

铝熔体在线式测氢仪准确性问题的研究

向知杰，庄越秀，彭必坤，于艳艳

(成都瑞杰铝业技术有限公司，成都 610000；中铝瑞闽铝板带有限公司，福州 350015；彭必坤，浙江巨科铝业
有限公司，浙江台州 318054；内蒙古霍煤鸿骏铝扁锭有限责任公司，内蒙古 029200)

摘要 本文以实证方式对目前国内已广泛使用的铝熔体在线式测氢仪的准确性问题进行了研究。其一，对符合西华特定律 ($[H]=KS\sqrt{PH_2}$) 的测氢仪，如 **ALSCAN**、**HDA-IV**、**ELH-IV** 测氢仪，进行了标气验证，发现 **ELH-IV** 测氢仪与 **ALSCAN**、**HDA-IV** 测氢仪对西华特定律中 S 值的取值有较大差异；对仪器的标准曲线覆盖范围进行了讨论。其二，在数家工厂现场安排了 **HDA-IV** 与 **ALSCAN** 测氢仪的对比测试并对大量 **ALSCAN** 测氢仪测量数据进行了分析，发现 **ALSCAN** 新老仪器之间的测量数据曲线有较大差异，证明了“老泵”**ALSCAN** 测氢仪有污染源问题而导致测量值偏高。其三，对测氢探头进行了必要的评价。最后，简要介绍了 **HDA-IV** 测氢仪。

关键词 铝熔体、测氢仪、对比测试、标准曲线、探头、**HDA-IV**、**ALSCAN**

Abstract In this paper, we empirically study the accuracy of the in-line hydrogen measuring instrument for molten aluminum, which is widely used in China. To address this issue, we first validate the calibrating gas for the instruments which accord with Sievert's law, such as **ALSCAN**, **HDA-IV**, **ELH-IV**, finding that **ELH-IV** characterizes the S value, which is a value in Sievert's law, obviously differently from **ALSCAN** and **HDA-IV**. After that we discuss and evaluate the cover range of the standard curve of the instruments. Besides, we simultaneously run numbers of comparison tests between **ALSCAN** and **HDA-IV** in several casting houses and thoroughly analyze a large body of measurement data of **ALSCAN** instrument. We find that there are differences between the data curves gauged from the new instruments and the old ones. It has been proved that a pollution source in the pump of the old **ALSCAN** hydrogen measuring instrument is the cause of the high measurement data. After the evaluation of the hydrogen probes, we end this paper with a brief introduction to **HDA-IV** hydrogen measuring instrument.

Keyword molten aluminum hydrogen measuring instrument comparison test standard curve probe **HDA-IV** **ALSCAN**

1. 引言

目前，铝及铝合金液态测氢仪在变形铝合金和铸造铝合金行业得到了越来越多的使用。企业、研究院所发布的各种工艺条件下铝及铝合金熔体氢含量测量结果的可信度如何，不同企业、不同测氢仪之间的测量数据是否可比，是必须搞清楚的问题。既然大部份的仪器都宣称其设计原理符合西华特定律，比如 **ALSCAN**、**Notorp**（日本 TYK 公司仪器，浓差电池法）等。那么，这些仪器对同一试样的测量结果应该基本一致或有合理的误差解释。目前，人们已知的事实是不同制造商的测氢仪对同一试样的测量结果通常并不一致。本文目的是在经典理论框架下用实证的方式，对国内用户较多的在线式测氢仪和测氢探头进行比较，力求找出它们之间的误差根源。

近一年来，成都瑞杰铝业技术有限公司带着本公司升级换代的测氢仪 (**HDA-IV**) 及测氢探头 (**HP-xxxx** 系列) 走访了国内使用 **ALSCAN** 测氢仪的部份厂家，进行了包括两台仪器用同一标样串联测试验证；两台仪器用同一探头对同一流槽试样串联实测；两台仪器用各自的探头对同一流槽试样进行对比测试在内的技术交流，取得了大量的原始数据。这些厂家分别是宜都东阳光高纯铝有限公司、中铝青海铝分公司板带厂、福建省南平铝业有限公司、福建南方铝业有限公司、中铝瑞闽铝板带有限公司、河南中孚实业股份有限公司、河南明泰铝业有限公司。在这期间也与使用 **ELH-IV** 型测氢仪的两家工厂进行了对比测试并对 **ELH-IV** 型测氢仪进行了标气验证。

作者简介：向知杰，男，1962-，硕士研究生学历，教授级高级工程师，现任成都瑞杰铝业技术有限公司总经理，曾获中国有色金属工业总公司《氧化铝质测氢探头开发》科技进步三等奖，《铝熔体净化技术的开发》科技进步二等奖，《波音 7075 合金锻坯的研制》科技进步二等奖。

测氢探头和测氢仪是一个有机的整体，采样迅速、准确、无泄漏、适合现场高温工作环境的探头，是测氢仪取得准确数据的必要条件。

现有的 IT 技术水平完全能做到将测氢仪在实际测量过程中的实时数据显示、记录并存储，待测量结束后用相应的上位机软件对各种实时数据进行全自动的图形曲线分析。比照各种图形曲线，根据西华特定律的平衡测量原理，基本上可以判断出测量结果的真伪。总之，基于西华特（Sievert）定律设计的测氢仪，对同一试样的测量应取得相同或误差可接受的结果^[1]。

2. 对西华特定律中 K、S 值的取值和仪器标准曲线覆盖范围

西华特（Sievert）定律可描述为双原子气体（H₂）在金属（铝熔体）中的平衡溶解度（氢含量）正比于其分压（氢分压）的平方根。

$$[H] = KS \sqrt{p_{H_2}} \quad \text{-----2.1}$$

式中：[H] —— 铝熔体的氢含量（ml/100g）

p_{H_2} —— 铝熔体上方的氢分压（atm）

K —— 铝合金修正系数

S —— 一个纯氢大气压下纯铝各温度下的饱和溶解度（ml/100g）

从（2.1）式中得知：只要我们统一定义了 K、S 值，同时测准平衡氢分压 p_{H_2} 值，即可求得铝熔体氢含量。

2.1. 测氢仪对 K、S 值的定义

ALSCAN、HDA 测氢仪在其操作手册中均明确给出了 K、S 计算公式^{[2] [4]}，同时 TELEGAS 测氢仪^[3]、《铝合金及其加工手册》^[5]、《YS/T 600-2009 铝及铝合金液态测氢方法 闭路循环法》^[6]中也给出了另一种 K、S 值计算公式。

