

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2020.10.022

铝熔体氢含量在线检测方法及其进展

陈建勋^{1,2}

(1. 广东省特种设备检测研究院 珠海检测院, 广东 珠海 519002; 2. 广东省特种设备工程技术研究开发中心, 广东 珠海 519000)

摘要: 对铝熔体中氢的来源及危害进行了分析。根据测氢操作方式的不同分别介绍了减压凝固法、第一气泡法、惰性气体循环法、氢浓差电池法等各种铝熔体氢含量在线检测方法的原理及特点。从测氢操作方式、测氢结果、测试时间和成本的角度对各种在线测氢方法进行了对比分析。在线连续测氢技术发展主要方向主要在于延长高温测氢探头使用寿命、降低装置总体成本。

关键词: 铝熔体; 氢含量; 氢分压; 在线检测

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)10-0990-06

On-line Detection Method of Hydrogen Content in Aluminium Melt and Its Recent Progress

CHEN Jianxun^{1,2}

(1. Zhuhai Branch, Guangdong Institute of Special Equipment Inspection and Research, Zhuhai 519002, China; 2. Guangdong Engineering Technology Research and Development Center of Special Equipment, Zhuhai 519000, China)

Abstract: The sources and hazards of hydrogen in aluminum melt were analyzed. According to the different operation modes of measuring hydrogen, the principle and characteristics of on-line measuring methods such as reduced pressure solidification method, first bubble method, inert gas cycle method and hydrogen concentration difference cell method were introduced respectively. The various on-line hydrogen measurement methods were compared and analyzed from the aspects of hydrogen measurement operation mode, hydrogen measurement results, testing time and cost. The development direction of online continuous hydrogen measurement technology is to extend the service life of high temperature hydrogen measurement probe and reduce the overall cost of the device.

Key words: aluminum melt; hydrogen content; hydrogen partial pressure; on-line determination

铝及其合金具有密度小、耐腐蚀、高比强度、高导电性能和优良的力学性能与铸造成型性能等突出优点。我国铝合金型材、铸造铝合金等很多品种的产量都是世界第1位,原铝产量已达到数千万吨,占世界总产量超过50%^[1]。我国为铝生产大国,所产铝合金多用于建筑、交通、食品包装和电子器件等通用低端领域,但是高品质铝合金产量仍然与发达国家有较大差距。

在高性能铝合金材料的研制和生产过程中,最关键的因素之一是材料制备过程中合金熔体的质量控制,包括有效控制熔体中氢含量、氧化夹杂含量等。在实际生产过程中,铝合金熔体中的氢导致的缺陷将严重影响铸件质量,一定程度上限制了该

材料的广泛应用,因此铝熔体中氢含量的控制尤为重要。除氢过程中,炉前现场对铝熔体中氢含量进行测试,甚至连续监测是判断除氢效果的重要手段,对提高铝合金材料和质量具有重要意义。尤其是对铝制件力学性能要求比较高的场合,氢含量的有效测定往往不可缺少。

本文分析了铝熔体中氢的来源和铸件中氢气孔的形成过程,对减压凝固法、第一气泡法、惰性气体循环法、Chapel法等目前常用的铝熔体在线连续测氢方法的原理和特点进行了综述,总结了氢浓差电池法这一新型测氢技术研究应用现状,并对铝熔体氢含量检测技术发展趋势进行了分析。

1 氢的来源与危害

铝熔体中的氢主要来源于空气中的水蒸气,以及未经充分干燥的炉料、精炼剂、覆盖剂和变质剂中的水与铝的高温反应:



收稿日期: 2018-10-09

作者简介: 陈建勋(1990-),江西吉安人,博士,工程师。主要从事铸造铝合金熔体氢含量检测与熔体质量控制方面的工作。电话: 0756-2636019, E-mail: jianxun_chen@qq.com

反应所生成的氢气通过吸附和扩散溶入铝熔体中,主要以原子态氢存在:



式中, $[\text{H}]_{\text{Al}}$ 为上述动态平衡过程中溶解在铝熔体中的氢原子。在熔炼过程中,铝液表面极易生成氧化膜,当温度处于 450~750 °C 时,熔体表面生成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以保护铝液不被进一步氧化,但该氧化膜和空气接触的一面存的许多纳米级孔洞极易吸收空气中的水蒸气。生产过程中熔体液面搅动等因素容易使大量氧化膜进入熔体内部,被带入熔体的水蒸气将与液态铝反应生成氢,同时也会产生更多的氧化夹杂,进一步破坏熔体质量^[2-4]。通常认为氢是唯一可溶于铝液中的气体,铝熔体中气体含量的检测就是对氢含量的检测。

Anyalebechi P N 等人^[5]通过分析前人众多研究数据总结出氢在铝熔体和固态铝中的溶解度与温度的关系,分别如式(3)和式(4)所示:

$$\log(q_{\text{H}})=-\frac{2\,691.96}{T}-1.32 \quad (3)$$

$$\log(q_{\text{H}})=-\frac{296\,597.96}{T}-2.246 \quad (4)$$

式(3)和式(4)中,为氢在纯铝中溶解度,单位为 $\times 10^{-6}\%$, T 为绝对温度,单位为 K。依据式(3)和式(4),不同温度下纯铝中氢溶解度与温度曲线如图 1^[5],可见,氢的溶解度随温度的降低而变小,当铝熔体凝固成固态时,氢含量的溶解能力瞬间下降。氢在铝的固液两相中溶解度相差数十倍^[6,7]。

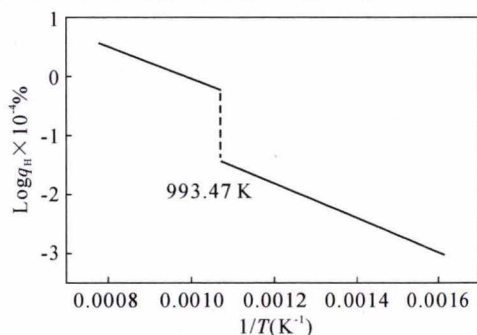


图 1 氢在液态铝和固态铝中的溶解度

Fig.1 Hydrogen solubility in molten and solid aluminium

铝液凝固过程中氢溶解度的瞬间下降导致熔体中的氢在固液界面前沿大量析出^[8]。若熔体不纯净,尤其是被搅入铝合金中的双层结构氧化膜将为氢气泡的形成提供现成的界面,随后凝固过程中剩余铝液中的氢不断向其扩散,使氢气泡不断变大,浮力越来越大,上浮速度越来越快,直至突破铝液的吸附,从熔体表面析出。如果铝液表层部分过早凝固,气泡将来不及析出,以氢气孔或针孔的形式残留于铸件中。铝熔体中的氢显著降低了铸件的机

械性能,且不能通过后续热处理提高强度,将严重影响到铝制件的导电性、美观性和耐腐蚀等多种性能,还会影响到铝合金的后续加工性能,诱发氢致裂纹。

2 氢含量在线检测方法

2.1 Sievert 定律

目前国内外使用的铝熔体在线测氢技术主要有减压凝固法、第一气泡法、惰性气体循环法、哈培尔法、声发射法和电化学法等。上述诸方法按测氢操作方式可分为取样测氢法和直接测氢法,按测氢结果表现形式可分为定性测氢法和定量测氢法,按数据获取时间间隔可分为连续测氢法和间断测氢法。除减压凝固法和声发射法外,大部分铝熔体测氢方法都是基于 Sievert 定律:

$$\lg C_{\text{H}}=\frac{1}{2}\lg P_{\text{H}_2}-\frac{A}{T}+B \quad (5)$$

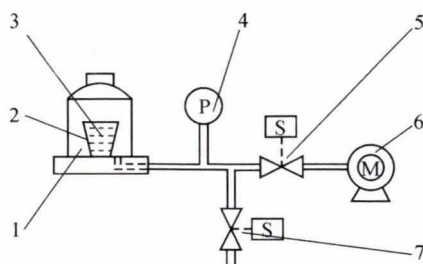
式中, C_{H} 为铝熔体中氢含量, $\text{mL}/100\text{ g}$; P_{H_2} 为铝熔体中氢分压, Pa ; A 和 B 为合金常数,其取值与合金牌号和成分有关。常用牌号铝合金的 A 、 B 值相关学者已经通过大量试验测得^[9,10],可供计算时参考,也可对其他测氢方法得的氢分压、温度和氢含量数据进行线性回归求出 A 、 B 值^[11,12]。可见,对于特定的铝合金熔体,只需测得熔体温度和熔体中氢分压值即可通过 Sievert 定律计算出氢浓度值,氢含量检测的重点往往在于氢分压的测定。下文根据测氢操作方式的不同分别介绍各种铝熔体氢含量检测方法。

2.2 在线取样测氢法

2.2.1 减压凝固法

减压凝固法,亦称真空凝固测试法,是一种最经典的铝熔体现场测氢方法^[13]。图 2 为该方法测试装置示意图。测试时关闭排气阀 7,取数十克铝液 3 浇入内部刷有涂料的坩埚或样杯 2 中,随后打开真空泵 6 和真空阀 5 开始抽真空,当真空表 4 显示真空室 1 中真空度达到预设值后停止抽真空,铝液在一定真空环境下缓慢凝固,随后打开排气阀 7 并从坩埚 2 中取出凝固后的铝样。将铝样沿纵向剖开,分析截面上孔洞率与孔洞分布情况,并与已有的相同测试条件下所得氢含量评级标准照片进行比较,从而定性得知铝熔体中氢含量的多少,也可通过排水法测试减压凝固试样的密度或进一步计算密度指数进行判断。

减压凝固法测试时间相对较长,但所用设备容易组装、操作简单、成本廉价,该方法在工业现场和科研领域仍有大量应用,基于该方法开发的设备较多。当铝液中氢的含量较低时此方法测试灵敏度低,



1- 真空室;2- 坩埚或样杯;3- 铝液;4- 真空表;5- 真空阀;6- 真空泵
7- 排气阀

图2 减压凝固测氢装置示意图

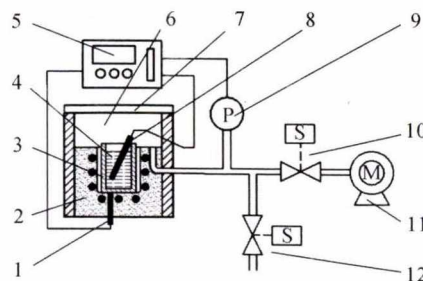
Fig.2 Schematic diagram of the Reduced pressure test device

此外,由于气泡的析出情况与氢在该合金中的溶解度、测定温度、试样凝固速度以及合金凝固范围等诸多因素有关,不同成分的铝液对比分析标准也不一致。减压凝固试样中气孔比例和分布状态受氢含量与熔体中杂质的综合影响,并不只是反映出氢含量的多少。为方便对比分析,应使每次测试过程抽真空速率和真空度保持一致。

近年来,随着数字图像处理技术的发展,也可对试样截面图像进行统计分析以评估合金中氢含量的多少。Campbell 等人^[14]对减压凝固铝锭纵截面孔洞进行图像分析,计算出双氧化膜指数用来评估铝液除氢质量。El-Sayed 等人^[15]通过统计铝锭截面上双氧化膜所产生气孔的数量、等效长度、等效宽度、空洞分布和面积大小等量化指标定性评估熔体氢含量。

2.2.2 第一气泡法

第一气泡法^[16,17]是一种定量取样测氢法,已成功应用于轻合金^[18-20]熔体中氢含量检测。其装置原理如图3所示,测氢前用炉温热电偶1和电阻丝炉2使坩埚3加热到预设温度。测试时取几十克铝液4浇入坩埚3中,立即通过控制面板5上的按钮关闭放气阀12并打开真空泵11和真空阀10,对真空室6抽真空,抽真空过程中操作者通过耐热玻璃7



