

基于同炉合金双试样密度差方法的 铝合金熔体含氢量测定研究

张元见, 李大勇

(哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 介绍一种炉前利用同炉熔体同步制备含气(孔)及无气(孔)试样, 通过测定其密度检测铝合金熔体含氢量的基本原理和实现方法。含气(孔)和无气(孔)试样分别在减压和常压环境下完成凝固, 通过控制环境压力、温度及保压时间获得所需试样; 试样密度利用高精度称重系统分别测定其空中和水中质量; 最后利用所得含气(孔)及无气(孔)试样密度算得被测熔体含氢量。

关键词: 铝合金熔体; 含氢量; 双试样; 密度差

铝合金因密度低、比强度高、导电性能及耐腐蚀性优异等优点, 在车辆、船舶、航空航天等领域有着广泛应用^[1-4]。铝合金凝固时, 熔体中氢溶解度随温度降低而大幅度下降, 部分氢气因来不及析出而留在铸件中造成气孔、缩松等缺陷, 使铸件的强度降低、导电性能变差, 影响铝合金的综合性能^[5]。工业生产中一般要求铝熔体含气量不高于0.2 mL/100 g, 航空航天等领域则要求控制在0.1 mL/100 g以下。如何快速检测铝合金熔体含氢量并采取有效措施除氢一直是铸造工作者关注的热点问题^[6]。

铝合金熔体含气量检测方法采样方式分取样分析法和原位分析法两大类。第一气泡法、减压凝固法等一般采用取样分析方式、抽真空法、浓差电池法等多采用原位分析方式^[7-10]。绝大部分测氢方法检测原理基于Sievert定律, 通过检测熔体氢分压算出氢含量, 少数测氢方法通过测定熔体氢浓度或其它与氢浓度相关联的信息参数求解氢含量^[11-15]。当前, 铝合金熔体测氢技术的发展趋势是高速度和高精度在线检测, 既可以是原位检测, 也可以是取样检测。从实际应用情况看, 惰气循环法原位检测、浓差电池原位检测、减压凝固取样检测等经典方法各有优势。事实上, 在检测精度和检测速度满足生产或科研实际需要的前提下, 操作简单和工作可靠的方法就是好方法。

本文基于减压凝固法和密度法测氢基本原理, 提出一种同炉合金双试样密度差测氢方法。该方法属取样分析类型, 一次取样浇注两个试样, 通过控制凝固环境获得不同的试样密度, 代入公式计算被测合金熔体氢含量。与传统的减压凝固密度差测氢方法相比, 因采用同炉合金试样称重比较, 检测结果更为准确可信。

1 双试样密度差测氢原理

双试样密度差法测氢的基本原理是采用同炉待测合金熔体同步浇注两个试样, 分别在减压和常压环境下制备含气(孔)和无气(孔)试样, 精准测试两试样密度并据此算得被测合金熔体含气量。

设为被测铝合金试样中氢含量 $\text{cm}^3/100\text{g}$, P_1 为无气(孔)试样凝固环境大气压力, P_2 为含气(孔)试样凝固减压环境压力, T_2 为含气(孔)试样氢气析出时的热

作者简介:

张元见(1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向为铝合金熔体含氢量快速检测。电话: 18754075249, E-mail: yuanjian9826@163.com

通讯作者:

李大勇, 男, 教授, 工学博士, 博士研究生导师, E-mail: dyli@hrbust.edu.cn

中图分类号: TG115.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

03-0288-06

收稿日期:

2022-10-10 收到初稿,
2022-11-25 收到修订稿。

力学温度，为无气（孔）试样的密度 g/cm^3 ，为含气（孔）试样的密度 g/cm^3 。与试样重量相比，试样中气体重量极微可略，室温下单位 g 合金试样含气（孔）体积为含气（孔）试样与无气（孔）试样密度差的倒数，即：

$$\frac{\text{气体体积 (cm}^3\text{)}}{\text{试样重量 (g)}} = \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \quad (1)$$

