

# 聚合物和纤维增强硅溶胶

## —国外精铸技术进展述评(4)—

原载《特种铸造及有色合金》，2005（4）：231~234

熔模铸造生产中引入硅溶胶粘结剂大约在20世纪60年代。开始时使用的是 $\text{Na}^+$ 作稳定剂，二氧化硅胶体粒子直径11~16nm，固体含量30%的硅溶胶。20世纪70年代生产出胶体粒子直径7~8nm小粒径的产品。此后，美国精铸生产中的硅溶胶便有大粒径LP(粒径12~14 nm)和小粒径SP(7~9 nm)二种基本类型，统称为‘标准硅溶胶’。试验表明，大粒径硅溶胶固体含量(质量分数)30%时，型壳湿强度达到最大值，而小粒径硅溶胶约24%时达到最大值。这也就是后来规定小粒径硅溶胶二氧化硅含量多为24%左右，大粒径多为30%的试验依据。小粒径硅溶胶虽能获得比大粒径硅溶胶更大的型壳强度，但稳定性不如大粒径硅溶胶。故不少厂家以SP-24作面层粘结剂，以避免面层涂料层脱落或掉粉，改善型壳表面质量；LP-30作背层粘结剂，以延长料浆使用寿命。

硅溶胶制壳虽有安全、无毒害等优点，但也存在涂层干燥慢，制壳周期长，型壳湿强度偏低而残留强度高，脱壳性差等缺点。于是1980年后相继出现聚合物增强硅溶胶，快干硅溶胶以及纤维增强硅溶胶等改性产品。

### 一. 聚合物增强硅溶胶

早期增强聚合物主要是乳胶(例如埃尔曼胶Elmer's Glue)，它本身就是呈胶体分散状态的一种‘乳状液’，靠表面活性剂的作用保持稳定。因为乳胶微粒比胶体粒子大得多，其中大多数在连续搅拌条件下会变得很不稳定而产生凝聚。由于这种对机械剪切作用的敏感性，所以从来无人建议使用快速搅拌机来搅拌含有乳胶的浆料，同时，还要求将之与硅溶胶分开供应，待配制涂料浆时再加入到一起。由于上述原因，后来就较多地采用以聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素等水溶性高聚物为增强剂，种类也由一种发展到多种(有时甚至多达5种以上)。这些聚合物属高分子真溶液，性能稳定，同时与大的乳胶微粒相比，其分子较小，尺寸与硅溶胶胶粒相匹配，涂料层表面干燥后形成的胶膜更为强韧，有利于提高型壳湿强度和加快干燥速度。现在国外硅溶胶生产厂家一般都有数种规格和牌号的此类产品。聚合物增强硅溶胶在实践中不断改进，受到精铸厂家青睐，其特点归纳如下：

- 有助于涂层牢固粘附蜡模表面，避免涂料层翘起和开裂；
- 撒砂时砂粒粘附牢靠，浮砂减少；
- 增加型壳湿态强度，有利于防止脱蜡时型壳开裂；
- 由于聚合物在焙烧时会被烧掉，能提高型壳透气性；

### 二. 聚合物增强快干硅溶胶

进入20世纪90年代以后，由于环保方面的压力越来越大，不少原先采用硅酸乙酯制壳工艺的厂家纷纷改用硅溶胶。这些厂家大多希望在现有厂房、设备基本不变的前提下，保持原来的生产进度和能力。为此，最重要的一点就是，制壳层间干燥时间要和使用硅酸乙酯时大体保持一致(即1~2小时)。在此背景下，硅溶胶生产厂家纷纷研制和开发层间干燥时间更短的所谓聚合物增强快干硅溶胶。现将最有代表性的产品简介如下：

#### 1) Ludox SK 系列产品<sup>[1]</sup>

其中Ludox SK和Ludox SK-B是两种相似的产品，唯一的不同是，前者含有表面活性剂，

因而它可以用作面层粘结剂，后者不含表面活性剂，多用作背层。Ludox SK-R和Ludox SK-F 则是经过进一步改进的产品，强度更高，而且提高了快速作业能力，被推荐为硅酸乙酯粘结剂的替代品。Ludox SK 的主要特点有二：