1- 炉温热电偶;2- 电阻丝炉;3- 坩埚;4- 铝液;5- 控制面板
6- 真空室;7- 耐热玻璃;8- 热电偶;9- 数字真空表;10- 真空阀
11- 真空泵;12- 放气阀

图3 第一气泡法测氢装置示意图

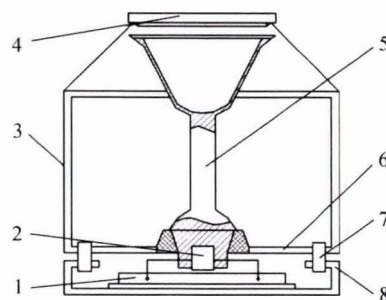
Fig.3 Schematic diagram of the First bubble hydrogen determination device

观察铝液表面,直到观察到液面第一个点状气泡的冒出,即为第一气泡,通过热电偶8和数字真空表9采集该气泡冒出时的熔体温度和真空室压力,由 Sievert 定律计算出氢含量。

第一气泡法设备简单,测氢迅速,但所测氢含量数值易受铝液凝固速度、取样量和抽真空速度等因素影响。对于氢含量小于 0.1 mL/100 g 的铝液,测试灵敏度不高。该方法需要人为观察第一气泡冒出,因此测试结果一定程度上会受主观因素的影响。该类测氢装置构造简单,成本相对较低,已实现仪器化,如 IDECO 公司的 HM314 系列测氢仪和华中科技大学开发的 AH 型测氢仪^[21]。

2.2.3 声发射法

声发射测氢法是由俄罗斯 Vorontsov V B 等人^[22,23]发明的一种取样测氢方法,并基于该方法研发出 Angara-2 型铝液测氢装置^[24],示意图如图4所示。测试时取下可拆卸盖子4,取一定量铝液浇入结晶器5中,铝液凝固时,氢气孔周围将产生局部应力,并以声发射信号的形式对外发射弹性波。凝固过程中通过压电传感器2采集声发射信号并经计算机分析。铝合金凝固后产生的氢气孔体积直接影响到声发射信号强度,在大量试验基础上建立声发射信号脉冲数、频率或强度等信号特征值与铝液中氢含量间的数学关系即可实现测氢。该测氢方法不依赖于 Sievert 定律,声发射信号脉冲数与铝液中氢含量之间存在一定的相关性,可通过多次取样测试求平均值以减小测试误差。



1- 信号放大器;2- 压电传感器;3- 隔声罩;4- 可拆卸盖子;5- 结晶器
6- 固定结构;7- 紧固件;8- 外壳

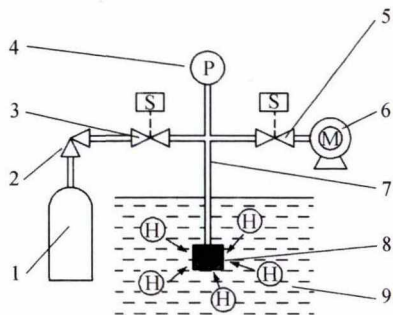
图4 声发射法测氢装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of the acoustic emission hydrogen measuring device

2.3 在线直接测氢法

2.3.1 Chapel 法

Chapel 测氢法^[25]也是一种铝液定量测氢方法,由 RWTH-Aachen 研究所发明。该方法通过压力传感器直接测定出铝液中的氢分压,其测氢原理如图5所示,将一个多孔石墨探头8直接浸入被测铝液9



1- 氢气; 2- 计量阀; 3- 截止阀; 4- 压力传感器; 5- 真空阀; 6- 真空泵
7- 刚玉管; 8- 多孔石墨探头; 9- 铝液

图 5 Chapel 法测氢原理示意图

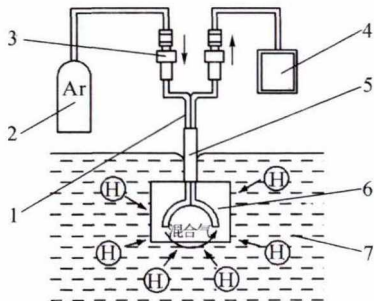
Fig.5 Schematic diagram of the Chapel hydrogen determination method