ALSCAN、HDA 测氢仪用以下公式计算：

$$K = 10^{(0.0170 \times \%Mg - 0.0269 \times \%Cu - 0.0119 \times \%Si)} \quad \text{-----2.2}$$

$$S = 0.92 e^{\left[6.531 \frac{(T (^{\circ}C) - 700)}{(T (^{\circ}C) + 273)} \right]} \quad \text{-----2.3}$$

TELEGAS 测氢仪用以下公式计算：

$$K = 0.81(1.23 - 0.0733Cu\% - 0.033Si\% + 0.0489Mg\%) \quad \text{-----2.4}$$

$$S = 10^{(-2760/(273+t)+2.796)} \quad \text{-----2.5}$$

《铝加工手册》、《YS/T 600-2009 铝及铝合金液态测氢方法 闭路循环法》中 S 值的计算公式与 TELEGAS 的完全一致。

ELH-IV 测氢仪在其操作手册^[7]中给出了 K 值的计算公式，与 TELEGAS 的一致，但未给出 S 值的计算公式。笔者在用户工厂用 ELH-IV 测氢仪对空气进行测量，并拍下照片（图 2.1 ELH-IV 测量主界面照片）。在照片中，已知某温度下的“百分数，氢含量”，就很容易依据 2.1 式计算出 K 值（照片中的系数）为 1 时的 S 值。照片中 700℃ 和 730℃ 下的 S 值分别为 1.21 和 1.51。

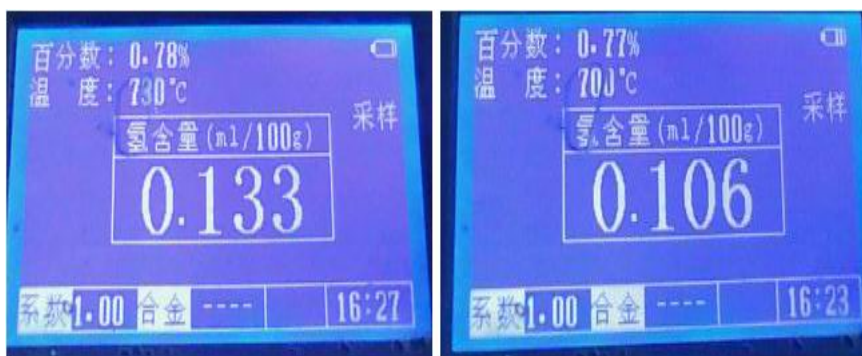


图2.1 ELH-IV测量主界面照片

为了得到各温度下的系列S值，笔者又在另一用户工厂对ELH-IV测氢仪用氢标样（1.55%）进行测试，操作过程为：通过仪器操作键盘设定一系列铝液温度，并设定“铝合金修正系数为1.00”，即K=1。在测量状态下将标样输入仪器，记录在各温度下，仪器测量界面中“氢含量”、“百分数”等系列显示值，并通过公式计算出S值（表2.1）。也就是说，在铝液温度一定时，图2.1中“氢含量”与“百分数”就

确定了唯一的S值；这与其它外部条件无关，完全取决于仪器程序中定义的公式。

铝液温度 (°C)	百分数	氢含量 (ml/100g)	S (ml/100g)
680	1.45%	0.127	1.06
685	1.44%	0.131	1.09
690	1.44%	0.134	1.12
695	1.44%	0.139	1.16
700	1.49%	0.148	1.21
705	1.49%	0.154	1.26
710	1.49%	0.16	1.31
715	1.49%	0.167	1.37
720	1.49%	0.173	1.42
725	1.49%	0.179	1.47
730	1.49%	0.183	1.51
735	1.47%	0.189	1.56
740	1.47%	0.195	1.61
745	1.47%	0.201	1.66

表 2.1 ELH-IV测氢仪 S 值与铝液温度的关系

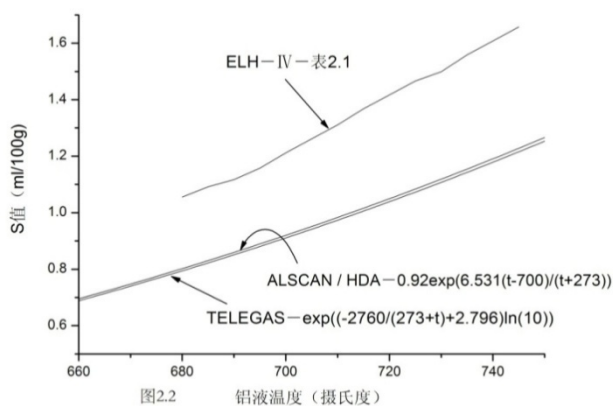


图2.2 铝液温度 (摄氏度)

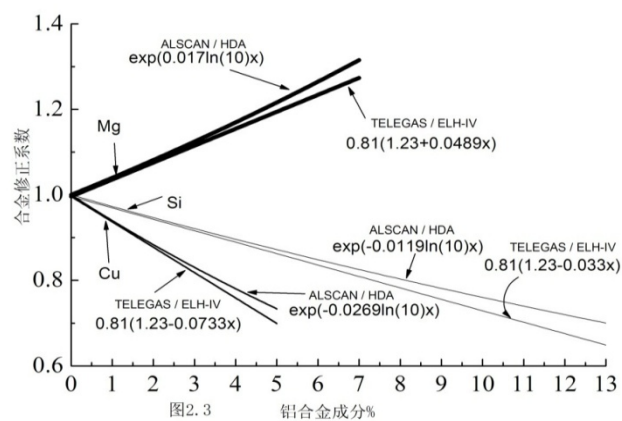


图2.3 铝合金成分%

在此,将各种仪器 S 值公式和表 2.1 中 S 与铝液温度的关系一起作图(图 2.2),将 K 值公式与合金成份的关系作图(图 2.3):

从图 2.2 和图 2.3 中可以得出下述结论:

- 1) ALSCAN、TELEGAS、HDA 三种测氢仪 S 值定义是一致的,两个不同的计算公式只是数学意义上的近似表达式。而 ELH—IV 测氢仪的程序采用了明显不同的计算方法,同一温度下的 S 值比其它仪器高出 30%~35%,也就是说,仪器的测量值偏高 30%~35%!
- 2) ALSCAN、TELEGAS、HDA、ELH—IV 四种测氢仪在 K 值的计算上差别不大,特别是在绝大部份标准牌号铝合金成份范围内,其误差均不超过 5%。

