



熔模铸造氯化铵硬化液的工艺参数

■ 潘玉洪, 朱伟杰

摘要: 对熔模铸造氯化铵硬化液的生产应用进行试验, 提出了适合的工艺参数。

关键词: 熔模铸造; 氯化铵; 试验; 工艺参数

氯化铵硬化水玻璃型壳工艺是前苏联科学家、功勋院士彼尔欣教授在20世纪50年代传入中国, 至今国内的一些相关企业仍然采用其硬化工艺参数; 为此我们通过试验, 提出一些新的工艺参数, 供参考。

一、硬化液中的氯化钠

试验表明, 随着硬化液浓度、温度的提高, 随着硬化时间的延长, 硬化层的厚度增加; 并且这三个参数之间有着密切的关系, 需要综合考虑。

1. 硬化液中NaCl的含量对硬化层的影响

试验条件: NH_4Cl 的浓度为 $21.9\text{g}/100\text{mL}$, $\text{pH}=6.2$, 硬化时间 10min , 温度 22°C , 农乳加入量为 0.05% ; 面层涂料黏度为 23s ; 检测仪器和工具: 25型酸度计、千分尺。

试验结果: 见表1。

试验表明, 随着硬化液中氯化钠含量的增加, 硬化层的厚度在降低; 但是降低幅度很少。生产中不用考虑硬化液中的氯化铵

含量。

2. 氯化钠能否沉淀

硬化液随着使用时间的增长, 氯化钠也随之增加。由于氯化钠的密度 ($2.16\text{g}/\text{cm}^3$) 较大, 其常沉积在硬化槽底部。

硬化液是一种比较复杂的体系, 至少也要把其看成 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的多相体系。要知道氯化钠是否能沉淀, 就要找出它们同时饱和了的三相点。

试验条件: 试验时的温度为 20°C (室温); 本次试验浓度单位均采用 $\text{g}/100\text{mL}$ 。

试验结果: 如图1所示。

由图1可知, 在 20°C 时, 当 NaCl 浓度为 $19.58\text{g}/100\text{mL}$ 、 NH_4Cl 浓度为 $17.23\text{g}/100\text{mL}$ 时, NH_4Cl 和 NaCl 同时饱和, 即达到相图中的 e 点。再增加氯化钠或氯化铵, 就会析出增加的那种盐。

在正常生产中, 硬化液中氯

化钠的含量不能达到饱和, 不会析出氯化钠。

3. 是否需要定期更换硬化液

有观点显示, 为了保证硬化液的性能, 每年需要更换一次硬化液。

但在实际生产中, 由于硬化液不断自然损耗 (型壳不断带走硬化液, 以及硬化液中水分的蒸发等), 就需要经常补加硬化液水溶液。只要氯化铵的浓度在工艺范围内, 就不要更换硬化液, 更不要每年定期更换一次硬化液。

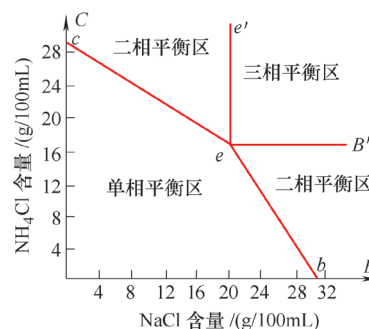


图1 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的三相图

表1 NaCl的含量与硬化层厚度的关系

序号	1	2	3	4	5
NaCl含量/(g/100mL)	0	3	6	9	12
硬化层厚度/mm	0.84	0.74	0.63	0.57	0.52

二、硬化液的PH值

pH值是人们规定氢离子浓度（克当量浓度）的负对数叫pH值。是酸度的一种表示方法，只有氢离子浓度很小时，才用pH值来表示酸度。

1. 理论计算

理论计算硬化液的pH值 = 4.29。

2. 实际配置硬化液的pH值

试验条件：选用两种氯化铵，即工业纯和分析纯；选用两种水，即自来水和蒸馏水；配置4种硬化液。用25型酸度计检测pH值。

试验结果：pH值见表2。

试验表明，不同种类的氯化铵（工业纯和分析纯）对pH值的影响很小，可以忽略不计；用蒸馏水配置硬化液的pH值与理论计算的结果基本一致；用自来水配置硬化液的pH=6.25，不同水质对硬化液pH值的影响很大。

