

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B22C 1/18

## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99112955.5

[45]授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1069559C

[22]申请日 1999.5.26

[21]申请号 99112955.5

[73]专利权人 沈阳市铸造材料研究所

地址 110141 辽宁省沈阳市经济技术开发区花  
海路商贸市场 7-13 号

[72]发明人 余明伟

[56]参考文献

CN1014329 1987.11.4 B22C1/18

CN1031495 1989.3.8 B22C1/18

审查员 26 53

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种铸造用改性水玻璃及其制备

[57]摘要

一种铸造用改性水玻璃,其特征在于:该改性水玻璃是由木糖醇改性的,主要 化学成份质量百分比为:木糖醇 0.5~25,硅酸钠 25~55,水余量。其制备方法是将按配比称量的水玻璃、木糖醇残液或母液或其他改性剂混合加热搅拌均匀,温度 40~100℃,调节水分含量使改性水玻璃固体物质含量占 30~60%,水占 70~40%,冷却到 50℃以下。本发明具有强度高,溃散性好,成本低廉,用作铸造用粘结剂可以改善铸件的质量,有利于环境保护。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种铸造用改性水玻璃, 其特征在于: 该改性水玻璃是由木糖醇改性的, 主要化学成份质量百分比为

木糖醇                      0.5~25

硅酸钠                      25~55

水                          余量

2. 按照权利要求1所述铸造用改性水玻璃, 其特征在于: 改性水玻璃中木糖醇的加入量为3~10%(以质量含量计)。

3. 按照权利要求1、2所述铸造用改性水玻璃, 其特征在于: 加入糊精、糖、糖蜜、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、三聚磷酸钠、纤维素、腐植酸、腐植酸钠、氯化葡萄糖之一种或多种进行改性, 加入的量为0.1~10%。

4. 一种按照权利要求1所述铸造用改性水玻璃的制备方法, 其特征在于: 将按配比称量的水玻璃、木糖醇残液或母液或其他改性剂混合加热搅拌均匀, 温度40~100℃, 调节水分含量使改性水玻璃固体物质含量占30~60%, 水占70~40%, 冷却到50℃以下, 即得成品。

