

一切皆有可能——无机粘合剂体系领域的进步

by Jens Müller, Heinz Deters, Martin Oberleiter, Henning Zupan, Hannes Lincke, Ronja Resch, Jörg Körschgen and Axel Kasperowski, ASK Chemicals GmbH Hilden
作者: Jens Müller, Heinz Deters, Martin Oberleiter, Henning Zupan, Hannes Lincke, Ronja Resch, Jörg Körschgen和Axel Kasperowski, 希尔登亚世科化学有限公司

Copyright 2014 World Foundry Organization

版权所有 2014 世界铸造组织

摘要

制芯无气味、浇铸中减少气味、显著减少设备和模具清洁工作、提高产量和生产率以及浇铸方面的优点如因金属模具温度降低而使凝固更快——INOTEC™的这些优势已经众所周知。尽管如此，无机粘合剂体系将始终面对以现有技术如冷芯盒法为标准的评价。因为过去有人批评使用无机粘合剂的铸件表面特性不如使用有机粘合剂平滑，而且浇注后分解表现更差。

但是，近期的发展证明无机粘合剂已有了明显的改善，在某些应用中甚至表现出了额外的优化潜力。利用新开发的新一代INOTEC技术，即使在极易粘砂的区域如浇道区，也能实现工艺一致，并且不需要额外的砂芯涂料。该体系为100%无机，且不会在铸模中留下任何冷凝沉积。此外，浇铸过程中不会产生烟气。相比之下，使用传统方法如冷芯盒法制造的铸件表现出明显较差的表面，这也表明INOTEC™不仅只是一种用作替代的选择。

过去，在水套领域，给使用无机粘合剂制造的铸件落砂往往是个挑战，尤其是当落砂设备的自由度很小时。INOTEC™ Promoter WJ 4000有助于明显改善落砂性能，现在，即便是复杂精细的水套芯也能在浇铸后安全地从铸件上去除。

其它进一步的改进包括如增强了抗湿稳定性，可用于轻金属铸造以外的领域，这些都在缩小无机粘合剂体系与传统有机粘合剂体系的差距。用于研究系统性能的最新技术设备和对运行工艺日益加深的理解催生了更高效的新粘合剂配方，而且与以往相比，这些新的配方能更快地克服限制。

虽然未来对于无机和有机粘合剂还存在着各种挑战，但有一点是确定无疑的：无机粘合剂比有机粘合剂体系更加环保。TÜV德国莱茵对在冷芯盒法和INOTEC进行了生命周期对比评价后明确了这一点。

关键词：关键词应保持在至少10个。

是的，你之前没有听错：一切皆有可能！

这句话形象地概括了近年来无机粘合剂体系的发展。但是，对这种技术的偏见和疑虑依旧挥之不去。我们经常会看到以下说法：无机砂芯浇铸时的尺寸精度较低，砂芯断裂风险更高，对湿气不稳定因而不能使用水基涂料。旧砂无法再生，铸件表面有更多粘砂，砂芯落砂性能更差，而且无机粘合剂不适合铸铁。

其中有些说法是错误的，有些基本正确，其他的则已经被无机粘合剂的新发展推翻了。另外，我们也经常见到以下说法：“我们只想要无机冷芯盒体系，仅此而已！”

但是，从化学角度来讲，它们有着天壤之别。从本质上讲，化学特性决定的特定限制是难以克服的。

即使如此——正如近期发展所表现出的——新产品主要以缩短与传统方法的差距为目标。以下展示了这个目标如何在多个领域得到实现甚至超过预期的例子。

铸件表面

众所周知，对铸件表面的质量要求很高。铸造厂需要花费大量时间和金钱以满足日益增长的需求。有些情况下，这还涉及到需要投资包括抛丸系统在内的二级加工措施。当然，削减诸多此类措施也是一种可能的方案，但是，技术可行性、需求以及成本上的可行性之间往往存在矛盾。

