



中华人民共和国国家标准

GB/T 3965—2012
代替 GB/T 3965—1995

熔敷金属中扩散氢测定方法

Determination of diffusible hydrogen in deposited metal

(ISO 3690:2000, Welding and allied processes—Determination of hydrogen content in ferritic steel arc weld metal, MOD)

2012-11-05 发布

2013-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 概述	1
3 焊前准备	1
4 试样制备	3
5 基本测定方法——水银法	6
6 基本测定方法——热导法	8
7 氢含量的报告	9
附录 A (规范性附录) 可靠性评定要素	11
附录 B (资料性附录) 甘油法测定扩散氢	13
附录 C (资料性附录) 关于扩散氢及测定方法的说明	15

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准是对 GB/T 3965—1995《熔敷金属中扩散氢测定方法》的修订。与 GB/T 3965—1995 相比，主要修改内容如下：

- 增加了试验原理的概述；
- 增加了水银法适用的焊接方法，调整了水银法的试样尺寸，均与 ISO 3690:2000(E) 的规定一致；
- 增加了热导法(含原气相色谱法)的收集规范，细化了操作程序，保留了原方法中的三种试样尺寸；
- 删除了基本方法中的甘油法；
- 引弧板和引出板的长度均规定最小尺寸；
- 试板去氢规范统一为“650 ℃±10 ℃，保温 1 h，随炉冷却”，与 ISO 3690:2000(E) 的规定一致；
- 将铜夹具尺寸调整为通用型，可视情况加装水冷通道；
- 调整了试件制备和清理等要求，增加了仲裁之外的试样处理要求，如能快速完成操作可不放入低温槽中；
- 增加了与 ISO 3690:2000(E) 一致的 Y 型收集量管及对应的扩散氢计算公式，同时也保留了原理相同的 U 型收集量管；
- 增加了对水银安全操作的要求；
- 增加了焊缝金属扩散氢的换算公式；
- 增加了试验数据记录的推荐通用表格；
- 增加了规范性附录 A，列出了可靠性评定要素；
- 增加了资料性附录 B，列出了甘油法及其测定程序；
- 增加了资料性附录 C，对扩散氢及测定方法进行了说明。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 3690:2000《焊接及相关方法 铁素体钢电弧焊焊缝金属中氢含量的测定》(英文版)。

本标准与 ISO 3690:2000 的主要技术性差异及其原因如下：

- 删除了规范性引用文件 ISO 14175《焊接材料 电弧焊接和切割用保护气体》，以便适用我国技术条件；
- 增加了 A 型尺寸的试件组合，调整了引弧板和收弧板的长度要求，以便于操作；
- 增加了热输入计算公式以便控制参数；
- 将简易夹具合并到通用型夹具中，以便于实际应用；
- 将三类焊接材料的焊接数据表及测定分析数据表合并为一个通用表格，以便于数据整理；
- 增加了松开夹具和冰水冷却的时间要求，以确保测试精度；
- 增加了原理相同的 U 型收集量管及示意图，以方便操作；
- 增加了热导法的收集规范，以便于操作。

为便于使用，本标准还做了下列编辑性修改：

- 名称改为“熔敷金属中扩散氢测定方法”；
- 标准结构方面，按范围、概述、焊前准备、试样制备、基本测定方法——水银法、基本测定方法——热导法和氢含量的报告等几方面进行编写；

——将可靠性评定要素作为规范性附录 A；

——增加了两个资料性附录，将引言和附录 A 的内容合并放入附录 C 中。

本标准由全国焊接标准化技术委员会(SAC/TC 55)提出并归口。

本标准起草单位：哈尔滨焊接研究所、张家港市亨昌焊材有限公司、株洲湘江电焊条有限公司、天津大桥焊材集团有限公司、天津市金桥焊材集团有限公司、四川大西洋焊接材料股份有限公司、江苏中江焊丝有限公司。

本标准起草人：陈默、李春范、李建华、李金华、崔伟、肖辉英、陈义岗、嵇文斌、孙少凡、李苏珊。

本标准代替了 GB/T 3965—1995。

GB/T 3965—1995 的历次版本发布情况为：

——GB/T 3965—1983。

熔敷金属中扩散氢测定方法

1 范围

本标准规定了水银法和热导法为熔敷金属中扩散氢含量的基本测定方法。

本标准适用于焊条电弧焊、埋弧焊、实心焊丝气体保护电弧焊及药芯焊丝电弧焊等方法焊接而成的马氏体、贝氏体和铁素体焊缝中扩散氢含量的测定。

2 概述

将焊接材料用电弧焊方法在试样上熔敷一条线状焊缝,经过处理后,在给定的温度和时间条件下收集扩散氢,通过置换的水银体积(水银法)或热导率(热导法)测定收集的氢含量。结果换算成每百克熔敷金属标准状况(0℃、101.325 kPa)下的扩散氢体积,单位为 mL/100 g。

本标准中水银法在室温下收集数天或在 45℃收集 72 h,适用于 B 型和 C 型试块。

本标准中热导法使用热导检测器,分为载气热提取法和集氢法,通常采用气相色谱技术,适用于 A 型、B 型和 C 型试块。其中载气热提取法是将试样加热到较高温度(最高至 400℃),持续进行收集和分析,快速测定扩散氢;集氢法是将试样加热到中等温度(一般为 45℃~150℃)收集扩散氢,结束后再进行分析。

3 焊前准备

3.1 试块

3.1.1 试块应选用 $C \leq 0.18\%$ 、 $S \leq 0.02\%$ 的非合金镇静钢。

3.1.2 试件组合由引弧板、中心试块及引出板组成,尺寸见图 1。每组试验包括至少 3 个试件组合,仲裁时采用 4 个试件组合。

3.1.3 试件组合在加工前应进行 $(650 \pm 10)^\circ\text{C}$ 保温 1 h 随炉冷却的去氢处理;也可以加工后在真空或干燥的惰性气体中作去氢处理,若在空气中去氢应去掉氧化皮。试块应在干燥条件下保存。

