

熔敷金属扩散氢逸出的数学模型

张京海¹, 魏金山¹, 王晓东²

(1. 洛阳船舶材料研究所, 河南 洛阳 471039; 2. 洛阳工学院 材料科学与工程系, 河南 洛阳 471039)

摘 要: 针对酒精法测氢中扩散氢从试样表面逸出的试验现象, 根据非克第一、第二定律, 引入了表面氢传输系数 h , 在此基础上, 建立了氢非稳态扩散时, 利用试样的初始含氢量、扩散系数、表面氢传输系数及试样半径计算扩散氢逸出量—逸出时间关系曲线的数学模型。对实测的扩散氢逸出曲线的拟合结果表明, 焊缝金属的表面状况对其中所含扩散氢的逸出行为有较大影响, 是研究焊接接头氢扩散行为时必须考虑的因素。利用该数学模型成功解释了酒精法测氢中的一些试验现象, 表明该模型具有良好的实用价值。

关键词: 氢扩散; 扩散氢逸出曲线; 数学模型

中图分类号: TG457 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2003)04-73-06



张京海

0 序 言

众所周知, 焊接接头的初始扩散氢总量对其冷裂纹敏感性有重要影响, 进一步的研究发现, 焊接接头中氢的扩散和聚集是决定其冷裂纹敏感性的关键因素之一。在这方面, 有研究表明, 使用低相变点的焊接材料^[1, 2]或使焊缝金属的氢扩散系数明显低于母材^[3, 4]可减少扩散氢在熔合区的局部聚集。文献[5]利用酒精法的测氢方法研究了扩散氢逸出曲线, 结果表明, 氢由金属表面向外的扩散逸出行为是受到金属表面状态的影响。大量研究表明金属表面膜的存在对氢穿透金属的扩散有重要影响^[6~8]。可以初步认为, 焊缝表面状态也是影响焊缝中氢的扩散和聚集的因素之一。由于酒精法测氢形式简单, 所测扩散氢逸出曲线蕴含较丰富的氢扩散信息, 便于研究, 作者的主要工作就是建立能够同时反映扩散系数大小、表面膜状况影响该测试方法中所焊熔敷金属试样的扩散氢逸出特性的数学模型, 更全面地考察影响焊缝中扩散氢逸出的因素。

1 酒精法测氢特点及试样的获取

酒精法测氢在国际上只有俄罗斯、乌克兰在使用, 因此, 人们对于酒精法的了解有限。洛阳船舶材料研究所是在和俄罗斯有关单位合作中引进并使用了酒精法测氢技术的, 并形成 Q 725-1227-2002

《扩散氢测量方法(酒精法)》标准。酒精法测氢属于集气管收集气体法类型, 之所以使用该方法是因为其具有以下特点: (1) 取样方式为水冷铜模上取样, 试样均从焊接材料获得, 试验对象单一, 形状大小易控制, 研究较为方便; (2) 试样较重, 扩散氢逸出量大, 有利于测量; (3) 酒精粘度小, 于室温即可测定超低氢焊接材料熔敷金属含氢量(例如俄罗斯不预热焊接 60 kg 级高强度钢对焊接材料的要求是酒精法测试值 $H_{\text{酒精}} \leq 2.5 \text{ mL}/100 \text{ g}$); (4) 在每次测量扩散氢的同时能够很容易地测出反映非稳态扩散过程特点的扩散氢的逸出曲线(水银为收集液有毒不便操作, 甘油为收集液粘度大测量准确性差), 有利于较深入地研究影响氢扩散的因素; (5) 测试值准确性较好, 测量分辨率为 0.02 mL, 于 20 °C 室温将约 1.5 mL 的高纯氢快速注入饱含酒精的集气管中, 易测的由酒精蒸气压和溶解度带来的测量误差小于 5%。