3. 实际生产中，pH值是否有变化

试验内容：选用不同水质配置硬化液，选用不同材质制作硬化槽，选用新旧硬化液（使用过的硬化液）等，对pH值变化的影响。

试验条件：本次试验是结合生产进行的；试验均以硬化水玻璃重量来表示；调整pH值用的盐酸浓度为31%或36%；25型酸度计。

试验过程和结果见表3。

实验表明，硬化液的pH值在使用过程中是不断变化的。其变化与配置硬化液的水质（蒸馏水或自来水）无关；与制作硬化

槽的材质（铁槽、不锈钢槽和塑料槽）无关；与硬化液的新旧无关；仅与硬化液中增加的OH⁻离子浓度有关，即硬化水玻璃型壳的重量有关。

4. PH值的变化规律

旧硬化液：NH₄Cl的浓度23.1g/100mL；V=0.231m³；T=23℃；加盐酸降低pH值，按照实际滴定应加入盐酸（36%）

5350mL，pH值能从7.2降到5.1。

试验结果 如图2所示（调整硬化液的pH值时，加入了盐酸5500mL，硬化液pH=2.8）。

新硬化液：用蒸馏水配置硬化液，NH₄Cl的浓度23.8g/100mL；V=0.24m³；T=24℃；pH=5.4。

试验结果如图3所示。

试验表明，硬化液在使用过程中，pH=5~6（即使pH=2.8）

表2 pH值的检测结果

类 别	NH ₄ Cl，分析纯		NH ₄ Cl，工业纯	
	自来水	蒸馏水	自来水	蒸馏水
NH ₄ Cl浓度/(g/100ml)	24.7	24.9	25.3	25.0
pH值	6.25	4.33	6.25	4.50

表3 试验过程与结果

序号	硬化槽材质	硬化液	硬化液的原始数据	硬化水玻璃/kg	pH值	备注
1	铁槽	新配置	用蒸馏水配置硬化液，NH ₄ Cl的浓度23.1g/100mL；V=0.231m ³ ；pH=5.1	30	6.8	pH值从5.1升到6.8
2		旧溶液	NH ₄ Cl的浓度22.6g/100mL；V=0.236m ³ ；加HCl（36%）pH值从6.5降到5.4	25	6.9	pH值从5.4升到6.9
3	不锈钢槽	新配置	用自来水和蒸馏水各50%配置硬化液，NH ₄ Cl的浓度24.0g/100mL；V=1.64m ³ ；pH=5.6	20	6.8	pH值从5.6升到6.8
4		旧溶液	NH ₄ Cl的浓度23.6g/100mL；V=1.6m ³ ；加HCl（36%）pH值从7.05降到5.4	10	6.5	pH值从5.4升到6.5
5	塑料槽	新配置	用自来水配置硬化液，NH ₄ Cl的浓度23.1g/100mL；V=0.231m ³ ；pH=6.2，加HCl（31%）pH值从6.2降到5.5	235	6.8	pH值从5.5升到6.8
6		旧溶液	NH ₄ Cl的浓度22.6g/100mL；V=0.236m ³ ；加HCl（31%）pH值从6.5降到5.5	250	6.9	pH值从5.5升到6.9
7			同上	2	5.5	pH值不变

是不稳定的。pH=7~8稳定。

5. 生产中能否控制pH=5~6

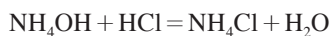
生产中控制pH值有两种方法：一是加盐酸中和法，二是加热去氨法。

盐酸中和法：

(1) 理论计算与实际滴定 前苏联学者彼尔欣写道：

“ NH_4OH 超过0.5%时，必须用盐酸来中和，每1%的 NH_4OH 需要加入1.04%的 HCl ，如果把其折算为K浓度的工业用盐酸时，其数量 Q 为 $\text{NH}_4\text{OH}=1.04 \times 100/K$ ”。

上述说法中1.04的来由：



其中， NH_4OH 与 HCl 相对分子质量之比约为1.04。

从上述化学反应方程式中可知：溶液中有35%的 NH_4OH 就需要36.5%的 HCl 来中和，或使 NH_4OH 的浓度降低1%时，就需要1.04%的 HCl 来中和。当 HCl 的浓度为36%时，就需要2.9%。

