

熔融浇注法制备可溶性盐芯的组织与性能

于 杰 游志勇 蒋傲雪 马振星 王 彬 赵薛生 刘 涛
(太原理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 研究了可溶性盐芯的分配比及其制造工艺。采用熔融浇注法制备盐芯,并对制备后的盐芯进行了抗弯强度测试,其抗弯强度最高可达到 52.7 MPa。对试样的断口表面进行了宏观与微观分析。结果表明,试样断裂面均不平整,部分试样存在明显的裂纹。微观分析表明, Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 生成亮白色新相 BaSO_4 。此外, Al_2O_3 的添加不仅可以细化 NaCl 相的尺寸,还使 BaSO_4 相从块状转变成鱼骨状,起到弥散强化的作用,这是盐芯强度提高的重要机制。

关键词 熔融浇注;可溶性;盐芯

中图分类号 TG249.2 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.007 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Properties of Soluble Salt Core Prepared by Molten Casting

Yu Jie, You Zhiyong, Jiang Aoxue, Ma Zhenxing, Wang Bin, Zhao Xuesheng, Liu Tao
(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology)

Abstract: The distribution ratio of soluble salt core and its manufacturing process were investigated. The salt core was prepared by melt casting method, and the bending strength of the prepared salt core was tested. The bending strength can reach up to 52.7 MPa. The fracture surface of the sample was observed. Macro analysis shows that the fracture surfaces of the samples are uneven, and some samples have obvious cracks. Microscopic analysis reveals that Ba^{2+} and SO_4^{2-} can generate bright white new phase BaSO_4 . In addition, the addition of Al_2O_3 can refine the size of NaCl phase, and lead to the transformation of BaSO_4 phase from blocky to fishbone, playing a role of dispersion strengthening, which is an important mechanism for improving the strength of salt core.

Key Words: Molten Casting, Soluble, Salt Core

随着汽车行业的发展,铸造复杂形状且带有空心结构的铸件得到了越来越广泛的应用,用型芯技术解决问题越来越受到重视。常见的金属型芯难以去除^[1],需加热到高温使低熔点型芯熔化,砂芯强度低,无法满足某些工况需求。因此,开发高强度、易于去除的型芯十分重要。可溶性盐芯是指一种或几种在水中具有一定溶解度的无机盐制成的型芯,待铸件成形后用水将型芯溶解^[2]的一种可溶性材料。目前制备可溶性盐芯的方法主要有:熔融浇注法、压制烧结法和粘结法。

熔融浇注法^[3]是选用一种水溶性的无机盐作为基体材料,再添加其他种类无机盐,将材料搅拌均匀高温加热到完全熔化后浇注到模具中,凝固成形得到盐芯试样的方法。该制备方法操作简单,但易产生缩孔、裂纹等缺陷。涂梭等^[4]采用熔融浇注法制备 20% 的 NaCl 和 80% 的 KNO_3 组成的复合二元盐芯,其抗弯强度最高可达到 21.2 MPa。

压制烧结法是将基体无机盐与其他无机盐混合或添加增强剂,研磨均匀后放入模具内,在一定的压力下进行烧结,经一段时间后可获得压实的盐芯的方法。该方法通过施加压力使无机盐颗粒之间的粘结更加紧密,减少收缩和裂缝的产生,但是试验前必须预处理无机盐颗粒的大小,从而延长制芯的生产周期。因其使用高压等设备,对成形盐芯的形状与尺寸有很大的限制。侯林冲等^[5]发明了一种用于挤压铸造铝活塞用耐高压盐芯的制备方法,用质量分数为 70%~80% 的工业盐,5%~10% 的钛酸铝,5%~10% 的氧化铝纤维,2.5%~5% 的高铝水泥,2.5%~5% 特种粘结剂制成的具有较高强度的盐芯,可承受 120~150 MPa 的压力和挤压铸造时高温金属液的冲击。