有机粘合剂对铸件表面质量的正面作用归因于两个方面：首先，产生的碳化层在铸件和砂芯间形成了一个保护屏障，其次，产生的气体缓冲抵消了金属静压力，因此，金属更难渗入型砂结构，因而也就不容易出现粘砂。

这两点都是无机粘合剂无法做到的，因为首先无机粘合剂没有燃烧产物，其次，产生的气体体积（水蒸气+空气）远低于有机粘合剂体系。

所以显然，必须为无机粘合剂找到另外一种方法，使其能够防止出现粘砂和其他铸件表面相关的缺陷。但是在浇铸过程中，对粘砂有实际正面和负面影响的因素是什么呢（图1）？

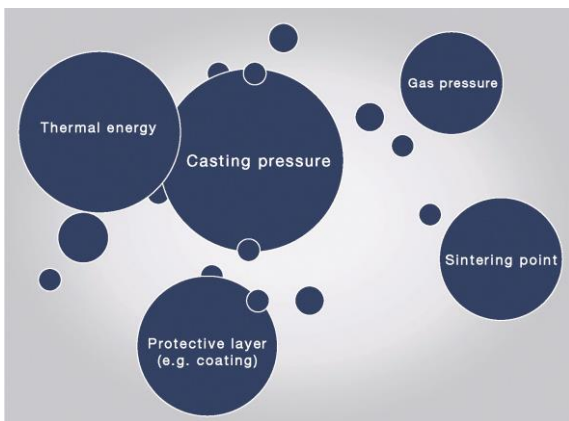


图1：对粘砂有重要影响的因素

热量 浇铸压力 气体压力
防护层（如涂层） 烧结点

一个明显的因素是浇铸过程中的温度，或者说是作用于砂芯的热量，事实清楚地表明：“热节处”和浇道区内更容易发生粘砂。

浇铸压力也表现出明显的影响。例如，在低压金属模浇铸中，即使浇铸压力发生轻微变化，也会观察到它对表面质量有相当大的影响。冷隔和粘砂之间常有一条细微的界线。

为铸造业的连续生产工艺开发新的解决方案有一点至关重要：铸造厂中遇到的问题必须能够在实验室或者技术中心体现出来，能够模拟的到。在改善粘砂的案例中，可以通过逐渐增加浇铸压力直到技术中心的浇铸结果与铸造厂的结果一致来实现这点。