当 $T=23^\circ\text{C}$ ， NH_4Cl 的浓度25.0g/100mL， $V=13000\text{mL}$ ，其pH从7.0降到5.4需要加多少盐酸呢？

按照彼尔欣的理论计算，pH值从7.0降到5.4时，需要加入盐酸（36%）33.4mL。

实际上加入35mL盐酸时，硬化液的pH值没有变化；加入100mL盐酸时，才使硬化液的pH值从7.0降到5.4。

为什么理论计算和实际滴定的结果不相符呢？

彼尔欣教授是采用化学反应方程式计算的结果；而实际上使用过的硬化液至少可以看成

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 的多项缓冲体系，这时必须考虑到离子强度对硬化液pH值的影响；是当溶液中有 Na^+ 离子和 Cl^- 离子存在时，必然引起离子强度的变化，从而影响了 H^+ 离子的活度。因此，按照彼尔欣的理论计算结果与实际滴定不符。

为了试验的准确性，本次试验一律采用实际滴定。

(2) 用盐酸调整硬化液的pH值 试验结果见表4。

试验表明，盐酸可以调整硬化液pH值；只要使用pH值就很快上升，无法控制pH=5~6。

加热去氨法：

当硬化剂温度达到35~40℃， NH_4Cl 变成不稳定状态，分解，pH不会达到7。

(1) 恒温水浴加热法 结果见表5。

试验表明，提高硬化液的温度可以降低pH值。当硬化液温度为40℃时，pH值从7.6降到7.5，降低很少；当硬化液的温度为70℃时pH值从7.6降到7.1。

(2) 直接加热法 结果见表6。

两种方法试验说明：硬化液的温度为35~40℃时，pH值的变化不大。认为“当硬化液温度达到35~40℃， NH_4OH 变成不稳定状态，分解，pH值不会达到7”之说法不妥。

NH_4OH 的不稳定程度与其浓度和温度两者有关。在生产中， NH_4OH 在硬化液中的浓度很低（当pH=7.6时，理论计算 NH_4OH

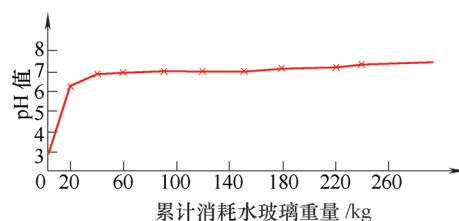


图2 旧硬化液水玻璃重量与pH值的关系

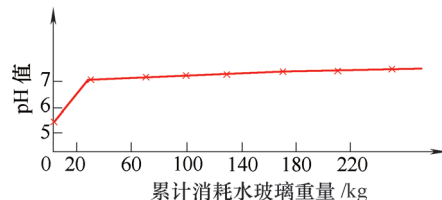


图3 新硬化液水玻璃重量与pH值的关系

表4 盐酸调整与实际生产过程中的pH值

硬化前pH	硬化水玻璃重量/kg	硬化后pH	说明
5.9	10（锁紧圈型壳）	7.0	pH从5.9升到7.0，用盐酸调到pH=4.5
4.5	10（左把型壳）	6.5	pH从4.5升到6.5，用盐酸调到pH=5.4
5.4	10（钎卡型壳）	6.9	pH从5.4升到6.9，用盐酸调到pH=5.5
5.5	10（锁紧圈型壳）	7.0	pH从5.5升到7.0。

表5 恒温水浴法温度与pH的关系

编号	1	2	3	4	5	6	7
温度/℃	22	28	40	48	58	65	70
pH	7.6	7.6	7.5	7.2	7.2	7.1	7.1

表6 直接加热法温度与pH值的关系

编号	1	2	3	4	5	6	7
温度/℃	23	34	52	55	60	66	80
pH	7.4	7.2	6.45	5.95	5.85	5.80	5.60

的浓度为0.36g/100mL，硬化液的使用温度不高（一般低于45℃），所以把硬化液加热到35~40℃是无法保证pH=5~6的。

6. pH=5~6不稳定的原因

(1) $T=20^{\circ}\text{C}$ ， NH_4Cl 浓度为25g/100mL，pH=5~6时，硬化液中 NH_4OH 的浓度是多少呢？

计算结果：

pH=5时， NH_4OH 的浓度为 $0.91 \times 10^{-3}\text{g}/100\text{mL}$ ；pH=6硬化液中 NH_4OH 的浓度为 $=0.91 \times 10^{-2}\text{g}/100\text{mL}$ 。即 NH_4OH 的浓度为 $0.91 \times 10^{-3} \sim 0.91 \times 10^{-2}\text{g}/100\text{mL}$ 。

