論文および報告

アーク溶接過程における水素の挙動 (第1報)*

坪井潤一郎** 中野昭三郎** 佐藤 功輝**

The Behavior of Hydrogen in Arc Welding*

—Hydrogen absorption in arc melting—

by Jun-ichiro Tsuboi**, Shozaburo Nakano** and Koki Sato**

Abstract

An investigation is made on the hydrogen absorption in a molten pool of weld metal.

JIS hydrogen test has been commonly used for the quantitative analysis of diffusible hydrogen content in weld metal. It is found that the estimation of hydrogen content in a molten pool from this method is incorrect due to the dependency of the results on test conditions.

The causes are;

- 1) It must take more than 5 sec after an arc off up to quenching a specimen in water.
- 2) The hydrogen diffused from deposited to the base metal during welding is accounted for the greater part of hydrogen collected by this method.

From these reasons the new technique is developed, which can measure the hydrogen content in a molten metal immediately after an arc off.

A specimen is melted by a tungsten electrode in Ar-H₂ mixture in a copper crucibles and tightly closed in it immediately after an arc off.

Hydrogen evolved from the specimen is led to an oxidising furnace and accumulated in a cold trap as ice. The stored ice is determined by the volumetric analysis after its conversion to vapor.

The relation between hydrogen partial pressure in the arc atmosphere and absorbed hydrogen in a molten pool obeyed a law of square root within $P_{H_2} < 0.2$ atm. in pure irons, low carbon steels, 1.7% Mn steels, 18-8 and 15-35 stainless steels. Hydrogen absorption in the arc melting, if it corrected using activity coefficients of C, Si, Mn, Ni and Cr on hydrogen, is nearly alike in every material and yield to Sievert's law in the temperature range of 2000~2200°C, taking into account the activities and steel making data.

1. 緒 言

溶接部の健全性に対して溶解水素が重要な役割りを演じていることはすでによく知られており、凝固後のアーク溶接部における水素の挙動については、従来からすぐれた研究が多い。いっぽう、アーク溶接時の水素溶解に関する研究は、それがアーク溶接現象を解明するための1つの重要な知見となるにもかかわらず、水素の著しい移動性に加えて、その溶解量がアーク直下の溶融池での溶解とその外縁部での放出とが釣合った定常状態としてしか求められないなど、多くの実験的困難さのために比較的少ない現状である。

JISに定められた溶接金属の拡散性水素試験は、溶接部のわれ感受性に対する評価を対象としたものであり、必ずしも溶融金属に溶解した水素量を正確に表わすものではない。しかし、この方法は操作が簡便で、溶接われに対する工学的な比較試験法として広く実施されているから、この測定結果に影響を与える各種の要因を明確にし、また測定結果と溶解水素量との関連を明らかにしておくことは、施工上でも必要なことと考えられる。

かかる観点からJISに定められた拡散性水素試験法が溶融金属の溶解水素量をどの程度推定する手段となりうるかを調べるために、この試験法の境界条件に対して検討を加えた。その結果JIS法あるいはその改良法では、溶融金属中の溶解水素量を正確に測定することは困難であることがわかったので溶解水素量を正確に測定できる専用の装置を製作し、この装置による各種溶融金属

*原稿受付 昭和47年8月10日 (46.47年秋季大会に発表)

**正 員 川崎製鉄(株) Member, Research Laboratories
Kawasaki Steel Corp.

Table 1. Procedure of JIS diffusible hydrogen test.

