

惰性气体熔融-红外吸收/热导法测定 AlSi10Mg 中氧氮含量

赵政鑫¹, 王 珏¹, 严鹏飞¹, 宋体杰¹, 董一峰¹, 杨 峥²

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁沈阳 110850; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: AlSi10Mg中氧氮元素的含量对材料的组织和性能具有显著影响, 需对其进行准确测定。借助氧氮分析仪, 采用惰性气体熔融-红外吸收/热导法建立了测定AlSi10Mg中氧氮元素含量的分析方法, 对影响测定的各项参数(如助熔剂、分析功率、样品重量等)做了条件试验并予以优化。试验结果表明, 本方法稳定性好, 准确度高, 可满足AlSi10Mg中氧氮元素的定量测试需求。

关键词: 氧氮分析仪; 铝合金; 氮; 氧

选区激光熔化(SLM)技术, 是目前应用最广泛的金属3D打印技术, 具有尺寸精度高、表面质量好、成形件性能优异等特点, 近年来被广泛研究^[1-2]。在铝合金激光增材制造方面, AlSi10Mg合金的研究相对广泛。

铝合金粉末的制备一般应用快速凝固技术: 气体雾化利用特殊喷嘴产生高速高频脉冲气流冲击金属液流, 使其破碎成液滴, 再经过强制气体对流使金属液滴迅速凝固成细小金属粉末。由于该方法制备金属粉末时冷却速度较高, 可达104~107 K/s^[3], 所制备的粉末尺寸细小均匀、形状规则、细粉收得率高。为严格控制粉末冶金或增材制造用高品质铝合金粉末的氧化程度, 通常采用惰性气体作为雾化介质来实现铝合金粉末的制备, 使得铝合金粉末表面氧化膜的厚度大约为2~5 nm^[4-5], 同时粉末总氧含量大多控制在 600×10^{-6} 以下, 以满足粉末冶金或增材制造的需要。研究发现, 铸造态AlSi10Mg合金的密度为2.68 g/cm³, 且氧含量对沉积态AlSi10Mg铝合金的孔隙率影响很大, 氧含量控制在 1000×10^{-6} 以下时, 可以保证孔隙率在0.5%以下, 随着孔隙率的增加, 力学性能变差^[6-8]。同时粉末氧含量的高低(或氧化膜的厚度)对后续粉末冶金致密化过程或增材制造成形过程及其组织性能会产生显著影响^[9-13]。另外, 铝合金中的氮化相能阻止高温扩散, 从而大大提高合金的耐热性。氮可以提高铝合金的弹性模量^[14-15], 在铝合金中引入氮可以改变组织并提高性能。

关于黑色金属的氧氮分析研究较多^[16], 但是, 铝合金中氧氮含量的测定一直是一项难度较大的工作, R Inoue、T Yoshioka在20世纪初期进行了相关研究^[17-19], 对于铝合金中的氧含量的测量具有一定的指导意义, 对于氮含量的测量, 相关文献报道较少。查阅国内外相关文献发现, 尚无关于AlSi10Mg中氧元素含量分析研究报导。本文使用氧氮分析仪, 选择适当的测定条件如助熔剂、分析功率、样品重量等, 建立了测定AlSi10Mg中氧、氮含量的分析方法, 取得了满意的测试结果。

1 试验分析

1.1 仪器和试剂

采用美国LECO公司的ON836型氧氮分析仪, 分析范围: 氧 0.05×10^{-6} ~5%, 氮 0.05×10^{-6} ~3%。助熔剂: 高纯免洗镍囊--LECO 502-822, 锡囊--LECO 502-059, 质

作者简介:

赵政鑫(1984-), 男, 学士, 主要研究方向为航空材料化学成分分析。E-mail: 1005885394@qq.com

中图分类号: TG115.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)11-1432-05

收稿日期:

2023-04-07 收到初稿,
2023-09-10 收到修订稿。

量约0.3 g。坩埚：高纯石墨坩埚。标准物质：钢标样（502-704 O: 0.0430% ± 0.0006% N: 0.0003% ± 0.0001%），钢标样（502-868 O: 0.0090% ± 0.0005% N: 0.0072% ± 0.0002%），钢标样（502-874 O: 0.0366% ± 0.0006% N: 0.0023% ± 0.0002%），钢标样（502-873 O: 0.0035% ± 0.0006% N: 0.0046% ± 0.0004%），氮气（纯度不小于99.999%）。