(2) pH=5~6不稳定原因

当硬化液的pH=5~6时，溶液中的 OH^- 离子浓度很低；硬化水玻璃型壳以后，水玻璃中的 Na_2O 与 NH_4Cl 反应，中和了 NH_4Cl 水解出来的 H^+ 离子，同时生成了 NH_3 （溶入硬化液中生成 NH_4OH ），硬化液中的 OH^- 浓度升高，pH值都很快上升到7附近。此时，硬化液变成了 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 的多项缓冲溶液，并具有了一定的缓冲能力，使pH值的上升速度缓慢并趋于稳定。

7. 没有必要控制pH=5~6

试验条件：面层涂料粘度：31s（粘度计的体积 $V=100\text{mL}$ ，孔径为 $\phi 6\text{mm}$ ）。用蒸馏水配制硬化液， NH_4Cl 浓度为24.64g/100mL，加不同重量的氨水，以得到pH值不同的硬化液。 $T=24^{\circ}\text{C}$ ；加浓乳0.05%；用千分尺测量硬化层的厚度。试验结果见表7。

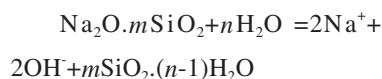
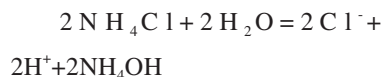
试验表明，pH值对硬化层深度的影响影很小；实际生产中，

没有必要控制pH=5~6。

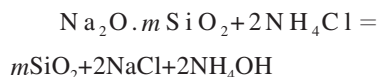
三、硬化机理

1. 有关书籍的描述

只要提到氯化铵水溶液硬化水玻璃型壳的理论基础，就用下面的化学反应方程式和结论：



总的反应方程式可以写成：



反应的结果除了生成起黏结作用的硅胶以外，还生成氢氧化铵（分解成氨气和水）和氯化钠，氯化钠的密度（ $d=2.16\text{g}/\text{cm}^3$ ）较大，常沉淀在硬化槽的底部。

2. 试验

试验一

试验过程：把吊具上的20组水玻璃型壳缓慢地浸入到氯化铵硬化液中，硬化8min。在这期间仔细观察型壳周围的硬化液，既没有看到气体溢出，也没有嗅到刺鼻的氨气味。当提起型壳离开硬化液时，立即嗅到刺鼻的氨气味，并在型壳的凹角部位有时还可以看到逐渐长大、以至于破裂的气泡。

试验说明：水玻璃型壳从硬化液中提起离开液面时，型壳上残留的硬化液继续与水玻璃型壳发生

化学反应，生成的氨气散发在空气中，可以嗅到刺鼻的氨气味。

当水玻璃型壳在硬化液中时，产生的氨气溶入硬化液中，生成了氢氧化铵。氢氧化铵没有达到饱和浓度时，不能分解成氨气和水，就嗅不到氨气味。

试验二

试验过程：把硬化液（浓度23.8g/100mL， $T=20^{\circ}\text{C}$ ），直接加入到水玻璃溶液（ $M=3.3$ ， $d=1.29\text{g}/\text{cm}^3$ ）中，加入的瞬间就能看到白色的硅胶析出，并散发出强烈、刺鼻的氨气味。

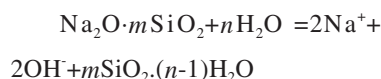
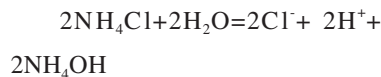
试验说明：当溶液中氢氧化铵的浓度达到饱和时，氨气就会直接挥发出来。