2.2. 关于测氢仪标准曲线的覆盖范围

众所周知,每一种分析测试仪器,其标准曲线在测量量程内的准确性直接关系到实际测量过程中测量结果的精确度。对于液态铝及铝合金测氢仪而言,究竟应建立怎样的标准曲线才能满足生产实际的需要呢?笔者认为,在 K 值为 1,温度为 700℃条件下,其标准曲线覆盖的上限范围应达到 0.60 (ml/100g) 以上。这是因为在生产实践过程中某些氢含量数据达到了 0.50 (ml/100g) 以上,根据公式 2.6,我们容易计算出上述氢含量值对应的氢标样含量:

$$\text{氢标样含量(百分数)} = ([\text{H}]/0.92)^2 \text{-----} 2.6$$

0.60 (ml/100g) 对应的氢标样含量(百分数)为 42.5%。

0.50 (ml/100g) 对应的氢标样含量(百分数)为 29.5%。

因此笔者建议,测氢仪在进行标定时其最大量级氢标样应该是氮中含氢 40%以上。

根据 ALSCAN 测氢仪操作手册,标定曲线时用的是纯氮、氩气(相当于约 12%的氢标样),氦气(相当于约 80%的氢标样),进行三点两段式线性标定。HDA—IV 测氢仪标定曲线时用的是纯氮、约 20%的氢标样,约 80%的氢标样,同样进行三点两段式线性标定,这样的标准曲线其氢含量上限覆盖值已达到 0.9 (ml/100g) 以上。**值得指出的是:**虽然 ALSCAN 和 HDA—IV 测氢仪的标准曲线覆盖范围很宽,但它们除标定点以外的标样线性符合性仍然较好。表 2.2 是 HDA—IV 测氢仪的标样实测验证表,表 2.3 是 ALSCAN 测氢仪操作手册中给出的标样验证表。

标气标定含量	标准值 (ml/100g)	测量值 (ml/100g)	合格范围 (ml/100g)
1.03vol%H ₂ ,BalN ₂	0.093	0.099	0.083<X<0.103
2.20 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.136	0.137	0.126<X<0.147
9.46 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.283	0.288	0.269<X<0.297
12.4 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.324	0.330	0.308<X<0.340
20.45 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.416	0.416	0.396<X<0.437
51.2 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.658	0.631	0.625<X<0.691
81.00 vol%H ₂ ,BalN ₂	0.828	0.826	0.787<X<0.869

表 2.2 HDA—IV 测氢仪的标样实测验证表

根据 ELH—IV 测氢仪操作手册^[7]和中国有色金属行业标准《YST 685-2009 铝及铝合金液态测氢仪》^[8],ELH—IV 测氢仪用纯氮和一种量级的氢标样进行曲线标定(ELH—IV 测氢仪操作手册中的示例是 2%),也就是说其标准曲线是两点一段式线性标定。除非 ELH—IV 能证明在对 1%—40%氢标样的线性符合,否则,其在全量程范围内的精度就值得商榷,同时《YST 685-2009 铝及铝合金液态测氢仪》标准中规定:仪器标气验证时的最大取值是 9%氢标样(相当于氢含量 0.276 ml/100g),根据前述对标准曲线氢含量上限覆盖范围的讨论,这显然是不够的。

ABB		
CALIBRATION DATA SHEET		
Calibration Certificate#:	BC	
Model:	HM	
Serial #:	HM	
Date:		
Calibration procedure: IST31917 and work instructions: HMA01T		
CALIBRATION CONDITIONS		
Flow H ₂ /N ₂ used (sccm):		
Pressure in loop (inch H ₂ O):		
CALIBRATION DATA		
Calibration standard	Measured value	Specification
3 vol% H ₂ , Bal N ₂		0.154±0.0164 ml/100g
20 vol% H ₂ , Bal N ₂		0.403±0.0420 ml/100g

表2.3 ALSCAN测氢仪标样验证表



图 HDA-IV (左) 与ALSCAN (右) 对比测试照片

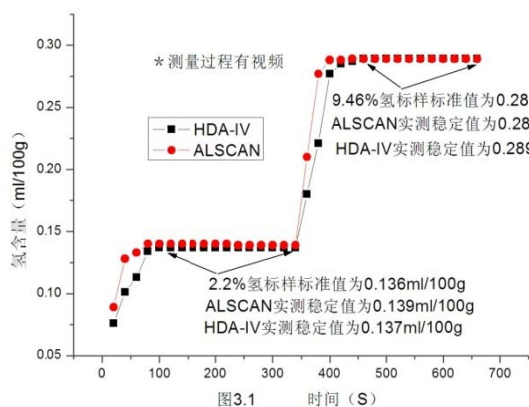


图3.1

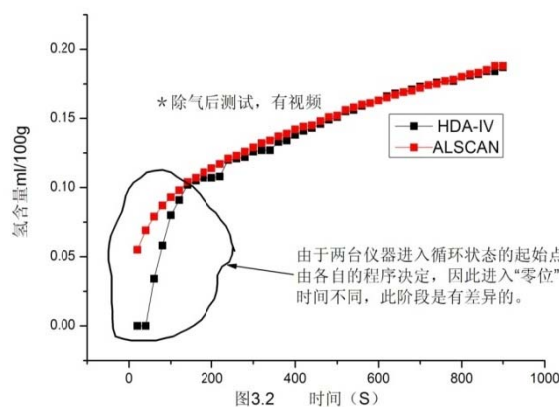


图3.2

3. HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪在各种条件下的对比测试

成都瑞杰铝业技术有限公司 HDA-IV 测氢仪与前述 5 家公司使用的 ALSCAN 测氢仪进行了下述现场试验:

- 1) HDA-IV 与 ALSCAN 标样串联测试验证
- 2) HDA-IV 与 ALSCAN 在铝液中串联实测
- 3) HDA-IV 与 ALSCAN 用各自的探头对同一流槽试样进行对比测试

3.1. HDA-IV 与 ALSCAN 标样串联测试验证

试验方法为两台仪器串联共用同一个被测标样,其目的在于验证两台仪器的测试数据是否与标样相符(图 3.1)。

试验表明:HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪与被测标样符合较好。注意:选择 9.46%和 2.2%标样是由于其标准值对生产实践中铝熔体在线除气前后的氢含量水平具有一定的代表性,标样值也远离标定点。

3.2. HDA-IV 与 ALSCAN 在铝液中串联实测

试验方法为两台仪器串联共用一个探头,插入流槽铝液中。其目的在于考察两台仪器在实测状态下是否同步同量显示(图 3.2)。

在图示测量范围内 HDA-IV 与 ALSCAN 能做到同步同量显示,说明 HDA-IV 测氢仪的传感器精度和程序计算方法与 ALSCAN 的一致。此外,我们在实验

