

УДК 620.179.1.05

## К вопросу о методах определения диффузионного водорода

**О.В. Панченко**

*Проведен сравнительный анализ основных методик определения содержания диффузионного водорода на основе литературных данных и собственных экспериментов. Представлена сравнительная оценка результатов измерения количества диффузионного водорода по вакуумному методу ГОСТ 23338 и термокондуктометрическому методу.*

**Ключевые слова:** вакуумный метод, диффузионный водород, термокондуктометрический метод, хроматографический метод, покрытые электроды.

*A comparative analysis of main methods for determining diffusible hydrogen based on published data and experiments is presented. A comparative evaluation of results of determining of diffusible hydrogen by vacuum method GOST 23338 and thermal conductivity method is given.*

**Keyword:** vacuum method, diffusible hydrogen, thermal conductivity method, chromatographic method, covered electrodes.

Водород является одним из основных источников образования холодных трещин в сварных швах. Определение количества диффузионного водорода в наплавленном металле позволяет оценить риск возникновения трещин такого рода. Определение диффузионного водорода в наплавленном металле в международной практике осуществляется по методикам ISO 3690 [1, 2], в США — по стандарту AWS A 4.3 [3], в Японии — JIS Z 3118 [4], в России — ГОСТ 23338 [5]. Огромный интерес представляет сходимость результатов измерений данных методик.

### Методики определения водорода

Новая редакция EN ISO 3690 регламентирует возможность определения диффузионного водорода по двум методикам: ртутной и термокондуктометрической [2]. Ртутная методика признана Международным институтом сварки эталонной. Образец с наплавленным металлом помещается в стеклянную камеру, после чего из камеры откачивается воздух. Выделяющийся из образца водород заполняет верхнюю часть камеры, которая выполнена в виде бюретки, нижняя часть камеры заполнена ртутью [1].

Термокондуктометрическая методика основана на принципе измерения теплопроводности газа. Через камеру с образцом при температуре 400 °С, проходит газ-носитель, который попадает в термокондуктометрическую ячейку. В ячейке происходит сравнение теплопровод-



**ПАНЧЕНКО**

**Олег Владиславович**  
аспирант кафедры  
«Сварка и лазерная  
технология»  
(Санкт-Петербургский  
государственный  
политехнический  
университет)

ности чистого газа носителя и газа-носителя, прошедшего через камеру с образцом. Величина, полученная в ходе сравнения теплопроводностей газов, сравнивается с калибровочной величиной, по которой и определяется количество водорода, прошедшего через термометрическую ячейку [6].

В AWS A 4.3 также указаны две методики определения водорода: ртутная и хроматографическая [3]. В хроматографической методике для определения объема водорода, выделившегося из образца, измеряется степень поглощения светового излучения чистого газа-носителя и газа-носителя, прошедшего через камеру с образцом [7]. Температура нагрева образца в камере варьируется в зависимости от модели хроматографа.

JIS Z 3118 также регламентирует использовать хроматографическую методику.

ГОСТ 23338 регламентирует две методики для определения водорода: хроматографическую и вакуумную. Вакуумная методика заключается в измерении давления водорода, выделившегося из образца. В вакуумную камеру помещается образец, из которого выделяется водород, давление водорода измеряется при помощи манометра, а затем пересчитывается в объем [5].

## Достоинства и недостатки методик

Эталонной методикой установлена ртутная, ее преимуществом перед другими является точность результатов измерений и простота аппаратуры. К недостаткам относится длительность проведения испытаний (5–7 суток), так как водород выделяется вследствие свободной диффузии из образца. Испытания оканчиваются только тогда, когда объем выделившегося водорода не меняется более чем на 1 % в течение 24 ч [1]. Другим недостатком методики является использование больших количеств ртути. В России использование ртути для измерений диффузионного водорода запрещено.

Основным преимуществом термометрической методики является скорость определения водорода. Выделение водорода из образца происходит при температуре 400 °С, поэтому полная процедура определения водо-

рода занимает не более 30 мин [2, 8]. К недостаткам методики относится сложность и дороговизна аппаратуры, необходимость в ее регулярной калибровке [6, 8].