酒精法测氢中试样是在开有 U 形槽的强水冷铜模上堆焊获得的, U 形槽底部为直径 $\phi 10 \text{ mm}$ 的半圆。铜模沿焊接方向微有倾斜(以利控制试样尺寸), 试样在焊后立即敲入冰水中冷却, 后于室温(20 °C)置于充满酒精的集气管中, 扩散氢从试样表面逸出后迅速聚集于带有刻度的集气管上部, 见图 1。将不同时刻逸出的扩散氢(mL/100 g)和时间对应即可得到表征该材料扩散氢逸出特性的扩散氢逸出曲线。此项研究中试样的焊接采用气体保护焊, 焊丝为 $\phi 1.2 \text{ mm}$ 的 H08Mn2Si 焊丝, 焊接规范见表 1, 堆焊获得的熔敷金属试样可近似视为直径

φ10 mm 长 60 mm 的圆柱形试棒。所获得的试样的化学成分见表 2。

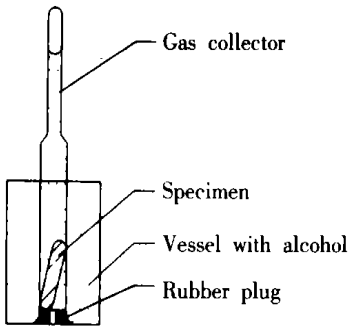


图 1 酒精法测氢装置

Fig. 1 Device to determinate diffusible hydrogen content in alcohol test

表 1 焊接规范

Table 1 Welding conditions

Welding current <i>I</i> /A	Arc voltage <i>U</i> /V	Welding speed <i>v</i> /(mm·s ⁻¹)	Shielding gas
210	25	1.68	Ar+20%CO ₂
180	36	1.5	100%CO ₂

表 2 试样化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical compositions of specimens

Specimen type	C	Si	Mn
Made by MAG welding	0.066	0.745	1.28
Made by CO ₂ welding	0.077	0.600	1.10

2 氢从圆柱形试棒内向外扩散的数学模型及计算

氢从试样向外扩散的过程如图 2 所示。

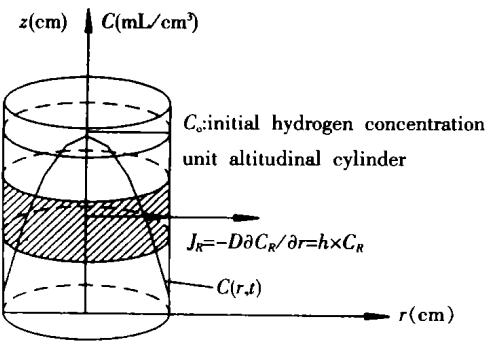


图 2 氢从圆柱形试样向外扩散示意图

Fig. 2 Schematic of hydrogen outward diffusing from cylindrical specimen

将试样视为无限长圆柱试棒, 直径 φ1 cm ($R = 0.5$ cm), 氢只沿径向扩散, 纵向扩散忽略不计。试

棒外氢浓度为 0, 试棒表面的氢的浓度为 C_R (mL/cm³)。试棒内原始均匀分布的氢的浓度为 C_0 (mL/cm³), t 时刻试棒内径向 r 处的浓度为 $C(r, t)$ (mL/cm³)。氢浓度 C 也可用 H_D 表示, 其单位为 mL/100 g, $H_D = 0.08 C$ 。

由菲克第一定律有

扩散通量 $J(r, t) = -D \cdot \frac{\partial C(r, t)}{\partial r}$, 浓度 C 的单位为 mL/cm³, 扩散系数 D 的单位为 cm²/h, 扩散通量 J 的单位为 mL/(cm²·h)。

由菲克第二定律有

$$\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C(r, t)}{\partial t}.$$

由于 $\frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$, 上式在柱面坐标系中简化为

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}. \tag{1}$$

初始条件为

$$\begin{aligned} C(r, t) &= C_0, t = 0; \\ C(r, t) &= 0, t = \infty. \end{aligned}$$

边界条件为

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial r} &= -K \cdot C_R, \\ r = R, \quad (K &= \frac{h}{D}). \end{aligned} \tag{2}$$

