

玻璃纤维增强 KNO_3 基水溶性盐芯的组织与性能

Microstructure and properties of KNO_3 -based water-soluble salt core strengthened by glass fiber

龚小龙,樊自田,胡胜利,杨致远,刘富初,蒋文明
(华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与
模具技术国家重点实验室,武汉 430074)

GONG Xiao-long, FAN Zi-tian, HU Sheng-li, YANG Zhi-yuan,
LIU Fu-chu, JIANG Wen-ming
(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould
Technology, School of Materials Science and Engineering,
Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

摘要: 以 70% KNO_3 -30% KCl (摩尔分数)为水溶性盐芯的基体材料,采用搅拌法制备了玻璃纤维增强的 KNO_3 基水溶性盐芯。对比分析了不同含量的玻璃纤维对盐芯的抗弯强度、冲击韧性、水溶速率和吸湿率的影响,采用扫描电镜和能谱仪分析了玻璃纤维增强 KNO_3 基水溶性盐芯的微观组织特征。结果表明:随着玻璃纤维含量的增加,盐芯的抗弯强度和冲击韧性不断增大,水溶速率和吸湿率逐渐减小。当玻璃纤维质量分数为 30%时,盐芯具有最大的抗弯强度和冲击韧性,分别为 (38.85 ± 0.61) MPa 和 (2.13 ± 0.1) kJ/m²,水溶速率仍高达 (476.5 ± 12.0) g/(min · m²),吸湿率为 $(0.085 \pm 0.007)\%$ 。微观分析表明:玻璃纤维均匀地分布于盐芯基体中,显著细化了 KCl 初生相,其平均晶粒尺寸从 57.89 μm 降低到 24.13 μm ,这是盐芯主要的强化机制。裂纹在盐芯内部扩展过程中遇到玻璃纤维发生偏转,断口有纤维拔出现象出现,这是盐芯主要的韧化机制。

关键词: 搅拌铸造;水溶性盐芯;玻璃纤维;强韧化机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000354

中图分类号: TG221.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)02-0073-06

Abstract: The KNO_3 -based water-soluble salt core was prepared using 70% KNO_3 -30% KCl (mole fraction) as a matrix material and glass fiber as a reinforcing material by stirring casting method. The effects of different glass fiber contents on the bending strength, impact toughness, water solubility rate and hygroscopic rate of the water-soluble salt core were compared and analyzed. The scanning electron microscopy and energy spectrometer were used to analyze the microstructure characteristics of the water-soluble salt core strengthened by glass fiber. The results show that with the increase of glass fiber content, the bending strength and impact toughness of the salt core are increased, and the water solubility rate and moisture absorption rate are gradually decreased. When the mass fraction of glass fiber is 30%, the salt core has the largest bending strength of (38.85 ± 0.61) MPa and impact toughness with (2.13 ± 0.1) kJ/m², and the water solubility rate is still as high as (476.5 ± 12.0) g/(min · m²), and the moisture absorption rate is $(0.085 \pm 0.007)\%$. The microanalysis shows that the glass fibers are evenly distributed among the matrix of KNO_3 -based water-soluble salt core, which significantly refines the KCl primary phase. The average grain size of KCl primary phase is reduced from 57.89 μm to 24.13 μm , which is the main strengthening mechanism of the salt core. The crack will deflect when encountering glass fibers during the crack propagation, and the fiber pull-out is also observed, which is the main toughening mechanism of the salt core.

