熔模铸造用硅溶胶面层涂料关键参数动态演化过程及胶凝机理

伍　林[1, 2]，姜卫国[3]，郝　悦[1, 2]，胡玉昆[3]，张琼元[1, 2]，
赵代银[1, 2]，曾　洪[1, 2]，郭维华[1, 2]

（1. 清洁高效透平动力装备全国重点实验室，四川德阳 618000；2. 东方电气集团东方汽轮机有限公司，四川德阳 618000；3. 潍坊科技学院智能制造学院，山东寿光 262700）

摘要：采用粒度级配技术及低钠硅溶胶制备了熔模铸造面层涂料。利用激光粒度仪测试了涂料中粉料粒度及硅溶胶中胶粒粒度分布，使用pH计、分析天平和粘度计等测试了随时间变化的硅溶胶pH值、SiO_2含量及涂料粘度值。采用透射电镜观察了原始硅溶胶及胶凝硅溶胶胶粒形貌。结果表明：涂料使用初期，随涂料中水分减少，涂料清液pH值降低、SiO_2含量及涂料粘度增加；涂料使用后期，含水量明显减少，涂料中硅溶胶胶粒接触几率增加，胶粒间的布朗运动导致胶粒聚集并长大成团，最终导致涂料清液pH值急剧降低，SiO_2含量急剧增高，涂料粘度显著增大并使涂层厚度明显变厚，面层有裂纹产生。

关键词：熔模铸造；硅溶胶；涂料；pH值；粘度；胶凝机理

作者及通信作者：
伍 林（1985–），男，硕士，高级工程师，研究方向为燃气轮机透平叶片的精密铸造。电话：18280564239，E-mail：wulin851210@163.com
通信作者：
姜卫国，男，博士，教授。电话：13940072571，E-mail：jwg@wfust.edu.cn

中图分类号：TG249.5
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2025）07-0967-08

基金项目：
“清洁高效透平动力装备全国重点实验室开放课题资助”（DEC8300CG202408837A1228026）；山东省自然科学基金项目（ZR2022ME066）。

收稿日期：
2024–05–13 收到初稿，
2024–06–27 收到修订稿。

高温合金铸件通常采用熔模铸造工艺制造，熔模铸造型壳用涂料主要包括硅溶胶涂料与硅酸乙酯涂料。其中，硅溶胶涂料是一种水基涂料，具备制造容易、使用简便、不易燃烧，涂料存放周期长、型壳烧结强度高和抗热变形能力强等优点，在高温合金部件制备过程中获得了大规模应用[1-5]。实际生产中，硅溶胶涂料仍然存在不足之处：如硅溶胶涂料润湿性差、制备涂料时必须添加消泡剂和润湿剂[6]；硅溶胶涂料需要不断搅拌以保证涂料混合均匀，但搅拌使涂料温度升高，涂料中水分容易蒸发，并导致硅溶胶浓度升高，胶凝趋势变强，涂料稳定性变差，导致型壳表面粗糙度增加[7]或出现面层脱落等现象[8]。

由于涂料中的粉料会吸附一定量的水，涂料在使用过程中还会不断消耗，其质量不断变化，同时涂料中的水分每时每刻还会蒸发，这样会导致实际生产过程中涂料的总质量、组成都是时刻变化的，涂料的性能参数也随之动态变化。

硅溶胶涂料参数主要包括涂料物理参数及涂料性能参数，涂料物理参数包括SiO_2含量、水分含量和pH值等，涂料性能参数包括粘度、涂覆能力等[9-10]。涂料中粘结剂硅溶胶从溶胶向凝胶转化的pH值范围非常窄，随pH值升高，凝胶速度出现“突变”。因此，必须严格控制涂料的pH值以保证其稳定性。生产中，pH值可以通过添加氨水或KOH溶液等来调整[11]。涂料粘度与涂料粉液比[12]、涂料中粉料粒度组成[13-14]、含水量和粘结剂性质等密切相关，粘度大小决定涂料的流动性能及涂挂性能，如果涂料层厚度均匀性差，铸件表面质量难以控制。

尽管目前硅溶胶工艺相对比较成熟，但在高温合金熔模铸造领域，硅溶胶涂料的应用研究还不完善，相关物理性能参数影响因素众多，特别是涂料关键特征参数动态演化过程及涂料失效机理还需开展深入的研究。

本试验中，采用粒度级配技术及低钠硅溶胶制备涂料，为研究涂料失效过程，涂料使用周期内不加水并保持环境温度、湿度及风速恒定不变，测试涂料的关键性能并揭示涂料的胶凝机理及其对涂料性能的影响规律。

