中特别强调添加糠醇、甲醇、甲醛的水溶液能获得好处。利用制造呋喃树脂的下脚料（含呋喃树脂10~15%）可比钠水玻璃或钾水玻璃做粘结剂的流态砂粘结能力好，硬化速度快，而且变形小。

混合物的流动性主要是由于固料颗粒间形成的气泡所引起的。在真空中混合砂就不会有流动性。只要气泡膜（Tensindfilme）不破，混合物就具有流动性，一直能流到大多放在搅拌机底下的砂箱或芯盒里。这时，泡沫剂最好要迅速消失，因为不这样的话会出现讨厌的堆塌现象（Setzerscheinung）或者一但气泡膜硬化，型砂的透气性就会非常低。正因如此，人们

要添加消泡剂或者进行震实处理。

A.Ljass 称使用上述流态砂有下述优点：由于不用捣实可明显地节省人力；芯盒精心使用的话，可提高其寿命 2 至 3 倍；也不用象通常使用的水玻璃粘结剂那样进行 CO_2 吹气处理；而且型砂的溃散性能也比 CO_2 砂好，但比树脂或油砂差些，也比水泥粘结剂流态砂差。

流态砂实际上可以全用旧砂与其它成分配制。但由于砂粒分布不集中通常要加 20% 的新砂。促使造型材料成流态的时间一般要 1.2 分钟或者 10~15 分钟。硬化也须在数分钟之后，但最多不超过一小时。其硬化过程与造型材料体积无关，而只多少与室温有关。J.Brown 测定上述成分配制的流态砂一小时后的抗压强度为 14 牛顿/厘米² (1 牛顿/厘米² = 0.10194 公斤/厘米² 译注)，4 小时后的压强度为 91 牛顿/厘米²，24 小时后的压强度为 140 牛顿/厘米²。其它资料也介绍了类似的情况。流态砂的单位体积重量（密度）小些，硬化后的流态砂密度为 1.35~1.45 克/厘米³，这比普通的粘土砂要轻 15~18%。流态砂的透气率为 300~400 单位。这样，一面是在浇注时产生的气体能迅速地排出，而另一面也必须刷涂料防止铁水浸渗呈孔隙状的铸型表面的型砂里产生机械粘砂。由于能获得尺寸精度好的型和芯，因此铸件的尺寸精度也高。

采用机械化进行流态砂造型可提高单位面积的生产效率，而且还节省人力，除此之外，又能改善人们的劳动条件。流态砂与其它造型材料的成本是不好比较的，因为流态砂的因素特殊。苏联由于水泥不足而使用霞石浆这种较差的粘结剂就来得经济。

L.Bujniewig 与其同伴指出，水玻璃做粘结剂其耐热性差，铸件除砂困难，导致清理成本高，同时也指出了造型制芯的适宜范围。由于水玻璃添加得多，造型材料烧结严重，因此 K.Nicholas, W.Donald 和 D.Cohacher 推荐添加水玻璃不能多于 6%。他们使用的水玻璃模数不超过 3，而通常的 CO_2 法中使用的水玻璃模数小于 2，型、芯才能获得良好的稳定性。J.Brown 所说的水玻璃模数与此类似 (2.8~3.0)，K.Salto 和 M.Morogama 认为在夏季时使用的水玻璃模数为 2.3，冬季为 2.4。F.Iienda 和 Stanko 对水玻璃模数给了较大范围：1.5~3.3，并指出向水玻璃中添加少量的氢氧化钙溶液。这样，混合物的硬化会加快，而且砂粒间形成脆性结合，易于打箱及清理。为了改善溃散性能，F.Iienda 和 J.Foster 添加过葡萄糖、果糖、蔗糖及各种一、二糖、甘醇（乙二醇、丙二醇、聚乙醚），或丙三醇、山梨醇等其它附加物。在相当低的温度时能散发气味的物质对造型材料的溃散性同样都有促进作用，如尿素。对铸件及浇注工人有危害的物料，如能散发氨气味的物品不能使用。其它还有 K.Nicholas 和 A.Morgen 及 K.HosHimoto 和 H.Kanazewa 等人对这些造型材料也都进行过试验，后者的试验水的加入量大多为 5~10%。

当二氧化硅和氧化钠的比值及这种水玻璃溶液的比重变化不大时，有一系列物质可做其硬化剂。有的国家使用皮金法炼镁的下脚料、冲天炉炉渣 ($2\text{CaO}, \text{SiO}_2$ 含 70%)、水硬性的硅酸二钙，矿渣水泥以及普通的硅酸盐水泥，这些可以单独使用，也可以复合使用。通常，这些硬化剂都磨成 0.07 毫米的颗粒，其比表面积为 2500~4000 厘米²/克。这些硬化剂的效力各有所异，某种型号的波特兰水泥反应就快，不能呈流态，用它配制的流态砂在搅拌中就凝固了。改变作为下脚料扒下的炉渣的化学成分及矿物组成是很困难的。这样的硬化剂与水玻璃反应分离出易挥发的化合物。与此相反，使用硅铁 (N 法) 时产生氢气，因而必须避免造型材料中气体排出时所引起的爆炸。硅铁可生成非常坚固然而发脆的粘结物。据 G.Gibb 和 S.Williams 的试验，混合物由五份重量的水玻璃（模数为 2.0）、三分重量的 FeSi 组成，搅拌 30

分钟至60分钟,一个小时后的抗压强度为630牛顿/厘米²。这样的流态砂不能制造重大铸件。F.Henda 与 E.Stanko 登记了一系列含硅材料的专利,主要是铁、铜、铬、锰、钼和钒的硅化物做硬化剂。G.Passelecq 称钠和钾的氟硅酸盐、氟钛酸盐、氟钨酸盐及氟钼酸盐都可做硬化剂。K.Saito 与 M.moroyama 使用市场供应的含硼化钙、泡沫剂、三甲乙烷醇的混合料,为了控制硬化时间,还添加氢氧化钙。Mitsubishi Comp.专利称用碳酸锰做硬化剂。T.Olszowski、J.Piszak 与 J.Rzeszut 称,用铬渣快速搅拌不到40分钟对制造小型铸件来说硬化时间太长,须加0.2~2.5%重量的无水石膏及脂化石膏,这样的流态砂几分钟就能硬化。