Key words: stirring casting; water-soluble salt core; glass fiber; strengthening and toughening mechanism

随着航空、航天、汽车等行业的集成化、轻量化和薄壁化的快速发展,铸件的内腔变得越来越狭窄和复杂,并且铸件的尺寸精度要求也更高,特别是以铝、镁、锌合金为代表的有色合金精密铸件^[1-3]。这些复杂内腔结构一般很难用机械加工或其他工艺成形,工业上一般采用型芯成型的方法,这使得型芯不仅需要较高的强度和尺寸精度,还需要很好的溃散性以便于清理,传统的砂芯难以满足使用要求^[4-6]。水溶性盐芯是以水溶性无机盐为基体材料而制备的型芯,因具有较高的强度和尺寸精度,同时还具有优异的水溶溃散性,在复杂内腔结构铸件的制造中有着广泛的应用前景^[7-11]。

目前,研究较多的水溶性盐芯主要有 NaCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, KCl 和 Na₂SO₄ 等单质或复合盐芯^[12-13]。一般而言,复合盐芯的力学性能明显优于单质盐芯,其抗弯强度一般为 20~30 MPa,主要应用于内腔结构简单的铝镁合金压铸件中^[14-16]。对于内腔结构复杂或液态金属密度大的合金压铸件,对盐芯的力学性能提出更高的要求,现有盐芯的强度难以满足使用要求,其主要原因是水溶性盐芯为脆性材料,在内腔结构复杂的铸件成形过程中容易发生脆性断裂,导致产品合格率低^[5,9]。当前,国内外关于解决水溶性盐芯脆性问题的研究较少,因此研究水溶性盐芯的强韧化对推广盐芯的工业化生产应用具有重要的理论指导意义。

本工作以 70%KNO₃-30%KCl(摩尔分数,下同)

为水溶性盐芯的基体材料,以玻璃纤维为增强材料,采用搅拌法制备了性能优异的 KNO₃ 基水溶性盐芯,研究了不同玻璃纤维含量对盐芯的抗弯强度、冲击韧性、水溶速率和吸湿率的影响,分析了玻璃纤维增强水溶性盐芯的微观组织特征,并对盐芯的强韧化机制进行了讨论。

1 实验材料与方法

1.1 盐芯的制备

实验所用的无机盐为工业级硝酸钾和氯化钾,其纯度≥99.5%;玻璃纤维为 200 目,其纤维单丝直径为 9 μm,纤维最大长度为 74 μm。图 1 为水溶性盐芯的制备工艺过程。先将硝酸钾、氯化钾和玻璃纤维放入烘干箱进行干燥处理,然后将 70%KNO₃-30%KCl 的混合盐与玻璃纤维(其加入量占总质量的 5%,10%,15%,20%,25%,30%)在研钵中均匀混合;配置好的混合材料放入电阻炉内的铁坩锅中进行熔化,混合材料完全熔化后,用搅拌机搅拌 10 min,使液态混合盐充分混合均匀;当熔融盐过热度在 15 ℃左右时,开始重力浇注入预热温度在 150 ℃左右的金属模具(标准盐芯尺寸:22.36 mm×22.36 mm×173.36 mm)中,冷却约 30 s 后开模取出盐芯,随后空冷至室温,即制得盐芯试样。

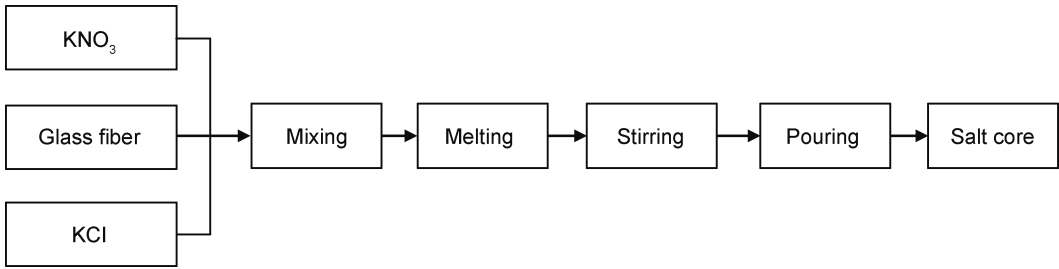


图 1 水溶性盐芯的制备工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of preparation of water-soluble salt core