1 试验材料与方法

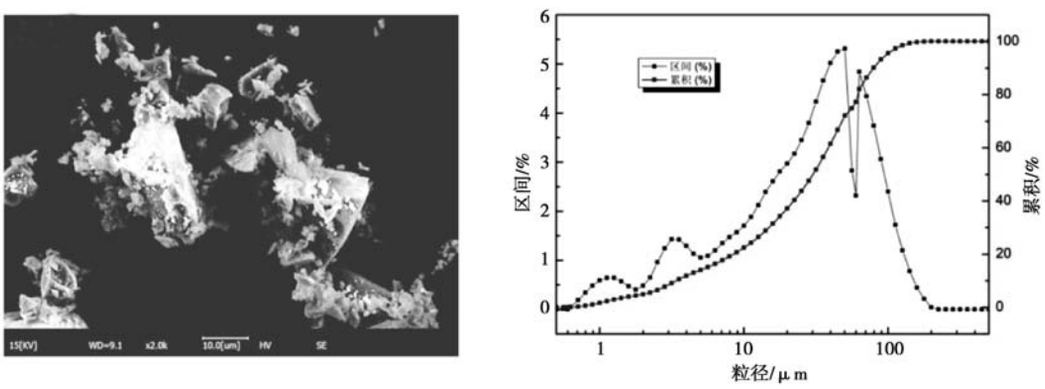
试验中涂料由氧化铝粉与硅溶胶配制，粉液比为3~4∶1（质量比），消泡剂及润湿剂加入量分别为硅溶胶量的0.03%（体积比），氧化铝粉纯度>99.5%，钠离子含量<0.05%（质量比）。硅溶胶氧化钠含量<0.05%（质量比），硅溶胶SiO_2含量30%~35%（质量比）。采用激光粒度仪测量硅溶胶胶粒直径及粉料粒度，涂料粘度采用粘度仪测量。涂料清液采用高速离心机制备，转速10 000转/min。清液pH值采用pH计测量，涂料含水量及涂料清液中SiO_2含量采用卤素水分测定仪测量，加热温度120 ℃，保温时间60 min。为研究硅溶胶中胶粒凝固过程，采用真空冷冻干燥机将原始硅溶胶及使用14天时涂料中硅溶胶清液进行快速冷冻并抽真空干燥（–40 ℃，真空度 < 20 Pa），以保证SiO_2颗粒的原始形貌，然后利用扫描电镜观察硅溶胶中胶粒形貌。采用透射电镜观察原始硅溶胶及使用14天时涂料清液中胶粒形貌及尺寸。利用Image Pro Plus软件统计了胶粒尺寸及分布。涂料层厚度采用蜡模条（5 mm × 10 mm × 120 mm）浸入涂料中转动，保持1 min后将蜡条取出并保持沿长度方向水平放置，待涂料彻底干燥后采用游标卡尺测量其总厚度，减去蜡模厚度后即为2倍涂层厚度。本试验中，涂料中不加水，环境温度为21~23 ℃，湿度为57%~60%，测试其关键参数直到涂料失效为止。

2 试验结果与讨论

2.1 涂料的物理参数

涂料粉料的形貌见图1（a），粉料中存在细小与粗大的颗粒，粉料粒度分布为多峰分布，具体见图1（b），其中，D_{10}为3.807 μm，D_{50}为33.86 μm，D_{90}为88.79 μm。

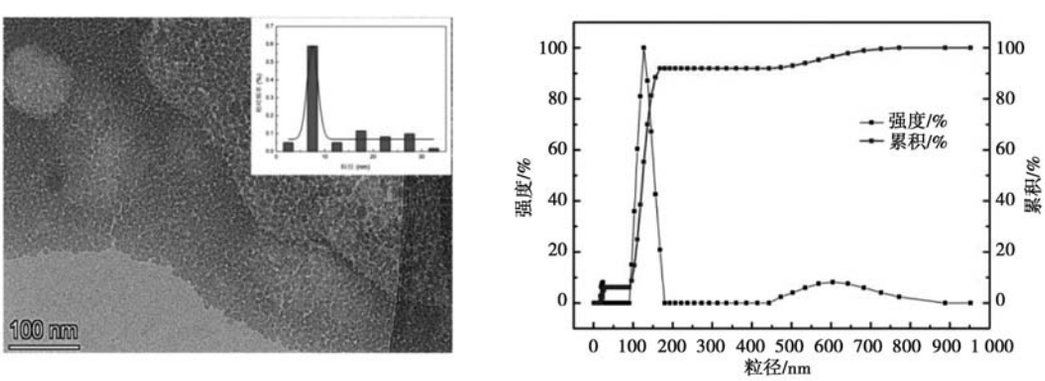
采用透射电镜观察到的原始硅溶胶胶粒形貌及尺寸分布见图2（a），胶粒形状基本为球形，尺寸范围为4.35~33.45 nm，平均尺寸为14.37 nm。采用激光粒度测试表明：胶粒基本是以团聚形式分布的，存在不同尺寸范围的胶粒团，其中尺寸18.16~25.71 nm范围占比6.191%，96.20~167.70 nm范围占比85.731%，473.25~772.08 nm范围占比8.078%，这说明硅溶胶中的胶粒团尺寸是分散的，且尺寸分布集中在96.20~167.70 nm范围内，见图2（b）。