3.1.4 中心试块及引弧板、引出板平面磨时应一次加工完成,保证宽度一致,光滑洁净,各接触面成直角以确保在铜夹具中夹紧。

3.1.5 将中心试块背面打上标号、称重并记为 m_1 ,A 型试块精确到 0.1 g,B 型或 C 型试块精确到 0.01 g。

3.2 焊接材料

3.2.1 焊条

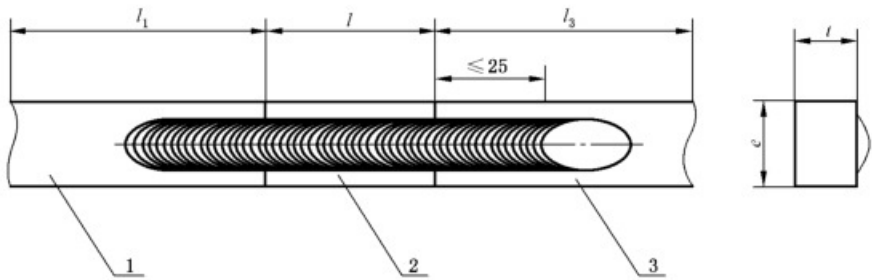
对焊条的试验要求如下:

- a) 为产品分类而进行试验时,焊条直径及焊接参数应与制备力学性能试验试件所用的参数相同。若无规定,应采用 $\phi 4.0$ mm 的焊条,焊接电流应比制造厂推荐的最大电流低 15 A 或采用最大电流的 90%,公差控制在 ± 10 A。调整焊接速度以保证在 A 型中心试块上获得 (10 ± 1.5) g 的熔敷金属,或在 B 型中心试块上获得 (4 ± 0.5) g 的熔敷金属,通常是每 10 mm 焊缝消耗

12 mm 到13 mm 焊条；

- b) 为产品检验而进行试验时,焊接参数应按制造厂的推荐。若无规定,焊接电流应采用制造厂推荐的最大电流的 90%；
- c) 焊条药皮应无开裂或破损。焊条以到样状态下试验时,应确认包装是否密封完好,避免在施焊前吸潮；
- d) 当要求焊前进行再烘干时,应按制造厂规定的温度和时间进行。如果烘干规范推荐的是一个范围,应取中间值；
- e) 使用经过检定的烘干炉,炉内应仅放置试验用焊条,焊条之间以及与炉壁之间应互不接触；
- f) 烘干结束后焊条应在密封的干燥容器内冷却到室温暂存最多 1 h。不允许重新烘干使用。

单位为毫米



试块 代号	试块尺寸				适用焊接方法 ^a				适用分析方法	
	中心试块 长度	宽度 ^b	厚度 ^b	引弧板、 引出板长度	焊条 电弧焊	埋弧焊	实心焊丝 气体保护 电弧焊	药芯焊丝 电弧焊	水银法	热导法
	<i>l</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>l</i> ₁ 、 <i>l</i> ₃						
A 型	80 ^c	25	12	≥50 ^d	√	√	√		—	√
B 型	30	15	10	≥50 ^d	√	—	√		√	√
C 型	15	30	10	≥50	—	√	—		√	√

^a 各种焊接方法的热输入应不大于 3 kJ/mm。热输入计算公式为：

$$\text{热输入 (kJ/mm)} = \frac{\text{电压 (V)} \times \text{电流 (A)} \times \text{燃弧时间 (s)}}{\text{焊缝长度 (mm)} \times 1\,000}$$

^b 公差为 ±0.25 mm；

^c 可由两块长度 40mm 的试块代替；

^d 对于焊条电弧焊为 ≥25 mm。

说明：

1——引弧板；

2——中心试块；

3——引出板。

图 1 焊缝试件组合的尺寸及适用方法

3.2.2 埋弧焊材

3.2.2.1 对埋弧焊丝的试验要求如下：

- a) 为产品分类而进行试验时,焊丝规格及焊接参数应与制备力学性能试验试件所用的参数相同。调整焊接速度以保证在 A 型中心试块上获得 (21±5)g 的熔敷金属,或在 C 型中心试块上获得 (4±0.5)g 的熔敷金属；

- b) 为产品检验而进行试验时,焊接参数应按制造厂的推荐。若给定了一个范围,应取中间值。如果使用经过真空或惰性气体中 650 °C 保温 1 h 处理后的实心焊丝,有利于反映焊接参数、焊剂类型及烘干规范对焊缝氢含量的影响;
- c) 焊接参数的选用应保证热输入不超过 3 kJ/mm。

3.2.2.2 对埋弧焊剂的试验要求如下:

- a) 当要求焊前再烘干时,烘干规范应执行产品标准的规定(为产品分类时)或制造厂的推荐(为产品检验时);
- b) 使用经过检定的烘干炉,炉内应仅放置试验用焊剂,在敞口托盘中堆放高度应不大于 15 mm;
- c) 烘干结束后应冷却到室温并立即使用,或在密封容器中冷却并暂存。用过的焊剂不应重复使用。

3.2.3 气保护实心焊丝和气/自保护药芯焊丝

3.2.3.1 对焊丝的试验要求如下:

- a) 为产品分类而进行试验时,焊接参数(包括干伸长)应与制备力学性能试验试件所用的参数相同。调整焊接速度以保证在 A 型中心试块上获得 (10 ± 1.5) g 的熔敷金属,或在 B 型中心试块上获得 (4 ± 0.5) g 的熔敷金属;
- b) 为产品检验而进行试验时,焊接参数应按制造厂的推荐。如果给定的是一个范围,应取中间值。

3.2.3.2 对保护气体的试验要求如下:

- a) 为产品分类而进行试验时,所用保护气体及流量应符合产品标准中的要求;
- b) 为产品检验而进行试验时,所用保护气体及流量应按制造厂的推荐;若有要求,可对保护气体进行干燥以除去水分,这时应测量气体的含水量并记录。