粘结法是将无机盐和一定质量的粘结剂混合,再加入固化剂或吹入硬化气体,使盐芯试样具有一定强度的方法。该方法制备工艺简便,但制得的盐芯强度较低,

收稿日期:2022-08-12;修改稿收到日期:2022-10-23
第一作者简介:于杰,女,1997 年出生,硕士研究生,太原(030024),E-mail:792824254@qq.com
通信作者:游志勇,男,1971 年出生,副教授,太原(030024),E-mail:13603511486@163.com
引用格式:于杰,游志勇,蒋傲雪,等. 熔融浇注法制备可溶性盐芯的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7):898-902.
YU J, YOU Z Y, JIANG A X, et al. Microstructure and properties of soluble salt core prepared by molten casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):898-902.

且添加了粘结剂,难以清洗,增加了生产成本。赵海东等^[6]用 70%~85% 的食用盐作为基体材料,再加入 7%~16% 的高铝矾土、6%~10% 的水玻璃、2%~5% 的水混合后,挤压吹 CO₂ 后起模。采用该方法制成的盐芯,其表面粗糙度可达 6.3 μm。

目前市面上制备的盐芯存在某单一性能良好,如高强度的盐芯,但其制备过程繁琐,生产效率低下,或是工艺简单,缺乏足够的强度。为此,本研究选用熔融浇注法制备盐芯,优化多种无机盐的分配比,观察盐芯断口表面并对其强化机制进行分析,旨在为高强度可溶性盐芯的研制及应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 无机盐的选取

本试验选择了 3 种无机盐,分别为 NaCl、Na₂SO₄、BaCl₂,几种无机盐参数见表 1。

表 1 主要无机盐及参数

Tab.1 Main inorganic salts and parameters			
名称	相对原子质量	熔点/℃	规格
NaCl	58.44	801	粒度 40~80 目
Na ₂ SO ₄	142.04	884	粒度 40~80 目
BaCl ₂	208.23	963	粒度 20~40 目
Al ₂ O ₃	101.96	2 054	粉末状,粒度为 120 目

1.2 试验制备方法

盐芯试样尺寸借用砂型标准长方形试样^[7],见图 1。图 2 为金属型模具及盐芯试样。根据盐芯试样的形状特征,该模具采用了传统的冒口,将冒口放置在盐芯试样的顶端,这样可以方便地从冒口中注入熔融盐,从而帮助盐芯试样补缩。

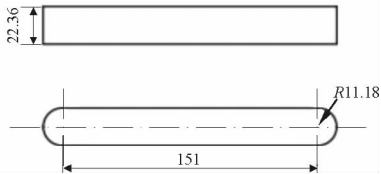


图 1 盐芯标准试样图

Fig.1 Standard sample of salt core

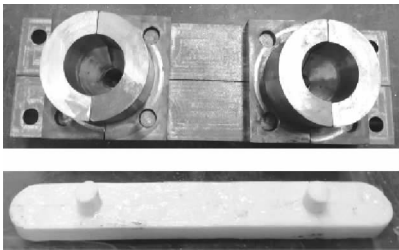


图 2 金属型模具及盐芯试样

Fig.2 Metal mold and salt core sample

为了得到性能更加优良的盐芯,向其中加入了 Al₂O₃ 增强剂。具体步骤为:首先用电子天平按照设计

好的分配比称取 NaCl 基体无机盐、添加的无机盐、Al₂O₃,搅拌均匀后,将其置于干燥箱内进行烘干,温度为 200 ℃,时间>2 h。随后将预热好的无机盐放入电阻炉内升温到完全熔化后倒入预热好的金属型中,30 s 左右盐芯凝固成形后取出,放置于 200 ℃ 内的干燥箱内随炉冷却至室温。

NaCl 与 Na₂SO₄ 以不同比例复合后的抗弯强度见图 3。当二元盐芯 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7 : 3$ 时,其抗弯强度为 24.5 MPa。试样 2 在试样 1 的基础上,三者的摩尔比 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7 : 3 : 1$;试样 3 在试样 1 的基础上,三者的摩尔比为 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 7 : 3 : 2$ 。