1.2 盐芯的性能测试

采用 SWY 液压强度机用三点弯曲法测定盐芯试样的抗弯强度;采用 XCJD-5 摆锤冲击试验机测量盐芯试样的冲击韧性,摆锤冲击速率为 2.9 m/s,摆锤能量为 2.0 J;将质量为 m ,表面积为 S 的盐芯试样,放入 80 ℃的静水中,盐芯在水中完全溶解的时间为 t ,则盐芯的水溶速率为 $K=m/(t \cdot S)$;将质量为 m_1 的盐芯试样放在空气中(相对湿度为 55%~65%),称量 3 天

后的盐芯试样质量为 m_2 ,则盐芯的吸湿率为 $\varphi=(m_2-m_1)/m_1$ 。

1.3 盐芯的微观组织观察

盐芯试样经过抗弯强度测试后,取一部分断裂盐芯试样放入丙酮溶液中超声 15 min,然后将盐芯试样干燥并在其表面进行喷碳处理,最后在带有能谱仪的 Quanta-200 环境扫描电子显微镜上观察盐芯的微观组织形貌。采用 Image-Pro Plus 软件测量盐芯的平均晶

粒面积为 A , 则盐芯的平均晶粒尺寸为 $D=2(A/\pi)^{1/2}$ 。

2 结果与分析

2.1 盐芯的抗弯强度和冲击韧性

图 2 是玻璃纤维含量对盐芯的抗弯强度和冲击韧性的影响关系图。由图 2 可知, 随着玻璃纤维含量的增强, 盐芯的抗弯强度和冲击韧性不断增大。当玻璃纤维的含量为 0%(质量分数, 下同)时, 盐芯的抗弯强度为 (26.5 ± 0.28) MPa, 冲击韧性为 (0.517 ± 0.07) kJ/m²; 当玻璃纤维的含量为 30%, 盐芯的抗弯强度和冲击韧性达到最大值, 分别为 (38.85 ± 0.61) MPa 和 (2.13 ± 0.1) kJ/m², 与未加入玻璃纤维的盐芯相比分别提高了 47.14% 和 311.99%。由此可见, 以玻璃纤维作为增强材料, 采用搅拌铸造法制备盐芯, 可显著改善盐芯的强度和韧性。当玻璃纤维的含量超过 30% 时, 会降低盐溶液的流动性, 容易产生浇不足等缺陷, 难以保持盐芯的完整性。

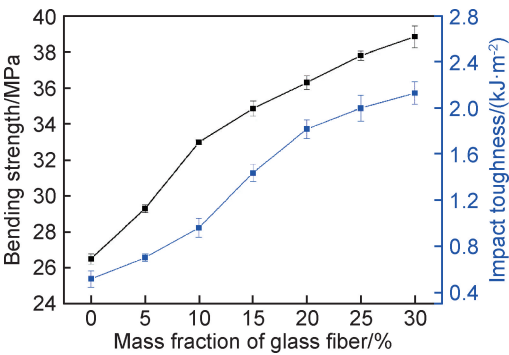


图 2 玻璃纤维含量对盐芯的抗弯强度和冲击韧性的影响
Fig. 2 Effect of glass fiber content on the bending strength and impact toughness of the salt core

2.2 盐芯的水溶速率和吸湿率

图 3 为玻璃纤维含量对盐芯水溶速率和吸湿率的影响关系图。从图 3 可以看出, 盐芯的水溶速率和吸湿率随着玻璃纤维含量的增加而减小。当玻璃纤维含量为 0%, 盐芯的水溶速率为 (998 ± 21.2) g/(min · m²), 吸湿率为 (0.281 ± 0.014) %; 当玻璃纤维的含量为 30% 时, 盐芯的水溶速率为 (476.5 ± 12.0) g/(min · m²), 吸湿率为 (0.085 ± 0.007) %。盐芯水溶速率的降低是因为盐芯的水溶性实验是在 80 °C 静止的水中测试的, 而玻璃纤维是不溶于水的材料, 盐芯在 80 °C 静水中溶解的同时玻璃纤维会随着脱落, 脱落的玻璃纤维会覆盖一部分盐芯, 导致盐芯和水的接触面积减小, 从而增加了盐芯的水溶时间。玻璃纤维增强的盐芯在溶解过程中适当增加外力场(如震动、超声等)可提高盐芯的水溶速率。另外, 玻璃纤维的吸湿性比无机盐低, 而且