1.2 试验方法

按仪器的操作流程，开机、预热，使仪器达到稳定状态。选择脱气功率为5 500 W，分析功率为4 500 W。使用与样品中氧氮含量相近的钢标样502-704校正仪器，分别建立氧氮分析曲线，然后进行试样分析。测量氧时，使用锡囊包裹样品，样品重量为0.02~0.10 g；测量氮时，使用镍囊包裹样品，样品重量为0.05~0.20 g，测定后仪器自动给出分析结果。

2 结果和讨论

2.1 助熔剂的选择

AlSi10Mg粉体粒径在15~50 μm，比表面积高，容易与空气中的氧发生反应，生成Al₂O₃，其熔点为2 054 ℃，因此通常需要加入适当的助熔剂与待测样品形成低熔点合金；而且镁的活性较强，对氧、氮有一定的束缚能力，因此也需要助熔剂降低其活性，以提高AlSi10Mg中氧、氮的提取能力。因此需要对不同助熔剂进行条件试验，选择最佳助熔剂，使AlSi10Mg中氧、氮的能够稳定释放且释放完全。

考察添加镍囊、锡囊、镍囊+锡囊3种不同助熔剂的影响，试验结果见表1（n=8）、表2（n=8）。对于氧含量的测定，三种助熔剂的空白值均比较低且

表1 助熔剂对氧测定结果的影响

Table 1 Effect of flux type on oxygen test results

助熔剂	平均值/%		相对标准偏差 RSD/%
	空白	样品	样品
锡囊	0.000 04	0.037	5.16
镍囊	0.000 03	0.017	8.97
锡囊+镍囊	0.000 04	0.032	26.3

表2 助熔剂对氮测定结果的影响

Table 2 Effect of flux type on nitrogen test results

助熔剂	平均值/%		相对标准偏差 RSD/%
	空白	样品	样品
锡囊	0.000 08	0.000 3	75.38
镍囊	0.000 01	0.000 5	7.25
锡囊+镍囊	0.000 04	氮无强度	/

稳定，分析峰形平滑、无拖尾现象。其中以锡囊为助熔剂，分析样品时氧释放强度高，测量精密度最好；以镍囊为助熔剂，分析样品氧的释放强度较低，测量精密度较差，结果偏低；采用锡囊+镍囊混合为助熔剂，分析样品时氧的测量精密度最差，十分不稳定且分析峰形异常现象较多。对于氮含量的测定，以锡囊和镍囊作为助熔剂，氮的空白值都比较低，测试结果发现，以镍囊为助熔剂，试样熔融状态较好，无结渣现象，氮的释放强度高，精密度好；以锡囊作为助熔剂，氮的释放强度低，氮峰不明显，主要由于锡在熔融状态下，对氮的吸收能力较强，所以氮无法释放完全。采用锡囊+镍囊混合为助熔剂，空白值不稳定，试验过程不稳定，精密度较差。因此，AlSi10Mg中氧含量的测定选用锡囊作为助熔剂，氮含量的测定选用镍囊作为助熔剂。

2.2 称样量对 AlSi10Mg 中氧、氮含量的影响

称样量对样品熔融和氧、氮的释放程度有显著影响，选用锡囊作为助熔剂，考察称样量对氧的测定结果的影响，试验结果见表3（n=8），试验结果表明：称样量0.02~0.10 g时，释放的总氧含量比较稳定且释放强度随着试样质量的提高而增强，且趋于稳定。试验结果相对标准偏差（RSD）在3%~5%之间，样品熔融效果较好，当称样量大于0.10 g时，熔融效果变差，测定值偏低。

表3 称样量对氧测定结果的影响

Table 3 Effect of sample quality on oxygen test results

试样质量/g	平均值/%	相对标准偏差RSD/%
0.02~0.05	0.036	5.47
0.05~0.10	0.035	4.07
0.10~0.20	0.031	3.32
0.20~0.50	0.027	8.52

选用镍囊作为助熔剂，考察称样量对氮的测定结果的影响，测定结果见表4（n=8）。试验结果表明：称样量0.02~0.05 g时，测定结果的RSD较高；称样量0.05~0.20 g时，测量数据稳定，且RSD较低，熔融效果

