

焊接船体钢时的氢

〔苏〕P. A. 科兹洛夫 著

科学出版社

U 633.11/2443

焊接船体钢时的氢

〔苏〕P. A. 科兹洛夫著

尹	士	科	译
陈	良	材	校

科学出版社

1973

DU29/06

内 容 简 介

本书介绍了测定船体焊缝金属和熔敷金属中含氢量的方法,氢的数量多少与工艺因素和焊接方法之间的关系,以及氢向近缝区扩散的资料等等。最后本书还叙述了降低氢含量以及降低氢对冷裂纹和形成气孔的措施。

本书可供造船工业中从事焊接的工人、工程技术人员以及其它机械制造工业部门中的焊接工人、工程技术人员参考。

Р. А. КОЗЛОВ

ВОДОРОД ПРИ СВАРКЕ КОРПУСНЫХ СТАЛЕЙ

Издательство «Судостроение»

Ленинград

焊接船体钢时的氢

[苏] Р. А. 科兹洛夫 著

陈 士 科 译
陈 良 材 校

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1973 年 11 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1973 年 11 月 第一次印刷 印张: 4 13/16

印数: 0001—6,400 字数: 109,000

统一书号: 15031·74

本社书号: 266·15—3

定 价: 0.52 元

目 录

第一章 氢在焊缝金属中的浓度	1
§ 1. 氢在电弧气氛中的特性	1
§ 2. 氢在焊接熔池金属中平衡浓度的计算	4
§ 3. 焊缝金属和熔敷金属中氢的测定方法	8
第二章 焊接条件对焊缝金属中含氢量的影响	18
§ 4. 埋弧自动焊和半自动焊时的氢	18
§ 5. 手工焊时的氢	29
§ 6. 气体保护焊时的氢	48
第三章 在氢作用下气孔的形成	56
§ 7. 采用铁素体材料焊接时气孔的形成	56
§ 8. 采用奥氏体材料焊接时气孔的形成	62
第四章 在氢作用下熔敷金属的脆化	64
§ 9. 熔敷金属氢脆性的测定方法	66
§ 10. 氢对熔敷金属脆性的影响	71
§ 11. 冷却速度和合金化程度对氢脆性的影响	78
§ 12. 变形速度和试验温度对氢脆性的影响	88
第五章 氢由焊缝向近缝区的扩散	96
§ 13. 采用铁素体和奥氏体材料焊接时氢的扩散	96
§ 14. 近缝区中氢可能达到的浓度	105
第六章 在氢作用下冷裂纹的形成	113
§ 15. 焊接船体钢时冷裂纹的形成	113
§ 16. 冷裂纹形成的机理和原因	129
第七章 降低焊接接头中形成冷裂纹和气孔的 工艺措施	138
§ 17. 减少裂纹生成的措施	138

§ 18. 降低裂纹扩展的措施	143
参考文献	146

第一章 氢在焊缝金属中的浓度

§ 1. 氢在电弧气氛中的特性

氢以原子状态溶解在铁中,形成间隙固溶体.在平衡条件下,氢在铁中的溶解度取决于气相氢的分解压和温度,可按西维尔茨(Сивертс)定律计算^[31].

$$[H] = K_{H_2} \sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

式中: $[H]$ ——氢在铁中的浓度(毫升/100 克);

K_{H_2} ——平衡常数, 它与温度有关系;

P_{H_2} ——气相中分子氢的分解压.

许多研究工作者^[15, 22, 31, 66]研究了氢在铁中的溶解度.资料[15]介绍了氢在液体铁中溶解度最新的和最可靠的数值.

资料[31]给出了气相分子氢的压力为一个大气压时,氢在固态铁中的溶解度(表 1).由上述数据可知:氢在 500°C 以下的溶解度很小,并且不能够准确的测定.

当铁变成液体状态时,氢的溶解度陡然增高.按照[31]的数据:当压力为一个大气压,温度为 1530°C 时,氢的溶解度为 23.0 毫升/100 克.