中, 探头与一根刚玉管 7 和压力传感器 4 连接, 测试时打开真空阀 5 并通过真空泵 6 迅速抽去探头内的空气。随后铝液中的氢不断向石墨探头扩散, 直到石墨探头内的压力与铝熔体中氢分压达到平衡, 再检测出扩散到真空系统中的氢气分压, 根据 Sievert 定律计算出氢含量。为缩短氢分压平衡时间, 可打开截止阀 3 并通过计量阀 2 向探头内充入一定量的氢气。

Chapel 法可以连续测氢, 且测试精度高、操作简单, 但由于测试时需抽真空, 且设备结构过于复杂, 存在氢气爆炸的安全隐患, 在生产中应用并不十分广泛。利用该原理开发的测氢装置主要有瑞士 FMA 公司的煞星测氢仪^[26,27]。

2.3.2 惰性气体循环法

惰性气体循环法又称气体循环法或 Tele-Gas 法, 该方法是将铝液中的氢由外部循环气体采集出来进行测定的测氢方法, 外部循环气体一般为不与熔体反应的惰性气体。为提高检测准确度, 循环气体需与氢气的导热系数存在明显的差异, 一般为氮气或氩气。该方法测氢原理如图 6 所示, 测氢时采用少量氩气或氮气 2 经装有陶瓷护套 5 的不锈钢



1- 不锈钢管; 2- 氩气或氮气; 3- 气路接头; 4- 热导检测池
5- 陶瓷护套; 6- 陶瓷探头; 7- 铝液

图 6 惰性气体循环法测氢原理示意图

Fig.6 Schematic diagram of the inert gas circulation method device

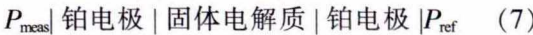
管 1 反复循环地经过多孔陶瓷探头 6 通过铝液 7, 此时铝液中的氢将不断向惰性气泡中扩散, 最后熔体和气泡中的氢将达到平衡^[28]:



随后再用热导检测池 4 对收集到的含氢气进行分析, 计算得到氢分压值。该方法属于直接测定法, Telegas 型测氢仪是首台基于该方法开发出的铝液测氢仪^[29], 基于该原理的测氢仪还有 ABB 公司销售的 ALSCAN 测氢仪以及西南铝业集团开发的 ELH 氢分析仪^[30,31]。李大勇等人对惰性气体循环法气体回路进行了改进, 采用数据模块为测控单元, 开发出测试成本低、自动化成本高的新型测氢仪^[32]。Tele-Gas 法测试准确度较高, 且数据重现性好, 测试结果不受夹杂物的限制^[33]。主要缺点是多孔陶瓷探头易堵塞且替换成本较高, 此外, 在铝熔体中氢含量较低时, 由于需要较长时间扩散平衡, 测氢时间稍长。惰性气体循环法是铝熔体直接测氢方法中应用较多的一种。

2.3.3 氢浓差电池法

氢浓差电池法^[34]是近年来从国外发展起来的一种新型铝液氢含量检测方法, 可实现氢含量的连续测定。该方法利用高温质子导体陶瓷材料的质子传导性能, 根据电动势、温度与氢分压之间的 Nernstian 定律实现氢分压的测试。由于使用高温传感器直接插入铝液直接测氢, 浓差电池法相对于其他铝液测氢方法来说具有测试时间短、分析精度高、设备体积小等突出优势, 是一种具有广阔应用前景的铝液连续测氢方法。氢浓差电池结构可表示为:



式中, P_{meas} 为待测端氢分压; P_{ref} 为参比端氢分压。铂电极参与固体电解质两端的电极反应过程并传导电信号。

待测端氢分压的测定基于 Nernst 定律:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{meas}}{P_{ref}} \quad (8)$$