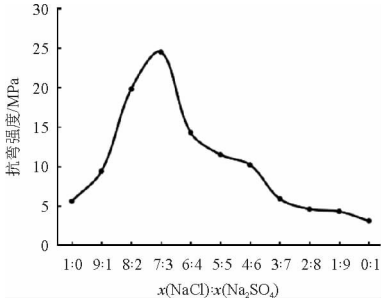


图 3 NaCl 与 Na₂SO₄ 的摩尔比

Fig.3 Molar ratio of NaCl to Na₂SO₄

在二元盐芯的基础上,为了研究 3 种无机盐的强度是否比两种无机盐的高,选择加入第 3 种无机盐 BaCl₂。选用了二元强度最高的 3 组盐,分别为 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 8 : 2$ 、 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7 : 3$ 、 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 6 : 4$,加入 BaCl₂ 的摩尔比为 1、2、3,将这 3 种无机盐按照 3 因素 3 水平正交表进行试验设计,见表 2。确定最佳分配比为 A₃B₃C₁ 即 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{BaCl}_2) = 6 : 4 : 1$,试样 5 在试样 4 的基础上,四者的摩尔比 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{BaCl}_2) : x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6 : 4 : 1 : 1$;试样 6 在试样 4 的基础上,四者的摩尔比为 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{BaCl}_2) : x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6 : 4 : 1 : 2$ 。

表 2 正交因素水平的设计

Tab.2 Design of orthogonal factor level			
序号	NaCl(A)/mol	Na ₂ SO ₄ (B)/mol	BaCl ₂ (C)/mol
1	8	2	1
2	7	3	2
3	6	4	3

2 试验结果与分析

2.1 复合盐芯抗弯强度测试

采用 SWY-B 数显液压强度试验机测定抗弯强度数值,测定结果见表 3。试样 1 抗弯强度为 24.5 MPa,与单一砂芯强度(6 MPa)相比提高了 308%;在试样 1

中添加 Al_2O_3 的试样 2,其抗弯强度达到 52.7 MPa,比试样 1 提高了 115%;试样 4 中引入第 3 种无机盐 BaCl_2 ,采用正交试验法确定了最佳分配比为 $x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{BaCl}_2)=6:4:1$,测定其抗弯强度为 23.7 MPa;试样 5 与试样 6 加入不同摩尔比的 Al_2O_3 后,试样的抗弯强度均有了不同程度的提高,但过量的 Al_2O_3 会产生团聚现象,导致盐芯的强度下降。

表 3 各种无机盐的配比

Tab.3 Proportion of various inorganic salts

序号	无机盐摩尔比例	熔化温度/℃	抗弯强度/MPa
试样 1	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4)=7:3$	802	24.5
试样 2	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=7:3:1$	856	52.7
试样 3	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=7:3:2$	873	41.0
试样 4	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{BaCl}_2)=6:4:1$	845	23.7
试样 5	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{BaCl}_2):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=6:4:1:1$	861	41.3
试样 6	$x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4):x(\text{BaCl}_2):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=6:4:1:2$	879	25.2

2.2 盐芯增强机理分析

2.2.1 复合盐芯宏观断口观察

采用熔融浇注法制备盐芯时,在熔融盐凝固成形过程中,由于盐芯内部各分子间的间隙会逐渐变小,而造成盐芯外部体积减小,即盐芯的收缩^[8]。在铸造过程中,收缩无法避免。收缩率过高会引起盐芯产生缩松、缩孔等缺陷。试验发现,盐芯的孔洞产生在整个试样的上端部,那是因为盐芯在浇注时熔融液体向两端移动,由于熔液的液态收缩和凝固收缩^[9],最后部分未得到补缩就发生凝固从而导致孔洞出现。盐芯的宏观断口形貌见图 4。