室还证明了^[9]:默认 700℃条件下 HDA-IV 与 ALSCAN 在氢含量显示值达 0.34ml/100g 的范围内也能做到同步同量显示。

3.3. HDA-IV 与 ALSCAN 用各自的探头对同一流槽试样进行对比测试

试验方法为两台仪器分别使用各自的探头同时于同一流槽铝液中测试。其目的在于测试平衡或接近平衡条件下两台仪器是否能取得相同的测试结果。

HDA-IV 与 ALSCAN 两台仪器对同一流槽试样交替使用进口 ALSCAN 探头 (P/N HMExxxxD 系列) 和国产探头 (HP-xxxx 系列) 的实测情况如下 (表 3.1、表 3.2):

在福建省南平铝业有限公司 (铸轧生产线):

时间	HDA-IV (ml/100g)	探头	ALSCAN (ml/100g)	探头
2010-10-11 (9: 30-11: 37) 除气前	0.268	HP-100	0.302	HP-100
	0.247	HP-100	0.307	HP-100
	0.251	HP-200	0.298	HP-100
	0.252	HP-200	0.282	HP-100
	0.254	HP-200	0.287	HP-100
	0.251	P/N HME1200D	0.304	P/N HME200D
	0.241	P/N HME1200D	0.294	P/N HME200D
			0.290	P/N HME200D
2010-10-11 (14: 16-15: 59) 除气后	0.124	HP-1100	0.179	HP-100
	0.099	HP-1100	0.180	HP-100
	0.086	P/N HME1200D	0.189	HP-100
	0.090	P/N HME1200D	0.184	HP-100
	0.091	P/N HME1200D	0.162	P/N HME200D
	0.092	P/N HME1200D	0.157	P/N HME200D
	0.119	HP-200	0.165	P/N HME200D
	0.113	HP-200	0.172	P/N HME200D
	0.110	HP-200	0.169	P/N HME200D
	0.108	HP-200	0.186	P/N HME200D

注: 本表数据按测量时间顺序排列, 是对同一流槽试样在所示时段内的测量, 上午段为除气前测试, 下午段为除气后测试, 并不是每一行的数据能精确对时。在南方、瑞闽、中孚等公司测量的情况与本表所列情况基本相当, 由于篇幅所限, 在此不一一列举。

表 3.1 HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪对同一流槽试样进行对比测试

在河南明泰铝业有限公司 (板锭生产线):

时间	HDA-IV (ml/100g)	探头	ALSCAN (ml/100g)	探头
2010-10-23 (16: 28-17: 17)	0.353	HP-100	0.342	P/N HME200D
	0.085	HP-100	0.088	P/N HME200D
	0.074	HP-100	0.078	P/N HME200D

注: 本表数据按测量时间顺序排列, 是对同一流槽试样在所示时段内每行精确对时测量, 由于半连续铸造的时间关系, 铝液未经除气的测量数据只有一个, 即 0.353, 后两个数据是在另一生产线上铝液经除气后的测试。

表 3.2 HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪对同一流槽试样进行对比测试

从表 3.1、表 3.2 可以得出以下结论：

- 1) 进口和国产探头不论在 ALSCAN 测氢仪，还是在 HDA-IV 测氢仪上均取得了基本一致的测量结果。
- 2) HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪在南平铝业有限公司等对一流槽试样的测试结果差异很大，其误差完全不可接受。
- 3) HDA-IV 与 ALSCAN 测氢仪在河南明泰铝业有限公司对一流槽试样的测试结果基本吻合，误差可接受。
- 4) 结合本文 3.1 和 3.2 的试验，仪器对比测试结果差异的原因是仪器自身的问题而非探头问题。

通过 HDA-IV 和 ALSCAN 各自的上位机软件对表 3.1、表 3.2 中数据和其它公司提供的数据进行分析，发现 ALSCAN 测氢仪的“老泵”存在污染源问题，相对于河南明泰铝业有限公司和宜都东阳光高纯铝有限公司的新仪器（2010 年 4 月校验出厂，已更换成“新泵”），其测量数据明显偏高，测量曲线也不符合西华特定律的平衡测量原理。但是装有“新泵”的 ALSCAN 测氢仪的测量曲线明显合理。在这之后，笔者找到了 ALSCAN 测氢仪制造商 ABB 公司于 2009 年 6 月发布的其循环回路中关键部件——泵的升级公告^[10]“A/SCAN Pump Upgrade Program”，该公告的关键内容如下：

- 1) 老泵对高湿度环境敏感，对测量结果有影响。
- 2) 新泵对环境湿度不敏感，从而保证了测量结果可靠、稳定、真实。

3.4. ALSCAN 测氢仪“老泵”污染源问题的讨论

虽然 ABB 公司在其公告中发布了 ALSCAN 测氢仪老泵对高湿度环境的敏感问题，但是并未提及环境湿度的高低对仪器测量结果影响程度的大小。在行业内，人们普遍以 ALSCAN 测氢仪的测量值作为一个可信赖的结果，甚至是一个标准，因此，有必要对装有老泵 ALSCAN 测氢仪测量值的偏差进行定量化讨论，重新建立行业内液态铝及铝合金氢含量工艺水平的概念。

西华特（Sievert）定律指出：铝液氢含量是熔体温度和“平衡氢分压 PH_2 ”的函数。铝熔体温度的准确测量毫无问题，人们只需测准 PH_2 即可。

在南平铝业有限公司，用 ALSCAN 仪器对除气后的铝熔体进行了 30 分钟测量，其上位机软件在电脑上显示的氢含量曲线和 PH_2 曲线如下（图 3.3）：

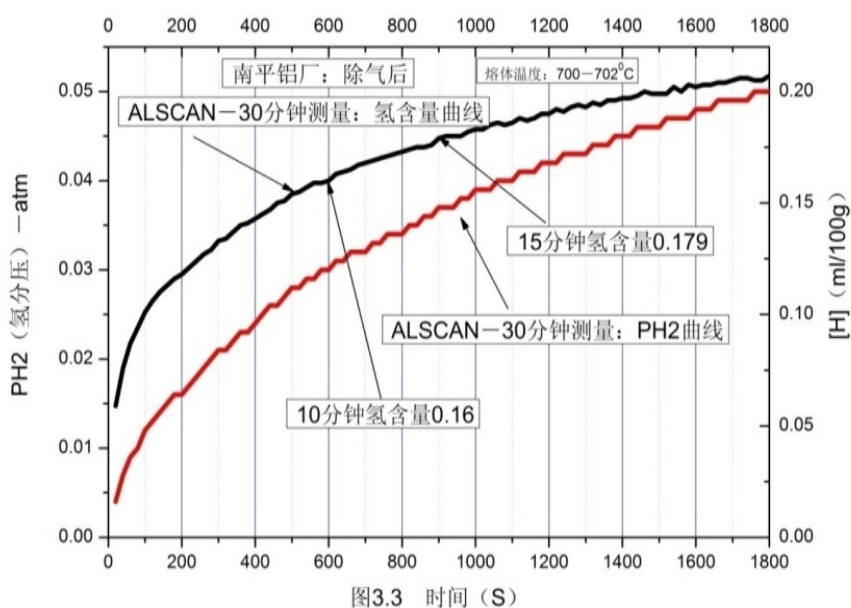


图3.3 时间 (S)