5. 按照权利要求4所述铸造用改性水玻璃的制备方法, 其特征在于: 所用水玻璃模数为1.6~4.0, 固体物质含量为30~55%。

6. 按照权利要求5所述铸造用改性水玻璃的制备方法, 其特征在于: 水玻璃模数为2.0~3.0。

7. 权利要求1、2或3所述铸造用改性水玻璃用作铸造用造型、制芯粘结剂。

# 说 明 书

## 一种铸造用改性水玻璃及其制备

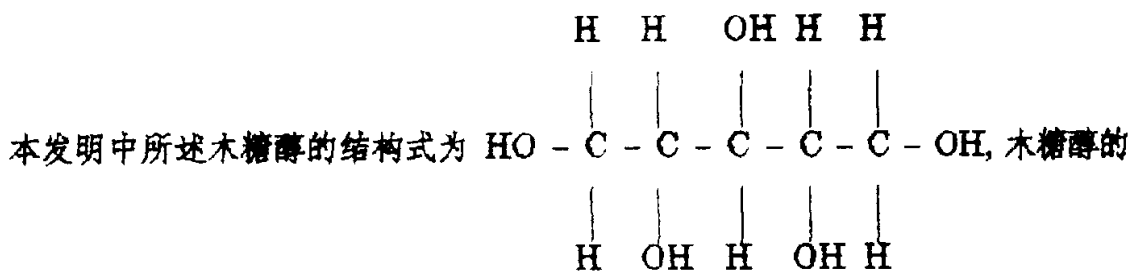
本发明涉及铸造技术,特别提供了一种造型、制芯用粘结剂——改性水玻璃。

随着现代工业的发展,人类对能源、材料的消耗、环境的保护愈来愈重视。铸造生产历来是对环境污染较为严重的行业之一,其中制型芯的粘结剂是污染源之一。那些成本高、能耗多、有害环保的铸造用粘结剂面临竞争挑战。水玻璃在五十年代初引进铸造生产,做型、芯粘结剂,替代当时的粘土干型工艺,并很快获得推广,水玻璃 $\text{CO}_2$ 法一度成为铸造生产的最主要工艺之一。以后又出现了各种水玻璃自硬砂工艺,其主要固化剂有:水泥、硅铁粉、赤泥、炉渣等。但是这些工艺有一共同缺点,即水玻璃加入量高,型、芯溃散性差,铸件质量不好,旧砂不易再生回用。由于水玻璃加入量高(有时可达7~9%),砂粒表面的水玻璃膜在高温下(800~870℃)熔化,形成连续玻璃体熔融物,冷却后将砂粒牢固地粘在一起,这是水玻璃砂缺点的根源。为改善水玻璃砂的溃散性,各国铸造工作者做了大量研究,开发出各种改性的水玻璃,改性剂包括糊精、糖、糖蜜、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、三聚磷酸钠、纤维素(羧甲基纤维素、羧丙基纤维素)、腐植酸、腐植酸钠、氢化葡萄糖等。应该指出这些改性剂不同程度地改善了水玻璃砂的溃散性,但均没有根本消除水玻璃砂的缺点。从六十年代起,铸造树脂大量应用,树脂砂具有高效、节能、改善铸件质量、旧砂可再生回用等优点,从而取代了水玻璃砂的统治地位。树脂砂的应用显著推动了铸造技术的进步,但也暴露了一些新问题。如:生产中产生一些有刺激性气味的气体,甲醛、胺气、 $\text{SO}_2$ 、苯类、烃类气体、含氰化物的气体,这些气体不仅危害人体健康,而且造成环境污染,尤其含树脂废砂的排放,危害生态平衡。随着各国对环境保护的重视,更加引起广大铸造工作者关注。再加上树脂价格昂贵,使铸件生产成本提高,企业利润率下降。综上所述原因,许多铸造工作者重新对水玻璃粘结剂发生兴趣。酯固化水玻璃砂的研究,使水玻璃加入量大幅度下降,为改善水玻璃砂的溃散性创造了条件。1983年日本发明了水玻璃VRH法硬化工艺,1997年中国发明了水玻璃无毒吹气硬化制芯方法,近几年很多人开展了用微波加热使水玻璃型芯硬化的研究,进一步推动了水玻璃粘结剂的改进。为2000年以后水玻璃的大量推广应用揭开新的一页。

本发明的目的在于提供一种铸造用改性水玻璃,其具有强度高,溃散性好,成本低廉,用作铸造用粘结剂可以改善铸件的质量,有利于环境保护。

本发明提供了一种铸造用改性水玻璃,其特征在于:该改性水玻璃是由木糖醇改性的,主要化学成份质量百分比为(除特别说明之外,均为质量百分比)

|     |        |
|-----|--------|
| 木糖醇 | 0.5~25 |
| 硅酸钠 | 25~55  |
| 水   | 余量     |



最好加入量为3%~10%。

本发明中还可以加入糊精、糖、糖蜜、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、三聚磷酸钠、纤维素、腐植酸、腐植酸钠、氯化葡萄糖之一种或多种进行改性,加入的量为0.1~10%。

本发明还提供了上述改性水玻璃的制备方法,其特征在于:将按配比称量的水玻璃、木糖醇或其他改性剂混合加热搅拌均匀,温度40~100℃,调节水分含量使改性水玻璃固体物质含量占30~60%,水占70~40%,冷却到50℃以下,即得成品。

本发明所用水玻璃模数为1.6~4.0,固体物质含量为30~55%。水玻璃模数最好为2.0~3.0。

本发明所用木糖醇可以为精制木糖醇、木糖醇母液、木糖醇残液,木糖醇母液、木糖醇残液为含木糖醇30~80%的木糖醇水溶液。本发明改性水玻璃可用作铸造用造型、制芯粘结剂。

本发明所用木糖醇来源于玉米芯、玉米杆、稻壳、谷物壳类农业副产物。该类物质经水解制成木糖,木糖加氢制成木糖醇母液,木糖醇母液可生产精制木糖醇,并产生副产品木糖醇残液。木糖醇母液及残液来源丰富,价格低,尤其木糖醇残液,由于提纯木糖醇后,其杂质含量增高,但木糖醇含量仍在60%以上,其应用正待开发,而用其生产改性水玻璃,其所含杂质不影响改性水玻璃性能。