- 胶体粒子表面用铝进行改性处理，目的是使胶粒表面具有不受pH 值影响的恒定电荷，即使去除系统中的Na<sup>+</sup>后仍能保持稳定。事实上，Ludox SK 在大多数情况下确实比标准硅溶胶更加稳定。特别是与流变性相关的性能，如流淌性和涂层重等。此外，去除Na<sup>+</sup>还可减少型壳在高温下发生软化蠕变的倾向，提高型壳高温抗变形能力。
- Ludox SK 中含水溶性聚合物而不是乳胶，它与蜡模表面润湿良好，粘着牢固，成膜坚韧，即使涂料层尚未完全干透，在涂挂下一层时也能保持完好无损，因而可以最大限度地提高型壳湿强度。所以尽管干燥速度实际上并没有加快，但确实能缩短层间干燥时间。

经试验确认Ludox SK-R 能和锆石、熔融石英、硅酸铝、氧化铝、氧化锆（钙稳定氧化锆除外）等几乎所有制壳耐火粉料兼容。英国苏格兰格拉斯哥国家工程实验室所作的对比试验说明，在适当的工艺条件下（涂料浆粘度 ZAHN 4# 杯 15s；浸渍时间10s；滴落（空料）时间30s；相对湿度50%~65%；风速2~2.5m / s），Ludox SK-R 制得型壳湿强度、高温强度比硅酸乙酯型壳高出约一倍，残留强度和高温透气性大体相当（见图1）<sup>[2]</sup>。该产品已于1993 年供给英国 Rolls Royce 公司精铸厂。该厂选择了8 种定向凝固和单晶铸造叶片、8 种等轴晶叶片、4 种工业燃气轮机叶片，每种至少25 件，进行批生产试验，全部试验件经过全面的冶金质量和尺寸检验，并进行统计分析。结果表明除个别铸件的少数尺寸超差外都达到了设计要求。Rolls Royce 公司给出的最佳干燥工艺条件是相对湿度50%±3%，温度23℃±1℃，风速6~8 m/s，层间干燥时间2h，最终干燥时间（从涂完封闭层到脱蜡）26h。更换粘结剂后涂料、制壳、脱蜡、焙烧等设备基本无需改动。因此，Ludox SK-R 被确认为硅酸乙酯粘结剂的理想替代品<sup>[2]</sup>。

## 2) Remasol Adbond 系列产品

早在1992 年Remet Co. 就推出了Remasol Adbond B 聚合物增强硅溶胶，翌年，其改进型产品Remasol Adbond BV 问世，它是一种二组分聚合物增强硅溶胶，90 年代后期三组分聚合物增强快干硅溶胶Remasol Adbond SP-3301 和LP-3301 投放市场，该产品主要用作背层粘结剂。层间干燥时间仅1h 后，型壳强度即可达到最大值（见图4-1）<sup>[3]</sup>。不但具有较高的湿强度、高温强度，同时残留强度较低（图4-2），容易脱壳，特别对于铝合金精铸颇有吸引力。它能与目前常用的所有制壳耐火粉料兼容，配制成涂料浆性能稳定，涂料浆使用寿命长达半年以上。据称，该产品缩短层间干燥时间的机制是通过添加的聚合物，降低硅溶胶的胶凝点（硅溶胶胶凝时的最大浓度值）来实现的。也就是说，添加聚合物后不需要蒸发原来那么多水分，硅溶胶就胶凝，层间干燥时间也就缩短了<sup>[3]</sup>。