每100 g含气试样中气体体积则为：

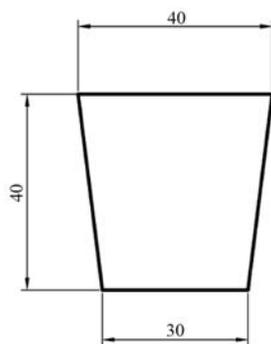
$$C_{[H_2]} (\text{cm}^3/100 \text{ g}) = 100 \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (2)$$

由于含气（孔）试样中的氢气泡析出环境压力为 P_2 、试样热力学温度为 T_2 ，应用式（2）和理想气体状态方程，推导出标准状态下每100 g铝合金试样含氢气体积的计算公式为：

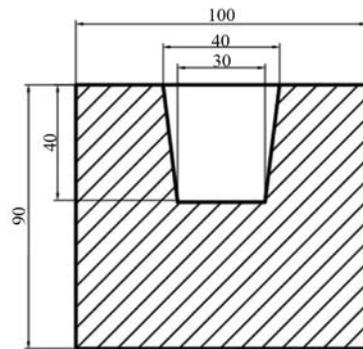
$$C_{[H_2]} (STP) (\text{cm}^3/100 \text{ g}) = 100 \frac{P_2}{P_1} \frac{273}{T_2} \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (3)$$

为计算方便，假设氢气析出温度为试样凝固温度 T_s ， $P_1=0.1 \text{ MPa}$ ，则式（3）可写成：

$$C_{[H_2]} (STP) (\text{cm}^3/100 \text{ g}) = 2.73 \frac{P_2}{T_s + 273} \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \times 10^3 \quad (4)$$



(a)



(b)

图1 无气（孔）试样与含气（孔）试样模具尺寸

Fig. 1 Mold sizes of the gas (hole) samples and non-gas (hole) samples

凝固试样纵剖面及微观组织照片分别如图2a、b所示，证明在预热 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 不锈钢样杯及大气压力下凝固，可获得理想无气（孔）试样。

相对于无气（孔）试样凝固条件，含气（孔）试样凝固条件相对复杂，本文采用试样密封罩控制无气（孔）试样凝固所需压力、温度和凝固时间。

熔体内部氢气泡形成条件如式（5）所示^[16-17]：

$$P_{H_2} > P_{at} + P_m + \frac{2\sigma}{R} \quad (5)$$

式中， P_{H_2} 为气泡中的氢分压 Pa ； P_{at} 为熔体表面气体压力 Pa ； P_m 为气泡所在处熔体液柱的静压力 Pa ； σ 为气泡的表面张力 N/m ； R 为气泡半径 m 。

根据被测合金成分查得固相线温度 T_s ，与减压凝固压力 P_2 （ MPa ）、双试样密度 ρ_1 及 ρ_2 一并代入式（4），即可计算被测合金氢含量。

由式（4）不难看出，减压凝固压力、熔体凝固温度及双试样密度均对计算结果有影响，为确保测氢精度，需要提供稳定析氢压力和尽力提高试样质量称量精度。

本方法由于采用同炉熔体同步取样比较，不仅相当于自备被测合金标准密度，而且无需考虑合金成分差异对标准密度参数的影响。

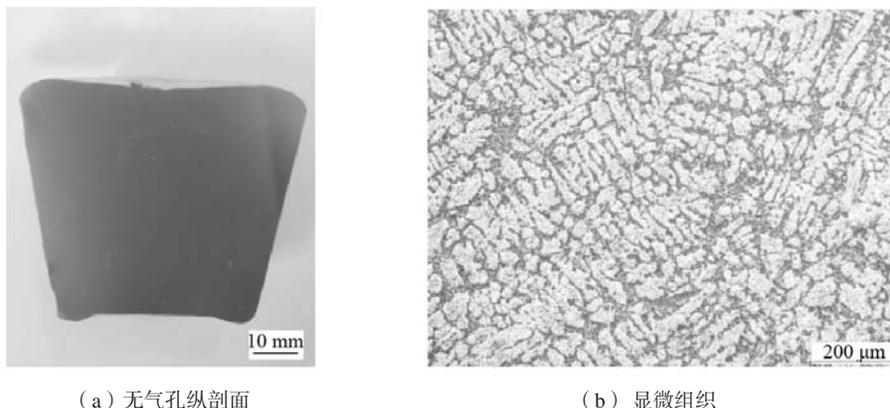
2 双试样凝固过程调控方法

双试样制备质量对测氢结果具有重要影响，凝固条件需保证无气（孔）试样在大气环境下完成无气（孔）凝固，含气（孔）试样在减压环境下析氢凝固，要求氢气孔在试样体内最大限度析出且不能逸出试样之外。含气（孔）试样与无气（孔）试样模具尺寸如图1a、b所示。