用本发明提供的改性水玻璃制做型芯,可采用水洗天然硅砂、擦洗天然硅砂、

精选天然硅砂、人造硅砂、整形硅砂、锆砂、镁橄榄石砂、铬铁矿砂、硅线石砂、兰晶石砂、镁砂等各种铸造用原砂。砂混合料配比为:铸造用砂为99~92%,改性水玻璃1~8%,硬化工艺可采用吹CO<sub>2</sub>硬化法、VRH硬化法、有机酯硬化法、微波硬化法、烘烤硬化法等。以采用水洗硅砂酯硬化为例,砂混合料较适宜配比为:水洗硅砂96~98%,改性水玻璃2~4%,有机酯0.2~0.4%。由于本发明改性水玻璃强度高、加入量低、型芯易溃散、旧砂易再生回用,与其它有机粘结剂比较对环境污染最小,可当之无愧地称之为绿色粘结剂。

本发明具有如下优点:

1. 本发明改性水玻璃加入量低( $\leq 3\%$ ),强度高,溃散性好,可采用吹CO<sub>2</sub>法、VRH法、酯硬化法等各种方法硬化。
2. 木糖醇改性水玻璃原材料来源广,价格便宜,可显著降低铸件生产成本。
3. 型、芯发气量低,不含N、S、P有害元素,可显著减少气孔缺陷,可避免球铁件表面球化不良。
4. 可用于各种铸造合金的生产:铸铁、铸钢、铸铜、铸铝。
5. 在浇注时型芯具有热塑性,可减少铸件热裂缺陷,从而减少废品损失,减少焊补率。
6. 浇注后型芯溃散性好,易于除砂,不需水爆清砂,从而杜绝了因水爆造成铸件的裂纹。
7. 旧砂易于再生回用。
8. 铸件质量好,尤其生产铸铜件时质量显著提高,可与树脂砂工艺媲美。
9. 对原砂适应性强,可用于水洗硅砂、擦洗硅砂、精选砂、人造砂、整形砂、锆砂、铬铁矿砂、镁橄榄石砂。
10. 生产过程中气味低,不释放SO<sub>2</sub>、甲醛、胺、苯、烃类气体,改善了劳动卫生条件,有利环境保护。

下面通过实施例详述本发明。

#### 实施例1

将模数为2.20,波美度50的水玻璃1000 kg加入1500 L反应釜中,再加入含木糖醇60%的木糖醇残液50 kg(含木糖醇固体量为30 kg),搅拌,加热40~100℃使物料完全互溶,调整固体含量为50~55%,冷却到50℃以下,得改性水玻璃A<sub>1</sub>。

用上述工艺,只改变木糖醇残液加入量得改性水玻璃A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>,具体配比见表1。

表1

| 类别             | 水 玻 璃 |     |         | 木糖醇(kg)<br>(以固体量计) |
|----------------|-------|-----|---------|--------------------|
|                | 模数    | 波美度 | 加入量(kg) |                    |
| A <sub>1</sub> | 2.20  | 50  | 1000    | 30                 |
| A <sub>2</sub> | 2.20  | 50  | 1000    | 60                 |
| A <sub>3</sub> | 2.20  | 50  | 1000    | 90                 |
| A <sub>0</sub> | 2.20  | 50  | 1000    |                    |

## 实施例2

将模数为2.63, 波美度45的水玻璃1000 kg加入1500 L反应釜中, 加入木糖醇含量65%的木糖醇母液45.2 kg(木糖醇固体含量为30 kg), 搅拌加热40~100℃, 使物料完全互溶, 调整固体含量为45~48%得改性水玻璃B<sub>1</sub>。

用上述工艺只改变木糖醇母液加入量得改性水玻璃B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>0</sub>, 具体配比见表2。