式(2)来源于边界上物质的质量流守恒, 且边界外侧的扩散通量与边界上溶质浓度和环境溶质浓度的差成正比, 即

$$\begin{aligned} J(r, t) &= -D \cdot \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} = h \cdot (C_R - 0), \\ r &= R; \end{aligned} \tag{3}$$

式中: h 定义为表面氢传输系数, 表征的是边界与环境的氢浓度差为 1 mL/cm³ 时, 单位时间内, 单位面积界面上向环境扩散的氢量的多少, 单位为 cm/h. h 可以简单地理解为 $h = \text{表面膜的扩散系数} / \text{表面膜厚度}$ 。引入比例系数 K 将式(3)写成式(2)形式是为了求解的方便。

由式(2)、(3)有

$$J(R, t) = D \cdot K \cdot C_R = h \cdot C_R. \tag{4}$$

在 $r = R$ 处, 对于单位长度的圆柱表面在 $0 \sim t$ 时刻逸出的扩散氢浓度为

$$C(t) = Q(R, t) / \pi R^2 = 2/R \int_0^t J(R, t) dt,$$

亦可得

$$H_D(t) = 0.16/R \int_0^t J(R, t) dt,$$

有 $H_D'(0) = 0.16 h C_0 / R = 2 h H_{D0} / R$ 。 (5)
由式(5)可知, 扩散氢逸出曲线 (mL/100 g—

time)的一个重要特性——初始逸出速率的大小正比于表面氢传输系数 h 、试样内的初始扩散氢浓度 H_{D_0} ，反比于试样的半径 R 。

结合初始条件及边界条件,解得式(1)的 BesseL 函数的解为

$$C(r,t)=2KC_0/R\sum_{m=1}^{\infty}\left\{\exp(-D\beta_m^2t)\cdot J_0(\beta_mr)/[(\beta_m^2+K^2)\cdot J_0(\beta_mR)]\right\},\quad(6)$$

式中: β_m 为 BesseL 函数 $K\cdot J_0(\beta_mR)=\beta_m\cdot J_0(\beta_mR)=-\beta_m\cdot J_0'(\beta_mR)$ 的根。

在 $r=R$ 处,对于单位长度的圆柱表面在 $0\sim t$ 时刻逸出的扩散氢量为

$$Q(R,t)=2\pi R\int_0^tJ(R,t)dt\ 4\pi K^2C_0\cdot\sum_{m=1}^{\infty}1/\beta_m^2(\beta_m^2+K^2)[1-\exp(-D\beta_m^2t)]\quad(7)$$

得 t 时刻从表面逸出的扩散氢浓度为

$$C(t)=C_0-4C_0/R^2\sum_{m=1}^{\infty}[1/\beta_m^2-1/(\beta_m^2+K^2)]\exp(-D\beta_m^2t),\text{单位为}(\text{mL}/\text{cm}^3)。$$
$$H_D(t)=H_{D_0}-4H_{D_0}/R^2\sum_{m=1}^{\infty}[1/\beta_m^2-1/(\beta_m^2+K^2)]\exp(-D\beta_m^2t),\text{单位为 mL}/100\text{ g}。 \quad(8)$$

式(8)即是酒精法所测得的扩散氢逸出曲线所相应的函数,显示出 H_{D_0} 、 R 、 D 、 h 都是决定曲线特征的重要参数。

特别地,当 $h\rightarrow 0$ (D 为定值)时, $H_D(t)\rightarrow 0$; 当 $h\rightarrow \infty$ 时,由式(6)易得 $C(R,0)=0$; β_m 简化为 BesseL 函数 $J_0(\beta_mR)=0$ 的根。式(8)简化为

$$H_D(t)=H_{D_0}-4H_{D_0}/R^2\sum_{m=1}^{\infty}1/\beta_m^2\exp(-D\beta_m^2t)\quad(9)$$