（a）粉料颗粒形貌　　（b）粉料粒度分布

图1　涂料中粉料形貌及粒度分布

Fig. 1 Morphology and particle size distribution of powder in the coating



（a）硅溶胶胶粒形貌　　（b）硅溶胶粒度分布

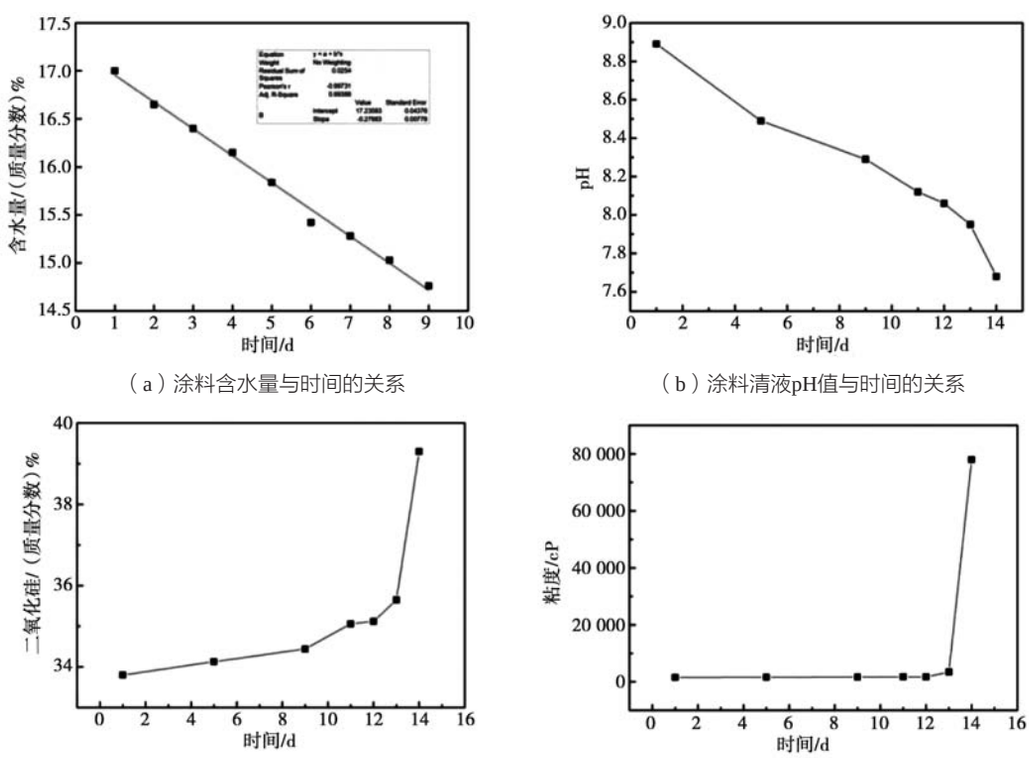
图2　硅溶胶胶粒形貌及粒度分布

Fig. 2 Morphology and particle size distribution of colloidal particles of silica sol

硅溶胶涂料的含水量、硅溶胶清液（去除涂料中粉料的硅溶胶溶液）的pH值、SiO_2含量及涂料粘度随时间的变化见图3。实际条件下，涂料中水分的蒸发面积、环境温度、湿度、风速及涂料搅拌速度基本不变，涂料组成稳定且水分蒸发量与时间成线性关系，见图3（a）。随时间的延长，涂料中的含水量呈线性下降趋势。清液的pH值随时间延长而下降，而SiO_2含量呈急剧上升趋势，见图3（b）与图3（c）。对应的涂料粘度则呈现明显的上升趋势，见图3（d）。

硅溶胶是二氧化硅胶体微粒以水为分散介质形成的稳定分散体系，该体系中包含自由水、吸附水（胶核吸附层）与结构水。其中，自由水在加热到约110 ℃之前可完全失去。吸附水需加热到150~200 ℃才能基本去除。结构水包括硅溶胶中胶核表面的氢氧键及水化层，此部分水在400~700 ℃时才能完全失去[15]。当硅溶胶中的自由水含量逐渐减少而使二氧化硅浓度有所增加时，质点的布朗运动使溶胶中的胶粒间的碰撞机率增多，胶粒间便相互粘连聚集起来，即发生胶凝。胶凝过程中，胶核中的Si—O—Si键交联结合而析出水，原胶粒中的部分吸附水也将在交联结合过程中析出水，这些析出的自由水部分会容存在胶凝过程形成的胶粒空间网络中，而其它部分则进入原自由水中。随着涂料使用时间延长，胶凝变得日益严重，胶凝反应析出的自由水量增加，但增加的自由水量小于涂料中自由水的挥发量。同时，涂料中粉料吸附的自由水量是不变的，这就会直接导致涂料高速离心甩出的硅溶胶清液中的自由水含量明显减少。由于本试验中测量水含量加热温度为120 ℃，即只测试自由水含量，因此，清液中的SiO_2质量分数明显上升（图3（c））。

涂料粘度受很多因素的影响，其中，自由水含量[12]及胶粒直径明显影响涂料粘度[16]。随使用时间的延长，涂料中自由水含量越少，胶凝颗粒尺寸越大，相应涂料粘度也随之明显升高（图3（d））。