经多次试验,发现盐芯试样为突然断裂,在断裂前不发生塑性变形,而且断裂面能完全吻合。由图 4a 可知,盐芯断裂曲线并不是垂直断裂,断裂曲线比较波折。

从图 4 可以看出,所有断口表面并不平整,是因为无机盐的导热系数较低,在刚凝固时会增加试样内外的温差从而导致热变形加剧。由图 4b 可知,在表面发现

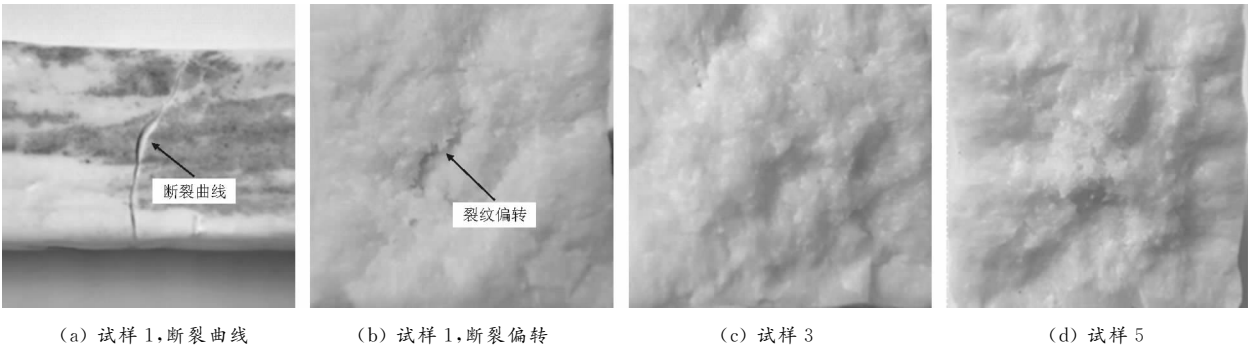
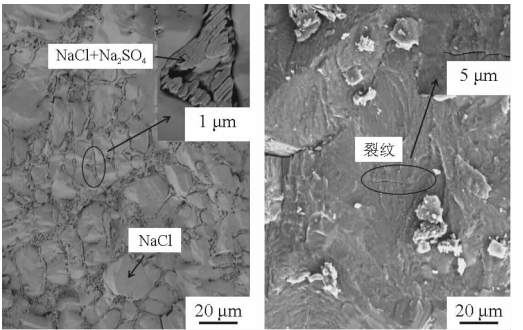


图 4 盐芯的宏观断口形貌
Fig.4 The macro fracture morphologies of salt core

裂纹偏转,这使得盐芯断裂时消耗更多能量,使强度得到提高。由图 4c 和图 4d 可知,添加 Al_2O_3 的复合盐芯表面质量较好,无明显缩孔,力学性能高。

2.2.2 复合盐芯微观断口观察

利用 Tescan 扫描电镜, Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪等手段,对不同比例复合盐芯的断口形貌进行微观观察,分析盐芯的强化机理。当二元盐芯 $x(\text{NaCl}):x(\text{Na}_2\text{SO}_4)=7:3$ 时,该盐芯成分处于亚共晶区,在凝固过程中先析出 NaCl 初生相。随着温度不断下降, NaCl 相的析出量不断增多。当温度降到共晶线温度时,未凝固液体发生共晶反应,析出 NaCl 相和 Na_2SO_4 相组成的共晶组织,从而形成共晶组织包围初生颗粒的现象^[10]。图 5 为试样 1 和试样 2 的 SEM 形貌。从图 5a 可以看出,先析出的 NaCl 初生相呈块状嵌入由 NaCl 相和 Na_2SO_4 相组成的层片状共晶组织中,右上角为共晶组织的局部放大图,可见不同大小的共晶组织堆积在一起,出现了大量微孔,导致其组织致密性下降,从而使其力学性能下降。



(a) 试样 1 (b) 试样 2
图 5 盐芯试样 1 和试样 2 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of salt core sample 1 and 2

Al_2O_3 作为一种增强剂,其不与基体材料发生反应,但 Al_2O_3 改变了盐芯的微观结构,使共晶组织从层片状转变为细块状,见图 5b。此外,其可作为内部等轴晶的外来晶核,增加等轴晶晶粒的晶核数量和形核速率,所以可以观察到 NaCl 相明显细化。当受到外力时,盐芯表面会产生微裂纹,右上角为微裂纹区域的局部放大图,可以观察到裂纹绕过或穿过 NaCl 晶粒,会