ALSCAN 测氢仪用户手册中的两档标准测量时间分别为 10 分钟和 15 分钟测量，但图 3.3 显示，在测量 30 分钟后，氢含量值和 PH_2 值仍在随时间增长，这显然是不合理的。这至少说明了两个问题：一，在规定的测量时间内，仪器未达到平衡状态，测量结果不准确。二，仪器的循环回路中有污染源存在，源源不断的污染介质通过探头与铝液反应生成氢气，使氢分压在封闭的循环回路

中不断增加，其表现是仪器的氢含量值逐渐上涨。

归集(表 3.1)中上位机软件的 PH₂ 曲线如下(图 3.4、图 3.5)。

因为每台 ALSCAN 仪器循环回路的运行参数和状态是一定的，因此我们可以假定在固定的测量时间内，ALSCAN 测氢仪受污染的程度也是大致相当的，也就是说，一个测量过程中污染对 PH₂ 值的贡献值是相对固定的。图中两台仪器在除气前后平均 PH₂ 的差值(分别为 0.022atm 和 0.024atm，两者相差对氢含量结果的影响不超过 5%，这一点可用数学方式导出)也证明了这一点。换句话说，在扣除老泵污染值后，HDA-IV 和 ALSCAN 测氢仪在南平铝业有限公司的所有对比测试结果是一致的。在中铝瑞闽铝板带有限公司测试现场的几十个数据表明：老泵 ALSCAN 测氢仪在 15 钟测量过程中，污染对 PH₂ 值的贡献值大约在 0.027atm。

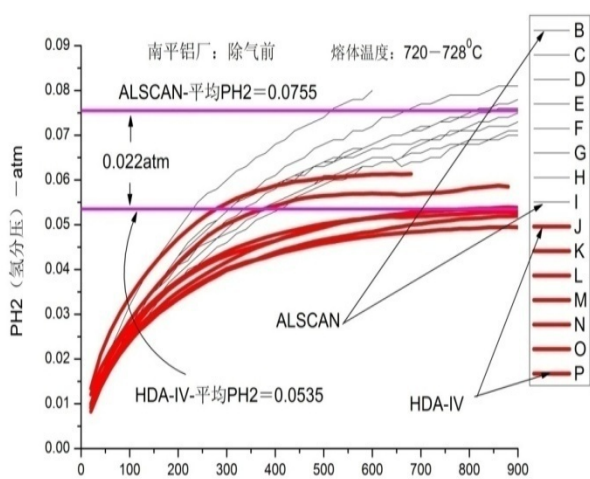


图3.4 时间 (S)

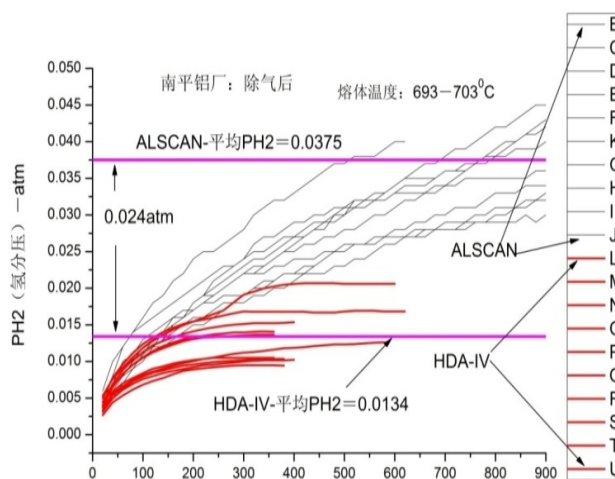


图3.5 时间 (S)

从图 3.4、图 3.5 中可以得出以下结论：

- 1) HDA-IV 测氢仪的 PH₂ 值随着测量时间的增加能走出一道符合水平渐近线方程的曲线，这与探头采样的浓差扩散原理是一致的。
- 2) 在除气后，老泵 ALSCAN 测氢仪测量的氢含量结果中由于污染产生的氢分压值大约是熔体中“真氢”的两倍。
- 3) 不论除气前后，在 ALSCAN 测氢仪扣除“老泵”PH₂ 污染值后，HDA-IV 和老泵 ALSCAN 测氢仪对同一试样的测量结果是基本一致的。

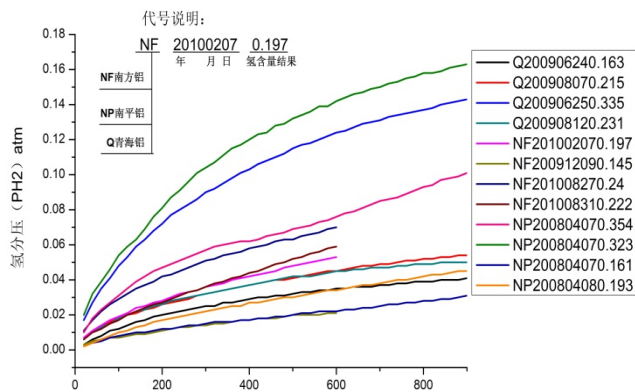


图3.6 时间 (S)

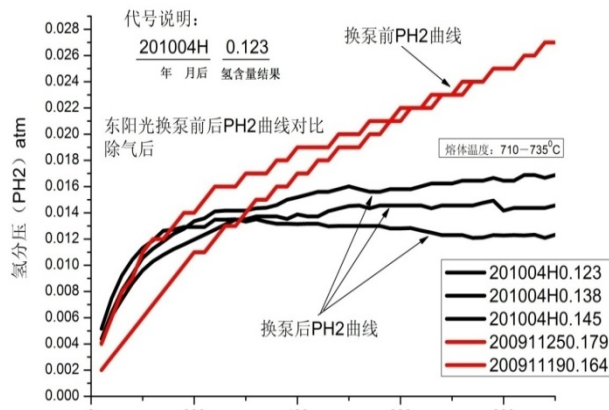


图3.7 时间 (S)

