

Al-Cu 共晶合金熔体中稀土 Ce 与氢的相互作用*

李卫红 边秀房 李海勇 段佑峰

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 研究了不同稀土 Ce 含量对共晶成分 Al-33.2Cu(质量分数, %) 熔体氢含量的影响. 结果表明: 在相同的保温时间和保温温度条件下, 稀土的加入增加了合金熔体的氢含量. 750 ℃, 保温 20 min, 加入 0.6 的 Ce, Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量由 0.06 mL/100 g 增至 0.16 mL/100 g. 研究了不同 Ce 含量 Al-Cu 共晶合金熔体氢含量随温度变化的规律. 实验温度分别为 720 ℃, 750 ℃, 800 ℃ 和 850 ℃, 含 0.6Ce 的 Al-Cu 共晶合金熔体氢含量的值分别为 0.14, 0.16, 0.23 和 0.29 mL/100 g.

关键词 Al-Cu 共晶合金熔体, 稀土 Ce, 氢含量

中图分类号 TG146.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0825-04

INTERACTION BETWEEN RARE EARTH Ce AND HYDROGEN IN Al-Cu EUTECTIC ALLOY MELT

LI Weihong, BIAN Xiufang, LI Haiyong, DUAN Youfeng

College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: BIAN Xiufang, professor, Tel: (0531)2955081-2319, Fax: (0531)2951064,

E-mail: xfbian@sdu.edu.cn

Manuscript received 2000-06-02, in revised form 2001-04-13

ABSTRACT The effect of Ce addition on the hydrogen content in Al-33.2Cu(mass fraction, %) melt has been measured. The results show that hydrogen content in melt increases with the addition of rare earth Ce under the same heating temperature and the same holding time. The hydrogen content in Al-Cu eutectic alloy melt with 0.6Ce increases from 0.06 mL/100 g to 0.16 mL/100 g at 750 ℃ and holding 20 min. The variation of hydrogen content in the melt with different contents of Ce with temperature has also been measured. The hydrogen contents in Al-Cu eutectic melt with 0.6Ce are 0.14 mL/100 g, 0.16 mL/100 g, 0.23 mL/100 g and 0.29 mL/100 g at the temperatures of 720 ℃, 750 ℃, 800 ℃ and 850 ℃, respectively.

KEY WORDS Al-Cu eutectic alloy melt, rare earth Ce, hydrogen content

气孔是铸件中最常见的一种缺陷, 它不但减少铸件的有效工作断面, 还产生应力集中, 成为零件断裂的裂纹源, 显著降低铸件的强度和塑性. 尤其是形状不规则的气孔, 不仅增加缺口敏感使金属的强度下降, 而且还降低铸件的疲劳强度. 弥散性气孔使铸件组织疏松, 降低铸件的气密性. 在炉气的所有成分中, 溶入 Al 液中的绝大部分是氢. 分析 Al 合金中气体成分, 氢占 85% 以上, 因而 Al 合金的“含气量”, 可以近似视为“含氢量”. 各元素对氢溶解

度的影响已有大量研究. 这些元素包括 Cu, Si, Zn, Fe, Mg, Li, Ti^[1-7]. 稀土元素是 Al 合金中的重要添加元素. 至今为止, 没有发现稀土对 Al-Cu 共晶合金熔体氢含量影响的研究. 本实验研究了稀土 Ce 对 Al-Cu 共晶合金熔体氢含量的影响及其影响机制, 从而为除氢净化作用机理研究提供可信的依据.

1 实验方法

实验所用原料为高纯 Al、高纯 Cu 和高纯稀土 Ce. 中频感应炉熔炼 Al-33.2Cu(质量分数, %, 下同) 共晶合金, 用钢型浇注成锭; 在内坩埚式电阻炉熔化合金锭. 纯 Ce 用 Al 箔包好压入熔体. 到达给定温度后保温 20 min, 在恒温环境下取样测试熔体中的氢含量.