（a）涂料含水量与时间的关系　（b）涂料清液pH值与时间的关系

（c）清液中SiO_2含量与时间的关系　（d）涂料粘度与时间的关系

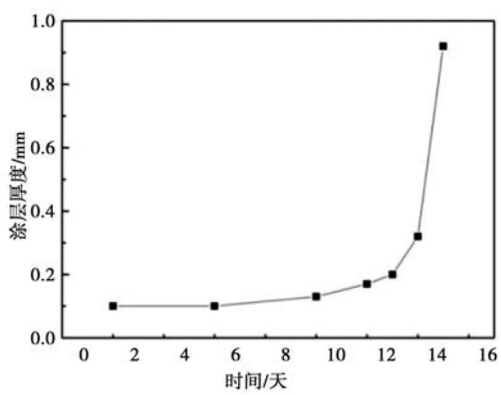
图3　涂料物理性能

Fig. 3 Physical properties of coating slurry

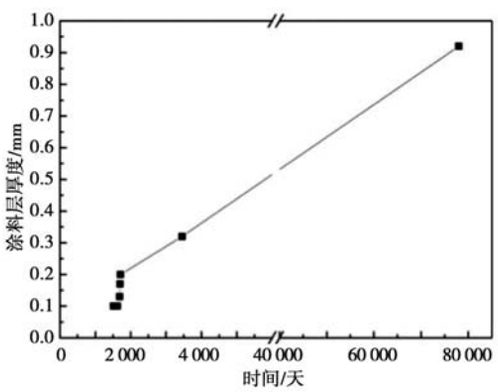
2.2　涂料性能参数及面层组织

不同时间涂料在蜡模上的涂覆层厚度见图4（a），两者是非线性关系，这与文献[17]中的结果明显不同。随涂料使用时间的延长，涂料厚度呈明显上升趋势。涂料的涂覆层厚度与粘度的关系见图4（b）。第1天涂料层与第14天的涂料层的形貌见图4（c）与图4（d），虽然涂料层的厚度分布比较均匀，但厚度差别很大，第1天的涂料层平均厚度只有0.1 mm，而第14天的涂料层厚度则达0.92 mm，这表面涂料已明显发生了胶凝。

导致以上结果的原因如下：随着涂料使用时间延长，涂料中自由水不断蒸发，自由水含量不断降低，涂料中固含量相应增加，粘度随之增加，涂覆层厚度随之增厚。当涂料中硅溶胶胶凝开始变得严重时，胶粒颗粒尺寸明显增加，同时，还有部分的自由水被包裹在胶凝过程中形成的空间网络结构中，相应的涂料中自由水含量更低，这直接导致涂料粘度明显上升，粘度的上升使涂料的流动性变差，导致涂覆层厚度明显增加，见图4（a）。涂料粘度影响涂覆层厚度。涂料使用初期，涂料中自由水含量减少不明显，其粘度增大幅度有限，导致其涂覆层厚度变化不大。涂料使用后期，硅溶胶胶凝严重，增大的硅溶胶胶凝颗粒尺寸及涂料中自由水含量的减少使涂料粘度明显增加，最终导致涂料涂覆层厚度明显增加，见图4（b）。

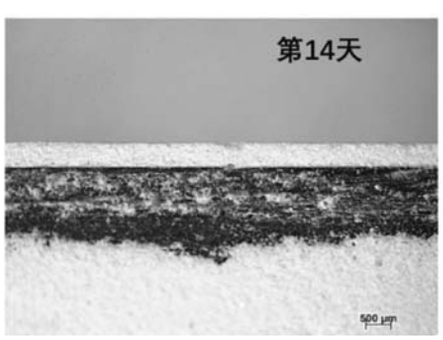


（a）涂料层厚度与时间的关系



（b）涂料层厚与粘度的关系

（c）第1天涂料层厚度



（d）第14天涂料层厚度

图4　蜡模涂层厚度

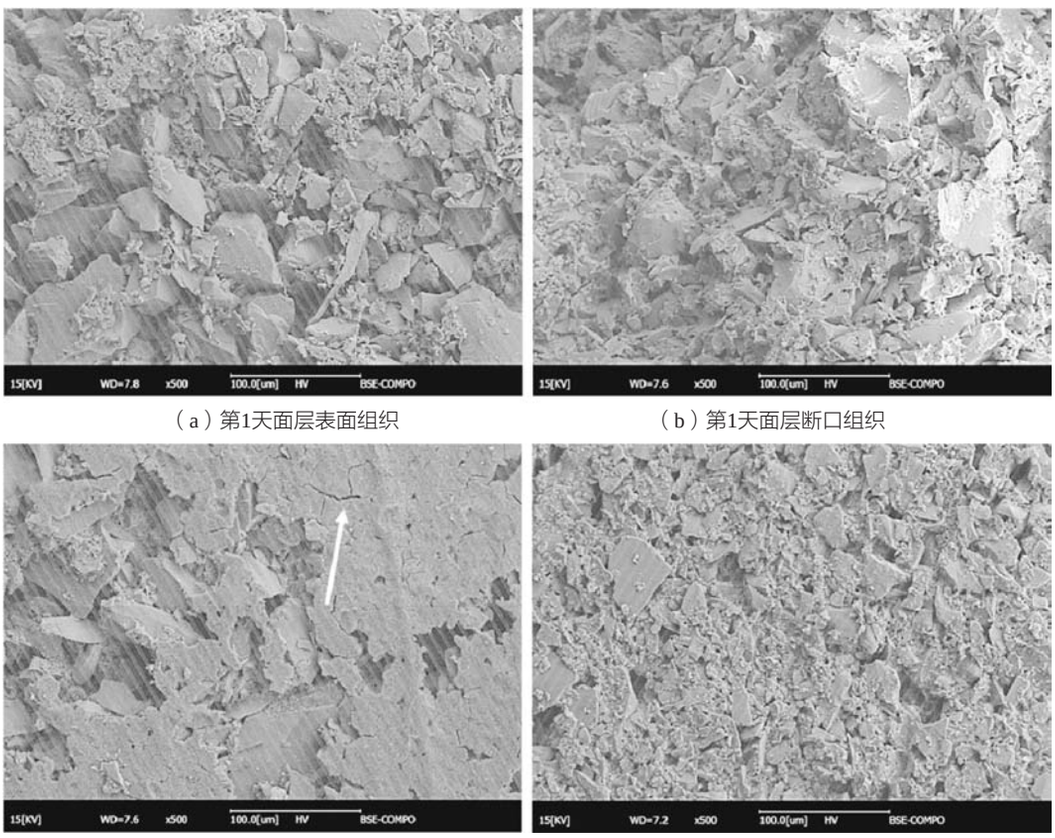
Fig. 4 The coating layer thicknesses on the wax patterns

