

8/33-36

铝的熔体结构与氢含量*

张忠华 边秀房 ✓秦敬玉 王伟民 刘相法

(山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 通过测量铝熔体中的氢含量,研究了随过热温度的变化铝熔体中氢含量的变化规律.结果表明,温度升高至780℃附近,熔体氢含量发生突变.液态Al的X射线衍射数据表明,Al的相关半径和配位数随温度的变化也在780℃附近有所变化.讨论了Al熔体液态结构与熔体氢含量的内在联系.

关键词 氢含量, 过热温度, 液态结构

铝

熔体结构

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0033-04

HYDROGEN CONTENT AND STRUCTURE OF ALUMINIUM MELT

TG146.21

ZHANG Zhonghua, BIAN Xiufang, QIN Jingyu, WANG Weimin, LIU Xiangfa

College of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Jinan 250061

Correspondent: BIAN Xiufang, professor, Tel: (0531)2955081-5015, E-mail: xfbian@dms.sdut.edu.cn

Manuscript received 1999-07-23, in revised form 1999-10-22

ABSTRACT By measuring the hydrogen content in Al melt, the variation of hydrogen content with overheated temperature has been obtained. It is found that an obvious change of the hydrogen content in Al melt occurs when the temperature of the melt rises to about 780℃, and the X-ray diffraction of liquid Al shows that the correlation radius of Al atom, r_c , and its coordination number, N_s , also varied at about 780℃. The relations between liquid structure and hydrogen content in Al melt are discussed.

KEY WORDS hydrogen content, overheated temperature, liquid structure

到目前为止,人们对液相线以上铝熔体吸氢进行的研究较少.一般认为,熔体中氢含量比固态中要高得多(熔点时, $S_{(S)}/S_{(L)} = 1/20^{[1]}$),也就是说,随温度升高,熔体氢含量在熔点附近有一突变.当铝液凝固时,其中的氢又会自铝液中扩散出来^[2].文献^[3]认为,液相线以上熔体氢含量和温度之间的关系为直线.此外,有人认为氢在铝液中的溶解度随温度的升高呈跳跃性的变化^[4],但是这一观点缺乏有力的实验证据.

文献^[5—7]采用物理方法对金属的液态结构相继进行了研究,并建立了金属的液态结构模型.近年来,通过计算机模拟从数值上确定模型液体,主要有分子动力学法和 Monte Carlo 法.与晶态相比,液态金属的主要特征是没有长程序.只有短程序,仅在每个原子周围数个原子壳层内的原子排列有序.确定液态金属短程序的方法大致有三种^[8]: 散射技

术、吸收技术和核物理技术.本工作采用大角度 X 射线衍射测试了铝熔体中的短程序.

综上所述,对在液相线以上随温度升高熔体中的吸氢量的变化国内外研究的较少,也没有较为精确的变化曲线.把熔体吸氢规律和熔体的液态结构相联系更无报道.

本文通过实验探索液相线以上铝熔体吸氢的规律,以及与熔体过热温度的关系,并把温度导致铝熔体吸氢的原因和铝的液态结构联系起来.

1 实验方法

实验所用原料为高纯铝(99.999%),熔炼设备为坩埚式电阻炉,控温设备为 DRZ-6 型热电偶,采用石墨粘土坩埚.炉料在电阻炉熔化,到达给定温度后保温 20 min,然后取样测试铝熔体中的氢含量,实验过程中环境湿度恒定.测氢设备为英国 Severn Science 公司的 Hyscan II(Hydrogen in Aluminium Analyser)测氢仪.具体性能指标如下:氢含量的单位为 mL/100 g,测氢原理为 RPT (reduced pressure test),测量范围为 0—2.00 mL/100 g,测量精度为 0.01 mL/100 g.

* 国家自然科学基金资助项目 59671046

收到初稿日期: 1999-07-23, 收到修改稿日期: 1999-10-22

作者简介: 张忠华,男, 1976 年生,硕士生

液态结构实验采用乌克兰金属物理研究所Д. П. А. Ж. М. 型液态金属 X 射线衍射仪, 主要性能指标如下: 角度精度 0.001° , 采样时间精度 0.001 s , 温度精度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, 最高温度可达 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 将样品预处理后放入样品室, 用分子泵将样品室抽真空至 $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$, 而后充入高纯 He(99.99%) 气至 $1.3 \times 10^5\text{ Pa}$; 样品在该气氛下被加热到预定温度后进行 X 射线衍射实验.

2 实验结果

图 1 为实验得出的随温度升高纯铝熔体中氢含量的变化. 图 1 显示, 铝熔体中氢含量和温度并不是单纯的直线关系, 在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生转折, 此后随温度升高氢含量逐渐增加. 而在熔点 ($660\text{ }^\circ\text{C}$) 至 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内氢含量基本保持不变.