Преимуществом хроматографической методики также является скорость определения водорода. В зависимости от используемой аппаратуры и температуры нагрева скорость диффузии из образца меняется от нескольких часов до получаса [3, 4]. Недостаток этой методики — дороговизна и сложность аппаратуры, необходимость ее калибровки [6].

Преимущество вакуумного метода состоит в простоте аппаратуры и точности измерений, недостаток — длительность проведения полной процедуры определения водорода, которая занимает 5 суток [5], так как водород выделяется из образца при комнатной температуре.

## Сравнение методик

В тексте Японского стандарта и стандарта США декларируется, что они основаны на ISO 3690. В этих стандартах одинаково выбирается режим для проведения наплавки и проковки сварочных материалов. Также определяет выбор режима для проковки и наплавки ГОСТ 23338. Методики определения диффузионного водорода имеют множество различий, которые заключаются в размерах образца и способе его изготовления, ограничению по времени на процедуру подготовки образца к измерениям. Также есть различия в процессе промывки образца, методах сбора, температуре диффузии водорода из образца. Все эти различия влияют на качество измерений и поэтому сравнить методики можно только путем прямого сопоставления результатов измерений.

Ряд исследователей сравнивали результаты определения содержания водорода, полученные по различным методикам. Известна формула, по которой можно производить пересчет содержания водорода из ртутной в хроматографическую методику [9]:

$$H_{Hg} = 0,95 H_{GC},$$

где  $H_{Hg}$  — содержание водорода, полученное по ртутной методике,  $см^3/100 г$ ;  $H_{GC}$  — содержание водорода, полученное по хроматографической методике,  $см^3/100 г$ . В работе [9] указывается, что данная формула получена эмпирически и справедлива только для условий, при которых была получена.

Сравнения ртутной и термокондуктометрической методик приведено в работе [8]. В ходе сравнения выявлено, что термокондуктометрическая методика имеет такую же точность, что и ртутная и такую же повторяемость [8]. Результаты опытов из работы [8] приведены в таблице.

Опытные данные, представленные в таблице, показывают, что средние значения для испытуемых сварочных материалов, полученные по термокондуктометрической методике занижены относительно тех, которые полу-

чены по ртутной методике. Согласно данным работы [12], такие результаты могут быть объяснены взаимодействием оксидной пленки, образовавшейся на образце с диффузионным водородом.

Вакуумная и ртутная методики показывают сопоставимые результаты, которые варьируются в пределах разброса экспериментальных значений [10, 11] (рис. 1).

В последнюю редакцию EN ISO 3690 как один из основных способов определения содержания диффузионного водорода решением Международного института сварки включена термокондуктометрическая методика [2]. Ртутная ISO 3690 и вакуумная методики ГОСТ 23338 показывают сопоставимые результаты [10, 11], а термокондуктометрическая относительно ртутной дает заниженные. Сравнение результатов измерения вакуумной и термокондуктометрической методиками может подтвердить высокую точность вакуумной методики.

Таблица

Результаты сравнения содержания диффузионного водорода, определенного ртутно-вакуумным и термокондуктометрическим методами [8]

Методика	№	Сварочный материал A		Сварочный материал B		Сварочный материал C		Сварочный материал D	
		Вес, г	Водород, $см^3/100 г$	Вес, г	Водород, $см^3/100 г$	Вес, г	Водород, $см^3/100 г$	Вес, г	Водород, $см^3/100 г$
Ртутная	1								
	2	3,0	5,39	2,5	8,17	3,5	3,91	3,2	11,8
	3	2,8	5,27	3,2	7,91	3,7	4,26	3,6	10,2
	4	2,6	6,03	3,0	7,66	3,9	4,25	3,0	15,3
	5	2,8	5,80	2,6	8,59	3,8	4,01	2,8	9,8
	6	3,0	5,75	3,4	11,1	3,8	4,29	2,8	14,8
	7	2,9	5,04	3,1	7,92	3,4	4,67	3,0	13,3
	8	3,5	4,97	2,9	8,30	3,6	4,61	2,7	15,3
	9	3,1	4,44	2,9	8,55	3,4	3,91	2,5	15,9
	10	2,5	6,10	2,3	9,53	3,7	4,73	2,9	14,6
Среднее значение			5,42		8,64		4,29		13,7
Термокондуктометрическая	11								
	12	2,8	4,75	2,8	12,17	3,5	4,06	2,9	12,1
	13	2,6	5,29	2,8	7,22	3,4	4,17	2,5	15,2
	14	3,1	5,02	3,4	8,85	2,8	4,21	2,6	14,7
	15	3,0	5,08	2,5	8,07	3,6	3,73	2,4	14,6
	16	2,9	5,23	2,7	7,91	3,3	4,33	2,6	13,2
	17	3,1	5,03	3,3	9,66	4,0	4,36	2,4	13,7
	18	2,4	5,38	2,6	7,55	3,4	4,29	3,0	11,7
	19	2,9	5,36	3,1	7,73	3,5	4,00	3,4	10,5
	20	2,6	4,62	2,8	7,82	3,0	4,20	3,0	11,3
Среднее значение			5,08		8,10		4,15		13,2