这时，我们便开始了对体系的修正，而且，随着对浇铸结果和相应优化循环的评估，表面质量也逐渐提高，直到达到图2所示的结果。

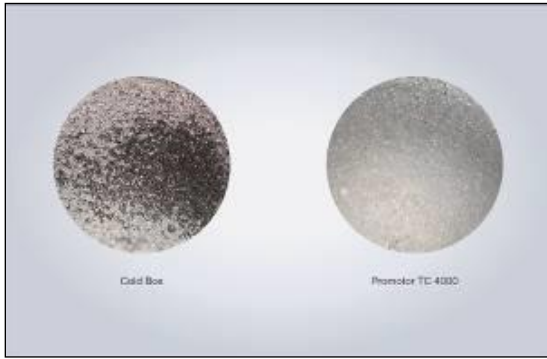


图2: AL 226铸件样本,720℃

图3展示了实现这一正面铸件结果的原理。

粘合剂体系中包含减少砂芯与金属接触表面润湿的组件。此外，还通过添加新配方提高砂芯紧实度，从而使金属更难渗入砂芯表面间隙。

这两种因素共同决定了铸件上的可见粘砂大大减少。

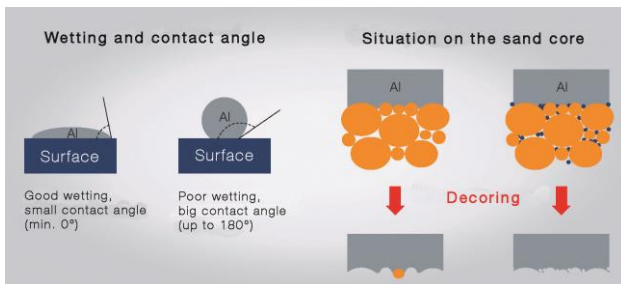


图3: 新一代促进剂的作用原理

润湿和接触角度 砂芯上的情况

铝 铝 铝 铝

表面 表面

良好的润湿 糟糕的润湿 落砂

接触角度小（最小0度） 接触角度大（最大180度）

考虑到这个作用原理，之前需要铸件返工和清洁的区域现在无需处理就可完成（图4）。

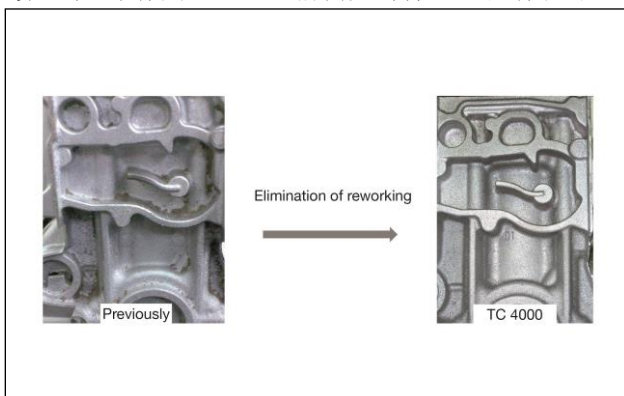


图4: 使用新型INOTEC TC 4000 促进剂后铸件结果的改善

消除返工

此前 TC 4000

砂芯分解——落砂

过去，在水套领域，给使用无机粘合剂制造的铸件落砂往往是个挑战，尤其是当落砂设备的自由度很小时。而同时，对铸件残砂量的要求正变得越来越严格。

因此，一个发展目标是：在浇铸后，改进现有体系的分解性能（也称为落砂）。在粘结剂键桥中插入预定的断裂点，当热量达到一定后断裂，这样可明显提高分解性能，如图5所示。现在，利用INOTEC™ WJ 4000促进剂，复杂精细水套芯也能在浇铸后的铸件中安全地去除（图5）。

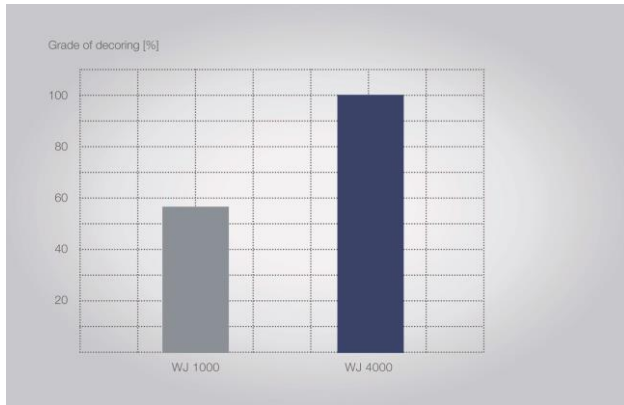


图5：使用INOTEC WJ 4000促进剂浇铸后落砂性能改善
落砂程度[%]

浇铸时的尺寸精度

为了实现更高的发动机输出功率和低油耗，一个基本的要求是具有高效冷却性能的新汽缸盖和汽缸体。水套的复杂性和低壁厚使得浇铸时的高耐热性成为了必要条件，否则将有变形的风险，并导致铸件报废。因此，在这方面经常使用的是有机温芯盒和克隆宁（壳型）体系，尤其是易变形的水套芯，因为这两个体系都有很强的耐热性。无机粘合剂体系在未对铸铝的温度范围做相应变动的情况下，会表现出塑性特征，有变形倾向。这一特征可以大致描述为硅酸盐软化后像熔化的玻璃，因此可以在应力下变形。