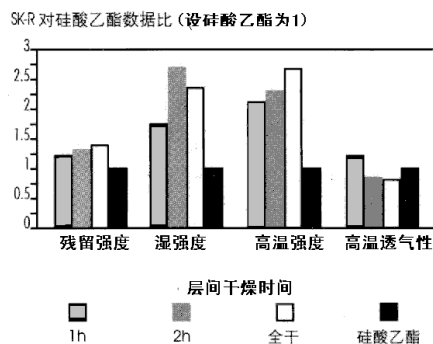


图4-1 Ludox SK-R 与硅酸乙酯型壳性能对比

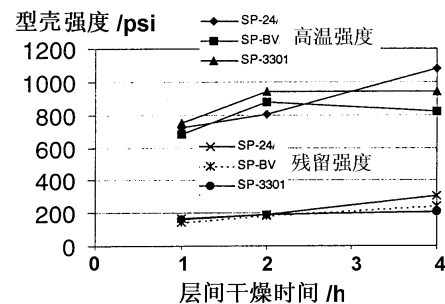


图4-2 Remasol Adbond-全熔融石英型壳强度与层间干燥时间的关系

### 3) 大粒径高浓度快干硅溶胶

1998年美国第46届精铸年会上美国 BuntrockR&D 实验室发表了题为“A Unique New Silica binder For Investment Shell Slurries”的论文。该论文由试验得出硅溶胶胶体粒径与型壳湿强度的关系如图4-3 所示。结果表明,大粒径(70nm)高浓度( $\approx 40\%SiO_2$ )硅溶胶 Megasol 制成的型壳湿强度比标准硅溶胶高出一倍以上,完全适用于熔模铸造<sup>[4]</sup>。该产品二氧化硅浓度高,含水少,因而干燥快。同时,由于不含聚合物,所以也就不存在聚合物增强硅溶胶经常可能出现的涂料浆易老化,稳定性下降,以及难以有效地进行质量监控等弊病。该文撰写期间已有三家精铸厂在生产中使用Megasol,此外还有5家正在进行试验。所有用户均反映使用Megasol制壳,不但干燥快,而且由于提高了湿强度,还可减少型壳涂挂层数。在温度23℃,空气相对湿度40%条件下,层间干燥时间甚至可缩短至半小时。Precision Technology Inc. 是第一个试用Megasol 的商业精铸厂,试用仅二周就完全取代了原先使用的硅酸乙酯粘结剂。换用Megasol 后,背层干燥时间缩短为2h,最后干燥时间缩短为3h,型壳湿强度还提高了近一倍(见表4-1)<sup>[4]</sup>。

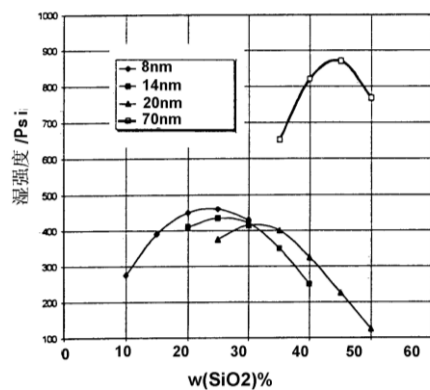


图4-3 不同粒径硅溶胶型壳湿强度与 $w(SiO_2)/\%$ 的关系

表4-1. Megasol和标准硅溶胶nyacol 830 的对比

|                     | Nyacol 830 | Megasol    |
|---------------------|------------|------------|
| 面层数/背层数/封闭层         | 2* / 4 / 1 | 2* / 4 / 1 |
| 面层层间干燥时间 /h         | 3          | 3          |
| 背层层间干燥时间 /h         | 24         | 2          |
| 最终干燥时间(相对湿度 10%)    | 2 周        | 3 小时       |
| 型壳湿强度 /MPa          | 3.24       | 6.04       |
| 到脱蜡前制壳总计时间          | 18.25 天    | 17 小时      |
| * 面层一律用 Nyacol 830. |            |            |

## 三. 纤维增强硅溶胶——WEXCOAT®

WEXCOAT 粘结剂是上世纪末,由美国 Buntrock Industries, Inc.和英国 Wex Chemicals Co.联合开发的新型粘结剂。它是一种独具特色的纤维增强改性硅溶胶。所用的硅溶胶是粒径8~10nm的和适当二氧化硅浓度(20%~30%)的标准硅溶胶。跟一般的聚合物增强硅溶胶不同,它不是靠加入聚合物,而是靠加入不溶于水的有机纤维(尼龙丝)WEXPERM来增强的。正确选择纤维种类和尺寸是此项技术的关键。无论酸性或碱性硅溶胶,也无论面层和加固层涂料浆,都有现成的WEXPERM®纤维可供选用。纤维长度和直径对于涂料浆和型壳性能有决定性的影响。试验证明,纤维长度1~1.5mm,直径19~21 $\mu m$ 最佳,图4-4和图4-5所示为WEXPERM®纤维的显微照片<sup>[5]</sup>。纤维的加入量与长度有关,例如,对背层涂料浆而言,1mm纤维每升硅溶胶可加20g;而0.5mm长的纤维则可增加到80g。由于纤维熔点通常为240℃,所以,当蒸汽脱蜡时它们仍保留在型壳中(图4-5)<sup>[5]</sup>,继续发挥增强作用,以防止型壳开裂<sup>[6]</sup>。如果采用闪烧脱蜡法,则可选用熔点140℃的纤维。在焙烧过程中,只要温度超过650℃,纤维将完全被烧尽,于是在型壳中形成许多微细的空洞(图4-6)<sup>[5]</sup>,使透气性大大提高,甚至提高达2倍之多。