Рис. 1. Сравнение результатов определения содержания водорода [10, 11]

Опыты проводились на электродах диаметром 4 мм УОНИИ 13/55 (Сычевский завод), УОНИИ 13/55Р (ESAB-СВЭЛ), УОНИИ 13/55 (ESAB-СВЭЛ), Elga P48, ESAB ОК 46.00, ESAB ОК 48.00, ESAB ОК 53.70. Каждая марка электродов для сравнения была из одной партии изготовления. Прокалка осуществлялась на режимах, рекомендованных производителем. Процедура определения водорода термокондуктометрической методикой осуществлялась в соответствии с ISO 3690 [1, 2] прибором JUWE Brucker ON/H-mat 286. Определение водорода по вакуумной методике проводилось в соответствии с ГОСТ 23338. Режим прокалки и сварки для электродов одной и той же марки, используемых в определении водорода и той и другой методиками, был одинаковым. Сравнение результатов определения водорода термокондуктометрической и вакуумной методикой (использованы средние значения) приведено на рис. 2.

Результаты проделанных опытов показывают, что при определении водорода по термокондуктометрической методике получают заниженные относительно вакуумной методики результаты.

В ранних исследованиях приводились три основных источника ошибок при использовании методик определения водорода, в которых происходит нагрев образца и используется газ-носитель:

1) недостаточная чистота газа-носителя. Влага, содержащаяся в газе-носителе, способна окислять железо с выделением молекулярного водорода [12], что ведет к завышению результатов;

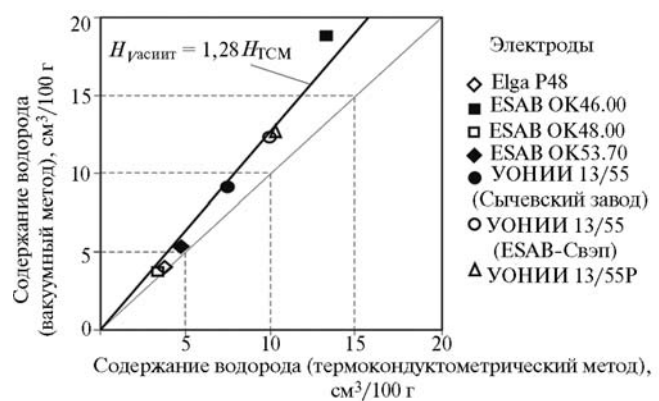


Рис. 2. Сравнение результатов определения водорода вакуумной и термокондуктометрической методикой:

$H_{\text{вакуум}}$  — содержание водорода, полученное по вакуумной методике,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

$H_{\text{ТСМ}}$  — содержание водорода, полученное по термокондуктометрической методике,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$

2) наличие оксидной пленки на поверхности образца. Оксиды железа на поверхности образца взаимодействуют с выделяющимся диффузионным водородом, восстанавливая железо из оксидов и образуя воду [12]. Это ведет к занижению результатов;

3) выделение остаточного водорода. Наряду с диффузионно-подвижным водородом из образца при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  может выделяться остаточный [12] водород, что приводит к завышению результатов.

Наиболее вероятное объяснение полученных результатов связано с взаимодействием водорода с оксидами железа на поверхности образца, так как результат, полученный по термокондуктометрической методике, занижен.