表 1 当气相氢的压力为一个大气压时,氢在铁中的溶解度

温度 (°C)	500	700	900 (α)	900 (γ)	1100	1200	1250	1350	1400 (γ)	1400 (δ)	1530
H ₂ (毫升/100克)	0.6	1.8	3.0	4.7	7.0	8.2	8.8	10.1	10.5	10.1	14.25

不同的合金元素能够改变氢在铁合金中的溶解度。但是根据[31,66]的数据来看：加入少量的合金元素，如碳、硅、锰、铬、镍和铝，对氢在铁中的溶解度影响不大。因此，可以认为：氢在低合金金属中的溶解度与在铁中一样。氢在高合金铁素体和奥氏体金属中的溶解度与在纯铁中的溶解度有很大区别。

当炼钢温度达到 1685°C 时，溶化的工业纯铁中，氢的溶解度可用以下经验公式计算：

$$\log V_0 = 0.5 \log P_{H_2} - \frac{1745}{T} + 0.888 \quad (2)$$

式中： V_0 ——氢在纯铁中的溶解度(毫升/100 克)；

P_{H_2} ——气相中氢的分压(毫米汞柱)；

T ——温度(°K)。

随着温度的增高，氢在液态铁中的溶解度先是增大，然后逐渐降低，当达到铁的沸腾温度时降低到零。

文献[22]介绍了通过试验测定的在温度高达铁的沸腾温度时，氢在铁中的溶解度(图 1)。

当温度为 2450°C 时，观察到最大的溶解度为 40.5 毫升/100 克。焊接过程中存在于电弧空间的溶滴金属温度为 2300±

200°C 并在压力为 760 毫米汞柱时，氢的最大含量为 34—40.5 毫升/100 克。

文献[22]介绍的通过试验得到的氢在铁中的溶解度，与

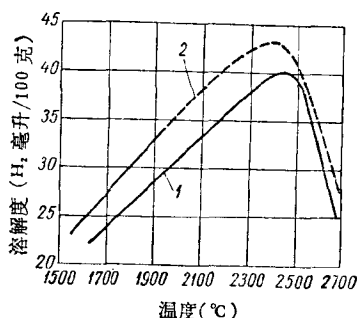


图 1 氢在铁中的溶解度与温度的关系
1——文献[22]的数据；
2——文献[56]的数据

文献[56]中计算含铁 99% 和锰 1% 的合金所得到的数据是相当吻合的。按照文献[56]的数据：氢在铁中的最大溶解度是 43 毫升/100 克，并且这个最大值是在温度接近 2400°C 时达到的。

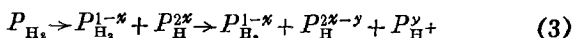
焊接时，弧柱的温度相当高，根据焊接规范、焊接方法和焊接材料的不同，这个温度可接近 6000—8000°K^[1]。

随着焊接规范和焊接方法的不同，通过电弧的焊条金属溶滴的温度为 2100—2500°C。因此，焊接电弧是气体和金属蒸汽的混合物。

焊接电弧气氛中的金属蒸汽所占的百分比是相当大的。因此，电弧气氛中氢的分解压总是低于 100%。

由于焊接电弧的温度很高，氢在其中能以不同形式存在：分子氢、原子氢和离子氢。

焊接时，水分和其它含氢化合物分解成分子氢。在焊接弧柱中，一部分分子氢分解成原子氢，一部分原子氢按如下方式电离为离子氢(质子)：



式中： P_{H_2} , P_H , P_{H^+} ——分子氢、原子氢和离子氢的相应分解压；

α ——在给定温度下分子氢的分解度；

γ ——在给定温度下原子氢的电离度。

在焊接电弧气氛中，分子氢、原子氢和离子氢分解压的总合等于 $P_{H_2}^{1-\alpha}$ 。

根据上述情况，焊条金属熔滴中氢的平衡浓度 $[H]$ ，与分子氢、原子氢和离子氢的分解压有关，在通常情况下，可用下列简化公式表示：

$$[H] = K_{H_2, H, H^+} \sqrt{P_{H_2, H, H^+}^{1-\alpha}} \quad (4)$$

得到的数据表明，在焊接条件下，甚至气相氢的分解压相

对地不高时,也给金属吸收氢创造了特别有利的条件。

电弧气氛的精确成分很难测定。由于焊接过程中温度特别高,不可能直接进行分析,金属蒸汽和空气的渗入也同样难于分析。但是,正如文献[22]中指出的那样,尽管电弧气氛中存在不同形式的氢(分子氢、原子氢和离子氢),而且焊接过程温度很高,但是焊缝中氢的溶解度仍然遵循西维尔茨定律。