不同时间涂料的涂覆层表面组织及断口截面组织见图5。第1天涂料表面组织可清晰观察到细小及粗大的粉料颗粒、颗粒边界及颗粒间的孔隙等，见图5（a）和图5（b）。第14天涂料表面观察到连片状组织及表面裂纹，见图5（c）中箭头所指位置，其断口组织相对致密，见图5（d）。

采用离心法制备的第14天涂料清液的胶粒透射电镜形貌及粒度分布见图6（a），与原始硅溶胶有一定差别，其胶粒尺寸为9.25~40.55 nm，平均尺寸21.78 nm，明显大于原始硅溶胶胶粒尺寸。采用激光粒度仪测量的硅溶胶颗粒则明显不同于原始硅溶胶，胶粒基本是以团聚形式分布的，存在不同尺寸范围的胶粒团，其中尺寸20.58~33.78 nm范围占比27.323%、109.64~191.51 nm范围占比57.433%，847.39~1 391.17 nm范围占比15.244%，胶粒团尺寸分布集中在32.94~296.23 nm范围内，其尺寸及所占比例明显高于原始硅溶胶，见图6（b）。

原始硅溶胶经快速冷冻干燥后得到的固化物扫描电镜形貌见图7。原始硅溶胶固化物多呈蜂窝状及花片状结构，其中，蜂窝状结构居多，见图7（a）及图7（b），而花片状只占很少的部分，见图7（c）和图7（d）。

使用14天的浆料清液经快速冷冻干燥后得到的固化物扫描电镜形貌见图8。清液中固化物呈块状及碎片状结构，其中，块状结构相对较少，见图8（a）和图8（b），片状结构居多，见图8（c）及图8（d）。

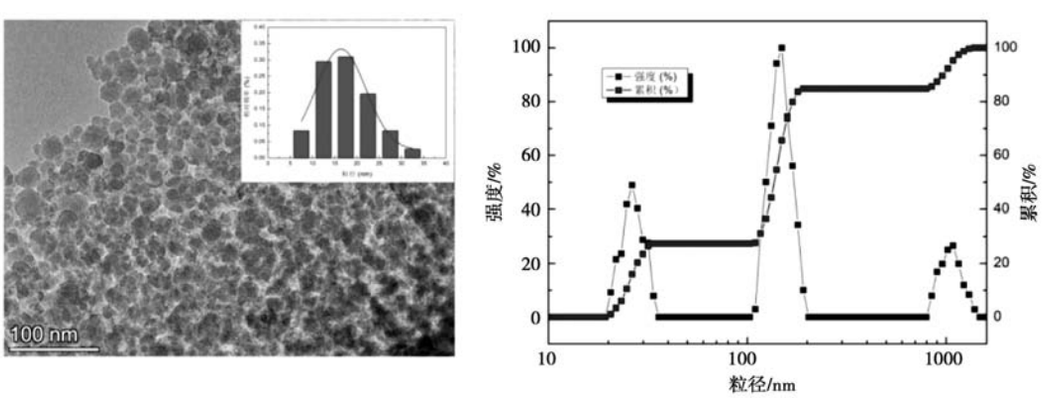


（a）第1天面层表面组织　（b）第1天面层断口组织

（c）第14天面层表面组织　（d）第14天面层断口组织

图5　涂料面层显微组织

Fig. 5 Microstructures of coating surface layers



（a）第14天的清液中硅溶胶颗粒形貌　（b）第14天的清液中硅溶胶粒度分布

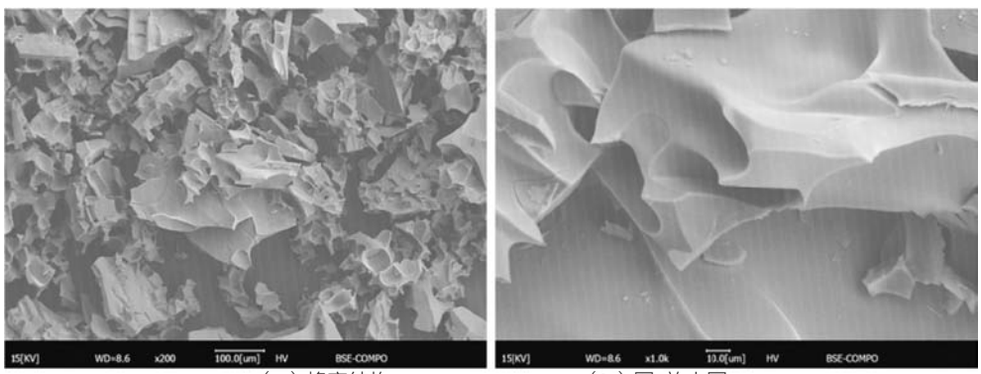
图6　离心清液硅溶胶胶粒形貌及粒度分布

Fig. 6 The morphology and particle size distribution of colloidal particles of silica sol clear solution obtained by centrifuge