图6显示在耐热性方面经过改进的体系和未改进的体系在热变形测量值上的差别。

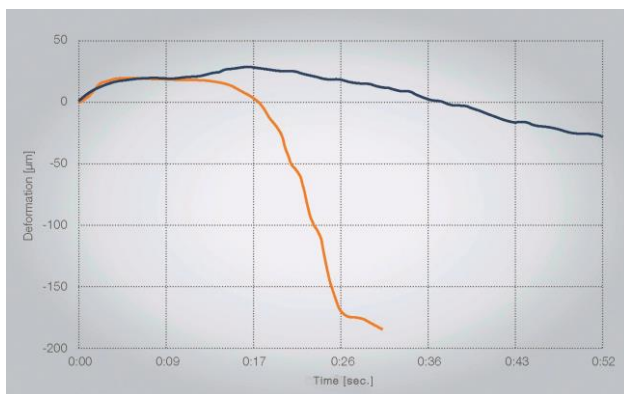


图6：两个无机粘合剂体系的热变形测量值（橙色：未改进，蓝色：提高了热稳定性）
变形（微米） 时间（秒）

其中，未经过改进的系统曲线变化非常快，热稳定系统的特性曲线则更加“稳定”。

如果使用两个体系进行浇铸测试，其结果图片也非常明显。使用热不稳定体系时，可以看到明显的壁厚变化，表明在浇铸过程中出现了大量的变形。作为对比，使用热稳定混合物时则能生产出尺寸精确的铸件。

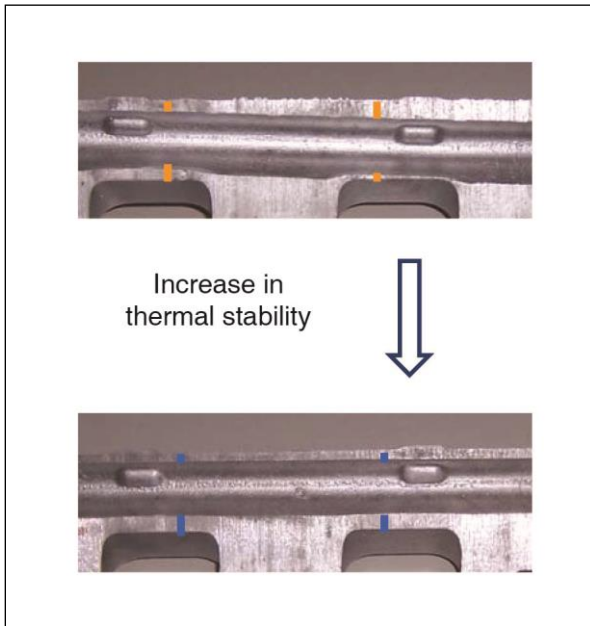


图7：热稳定性的提高增加了尺寸精度
热稳定性增加

高温显微镜检测是一种十分适用于检测粘合剂体系耐热性的方法。将材料的一个矩形试样放入熔炉，照相机实时记录其软化和熔化特性。

使用这种测量方法，两个体系的差别同样显而易见。对于未改进热稳定性的样本，可以看到其在778°C即软化，而具有更高热稳定性的混合物则在1310°C才改变其矩形形状（图8）。

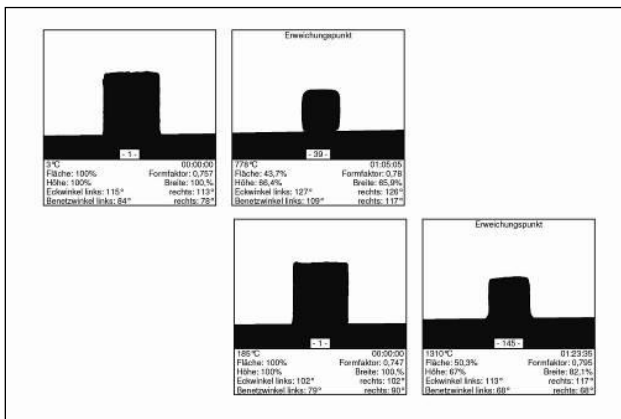


图8：高温显微镜测量结果（未改进的体系和更高热稳定性的体系）

使用这种方法便能评估体系的耐热特性以及防止变形的有效性。

新的铸造相关潜力

之前已经提到了无机系列砂芯制造对铸造工艺的许多积极影响：制芯无气味、浇铸中减少气味、显著减少设备和模具清洁工作因而提高产量和生产率以及铸件方面的优点如因金属模具温度降低而使凝固更快，这些都是无机粘合剂技术众所周知的优点。