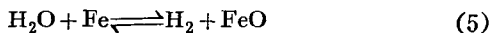
§ 2. 氢在焊接熔池金属中平衡浓度的计算

由于这样或那样的条件,焊缝中的含氢量可能是很不相同的。因此,用计算方法确定焊缝金属中氢的可能平衡浓度是可行的。计算限于低合金金属方面。计算时假设:焊接熔池中氢的数量与气相分子氢的分解压的平方根成正比,这是焊接电弧气氛中发生的实际过程的某些简化。但是,正如文献[22]中所指出的那样,这样的简化是完全允许的。

在电弧焊时,焊条药皮、焊剂和保护气体中的水分,以及焊件坡口表面的铁锈是焊缝金属吸收氢的基本来源^[3,18,25]。除此以外,氢还由焊丝和母材进入焊缝。

在 200°C 时铁已经开始和水蒸汽相互作用。在 500—600°C 时,反应进行得那样剧烈,以致工业上也采用这种方法制取氢。

文献[58]介绍了炼钢时水蒸汽和液态铁的相互作用。水蒸汽和液态铁按下列反应相互作用:



这个反应的平衡常数:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}[\text{FeO}]} \quad (6)$$

式中: K_p ——平衡常数;

P_{H_2O} ——气相水蒸汽的分解压(大气压);

P_{H_2} ——气相氢的分解压(大气压);

$[FeO]$ ——铁中氧化亚铁的浓度(%).

因此,平衡常数将取决于气相氢和水蒸汽的分解压以及铁中氧化亚铁的浓度.当铁中氧化亚铁的浓度达到极限值时,即 $[FeO]_{\text{最大}}$,则平衡常数仅由气相的成分来确定.

文献[57]介绍了测定水蒸汽和已熔融的铁相互作用时的气相成分.根据资料提供的数据,温度为 $1600-1770^{\circ}C$ 时, K_p 与温度的关系如下:

$$\log K_p = \frac{10200}{T} - 5.50 \quad (7)$$

利用方程式(5),根据温度和铁中氧的浓度就可以计算出处于和液态铁平衡的水蒸汽的分解程度.例如,温度为 $1600^{\circ}C$,液态铁中氧的含量为 0.0111% 时,水蒸汽的分解程度为 95.9% ;而在氧的含量为 0.111% 时,水蒸汽的分解程度相应为 69.5% .在同样的氧含量下,随着液态铁温度的增高,水蒸汽的分解程度也增大.这象,含氧量为 0.0444% ,温度为 $1550^{\circ}C$ 时水蒸汽的分解程度是 80% ,而温度提高到 $1750^{\circ}C$ 时水蒸汽的分解程度相应增大到 93.3% .

应该指出:在一个大气压和温度为 $1727^{\circ}C$ 时($2000^{\circ}K$)纯水蒸汽的分解程度仅有 0.59% [58].因而脱了氧的铁强烈的夺取水蒸汽中的氧,同时放出可能是原子状态的氢.水蒸汽强烈地氧化液态铁.因此,存在液态铁的情况下,在化合物水(H_2O)中的氢实际上很少起作用.由此可以得出结论,在焊接条件下,水蒸汽和脱氧液态铁相互作用时,几乎全部分解.

焊接时的冶金过程与炼钢时的冶金过程不一样.如果炼钢时在金属和熔渣之间完全可以应用平衡这个概念,而在焊

接冶金时、由于过程发生的时间短,并且熔池温度不断变化,在钢和熔渣(或气体)之间应用平衡这个概念就需要有附加条件。在焊接时,金属-熔渣系统接近平衡状态,但是这种平衡好象落后于温度的变化^[14,39,56]。在研究了最简单的一些反应后证明:焊接时,金属-熔渣系统最终(在结晶瞬间)是达到平衡状态,但是需要较高的温度。据文献[14,56]给出的数据为:最简单的反应温度应为 1700°C。