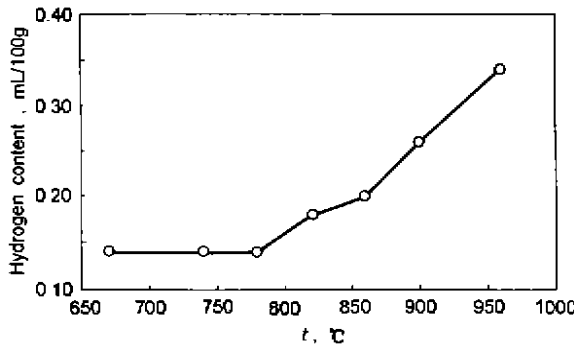


图 1 随温度升高纯铝熔体中氢含量的变化

Fig.1 Variation curve of hydrogen content in pure Al melt with temperature

图 2 为不同温度 Al 的结构因子及与其相对应的双体相关函数曲线. 图 3 为 Al 的平均最近邻原子间距 r_1 随温度的变化趋势. 从图可以看出, 液体 Al 的 r_1 随着温度的升高而减小. 图 4 为 Al 的相关半径 r_c 和配位数 N_c 与温度的关系. 图 3 与图 4 中曲线在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 附近都存在转折.

图 5a 为 $740\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温时间和氢含量的关系. 图中显示, 在保温 80 min 内, 熔体氢含量只在小范围内波动; 保温 80 min 后, 熔体迅速吸氢, 氢含量急剧上升.

把铝熔体加热至一定温度后再随炉降温, 测试不同温度下熔体氢含量的变化 (图 5b). $780\text{ }^\circ\text{C}$ 前熔体中氢含量随温度降低而显著减少, 在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 氢含量基本不变.

表 1 是从不同温度降至同一温度 ($700\text{ }^\circ\text{C}$) 时铝熔体中的氢含量. 由图可见, 从不同温度降至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 氢含量的值是不同的, 但差别不大. 低于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 降温时, 铝熔体吸氢增加; 在高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时这种现象消失, 即从高温降至低温时氢含量也降低.

3 讨论

图 1 显示, 和液态结构的变化相对应, 随温度的升高, 熔体氢含量的变化在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 左右也存在突变, 在曲线上表

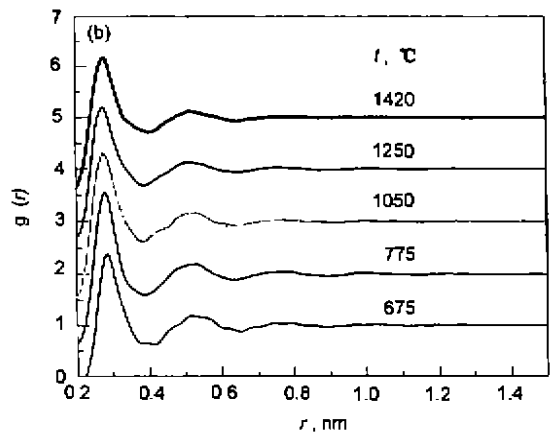
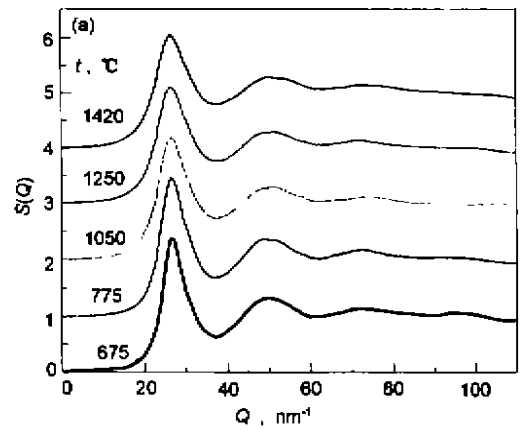


图 2 不同温度下 Al 的结构因子及双体相关函数

Fig.2 Structure factors (a) and pair correlation functions (b) of Al at different temperatures

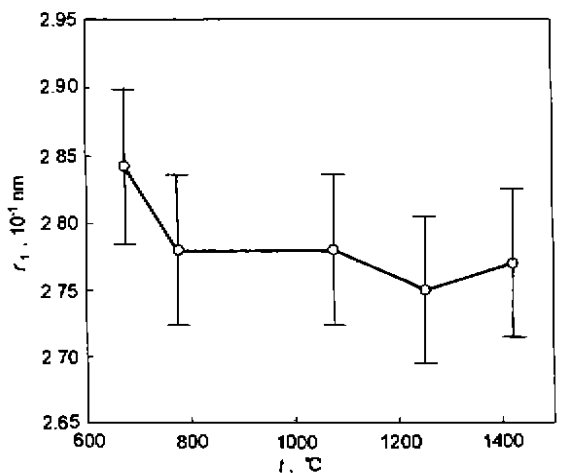


图 3 不同温度下 Al 的双体相关函数第一峰的位置

Fig.3 Position of the first peak of pair correlation functions of Al at different temperatures