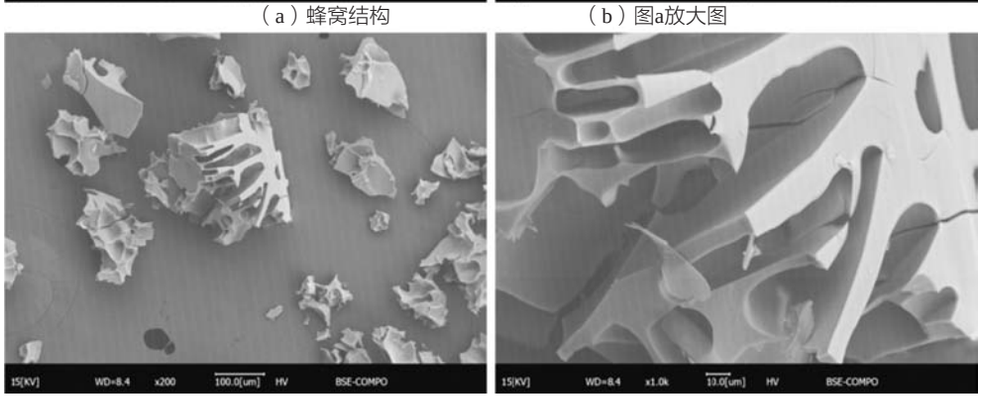
2.3　硅溶胶胶凝机理及其对涂料的影响

涂料的胶凝过程实际上是硅溶胶的胶凝，由于试验中环境温度、环境湿度及环境风速基本都是稳定不变的，因此，可以将涂料胶凝过程看作是硅溶胶的胶凝过程及胶凝过程对涂料性能的影响过程。

一般，硅溶胶的胶凝过程主要影响因素包括pH值、粒径、电解质、浓度和温度等[18-20]。由于本试验中，粉料及硅溶胶都是经过前期试验选择的，其粉料及硅溶胶中电解质含量极低，环境的温度及湿度是恒定的，试验中也没有添加物质调整pH值，对于自然胶凝的涂料来说，涂料中物理参数变化的主要因素就是涂料的水分蒸发（失水）。试验结果表明，涂料中的水分蒸发量与