使用泡沫剂对流态砂的推广有着决定性的意义。泡沫剂必须具有尽可能低的浓缩性及足够高的发泡能力,而且还不与混合料中的其它成份发生不必要的化学反应。但据 O.Einerl 说,使用阳离子泡沫剂没有问题,但目前通常使用的却是阴离子泡沫剂,因为阳离子泡沫剂会使水玻璃沉淀。使用非离子型泡沫剂也能制成流态砂。苏联使用的是名为 Contact Petrovo 的下脚料。其它有:萘磺酸盐(钠盐)、磺化十二烷醇、用磺化萘调合福尔马林的衍生物、N-十二烷-氨基丙酸, N-十二烷-氨基丁酸、硫酸烷基脂、磺酸烷基苯、硫酸烷基钠。J.Romanski 及其同伴指出,Kerylo-苯二磺酸盐系可显著地降低水玻璃冷硬速度。K.Nicholas 和 A.Morgan 以及 K.Nashimoto、H.Kanazawa 与 J.Büttner 都赞同非离子表面活性剂的效果。

泡沫剂膜在流态砂添进砂箱里完成其作用后,就应向流态砂中添加消泡剂。这样的消泡剂为碳氢化合物、醇(丁基醇、辛醇等)、樟脑、萘、苯胺,使用时可将上述材料配制成不同的浓度。

添加表面活性剂—即所有宜于配制流态砂的泡沫剂在个别情况下也有用水玻璃本身的一在实际中致使造型材料严重地粘着模型或砂箱壁并发生腐蚀现象。K.Nicholas 和 D.Morgan 用聚脂、环氧脂漆或聚脂漆涂刷模型。R.N.Thompson 选用百分比浓度为25的聚胺树脂溶液兑上酒精效果良好,此外,用硅酮调制的甲基丙烯酸酯也获得非常好的效果,该物是用二聚乙烷和全氯乙烯聚合的混合物。其它如硅酮、液体石蜡、鲸油、凡士林等多少也都可以用做脱模剂。粘着问题,即泡沫剂产生的粘着问题,已被 J.Brown 解决了。对金属砂箱的浸渍建议用 PTFE-Sprags。用特殊漆涂刷木制芯盒使用次数能超过100~150次。

二、水泥粘结剂砂

如 Durant 所述,水泥粘结剂的流态砂是从普通水泥砂发展起来的,德国将其称之为 Randupson 法。这种造型材料的主要成分是砂(石英砂、橄榄石砂、铬砂等),其次是8~10%的水泥(波特兰水泥、矾土水泥)和水,但是它需要的水份较大,以致型砂过湿。这种水泥流态砂重要的一点是水泥的不充分水化。实践中水/水泥通常为1,而水泥流态砂中水/水泥一般在0.5~0.8,故称之为粘结剂的不充分水化。添加少量的表面活性材料可使造型材料获得流动性。添加泡沫剂可产生两个主要的作用:一是搅拌时由于化学机理泡沫剂可产生大量气泡,再就是泡沫剂减少了水的表面张力。这两个作用促使造型材料间的阻力减少,获得流动性能。对这些作用所产生的影响作了不同的试验(即不同“流态砂法”的优缺点对比),硬化后还存在气泡一般说来是不好的,这样的砂型密度低,并导致混合料的“堆沉”(在拔模后)。W.D.Huskonen 把这类水泥砂分为日本式或德国式,K.-E.Granitzki 也有过同样的论述。按 K.-E.Granitzki 及其同伴的讲法,莱茵钢铁公司 Mulheim (Ruhr) 使用的流态砂的流动性,只靠减少水的表面张力来获得。因此,既使水泥水化及泡沫剂消失后,砂粒间的排列

依然照样保持不变。作者这里要指出，这并不会因为砂粒排列不变就不产生堆沉。之所以不堆沉，也不是还存有气泡，而是包围着的泡沫膜直到水泥粘结的造型材料硬化过程中都是结实的。为使流态砂不产生这种堆沉现象，泡沫剂要经过挑选使用。

正如开头已讲过的，流态砂的流动性取决于所产生的气泡。造型材料的气泡量越大，其流动性就越大，但造型材料的泡沫过多浇注时也不太有利。H.G.Ritt 在向水泥砂中添加各种泡沫剂时将对流态砂的塑性及产生的气泡影响进行了对比。泡沫剂开始是使水泥砂具有塑性，尽管它降低了水的表面张力，但尚没达到流态。气泡只是在搅拌时才产生并使新出现的水表面稳定。泡沫所带来的空气不足以使水的表面张力降低，起主要作用的是泡沫剂的分子结构及在固相—液相—气相体系中分子的连接。泡沫集聚时表面张力已经降到一个不变的限度，但是这时的表面张力要比水泥砂中的表面张力小得多，通常是表面张力从72.58达因/厘米降到25~30达因/厘米(20°) (译者注：20°恐为20°C之误)。氟化物的泡沫剂降低表面张力的效力较大(可降到17~18达因/厘米)，但目前流态砂的流动性并不须要特别高。

H.Bueren 与 H.Großmann 详细地论述了各种泡沫剂的结构及其效力。泡沫剂分子由一个疏水基(如羟链、羟环或两种物的复合物)、一个亲水基及有水化能力物组成。按亲水基的特点可以分为阴离子的、阳离子的或非离子的泡沫剂。