表4 称样量对氮测定结果的影响

Table 4 Effect of sample quality on nitrogen test results

试样质量/g	平均值/%	相对标准偏差RSD/%
0.02~0.05	0.000 7	26.97
0.05~0.10	0.000 5	13.31
0.10~0.20	0.000 4	6.38
0.20~0.50	0.000 4	7.81

较好；称样量大于0.20 g时熔融效果变差，挥发物较多。

因此，AlSi10Mg中氧含量测定的称样量选择0.02~0.10 g，氮含量测定的称样量选择0.05~0.20 g。

2.3 分析功率对 AlSi10Mg 中氧、氮含量的影响

加热温度是AlSi10Mg中氧、氮释放的主要条件，铝的熔点在660 ℃，而Al₂O₃其熔点为2 054 ℃，AlSi10Mg中同时含有其它合金元素，若加热温度过低，则试样熔化不好，氧、氮释放不完全，加热温度过高，挥发物越多，容易堵塞气路，因此需要进行加热温度试验，温度可通过控制加热功率或电流实现。

固定脱气功率为5 500 W，考察分析功率对AlSi10Mg中氧、氮含量测定的影响，试验结果见图1、图2。由图1、图2可知，随着分析功率的逐步升高，氧、氮测定结果逐渐变大；当分析功率达到4 000 W时，氧、氮测定结果趋于稳定，表明氧、氮得到完全释放；测量结果的精密度随着分析功率的增加逐步下降，在分析功率为4 500 W时，精密度最好。过高的功率将更易导致迸溅现象发生，试验数据的精密度变差，同时也会对仪器的寿命产生一定的影响。综合以上分析，选择分析功率为4 500 W。

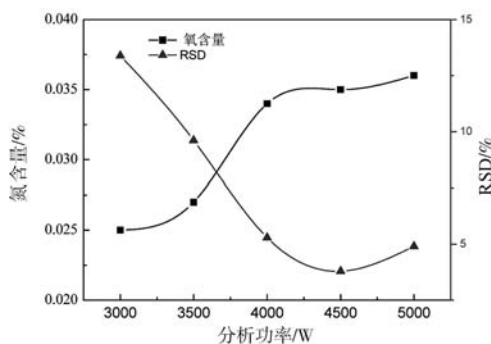


图1 氧测定值与分析功率的关系

Fig. 1 Relationship between oxygen determination results and analytical power

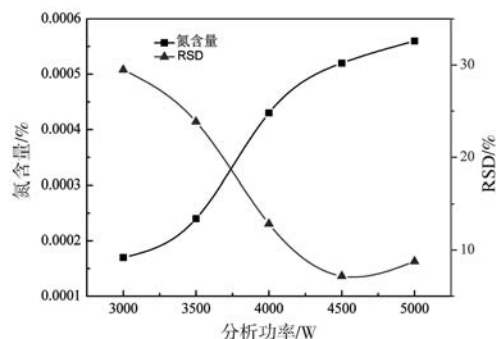


图2 氮测定值与分析功率的关系

Fig. 2 Relationship between nitrogen determination results and analytical power

2.4 校准样品选择

在钛合金以及钢等材料的气体分析相关标准中明确了标准物质的选择原则为基体尽可能相同，含量应高于或接近于待测样品含量。由于目前没有铝合金中氧、氮标准样品，本着标准物质和测试样品材质不同时，也应寻求成分含量相近的标准物质，选用钢中氧、氮标样品（502-704 O: 0.043 0% ± 0.000 6%，N: 0.000 3% ± 0.000 1%）进行仪器校准。

2.5 分析方法检出限试验

连续对空白进行10次的测量，根据下列公式计算出方法的检出限为：氧，0.000 56%；氮，0.000 03%。可以满足AlSi10Mg中氧、氮含量测定要求。

$$X_L = X_b + K S_b \quad (1)$$

式中： X_L 为方法检出限； X_b 为空白值； S_b 为标准偏差； $K=3$ 。

为了满足低量和微量分析的要求，必须采取相应措施降低和稳定空白，可以通过：确保载气的纯度和净化效果；在恒定条件下对选择的定型石墨坩埚进行预处理；助熔剂的选择和预处理等措施来实现。在特殊条件下，当分析微含量气体时，可应用打底坩埚的办法，即将坩埚加浴料在分析条件下，以测定条件加热排气，再将试样加入，以此来保证空白值稳定。