3.3 焊接铜夹具

3.3.1 铜夹具

图 2 示例的铜夹具应用于对齐和夹紧试件组合,能施加均匀一致的压紧力,以保证良好的接触和散热,并能在熄弧后快速松开试件组合。

加装水冷通道有利于快速完成每组试验。应控制冷却水的温度以避免铜夹具和试件组合的接触面出现冷凝。

3.3.2 薄铜片

试件组合与铜夹具之间宜放入约 1 mm 厚、长度及高度适宜的薄铜片以避免铜夹具烧损,埋弧焊时薄铜片应有足够的高度来容纳焊剂。

薄铜片退火并水淬后可在稀释的硝酸(10%)中去除氧化物,然后用蒸馏水清洗并干燥。

4 试样制备

4.1 试件焊接

4.1.1 为产品分类而进行试验时,试件焊接过程中环境的绝对湿度应为每 1 kg 干燥空气中至少含 3 g 水蒸气(这相当于 5 °C 时相对湿度约 54% 以上、10 °C 时相对湿度约 38% 以上、20 °C 时相对湿度约 20% 以上)。使用悬挂式湿度计或其他经过校准的仪器进行测定。

4.1.2 焊剂堆放厚度为 25 mm 或按制造厂的规定。可通过调整薄铜片的高度以达到规定的焊剂堆放

厚度。

4.1.3 焊丝外面一层应弃掉不用。施焊前清洗送丝轮,通过反复通气排除焊枪和导丝管中残留的气体和水分等。连续焊接时可省略清洗步骤。

4.1.4 试件组合应在丙酮或酒精中清洗后按引弧板、中心试块及引出板长度方向排列在铜夹具中夹紧。每道试验焊缝施焊前铜夹具的表面温度应在室温之上,但不超过室温 25℃。

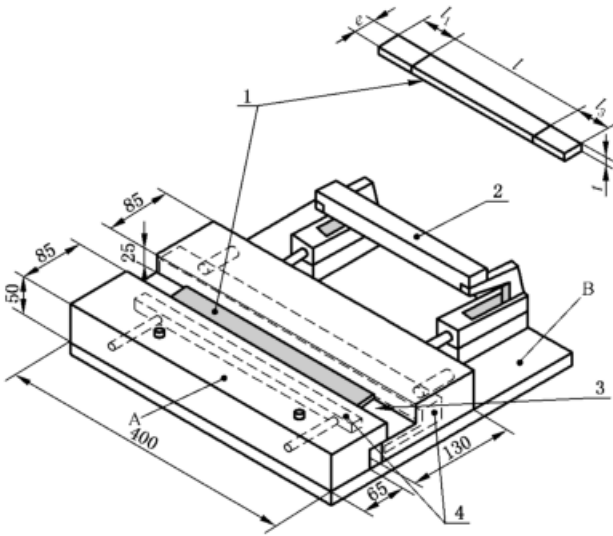
4.1.5 在引弧板上沿中心线开始起弧,施焊一条线状焊缝。焊接中若断弧,则该试件作废。

4.1.6 每根焊条焊前不允许燃弧,应短弧操作并保持稳定。引弧板上熔敷长度应不超过 25 mm。

4.1.7 除焊条外对其他焊接材料引弧板上的熔敷长度不做规定,起弧位置应保证在到达中心试块前电弧和焊缝成形均已稳定。

4.1.8 注意熔敷时间,收弧板上的弧坑距中心试块应不大于 25 mm,见图 1 所示。

单位为毫米



说明:

- 1 —— 试件组合;
- 2 —— 杠杆压板;
- 3 —— 薄铜片;
- 4 —— 冷却水套(如需要);
- A —— 铜制;
- B —— 碳钢制。

图 2 铜夹具(有水冷通道)结构示例及尺寸

4.2 试件处理

4.2.1 熄弧后 3 s~5 s 内完成松开夹具、取出试件组合浸入冰水混合物的操作。在冰水混合物中搅动 (20 ± 2) s。应保证试验结束前冰水中一直有冰。

4.2.2 取出试件组合完全浸入干冰酒精溶液或液氮的低温槽中,至少 2 min 后取出,将引弧、引出板敲断,用钢丝刷去除中心试样的焊渣等,检查背面的热影响区痕迹,如均匀、宽度一致、黑色氧化痕迹未延伸至背面边缘则表明试件组合对齐和夹紧正确。如果不能在 60 s 内完成敲断和清理检查,中心试样应放回低温槽至少 2 min 再取出完成。

4.2.3 如果试件组合从冰水中取出开始敲断到中心试样清理检查完毕的整个过程能在 15 s 内完成,可不使用低温槽。仲裁试验时需使用低温槽。

4.2.4 迅速将中心试样在丙酮或酒精中清洗并用冷风吹干,表面无残余水迹或清洗剂即可,放入收集器中处理后开始收集扩散氢。

4.2.5 如果试样不能立即放入收集器,应浸在低温槽中储存。在-78℃的干冰酒精溶液中不超过72 h,或在-196℃的液氮中不超过21天。中心试样从低温槽取出应回复常温,宜放入水中搅动使冰壳融化。

4.3 试验记录

记录试验时涉及到的材料、参数和条件等相关数据,见表1的示例。焊接极性、电流、电压、焊接速度、保护气体及流量、干伸长和焊接时的室温与相对湿度等应与分析结果一同报告。

表 1 扩散氢试验数据记录表格

焊材种类		规格/mm /焊剂目数		焊接方法	
型 号		牌 号		批 号	
委托单位/生产企业					
焊接记录					
母材牌号		施焊日期	月 日 时	焊接环境	温度/℃ 相对湿度/%
试块代号		烘干规范/(℃×h)			
焊接极性		焊丝干伸长/mm		钨极类型	
焊接电流/A		电弧电压/V		钨极牌号	
燃弧时间/s		焊接速度/(mm/min)		钨极直径	
焊缝长度/mm		热输入/(kJ/mm)		保护气体组成 流量/(L/min)	
引弧板上焊缝长度(仅对焊条)/mm		_____≤25			
收弧板上焊缝长度/mm		_____≤25		低温槽存放时间/(℃×h)	
测定记录					
开始收集时间	月 日 时	结束收集时间	月 日 时	操作人员	
测定方法		_____℃下收集扩散氢_____h		毛细管内半径 <i>r</i> /mm	
测量时	大气压 <i>P</i> /mmHg 环境温度 <i>T</i> /℃	_____	标准状况(STP) 温度 <i>T</i> ₀ =273 K 大气压 <i>P</i> ₀ =760 mmHg		
序号		1	2	3	4
氢气柱长度 <i>C</i> /mm 或氢气体积 <i>V</i> /mL					
水银液面高度差 <i>H</i> /mm					
标准状况的氢气体积 <i>V</i> _D /mL					
中心试块焊前质量 <i>m</i> ₁ /g					
中心试样焊后质量 <i>m</i> ₂ /g					
熔敷金属质量 <i>m</i> /g					
熔敷金属扩散氢含量 <i>H</i> _D /(mL/100g)					
熔敷金属扩散氢含量 <i>H</i> _D 平均值/(mL/100 g)					
其他需要记录的内容					