玻璃纤维的存在降低了盐芯与空气的接触面积, 从而导致盐芯吸湿率的降低, 这有利于盐芯试样的保存。

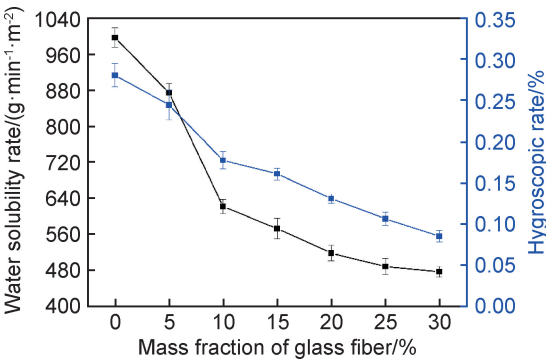


图 3 玻璃纤维含量对盐芯水溶速率和吸湿率的影响
Fig. 3 Effect of glass fiber content on the water solubility rate and hygroscopic rate of the salt core

2.3 盐芯的微观组织分析

图 4 为 30% 玻璃纤维增强的盐芯断口形貌及相应能谱结果图。由图 4(a) 可以看出, 玻璃纤维均匀分布于盐芯基体中, 并且盐芯断口中有很多纤维拉拔孔存在。图 4(a) 中红色方框的能谱结果分别对应于图 4(b)~(d)。结合 KNO₃-KCl 相图和能谱结果可以分析出, 盐芯的凝固组织是由 KCl 初生相、KNO₃ + KCl 共晶相和玻璃纤维组成, 图 4(a) 中白色块状晶体为 KCl 初生相, 灰色区域为 KNO₃ + KCl 共晶相。

图 5 为不同含量玻璃纤维增强的水溶性盐芯的微观形貌图。由图可知, 玻璃纤维的加入显著细化了盐芯中 KCl 初生相(图 5 中呈白色), 随着玻璃纤维含量的增加, 晶粒细化作用更加明显。一般来说, 凝固过程会偏离平衡态, 先析出的初生相不断长大, 最终会形成粗大的初生相组织。从图 5(a) 中可以看出, 玻璃纤维的含量为 0% 时, 盐芯中 KCl 初生相为粗大且不规则的树枝状晶, 其平均晶粒尺寸为 57.89 μm。当玻璃纤维的含量为 10% 和 20% 时, 盐芯中 KCl 初生相明显细化, 由最开始的粗大树枝状晶转变为花瓣状晶(图 5(b) 和 5(c)), 其平均晶粒尺寸分别为 39.28 μm 和 28.37 μm。当玻璃纤维的含量为 30% 时, KCl 初生相得到进一步细化, 形成大量细小的块状 KCl 相(图 5(d)), 其平均晶粒尺寸为 24.13 μm。玻璃纤维细化盐芯中 KCl 初生相的机理之一是熔盐在凝固过程中, 玻璃纤维在熔盐的固-液界面上富集, 发生溶质再分配, 增大了熔盐的成分过冷, 从而细化了 KCl 初生相^[17-18]; 此外, 由于外来玻璃纤维的引入, 晶体生长依附于玻璃纤维表面形核长大, 促进异质形核^[19]。盐芯中 KCl 初生相的细化有益于盐芯强度的提高, 这也解释了图 2 中盐芯的抗弯强度随玻璃纤维含量的增加而增加的结果。