Окисление образца влагой из газа-носителя исключено, поскольку для экспериментов использовался баллон с азотом особо чистого первого сорта. Объемная доля молекулярного азота в баллоне составляла 99,999 %, объемная доля водяного пара 0,0007 %, объемная доля водорода 0,0002 %.

Определить момент образования оксидов представляется задачей отдельного эксперимента, поскольку металл образца начинает окисляться уже в ходе процесса сварки. В ходе проведения опыта визуально определить нали-



чие оксидов невозможно, так как образец находится в закрытой камере. Другим фактором является то, что образец после отключения прибора еще разогрет до температуры близкой к 400 °С и подвержен окислению кислородом из воздуха.

Отклонение результатов, полученных для электродов ESAB 46.00, от общей линейной зависимости результатов других марок (см. рис. 2) можно объяснить тем, что исследование линейности показаний приборов, основанных на термокондуктометрическом принципе определения проводилось для содержаний водорода, не превышающих 15 см<sup>3</sup>/100 г [8].

## Выводы

На сегодняшний день ртутная методика ISO 3690 является наиболее точной для определения содержания диффузионно-подвижного водорода. Вакуумная методика ГОСТ 23338 и ртутная методики ISO 3690 при определении содержания диффузионного водорода дают сопоставимые значения, что свидетельствует о высокой точности вакуумной методики. Высокая точность ртутно-вакуумной методики ISO 3690 и вакуумной методики ГОСТ 23338 обусловлена диффузией водорода из образца при комнатной температуре, а также сбором водорода в вакуумированный объем.

Сравнение термокондуктометрической и вакуумной методик показало более высокую точность вакуумной методики ГОСТ 23338. Причина заниженных результатов термокондуктометрической методики обусловлена взаимодействием оксидов железа на поверхности образца с диффузионным водородом, выделяющимся из образца.

Следует отметить, что для классификационных испытаний сварочных материалов можно

применять ртутную ISO 3690 и вакуумную ГОСТ 23338 методики определения диффузионного водорода в наплавленном металле. При использовании других методик для определения диффузионного водорода, описанных в данной работе, повышается вероятность возникновения ошибок. Эти методики следует применять как экспресс методики для быстрой оценки содержания диффузионного водорода в наплавленном металле.

## Литература

1. ISO 3690:2000. Welding and allied processes. Determination of hydrogen content in ferritic steel arc weld metal. 36 p.
2. Draft EN ISO 3690:2009. Welding and allied processes. Determination of hydrogen content in arc weld metal. 28 p.
3. AWS A4.2—93 (R2006). Standard methods for determination of the diffusible hydrogen content of martensitic, bainitic, and ferritic steel weld metal produced by arc welding. 19 p.
4. JIS Z 3118:2007 (JWES / JSA). Method for measurement of amount of hydrogen evolved from steel welds. 22 p.
5. ГОСТ 23338—91. Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва. 21 с.
6. JUWE. Operating manual ON/H-mat 286. JUWE Laborgerate GmbH. 2005. 54 p.
7. Oerlikon-Yanaco sampler Model GS-1006 manual. Yanaco New Science Inc. 1996. 47 p.
8. Strom C., Elvander J. Calibration and verification of the hot extraction method including a comparison with the mercury method // International Institute of Welding Document. 2004. 7 p.
9. Ceilo de Abreu L., Modenesi P.J., Villani-Marques P. Comparative study of methods for determining the diffusible hydrogen content in welds // Welding International. 1995. N 9 (1). P. 26—31.
10. Karkhin V.A., Levchenko A.M. Computer-aided determination of diffusible hydrogen in deposited weld metal // Welding in the World. 2008. Vol. 52. N 3/4. P. 3—11.
11. Панченко О.В., Левченко А.М., Кархин В.А. Методика определения диффузионного водорода при сварке покрытыми электродами // Материалы Санкт-Петербургской международной научно-технической конференции 18—22 мая 2009 г. СПб: Издательство политехнического университета, 2009. С. 50—54
12. Jenkins N., Hart P.H.M.H., Parker D.H. An evaluation of rapid methods for diffusible weld hydrogen // Welding Journal. 1997. N 1. P. 1—10.

Статья поступила в редакцию 16.08.2011 г.