为了获得理想的无气（孔）试样，本文采用如图1b不锈钢快冷样杯制样，试样在大气环境下快速凝固。

铝合金凝固过程中，熔体外部压力越小，氢气泡形成可能性越大。

除外部压力外，试样冷却速度会直接影响氢的析出和气泡形成。在相同外部压力条件下，试样冷却速度越低，凝固时间越长，试样内部氢析出越充分，形成氢气泡越多。优化试样凝固条件的关键在于寻求最佳外部压力、最佳保压时间和最佳凝固速度（或凝固时间），以确保试样中的氢最大限度析出并以气泡形式固存。通过对比试验确定一种合适壁厚的金属型模具（材质为 SUS304 ），配合适宜的预热温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可以获得最佳凝固速度。



(a) 无气孔纵剖面

(b) 显微组织

图2 无气(孔)试样纵剖面及试样微观组织

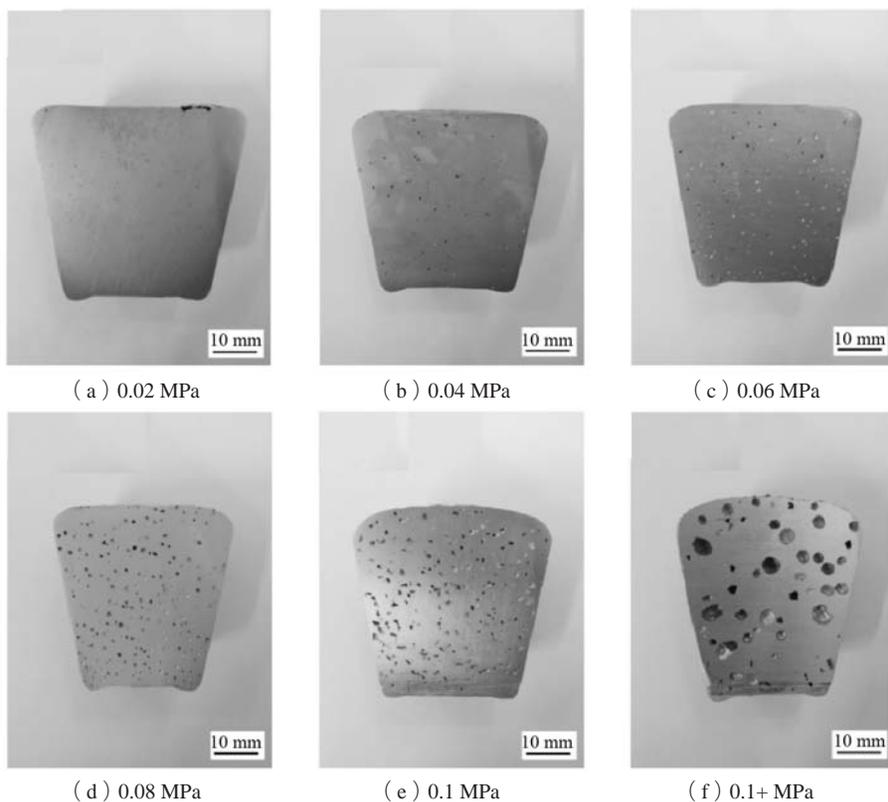
Fig. 2 Longitudinal section of the non-gas (hole) sample and microstructure

在固定凝固速度条件下, 分别在0.02 MPa, 0.04 MPa, 0.06 MPa, 0.08 MPa, 0.1 MPa负压环境下浇注并获得凝固试样。试样剖面照片如图3所示。