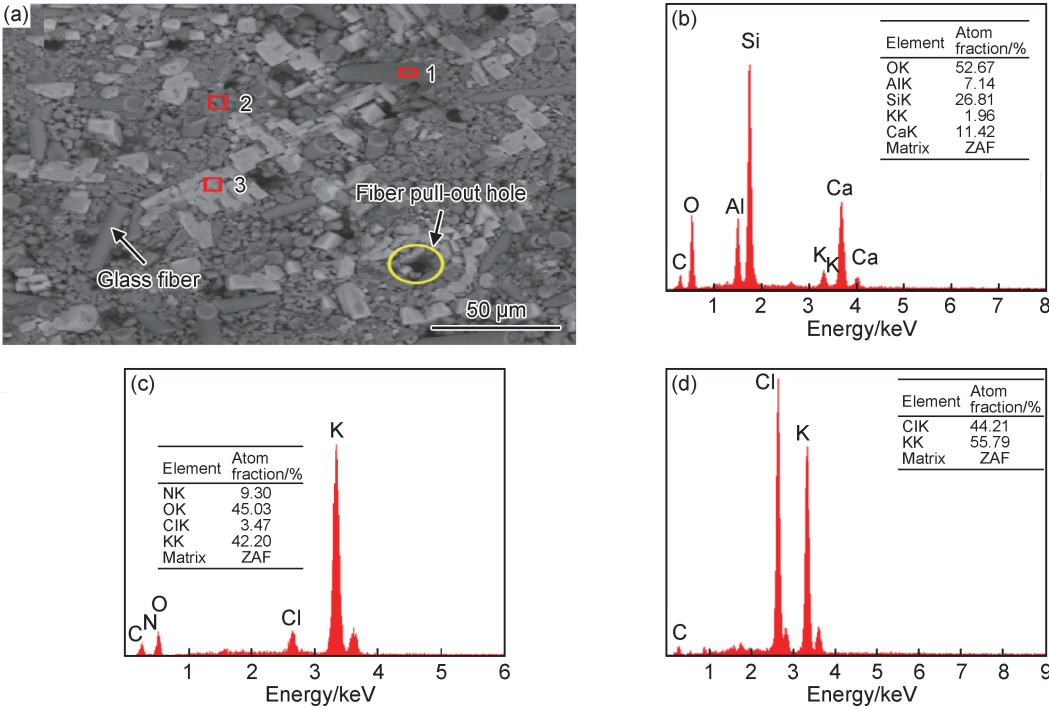


图 4 30%玻璃纤维增强的盐芯断口形貌(a)及位置 1(b),2(c),3(d)能谱结果

Fig. 4 Fracture morphology (a) and energy spectra results of position 1(b),2(c) and 3(d) in fig. (a) of the salt core strengthened by glass fiber with the mass fraction of 30%