事实上,式(9)为边界条件为 $C_R(t)=0, t\in[0,\infty]$ 时式(1)的解,此时有 $H_D'(0)=\infty$,与式(5)相一致。这反映出边界条件为 $C_R(t)=0$ 和 h 为无穷大是等价的,其物理意义为,表面氢传输系数为无穷大时,材料表面不存在溶质,其表面浓度为零。

3 计算结果分析

根据由数学模型计算得到的扩散氢逸出曲线函数,考察各参数变化对逸出曲线形状特性的影响。

3.1 h 值的影响

当 h 值为无穷大时,采用式(9)对 H08Mn2Si 焊丝采用 100%CO₂ 保护气焊接的熔敷金属试棒的扩散氢逸出曲线进行了拟合,见图 3。结果表明,改

变扩散系数 D 只能使拟合曲线接近实测曲线,但无法准确拟合,这与 h 值为无穷大(或表面氢浓度为 0)不符合实际情况有关。图 4 显示了当 D 及其它因素不变时, h 值增加对逸出曲线所产生的影响, h 值在低值范围内增加所产生的影响明显, h 值在高值范围内增加所产生的影响有限,逼近于 h 值为无穷大时的逸出曲线。综合图 3、4 可知, h 值增大可显著改变扩散氢从熔敷金属表面逸出的特性,使其在短时间内快速从表面逸出,但 $h\rightarrow \infty$ 也只是最大地发挥了 D 所产生的扩散潜力;同样的 D , h 值减小强烈影响氢的逸出,使扩散氢在有效的时间内难以逸出,很可能促使其转变为残余氢, $h=0$ 时,没有扩散氢的逸出,完全抑制了 D 所产生的扩散潜力。根据式(5),当 H_{D_0} 和 R 固定时, h 值的大小直接决定逸出曲线的初始逸出速率。表面氧化膜较厚或其中氢的扩散系数很低均可使 h 值降低,从而抑制氢从金属表面向外扩散逸出的行为。

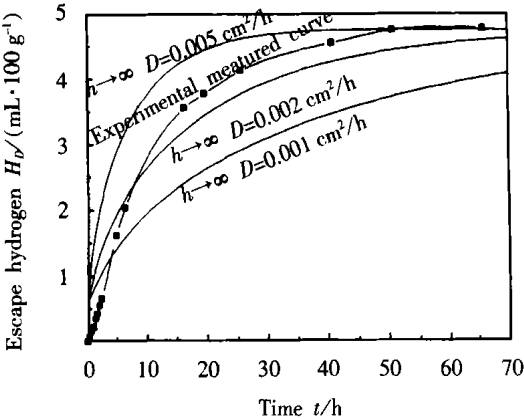


图 3 h 值为无穷大时改变 D 拟合实测曲线的情况
Fig. 3 Fitting escape curves with D altering when h is infinity

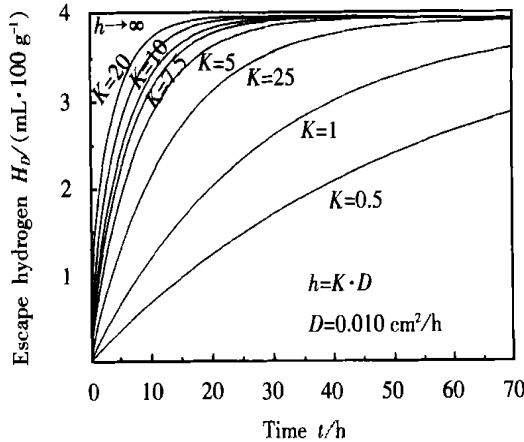


图 4 扩散系数 D 恒定时改变 h 值对逸出曲线的影响
Fig. 4 Escape curves changed with h when D is constant