式中, R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; F 为法拉第常数, $96487 \text{ C}/\text{mol}$ 。可知, 若能测得浓差电池电动势 E 和温度 T , 且知道此时参比端氢分压即可计算出待测端氢分压。根据参比氢分压提供方式的不同, 浓差电池氢传感器可分为气体为参比电极型传感器和固体为参比电极型传感器两类。

图 7 为日本 TYK 公司研发的以气体提供参比氢分压的氢传感器结构示意图^[3], 固体电解质管 1 内外表面制备有多孔铂电极 3, 并通过密封玻璃封装于刚玉管 2 的端部, 刚玉管 2 的内部通入一根更

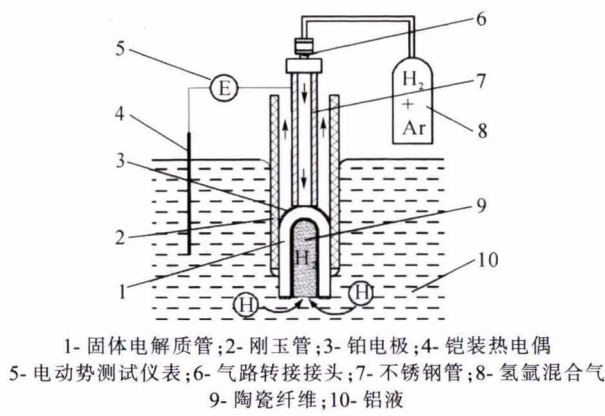


图 7 气体为参比的氢浓差电池传感器测氢示意图
Fig.7 Schematic diagram of hydrogen determination method utilizing hydrogen concentration cell sensor with gas as reference

细的不锈钢管 7 给传感器提供恒定氢分压的氢氩混合气 8 做参比氢气,不锈钢管还与电解质管外部铂电极接触实现信号传导,电解质管外部信号则通过铝液 10 并借助热电偶金属外壳传导至信号采集仪表 5。电解质管内部装有陶瓷纤维 9,探头插入铝液后当陶瓷纤维 9 空隙内的氢气与铝液中的氢平衡时即可测得有效氢分压。由于测试时外部氢气不断地给传感器提供氢分压稳定的参比气氛,该传感器可以实现氢含量数据的稳定测试曲线。东北大学王常珍教授依据类似结构原理开发的测氢仪在生产现场也有实际应用^[35]。

图 8 为华中科技大学开发的金属氢化物提供氢分压的氢浓差电池传感器结构示意图^[36],电解质管与铝液不直接接触,可避免探头插入铝液时过大的热冲击。固体电解质管 2 通过高温密封胶 8 封装于传感器外壳 3 中,挡板 11 将透气隔板 1 固定于传感器端部,同时填料粉 10 用于减小密封空间的体积,以提高传感器响应速度。固体电解质管 2 内部封装有氢化锆粉末提供参比氢分压,电解质管内外铂电极通过铂丝 9 传输信号。传感器通过转接头 5 旋转固定于外部长探头端部,同时靠导体 7 与探头内部铠装热电偶 6 的外壳充分接触,以传导电解质管内电极信号。传感器外电极引线则与传感器

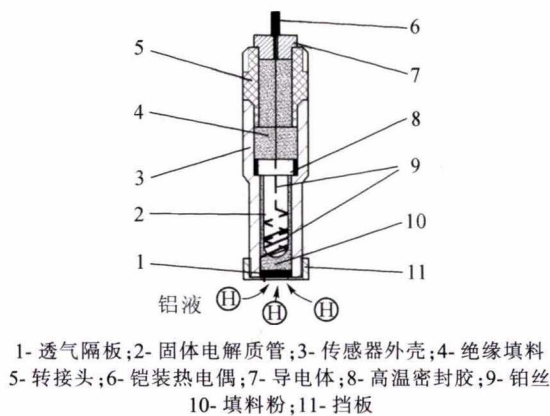


图 8 金属氢化物为参比的氢浓差电池铝液测氢传感器结构示意图
Fig.8 Schematic diagram of hydrogen concentration cell sensor with metal hydride