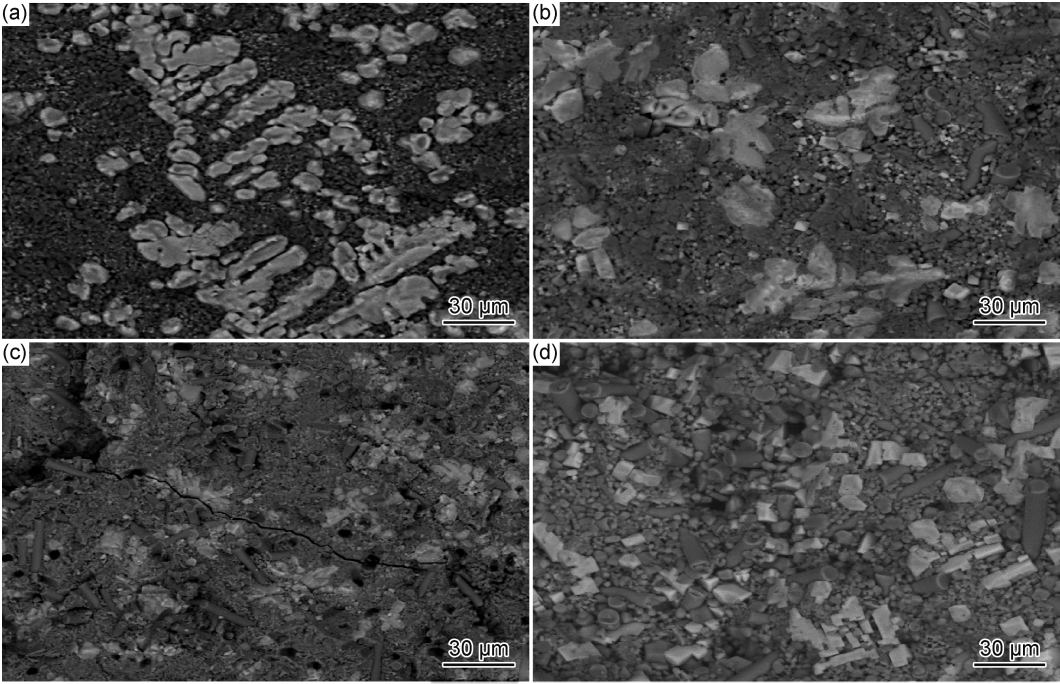


图 5 不同含量玻璃纤维增强的水溶性盐芯的微观形貌

(a)70%KNO₃-30%KCl;(b)70%KNO₃-30%KCl+10%玻璃纤维;

(c)70%KNO₃-30%KCl+20%玻璃纤维;(d)70%KNO₃-30%KCl+30%玻璃纤维

Fig. 5 Micromorphologies of the water-soluble salt core strengthened by different mass fraction of glass fibers

(a)70%KNO₃-30%KCl;(b)70%KNO₃-30%KCl+10% glass fiber;

(c)70%KNO₃-30%KCl+20% glass fiber;(d)70%KNO₃-30%KCl+30% glass fiber

2.4 水溶性盐芯的增韧机制

当玻璃纤维的含量从 0% 增加到 30% 时,盐芯的

冲击韧性从 0.517 kJ/m² 增长到 2.13 kJ/m²,说明玻璃纤维能够很好地提高盐芯的韧性。玻璃纤维对水溶

性盐芯的增韧机制可以归纳为纤维拔出和裂纹偏转,其示意图如图 6 所示。由于玻璃纤维的拉伸强度较高不容易发生断裂,当载荷由盐芯基体向玻璃纤维传递时,玻璃纤维从盐芯基体中拔出,具体表现为在裂纹扩展过程中玻璃纤维拔出而产生能量的耗散(图 6(a)),

从而提高盐芯的韧性。另外,玻璃纤维在盐芯中作为第二相存在,裂纹在扩展过程中遇到玻璃纤维会发生偏转,增加了裂纹的扩展路径(图 6(b)),从而吸收更多的能量,使盐芯的韧性得到提高。盐芯基体中玻璃纤维含量越多,裂纹偏转的路径和纤维拔出数量就越

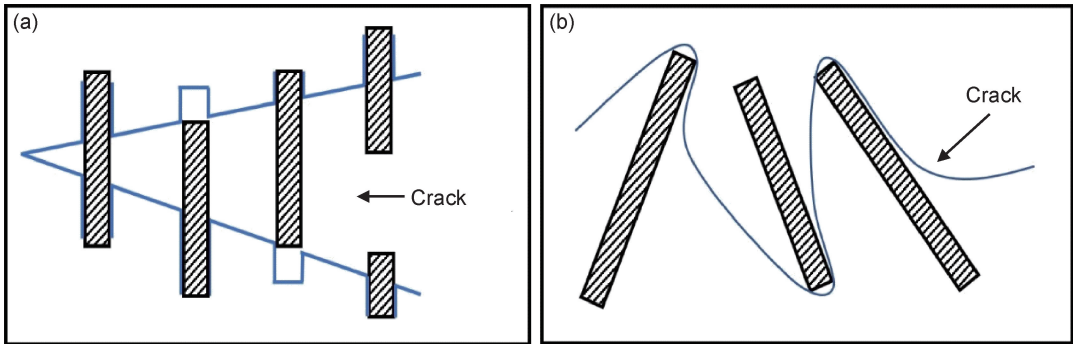


图 6 水溶性盐芯增韧机制示意图
(a)纤维拔出;(b)裂纹偏转
Fig. 6 Schematic diagrams of toughening mechanism for the water-soluble salt core
(a)fiber pull-out;(b)crack deflection