5 基本测定方法——水银法

5.1 测定原理及装置

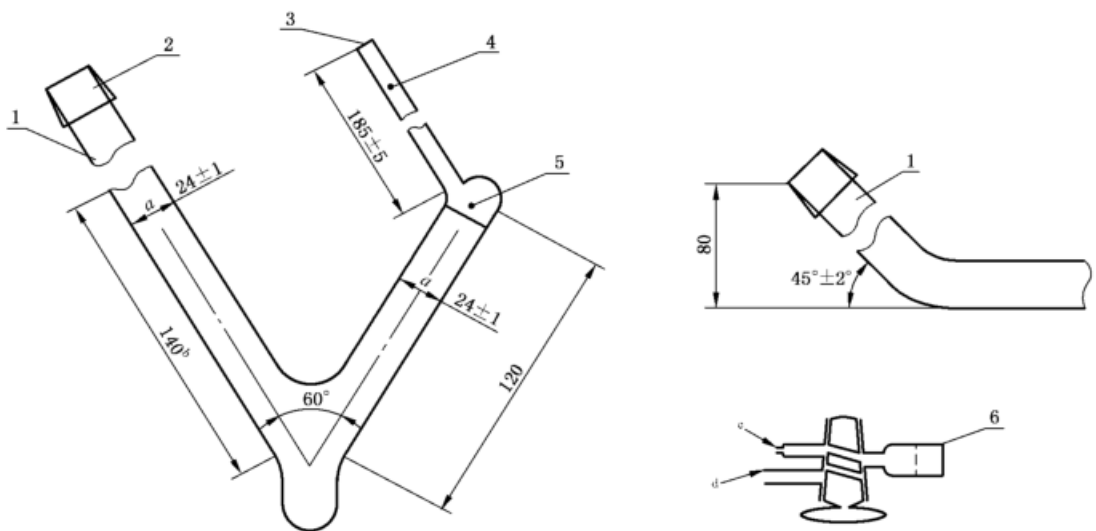
5.1.1 使用置换法把扩散氢收集到一个真空、充满水银的毛细管内进行测量。适用于 B 型和 C 型试块。

5.1.2 使用的收集器见图 3 的 Y 型收集量管示例,也可使用原理相同的其他类型收集装置,如图 4 的 U 型收集量管示例。收集量管应填充洁净水银,约需 110 mL,既保证平放抽真空时毛细管可以与外界连通,又保证竖直时粗臂管的水银面处于刻度范围内。

5.1.3 液态水银和蒸气是有害的,可以通过吸入、摄取或与皮肤接触进入人体。所有涉及到水银的操作至少应包括以下预防措施:

- a) 扩散氢试验装置应置于排气罩下,任何涉及到水银的操作都应在排气罩下进行;
- b) 收集量管应放置于托盘或有边沿的容器上以便挡住任何可能洒落的水银,洒落后应立即清理;
- c) 当处理水银或沾有水银的试样、器具时,应全程使用塑胶或橡胶手套。

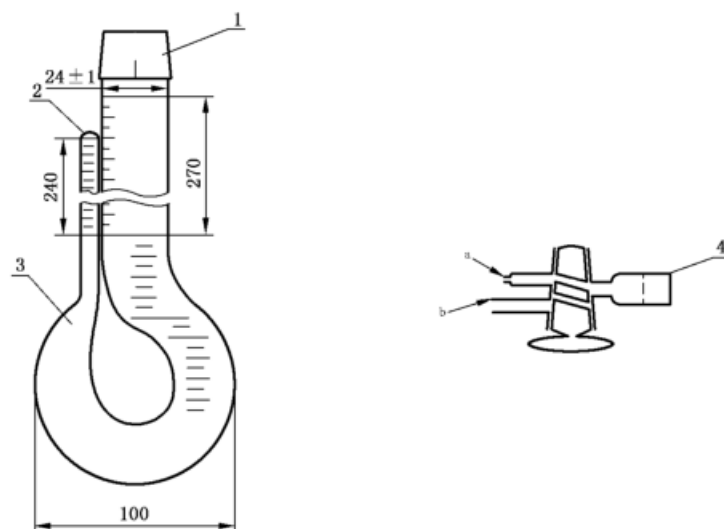
单位为毫米



说明:

- 1 —— 45°曲臂;
- 2 —— 29/32 锥形管口;
- 3 —— 密闭(内端平);
- 4 —— 精密内径管;
- 5 —— 试样放置处;
- 6 —— 29/32 锥形管帽;
- a —— 内径(24 ± 1)mm;
- b —— 弯曲之前平直部分;
- c —— 通空气;
- d —— 抽真空。

图 3 水银法 Y 型收集量管示意图(未按比例)



说明:

- 1 —— 29/32 锥形管口,粗臂管标注 mm,最小刻度为 1;
- 2 —— 密闭(内端平),毛细管标注 mL,最小刻度为 0.01;
- 3 —— 试样放置处;
- 4 —— 29/32 锥形管帽;
- a —— 通空气;
- b —— 抽真空。

图 4 水银法 U 型收集量管示意图(未按比例)

5.2 测定程序

5.2.1 将填装水银的气体收集量管缓缓放平,旋转三通阀连通收集量管与真空泵,抽取整个管腔内的空气。抽气时间依真空泵情况而定。然后将收集量管缓缓竖起,旋转三通阀让空气缓缓进入粗臂管,使水银充满毛细管。应确保毛细管顶端没有空气气泡,否则应重复上述过程。