3.2 D 值的影响

在 h 值不变时,改变 D 值对氢逸出曲线的影

响,见图 5。显然,在 h 值不变时, D 值的增加,使扩散氢的逸出特性获得了改善,但所有的逸出曲线必在 $H_D = (2h H_{D_0} / R) t$ 直线的下面,进一步计算表明,当 $D \rightarrow \infty$ 时,逸出曲线逼近曲线 $H_D = H_{D_0} - H_{D_0} \exp(-2ht / R)$ 。这说明,在 h 值不变时, D 值的增大使逸出特性获得了改善,但改善的潜力被 h 值决定的曲线所限制;当 H_{D_0} 、 R 一定时, D 值的变化对于逸出特性的改善作用完全取决于 h 值的大小, h 值较大时, D 值的变化将起决定的作用,而 h 值很低时, D 值的变化所产生的影响趋于减小,曲线 $H_D = H_{D_0} - H_{D_0} \exp(-2ht / R)$ 在逸出图中的位置决定了表面膜在氢扩散过程中所起作用的大小。

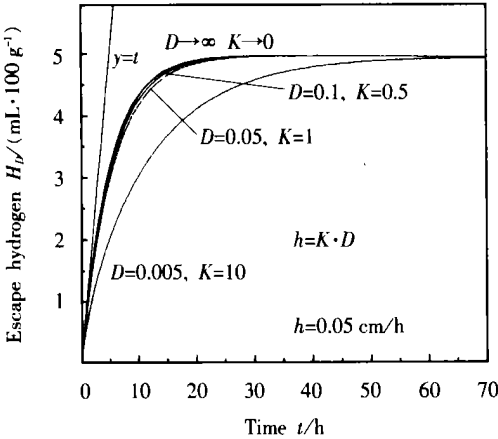


图 5 改变 D 值对氢逸出曲线的影响
Fig. 5 Escape curves changed with D

3.3 试样初始氢含量的影响

改变 H_{D_0} 值对氢逸出曲线的影响是明显的,见图 6,氢的初始逸出速率显著变化,但这种由试样初始氢含量的改变而使氢逸出曲线形状的改变并不会导致材料的 h 、 D 值的变化。该图也表明 H_{D_0} 的增加,焊后某时刻试样内的剩余扩散氢增加。

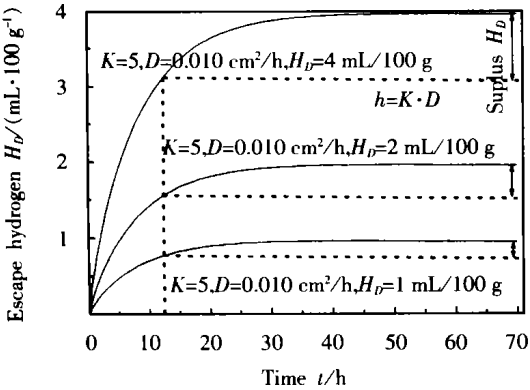


图 6 改变 H_{D_0} 值对氢逸出曲线的影响
Fig. 6 Escape curves changed with H_{D_0}

3.4 试样直径的影响

其它条件均不变,改变试样的直径,由 $\phi 10$ mm 变为 $\phi 8$ mm,氢逸出曲线的变化见图 7。该图表明,试样直径的变小对于氢逸出曲线的影响极为明显,相当于 h 或 D 的增加所产生的影响,式(5)中已显现这种影响。这表明在采用氢逸出曲线变化来对比焊接材料中扩散氢逸出特点,或通过氢逸出曲线拟合来评估 h 或 D 的量时,控制试样的形状处于稳定均衡的水平十分重要。