多,盐芯的增韧效果就越明显。
为了能更直观地观察盐芯中裂纹的扩展路径,采用扫描电镜对盐芯的断口进行分析。图 7 为水溶性盐

芯的裂纹扩展路径,从图中可以看出,裂纹在扩展过程中遇到玻璃纤维发生了纤维拔出(图 7(a))和裂纹偏转(图 7(b)),裂纹扩展能量不断地被消耗,使得盐芯

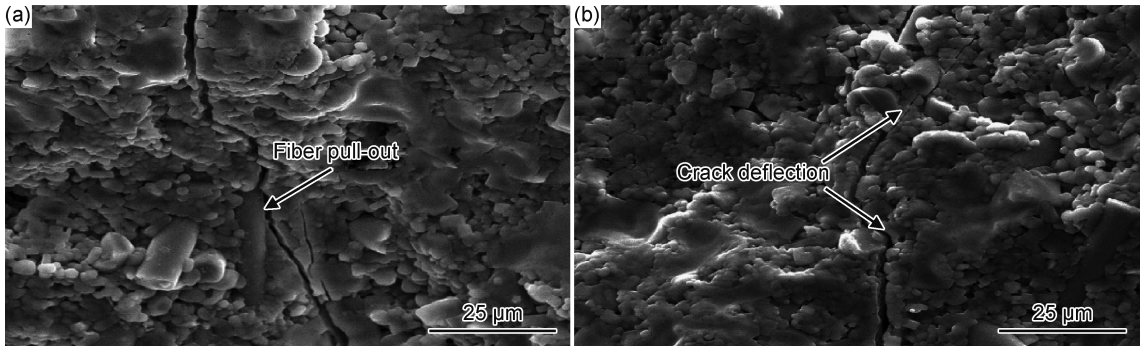


图 7 水溶性盐芯的裂纹扩展路径
(a)纤维拔出;(b)裂纹偏转
Fig. 7 Crack propagation path of the water-soluble salt core
(a)fiber pull-out;(b)crack deflection

冲击韧性提高。

3 结论

(1)玻璃纤维对水溶性盐芯具有很好的补强增韧作用,盐芯的抗弯强度和冲击韧性随着玻璃纤维含量的增加而增大。当玻璃纤维含量为 30%时,盐芯的抗弯强度和冲击韧性达到最大值,分别为 (38.85 ± 0.61) MPa 和 (2.13 ± 0.1) kJ/m²,与未加入玻璃纤维的盐

芯相比分别提高了 47.14%和 311.99%。
(2)微观分析表明,玻璃纤维均匀分布于盐芯基体中,显著细化了盐芯中 KCl 初生相。随着玻璃纤维含量的增加,KCl 初生相由初始的粗大树枝状向花瓣状晶和块状晶转变,其平均晶粒尺寸从 57.89 μm 降低到 24.13 μm。
(3)玻璃纤维增强 KNO_3 基水溶性盐芯的机制主要归纳为盐芯中 KCl 初生相的细化,裂纹在盐芯内部扩展过程中发生了裂纹偏转和纤维拔出。