泡沫剂分子促进了固相—液相及液相—气相界面的吸引力及排斥力的交替作用，并定向排列着。流进模型后泡沫剂分子首先在固料颗粒上生成一种单一分子膜，而余下的泡沫剂分子则进入液相—气相界面。这种单一分子膜的结集的过程是泡沫剂分子中亲水基与间隙水结合，而疏水基就吸附在固料表面上。这样一来，水就不能湿润固料了，因为在众多的砂粒间没有自由水膜存在，而且固料受本身的自由晶格力作用聚集在一起。

上述的三组泡沫剂在固相—液相—气相间的作用与固料表面的电荷有关。石英砂粒表面带负电荷，它排斥阳离子泡沫剂的疏水基，排斥阴离子泡沫剂分子的亲水基，吸附非离子泡沫剂。添加水泥能够改变电荷关系。硅酸二钙、硅酸三钙、硅铝酸三钙、铁铝硅酸四钙等均带正电荷。水状溶液中生成的钙离子富集在石英砂表面，就带了正电。泡沫剂类型的效果也是明显的，阳离子泡沫剂效果好，阴离子泡沫剂从理论上讲作用不大或者作用减弱，而与此相反，非离子泡沫剂却保持其效力。

实践中，至少是所能援引到的文献中列出了大量的泡沫剂适于或多少适于水泥砂流态砂的泡沫剂的效力在很大的程度上也与所使用的砂(粒度、粒度的分散度、表面性能)及水泥本身有关。生成的大量泡沫随着变成非常不稳定的破片溅出而对工厂卫生不利，因为这样的片沫很快就崩溃而沉积在造型材料上。因此，泡沫须要呈细小而稳定。

莱茵钢铁公司发展的流态砂造型法中使用的是非离子泡沫剂。这种泡沫剂的成泡能力比那些著名的阴离子化合物(硫酸烷基脂、硫酸芳烷基脂)低。也正由这些阴离子有着良好的发泡能力，一般均推荐使用之。此外，尚有烷基烯丙基醚、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸钠、芳烷基磺酸盐、硫酸盐、丁基萘磺酸钠、初级胺、氮苯氯化物、钠松香脂、变性松香盐、松香(松香酸)、松香钾盐、钠、氨或三乙醇的十二烷硫酸盐。

据称，使用水泥砂有下述几点好处：无铸造缺陷、自硬的造型材料无体积变化因而模型的再现性好，尺寸精度高、粘结剂成本低、易于手工操作，不需干燥、强度高而且砂型的溃散性好。另一个明显益处是减少造型成本。但是水泥做粘结剂的缺点是水硬时间长，尤其是制做小件或中型铸件时明显。为使水泥在硬化时间上能与其它的粘结剂有竞争能力，人们寻

求通过添加各种材料来缩短至拔模这段时间间隔而使型芯成型。

不同的添加剂能加速或者提高水泥的强度，有的比较明显。本文不准备对与水泥熟料有关的作用机理进行探讨。W. Altner 与 W. Reichel 概括了大量的对初凝有促硬作用的添加剂（表 I）。文献介绍中最主要的硬化剂为氯化钙盐。在波特兰水泥（即普通硅酸盐水泥——译注）中介绍添加重量为 0.6~1.0% CaCl₂、矿渣水泥中添加 2% CaCl₂ 为宜。B. Warris 介绍说，氯化钙在 0°C 和 5°C 时的效力比在 20°C 时大，特别是在冬季时对造型有利。

表 I 加速初凝的化学添加剂

无		机		添		剂		有机添加剂
单独使用		复合	使用					
酸	HCl, HNO ₃	Na ₂ SO ₄ + CaCl ₂	NaOH + FeCl ₃					氨和衍生物： 三乙醇胺 盐酸羟氨 有机酸： 乙酸、甘醇 其它： 甲醛 Recorin (HCHO)
硷	NaOH, KOH, Ba(OH) ₂	Na ₂ SO ₄ + AlCl ₃	NaOH + Na ₂ SO ₄					
钠盐	NaCl, Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , Na ₂ SiO ₃ , Na ₂ S, NaF, Na ₂ NO ₃ , Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ (后者只用于热处理)	Na ₂ SO ₄ + NH ₄ Cl	CaO + Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SO ₄ + FeCl ₃	CaO + Ca(NO ₃) ₂			
		NH ₄ ·SO ₄ + FeCl ₃	CaO + HCl					
		NH ₄ SO ₄ + CaCl ₂	CaO + K ₂ CO ₃					
		CaSO ₄ + CaCl ₂	CaO + Al ₂ Cl ₃					
钾盐	KCl, K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , K ₃ PO ₄ (后者只用于热处理)	CaSO ₄ + AlCl ₃	KOH + K ₂ CO ₃					
		CaSO ₄ + FeCl ₃	CaCl ₂ + KNO ₃					
钙盐	CaCl ₂ , CaSO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ , CaBr ₂	Al(SO ₄) ₃ + AlCl ₃						
		Al(SO ₄) ₃ + FeCl ₃						
铁盐	FeCl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃	HCl + H ₂ SO ₄						
铝盐	AlCl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ CO ₃ + CaCl ₂						
氨盐	NH ₄ Cl, NH ₄ ·NO ₃	NaNO ₃ + CaCl ₂						
明矾	KAl(SO ₄) ₂	NaOH + AlCl ₃						
其它	BaCl ₂ , SnCl ₂	NaOH + CaCl ₂						