表2

| 类别             | 水 玻 璃 |     |         | 木糖醇(kg)<br>(以固体含量计) |
|----------------|-------|-----|---------|---------------------|
|                | 模数    | 波美度 | 加入量(kg) |                     |
| B <sub>1</sub> | 2.63  | 45  | 1000    | 30                  |
| B <sub>2</sub> | 2.63  | 45  | 1000    | 60                  |
| B <sub>3</sub> | 2.63  | 45  | 1000    | 90                  |
| B <sub>0</sub> | 2.63  | 45  | 1000    |                     |

### 实施例3

将模数3.13，波美度39的水玻璃1000 kg加入1500 L反应釜中，加入精制木糖醇30 kg，搅拌加热40~100℃，使物料完全互溶，调整固体含量为41~45%，得改性水玻璃C<sub>1</sub>。

用上述工艺只改变精制木糖醇加入量，得改性水玻璃C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>0</sub>，具体配比见表3。

表3

| 类别             | 水 玻 璃 |     |         | 木糖醇(kg) |
|----------------|-------|-----|---------|---------|
|                | 模数    | 波美度 | 加入量(kg) |         |
| C <sub>1</sub> | 3.13  | 39  | 1000    | 30      |
| C <sub>2</sub> | 3.13  | 39  | 1000    | 60      |
| C <sub>3</sub> | 3.13  | 39  | 1000    | 90      |
| C <sub>0</sub> | 3.13  | 39  | 1000    |         |

### 实施例4

将模数为2.63，波美度45的水玻璃1000 kg加入1500 L反应釜中，加入含木糖醇60%的木糖醇残液120 kg，搅拌加热40~100℃，加入三聚磷酸钠15 kg，待物料完全互溶后，调整固体含量为46~48%，得改性水玻璃D。

### 实施例5

将1000 g 检测粘结剂用标准砂加入SHY型叶片式混砂机，加入三乙酸甘油酯3.5 g混1.5 min，加入本发明的水玻璃A<sub>1</sub>25 g混1.5 min出砂，用标准方法打制标准“8”型试样(试样颈截面为5<sup>1/2</sup>×5<sup>1/2</sup>(cm<sup>2</sup>))，试样放置不同时间用SWY型液压万能强度试验机，测试试样抗拉强度，型砂配比及强度见表4，用不同水玻璃重复上述工艺，并将结果列入表4。

表4      气温 13℃      RH 65%

| 水 玻 璃          |      |       | 抗 拉 强 度 MPa |      |      |      |
|----------------|------|-------|-------------|------|------|------|
| 类别             | 模数   | 加入量 g | 1 h         | 2 h  | 4 h  | 24 h |
| A <sub>0</sub> | 2.20 | 25    | 0.04        | 0.07 | 0.11 | 0.5  |
| A <sub>1</sub> | 2.20 | 25    | 0.05        | 0.11 | 0.40 | 0.75 |
| A <sub>2</sub> | 2.20 | 25    | 0.07        | 0.18 | 0.48 | 0.80 |
| A <sub>3</sub> | 2.20 | 25    | 0.09        | 0.2  | 0.5  | 0.80 |
| B <sub>0</sub> | 2.63 | 25    | 0.17        | 0.23 | 0.28 | 0.3  |
| B <sub>1</sub> | 2.63 | 25    | 0.19        | 0.3  | 0.28 | 0.45 |
| B <sub>2</sub> | 2.63 | 25    | 0.2         | 0.35 | 0.38 | 0.5  |
| B <sub>3</sub> | 2.63 | 25    | 0.23        | 0.32 | 0.49 | 0.48 |
| C <sub>0</sub> | 3.13 | 25    | 0.1         | 0.15 | 0.2  | 0.23 |
| C <sub>1</sub> | 3.13 | 25    | 0.16        | 0.23 | 0.27 | 0.34 |
| C <sub>2</sub> | 3.13 | 25    | 0.19        | 0.27 | 0.31 | 0.35 |
| C <sub>3</sub> | 3.13 | 25    | 0.18        | 0.20 | 0.24 | 0.26 |

### 实施例6

将1000 g 标准砂加入SHY型混砂机,加入本发明水玻璃35 g混2 min出砂,打制 $\phi 50 \times 50$ 标准砂样,吹 $\text{CO}_2$ 流量 $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ ,吹气15 s用SWY型液压万能强度试验机,测出即时强度和存放不同时间的强度,分别做 $A_0$ 、 $A_1$ 、 $B_0$ 、 $B_1$ 四种水玻璃工艺性能,并将有关参数列入表5。