参考文献

- [1] 刘富初. 复杂镁合金铸件的型芯材料及清理技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
LIU F C. Study on core materials and cleaning technology of complex magnesium alloy castings[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [2] 周永江, 洪润洲, 姚惟斌, 等. 复杂铝合金结构件复合型整体精密铸造方法研究[J]. 材料工程, 2007(7): 48-50.
ZHOU Y J, HONG R Z, YAO W B, et al. Research on composite integral precision casting method for complex aluminum alloy structural parts[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(7): 48-50.
- [3] 罗爱华, ANIL K S. 汽车轻量化先进铸造技术[J]. 铸造, 2011, 60(2): 113-119.
LUO A H, ANIL K S. Automotive lightweight advanced casting technology[J]. Foundry, 2011, 60(2): 113-119.
- [4] ZHANG L, ZHANG L N, LI Y C. Effect of kaolin on tensile strength and humidity resistance of a water-soluble potassium carbonate sand core[J]. China Foundry, 2016, 13(1): 15-21.
- [5] 陈维平, 郑洪伟. 高压铸造用水溶性盐芯的研究进展[J]. 铸造技术, 2010, 31(2): 241-244.
CHEN W P, ZHENG H W. Progress in research on water-soluble salt-core used for high-pressure casting[J]. Foundry Technology, 2010, 31(2): 241-244.
- [6] XIAO Z, HARPER L T, KENNEDY A R. A water-soluble core material for manufacturing hollow composite sections[J]. Composite Structures, 2017, 182: 380-390.
- [7] 何家庆. 镁合金铸造用典型水溶性型芯的性能特征研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
HE J Q. Investigation of the performance characteristics of typical water-soluble cores for magnesium alloy casting[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [8] HUANG R H, ZHANG B Q. Study on the composition and properties of salt cores for zinc alloy die casting[J]. International Journal of Metalcasting, 2016, 11(3): 1-8.
- [9] 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): 1692-1698.
TU S, FAN Z T, LIU F C, et al. Preparation and properties of a binary composite water-soluble salt core for zinc alloy by die casting[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(11): 1692-1698.
- [10] 姜鹏, 樊自田, 刘富初, 等. 铝镁合金铸件用复合硫酸盐水溶性砂芯性能的研究[J]. 铸造, 2015, 64(6): 493-498.
JIANG P, FAN Z T, LIU F C, et al. Study on properties of composite sulphate water-soluble sand core for aluminum magnesium alloy casting[J]. Foundry, 2015, 64(6): 493-498.
- [11] LIU F C, JIANG P, HUANG Y, et al. A water-soluble magnesium sulfate bonded sand core material for manufacturing hollow composite castings[J]. Composite Structures, 2018, 201: 553-560.
- [12] 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.
ZHENG H W. Research on the water-soluble salt core for high-pressure casting[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [13] OIKAWA K, SAKAKIBARA K, YAMADA Y. High-temperature mechanical properties of NaCl-Na₂CO₃ salt-mixture removable cores for aluminum die-casting[J]. Material Transactions, 2019, 60(1): 19-24.
- [14] JUN Y K, DASIUKE M. Strength of salt core composed of alkali carbonate and alkali chloride mixtures made by casting technique[J]. Materials Transactions, 2007, 48(5): 1034-1041.
- [15] 罗继相. 耐高压易溶芯的研制与应用[J]. 铸造, 2002, 51(2): 92-95.
LUO J X. The research and application of high pressure resistant dissolvable core[J]. Foundry, 2002, 51(2): 92-95.
- [16] 万里, 徐鹏程, 李远才, 等. 高压铸造用水溶性盐芯的陶瓷晶须增强机理与影响因素[J]. 铸造, 2008, 57(6): 569-573.
WAN L, XU P C, LI Y C, et al. Properties and forming characters of water soluble salt-core reinforced by ceramic whiskers[J]. Foundry, 2008, 57(6): 569-573.
- [17] 吴树森, 柳玉起. 材料成形原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
WU S S, LIU Y Q. Material forming principle[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2008.
- [18] 于雯, 刘文, 赵莉萍, 等. 稀土微合金低镍奥氏体不锈钢定向凝固组织的研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2014, 33(2): 164-166.
YU W, LIU W, ZHAO L P, et al. Study on the directional solidification structure of austenite stainless steels of rare earth micro-alloy with low nickel[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014, 33(2): 164-166.
- [19] 崔旭, 赵普, 熊需海, 等. 短切纤维对复合材料焊接强度的增强作用[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 151-156.
CUI X, ZHAO P, XIONG X H, et al. Strengthening effect of chopped fibers on the welding strength of composite materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 151-156.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51775204)

收稿日期: 2020-04-23; 修订日期: 2020-08-10

通讯作者: 樊自田(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为薄壁复杂铝、镁合金铸件的精确成形, 基于水玻璃砂工艺的绿色环保生产等, 联系地址: 湖北省武汉市华中科技大学材料科学与工程学院(430074), E-mail: fanzt@hust.edu.cn

(本文责编: 齐书涵)