其中，无燃烧残留物尤其给了铸件开发商们在使用有机粘合剂时不曾有过的新空间。一个很好的例子是新的中心补缩原理，被宝马公司兰茨胡特工厂用于制造未来新一代发动机的曲轴箱[1, 2]。这里，无机砂芯作为中心冒口，可使低压金属模浇铸时产生的烟气的风险最小化。有机砂芯就无法做到这一点。

图9展示了三种工艺的DAS分布（第1代左上，第2代右上，第3代采用中心冒口位于中下）。很明显，新的中心冒口概念能使所有铸件区域实现DAS最优。最热点（热中心，粘结冒口）和最高局部DAS的点位于活塞的下部死区，这里不会受到过多热量或机械应力的影响。弓形杆区域也能快速凝固，通过金属模的影响。机械加工后，渗漏倾向大大降低，且密封率微乎其微。

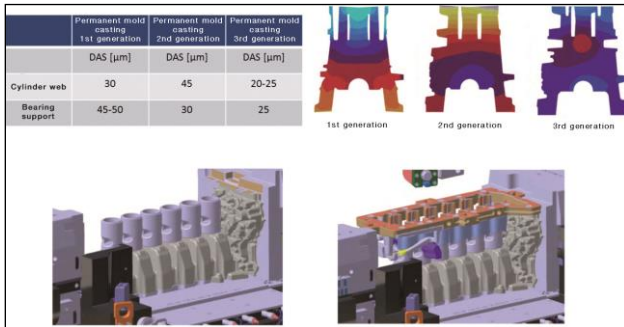


图9：在低压金属模具浇铸中无机砂芯作为中心冒口

金属模铸件 金属模铸件 金属模铸件
第一代 第二代 第三代
气缸部位
轴承支座

铸铁

在铸铁领域（使用热模具和热空气而非CO₂硬化的砂芯）还尚未普及应用现代无机粘合剂。这或许是因为，与轻合金金属模浇铸相比，铸铁的工艺顺序和型砂系统更加复杂，其浇铸温度约为前者的两倍高，因而对耐热性的要求更高。此外，冷芯盒法在很多领域的生产率方面优于采用大量物理（干燥）过程的无机粘合剂体系，尤其当砂芯形状更大更笨重时。

即便如此，无机粘合剂还是具有相当大的潜力，特别是在铸铁中。需要使用特种砂或添加剂与涂料结合使用以预防脉纹问题的铸件注定要使用无机粘合剂，因为使用无机粘合剂出现脉纹的可能性与有机粘合剂体系相比要低得多——或根本就不会出现脉纹。

图10表示的是1458℃条件下GJL梯形砂芯的试验铸件，分别为有添加剂的冷芯盒体系铸件和无机粘合剂体系铸件。每个砂芯的一半覆有涂料。很明显，无机砂芯涂有涂料和未涂涂料两侧的完成度均更好，并且一直到最后阶段即最高热应力阶段都减少了粘砂。图像也反映出浇铸操作的初步经验，无机砂芯可以成功且有针对性地用于减少脉纹、粘砂和气孔。