图3显示, 负压为0.02 MPa时, 试样表层比较平缓, 内部有少量细小气孔且尺寸不规则; 负压为0.04 MPa时, 试样表层略有凸起, 气孔数量较0.02 MPa时略有增加, 气孔分布较为均匀; 负压为0.06 MPa时, 试样表层有一定凸起, 气孔数量明显增多, 气孔尺寸增大, 形状接近圆球型; 负压为0.08 MPa时, 试样表层凸起明显, 气孔数量较多且尺寸较大, 形状接近圆

球状; 负压为0.1 MPa时, 试样表层有较大凸起且存在一定的开裂, 内部气孔数量少且不规则; 负压大于0.1 MPa时, 试样表面严重凸起, 内部气孔直径较大, 试样内部气孔较多分布在上半部分, 表明在负压条件下凝固过程中气孔不断汇聚成大气泡且向上漂浮, 一部分气体获得动力后会冲破表层, 从试样表面逸出。试验结果证明, 负压0.08 MPa可以获得较为理想的含气试样。

为了在尽可能短的时间内完成氢气充分析出, 进行了负压0.08 MPa条件下, 不同保压时间对含气试样影



(a) 0.02 MPa

(b) 0.04 MPa

(c) 0.06 MPa

(d) 0.08 MPa

(e) 0.1 MPa

(f) 0.1+ MPa

图3 不同压力对含气(孔)试样的影响

Fig. 3 The effect of different pressures on the gas (hole) samples

响的试验,结果如图4所示。保压时间为30 s时,压力对熔体气孔产生的影响较小,试样内部气孔较少,气孔分布不规则,气孔尺寸小;保压时间为60 s时,压力对于熔体中气孔形成产生一定的影响,试样内部有气孔形成且多数气孔集中下半部分;保压时间为90 s时,试样形成的气孔尺寸较大且接近球形,气孔分布较为规则;保压时间为120 s时,此时试样内部气孔与90 s状态相差不大,试样表面出现气孔;保压时间为200 s时,试样内部气孔尺寸更大,试样上半部分气孔明显增多,试样表层孔洞数量较多,说明有氢气逸出试样体外。在0.08 MPa负压条件下,保压90 s较为适宜。

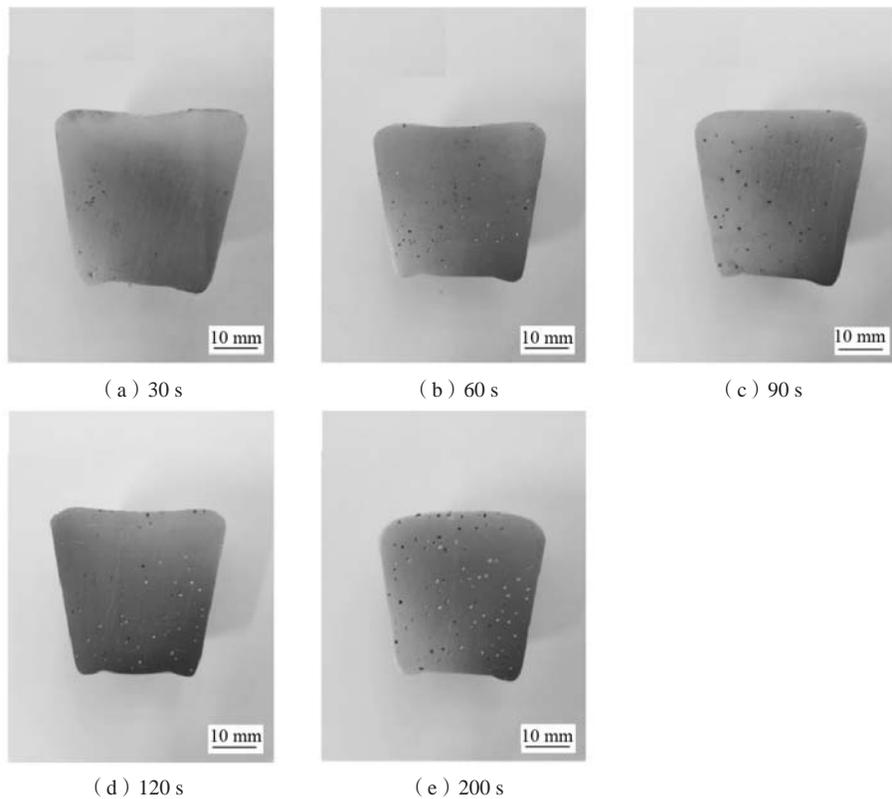
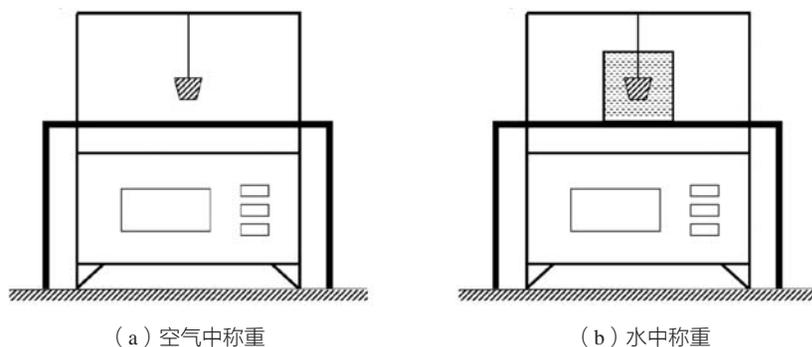