为了证明 ALSCAN 测氢仪“老泵”产生污染的普遍性和“新泵”的合理性，笔者收集了中铝青海铝分公司板带厂（2009年6月—8月近200个数据）、福建南方铝业有限公司（2009年11月—2010年10月近500个数据），宜都东阳光高纯铝有限公司（2009年11月—12月44个数据，2010年4月后5个数据——新泵）、福建南平铝业有限公司（2008年4月61个数据）。选取具有代表性的数据（探头插入铝熔体后的第2或第3次读数）并采用上位机软件中的PH₂曲线（图3.6、图3.7、图3.8）。同时将 HDA-IV 和新泵 ALSCAN 测氢仪在河南明泰铝业有限公司进行的对比测试数据（表3.2）归集成熔体温度曲线、PH₂曲线、氢含量曲线（图3.9、图3.10）。

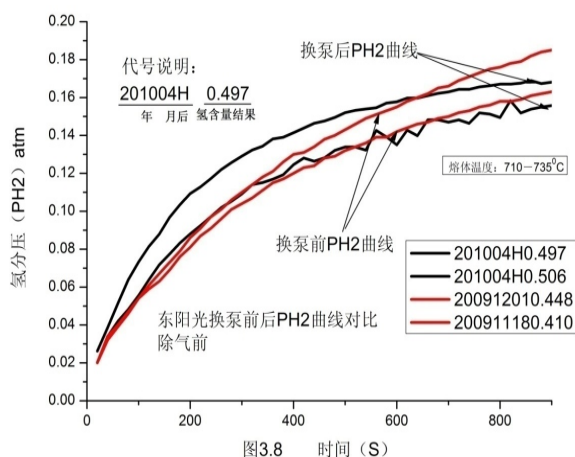


图3.8 时间 (S)

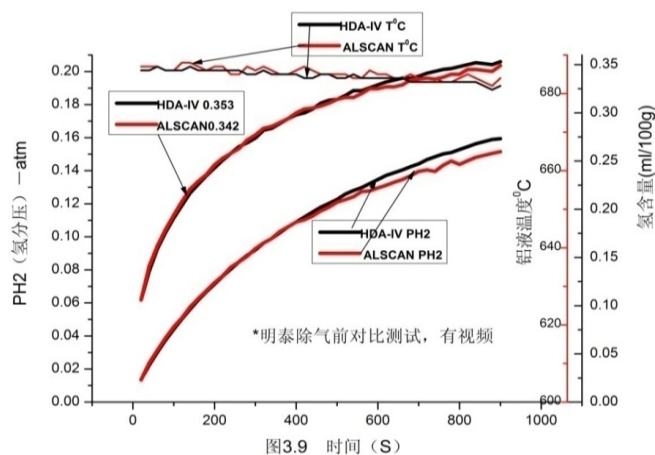


图3.9 时间 (S)

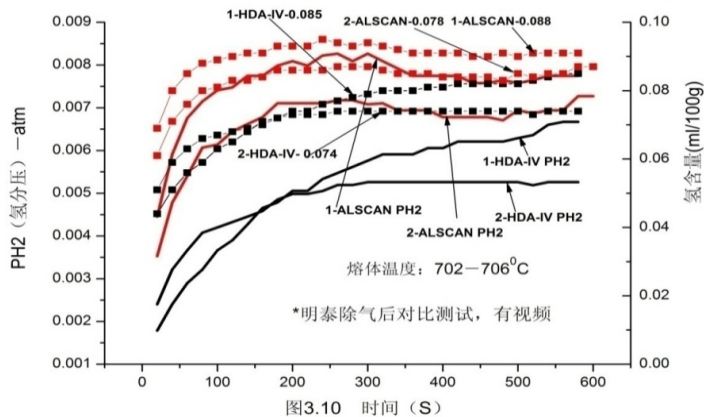


图3.10 时间 (S)

从图3.6—图3.10中可以有如下推论或讨论：

1) ALSCAN 老泵的污染问题具有某种程度的普遍性，不论季节、地域，其 PH₂ 值总是随时间增长，导致氢含量结果普遍偏高，特别是对除气较好的铝合金熔体而言，其偏差更为突出。

2) 在特定时段内，对于每一台老泵 ALSCAN 测氢仪，由于在规定的测量时间内污染值的大至固定，其相邻测量数据的重现性仍然是较好的，但就测量结果的真实性而言，这是一个假象。笔者

在此建议：要判断一个测量结果的真伪，除了相邻数据的重现性外，还要用上位机软件，查看氢分压或氢含量曲线图进行“平衡”判断。一个好的测量数据曲线必然符合水平渐近线方程。HDA-IV 测氢仪的测量界面是氢含量的实时曲线图，这非常方便操作人员现场分析数据的准确性和探头的工作状况。HDA-IV 测氢仪还设计了自动判断平衡的功能，在测量过程中，测量数据的平衡次数一旦达到了仪器设定的条件，仪器将自动终止测量并报告和存贮测量数据及结果（如图3.5和3.10所示）。

- 3) ALSCAN 测氢仪换成新泵后，其测量曲线明显改善。
- 4) HDA-IV 和 ALSCAN 新泵测氢仪对同一试样分别用进口 (P/N HME200D) 和国产 (HP-100) 探头对高、低氢含量铝液的测量均取得了基本一致的结果。对除气较好(氢含量在 0.15ml/100g 以下)的铝合金熔体而言，绝大部分取得平衡测量数据的时间都在 6 分钟以内。

- 5) 对于氢含量高于 0.35 ml/100g 以上的合金，在铝熔体温度高于 710℃ 条件下，15 分钟内大部份测量数据均能取得平衡或接近平衡的测量结果。

为了更进一步证明老泵 ALSCAN 测氢仪的测量结果普遍偏高，而“老泵”是唯一的“污染”原因，笔者将国内某铝业公司的一台 ALSCAN 测氢仪中的老泵换成 HDA-IV 测氢仪的泵系统，在实验室对同一坩锅铝熔体试样测量的结果基本一致^[11]如图 3.11