消耗极大的能量。这表明晶粒细化与裂纹偏转机制均使得盐芯强度得到提高。

图 6 为试样 4 的 SEM、EDS、XRD 图和试样 5 的 SEM。结果表明,除了 Ba^{2+} 以外,其他 4 种元素在整个

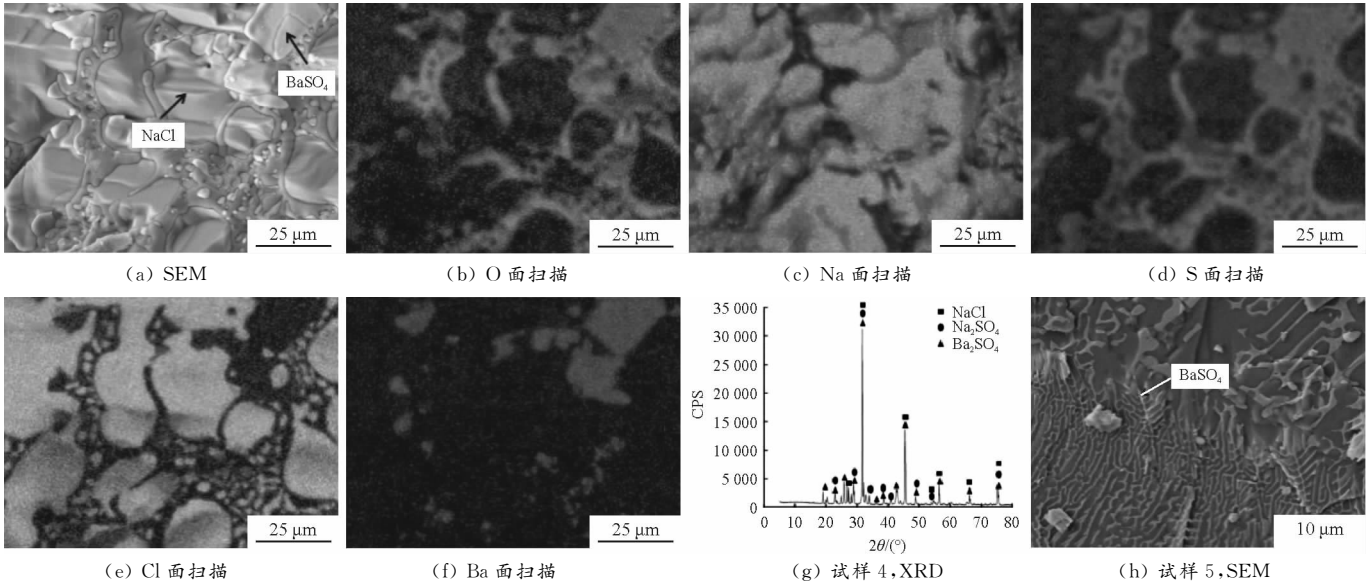


图 6 盐芯试样 4、试样 5 的 SEM、EDS 和 XRD 图
Fig.6 SEM,EDS and XRD patterns of salt core sample 4 and 5

新相为 BaSO_4 ,与 EDS 测定结果一致。

从图 6h 可以看出,当加入 Al_2O_3 后, BaSO_4 相从块状转变为鱼骨状, BaSO_4 相起到弥散强化的作用,极大提高了盐芯的强度。从理论上讲,添加 Al_2O_3 增强剂可以提高盐芯的强度,但当基体无机盐与添加剂的比例超过 3 时,熔盐在高温下一直处于粘稠状态,而不是熔化成水状,使得熔盐无法浇注。

2.3 盐芯的应用

将无机盐按照 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 7 : 3 : 1$ 制备的盐芯打磨后注入 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融的铝合金液。铝合金试样尺寸见图 7,右下角为试样纵向剖面图。试验发现盐芯在铸造过程中没有发生断裂,也没有明显的金属渗透等铸造缺陷。试验验证该比例下的盐芯具有足够的强度来承受铸造过程中铝合金溶液的冲击,因此可用于空心铸件的生产。