表5      气温  $15^\circ\text{C}$       RH 68%

| 类别    | 模数   | 加入量 g | 即时抗压 MPa | 24 h 抗压 MPa |
|-------|------|-------|----------|-------------|
| $B_0$ | 2.63 | 35    | 0.86     | 1.3         |
| $B_1$ | 2.63 | 35    | 1.05     | 1.8         |
| $A_0$ | 2.20 | 35    | 0.90     | 1.5         |
| $A_1$ | 2.20 | 35    | 1.20     | 2.1         |

### 实施例7

将1000 g 标准砂加入SHY型混砂机,加入水玻璃25 g混2 min出砂,打制 $\phi 50 \times 50$ 标准试样,放入真空室抽真空到 $2.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,切断真空泵,吹入 $\text{CO}_2$ 室内压力至 $26 \times 10^3 \sim 27 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,保压30 s,解除真空,取出试样测抗压强度,用 $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 水玻璃分别打制试样所得强度见表6。

表6

| 类别    | 模数   | 加入量 g | 即时抗压 MPa | 24 h 抗压 MPa |
|-------|------|-------|----------|-------------|
| $A_0$ | 2.2  | 25    | 0.2      | 2.5         |
| $A_1$ | 2.2  | 25    | 0.24     | 2.8         |
| $A_2$ | 2.2  | 25    | 0.3      | 3.0         |
| $B_0$ | 2.63 | 25    | 0.6      | 1.90        |
| $B_1$ | 2.63 | 25    | 0.84     | 2.20        |
| $B_2$ | 2.63 | 25    | 1.03     | 2.38        |

### 实施例8

将不同原砂1000 g 分别加入混砂机, 再加入三乙酸甘油酯混1.5 min 再加入水玻璃C<sub>2</sub>混2 min, 出砂, 打制标准"8"形试样, 测0.5 h、1 h和24 h抗拉强度列入表7。

表7 抗拉强度 MPa

| 原砂类别  | 水玻璃C <sub>2</sub> 加入量(g) | 酯加入量(g) | 0.5h | 1 h  | 24 h |
|-------|--------------------------|---------|------|------|------|
| 海城水洗砂 | 30                       | 4       | 0.18 | 0.31 | 0.67 |
| 大林精选砂 | 25                       | 3       | 0.2  | 0.35 | 0.81 |
| 大林水洗砂 | 30                       | 4       | 0.26 | 0.41 | 1.12 |
| 镁橄榄石砂 | 25                       | 3       | 0.03 | 0.07 | 0.6  |

### 实施例9

将1000 g 精选砂加入混砂机, 加入4 g 三乙酸甘油酯混1.5 min, 分别加入水玻璃30 g混1.5min, 出砂打制标准 $\phi 30 \times 50$ 型试样, 室温硬化24h, 将试样放入升温至规定温度保温20min, 取出冷却至室温, 测残留抗压强度, 分别做改性水玻璃A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>0</sub>、B<sub>2</sub>、C<sub>0</sub>、C<sub>2</sub>、D的残留抗压强度, 所得数据列入表8。

表8

| 水 玻 璃          |      |      | 残留抗压强度 MPa |      |       |
|----------------|------|------|------------|------|-------|
| 类别             | 模数   | 加入量g | 600℃       | 800℃ | 1000℃ |
| A <sub>0</sub> | 2.2  | 30   | 0.45       | 0.6  | 0.8   |
| A <sub>2</sub> | 2.2  | 30   | 0.11       | 0.24 | 0.34  |
| B <sub>0</sub> | 2.63 | 30   | 0.2        | 0.35 | 0.6   |
| B <sub>2</sub> | 2.63 | 30   | 0.21       | 0.22 | 0.2   |
| C <sub>0</sub> | 3.13 | 30   | 0.1        | 0.18 | 0.22  |
| C <sub>2</sub> | 3.13 | 30   | 0.06       | 0.08 | 0.1   |
| D              | 2.63 | 30   | 0.19       | 0.21 | 0.2   |