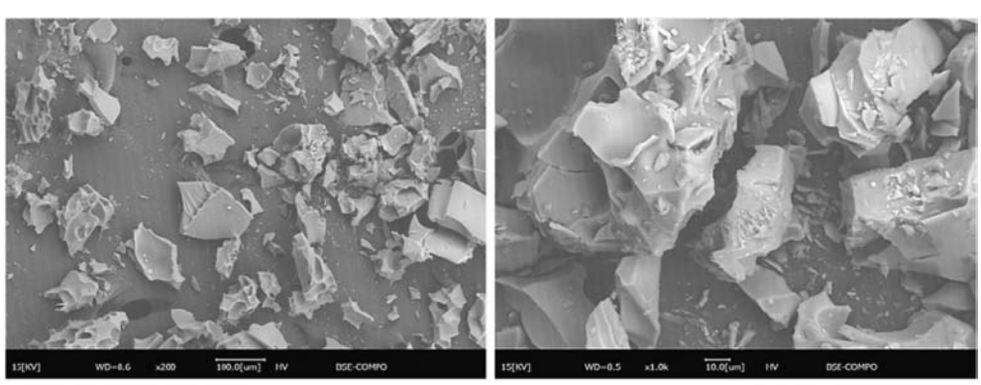
（a）蜂窝结构　　（b）图a放大图



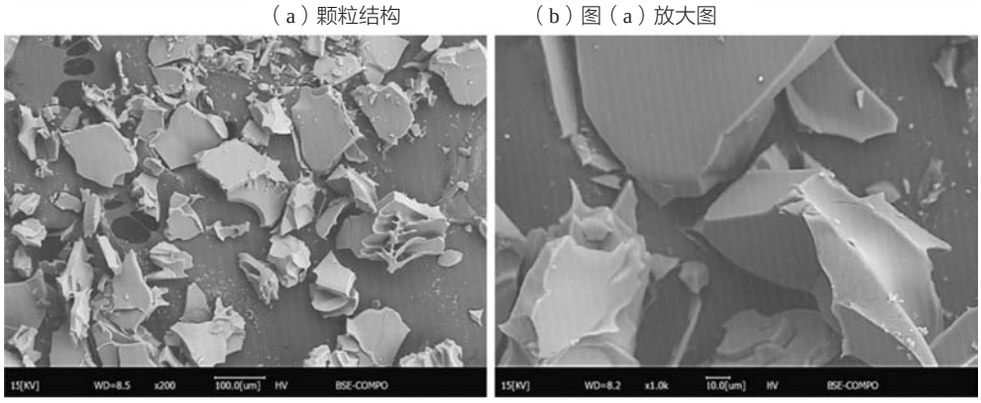
（c）花片状结构　　（d）图c放大图

图7　原始硅溶胶快速冷冻后形貌

Fig. 7 The morphologies of original silica sol after freezing rapidly



（a）颗粒结构　　（b）图（a）放大图



（c）片状结构　　（d）图（c）放大图

图8　涂料第14天的清液快速冷冻后形貌

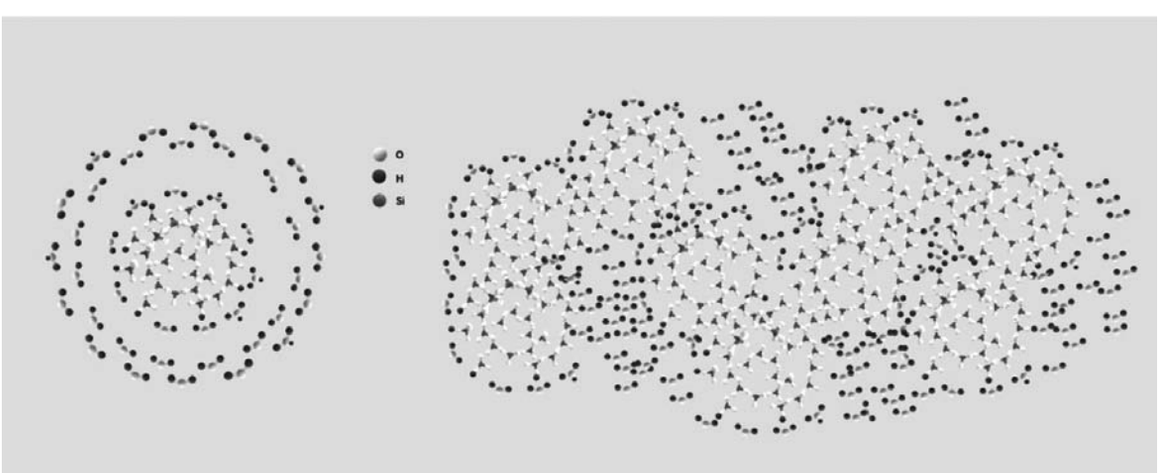
Fig. 8 The morphologies of clear solution of coating at fourteenth day after freezing rapidly

时间的比率基本是恒定的，见图3（a）。随时间的推移，涂料中的水分含量会逐渐降低。

水分的缺失会导致涂料中硅溶胶的物理性质发生变化，这个变化随时间的关系可以分为两个过程，即近线性变化过程和急剧变化过程。

涂料关键参数线性变化过程主要原因是涂料使用初期水含量的逐渐缺失所引起的：①碱性条件下，硅溶胶胶粒表面硅羟基解离量变少，则溶液中水合氢离子含量相应增多，导致其pH值下降；②水含量的减少，则相对硅溶胶的浓度增加，清液中SiO_2含量相应增加；③失水量导致硅溶胶中胶粒接触，聚集长大并成团，但胶凝团尺寸有限，冷冻干燥后多为蜂窝结构或花片结构，见图7；④涂料中水分的减少会导致涂料粘度的提高，但提高程度有限，因此对涂料的涂覆层厚度影响不大，见图4（a）和图4（b）。

涂料关键参数急剧变化过程是硅溶胶中胶粒明显凝结所引起的：①硅溶胶中胶团近似球状，由胶核、吸附层（外层）及扩散层（最外层）组成，吸附层与扩散层吸附了大量的极性水分子和水化氢离子，吸附层与胶核结合紧密形成胶粒，胶粒与扩散层形成胶团[15]，见示意图9（a）。未失水前，胶团可以在水中稳定存在。当涂料中水分不断蒸发后，胶粒间的间距缩小，胶粒布朗运动使胶粒间接触概率增加，当水分含量低到一定程度时，硅溶胶中胶粒之间的作用力迅速增强，硅溶胶的稳定性迅速下降，硅溶胶胶凝速度明显提高，胶粒之间结团，见示意图9（b）。初期硅溶胶中胶粒尺寸较小，凝聚程度有限，其对涂料的性能影响并不显著，当胶粒逐渐长大并形成空间结构的胶凝成团后，导致其包裹水含量增加，胶凝过程中析出的自由水量仍少于涂料中自由水挥发量，高速离心获得的清液中自由水含量显著减少，清液的pH值明显下降，同时，清液中SiO_2含量急剧增高；②随着硅溶胶胶凝程度的提高，胶粒尺寸及胶团尺寸明显增大，见图6。同时，硅溶胶中胶粒连接程度提高，呈空间自由连接状态，形成较大的胶团，失水后胶团收缩较大，形成的结构为片状或块状，见图8。③随着硅溶胶胶凝程度的提高，涂料中自由水含量的急剧减少，涂料的粘度显著提高，涂料的涂覆厚度也明显上升。涂料粘度的急剧增大将导致面层表面质量下降，面层出现了连片结构，在随后的干燥过程中由于收缩率较大，容易导致面层形成裂纹，见图5（c）中箭头所指方向，可能产生面层脱落，影响铸件质量。



（a）胶粒　　（b）胶凝

图9　硅溶胶凝聚机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of silica sol gel gelation mechanism

3　结论

（1）水含量是熔模铸造面层涂料的主要参数，水含量将显著影响涂料粘结剂硅溶胶的稳定性，进而影响涂料的粘度及涂覆性能。

（2）随涂料使用时间的延长，涂料中水含量呈线性下降趋势，涂料清液pH值逐渐下降、清液中SiO_2固含量及涂料粘度逐渐增高。

（3）当涂料失水量达到一定程度时，硅溶胶中胶粒发生聚集长大并形成大尺寸胶团，涂料粘度急剧上升，涂覆层厚度明显增大，面层质量下降。

参考文献：

[1] 肖克. 单晶叶片用精密铸造壳型质量的改进 [J]. 铸造技术，2010，31（11）：1487–1489.