据 H. Kuhl 称，溴化钙比氯化钙作用更大，但因其成本高使用起来成问题，只能用在特殊场合（堵孔用的 Tampanage 水泥）。含 1~2% NaF 的水泥喷浆在 1~3 分钟内就凝固，水玻璃也有类似的较强促硬作用。作用大的是添加铝酸钠，这样的砂浆在几分钟内就凝固。其它文献也提到了这种物料。英国专利 Mitsubishi Comp. 称流态砂中有 8.5% 的波特兰水泥，7% 的水，0.5~1.7% 的磷酸钠和 0.1% 的木质素磷酸钠，后者阻碍了流态砂的速凝。其它的缓凝剂有木质素磷酸钙或者硫基木质素（重量的 0.01~0.2%）。W. Altner 与 W. Reichl 对水泥砂热处理时有作用的磷酸盐进行了观察，发现在室温时磷酸盐也有极大的促硬作用。S. Sano 和 K. Kinoshita, S. Sano 及其同伴以及英国专利 Mitsnbishi Comp, 获得了磷酸盐单独使用使水泥流态砂促硬的专利（六偏磷酸钠、磷酸二钠、磷酸三钠、偏磷酸钠）。其混合料含 8% 的波特兰水泥、6.5~10% 的水、添加磷酸盐为 3%。

铁、氨、钠和铝的硫酸盐、氯化钾、碳酸钾、苛性钠溶液、氢氧化钾在其它文献中也被例举过。W. Heinze 在专利中称：流态砂的成分为波特兰水泥 100、石膏 8~13.3（原文为 8~133——译注）、高岭土 5~5.3（原文为 5~53——译注）、微量的泡沫剂及缓凝剂 0.13~2（柠檬酸钠）。

W. Kuhlitz 把含明矾 [KAl(SO₄)₂] 2% 的溶液添到亚硫酸盐废液——糖渣混合物 (20:80) 中，然后以重量 3~4% 的这样混合物做流态砂促硬剂。M. Beilhack 把能防止铁水渗浸

铸型的氧化铝及能提高铸型棱角与抗冲刷的氧化铁按1:0.8的比例添进糖渣——亚硫酸盐溶液中,这样就可使一种水泥砂的凝固时间缩短到1小时。波特兰水泥使用这种硬化剂量为重量的3~6%。据O. Pacz和H. Bohm试验,糖渣可使水泥不用水,而且强度还高。Y. Hamatatsu和Y. Izutsu同时使用糖渣、氢氧化钙及硼酸做缓凝剂来控制硬化时间。

三、树脂粘结剂流态砂

关于树脂做粘结剂的流态砂的文献发表的数量不多。铸造工业确实对这种造型材料发生了兴趣,但却不能简单地象在水玻璃或水泥做粘结剂的造型材料中那样的配比来套用在人造树脂粘结剂的造型材料中。其主要的障碍是,虽然树脂-砂-水的混合料或多或少地获得流态,但其流动性不够,或者只是在很长的时间后才能够硬化,而且这样的硬化时间后所达到的强度也低于一般造型材料的强度值。

L. Bujniwicz及其同伴考查了使用水玻璃的主要缺点。在发表的文献中指出用尿素树脂、苯酚树脂、苯酚呋喃树脂及尿素呋喃树脂做粘结剂。这种造型材料中树脂的添量为0.5~2.0%,其它成分为泡沫剂、硬化剂。另一些文献建议树脂和水玻璃复合使用做粘结剂,然后再向这样粘结剂的砂中添加催化剂做促凝剂。尿素——甲醛树脂使用72%的磷酸和烷基磺酸盐的化合物配制流态砂,这种流态砂以普通的方式硬化。有的作者认为这种粘结剂由于化合而产生臭味铸造厂不便使用。因此倾向于使用冷硬的呋喃树脂加上65%的P-甲苯磺酸盐。

W. Kuhlitz推荐下述流态砂成分:石英砂100、冷硬呋喃树脂、尿素树脂、苯酚树脂2~5、硬化剂(如50~70%P-甲苯基磺酸溶液加水)0.5~2,水2~8及泡沫剂(烷基酚多甘醇醚)0.1~1%。E. Seharschmidt与其同伴添加了类似的粘结剂制成了流态砂,其中有呋喃树脂和苯酚树脂及高浓度的P-甲苯基磺酸。硬化剂应脱水。P-甲苯基磺酸是通过40份的浓硫酸同100份的甲苯在109°C回流反应中制取的。J. Harpula与其同伴对水玻璃流态砂的粘砂性持反对态度,而宁愿使用尿素及尿素呋喃树脂做粘结剂,硬化剂用适量的磷酸,其硬化时间可在20分钟至1小时内。为使泡沫剂完全发挥作用,必须添加水。这样一来,虽然对流动性有利,充分地发挥了泡沫剂的作用,但另一面却明显地降低了粘结剂的硬化速度。目前使用添加剂(石膏、氯化钙等)来压低水分。

J. Buttner试验了作为流态砂粘结剂的不饱和聚脂、冷硬呋喃树脂及苯酚树脂性能。这里再一次证明,这类造型材料的流态化不添加水是不行的,但水的添量可极小。只是个别泡沫剂与树脂能发生不同的反应。市场上供应的大量表面活性剂成问题的只是微乎其微。大多数呋喃树脂做粘结剂是属于不与泡沫剂发生不利的置换反应的,只有少数被试验的苯酚树脂有与泡沫剂发生不利反应的情况。除此之外,一般的树脂均能做流态砂的粘结剂,但使用时须添加磷酸或有机酸。

参考文献57种〔略〕

齐宝金译自《Giesserei》(西德)1972. № 5 139~143页

流 态 造 型 材 料 的 结 构

〔西德〕 J. Buttner H. Siepmann

〔目次〕 固相—气相混合物中的结合力,固相—液相—气相混合物中的结合力,砂—水—空气混合物;砂—水—水泥—空气混合物;砂—单苯乙烯—空气混合物。泡沫剂对固相—液相—气相混合物中结合力的影响;泡沫剂中疏水基和亲水基的关系及其作用;泡沫剂与水的极限比例;确定平均及极限的壳面;确定中等及极限水膜厚度。粘结剂种类与泡沫剂效力的关系;水泥;水玻璃;有机粘结剂。