图4 不同保压时间对含气(孔)试样的影响

Fig. 4 The effect of different holding times on the gas (hole) samples



(a) 空气中称重

(b) 水中称重

图5 含气(孔)试样与无气(孔)试样称重示意图

Fig. 5 Weighing diagram of the gas (hole) samples and non-gas (hole) samples

3 双试样比重差及含氢量检测方法

利用0.001 g精度天平分别称取含气(孔)与无气(孔)试样在空气中和水中质量,称重方式如图5a、b所示;其中,图5a为空气中称重,图5b为水中称重。

代入公式(2),可求得两组试样的密度。

$$\rho = m_A \frac{\rho_{\text{水}}}{m_A - m_B} \quad (6)$$

式中, ρ 为室温下水的密度,取1 g/cm³; m_A 为试样在空气中的质量g; m_B 为试样在水气中的质量g; $\rho_{\text{水}}$ 为所求试样的密度g/cm³。

无气(孔)试样的密度为:

$$\rho_1 = m \frac{\rho_{\text{水}}}{m - m_1} \quad (7)$$

含气(孔)试样的密度为:

$$\rho_2 = m_0 \frac{\rho_{\text{水}}}{m_0 - m_1} \quad (8)$$

将双试样密度值 ρ_1 、 ρ_2 代入式(4)即可求出合金熔体氢含量。

为检验同炉合金双试样密度差法检测铝合金熔体含氢量的可行性,不同纯净度合金熔体除气前及除气后进行了含氢量检测对比,检测结果如表1所示。

表1 除气前和除气后含气(孔)试样与无气(孔)试样的密度值及含氢量

Table 1 Density values of the gas (hole) and non-gas (hole) samples and hydrogen contents before and after degassing

序号	含气(孔) 密度/(g·cm ⁻³)	无气(孔) 密度/(g·cm ⁻³)	含气量 /[cm ³ ·(100 g) ⁻¹]	
1	2.581	2.684	0.482	
2	2.614	2.687	0.337	
3	2.584	2.685	0.472	
除气前	4	2.656	2.689	0.150
5	2.645	2.686	0.187	
6	2.646	2.688	0.192	
7	2.625	2.681	0.258	
8	2.635	2.682	0.216	
9	2.642	2.691	0.223	
除气后	10	2.664	2.683	0.086
11	2.663	2.688	0.113	
12	2.671	2.689	0.081	

注:序号1~3与7~9为同炉合金,序号4~6与10~12为同炉合金。

由表1不难看出,除气前后无气(孔)试样密度几乎未变,含气(孔)试样密度随除气进行而明显变大。证明无气(孔)试样比重不随含气量变化,可用作试样标准比重,含气(孔)试样比重对含气量变化敏感,可用于熔体氢含量表征。

减压凝固试样密度比较法,在很多场合下被用作合金熔体含气量标准测量方法,前提是要求制样、称重和计算各环节保证应用精度。本文试验条件下所获检测数据表明,最大平均值偏差为0.04 mL/100 g,说明检测数据重复性较好。从浇注试样到获得含气量检测结果时间约为150 s,如果采用自动称重机构和计算机自动计算方式,检测周期可以进一步缩短。本文研究也为研制减压凝固密度差法自动测氢装置奠定了基础。