2.6 测量的准确度和精密度

2.6.1 精密度试验

按上述分析条件使用标准物质进行仪器校准，校准仪器后，对AlSi10Mg中氧、氮含量进行测量。测量结果见表5（ $n=8$ ）和表6（ $n=8$ ）。

表5 AlSi10Mg中氧含量的精密度试验结果

Table 5 Precision test results of oxygen content in AlSi10Mg

样品	氧含量/%	平均值/%	RSD/%
AlSi10Mg	0.036、0.035、0.036、0.034	0.036	2.90
	0.035、0.036、0.037、0.037		

表6 AlSi10Mg中氮含量的精密度试验结果

Table 6 Precision test results of nitrogen content in AlSi10Mg

样品	氧含量/%	平均值/%	RSD/%
AlSi10Mg	0.000 5、0.000 4、0.000 5、0.000 5	0.000 5	11.19
	0.000 4、0.000 4、0.000 5、0.000 5		

2.6.2 长期稳定性试验

每隔40 min对AlSi10Mg中氧、氮进行测量，共20次，结果见表7（ $n=20$ ）。结果表明，数据结果稳定，

表7 AlSi10Mg中氧、氮的长期稳定性测量结果
Table 7 Long-term stability of oxygen and nitrogen in AlSi10Mg

样品	氧平均值/%	RSD/%	氮平均值/%	RSD/%
AlSi10Mg	0.036	2.91	0.000 4	11.47

波动较小, 精密度良好, 测量方法有较好的长期稳定性。

2.6.3 加标回收试验

加标回收试验是考察试验方法准确度的一种常用方法。样品加标回收率即向一定浓度的本底样品中加入一定的标准样品, 比较测定值与理论值的差距。计

算公式如下:

$$\text{加标回收率} = (\text{加标试样测定值} - \text{本底试样测定值}) / \text{加标量} \times 100\% \quad (2)$$

为了考察分析方法的准确性, 按确定的条件对氧、氮进行加标回收试验: 分别称取6份不同质量的AlSi10Mg, 每份约0.02~0.10 g, 其中氧的加标回收3份, 氮的加标回收3份。称取不同质量的标准样品502-868、502-874、502-873与试样混合, 结果见表8-9。结果表明, 氧的加标回收率在92.86%~106.52%, 氮的加标回收率在102.47%~106.23%, 加标回收率符合测试要求, 此测试方法可以准确测量AlSi10Mg中氧、氮含量。

表8 AlSi10Mg中氧的加标回收试验结果
Table 8 Test results of recovery of oxygen content in AlSi10Mg

称样量/g	本底量/mg	标样名称	标样质量/g	加标量/mg	测量结果/mg	回收率/%
0.046 6	0.015 9	502-868	0.102 2	0.009 2	0.025 7	106.52
0.055 3	0.018 6	502-874	0.084 7	0.031	0.047 9	94.52
0.042 7	0.013 9	502-873	0.121 1	0.004 2	0.017 8	92.86

表9 AlSi10Mg中氮的加标回收试验结果
Table 9 Test results of recovery of nitrogen content in AlSi10Mg

称样量/g	本底量/mg	标样名称	标样质量/g	加标量/mg	测得结果/mg	回收率/%
0.054 2	0.000 271	502-868	0.066 8	0.004 81	0.005 2	102.47
0.063 3	0.000 38	502-874	0.072 3	0.001 663	0.002 1	103.43
0.056 5	0.000 283	502-873	0.059 7	0.002 746	0.003 2	106.23

3 结论

(1) 确定了测定AlSi10Mg中氧、氮分析所用助熔剂, 测定氧时选用锡囊, 测定氮时选用镍囊。

(2) 确定了AlSi10Mg中氧、氮测量所需的最佳试样质量, 测定氧的称样量0.02~0.10 g, 测定氮的称样量0.05~0.20 g。

(3) 确定了脱气功率为5 500 W, 分析功率为

4 500 W, 此时氧、氮能够释放完全, 试验数据精密度较好。

(4) 采用钢标准物质对仪器进行校准, 通过精密度和加入回收试验, 氧的加标回收率在92.86%~106.52%之间, 氮的加标回收率在102.47%~106.23%之间, 测试结果表明该方法稳定可靠, 准确度高。

参考文献:

- [1] 刘志权, 尹家新, 徐志锋, 等. ZL114A铝合金激光选区熔化成形工艺[J]. 铸造, 2018, 67(11): 961-967.
- [2] 陶攀, 李怀学, 许庆彦, 等. 激光选区熔化工艺过程数值模拟的国内外研究现状[J]. 铸造, 2017, 66(7): 695-701.
- [3] 周彼德, 谢壮德, 沈军. 超音速气体雾化高硅铝合金粉末冷却速度计算[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(2): 190-192.
- [4] 沈军, 孙剑飞, 谢壮德, 等. 超音气体雾化Al-Si合金粉末表面氧化和吸附特性[J]. 材料工程, 2002(6): 43-45.
- [5] 戴圣龙, 于桂复, 颜鸣皋. 快速凝固铝合金粉末表面氧化的研究[J]. 航空学报, 1993, 14(7): A367-A373.
- [6] 巩维艳, 沙治波, 王震, 等. 激光选区熔化成形AlSi10Mg铝合金粉末特性研究[J]. 新技术新工艺, 2018(12): 14-16.
- [7] 李俐群, 王宪, 曲劭宇, 等. 激光熔化沉积AlSi10Mg及气孔对力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(3): 109-114.

- [8] PFAFF A, M JÄCKLEIN, HOSCHKE K, et al. Designed materials by additive manufacturing—impact of exposure strategies and parameters on material characteristics of AlSi10Mg processed by laser beam melting [J]. *Metals*, 2018, 8 (7): DOI 10.3390
- [9] RUFINO B, BOULC'H F, COULET M V, et al. Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder [J]. *Acta Materials*, 2007, 55: 2815–2827.
- [10] PETER K, MARTIN B, EMILIA I, et al. The oxidation behavior of gas-atomized Al and Al alloy powder green compacts during heating before hot extrusion and the suggested heating process [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214: 1165–1172.
- [11] LEI Gao, WEI Zeng, YUE Huangxie, et al. Effect of powder oxidation on interparticle boundaries and mechanical properties of bulk Al prepared by spark plasma sintering of Al powder [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2019, 742: 305–308.
- [12] 王建军, 宋武林, 郭连贵, 等. 表面钝化纳米铝粉的制备及氧化机理分析 [J]. *表面技术*, 2008, 37 (2): 42–44.
- [13] 卢红霞, 侯铁翠, 曾昭桓, 等. 纳米铝粉及微米铝粉的氧化特性研究 [J]. *轻合金加工技术*, 2007, 35 (10): 41–43.
- [14] 川胜一郎, 顾景诚. 含氮的高强度高硬度铝合金 [J]. *轻合金加工技术*, 1985 (6): 29–32.
- [15] Л.И. Д Ъ Я Ч Е К О, 初春溪. 氮对铝合金性能的影响 [J]. *轻合金加工技术*, 1982 (Z4): 32–33.
- [16] 靳存文, 邢贝贝, 徐清军, 等. 铸铁中气体元素氧、氮、氢的再认识 [J]. *铸造*, 2021, 70 (12): 1412–1416.
- [17] INOUE R, SUITO H. Determination of oxygen in iron-aluminum alloy by inert gas fusion-infrared absorptiometry [J]. *Materials Transactions Jim*, 1991, 32 (12): 1164–1169.
- [18] INOUE R, SUITO H. Determination of oxygen in aluminum alloys by inert gas fusion-infrared absorptiometry [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1991, 55 (9): 975–980.
- [19] YOSHIOKA T, YAMAGUCHI H, OKOCHI H. Determination of oxygen in powder of aluminum and aluminum alloys by the inert gas fusion method using impulse heating technique [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1985, 49 (8): 650–655.

Determination of Oxygen and Nitrogen in AlSi10Mg by Inert Gas Fusion-Infrared Absorption and Thermal Conductivity Method

ZHAO Zheng-xin¹, WANG Jue¹, YAN Peng-fei¹, SONG Ti-jie¹, DONG Yi-feng¹, YANG Zheng²
(1. Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850, Liaoning, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The content of oxygen and nitrogen in AlSi10Mg alloy had great influence on the structure and properties of the material. A new method for determination of oxygen and nitrogen content in AlSi10Mg was developed by inert gas fusion-infrared absorption and thermal conductivity method using oxygen and nitrogen analyzer. Various parameters affecting the determination (such as flux, analytical power, sample weight, etc.) were tested and optimized. It showed that the test result had good stability and high accuracy. The method could meet the quantitative testing requirement of oxygen and nitrogen in AlSi10Mg.

Key words:

oxygen nitrogen analyzer; aluminum alloy; nitrogen; oxygen