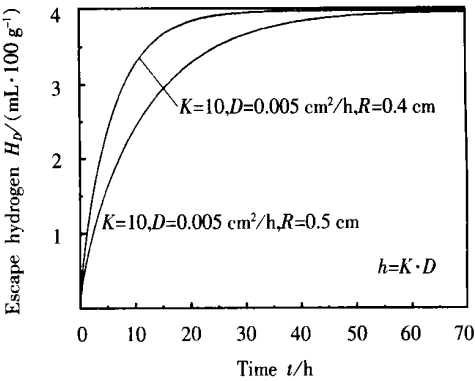


图 7 试样的半径变化对氢逸出曲线的影响
Fig. 7 Escape curves changed with specimen's radius

4 试验验证

4.1 对气保护焊接的熔敷金属试棒的扩散氢逸出曲线进行拟合

对 H08Mn2Si 焊丝采用 100%CO₂ 保护气焊接的熔敷金属试棒的扩散氢逸出曲线进行了拟合,拟合结果见图 8 及表 3,图 8 中拟合曲线相当接近实测点,表明所建模型和扩散氢逸出函数较好地反映了实际情况。

对 H08Mn2Si 焊丝采用 Ar+20%CO₂ 保护气焊接的熔敷金属试棒的扩散氢逸出曲线进行了拟合,拟合结果见图 9 及表 4,图 9 中拟合曲线接近实测点,表明式(8)较好地反映了实际情况。

4.2 试验验证结果分析

曲线拟合的结果表明,两类熔敷金属中的氢扩散系数差别不大,其原因可能与 H08Mn2Si 焊丝采用 20%CO₂+80%Ar 保护气焊接的熔敷金属的化学成分和采用 100%CO₂ 焊接的差异并不太大有关(见表 2),文献[9]也有类似结果;对于两类熔敷金属,表征氢由边界向环境扩散能力的表面氢传输系数 h 差别较大,CO₂ 保护气焊接熔敷金属的 h 值仅为采用 Ar+20%CO₂ 保护气焊接时的 1/3。XPS 初步分析结果表明,Ar+20%CO₂ 保护气焊接试样

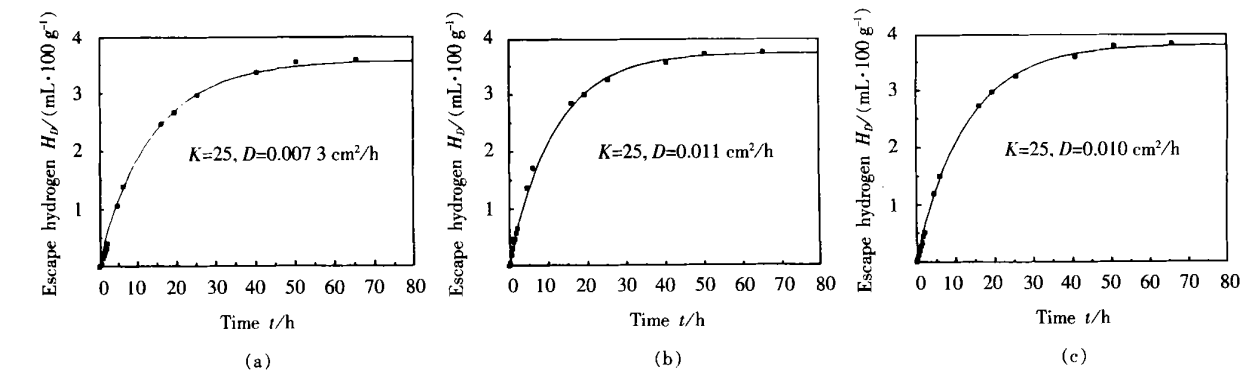


图 8 采用式(8)准确拟合了 CO₂ 焊接试样的扩散氢逸出曲线

Fig. 8 Fitting H_D escape curves of specimens deposited by CO₂ arc welding adopting formula (8)

表 3 拟合 H_D 逸出曲线得到 CO₂ 焊接试样的氢扩散系数 D 和其表面氢传输系数 h

Table 3 D and h gained from fitting H_D escape curves of specimens deposited by CO₂ arc welding

Diffusible hydrogen $H_D/(\text{mL} \cdot 100 \text{ g}^{-1})$	Scale factor K	Diffusion coefficient $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	Mean of D $\overline{D}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	surface hydrogen transmission coefficient $h/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	Mean of h $\overline{h}/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$
3.59	2.5	0.007 3	—	0.018 25	—
3.76	2.5	0.011	0.009 4	0.027 5	0.024
3.84	2.5	0.010	—	0.025	—