5.2.2 将按 4.2 的规定处理的试样送入收集量管的粗臂管,用磁铁在管外吸住试样,盖上三通阀连通真空泵抽气,将收集量管稍稍放低,用磁铁小心将试样带入水银中并转动试样使附着的气泡排出,再移动到毛细管下端的位置,使试样刚好浮在水银面上。移开磁铁,竖起收集量管,停止抽气,旋转三通阀将空气放入粗臂管后再关闭管阀,应确保毛细管顶端没有空气气泡。从开始清洗到试样就位应不超过 2 min。

5.2.3 将试样在室温下释放扩散氢并收集在毛细管中,直到扩散氢体积不再增加,即 24 h 里增加的扩散氢体积(换算成标准状况)不大于 1%时,结束收集。一般需要十余天。

或者在 45 °C 收集 72 h,加热过程中应保持收集量管的管阀处于良好密封状态。

5.2.4 测量收集的氢气体积 V 或氢气体柱长度 C 以及收集量管的粗细两管中水银液面高度差 H ,并记录当时的大气压 P 和毛细管中氢气体柱附近的环境温度 T ,见表 1。

5.2.5 取出试样清理后称重并记为 m_2 , B 型或 C 型试样精确到 0.01 g。

5.3 数据处理

5.3.1 将测量的氢气体积换算成标准状况(0 °C、101.325 kPa 即 273K、760 mmHg),按以下公式:

$$V_D = \frac{273 \times (P - H)(\pi r^2 \times C)}{760 \times (273 + T) \times 1\,000} = \frac{273 \times (P - H)V}{760 \times (273 + T)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_D ——测量的扩散氢换算成标准状况下的体积,单位为毫升(mL);

P ——收集结束时的大气压,单位为毫米汞柱(mmHg);

H ——收集量管的粗细两管中水银液面高度差,单位为毫米汞柱(mmHg);

r ——毛细管内半径,单位为毫米(mm);

C ——氢气柱长度,单位为毫米(mm);

T ——氢气柱附近的环境温度,单位为摄氏度(°C);

V ——测量的氢气柱体积,单位为毫升(mL)。

5.3.2 每组试验应保证至少 3 个有效数据。

6 基本测定方法——热导法

6.1 测定原理及装置

6.1.1 热导法采用热导检测器(TCD)通过测量不同组分的热导率将浓度变成电信号来测定氢气体积。适用于 A 型、B 型和 C 型试块。

6.1.2 热导法分为载气热提取法和集氢法。给定温度下收集扩散氢最短时间按表 2 的规定。

6.1.3 载气热提取法是将试样加热到较高温度释放扩散氢,通过惰性载气热提取,持续收集和分析扩散氢。当加热温度在 300 °C~400 °C 时,最短可在几十分钟内快速测定扩散氢含量,但应控制不超过 400 °C,以免释放残余氢。载气热提取/热导检测设备可能采用气相色谱装置。

6.1.4 集氢法是将收集器中试样先加热(一般为 45 °C~150 °C)使氢气释放,收集结束后通常采用气相色谱仪分析。

6.1.5 任何一种采用热导检测器系统(气相色谱或载气热提取)的其他方法作为测定金属中氢含量的可替代方法,其准确度和再现性都必须与本标准中的水银法和热导法基本相当。特别是对于典型使用气相色谱和热导检测器的测量系统,其校准程序可能不同。

6.2 测定程序

6.2.1 载气热提取法:按制造商的说明操作仪器,将按 4.2 的规定处理的试样放入适宜的收集器加热最高至 400 °C,持续进行扩散氢的收集和测定。

6.2.2 集氢法:将按 4.2 的规定处理的试样放入适宜的收集器,用氩气这样的惰性气体清洗、填充,密封后放入炉中或其他适用装置中加热。完成加热/收集过程后,收集器应冷却到室温,按制造商的说明操作仪器进行分析。

6.2.3 记录测量时的大气压 P 和环境温度 T 。

6.2.4 取出试样称重并记为 m_2 , A 型试样精确到 0.1 g, B 型或 C 型试样精确到 0.01 g。

6.3 数据处理

6.3.1 将测量的氢气体积换算成标准状况(0°C、101.325 kPa 即 273K、760 mmHg),按以下公式:

$$V_D = \frac{273 \times P \times V}{760 \times (273 + T)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_D ——测量的扩散氢换算成标准状况下的体积,单位为毫升(mL);

P ——测量时的大气压,单位为毫米汞柱(mmHg);

V ——测量的氢气体积,单位为毫升(mL);

T ——测量时的环境温度,单位为摄氏度(℃)。

6.3.2 每组试验应保证至少3个有效数据。一块A型中心试块如果由40 mm长度的两块代替,其测得的两个扩散氢体积和熔敷金属质量均应合计为一个数值。

表2 给定温度下收集扩散氢最短时间

释放温度/℃±3℃	最短收集时间/h	释放温度/℃±3℃	最短收集时间/h
400	0.35	140	8
390	0.4	125	10
360	0.5	120	12
285	1	115	14
225	2	110	15
195	3	100	18
175	4	70	36
160	5	50	64
150	6	45	72

7 氢含量的报告

7.1 熔敷金属的扩散氢含量

计算熔敷金属中扩散氢含量按以下公式:

$$H_D = \frac{V_D}{m} \times 100 = \frac{V_D}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

H_D ——熔敷金属中扩散氢含量,单位为毫升每百克(mL/100g);

V_D ——测量的扩散氢换算成标准状况下的体积,单位为毫升(mL);

m ——熔敷金属质量,单位为克(g);

m_2 ——焊后中心试样质量,单位为克(g);

m_1 ——焊前中心试块质量,单位为克(g)。

每组试验应取算术平均值并保留一位小数作为测定结果。

7.2 焊缝金属的扩散氢含量

评定焊接接头的扩散氢含量必须确定焊缝金属的扩散氢,即评定熔敷金属加上母材的熔化部分。通过放大的描图、照片或图像分析显微镜测量试样的两个端面上熔敷金属和焊缝金属的横截面积,得出平均值。计算焊缝金属中扩散氢含量按以下公式:

$$H_F = 0.9 \times H_D \times \frac{S_D}{S_F} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