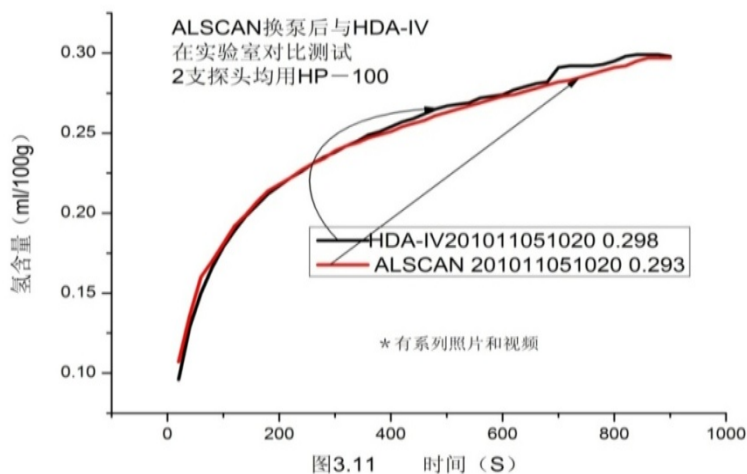


图3.11 时间 (S)

4. 关于测氢探头的评价

测氢探头的重要性并不亚于测氢仪本身。采样迅速、准确、无泄漏、适合现场高温工作环境的探头是测氢仪取得准确数据的必要条件。由于测氢仪封闭回路的体积很小，气密性要求甚高。因此，测氢仪工作时处于回路中的探头不能有任何微小的渗漏及污染。

目前国内在线测氢仪使用的探头主要有两种：一种是以 TELEGAS 探头为代表的外循环探头，另一种是以 ALSCAN 探头为代表的内循环探头。顾名思义，两者在工作原理上是不同的。

外循环探头采样时由于氢的传质是离开探头在铝熔体中以气泡——铝熔体为界面进行的，相对于内循环探头以探头表面——铝熔体为界面的氢传质而言，从动力学上来讲，似乎是外循环探头在采样时更快，更能接近平衡状态。

笔者制作了实验用外循环探头，在中铝华西铝箔厂的铸轧生产线上进行了与 HP-100 内循环探头的对比测试(用两台 HDA-IV 测氢仪于同一流槽试样)(图 4.1)

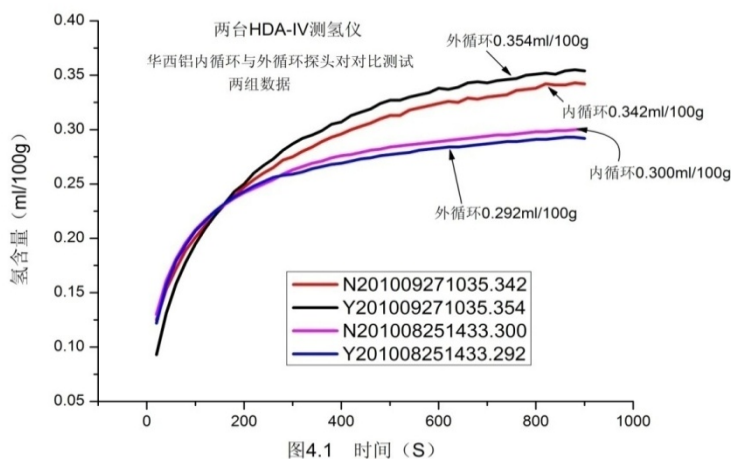


图4.1 时间 (S)

图示表明：内循环探头在采样速度和准确性上与外循环探头没有质的区别，在两台同型号仪器上取得了一致的测量结果。

在国际上，近些年来 TELEGAS 外循环探头已很少使用，也鲜有报道。笔者认为这主要有两方面原因：其一是 TELEGAS 探头插入铝熔体部份的表面上涂了一层疏松的陶瓷保护层，这将与熔体上方的空气形成连通通道。另外，探头的陶瓷集气罩与通孔陶瓷杆之间的密封在骤冷骤热条件下易产生从上述通道处的泄漏^[12]，导致氢含量结果偏低。图 4.1 之所以不用现有的商品外循环探头正是基于这一原因，而

ALSCAN 内循环探头没有类似的问题。其二是 TELEGAS 外循环探头在易用性和适合现场恶劣环境方面不如 ALSCAN 内循环探头。比如陶瓷体在冷热交变条件下易破裂、探头只能以垂直方式插入铝熔体、有机密封胶在高温下(200℃)容易失效，探头吹洗时容易造成铝液飞溅等问题。

本文试验中所涉及到的国产 HP 探头均为内循环探头。其设计原理与 ALSCAN 探头一致，福建南方铝业有限公司提供的探头试用情况是：两支 HP-100 探头的在铝液中的插入次数分别为 20 次和 22 次，累计工作时间分别为 400

分钟和 440 分钟。

5. HDA-IV 测氢仪简介

TELEGAS 测氢方法，即封闭回路循环法，由 Alcoa 公司于上世纪 50 年代开发。基于同样的原理，Bomem/Alcan 公司于 1989 年开发了 ALSCAN 测氢仪并已有数个升级版本。直到今天，使用封闭回路循环法原理的测氢仪仍然在全球商业市场上占据着主导地位。在很多技术文献中，使用不同设计原理或不同设计理念的测氢仪通常是以与 ALSCAN 测氢仪进行现场实测比对方式来公布其测量数据。笔者在此十分赞赏这种公开透明的技术交流方式，因为只有这样才能促使人们去找出产生问题的根源从而迅速提高液态铝及铝合金测氢技术水平。

成都瑞杰铝业技术有限公司现已开发了 HDA-IV 测氢仪和相应的 HP 系列测氢探头。相对于该系列仪器的前代产品，HDA-IV 测氢仪已有了质的进步。首先，其传感器及配套电路设计方案能通过氢标样验证的范围已从原来的 10% (vol%H₂, Ba1N₂) 提高到了 80% (vol%H₂, Ba1N₂)，从而保证了熔体高、低氢含量数据的真实性。其次，HDA-IV 测氢仪的实时曲线图形界面和上位机软件图形界面（图 5.1 上位机软件中氢含量和 PH₂ 曲线图）十分方便操作人员和管理人员对测量过程和测量结果进行分析和判断。再次，同一台 HDA-IV 测氢仪的可靠性和稳定性在各厂家现场的实证研究中已有所体现。此外，从 2010 年 8 月 14 日到 10 月 15 日，浙江巨科铝业有限公司使用 HDA-IV 测氢仪已累计测量 202 个数据，至今未出现故障。至于 HDA-IV 测氢仪的使用功能方面，笔者在此与 ALSCAN 测氢仪列表对比如下：

