

## 镁合金熔液氢含量的数学模型

许四祥, 马爱萍

(安徽工业大学 机械工程学院, 马鞍山 243002)

**摘 要:** 从材料热力学的角度, 推导纯镁及镁合金熔液氢含量的数学模型, 并结合已有的镁液中氢的溶解度的测试数据, 得出镁熔液中氢的溶解度与镁液温度、氢分压之间的对数关系。该模型所计算的氢热焐值与 Ovreliid 理论值相吻合; 将该数学模型计算值与已知的实测值相比较, 该模型的合理性得到验证。

**关键词:** 镁; 镁合金; 镁合金熔液; 氢含量; 数学模型

中图分类号: TG243<sup>+</sup>.1

文献标志码: A

## Mathematic model of hydrogen content in magnesium alloy melt

XU Si-xiang, MA Ai-ping

(School of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

**Abstract:** Based on thermodynamics and acknowledged data, models of hydrogen content in magnesium melt were deduced out. The logarithmic correlation of hydrogen solubility with temperature of magnesium melt and hydrogen partial pressure was obtained. The enthalpy of hydrogen gas calculated by the model is consistent with Ovreliid' theoretical value. Therefore, the soundness of the models is verified.

**Key words:** magnesium; magnesium alloy; magnesium alloy melt; hydrogen content; mathematic model

镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有密度小、比强度和比刚度高、减震性和散热性好等优点, 在汽车、通讯设备和电子行业中得到日益广泛的应用<sup>[1]</sup>, 但是, 显微气孔影响了它的力学性能<sup>[2-4]</sup>。对于镁合金铸件中的显微气孔的来源, 有 2 种观点: 凝固收缩和氢气析出。文献[5-6]认为, 显微气孔的形成完全是由凝固收缩引起的, 氢在镁的液、固两相中存在溶解度差异导致氢气析出没有起作用。而文献[7-11]则认为是氢气析出起作用的。早期的研究无法有效地测量氢气。近年来通过采用一种新的镁合金测氢仪器<sup>[9]</sup>(氢分离装置)证实了第 2 种观点, 即使在镁合金的最大固溶度以下, 显微气孔的量与氢含量也成正比。因此, 在镁铸件的生产过程中采用多种方法对镁液进行精炼, 从而减少或防止显微气孔的产生。

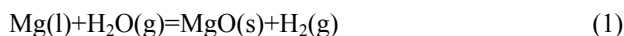
目前, 测试镁合金中氢含量的方法主要有 2 种:

取样法和直接法<sup>[12]</sup>。它们分别以真空萃取法和氢分离法为代表。真空萃取法测试虽然可靠和精确, 但取样要求高, 测试时间长(1~2 h), 难以用于现场检测; 氢分离法能直接测量镁液中的氢, 无需取样, 但测试时间也很长。这些方法都只适合实验室用。开发适合炉前现场检测的简单、直接、快速和精确的测氢装置是镁合金测氢技术发展的方向。但开发这种装置的主要问题是缺乏合适的氢含量数学模型。目前, 还没有合适的数学模型描述镁液氢含量与镁液温度、氢分压等参数之间的关系。为此, 本文作者对镁合金熔液中氢含量的数学模型进行研究。

### 1 镁熔体中的氢

熔炼时溶入镁熔液的主要气体是氢气<sup>[13]</sup>。镁熔液

中的氢主要来源于熔剂中的水分、金属表面吸附的潮气以及金属腐蚀带入的水分。镁熔液的吸气机理是



BAKKE 等<sup>[14]</sup>从动力学方面进行了阐述,认为氢从大气进入镁熔液中经历5个阶段:1)在镁熔液表面上方的水蒸气扩散到气液边界;2)水分子在气液表面吸附;3)镁与吸附的水蒸气发生反应生成氢气, $\text{Mg(l)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ;4)生成的氢气在界面上离解成原子态的氢, $\text{H}_2 = 2[\text{H}]$ ;5)氢原子通过扩散和传质进入镁熔液中,其机理如图1所示,其中 $K$ 为反应平衡常数。