以前发表的一篇报告中适当地介绍了流态造型材料的搅拌阻力及“流动状态”的测定仪器。根据典型试验可以证明,造型材料在流动过程中,特别是充填砂箱过程中的状态与其受搅拌阻力的影响而表现出来的粘度有着密切关系。试验的结果表明,改变作用于各相间及造型材料成分间的结合力取决于许多的因素。

1. 固相—气相混合物间结合力

未经搅拌的各个干砂粒间或者水泥与砂的混合物间不存在结合力。干混合物只有在搅拌时或者出现搅拌涡流时才产生搅拌阻力。

受搅拌阻力测定仪类型的局限,总地看来,搅拌时所产生的摩擦力取决于:

- (1) 混合物成分的表面性能,
- (2) 作用于各颗粒上的法向力,
- (3) 参与摩擦的表面总数,
- (4) 每个表面相互移动的速度。

如果不改变表面性能,定量混合物中作用于各颗粒上的法向力为一常数,则搅拌阻力就取决于参与摩擦的表面总数及这些摩擦表面的移动速度。干砂的搅拌阻力与搅拌转数间关系如图1所示。

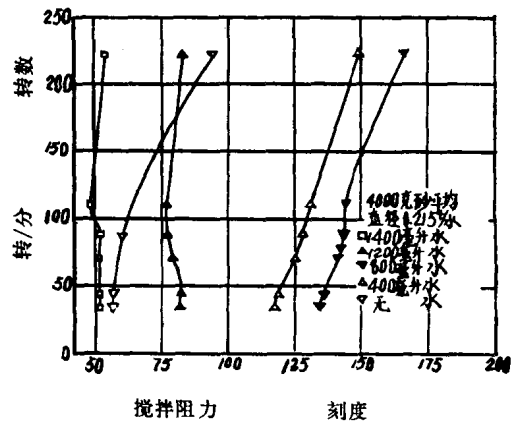


图1 砂—水混合物的搅拌阻力与水分及转数之间关系

2. 固相—液相—气相混合物间结合力

2.1 砂—水—空气混合物

将水添进砂中并在湿态下搅拌,水分就分散在砂粒表面上形成水化壳。此时,砂粒表面上的水分子受砂粒的自由晶格力的作用吸附在一个位置上,并在适当的温度下水分子排列成一定的结构(图2)。水分子受其它位置的分子所夹持在氧键上连成单一分子膜构成了水化壳,这种水化壳的性能与普通的液态水的性能显然不同。目前这一点可确认,在普通的液态水中0~100°C的温度间也有部分的结构型水分子存在。用X—射线研究得知,这种断片中的

水分子的排列正如冰中的水分子一样,排列成四面体。为形成与成千上百个位置上水分子有关的水化壳,显然需要作用在矿粒粗糙表面上有强的自由晶格力。

如用磨细了的亲水矿粒进行的试验所表明的那样,那种“坚固”的水化壳其厚度达1000埃。

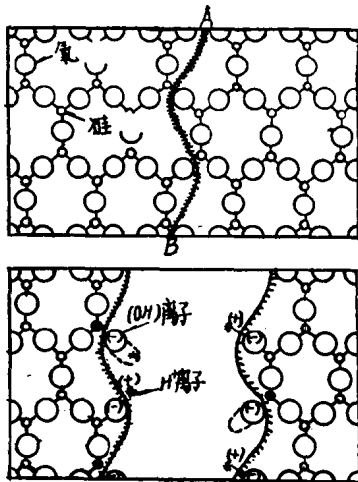


图2 石英砂中硅—氧结合及添水后 H^+ 、 OH^- 离子吸附在粗糙石英砂表面上的示意图

水在这种分散矿粒间起到粘结剂的作用。从宏观上看,湿润了的矿粒水化团具有可观的强度。

纯砂—水—空气混合物中按水分不同也在亲水的石英砂粒表面形成“坚固”的水化壳。砂粒或强或弱地被这种水化壳粘结着。

仅借助这样的示意图来说明砂—水—空气混合物搅拌阻力的结果还是不明显的。如图3所示,砂I在900毫升水时搅拌阻力达到最大值,而砂II达到其最大值时水分为800毫升。按H·Langemann的筛分标准,这两种砂的比表面积为砂I— $10.9\text{米}^2/\text{公斤}$,砂II— $9.0\text{米}^2/\text{公斤}$ 。有人推算,如果水在混合物中均匀地分布在砂粒表面上,那么在这两种情况中出现最大

搅拌阻力时水化壳厚度得达到 2×10^6 埃。能构成水化壳的最大厚度为 10^3 埃,这个厚度若考虑砂粒具有一定粗糙度的话,是不足以研究砂—水—空气混合物的最大搅拌阻力的。

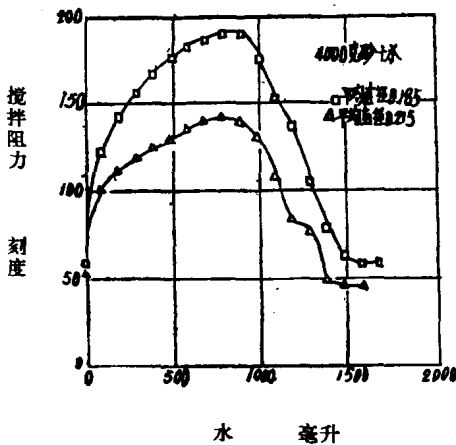


图3 砂—水混合物搅拌阻力的变化与水分及砂粒度的关系

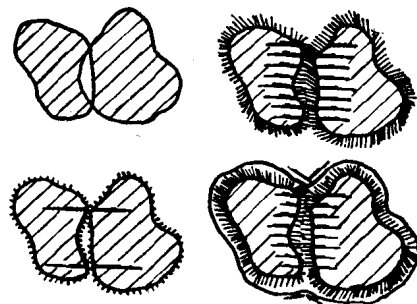


图4 砂—水—空气混合物中砂粒间结合与水分的关系

混合物最大程度地结合了水分以后,结合力就不再增高,其原因在于表面张力的作用。砂—水—空气混合物的水分由小而增大,砂粒表面上的水化壳也就随之增厚,结果使石英砂粒表面间的作用力减弱。结合力增大的另一个原因是砂粒间相互碰及的接触面增大。水分很小时(至1%)砂—水—空气混合物搅拌阻力增大的事实表明,增大相互碰及的接触面对结合力的影响大于增加水分所导致的单位表面作用力减小的效果。如果水分超过均匀分布在砂粒表面水化壳厚度 10^3 埃所需的水分时,就开始形成自由水—空气界面。在这个过渡相中,穿