[2] 康海峰，李飞，赵彦杰，等. 高温合金空心叶片精密铸造用陶瓷型芯与型壳的研究现状 [J]. 材料工程，2013（8）：85–91.

[3] 曾洪，何建，伍林，等. 无定形二氧化硅在熔模精密铸造中的应用研究 [J]. 东方汽轮机，2019（1）：55–57.

[4] 张松泉，曾洪，朱广智，等. 几种铝硅系耐火材料型壳的性能研究 [J]. 东方汽轮机，2016（6）：39–43.

[5] 谭巍，金文光. 重型燃机涡轮叶片精铸工艺研究 [J]. 铸造，2017，66（4）：377–385.

[6] 籍君豪，徐广民，许宏伟. 精铸硅溶胶型壳质量的控制 [J]. 特种铸造及有色合金，2008，28（9）：702–706.

[7] 丁国权，王洪基，孙海燕，等. 硅溶胶涂料及其表面涂层的质量控制 [J]. 汽轮机技术，2003，45（6）：408–410.

[8] 曾洪，赵代银，张松泉，等. 熔模精密铸造陶瓷型壳面层脱落研究 [J]. 东方汽轮机，2019（4）：53–55.

[9] 祃俊智. 浅谈熔模精密铸造硅溶胶涂料的质量控制 [J]. 化工管理，2014（8）：172.

[10] 吴定涛. 熔模精密铸造硅溶胶涂料质量控制 [J]. 铸造技术，2011（3）：420–423.

[11] 熊江敏，段宁，陆成龙，等. 氨水对溶胶-凝胶法制备硅溶胶粒径及稳定性的影响 [J]. 硅酸盐通报，2003，42（7）：2589–2596.

[12] 周子成，李英民，姜欣. 精铸硅溶胶面层涂料性能的研究 [J]. 铸造，1992（1）：6–10.

[13] 姚卓，赵成志，谢月，等. 级配改善钛合金精密铸造型壳质量 [J]. 金属铸锻焊技术，2011，40（5）：64–67.

[14] 刘洋，郭广思，王海涛，等. 石英粉粒度对涂料性能影响的正交试验 [J]. 特种铸造及有色合金，2020，40（1）：34–36.

[15] 许云祥，鲁蕊，李磊. 硅溶胶的胶团结构和干燥胶凝过程 [J]. 特种铸造及有色合金，2004（2）：52–53.

[16] 肖克. 硅溶胶SiO_2粒径对精铸壳型涂料的影响 [J]. 材料工程，2002（6）：32–33.

[17] PATTNAIK S，SUTAR M K. Enhancement of ceramic slurry rheology in investment casting process [J]. Arabian Journal for Science and Engineering，2021，46（12）：12065–12076.

[18] 刘娟娟，王元政，孙艳波，等. 硅溶胶稳定性能的影响因素分析 [J]. 石化技术与应用，2009，27（5）：421–423.

[19] 张丹，王世敏，董兵海，等. 硅溶胶稳定性影响因素的研究进展 [J]. 胶体与聚合物，2011，29（2）：88–90.

[20] 李巧玲. 硅溶胶的酸碱度对其稳定性的影响 [J]. 湖南化工，1998，28（6）：36–37.

Key Parameters Dynamic Evolution Process and Gelation Mechanism of Silica Sol Primary Coating Used for Investment Casting

WU Lin[1,2], JIANG Wei-guo[3], HAO Yue[1,2], HU Yu-kun[3], ZHANG Qiong-yuan[1,2], ZHAO Dai-yin[1,2], ZENG Hong[1,2], GUO Wei-hua[1,2]

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Turbomachinery Power Equipment, Deyang 618000, Sichuan, China; 2. Dongfang Electric Corporation Dongfang Turbine Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China; 3. School of Intelligent Manufacturing, Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, Shandong, China)

Abstract:

The surface layer coating of investment casting was prepared by particle size distribution technology and silica sol with low sodium ions. The powder particle sizes and colloidal particle sizes of the silica sol were tested via a laser particle size analyser. The pH values of the silica sol, SiO_2 contents of the silica sol and viscosity values of the coating were tested by a pH meter, an analytical balance and a viscometer, respectively. The colloidal particle morphologies of the original silica sol and gelatinized silica sol were observed via transmission electron microscopy (TEM). The results show that, with decreasing of water content in the coating,the pH value of the clear solution of coating decreases, and the SiO_2 content and viscosity value of the coating increase during the early stage of coating applying. During the later stage of coating applying, the decreasing of water content is obvious, resulting in the increase of the contacting probabilities of the silica sol colloidal particles in the coating, and the aggregation and growth of colloidal particles caused by the Brownian motion between the colloidal particles, finally leading to rapid decrease of the pH value of the clear solution of the coating, rapid increase of the SiO_2 content,obviously increasing of the coating viscosity value which resulting in the increase of the thickness of coating layer and the generation of cracks on the surface layer coating.

Key words:

investment casting; silica sol; coating; pH value; viscosity; gelation mechanism

（编辑：潘继勇，pjy@foundryworld.com）