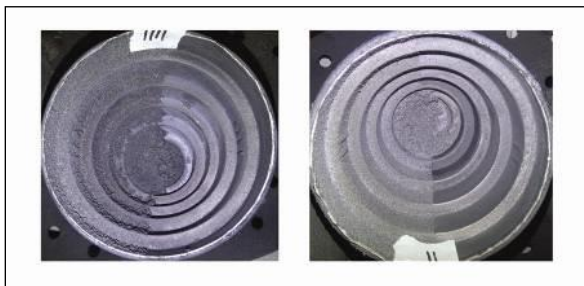


图10：GJL，1458℃，梯形砂芯的试验铸件（左：加添加剂的冷芯盒，右：INOTEC）

毫无疑问，未来还会有更多关于该应用领域的正面新闻。

无机砂芯的抗湿性和耐涂料性

抗湿稳定性一直是无机砂芯的致命弱点。这是由化学特性决定的。粘合剂基于溶解于水的硅酸盐，即水玻璃。水是体系中的溶剂。此外，硬化反应很大程度上是可逆的（平衡反应）。这意味着，当存在大量能量和水时（比如在高空气湿度和高温条件下），可能发生逆反应，硅酸盐的交联反应逆转，导致型芯强度退化并分解。可以通过除去平衡中的水，（即通过贮存于干燥处）来防止这种反应的发生。但是由于实际上并不一定总能实现这种环境条件，所以有时我们会使用添加剂（称为促进剂）来有效延缓逆反应，从而以一致的工艺方式来处理型芯，有时，即便在“正常”贮存之后我们也会采用这种操作。但无机砂芯仍会保持亲水性。

更大的挑战是给砂芯涂上水基涂料，因为这时，水会直接而集中地与砂芯反应。一开始，在冷的砂芯上浸涂水基涂料并不危险，但到了在烘干炉中干燥涂料时，情况就变得十分严重。这时，图11所示的过程就会发生。浸涂前，冷砂芯的强度为460 N/cm²。然后，浸涂完成，砂芯开始了“烘干炉之旅”。由于存在高温（100℃）和水分，空气相对湿度急速上升，砂芯强度不断降低，可从295降至120 N/cm²。到达临界点后，即最大空气湿度开始下降，涂料的干燥过程继续，而砂芯的强度则降到了最低，这可能是烘干过程中最关键的点。这一点决定了砂芯能否承受住应力、变形甚至是断裂。如果砂芯通过了这一关键阶段，在烘干炉之旅结束时，砂芯会获得相当可观的最终强度：热时高达260 N/cm²，冷却后高达360 N/cm²。因此，经过浸涂的砂芯的最终强度可能很高。主要关键因素是烘干炉内的干燥过程、空气相对湿度和高温。

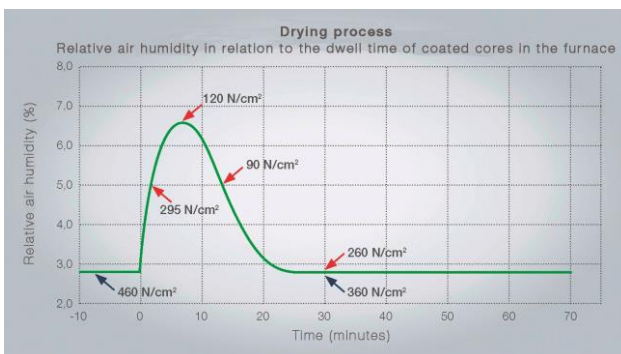


图11: 烘干炉干燥过程中湿度（绿色）与浸涂水基涂料后的无机砂芯强度关系干燥过程

相对空气湿度和涂装砂芯在烘干炉中停留时间的关系
相对空气湿度（%）时间（分）

因此，主要的化学挑战是硬化后尽可能地将水溶性体系——这就是无机粘合剂的本质——转为抗湿状态。在这方面，图12显示了最新研究成果，即使用两种不同粘合剂体系生产的砂芯浸涂后的强度作为烘干炉内停留时间的函数。可以看出标准体系的最低强度为约90 N/cm²。虽然第二个体系的初始强度略低，但是在烘干过程中其强度只会降至约250 N/cm²。这表明，相对来说，使用改进后的粘合剂体系生产的砂芯最多丢失30%初始强度，而标准体系丢失约80%。从这里也可以明显看出，在这两个案例中，即在完全干燥和冷却后，最终强度会回升至可以接受的水平，前提是砂芯能完整无缺地通过烘干炉干燥过程。