盐芯的水溶时间对铸件的清理至关重要,见图 8。

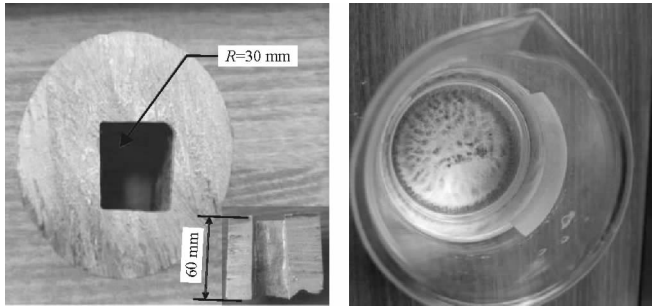


图 7 铝合金铸件
Fig.7 Aluminum alloy castings
图 8 盐芯在水中的溶解情况
Fig.8 Dissolution of salt core in water

区域内均匀地分布, Cl 元素以块状的形式存在。 Ba^{2+} 分布不均匀,与 SO_4^{2-} 形成 BaSO_4 新相,新相呈亮白色块状分布在相界之间,从而使得各相间的结合更加紧密。从图 6g 可以检测到 NaCl 、 Na_2SO_4 、 BaSO_4 相,证明

将盐芯小块($60\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 23\text{ mm}$)分别放入 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水中,可以观察到盐芯在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水中溶解速度快,全部溶解所需时间为 55 min ,比在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的水中的溶解时间减少一半,说明高温能显著提高盐芯的水溶性。

3 结 论

(1) 当 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 7 : 3 : 1$ 时盐芯强度最高,达到 52.7 MPa ,比不加 Al_2O_3 的强度提高了 115% ,是单一砂芯(6 MPa)强度的 8.78 倍。

(2) 确定三元盐芯最佳分配比为 $x(\text{NaCl}) : x(\text{Na}_2\text{SO}_4) : x(\text{BaCl}_2) = 6 : 4 : 1$, BaCl_2 的加入使得 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成亮白色新相 BaSO_4 ,新相起到弥散强化的作用,从而提高了盐芯的性能。

(3) 一定质量的 Al_2O_3 可以提高盐芯的强度。 Al_2O_3 不仅细化 NaCl 相的大小,还改变了 BaSO_4 相的形状,使得 BaSO_4 相从块状转变成鱼骨状,提高了盐芯的强度。

(4) 对复合后的盐芯进行空心铝合金铸件铸造试验,在浇注过程中盐芯无断裂、金属渗透等缺陷,并对制备后的试样进行了水溶处理,发现高温可以缩短盐芯的溶解时间。

参 考 文 献

[1] GONG X, LIU F, LIU X, et al. Properties optimization and strengthening mechanism of $\text{KNO}_3\text{-KCl}$ water-soluble composite salt core for hollow zinc alloy die castings[J]. International Journal of Metalcasting, 2022(1): 1-10.

GH4141 高温合金热压缩变形特性研究

凌文丹¹ 王海瑞² 赵平堂³ 张 玮¹

(1.河南理工大学鹤壁工程技术学院;2.鹤壁职业技术学院机电工程学院;
3.天海汽车电子集团股份有限公司博士后科研工作站)

摘 要 采用 Gleeble-3500 热模拟试验机对 GH4141 高温合金进行热压缩试验,设置压缩温度为 1 040~1 130 ℃、应变速率为 0.01~10 s⁻¹,压缩真应变为 0.69,研究了压缩温度和应变速率对 GH4141 合金压缩变形特性的影响,基于双曲正弦型 Arrhenius 函数构建了该合金的热压缩本构方程,采用金相显微镜和扫描电镜分析合金热压缩后的组织。结果表明,在压缩初期,GH4141 合金流变应力迅速增大,达到最大应力值后开始向平台期过渡,在该时期发生动态再结晶;经计算得到该合金应变转化的热能阈值 Q 为 593.681 kJ/mol;合金组织中的 γ' 相数量受变形温度和应变速率影响较大,且 γ' 相含量对再结晶晶粒的生长影响显著。 γ' 相越多,晶粒越不容易长大,组织越细小。