外壳 3 接触,通过铝液导电性向上传输信号。

2.4 各种测氢方法比较

上述各铝合金熔体测氢方法特点总结如表 1 所示。从操作方式比较,氢浓差电池法是唯一能实现熔体中氢含量在线连续测试的方法。除减压凝固法外,其他都为定量测氢方法,可直接得出氢含量的具体数值。相比较于取样法来说,直接插入铝液测氢的方法操作更简单,测试时间相对更短,但设备成本也相应更高,尤其是对于惰性气体循环法和氢浓差电池法,其探头为测试耗材,单根探头成本较高,测试不到数十小时就需更换。

3 结语

目前铝合金熔体中氢含量检测方法众多,各具特色,也适用于不同的生产场合。对于铝溶体质量控制要求不是太高的一般生产场合,传统的取样测试方法即可满足测试要求。对于产量高或自动化水平较高的铝制件生产场合,为获得高质量的铝熔体,以生产出优质铝制件。氢含量检测技术今后发展方向主要是在线连续测氢技术,即采用直接插入铝液进行氢含量测试方法代替传统的取样测试方法,尤其需要开发可以对氢含量进行在线连续监测的测氢装置。在线连续测氢可提高自动化管理水平和生产效

表 1 各种铝熔体氢含量检测方法比较
Tab.1 Characteristics comparison of various aluminum melt hydrogen content detection methods

测氢方法	操作方式	测氢结果	测试时间	设备成本
减压凝固法	取样、间断测试	定性结果	取样耗时约 5 min,后续不同分析方法的时间不同	成本低、易组装
第一气泡法	取样、间断测试	定量结果	炉体预热准备约 30 min,单次测试 2 min 以内	成本较低
声发射法	取样、间断测试	定量结果	单次测试 3 min 以内	成本适中
Chapel 法	直接插入铝液、间断测试	定量结果	约 10 min	成本较高
惰性气体循环法	直接插入铝液、间断测试	定量结果	测氢前预热 5 min;15 min 内完成一序列数据测试	探头贵寿命短、系统较贵
氢浓差电池法	直接插入铝液、连续测试	定量结果	测氢前铝液表面预热 5 min;实时测试	探头贵、系统较贵

率,甚至可以和除氢装置构成测氢-除氢闭环控制系统,以节约能源、提高效率。目前在线连续测氢技术存在的主要问题是耐高温探头使用寿命不长、装置成本高,是今后研究和改进的重点。

参考文献:

- [1] Zhang H. Status and development trend of china aluminium industry[C]. 15 th Intrnational Conference on Aluminium Alloys, Chongqing University, 2016.
- [2] 刘义虎,王冬成,杨明家.真空状态下铝合金熔体中除气的研究[J].铸造设备与工艺,2010(3):39-40,50.
- [3] 柳洋.铝中氢行为的计算机模拟研究[D].上海:上海交通大学,2012.
- [4] 王晓秋,丁伟中.铝合金熔体中气体的行为研究[J].中国稀土学报,2002(S1):241-245.
- [5] Anyalebechi P N. Analysis and thermodynamic prediction of hydrogen solution in solid and liquid multicomponent aluminum alloys[J]. Minerals, Metals & Materials Society, 1998(15): 57-61.
- [6] Talbot D E J. Effect of Hydrogen in Aluminum, Magnesium, Copper, and their alloys [J]. International metallurgical reviews, 1975 (20): 166-184.
- [7] Wu R, Sun B. Effect of melt temperature on mechanical properties and fracture structure of commercial purity aluminum purified with salt-based Flux [J]. Journal of Materials Science, 2004(39): 6867-6869.
- [8] 边秀房,刘相法,马家骥.铸造金属遗传学[M].山东:山东科学技术出版社,1998.
- [9] Anyalebechi P N. Analysis of the effects of alloying elements on hydrogen solubility in liquid aluminum alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995(33):1209-1216.
- [10] Anyalebechi P N. Analysis and thermodynamic prediction of hydrogen solution in solid and liquid multicomponent aluminum alloys in: Light Metals1998 [J]. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1998: 827-842.
- [11] Jiang G R, Li Y X, Liu Y. Calculation of hydrogen solubility in molten alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011(21):1130-1135.
- [12] 尹卓湘.铝及其合金中溶气的物理化学 [J]. 轻合金,2006(1): 53-57.
- [13] 张林.铝液含氢量测定方法的现状[J].理化检验:化学分册,1995, 31(2):117-119.
- [14] Dispinar, D Campbell J. Use of bifilm index as an assessment of liquid metal quality [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2006, 19 (1): 5-17.
- [15] Elsayed M A, Griffiths W D. Hydrogen, bifilms and mechanical properties of Al castings [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2014, 27 (5): 282-287.
- [16] 切尔涅茹.有色金属及其合金中的气体[M].黄良余,严名山,译.北京:冶金工业出版社,1989.
- [17] Hess P D. Measurement of hydrogen in aluminium alloys [J]. Journal of Metals, 1973(10): 47-50.
- [18] 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.
- [19] 许四祥,吴树森.基于 PLC 的镁熔体测氢系统研制[J].铸造设备研究,2008(4):4-7.
- [20] 许四祥.镁合金熔液含氢量测试系统及除氢工艺的研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2007.
- [21] 吴树森,毛有武,许四祥,等.铸造铝合金含氢量的定量检测方法及其装置:中国发明专利,ZL2005100189283[P]. 2008.
- [22] Vorontsov V B. Acoustic-Emission Analysis of H2 Content in Melted Aluminum Alloys[J]. Metallurg. Mashinost, 2002(5): 5-7.
- [23] Vorontsov V B, Gorchinskii A V. Acoustic-Emission Prompt Testing of the Hydrogen Amount in Liquid Aluminum and Its Alloys [J]. Lit'e Metallurg.(Belarus), 2005, 34(2): 162-165.
- [24] 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(20):36-41.
- [25] 刘东红,章红卫.哈培尔法:一种新的铝液含氢量测量方法[J].特种铸造及有色合金,1998(1):58-60.
- [26] 熊艳才,黄志光.铝液氢分压的直接测定[J].轻合金加工技术, 1996,24(2):33-35.
- [27] 熊艳才,黄志光.铝及铝合金含氢量直接测定的研究与进展[J].特种铸造及有色合金,1995(4):12-15.
- [28] Ransley C E, Talbot D E, Barlow H C. An Instrument for measuring the gas content of aluminum alloys during melting and casting [J]. Journal of the Institute of Metals, 1957, 58: 212-219.
- [29] Lapham D P, Schwandt C, Hills M P, et al. The detection of hydrogen in molten aluminium[J]. Ionics, 2002, 8(5-6): 391-401.
- [30] 倪红军,孙宝德,蒋海燕,等.铝熔体测氢仪原理及进展[J].铸造,2000,49(10):755-788.
- [31] 巫瑞智,疏达,王俊,等.在线式连续测氢仪在铝熔体表面吸氢特性研究中的应用[J].轻合金加工技术,2006(1):27-30,53.
- [32] 李大勇,范聪泽,肖鹏,等.一种基于惰性气体循环法的新型测氢装置研制[J].铸造,2014,63(7):665-668.
- [33] 王蓬,王海舟.金属中氢的分析技术进展[J].冶金分析,2007,27 (3):37-44.
- [34] Volkov A, Gorbova E, Vylkov A. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 244: 1004-1015.
- [35] 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.
- [36] 张亚楠,陈建勋,吴树森,等.铝液含氢量的浓差电池法检测试验[J].特种铸造及有色合金,2016,36(284):1221-1224.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2021 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号:52-64 国外发行号:M855 国内定价:25 元/本 海外定价:25 美元/本