这样的公式很简单,可作为定量计算金属-熔渣系统最终状态的基础。但它不能作为研究高温时金属和熔渣(或气相)之间很复杂的反应之用。

氢在铁中的溶解度,不仅与温度有关,而且在很大程度上与铁中氧的含量有关^[31]。随着含氧量的增加,它急剧下降。这近似于线性关系,并可用如下经验方程式来表示:

$$\text{温度为 } 1685 \pm 15^\circ\text{C 时: } V_{\text{H}} = V_0 [1 - 10\% \text{O}_2] \quad (8)$$

$$\text{温度为 } 1560 \pm 10^\circ\text{C 时: } V_{\text{H}} = V_0 [1 - 20\% \text{O}_2] \quad (9)$$

式中: V_{H} ——当存在氧时,氢在铁中的溶解度;

V_0 ——纯铁中氢的溶解度;

O_2 ——铁中氧的含量(%)。

焊接熔池中金属结晶时,计算氢的平衡浓度可按方程式(2)和(8)进行。这时候,在方程式(2)中需要代入焊接时析出气体中氢气的分解压(毫米汞柱);而方程式(8),则需要代入焊缝中氧的含量(重量%)。依照不变的温度 1700°C(1973°K)来进行计算。按照公式(2)和(8)计算出的 V_{H} 值系焊接时在给定的析出气体中氢的分解压和给定的焊缝中含氧量时,焊接溶池金属中氢的平衡浓度。

计算结果可看图 2。

计算时,焊缝中氧的最大浓度取 0.08%,这是因为文献[31]在研究铁中氢的溶解度与氧浓度的关系时,其中氧的

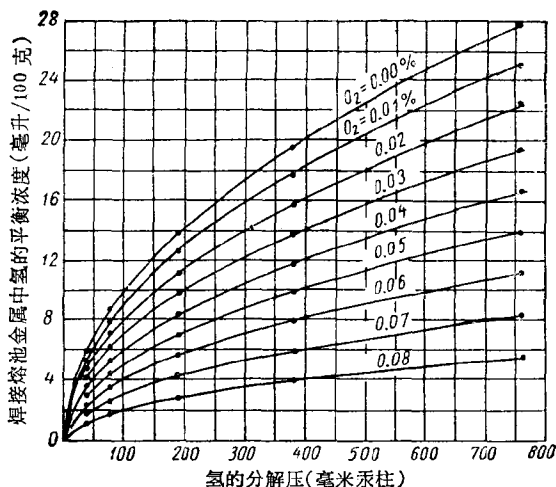


图 2 焊接熔池金属中氢的平衡浓度与焊接时析出气体中氢的分解压和焊缝金属中含氧量的关系

范围为 0 到 0.082%。对于计算高氧浓度时,看来方程式 (8) 需要修正。

计算表明,随着焊接时析出气体中氢的分解压的增大,熔池金属中氢的平衡浓度也增高,但随着焊缝中氧浓度的增大而降低。

由此可知,为了减少熔池金属中氢的浓度,必须降低气相中氢的分解压,或增加焊缝中氧的浓度。但是为了降低焊缝中氢的浓度而增大焊缝金属中氧的浓度是不合算的。因为焊缝中含氧量增加,将使其塑性变坏。因此降低熔池金属中氢的浓度的基本方法是降低气相中氢的分解压。其途径是减少进入电弧空间的水分和使氢成为化合物。

上述那些公式是用来计算熔池结晶瞬间氢的平衡浓度的。实际上由于焊接规范、电流种类和其它原因,熔池金属中氢的真实浓度与平衡浓度在某种程度上是不一样的。虽然如

此，所进行的计算仍能够比较正确地处理焊缝中吸收氢的问题，并且可以评价氢在焊缝金属中可能达到的浓度。

§ 3. 焊缝金属和熔敷金属中氢的测定方法

在焊条金属熔滴中和焊接熔池液态金属中，氢处在固溶状态。

当焊缝金属冷却时，氢的溶解度降低。室温时，铁中氢的溶解度降低到很小值，但不能精确测定^[31]。当焊接接头冷却到室温时，焊缝金属中的一部分溶解氢就扩散到近缝区^[41]。因此，焊缝冷到室温时，氢在钢中形成过饱和固溶体。因为氢的原子半径很小，在冷却过程中，氢容易由固溶体中析出，并在室温时，氢或在钢中微细空隙处形成分子氢，或逸入大气。