过水化壳直接作用于砂粒间的“键”软化。由于表面张力的作用，在自由水—空气界面里出现了新的砂粒间结合力。砂粒间的结合力与混合物中的水分关系示意如图4。

图3所示的两种砂—水混合物搅拌阻力的增大也表明着总自由水—空气界面增高。

当800及900毫升水时，这两种砂—水混合物的自由水—空气界面及受表面张力作用的力分别达到最大值。水分继续增加，搅拌过程中气相逐步被排挤掉，因此减少了自由水—空气界面，水增加到1500毫升时干脆形成了砂—水两相混合物。

此时，穿过水化壳直接作用在砂粒间的结合力与自由界面力无关。这种结合力使所有空隙中充满水的纯砂—水混合物具有稳定性。这就是纯两相的砂—水混合物的特征(图1)。

添加1200毫升和1400毫升水的两种混合物搅拌转数为36转/分及120转/分时，可以观察到搅拌阻力下降。只是搅拌转数进一步增大时，搅拌阻力才随之增大。接着是，砂粒由于自重而堆沉，而这种堆沉就是在搅拌时也不能阻止它发生。这时砂粒相互排列成能在接触面上构成结合力的距离。若是由于转数提高产生了涡流，那么砂粒的距离就会变大。虽然这时的转数增高，搅拌阻力却是下降。只有转数超过一个极限值(约120转/分)后，搅拌阻力才增大。由此转数起，即为因水的粘度、砂粒与搅拌涡流间的摩擦而起的搅拌阻力特性。

如图3所示，在相同的条件下，随着砂表面的增大搅拌阻力也增大。水分相同时，纯砂I的混合物接触面较多，自由水—空气界面较大，因此砂粒间的结合力增强，搅拌阻力就大。

2.2 砂—水—水泥—空气混合物

砂—水—水泥—空气混合物同样可以用前面的模型来说明。水泥中的熟料也具有很强的亲水特性，而且趋于形成“坚固”的水化壳。

观察图5时，必须考虑到400克PZ(波特兰水泥)475水泥固料表面在混合物中比纯砂的固料表面大好几倍。PZ 475水泥比表面积大约为500米²/公斤。在4公斤的砂I和400克PZ 475水泥混合物中，总固料表面积为240米²，也就是说水泥填料的表面积五、六倍于4公斤砂I的表面积。

在这样的混合物中100毫升水均匀分布于总固料表面时，水化壳厚度为 4×10^3 埃，这样厚度的水化壳还是在结构范围之内。水分从100毫升增到200至300毫升便形成自由水化壳并导致搅拌阻力下降(图5)。因此可知，在过渡相中形成的自由表面不能平衡由砂和水泥颗粒间水化壳的增厚而引起结合力的下降。随着水分的继续增加，自由水—空气界面增多，结合力又增大，这就是搅拌阻力变化过程。

砂—水—水泥—空气的最大搅拌阻力在800至900毫升水之间，其值与砂—水—空气混合物中的搅拌阻力值相等。由此看来，这部分水泥并没有增大自由水—空气界面。

该事实表明，这是由于使用的水泥颗粒平均直径小(2~20微米)的缘故。直径小，水

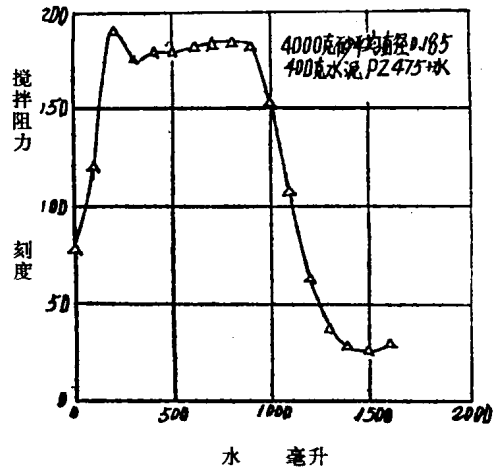


图5 砂—水—水泥混合物搅拌阻力变化与水分的关系

泥颗粒彼此附聚，只有水分足够多时才能在附聚物周围形成自由水化壳（图6）。

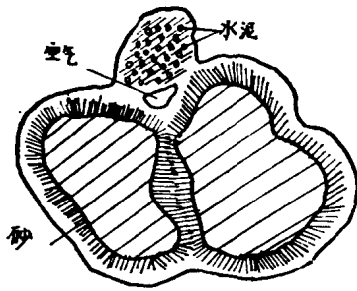


图6 在砂—水—水泥—空气混合物中附聚的水泥颗粒图示（据立体显微镜测试）

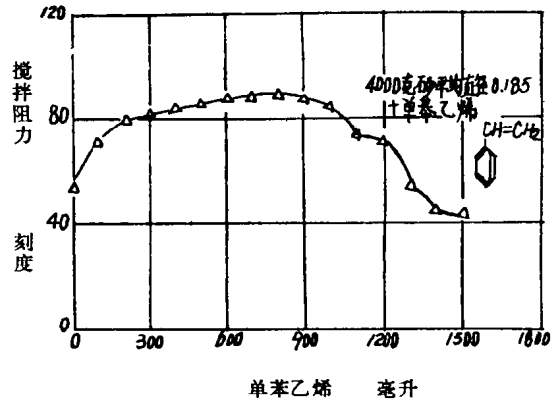


图7 砂—单苯乙烯混合物的搅拌阻力变化与单苯乙烯含量的关系

在所有空隙中充满水的纯砂—水—水泥混合物的搅拌阻力比相应的砂—水混合物的搅拌阻力小些（图3及图5）。这种搅拌阻力大小的差别在相同的搅拌动力时（可通过涡流转数测定之），是由于水泥颗粒细小所造成的。