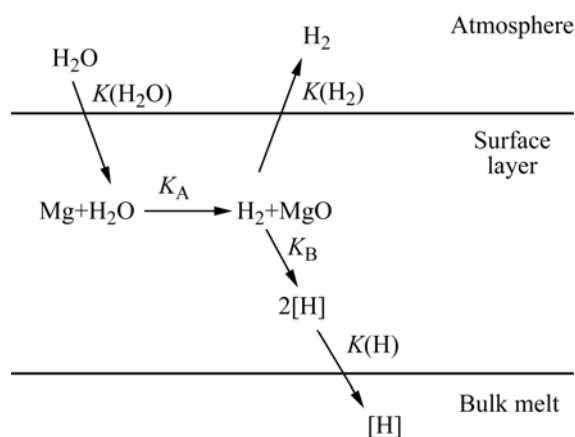


图1 氢从大气进入镁熔液中溶解机理<sup>[14]</sup>

Fig.1 Mechanism for dissolution of hydrogen into melt from moisture<sup>[14]</sup>

## 2 纯镁熔液氢含量的数学模型

### 2.1 数学模型

氢气在镁熔液中溶解时离解为原子态的氢,其过程可表述为: $1/2\text{H}_2\text{(g)} = [\text{H}]\text{(l)}$ ,式中 $[\text{H}]$ 表示已成为镁熔液中的溶质。由于氢气的溶解度很小,溶液可视为稀溶液。亨利定律的应用条件是:1)稀溶液中的溶质;2)溶质在气、液两相中存在形式相同。当氢气在镁液而发生离解时,在气、液两相中存在形式不同,则亨利定律不能适用<sup>[15]</sup>,此时,氢的溶解度与氢分压的关系服从 Sievert 定律(亦称平方根定律)。依据 Sievert 定律,得到氢浓度与氢分压的关系(氢分压是相对一个大气压的):

$$c(\text{H}) = K \sqrt{p(\text{H}_2)} \quad (3)$$

式中: $c(\text{H})$ 为平衡状态下氢原子在金属液中的浓度(严格地说应当为活度,但当浓度很低时,可以代替活度); $K$ 为反应平衡常数; $p(\text{H}_2)$ 为氢分压。

由平衡常数与标准吉布斯函数的关系:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

在一定的温度下(650~900 )有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

式中: $\Delta G$ 为标准吉布斯自由能; $\Delta H$ 为标准反应热焓; $\Delta S$ 为反应的熵。

将式(4)和(5)代入式(3),得到:

$$\lg c(\text{H}) = 0.5 \lg p(\text{H}_2) - \frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (6)$$

在一定的温度范围内, $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 是常数,式(6)可简化为

$$\lg c(\text{H}) = 0.5 \lg p(\text{H}_2) - A/T + B \quad (7)$$

总结国外大多数研究工作者在纯镁中温度与氢含量对应关系的测试数据,并通过最小二乘法进行拟合,得到拟合曲线如图2所示,此处,氢含量即为氢溶解度。考虑到本研究仅局限于镁熔液,固态镁中氢的测量在此略去,拟合曲线中仅研究温度高于650 的部分曲线。由于文献[16~21]中采用的氢含量的单位为ppm,这里将其转化为标准单位 $\text{cm}^3/\text{kg}$ ,关系式为 $1 \text{ ppm H}_2 = 11.1 \text{ cm}^3/\text{kg}$ 。根据该拟合溶解度曲线可得出: $A=1332$ ;  $B=1.568$ ,即纯镁液氢含量的数学模型为

$$\lg c(\text{H}) = 0.5 \lg p(\text{H}_2) - 1332/T + 1.568 \quad (8)$$

从上述数学模型可推导出 $\Delta H=25504 \text{ J/mol}$ 。该值与OVRELID<sup>[22]</sup>的计算值( $\Delta H=25160 \text{ J/mol}$ )的差异很小。