测定焊缝中含氢量的精确与否，在很多情况下取决于试样的制备情况，经过多少时间以及用什么方法进行测定。在过去研究某些工艺因素对含氢量影响的大量工作中，由于不能正确的测定焊缝金属中氢的含量而失去它的价值。

资料[17]介绍了变换形式的真空加热法，它可以在焊后不用机械加工试样而直接测定焊缝金属中氢的含量。这种方法是：将尺寸为 $50 \times 100 \times 20$ 毫米的钢板放在两块夹板之间，在板上堆焊焊道，将夹板拆去很快冷却带堆焊焊道的板，然后移入真空装置中加热到 400°C ，保温5小时。整个工序由焊接开始到将试样放到真空装置中仅用8—10分钟。所有析出的气体都当作氢。这种方法的缺点是：析出的氢，除了焊缝中析出的外，可能有一部分氢是由钢材析出的。其它缺点是费工较大。

1950年拉赫曼库洛夫（Р. Г. Рахманкулов）提出了测定自动焊焊缝中含氢量的简单而可靠的制备试样方法。这种

方法是：将焊接熔池倒入类似冶金部门采用的“铅笔形”试样的铜模中。为此，在钢板上钻一个直径7毫米的圆孔，并在该钢板上用自动焊机堆焊焊道。当焊接熔池经过板上的孔时，金属通过孔眼流入孔下放的铜模中。

但是，拉赫曼库洛夫不直接利用这种“铅笔形”试样做为测定焊缝中含氢量的试样；而是将这种“铅笔形”试样用机械加工方法在15—20分钟内加工成直径10毫米长15毫米的试样。其后在真空中用萃取法加热至600°C来测定氢的含量。这种方法对手工焊不适用，因为液态金属量过少。

巴日诺夫(В. В. Баженков)提出了手工焊时测定含氢量用的试样制备的简单方法^[3]。这种方法是在两个铜滑块之间堆焊焊道。待全部焊条熔化之后，将熔敷金属从滑块中取出，使其很快冷却，并放入盛有甘油的槽子中，在这里面来测定自由析出的扩散氢的数量。用这种方法从焊完到开始测定氢所需要的时间约为40—50秒。这是手工焊时定氢最简单的试样制备方法。

文献[3]中介绍的方法只能测定试样中自由析出氢的含量，残余氢的数量不能测定。

国外许多研究工作者提出了一些测定焊缝金属中含氢量的方法^[33, 69]。国际焊接协会(МИС)在比较了三个不同的试验室进行的三种不同的测定焊缝金属中氢的方法基础上，推荐了一种方法^[33]，即用低碳钢装配成试板，沿其轴线堆焊焊道，焊速相当于每1.5厘米的焊条焊接1.0厘米长焊道。试样堆焊后在水中冷却，很快取下其中心部分，用金属刷子清理干净，移入装有水银的滴定管中，在此测定扩散氢和残余氢的数量。整个工序持续时间不应超过30秒钟。氢的含量可以算作焊缝金属的，也可以算作熔敷金属的。

国际焊接协会推荐方法的缺点是：测定氢含量的误差可

能较大。这是因为一个试样上熔敷金属的重量相当小(0.9—1.5克),因此,析出气体量也同样很小,很难进行准确测量。除此之外,根据磨片横断面面积来测定焊缝的重量也能引起大的误差。这个方法的另一个缺点是测定焊缝金属中的含氢量相当复杂。

考虑到这些方法的优点和缺点,作者提出了测定焊缝和熔敷金属中含氢量更为完善的方法^[18]。

在埋弧自动焊和半自动焊时,利用焊接熔池金属注入可拆卸的铜模中制做试样。象拉赫曼库洛夫提出的那样,在这时得到的试样不再进行机械加工,直接用来测定氢。

在手工和半自动气体保护焊时,在用水冷的铜板上的沟槽中堆焊焊道来制备试样,这是文献[3]中提出的手工焊时定氢试样制备的一种变换形式的方法。所得到的试样尺寸,近似冶金部门采用的“铅笔形”试样。因此,下文中也称之为“铅笔形”试样。