关键词 GH4141 合金;热压缩;本构方程;微观组织

中图分类号 TG132.33 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Deformation Characteristics of GH4141 Superalloy under Hot Compression

Ling Wendan¹, Wang Hairui², Zhao Pingtang³, Zhang Wei¹

(1.Hebi Institute of Engineering and Technology, Henan Polytechnic University;
2.School of Mechanical and Electrical Engineering, Hebi Polytechnic;
3. Postdoctoral Research Station of Tianhai Automotive Electronics Group Co.,Ltd.)

Abstract: Hot compression experiments were carried out on GH4141 superalloy by the Gleeble 3500 thermal simulation machine, and the influence of compression temperature and strain rate on the compression deformation characteristics of GH4141 superalloy was investigated at compression temperature of 1 040~1 130 ℃, the strain rate of 0.01~10 s⁻¹, and true compression strain of 0.69. The thermal compression constitutive equation was constructed based on the hyperbolic sinusoidal Arrhenius function, and the microstructure evolution of the alloy after hot compression was analyzed by metallographic microscope and scanning electron microscope. The results indicate that the flow stress of GH4141 superalloy is increased rapidly at the initial stage of compression, and the transition to plateau stage occurs after reaching the maximum stress value, during which dynamic recrystallization appears. The calculated thermal energy threshold Q of strain transformation is 593.681 kJ/mol. The quantities of γ' phase are greatly affected by deformation temperature and strain rate, which has a significant effect on the growth of recrystallized grains. The more γ' phase is, the more difficult the grain is to grow, and the finer the microstructure of the alloy is.

Key Words: GH4141 Superalloy, Hot Compression, Constitutive Equation, Microstructure

收稿日期:2022-12-27;修改稿收到日期:2023-01-11

基金项目:河南省科技攻关资助项目(182102210086);河南省高等学校重点科研资助项目(23B460027);鹤壁市重大科技创新专项资助项目(鹤财办预[2020]239号)

第一作者简介:凌文丹,女,1986 年出生,讲师,河南鹤壁(458030),E-mail: lingwendan1025@163.com

引用格式:凌文丹,王海瑞,赵平堂,等. GH4141 高温合金热压缩变形特性研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7):902-907.

LING W D, WANG H R, ZHAO P T, et al. Deformation characteristics of GH4141 superalloy under hot compression[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):902-907.

[2] 郑洪伟. 高压铸造用水溶性盐芯的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2010.

[3] 方向阳,汤起.铝活塞用盐芯的制作[J].内燃机配件, 2005, 11(6): 14-15.

[4] 涂梭,樊自田,刘富初,等. 锌合金压铸用二元复合水溶性盐芯的制备与性能[J]. 工程科学学报, 2017, 39(11): 1 692-1 698.

[5] 侯林冲,洪晓露,陈大辉,等.挤压铸造铝活塞用耐高压盐芯的制备方法.中国专利:106925749A[P]. 2017-07-07.

[6] 赵海东,罗宗强,陈维平,等. 一种挤压铸造用可溶盐芯及其制作方法. 中国专利:1739883A[P]. 2006-03-01.

[7] 徐鹏程. 高强度水溶性卤化物型芯的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2007.

[8] 刘炬宇. 铸造用高强度水溶性盐芯制备工艺的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2018.

[9] YAKAWA J, MIURA D, ANZAI K, et al. Strength of salt core composed of alkali carbonate and alkali chloride mixtures made by casting technique[J]. Materials Transactions, 2007, 48(5): 1 034-1 041.

[10] 龚小龙,樊自田,胡胜利,等. 玻璃纤维增强 KNO₃ 基水溶性盐芯的组织与性能[J].材料工程, 2021(2): 73-78.

(编辑:张正贺)