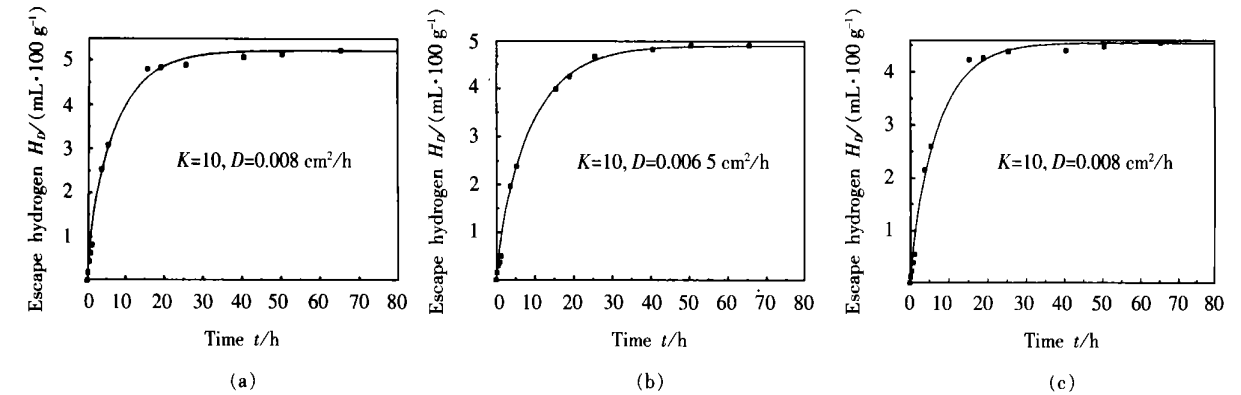


图 9 采用式(8)拟合了 MAG 焊接试样的扩散氢逸出曲线

Fig. 9 Fitting H_D escape curves of specimens deposited by MAG welding adopting formula (8)

表 4 拟合 H_D 逸出曲线得到 MAG 焊接试样的氢扩散系数 D 和其表面氢传输系数 h

Table 4 D and h gained from fitting H_D escape curves of deposited samples made by MAG welding

Diffusible hydrogen $H_D/(\text{mL} \cdot 100 \text{ g}^{-1})$	Scale factor K	Diffusion coefficient $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	Mean of D $\overline{D}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	Surface hydrogen transmission coefficient $h/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	Mean of h $\overline{h}/(\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$
5.23	10	0.008	—	0.08	—
4.9	10	0.006 5	0.007 5	0.065	0.075
4.57	10	0.008	—	0.08	—

表面氧化膜厚约 3 μm, CO₂ 保护气焊接试样表面氧化膜厚约 11 μm。显然这两类焊缝的表面状态不同在其相应的 h 值的差异上得到了正确反映。CO₂ 保护气的强氧化性能够充分氧化熔池表面, 是造成

已凝固的焊缝上下表面形成较厚氧化膜的原因。在对两类熔敷金属扩散氢逸出曲线进行拟合的基础上, 可得到两类熔敷金属扩散氢逸出特性差异的示意图, 见图 10。该图表明, 焊后 10 h, 初始扩散氢含

量低且扩散系数较高的 CO₂焊接熔敷金属试棒内的扩散氢含量(1.76 mL/100 g)显著高于采用 Ar+20%CO₂ 保护气焊接的熔敷金属试棒的内的扩散氢含量(1.14 mL/100 g),这显然是由于 h 值的差异造成的;CO₂焊接熔敷金属试棒的表面膜本身的阻碍作用很大,基本控制了逸出过程。在实际焊接中这类问题的存在将对焊接接头的氢脆敏感性产生不同的影响。