埋弧自动焊和半自动焊测定含氢量的试样按如下方法制造。

采用自动焊或半自动焊在钻有孔的钢板上堆焊焊道,在板下对准钻孔处放好可拆卸的铜模(图3)。当焊条移近盖有渣壳的孔时,焊接熔池液态金属将渣壳熔化,注入铜模中。以这种方法得到的试样(“铅笔形”试样)很快放入水中冷却清除熔渣,再放入装有酒精的试管中。从焊完到将“铅笔形”试样放入装有酒精的试管中的时间为1—2分钟。“铅笔形”试样的直径接近10毫米,试样长度取决于焊接熔池尺寸,而熔池尺寸又取决于焊接规范。

手工焊接时,“铅笔形”试样的制备方法是,用水冷却铜板,并在铜板上的沟槽中堆焊(图4)。采用一根焊条堆焊。在手工焊或气体保护焊时,也可利用其它型式的铜模堆焊“铅笔

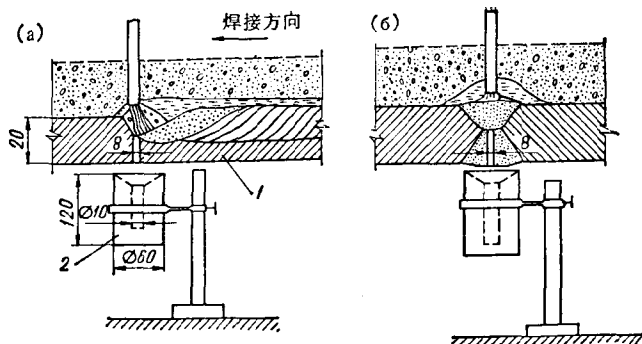


图 3 自动焊时制备“铅笔形”试样的图形
(a)——在平板上堆焊；(6)——焊接对接接头。
1——钢板；2——铜模

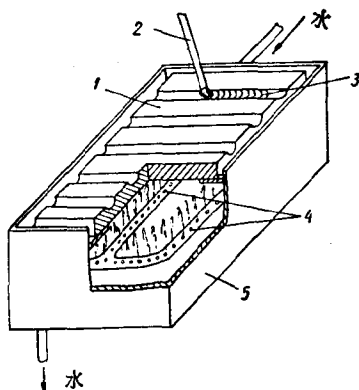


图 4 手工焊时制备“铅笔形”试样的装置
1——铜板；2——焊条；3——堆焊的“铅笔形”试样；
4——管子；5——铜板的冷却槽

形”试样(图 5)。

重要的是,必须在沟槽中进行堆焊,而且铜模必须有足够强的冷却条件。堆焊以后将试样从沟槽中取出,除去渣皮,放入水中冷却,并快速放进装有酒精的试管中(图 6)。

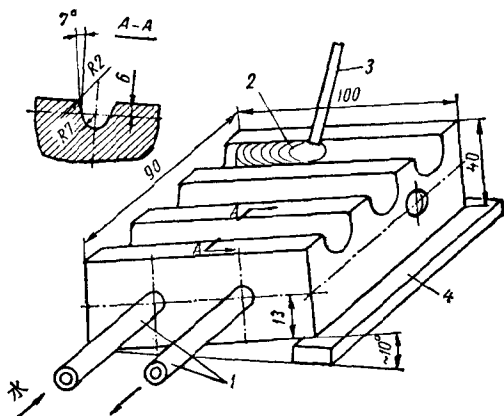


图 5 手工焊和气体保护焊时，堆焊“铅笔形”试样的铜模
1——管接头；2——堆焊“铅笔形”试样；3——焊条；4——垫板

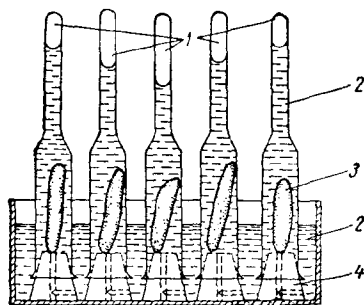


图 6 用“铅笔形”试样测定扩散氢的装置
1——析出氢的体积；2——酒精；3——“铅笔形”试样；4——塞子

从焊接开始到试样放入试管中的时间约为 1.5—2.5 分钟。从焊接结束到开始定氢的时间为 30—60 秒。试样尺寸：长 70—100 毫米，椭圆形截面近似于 8×12 毫米。

堆焊“铅笔形”试样时，必须严格遵守给定的焊接规范。因为正象后面所指出的那样，焊接规范的改变将导致含氢量