现为转折. 文献 [3] 用 X 射线衍射方法研究了温度对液态铝结构的影响, 发现当温度高于铝液熔点约 $130\text{ }^\circ\text{C}$ ($790\text{ }^\circ\text{C}$)

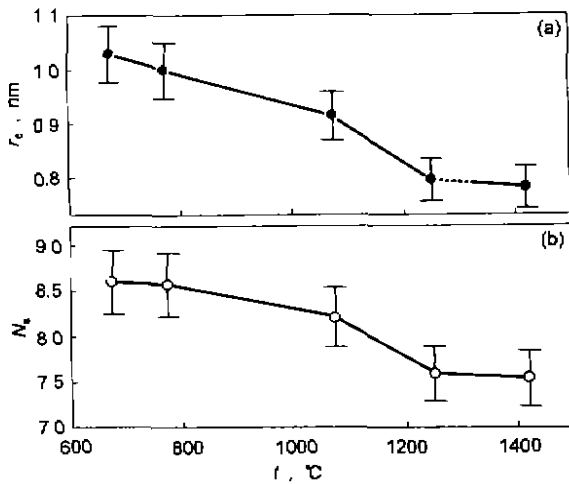


图 4 不同温度下 Al 的相关半径及配位数

Fig.4 Correlation radius (a) and coordination number (b) of Al atom at different temperatures

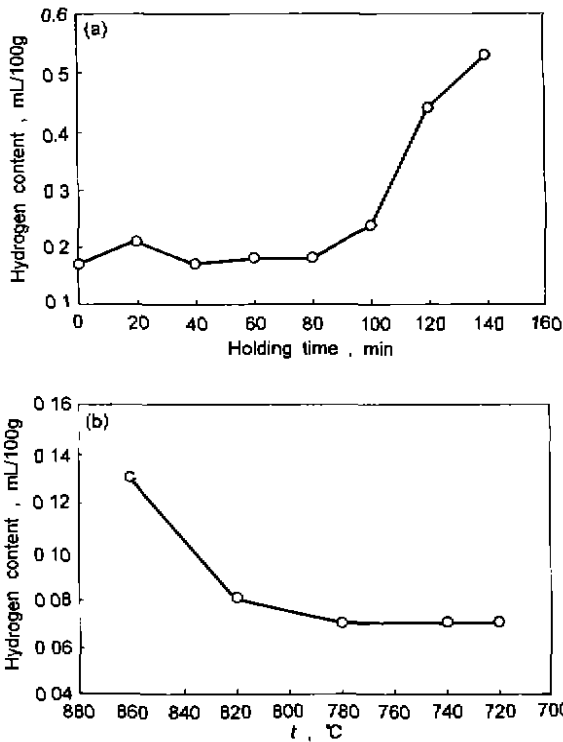


图 5 纯铝熔体氢含量与保温时间及温度的关系

Fig.5 Variation of hydrogen content in pure Al melt with holding time at 740 °C (a) and decreasing temperature (b)

便引起结构因子曲线特征的显著变化。结构参数变化的原因推测是由类面立方结构的近程有序转化为类体心立方的近程有序。而文献 [9, 10] 认为在 300—700 °C 的过热度下, 依然存在着面立方的近程有序。Ronsley^[11] 发现氢在纯铝中的溶解度随温度而变化, 在 800 °C 左右的确存在突变。

表 1 从不同温度降到 700 °C 时铝熔体中的氢含量
Table 1 Hydrogen content in Al melt when temperature is decreased to 700 °C from 750—960 °C

Sample No.	Starting or ending temp., °C	Hydrogen content mL/100 g
1	700	0.06
2-1	750	0.06
2-2	700	0.09
3-1	800	0.07
3-2	700	0.08
4-1	850	0.08
4-2	700	0.07
5-1	900	0.11
5-2	700	0.09
6-1	960	0.25
6-2	700	0.10

图 2 显示, 纯铝的结构因子曲线以及双体相关函数曲线在 780 °C 左右发生变化 (第一峰的高度和第二峰的形状发生变化): 双体相关函数第一峰的位置在 780 °C 附近有一明显转折, 如图 3 所示。而图 4 显示铝熔体的配位数及相关半径也在 780 °C 时有所变化。液体结构随温度的变化出现的突变, 表现在势能与动能的比值存在突变。通过探讨 r_c 的物理意义可以更清楚地了解这一点。由 O-Z (Ornstein-Zernike) 方程可以得到双体相关函数 $g(r)$ 和直接相关函数 $c(r)$ 的关系如下^[12]