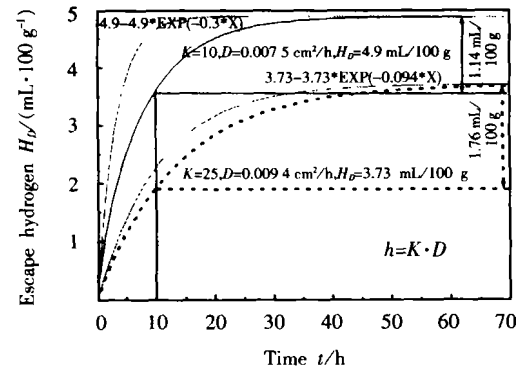


图 10 两类熔敷金属逸出特性差异示意图
Fig. 10 Conceptual diagram of difference of hydrogen escaping characteristic of two type deposited metal

根据文献[4]与 H08Mn2Si 焊接的熔敷金属成分相近的焊条熔敷金属室温氢的扩散系数为 $2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 利用此模型测得的扩散系数 ($2.1 \sim 2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 与此值相当, 表明其具有较好的实用性。

5 结 论

对于熔敷金属试棒的扩散氢逸出过程, 利用菲克扩散定律, 建立了方程, 解得了表征熔敷金属试棒的扩散氢逸出曲线的函数, 考察了各参量变化对扩散氢逸出曲线形状特性的影响, 分析得出, 在其它因素不变时, 由材料的内部结构决定的扩散系数 D 和由材料的表面特性决定的表面氢传输系数 h 共同

决定了扩散氢从金属表面的逸出特性; 在 h 值很高时, D 是决定逸出特性的因素, 在 h 值偏低时, h 是决定逸出特性的因素。验证试验结果表明, 利用所建模型得到的扩散氢逸出曲线函数, 能够准确地拟合实测曲线, 测得影响扩散氢逸出曲线形状特性的重要参量 h 、 D 。试验结果也初步显示出, 实际焊接中, 焊缝的表面状况是决定氢是否能顺利向周围环境逸出的一个重要因素, 将对焊接材料所焊接头的抗裂性产生影响, 此模型的建立为定量地分析焊缝表面状况对氢扩散的影响提供了理论依据。

参考文献:

[1] Wang WW, Wong R, Liu S, *et al.* Use of martensite start temperature for hydrogen control[A]. Welding and automation in ship-building[C]. The Materials, Metals & Materials Society, 1996. 17 ~ 31.

[2] Smith RD, Landis GP, Maroef I, *et al.* The determination of hydrogen distribution in high-strength weldments, part 1: laser ablation methods[J]. Welding Journal, 2001, 80(5): 115 ~ 121.

[3] 张智, 杜则裕, 秦伯雄, 等. 低合金钢焊接接头扩散氢的局部聚集规律[J]. 天津大学学报, 1997, 30(2): 205 ~ 210.

[4] 科兹洛夫. 焊接船体钢时的氢[M]. 伊士科译. 北京: 科学出版社, 1973. 105 ~ 112.

[5] 魏金山, 张京海, 张田宏. 熔敷金属扩散氢逸出特性研究[J]. 材料开发与应用, 2003 18(1): 20 ~ 22.

[6] 袁晓姿, 徐坚, 孙秀魁, 等. 表面氧化层对低碳钢氢渗透行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(2): 151 ~ 155.

[7] Bruzzoni P, Garavaglia R. A nodic iron oxide films and their effect on the hydrogen permeation through steel [J]. Corrosion Science, 1992, 33(11): 1797 ~ 1807.

[8] Oriani Richard A. Hydrogen degradation of ferrous alloys [M]. Park Ridge, Noyes Publications, 1985. 824 ~ 827.

[9] 于彦东, 杨亚君. 混合气体保护焊对焊缝金属组织与性能的影响[J]. 哈尔滨科学技术大学学报, 1995, 19(3): 12 ~ 15.

作者简介: 张京海, 男, 1969 年出生, 工程师, 硕士研究生。主要研究方向为船用高强度结构钢焊接性, 获国家发明专利 1 项, 发表论文 9 篇。

Email: zjc01177@163.com