2.3 砂—单苯乙烯—空气混合物

用砂—单苯乙烯—空气混合物试验的结果表明，象石英砂—水间作用机理那样，石英砂和单苯乙烯间存在着交换作用。受石英砂自由晶格力作用所构成的单苯乙烯壳还受表面张力引起的结合力作用。由800毫升单苯乙烯配制成混合物的最大搅拌阻力计算出的“极限”单苯乙烯壳厚度与砂—水—空气混合物中的一样，为 2×10^5 埃，即在相同的液量时也象砂—水—空气混合物那样单苯乙烯—空气界面达到了最大的膨胀。

然而单苯乙烯混合物的最大搅拌阻力却只是相应的砂—水—空气混合物的最大搅拌阻力的一半值（图7）。其原因在于表面张力的影响。单苯乙烯表面张力为37达因/厘米，仅是水的表面张力的一半大。

立体微观研究表明，添加这种单苯乙烯在微小范围里并没有均匀地分布在砂粒表面，而是在一定的区域中固相、液相各自富集，而另一些区域中却出现较大的空隙。这种不均匀地分布是由于搅拌所造成的，这样也就导致了各相间的松弛结合。

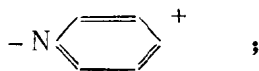
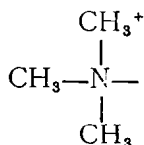
由综上所述可知，在砂（水泥）—水（单苯乙烯）—空气混合物中有两种类型的作用力：

- (1) 穿过水化壳（单苯乙烯）直接作用于砂（水泥）颗粒间的石英砂内部的自由晶格力。
- (2) 由空气—水（单苯乙烯）自由界面上的表面张力所引起的间接作用力。

3. 泡沫剂对固相—液相—气相混合物结合力的影响

泡沫剂对固相—液相—气相混合物结合的影响在于其富集在固相—液相界面上阻止了由于自由晶格力的作用所引起液化壳的形成。此外泡沫剂在液相—气相界面上富集并定向排列减小了表面张力，这样就减小了固料颗粒间的结合。

能够用水做液相的示意图来说明泡沫剂分子的作用方式。泡沫剂分子由一个疏水基（憎水的）和一个亲水基（亲水的）组成。疏水基通常是烃链、烃环或者两者的复合物。氟化的泡沫剂中一些或者所有的氧原子被氟原子置换。亲水基有阴离子组，如 $-\text{OSO}_2^-$ ， $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ ，阳离子组，如



或非离子组，如 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ 及 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ 所构成。

这些阴离子组、阳离子组或非离子组都能与水结合。正因为这种结合使泡沫剂获得溶水性能。泡沫剂中的疏水基和水产生排斥力，在这种排斥力的作用下泡沫剂被排挤到界面上。如果不仅固相—液相界面，而且液相—气相界面都对泡沫剂分子产生吸附的话，由于泡沫剂对水的排斥力及其对固料表面的吸引力的结果泡沫剂分子偏附于固相—液相界面上。泡沫剂在固料表面形成一种单一分子壳，满足了泡沫剂和固料间的交换作用所构成的壳的分子数后，泡沫剂分子便富集于液相—气相界面上。

泡沫剂分子吸附在固料表面上导致自由晶格力的作用范围减小并因此减小了水化壳的厚度。苏联研究人员明确地指出了临界角同矿料表面、泡沫剂溶液及空气间的关系。如图 8 所示，水化壳随着临界角的增大，即随着矿料表面疏水性能的增大而减小（图 8）。

泡沫剂富集在液相—气相界面所引起的表面张力下降是广泛应用泡沫剂的显著着眼点。这种表面张力的下降，促使液相—气相界面上趋于减小自由表面的力也下降。因而，有多大程度形成稳定的液泡与泡沫剂所富集的液相—气相界面性能有着直接关系。泡沫剂形成的这种液泡对配制流态的砂—水—粘结剂—空气混合物有着很大意义。

为使混合物具有良好的流动性，夹在混合物中固料间的泡沫膜必须有足够的稳定性，以便能较长时间地保持其结构。泡沫膜间的水仍然具有流动性，因此减小了泡沫膜间的相互摩擦。

泡沫剂作用方式的模型清楚地说明了在配制流态造型材料时泡沫剂对混合物的结合产生的不同影响，也说明了泡沫剂的性能取决于它的不同结构。

3.1 泡沫剂分子结构与其作用方式的关系

本文对砂—水—空气及砂—水—粘结剂—空气混合物起作用的泡沫剂进行一下分组排列（表 1），并列出的分子结构（图 9）。

将如图 9 所示的泡沫剂结构形式对砂—水—空气混合物搅拌阻力影响效果比较一下

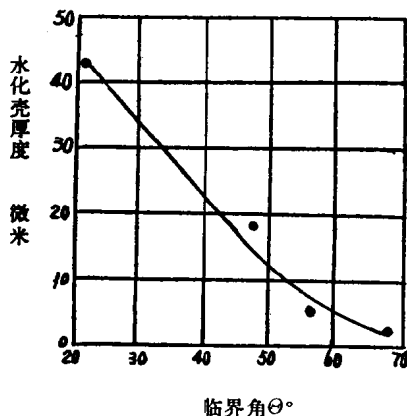


图 8 临界角 θ^* （固相—液相—气相）与水化壳厚度间关系。按（3）

表1 生产中使用的泡沫剂一览

A. 阴离子泡沫剂		(8) 氟化烃	
(1) 磺化油及磺化脂	A1、A2、A3、A4	A13、A14、A15、A16	
(2) 硫酸醇脂	A5、A6	B. 阳离子泡沫剂	
(8) 烷基磺酸盐	A7、A8	K1、K2、K3、K4	
(4) 芳烷基磺酸盐	A9、A10、A11	C. 非离子泡沫剂	
(5) 硫酸醇脂及芳烷基磺酸盐的复合物	A12	(1) 烷基酚聚甘醇醚	N1、N2、N3、N4、N5、N6、N7、N8、N9
		(2) 烷基聚甘醇醚	N10、N11、N12、N13、N14
		(8) 氟化烃	N15、N16