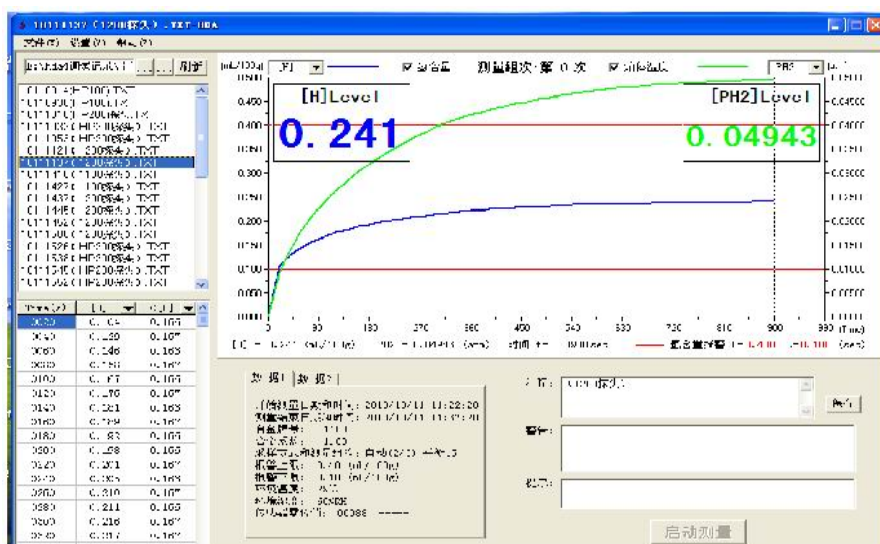


图5.1 HDA-IV测氢仪上位机软件界面截图

功能或配置	HDA-IV	ALSCAN	注释
主板	四层板	双面板	HDA-IV 集成化程度与抗干扰能力优于 ALSCAN
传感器精度	热敏传感器	热敏传感器	两者全量程范围内精度相当
上位机软件	有	有	可图形读出仪器中的测量文件，用于数据分析和 管理，仪器远程电脑控制
显示	5 吋彩色触摸屏	发光数码管	HDA-IV 图型界面，优于 ALSCAN 数码管，方便现

			场掌控采样探头工况。
U 盘数据管理	有	无	HDA-IV 可随时随地将测量文件转存至电脑进行数据分析和管理
平衡后测量自动终止	有	无	在保证数据准确条件下延长探头寿命
电源	交直流两用	交流	HDA-IV 配有 9Ah 锂电池，内置充电器，理论工作时间 7 小时以上
湿度氢含量	有	可选配置	配湿度仪测量环境湿度氢含量（仪器自动计算出铝熔体与环境湿度相平衡的氢含量）
探头失效检测	有	可选配置	不符合测量原理所定义的测量曲线时有警告提示
测量平衡检测	有	可选配置	不符合测量原理所定义的测量曲线时有警告提示
数据存贮器	有	有	HDA-IV 以文件方式存贮测量数据 500 组，ALSCNA 大约 100 多组
探头	内循环探头	内循环探头	两者的测氢探头使用寿命相当，不同探头对同一试样的测量重现性均良好（误差可接受范围）
现场打印	有	有	可实时打印测量过程和结果数据
长周期测量	有	有	便于工艺研究时调整除气设备的各项工艺参数（HDA-IV 长周期测量为 50 分钟）
通讯	RS485	RS232	用于与电脑联机，远程控制操作，联机后可将测量文件转存至电脑进行数据分析和管理
探头摆动	有	有	必要时用于对静置或流速小于 5cm/s 的熔体加快测量速度
载气瓶容量	1000ml	300ml	HDA-IV 一次充气支持更多数据的量，两者充气方式一致

6. 结论

- 1) 所有符合西华特 ($[H]=KS\sqrt{PH_2}$) 定律设计的测氢仪，其 K、S 值的定义公式应尽可能统一。如有修正，在操作手册中应明示，否则，会造成测量数据无可比性，导致数据失真。
- 2) ALSCAN 测氢仪的老泵系统确有污染，其后果是使氢含量测量结果偏高。
- 3) 判断氢含量测量结果真伪的方法除对同一试样相邻数据的重现性外，还应加上对测量过程中其氢分压或氢含量曲线是否符合水平渐近线方程的判断。新泵 ALSCAN 测氢仪与 HDA-IV 测氢仪对同一试样能够取得基本

一致的测量结果，这些测量结果的氢含量或氢分压测量曲线均符合水平渐近线方程。

- 4) 测氢探头采样迅速、准确、无泄漏、无污染、适合现场高温工作环境，是测氢仪测准数据所必须的要素。合格的外循环探头与内循环探对同一试样的测量结果是基本一致的。
- 5) 在多家工厂的实证研究初步证明了 HDA—IV 测氢仪和相应测氢探头的可靠性、稳定性和方便易用性。

7. 致谢

在此十分感谢参与此次实证研究的公司和相关技术人员，他们在现场测试，试验数据分析和提供过去数据方面给予了笔者极大的帮助和支持。本文所列数据的绝大部分给出了时间、地点等信息，其目的在于体现本文论据的真实、客观。

参考文献

- 1) Todd Gansemer; *Brian Reynolds*; Jim Hart; D. Corleen Chesoni “Improvement in Hydrogen Measurement Technique for Molten Aluminum”, TMS 2007, 摘要.
- 2) 《Alscan 测氢仪操作手册》. Analytical and Advanced Solutions ABB Inc. Revision 1-4, April 2007.
- 3) 《Telegas 测氢仪操作手册》. Alcoa Technical Center. 1996.
- 4) 《HDA—IV 测氢仪操作手册》. 成都瑞杰铝业技术有限公司. 2010.
- 5) 王祝堂. 田荣璋. 顾景诚. 曾苏民. 《铝合金及其加工手册》. 长沙: 中南工业大学出版社. 2000. p399.
- 6) 《YS/T 600-2009 铝及铝合金液态测氢方法 闭路循环法》. 中华人民共和国工业和信息化部. 2009.
- 7) 《ELH-IV 测氢仪操作手册》西南铝业(集团)有限责任公司计量控制中心. 2006.
- 8) 《YST 685-2009 铝及铝合金液态测氢仪》. 中华人民共和国工业和信息化部发部. 2009.
- 9) HDA4 与 ALSCAN 串联用同一探头对比测试照片记录. pdf. 成都瑞杰铝业技术有限公司存档. 2010.
- 10) 4473 AlSCAN Upgrade 06-09 (H).pdf. Analytical Business Unit ABB Inc. 2009-06.
- 11) Alscan 换泵后与 HDA—IV 对比测试照片记录. pdf. 成都瑞杰铝业技术有限公司存档. 2010.
- 12) 外循环探头泄漏实验照片或视频记录. 成都瑞杰铝业技术有限公司存档. 2010.