3. 试验小结

上述试验说明：氯化铵水溶液硬化水玻璃型壳生成氨气；氨气溶入硬化液中生成氢氧化铵。当氢氧化铵达到饱和浓度后，才能分解为氨气和水；而不是生成的氢氧化铵，再分解为氨气和水。

4. 硬化机理

氯化铵是强酸弱碱盐，水玻璃是强碱弱酸盐，两者水解后发生下列化学反应：



上述两种盐水解后生成的 H^+ 与 OH^- 中和，生成电离度极小的 H_2O ，使两个方程式向右进行，

表7 pH值与硬化层厚度关系

编号		1	2	3	4	5
pH值	硬化前	4.94	5.70	6.10	6.45	7.10
	硬化后	6.60	6.64	6.70	6.80	7.20
硬化层厚度/mm		0.53	0.52	0.51	0.49	0.48



熔模铸造硅溶胶型壳的研究进展

■ 陈合芝

摘要: 硅溶胶型壳是水基环保型壳, 因此, 有很大的发展潜力。从硅溶胶型壳耐火材料、硅溶胶型壳快干、硅溶胶型壳回收利用、硅溶胶型壳质量控制几个方面阐述了硅溶胶型壳的国内外研究现状。

关键词: 熔模铸造; 硅溶胶; 型壳; 全生命周期设计

熔模铸造型壳粘结剂有硅酸乙酯、水玻璃、硅溶胶三种, 硅溶胶和硅酸乙酯型壳质量优于水玻璃型壳。硅溶胶属于环保型粘结剂, 这符合熔模铸造绿色铸造的要求, 所以硅溶胶型壳近年来得到了广泛的应用。鉴于此, 本文简述熔模铸造硅溶胶型壳的研究现状。

1. 硅溶胶型壳所用耐火材料的替代研究

熔模铸造型壳是由粘结剂、

耐火材料及附加物组成的。其中耐火材料占总比重的90%以上, 对型壳性能影响很大。

制壳耐火材料应使型壳有足够的常温强度和高温强度, 在高温下不发生变形; 有良好的透气性、热震稳定性、热化学稳定性、脱壳性等性能。为此, 制壳用耐火材料必须有足够的耐火度、热化学稳定性、小而均匀的热膨胀系数、合适的粒度, 并要

有利于涂料性能的稳定。此外, 作为制壳材料还应对人体健康无害、货源充足和质量稳定。

熔模铸造用耐火材料种类繁多, 成分复杂。按其用途大致有三种: 型壳面层用耐火材料; 型壳加固层用耐火材料; 陶瓷型芯用耐火材料。按材料本身属性来分, 有酸性、碱性、中性三种。耐火材料对涂料、型壳和铸件质量影响很大, 所以需要根据制壳

生成硅胶 $m\text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$ 又促进了水解, 进而又中和, 周而复始地进行, 就会生成越来越多起到粘结作用的硅胶 $m\text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$ 。这是氯化铵水溶液硬化水玻璃型壳的机理。

四、结语

(1) 生产中应控制氯化铵硬化液的浓度、温度和硬化时间, 并掌握三者之间的密切关系。

(2) 生产中氯化钠不会沉淀; 氯化钠含量对硬化层的影响可以忽略不计; 只要硬化液的浓度在

工艺范围内, 就不要更换, 更不要每年定期更换一次硬化液。

(3) 用加热去氨法、或盐酸中和法可以降低硬化液pH值, 只要使用, pH值很快上升到7~8, 并且稳定。pH值对硬化层的影响很小, 不必控制pH值; 不用盐酸调整pH值, 就不存在过剩盐酸。

(4) 氯化铵硬化水玻璃型壳, 是生成电离度极小的 H_2O 和硅胶和生成氨气; 而不是生成氢氧化铵, 再分解为氨气和水, 更不是生成氯化钠沉淀。

参考资料

- [1] 彼尔欣. 熔模铸造工艺学[M]. 赵国华, 译. 北京: 机械工业出版社. 1958.
- [2] 姜不居. 实用熔模铸造技术[M]. 沈阳: 辽宁科技出版社. 2008.

作者简介: 潘玉洪, 无锡市凯斯特超耐热合金铸造有限公司。朱伟杰, 无锡市雪浪合金铸造厂。

MW 20160415