H_F ——单位质量焊缝金属的扩散氢的质量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)或 10^{-6} ;

H_D ——熔敷金属的扩散氢含量,单位为毫升每百克(mL/100 g);

S_D ——熔敷金属的平均面积,单位为平方毫米(mm^2);

S_F ——焊缝金属的平均面积,单位为平方毫米(mm^2)。

7.3 焊缝金属的总氢含量

对于包含扩散氢和残余氢的总氢量的分析应在 400°C 以上使用热萃取方法进行。在 650°C 条件下收集 30 min 可得到总氢量。

当加热到 500°C 以上时试样表面的状态对测量的氢体积有一定影响。

7.4 可靠性评定

对于校准、线性、准确度、再现性和空白值等可靠性评定要素见附录 A。

由可靠性评定则甘油法不能作为可替代方法进行扩散氢含量的测定,可用于一般试验,参见附录 B。

关于扩散氢及测定方法的说明参见附录 C。

附 录 A
(规范性附录)
可靠性评定要素

一种测量方法的准确度包括“正确度”和“精密度”。

正确度指大量测试结果得到的平均数与接受参照值之间的一致程度,即给出正确结果的能力,是系统误差的总和;精密度指规定条件下独立测试结果之间的一致程度,即重复同样结果的能力,仅依赖于随机误差的分布,其量值用测试结果的标准差来表示。

精密度的两种极端情况为重复性和再现性。重复性是在同一实验室、由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法、在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试的精密度,描述变异最小条件;再现性是在不同的实验室、由不同的操作员使用不同设备、按相同的测试方法、对同一被测对象相互独立进行测试的精密度,描述变异最大条件。

准确度试验通常可以认为是一次标准测量方法是否适合的一个实际测试。准确度试验根据其限定目标也可以称为“精密度试验”或“正确度试验”。如果目标是确定正确度,那么应事先或同时进行精密度试验。

A.1 校准

载气热提取系统应提供已知的氢气体积进行校准,校准应覆盖所涉及的测定范围。分析仪器应最好包含有不同体积的多个密闭气体校准管。

应按制造商的说明安装和操作装置。保证分析仪器所需的通气时间以达到稳定。在正常的仪器使用中,任何现有的校准在准备分析前应通过气体定量进行检验。在随后的分析过程中每小时间隔应进行检查以确保仪器校准中没有发生漂移。检测器应在覆盖适用的氢含量范围上进行校准。

A.2 线性

可以使用线性回归分析来判断仪器响应的线性符合校准数据,然后计算相关系数 R , R 的值越接近表示关联程度越高。

所测氢含量的范围应在标准状况的 0.05 mL~1 mL。

氢注射应覆盖这个范围,以验证响应的线性,但是还应采用焊缝试样进行试验,验证仪器仍以线性关系遵从试样的氢逸出特性。

A.3 准确度

如果一种标准样品适用于扩散氢测定,应采用。评价准确度最好是通过相同的焊缝金属试样的统计比对,以随机方式将试样分成两组,例如每组 9 个试样,一组以可替代方法进行分析,同时另一组以基本方法之一的水银法或热导法进行分析。

可替代方法的准确度应在几个氢含量级别上分别确定,这些包括每 100 g 熔敷金属标准状况下的 1 mL、5 mL、10 mL 和 15 mL 氢含量级别,为了覆盖非控氢材料的分析,应进一步对 25 mL 级别进行检测。

通过两组结果差异的统计学含义来判定可替代方法的准确度。如果非偶然性产生的差异概率大于 95%,那么需要重视方法间的差异。

方法间的比较时最常用的统计量是 t 值,按以下公式计算:

$$t = \frac{\bar{x}_R - \bar{x}_P}{\sqrt{s_R^2/n_R + s_P^2/n_P}} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

t ——“方法间的差异”与“差异的基准”的比值;

$\bar{x}_R$ ——可替代方法的均值;

$\bar{x}_P$ ——基本方法的均值;

s_R ——可替代方法的标准差;

n_R ——可替代方法的试样数量;

s_P ——基本方法的标准差;

n_P ——基本方法的试样数量。

得到的 t 值代入有关($n_P + n_R - 2$)自由度的统计表中,就得到由偶然性产生的该值概率。如果方法间的差异被判定由偶然性造成,那么两种方法应该会给出同样的结果。

A.4 再现性

一系列分析用于评定试验准确度的重复焊缝也可作为再现性提供数据。再现性是重复性试验的一致性,用标准差的估计值 s 来表示,可以定义一个再现性指数 $2s$,在统计术语中是结果的 95% 落于 $\bar{x} \pm 2s$ 范围内,这里 $\bar{x}$ 是平均值。 s 值越低意味着再现性越好。

一种方法的再现性最好由来自几个实验室的操作员的计划性试验来确定,以便确定操作员自身和操作员之间的标准差的关系,按以下公式计算:

$$s = \sqrt{s_b^2 + s_w^2} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

s ——再现性标准差的估计值;

s_b ——实验室间操作员的标准差;

s_w ——实验室内操作员的标准差。

对于可替代方法和基本方法, s_w 的值为 A.3 中提到的每一控制级别的 9 个结果的标准差。

A.5 空白值

采用去氢处理后的标准试块测定可替代方法的空白值,以确定仪器的响应。这一操作最好定期进行以便验证仪器的功能正常。如示值增加,对于准确度和再现性都有影响。例如,对于 4 g 的熔敷质量,标准状况下 0.01 mL 的示值,代表每 100 g 熔敷金属中 0.25 mL 的氢,或焊缝金属中大约 0.11×10^{-6} 。

附 录 B

(资料性附录)

甘油法测定扩散氢

B.1 甘油法的精度

甘油法作为测定焊缝金属扩散氢的方法已经应用多年。虽然使用甘油收集氢操作简单且成本低廉,但精度不够高,主要原因是扩散出来的氢在甘油中的弥散和溶解以及一些较细的气泡不好收集。对于超低氢焊缝金属,使用甘油收集氢可能显示读数为零。随着低氢、超低氢焊接材料的广泛应用,对于扩散氢的测定精度要求也愈来愈高,甘油法已被精度较高的水银法和热导法等替代。