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho_0 \int [g(|r-r'|) - 1] c(r') dr' \quad (1)$$

在 r 较大的地方, 由 P-Y (Percus-Yevick) 方程^[12]

$$c(r) = g(r)[1 - \exp(-\beta v(r))] \quad (2)$$

可以得到

$$c(r) \rightarrow -\beta v(r) \quad (3)$$

式中, $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是体系的绝对温度; $3k_B T/2$ 和 $v(r)$ 分别是原子的平均动能和有效双体势。由量子力学的计算^[13] 可知, 温度为 T_m 时, 在势能的第一个极小值处, 势阱的深度和 $k_B T_m$ 几乎是相等的, $-\beta v(r) \rightarrow 1$, 而在此以后, 由于屏蔽效应, 迅速减小。在 r 较大处, $-\beta v(r) \rightarrow 0.02$ 的数量级。考虑到 P-Y 方程的近似公式 (3), 则

$$c(r) \rightarrow 0.02 \quad (4)$$

代入 O-Z 方程式 (1), 在 r_c 时, O-Z 方程的第二项也应该在 0.02 的数量级, 所以存在以下关系

$$g(r_c) - 1 \rightarrow -\beta v(r_c) \rightarrow 0.02 \quad (5)$$

这一关系说明 r_c 的意义是势能 / 动能 ≤ 0.02 的位置。当温度升高时, 势能与动能之比逐渐变小, 势能的长程部分对于结构的影响变小, 结构开始逐渐地调整。当温度达到一定的数值时, 动能将克服长程势垒, 使结构发生突变。

因此, 有理由相信在 780 °C 左右, 铝熔体的确发生了结构变化: 最近邻原子间距变小, 配位数减少, 原子排列的有序度和方式也发生了变化, 自由体积增加。在 780 °C 后继续变化, 且温度越高变化越大。本文作者认为, 铝熔体过热温度导致氢含量变化可能和熔体结构有着内在联系。铝熔体结构在 780 °C 左右开始发生变化, 熔体内部自由体积增加, 溶氢能力增强, 导致熔体吸氢的变化。可以说, 随温度升高铝熔体中氢含量的变化是外在表现, 而铝熔体液态结构的变化则是其内在因素。

4 结论

(1) 熔体中氢含量随温度升高的变化曲线在 780 °C 左右存在转折。在 780 °C 以下, 熔体中氢含量几乎不变; 超过 780 °C 后熔体氢含量逐渐增加。铝熔体降温时和此相反。

(2) 随着温度的变化, Al 的液体结构在 780 °C 存在突变; 随着温度的升高, Al 的 r_c 和 N_s 都呈现减小的趋势。

(3) 过热温度 - 氢含量的变化关系和 Al 的液态结构温度变化特性相一致, 纯铝的液态结构的变化导致了熔体吸氢的变化。

参考文献

- [1] Hilton D A. *Quantitative Measurement of Hydrogen in Molten Aluminum Alloys by a Reduced Pressure Technique*, 36th Annual Meeting of The Investment Casting Institute, 1988: 1
- [2] Kanicki D P, Rasmussen W M. *Mod Cast*, 1990; 80(2): 55
- [3] Кисунько В З, Новохатский И А, Погрепов А И. Литейное производство, 1986; 11: 10
(Kisunko B S, Novohatskii E A, Pogreprov A E. *Cast Product*, 1986; 11: 10)
- [4] Кисунько В З, Новохатский И А, Погрепов А И, Ладьянов В И, Бычков Ю Б. *Металлы*, 1980; 1: 125
(Kisunko B S, Novohatskii E A, Pogreprov A E, Lagianov B E, Beichkov U B. *Metals*, 1980; 1: 125)
- [5] Xu S S. *Advancement of X-ray Diffractometry*. Beijing: Science Press, 1986: 101
(许顺生. X 射线衍射学进展. 北京: 科学出版社, 1986: 101)
- [6] Bernal J D. *Nature*, 1960; 188: 68
- [7] Bernal J D, Mason A J. *Nature*, 1960; 188: 910
- [8] Bernal J D. *Proc R Soc London*, 1964; 280A: 299
- [9] Ruppertsberg H, Seeman H J. *Z Naturforsch*, 1965; 20a: 104
- [10] Fessler R R, Kaplow R, Averbach B L. *Phys Rev*, 1966; 50: 34
- [11] Ronsley C E, Talbot D E J. *Z Metallkd*, 1955; 46: 329
- [12] Young W Y. *Rep Prog Phys*, 1992; 55: 1769
- [13] Bellisset-Funel M C, Chieux P, Levesque D, Weis J J. *Phys Rev*, 1989; 139A: 6310