实验所用控温设备为 DRZ-6 型热电偶, 采用石墨粘土坩埚. 测氢设备为英国 Severn Science 公司生产的

* 国家自然科学基金 50071028 和山东省自然科学基金 L2000F01 资助项目

收到初稿日期: 2000-06-02, 收到修改稿日期: 2001-04-13

作者简介: 李卫红, 女, 1974 年生, 硕士生

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。

2 实验结果与分析

图 1 为 Al-Cu 共晶合金以及分别加入 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 和 0.6Ce 的 Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量随着温度的变化曲线。在不同温度下, Ce 的加入增加了 Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量。图 2 表示在不同温度下 Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量随 Ce 含量变化的情况。从图 2 可以看出, 稀土 Ce 的加入, 明显增加了合金熔体的 H 含量。

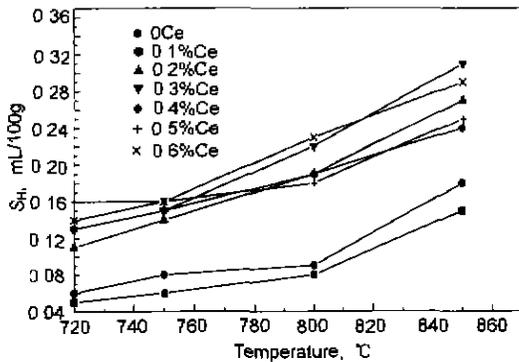


图 1 不同 Ce 含量 Al-Cu 共晶合金熔体中氢含量随温度的变化

Fig.1 Variation of hydrogen content in Al-33.2Cu alloy melt containing different Ce contents with temperature

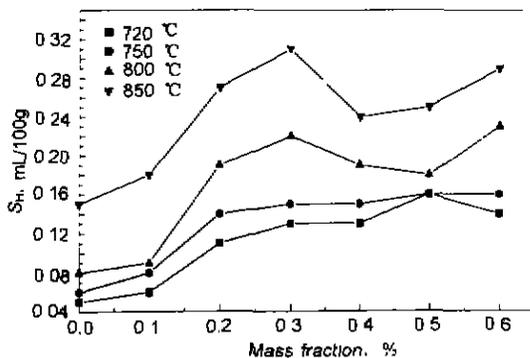


图 2 不同含 Ce 量 Al-Cu 共晶合金熔体氢含量的变化

Fig.2 Variations of hydrogen content in Al-33.2Cu alloy melt with Ce content at different temperatures

从测氢试样断面宏观照片(见图 3)可以看出, 加了 Ce 的试样留下大而集中的孔洞, 而不加 Ce 的试样则留下小而分散的孔洞。这说明 Ce 的加入, 增加了合金液中的氢含量。

从图 4 可以看出, 在相同的保温时间下, 加 Ce 的 Al-Cu 共晶合金熔体测得的氢含量比不加 Ce 的 Al-Cu

共晶合金熔体测得的氢含量高, 说明 Ce 的加入, 增加了合金熔体的氢含量。

从图 5 可以看出, 不加 Ce 的共晶合金晶粒比较粗大, 加入 Ce 后, 晶粒变细。

对 Al-Cu 共晶合金及含 0.6Ce 的 Al-Cu 共晶合金气孔度的分析, 可以看出明显区别(图 6), 即加 Ce 的 Al-Cu 共晶合金的气孔度要大于不加 Ce 的 Al-Cu 共晶合金的气孔度, 说明 Ce 的加入增加了 Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量。



图 3 测氢试样断面宏观照片

Fig.3 Macrographs of section of hydrogen-measured specimens (left: Al-33.2Cu; right: Al-33.2Cu-0.6Ce)

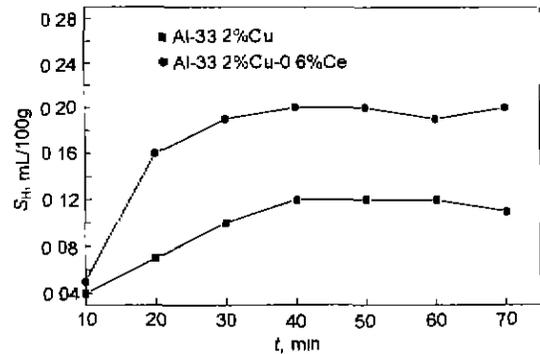
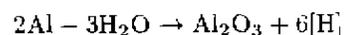