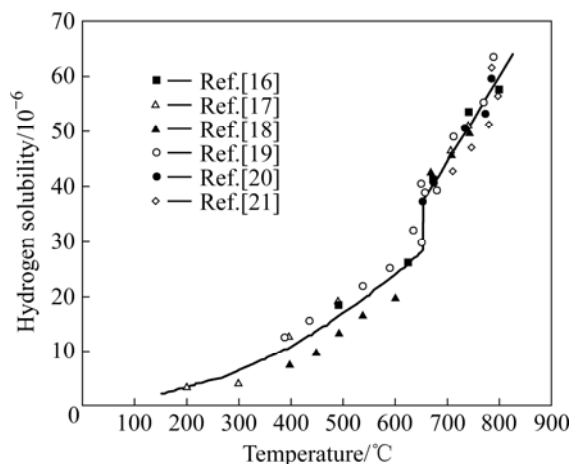


图2 纯镁中氢的溶解度<sup>[16~21]</sup>

Fig.2 Hydrogen solubility in pure magnesium<sup>[16~21]</sup>

## 2.2 验证

文献[23]列出了纯镁液中氢的溶解度(见表1)。为了检验该数学模型的合理性,将该数学模型计算值与文献[23]的值进行比较,结果如表2和3所列。

由表2和表3可以看出,该数学模型的计算值和实测值相吻合,最大误差为0.7%,可认为该数学模型是合理的。WATANABE等<sup>[16]</sup>推导出纯镁液中氢含量的数学模型: $\lg s = 0.5 \lg p(\text{H}_2) - 1360/T + 3.21$ 。该模型的A和B值来源于文献[24]。文献中的 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 的值在当时存在争议,故它的模型计算值与实测值有较大差别,也未得到有效的验证。

表1 氢在纯镁中的溶解度<sup>[23]</sup>

Table 1 Hydrogen solubilities in pure magnesium<sup>[23]</sup>

| Temperature/<br>°C | Hydrogen solubility/(cm <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ) |                          |                          |                           |
|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
|                    | 2.7 × 10 <sup>4</sup> Pa                                 | 5.4 × 10 <sup>4</sup> Pa | 8.1 × 10 <sup>4</sup> Pa | 1.01 × 10 <sup>5</sup> Pa |
| 640                | 156                                                      | 224                      | 273                      | 307                       |
| 675                | 238                                                      | 338                      | 414                      | 465                       |
| 725                | 306                                                      | 433                      | 532                      | 601                       |
| 775                | 321                                                      | 457                      | 561                      | 631                       |

Note: The original units were transformed into the standard ones

表2 675 °C时纯镁中氢含量的文献值和该数学模型计算值的比较

Table 2 Comparison of literature's values and calculated values by model at 675 °C

| Pressure/Pa            | Hydrogen content/(cm <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ) |                           |
|------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------|
|                        | Literature's value <sup>[23]</sup>                    | Calculated value by model |
| 1.01 × 10 <sup>5</sup> | 465                                                   | 463                       |
| 8.1 × 10 <sup>4</sup>  | 414                                                   | 411                       |
| 5.4 × 10 <sup>4</sup>  | 338                                                   | 336                       |
| 2.7 × 10 <sup>4</sup>  | 238                                                   | 238                       |

表3 775 °C时纯镁中氢含量的文献值和该数学模型计算值的比较

Table 3 Comparison of literature's values and calculated values by model at 775 °C

| Pressure/Pa            | Hydrogen content/(cm <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ) |                           |
|------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------|
|                        | Literature's value <sup>[23]</sup>                    | Calculated value by model |
| 1.01 × 10 <sup>5</sup> | 631                                                   | 631                       |
| 8.1 × 10 <sup>4</sup>  | 561                                                   | 560                       |
| 5.4 × 10 <sup>4</sup>  | 457                                                   | 458                       |
| 2.7 × 10 <sup>4</sup>  | 321                                                   | 323                       |

## 3 镁合金熔液氢含量的数学模型

### 3.1 数学模型

当涉及镁合金时,引入活度因子 $f(\text{H})$ ,式(3)变为

$$f(\text{H})c(\text{H}) = K \sqrt{p(\text{H}_2)} \quad (9)$$

进一步推得

$$\lg c(\text{H}) = -\lg f(\text{H}) + 0.5 \lg p(\text{H}_2) - \frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (10)$$