4 结论

(1) 采用同炉合金双试样密度差可以评价铝合金熔体含氢量,因以同炉合金无气(孔)试样为标准,既可避免查表计算繁琐,亦可降低因合金成分变化而引起的密度计算误差。

(2) 采用厚度合宜的金属型模具(材质为SUS304/预热200℃),在负压0.08 MPa保压90 s条件下,可以获得较为理想的含气(孔)试样;采用金属快冷取样器,在大气环境下即可获得标准无气(孔)试样。

(3) 采用商用0.001 g精度天平或自制同级精度称重系统均可实现双试样质量检测,将含气(孔)试样凝固温度、保压压力及双试样密度值代入公式即可求出被测试样含氢量。

(4) 双试样密度差检测法数据重复性较好,与平均值最大偏差小于0.04 mL/100 gAl,检测时间不超过150秒,经进一步开发可用于铸造车间炉前快速检测。

参考文献:

- [1] 王祝堂. 铝材在国产大飞机上的应用[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(11): 1-8.
- [2] 戴有涛. 铝合金熔铸技术的发展现状及趋势[J]. 有色金属加工, 2019, 48(4): 1-4.
- [3] 章锤. 铝合金在船舶和海洋工程中的应用[J]. 船舶物资与市场, 2021(1): 49-50.
- [4] 冉文君. 铝合金材料的应用及其加工成形技术[J]. 冶金与材料, 2020, 40(3): 73-74.
- [5] HEINZ A, HASZLER A, KEIDEL C, et al. Recent development in aluminium alloys for aerospace applications [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280(1): 102-107.
- [6] 柯东杰, 王祝堂. 当代铝熔体处理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [7] 金光, 赵忠兴, 王松涛. 密度法在线检测ZL101A铝合金液精炼效果的应用研究[J]. 铸造技术, 2004(4): 269-271.
- [8] 孟赢. 减压凝固试样法在线检测在铸造铝合金熔炼工艺中的应用[C] //第五届中国有色合金及特种铸造国际会议论文集, 2007: 197-199.

- [9] 毛卫民, 钟涛兴. 减压试样密度法预测铝合金铸件的氢针孔度 [J]. 北京科技大学学报, 1997 (5): 446-450.
- [10] 张亚楠. 铝液含氢量的浓差电池法测氢技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [11] 王东, 刘春明, 华干慧, 等. 铝熔体定量测氢技术的研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36 (10): 1040-1043.
- [12] 李大勇, 肖鹏, 马旭梁, 等. 铝镁合金熔体氢含量快速定量检测技术研究进展 [J]. 机械工程学报, 2013, 49 (20): 36-41.
- [13] 李敏. 铝合金熔体中氢含量的测定 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [14] 李西前. 铝熔体快速定量测氢系统的研究开发及应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [15] 孙谦. 铝合金熔体含氢量动态检测方法及装置研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2011.
- [16] 李俊. 影响铝合金铸件气孔形成因素的研究 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2011.
- [17] R.E.WATSON, M.WEINERT. Transition-metal aluminide formation: Ti, V, Fe, and Ni aluminides [J]. Physical Review B, 1998, 58: 5981-5988.

Study on Determination of Hydrogen Content in Aluminum Alloy Melt by Double Specimen Density Difference Method

ZHANG Yuan-jian, LI Da-yong

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract:

This paper introduced the basic principle and realization method of measuring the hydrogen content of aluminum alloy melt by measuring the density of gas (hole) and non-gas (hole) samples prepared synchronously by using the same furnace melt. The samples with gas (hole) and without gas (hole) were solidified under reduced pressure and atmospheric pressure respectively, and the required samples were obtained by controlling the ambient pressure, temperature and holding time. The density of the sample in air and water was measured and calculated respectively by a high-precision weighing system. Finally, the hydrogen content of the measured melt was calculated by using the density of the gas (hole) and non-gas (hole) samples. The test proved that the method described in this paper was used to detect the hydrogen content of the aluminum alloy melt before furnace.

Key words: aluminum alloy melt; hydrogen content; double-sample; density difference