图 4 在 750 °C 保温时合金氢含量随保温时间的变化

Fig.4 Variations of hydrogen content in Al-Cu and Al-Cu-Ce alloy melts with holding time at 750 °C

由图 1, 2 可以看出, 在实验温度范围内, 随着温度的升高, 各种熔体的氢含量随温度的升高而增加。这是因为 Al 液中氢的来源主要是 Al 与空气中的水蒸气反应后产生的氢部分地进入 Al 熔体中。在 661—850 °C 的温度范围内, 发生了如下反应:



$$\Delta G^\circ = -67624 - 19.39T$$

同时氢溶于 Al、Cu 的过程是吸热过程 (焓变化 ΔH 为正), 氢的饱和溶解度随温度的升高而增大^[8], 故随着温度的升高, 熔体的氢含量也会增加。

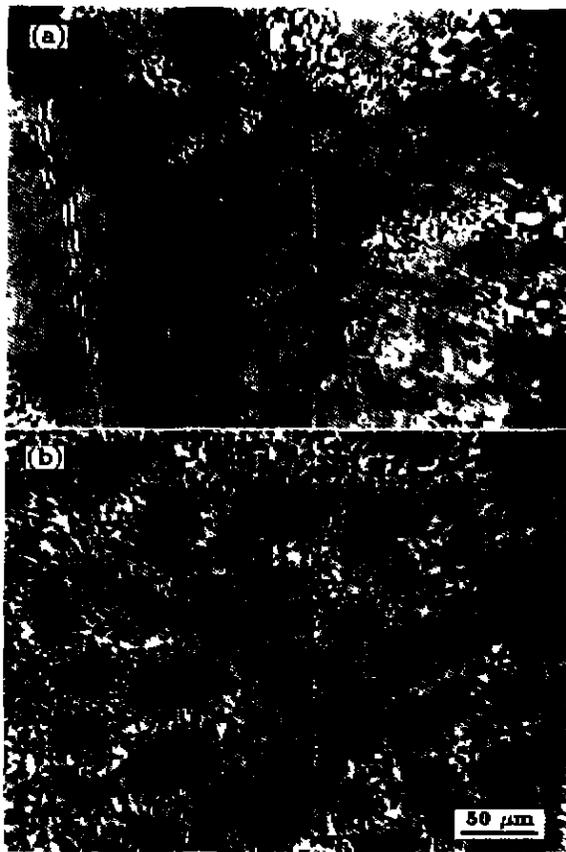


图 5 Al-Cu 共晶合金的金相组织

Fig.5 Microstructures of Al-Cu eutectic alloy melt without Ce (a) and with Ce (b)

从图 5 可以看出, Al-Cu 共晶合金熔体的晶粒比较粗大 ($150 \mu\text{m}$), 加入稀土后, 晶粒变小 ($50 \mu\text{m}$), 说明 Ce 元素对 Al-Cu 共晶合金熔体有变质作用。夹杂物是针孔形成的核心, 其含量的多寡对铸件的针孔度有重要影响, 因为这直接影响针孔析出及针孔的数量; 此外, 变质处理后, 铸件的针孔也会增多, 其原因有二: (1) 变质剂在 Al 液中是夹杂物, 并可做为针孔形成的核心^[9]; (2) 变质处理后, 氢浓度增加^[10], 再者, 稀土 Ce 金属对氢的吸收能力很大^[11], 并与氢结合, 形成化合物^[8], Ce 的加入, 消耗了 Al 液中的氢, 还没有形成致密氧化膜之前, 大大促进了氢在 Al 液中的含量, 使 Ce 与氢发生反应, 形成稳定化合物。由于本实验所用的测氢仪是利用真空抽气法测定 Al 液中的氢含量, 抽真空时, Ce 与氢反应的动态平衡或在未达到动态平衡之前, 促使动态平衡向有利于产生氢的方向进行, 从而稀土的加入, 使测得的氢含量值会有所增加。