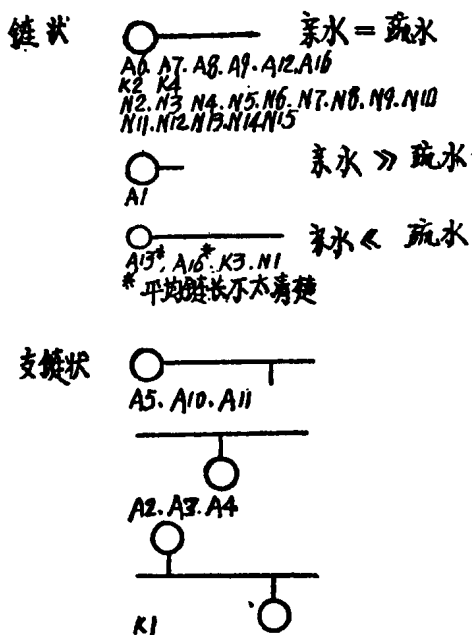
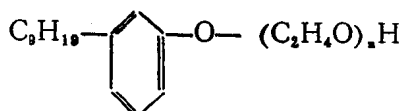


图9 生产中使用的泡沫剂结构示意图

(表2)就会清楚,效力好的泡沫剂为链状结构,而且是亲水性能与疏水性能相等的链状结构。无效力的泡沫剂为A₁、A₂、A₃、A₄、A₁₃^{*)}、A₁₅^{**)}、K₁、K₂、K₃、N₁及N₁₆^{**)}。泡沫剂A₁、A₁₃、A₁₆、K₃及N₁的亲水基与疏水基比例不等。

A₁是带一个C₄—碳链的所谓弱疏水泡沫剂,而A₁₃、A₁₆和K₃由于疏水基链长(C₂₀~C₂₅)则显强疏水性。

N₁为壬基酚聚甘醇的同系物。



*) 平均链长不十分清楚
**) 成分及结构不清楚

表 2 按泡沫剂在 4000 克砂、5 克泡沫剂配制的混合物中的效力及兑加的水份排列表

100 毫升	200 毫升	300 毫升	400 毫升	500 毫升	600 毫升	700 毫升	>700 毫升
A 9	A 8	A 12	A 7	A 5			A 1
A 14	N 2	K 4		A 10			A 2
N 3	N 4	N 6		A 11			A 3
	N 5	N 12					A 4
	N 10	N 8					A 13
	N 14	N 13					A 16
	N 15						K 1
A 6		N 9					K 2
N 7		N 11					K 3
							N 1
							N 16

注：头排数为同泡沫剂一起获得搅拌阻力小于30刻度的必需水份

由于它的四个羟乙基平均数比疏水残基小，故亲水基作用弱。

A₂、A₃、A₄、A₆、A₁₀、A₁₁及 K₁这些泡沫剂当中，有的因为是支碳链和支碳环结构（A₅、A₁₀、A₁₁），有的是由于亲水基间的排列（A₂、A₃、A₄），或者有的是因为分子上分布的亲水基多（K₁）而失去了明显的极性特征。

从不同的泡沫剂分子结构形式对流态造型材料搅拌阻力的影响效果就可以看出，泡沫剂的结构对混合物的搅拌阻力起决定作用，而与泡沫剂的其它特征无关。效力好的泡沫剂是那些有明显极性、亲水性能与疏水性能相等及疏水基链长在 C₇~C₁₈ 间链状结构泡沫剂（表 2）、（图 9）。疏水基链长在 C₉~C₁₂ 间时效力最大而且与亲水基种类无关。

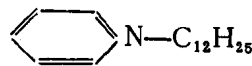
泡沫剂的分子结构与泡沫剂对混合物强度影响间的关系可从泡沫剂作用机理着眼，借助于前面的示意图来说明。

泡沫剂不仅在水—空气界面，而且也在水—固料界面上形成单一分子壳。这种壳的性能也与泡沫剂的分子结构有关。

要想减少流态造型材料的搅拌阻力，单一分子的泡沫剂壳必须取代砂粒上的水化壳，而且亲水基不影响水的良好流动性。在空气—水界面上形成的泡沫壳也同样能具有水分子那样的流动性，泡沫壳同时是弹性的并具有足够的稳定性。疏水性与亲水性相等的链状极性泡沫剂分子易形成这样的单一分子壳。

3.2 泡沫剂疏水基及亲水基的类型与泡沫剂效力间的关系

泡沫剂的结构满足上述要求是获得良好效力的必要条件，但还不是充分条件。试验的结果表明，与固料表面性能有关的泡沫剂亲水基与疏水基类型也起作用。以泡沫剂 K₂ 为例。鉴于 K₂ 的结构



满足了泡沫剂效力好的必要条件，但是它在砂—水—空气混合物中却无效力。该现象仍可用示意图来说明。泡沫剂分子必须附合这种结构并且以一种完全固定的方式排列才会有效（图10）。

只有当亲水基结合于水中疏水基吸附在固料表面上时固料界面间才能形成自由水化壳。