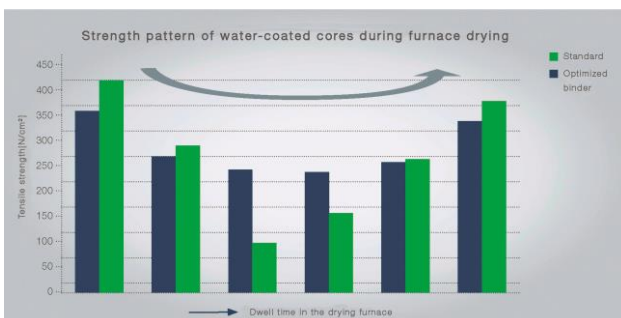


图12: 烘干过程中喷涂水性涂料后砂芯的强度（绿色：标准体系，蓝色：改进后的体系）

目前，改进后的粘合剂体系正在接受消费者的检验，如果结果获得确认，这将能进一步扩大无机粘合剂体系的工艺范围，无论是在非最佳气候条件下使用还是与水基涂料一同使用都没有问题，这尤其有益于在铸铁工艺中引入无机粘合剂。

总结

无机粘合剂比其他任何铸造技术都容易遭受谣言的重伤。无机粘合剂到底能做什么，又不能做什么？越来越多的用户和不断增长的兴趣清楚表明这一技术现在已成为铝金属模浇铸的一个重要组成部分。其成功的主要因素是体系维护和清洁方面的成本降低以及因此而实现的铸造过程中更高的生产率。同时，无机粘合剂领域的新发展正在缩小与有机粘合剂体系的差距：更好的铸件表面，更高的热稳定性和浇铸后的分解优化是上一代无机粘合剂的重要改进方向。而且，在改善天然湿度敏感的无机砂芯的存储稳定性方面也有发展的迹象。同时，无机砂芯的使用显然不应该局限于轻合金金属模浇铸，因为无机粘合剂在防止传统铸造缺陷（如脉纹）方面拥有巨大的潜力。因此，用“一切皆有可能”来形容无机砂芯领域的发展再恰当不过：今天，无机粘合剂实现的许多目标在过去很多人看来都是不可能的。从该领域集中研究的结果来看，我们可以认为许多现在看来是限制的障碍将来都将得到清除。

引用文献：

[1] "Zylinderkopffertigung der Zukunft – Ökologie, Ökonomie und Werkstoffoptimierung im Einklang" (Tomorrow's Cylinder Head Production - Ecology, Economy and Material Enhancement Brought in Line), Emmerich Weissenbek, Thomas Kautz, Jörg Brotzki, Jens Müller, MTZ06/2011, Volume 72, 484–489

“未来的汽缸盖——达成生态、经济和材料优化方面的一致性”

Emmerich Weissenbek, Thomas Kautz, Jörg Brotzki, Jens Müller, MTZ06/2011, 第72卷, 第484至489页

[2] "Anorganische Innovation für die neuen Diesel-Spitzenmotorisierungen im BMW M 550xd: Konstruktion und Gießtechnik des Alu-Kurbelgehäuses" (Inorganic Innovation for the New Top-of-the-Range Diesel Engines in the BMW M550xd: Design and Casting technology of the Aluminum Crankcase), Emmerich Weissenbek, Bernhard Zabern, Andreas Fent, Johann Stastny, Christian Högl, Giesserei-Praxis 5/2013, 175–181

“宝马M550xd新的尖端柴油发动机的无机创新技术：铝制曲轴箱的设计和铸造技术”

Emmerich Weissenbek, Bernhard Zabern, Andreas Fent, Johann Stastny, Christian Högl, 铸造实务 (Giesserei-Praxis) 5/2013, 第175至181页