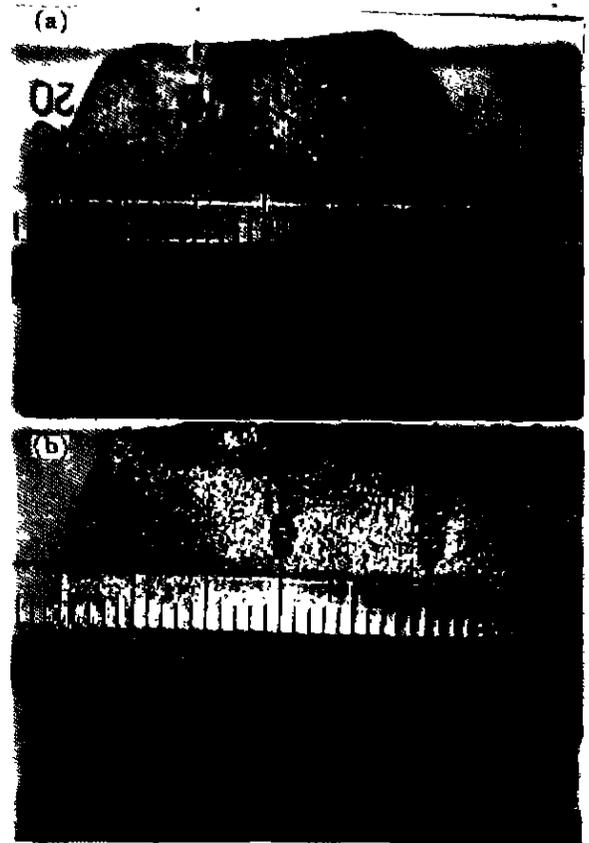


图 6 气孔度的比较

Fig.6 Comparison of porosity of Al-Cu eutectic alloy melt without Ce (a) and with Ce (b)

从图 4 可以看出, 保温时间超过 40 min 后, 氢在 Al 液中的含量不再有明显变化, 可以这样认为: Al 液的净化过程是去氢与吸氢的动态平衡, 当保温时间少于 40 min 时, Al 液处在吸氢状态, 使 Al 液中游离态氢含量增加, 当保温时间超过 40 min 后, Al 液中游离态氢与 Ce 发生反应生成稳定化合物且达到动态平衡, 从而减小了液态中游离氢。

3 结论

- (1) 在保温 20 min 的条件下, Ce 的加入增加了 Al-Cu 共晶合金熔体的氢含量;
- (2) Al-Cu 共晶合金熔体中的氢含量随温度的升高而增加;
- (3) 保温时间超过 40 min 后, Al-Cu 共晶合金熔体 (包括加稀土元素的) 的氢含量不再有明显变化。

参考文献

- [1] Opie W R, Grant N J. *Trans AIME*, 1955, 188, 1237
- [2] Ransley C E, Talbot D E J, *Z Metallkd*, 1995; 46: 378
- [3] Stephenson D. *Ph. D Thesis*, Brunel University, Middlesex, England, 1978

- [4] Anyalebechi P N, Talbot D E J, Granger D A. *Metal Trans B*, 1988; 19: 227
- [5] Grigoreva A A, Danilkin V A. *Tsvetn Met*, 1984; (1): 90
- [6] Sargent M. *Ph. D. Thesis*. Brunel University, Middlesex, England, 1989
- [7] Vaschenko K I, Chernega D F, Ivanchuk D F, Vyalik O M, Remizov G A. *Izv. Vyssh Uchebn Zaved Tsvetn Metall*, 1975; (2): 48
- [8] Zhang C F, Gong J S, Huang X R, Wang K G. *Refining and Modification of Liquid Metal*. Shanghai: Shanghai Science Technology Press, 1989: 45
- (张承甫, 龚建森, 黄杏蓉, 王凯歌. 上海: 液态金属的净化与变质. 上海科学技术出版社, 1989: 45)
- [9] Samuel A M, Samuel F H. *J Mater Sci*, 1992; 27: 6533
- [10] Xiong Y C, Huang Z G, Wang W Q. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 1995. (4): 12
- (熊艳尔, 黄志光, 王文清. 特种铸造及有色合金 1995; (4): 12)
- [11] Xu G X, Yuan C Y. *Solvent Extraction of Rare Earth*. Beijing: Science Press, 1987: 12
- (徐光孝, 袁承业. 稀土的溶剂萃取. 北京: 科学出版社, 1987: 12)