对于纯镁, $f(\text{H})=1$ ;对于镁合金, $f(\text{H})$ 随合金的种类和所占比例而变化。以镁合金AZ91为例,活度因子 $f(\text{H})$ 与其他元素相互作用系数的关系为

$$\lg f^j(\text{H}) = \sum_{j=2}^n e^j(\text{H})[j] \quad (11)$$

AZ91 镁合金中的主要合金元素为铝和锌,合金含量分别为9%和1%,其他微量元素忽略不计。文献[25]给出了铝与氢的相互作用系数为0.0087;锌与氢的相互作用系数为0.0064。由式(11)可得出活度因子,再代入式(10)得到镁合金液AZ91氢含量的数学模型:

$$\lg c(\text{H}) = 0.5 \lg p(\text{H}_2) - 1332/T + 1.483 \quad (12)$$

### 3.2 验证

为了检验该模型的正确性,与OVRELID等<sup>[22]</sup>的测试结果相比较,结果如图3所示。模型计算值和实测值的比较结果如表4所列。

从表4可看出,该模型计算值与实测相很吻合,最大误差仅为1.4%,验证了该模型的合理性。该模型的建立对研究镁合金中的氢及开发镁液快速测氢仪具有非常重要的意义。

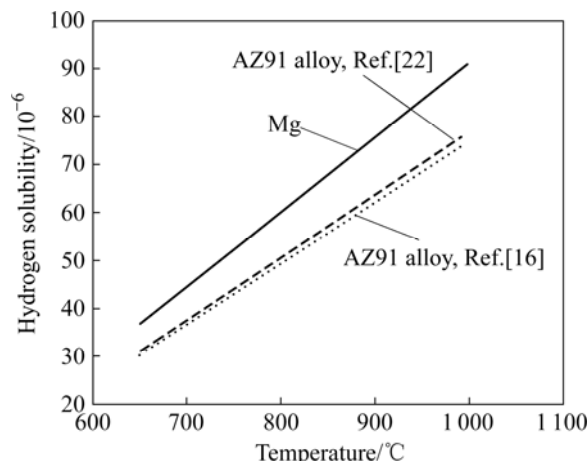


图3 纯镁及镁合金AZ91中氢的溶解度<sup>[22]</sup>

Fig.3 Hydrogen solubilities in pure Mg and AZ91 alloy<sup>[22]</sup>

表 4 镁合金氢含量的实测值和数学模型计算值的比较  
( $p(\text{H})=1.013\ 25 \times 10^5\ \text{Pa}$ )

Table 4 Comparison of practical values and calculated values by model (at  $1.013\ 25 \times 10^5\ \text{Pa}$ )

| Temperature/<br>°C | Hydrogen solubility/( $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |                           |
|--------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------|
|                    | Literature's value <sup>[22]</sup>                         | Calculated value by model |
| 650                | 342                                                        | 347                       |
| 675                | 373                                                        | 378                       |
| 700                | 408                                                        | 411                       |
| 725                | 439                                                        | 445                       |
| 750                | 476                                                        | 48                        |
| 775                | 508                                                        | 515                       |
| 800                | 546                                                        | 551                       |

## 4 结论

1) 根据热力学原理, 推导出纯镁和镁合金 AZ91 熔液氢含量的数学模型:

对于纯镁:  $\lg c(\text{H})=0.5\lg p(\text{H}_2)-1\ 332/T+1.568$

对于 AZ91 合金:  $\lg c(\text{H})=0.5\lg p(\text{H}_2)-1\ 332/T+1.483$

2) 将氢含量数学模型的计算结果和已知的数据相比较可知, 所建立的模型是正确的。

## REFERENCES

- [1] DEKER R F. The renaissance in magnesium[J]. Advanced Materials & Processes, 1998, 154(3): 31–33.
- [2] YUAN Guang-yan, LIU Man-ping, DING Wen-jiang, INOUE A. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Si-based alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 357(1/2): 314–320.
- [3] DU Wen-wen, SUN Yang-shan, MIN Xue-gang, XUE Feng. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al based alloy with calcium and rare earth additions[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 356(1/2): 1–7.
- [4] YUAN Guang-yan, SUN Yang-shan, DING Wen-jiang. Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 308(1/2): 38–44.
- [5] BUSK R S, BOBAKEK E G. Hydrogen in magnesium alloys[J]. Trans AIME, 1947(171): 261–276.
- [6] OKUMURA A, SUWA H, KANZAWA R. Manufacture of magnesium alloys wheels[C]// 46th Annual World Magnesium Conference. Nottingham: IMA, 1989: 11–13.
- [7] WHITTENBEGGER E J, RHINES F N. Origin of porosity in castings of magnesium-aluminium and other alloys[J]. Journal of Metals, 1952(7): 409–420.
- [8] EMLEY E F. Principles of magnesium technology[M]. Oxford: Pergamon Press, 1966: 156.
- [9] MIKUCKI B A, SHEAROUSE J D. Interdependence of hydrogen and microporosity in magnesium alloy AZ91[C]// SAE, International Congress and Exposition. 1993(3): 107–115.
- [10] YE H, YAN Z L, SHEN B, XUE Z F. Analysis on the weld defects of AZ91D magnesium alloy joints[J]. Materials Science Forum, 2009, 610: 931–935.
- [11] 胡中潮, 张二林, 曾松岩. AZ91 镁合金旋转喷吹除气理论分析及试验研究[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1622–1627.  
HU Zhong-chao, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan. Theoretical analysis and experimental research of degassing of AZ91 magnesium alloy by spinning spraying degassing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1622–1627.
- [12] 许四祥, 吴树森, 毛有武, 李西前. 镁熔体中含氢量检测方法的研究进展[J]. 铸造技术, 2005, 26(7): 594–596.  
XU Si-xiang, WU Shu-sen, MAO You-wu, LI Xi-qian. Research of the measurement of hydrogen in magnesium melt[J]. Foundry Technology, 2005, 26(7): 594–596.
- [13] HAN J W, KIM D J, YOU B D, ENGH T A. Effect of gas bubbling and impeller agitation on degassing kinetics during magnesium alloy (AZ91D) melt recycling — Water model approach[J]. Materials Science Forum, 2003, 439: 192–199.
- [14] BAKKE P, LAURITZEN J L, ENGH T A, OYMO D. Hydrogen in magnesium absorption, removal and measurement[C]// KVANDE H. Light Metals 1991. New Orleans: TMS, 1991: 1015–1023.
- [15] 章燕豪. 物理化学[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1988: 165.  
ZHANG Yan-hao. Physical chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1988: 165.
- [16] WATANABE T, HUANG Y C, KOMATSU R. Solubility of hydrogen in magnesium[J]. Light Metals, 1975, 25(2): 76–81.
- [17] KOENEMAN J, METCALFE A G. The solubility of hydrogen in magnesium[J]. Trans ASM, 1959, 51: 1072–1082.
- [18] SHAPOVALOV V I, SERDYUK N P, SEMIK A P. Magnesium-hydrogen and aluminum-hydrogen phase diagrams [J]. Dop Akad Nauk Ukr RSR Ser A, 1981(6): 99–101.
- [19] CHENEGA D F, GOTVJANSKIJ R, PRISJASZNJOK V. Diffusion and solubility of hydrogen in liquid magnesium[J]. Betsn Kiev Politekn Inta Kiev, 1979(17): 56–58.
- [20] POPVIC Z D, PIERCY G R. Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium[J]. Metall Trans A, 1975, 6A(10): 1915–1917.
- [21] SHAPOVALOV V I, SEMIK A P, TIMCHENKO A G. On the solubility of hydrogen in liquid magnesium[J]. Metall, 1993(3): 25–28.
- [22] OVRELID E, ENGH T A, OYMO D. Hydrogen measurement in pure and alloyed magnesium[J]. Light Metals, 1994, 43(2): 771–778.
- [23] EMLEY E F. Principle of magnesium technology( ) [M]. Oxford: Pergamon Press, 1996: 352.
- [24] SMITHELLS C J. Metals reference book: Vol [M]. London: Butterworths, 1955: 83.
- [25] WATANABE T, HUANG Y C, KOMATSU R. Determination of hydrogen content in magnesium[J]. Light Metals, 1976, 26(2): 67–75.

(编辑 杨 华)