B.2 设备及试样

使用甘油法测定扩散氢含量的设备应能恒温加热,集气管最小刻度一般为 0.02 mL。设备及集气管示例参见图 B.1。中心试样尺寸为 100 mm×25 mm×12 mm,引弧、收弧板长度不做限定。

B.3 测定程序

B.3.1 用橡胶吸气球从集气管上端管口处将甘油吸起,充满整个集气管,直到甘油进入到阀门上面,然后关闭阀门。

B.3.2 将制备好的试样放入集气管,甘油恒温在 45℃左右,收集 72 h。

B.3.3 收集结束后,将集气管里的氢气泡通过吹热、振动等方式收集到集气管的测量部分上端,准确读取气体体积 V ,并记录当时的大气压和集气管附近的环境温度,即为所收集气体的气压 P 和温度 T 。

B.3.4 取出试样,清理后称重(精确到 0.1 g)。

B.4 数据处理

将收集的氢气体积换算成标准状况(0℃、101.325 kPa 即 273 K、760 mmHg)并计算熔敷金属中扩散氢含量按以下公式:

$$H_{GL} = \frac{V_{GL}}{m} \times 100 = \frac{273 \times P \times V}{760 \times (273 + T)(m_2 - m_1)} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

H_{GL} ——甘油法测定的熔敷金属扩散氢含量,单位为毫升每百克(mL/100 g);

V_{GL} ——甘油法收集的熔敷金属扩散氢换算成标准状况下的体积,单位为毫升(mL);

m ——熔敷金属质量,单位为克(g);

P ——收集的氢气气压即大气压,单位为毫米汞柱(mmHg);

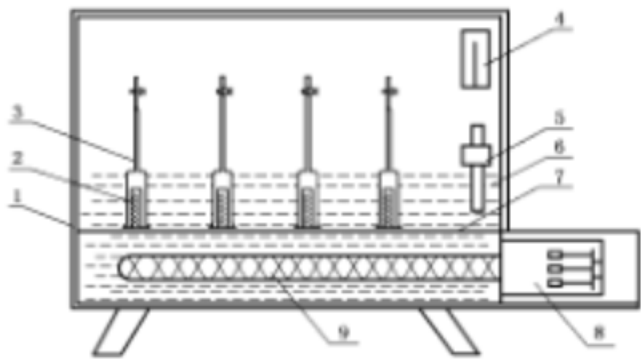
V ——测量的氢气的体积,单位为毫升(mL);

T ——读数时氢气的温度,单位为摄氏度(℃);

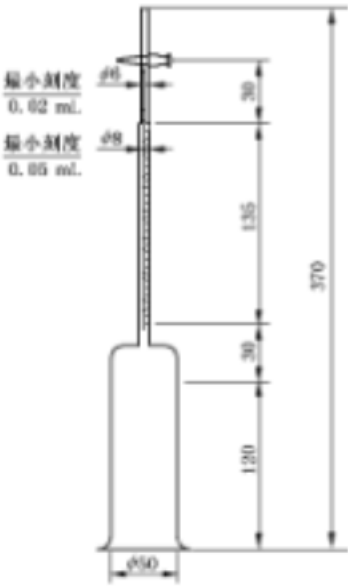
m_2 ——焊后中心试样质量,单位为克(g);

m_1 ——焊前中心试块质量,单位为克(g)。

单位为毫米



a) 恒温收集箱



b) 集气管

说明：

- 1——恒温收集箱；
- 2——试样；
- 3——集气管；
- 4——温度计；
- 5——水银接触温度计；
- 6——恒温甘油浴；
- 7——集气管支撑板；
- 8——恒温控制器；
- 9——加热电阻丝。

图 B.1 甘油法测氢装置及集气管示意图

附录 C

(资料性附录)

关于扩散氢及测定方法的说明

C.1 焊缝中氢的危害

电弧焊中含氢化合物在电弧高温中分解成单原子氢并大量溶解在熔池中,当熔池凝固时一部分氢逸出,另一部分氢存在于焊缝中,其数量取决于原始吸收数量、焊缝尺寸和冷却的时间等一些因素。

在金属焊缝中,氢大部分是以 H 、 H^+ 或 H^- 形式存在,与焊缝金属形成间隙固溶体。由于氢半径小,一部分氢在焊缝金属的晶格中自由扩散,而成为扩散氢。另一部分扩散聚集到晶格缺陷、显微裂纹和非金属夹杂物边缘的空隙中,结合为分子,而不能自由扩散,称之为残余氢。

在不同的金属或同一种金属的不同组织结构中,氢具有不同的扩散性能,扩散速度会随温度的降低而减缓,但在室温下也会扩散。已确认应力(例如焊接残余应力)、高屈服强度材料和扩散氢之间的相互影响关系,如果这三个要素存在足够量时,会导致焊缝金属或热影响区开裂。在接头不同部位,因存在不同塑性变形量,而有不同的位错密度,这样将捕捉到不同量的氢。研究表明,在焊根及焊趾等有缺口效应部位往往存在氢的聚集,将直接影响冷裂纹的产生,这些开裂经常是在焊后延迟数小时甚至更长时间发生。

残余氢不会造成焊件开裂,除非在随后的焊道中它重新进入电弧被转换成扩散氢。加热温度在大约 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上将会激活残余氢。

焊缝中氢含量的测量,提供了一种判定焊接材料在焊接过程中氢气进入焊接熔池程度的手段,有助于区别氢的来源,并且对不同的焊接材料进行分类。此外也为制定预热温度和焊后去氢处理温度提供了依据。

C.2 焊缝中氢的来源

焊接中氢的主要来源是:

- 焊接材料中药皮、药芯或焊剂中含有和吸入的水分;产品包装损坏、环境潮湿或存放时间过长等都能导致扩散氢含量的显著增加。因此,制造厂及使用单位应关注焊接材料的设计、制造、包装、贮存、运输和使用等方面。在焊接材料已吸潮的情况下,应建议、咨询或协商有关对低氢级别的影响和可能进行的处理。试验表明,再吸潮的水分比制造态药皮含水量对带入焊缝中扩散氢的影响要小。
- 母材表面的漆、锈、涂层、防飞溅化合物和油脂、焊丝的表面润滑剂等都能影响到扩散氢含量。
- 焊接环境温湿度对扩散氢含量影响较大;空气中的水分能够进入电弧,从而增加扩散氢含量。如在干燥的十月份试验,扩散氢含量较低;而在潮湿的七月份试验时,扩散氢含量就会高一些。在保持电弧稳定的条件下尽量缩短弧长会降低这种影响。经验表明,调整电弧长度在熔敷金属扩散氢 H15 级别时影响最小,而在 H5 级别时可能非常明显。一种在规定大气条件下满足 H5 要求的焊丝,在高湿度条件下进行焊接、特别是不能调整电弧长度时,有可能达不到这一扩散氢含量级别。
- 焊接用保护气体通常具有很低的露点和杂质,但实际上气瓶受污染、通过一些管路渗透的水分和在未用过的气瓶中凝结的水分等在焊接过程中可能造成扩散氢含量明显增加。
- 焊接电流、电弧电压、焊丝干伸长、保护气体类型、电流种类/极性、单丝焊还是多丝焊等都对扩

散氢含量试验结果有不同程度的影响,且根据实际情况发生变化。例如较大的焊丝干伸长使焊丝受到较多的预热,导致带氢化合物(如水分、油脂等)在其到达电弧之前被释放从而减少扩散氢含量;然而,采用保护气体焊接时,假如导电嘴位置不合适,焊丝干伸长过大则会降低保护效果,增大空气进入电弧的可能性,扩散氢含量将增加。

C.3 焊缝中氢含量测量方法的标准

鉴于焊缝中氢不像其他组分那样可以在室温状态快速扩散,有一部分可能在进行分析之前已经扩散,同时考虑到氢含量通常是百万分之几的水平,为了使结果在不同的实验室之间具有可比性,则必须采用通用的取样方法和测量程序,所以制定统一的测量标准尤为必要。

国际焊接学会的工作已经清楚地表明,同样的取样和分析程序局部修正后可被用于许多熔化焊接方法,以及用于除单纯焊接材料分类之外的其他用途。因此本标准旨在确定使用不同的焊接方法和工艺进行氢测定的焊缝金属取样和分析的标准程序。主要用于以下两种场合:

- 为焊接材料分类以及进行质量控制,这种情况下焊材则必须按规定方式处理,即采用规定的烘干温度及时间、焊接电流等条件,已确定保护气体流量、焊丝干伸长等对结果的影响较大,应按制造厂的推荐值进行试验并记录。
- 提供在特定状态下(例如潮湿或者干燥)使用焊接材料而产生的焊缝含氢级别的有关数据,或者作为特定焊接参数(例如不同的电流值)的使用结果。对于这些用途,该方法能够使用各种焊接参数和各种状态的焊接材料,进行相应的试验以便得到特定的数据,但是在报告中必须注明各种试验条件以免发生误解。

C.4 氢含量的测量方法

水银是有危害的物质,在一些国家可能会被限制使用。本标准提供了两种基本方法,一旦相对于这两种基本方法的任何一种可替代方法建立了正式的标准化,也可使用这种标准化的可替代方法进行正式试验。

热导检测器(TCD)又称热导池或热丝检热器,是色谱法中最早出现和应用最广的检测器,因其结构简单、性能稳定、灵敏度适宜、线性范围宽,最适合作微量分析[10^{-6} 级(ppm级)]。敏感元件为热丝,如钨丝、铂丝、钼丝,并由热丝组成电桥。在通过恒定电流以后,钨丝温度升高,其热量经四周的载气分子传递至池壁。当被测氢气与载气一起进入热导池时,由于混合气的热导率与纯载气不同(通常是低于载气的热导率),钨丝传向池壁的热量也发生变化,致使钨丝温度发生改变,其电阻也随之改变,进而使电桥输出端产生不平衡电位而作为信号输出。

试验中涉及的水银、丙酮、乙醇、干冰、液氮和标定用氢气需严格按相关安全规定操作和处理。

C.5 采用本标准方法和其他方法得到的扩散氢之间的关系

原版本标准中水银法采用较小的中心试样尺寸在大约 20 °C 下收集氢 72 h,除非焊后清理非常熟练,否则测定结果很可能明显少于总的扩散氢含量,可能收集到扩散总氢量的 67% 到 80%。因此,对于焊接材料,即使产品本身没有任何改变,依据本标准试验,可能会比依据原版本标准中采用小尺寸试样收集的氢含量高。

本标准的 B 型、C 型试样(30 mm×15 mm×10 mm)比 A 型试样(相当于美国 AWS 标准的 80 mm×25 mm×12 mm)和日本 JIS 标准(40 mm×25 mm×12 mm)使用的试样尺寸要小。美国和欧洲的实验室进行的试验表明,实验室间的平均值在 10 mL/100 g 以下时,结果差异大概在±1 mL/100 g,即两个

实验室间的试验结果单值差异小于 2 mL/100 g 时也视为正常。在可接受的实验室偏差内,由于还有相当大的统计分散度,这些方法之间的比例关系约为 1 : 1。但扩散氢含量级别较低时,误差也相对大一些。采用本标准中 A 型试样,对于较低的氢含量也能得到相对准确的测定值。

由于甘油法测定扩散氢的实验室间的再现性极差,因此,甘油法试验结果只能看出氢含量的趋势,与水银法、热导法等试验结果之间没有很好的关联关系。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
熔敷金属中扩散氢测定方法
GB/T 3965—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

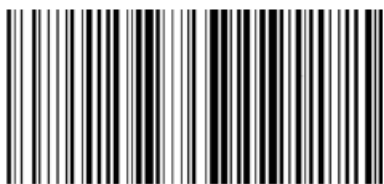
服务热线: 010-68522006

2013年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-45984

版权专有 侵权必究



GB/T 3965—2012