跟水溶性聚合物不同，这种纤维不易起泡，所以，涂料浆中气泡很少，尽管如此，最好还是加入 0.3%~0.5%（粘结剂质量分数）的硅烷类消泡剂。此外，还可加入 1, 2-亚乙基二醇作为防冻剂，但应注意，1, 2-亚乙基二醇加入后型壳干燥时间可能会稍微延长一些<sup>[5]</sup>。

实践表明，只要方法得当，WEXCOAT 粘结剂可以和包括熔融石英、锆石、刚玉、硅酸铝等常用耐火粉料配制成性能稳定，便于涂挂的涂料浆。而且，它对蜡模和砂粒的附着力更强，有利于避免面层涂料层翘起和减少浮砂。由于纤维的存在，有利于水份由里向外迁移，使型壳干燥速度加快。此外，采用纤维增强涂料，涂层厚度增加，涂挂层数可减少一层。

生产实践业已证明，WEXCOAT 粘结剂完全适用于有色，黑色和高温合金的精密铸造。图 4-7 所示为美国 Consolidated Casting Co. 使用 WEXCOAT 粘结剂制壳生产现场<sup>[7]</sup>。

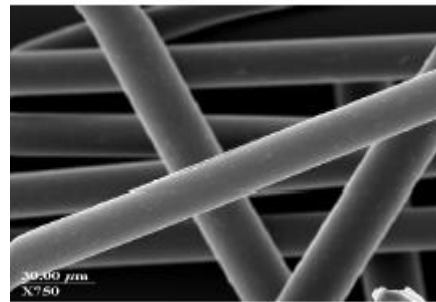
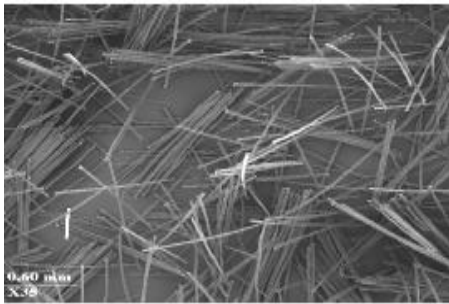


图 4-4 WEXPERM<sup>®</sup>纤维的显微照片

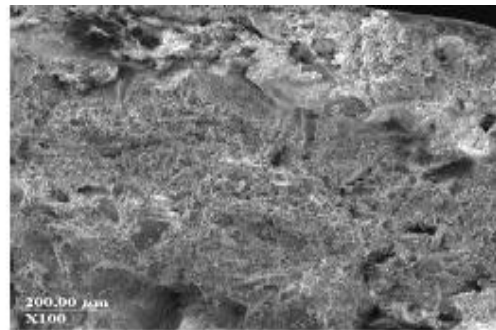
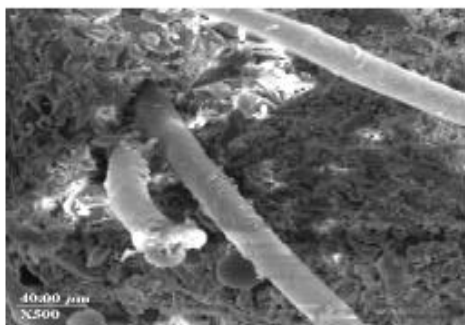


图 5 焙烧前的型壳断口

图 6 焙烧后的型壳断口

#### 参考文献

- 1 William O. Roberts. Ludoxe Sk-R As A Replacement For Ethyl Silicate. Investment Casting Institute:43<sup>rd</sup> Annual Technical Meeting, USA, 1995: No15
- 2 Steve Leyland, Ian Smith. Implementation Of A Water based Shell Mould Investment Casting Process (Replacement Of An Ethyl Silicate Process). 9<sup>th</sup> World Conference On Investment Casting, USA, 1996 No23
- 3 Albert T. Bozzo. Remasol Adbond SP-3301 And LP-3301 Binders. Investment Casting Institute:48th Annual Technical Meeting, USA, 2000 No.16
- 4 John Vandermeer. A New Silica Binder For Investment Shell Slurries. INCAST: 1999 (3)
- 5 Dan Duffey. The Wexcoat Binder System. Investment Casting Institute: 49th Annual Technical Meeting 2001, No.10
- 6 Tom Branscomb. The Importance of Green MOR For Autoclave Cracking. Investment Casting Institute 50th

Technical Conference & EXPO. USA, 2002 No.21:1

7 Buntrock Industries, Inc. More than A Seller of Other People's Products. INCAST 2004(7): 12~13



图7 Consolidated Casting Co.制壳现场