Specimen		Welding conditions			Quenching conditions	
Preparation	Size	Size	Current	Bead length	Water temp.	Time to quenching
600°C×1h degassing	12×25 ×130mm	5.0mmφ	170 ↓ 210A	115mm	20°C	Within 30s
Time to setting		Extracting conditions		No. of runs	Dimensions	
Within 120s		48h in 45°C glycerin		4 times	ml/100 g dep. metal	

への溶解水素量測定結果について考察を加えた。

2. JIS 拡散性水素試験法の検討

2.1. 実験方法

Table 1 に示す J I S 法を標準条件とし, 溶接金属中の拡散性水素量に対する溶接時間, 溶接終了から水冷までの時間および試験片板厚などの効果を, 拡散性と非拡散性水素にわけて, それぞれ定量して調べた。さらに銅製治具を用いて純溶着金属中の水素量も測定して J I S 法との比較を行った。

2.1.1. 供試材と溶接条件

Table 2 に示す組成の鋼板を 800°C で 1 時間脱ガス処理を行なって試験用母材とし, 4 mm 径のライムチタニヤ系被覆アーク溶接棒を 80°C で 1 時間乾燥して供試した。

Table 2. Chemical composition of base metal (%).

C	Si	Mn.	P	S
0.14	0.32	1.08	0.015	0.012

水素試験結果は, 溶接時の大気中の水蒸気分圧によって変化するから, ここでは実験室全体を気温 25°C, 相対湿度 65% になるように空気調節して試験を行なった。

2.1.2. 水素の捕集, 定量方法

試験片は溶着終了から 0~64 s の所定時間放置後ただちに氷水中に冷却し, 付着したスラグやスパッタを除去した水素捕集瓶中に挿入した。水冷開始から捕集瓶に挿入するまでの時間は 40 s 一定とした。

水素には鋼中を自由に拡散できるものと, 各種欠陥などに捕捉されているものとがあるが, これらをそれぞれ拡散性と非拡散性の水素として別個に定量した。

(1) 拡散性水素の定量方法

J I S 法にしたがって, Fig. 1 に示すように 45°C に保った水素飽和グリセリン浴中で試験片から放出されるガスを 48 時間捕集して拡散性水素量とした。

(2) 非拡散性水素の定量方法

拡散性水素量の測定を終った試験片の溶接金属部から

Fig. 1. Apparatus for JIS diffusible hydrogen test.

- 1: Specimen
- 2: Glycerin
- 3: Heater and regulator

3×10×15 mm に切出した試料 2 個を用いて非拡散性水素を測定した。定量にはスズ浴溶融熱伝導度法 (サーミスタ法) を採用した。この方法は, 約 1100°C に保持したアルミナルツボ中のスズ浴に試料を投入して真空溶融でガスを抽出する方法で。この抽出ガスは CO, N₂, H₂ であるがその熱伝導度が前 2 者は近似し, H₂ は著しく大きいから, サーミスタを用いて H₂ の熱伝導度からその量を定めるものである。分析誤差は通常の鋼中含有量の場合では ±0.1 ppm 程度である。

2.2. 水素試験結果

2.2.1. 鋼板上ビード溶接における水素量

Fig. 2 は一定溶接速度 3.8 mm/s で溶接時間を 5, 10, 20, 30 s に変化した場合の拡散性水素量におよぼす溶接終了から水冷までの放置時間の影響を示す一例である。水素量は溶着金属 100 g に対する標準状態に換算した放出ガス量を ml で表わした。

また, 同図には溶接時間 30 s の場合の非拡散性水素量およびビード中央部中心点とそこに対応した試験片裏

面の温度変化もあわせて示した。ビード中央部の冷却曲線は、アーク通過直後にタングステン-タングステンレニウム熱電対を溶融池に挿入して測定したものであり、 1000°C 以下の温度は別の試片を用いてクロメル-アルメル熱電対と対比補正を行なった。

図から明らかなように、水素試験片の温度はアーク通過後 10 s から 60 s までは $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ であり、溶接ビード部の温度はその高温側にあると考えられるから、ビードの温度変化は消弧後 60 s 間でたかだか 200°C 程度であると推定できる。

拡散性水素量は消弧後 5 s 以上の時間経過にしたがって明らかに減少するが、非拡散性水素量は放置時間に関係なくほぼ一定で、その量も溶接時間にかかわらず非常に少ない。

消弧直後に水冷した場合には、Fig. 2 の 0~4 s の測定値が示すように、かえって拡散性水素が減少する結果となった。消弧後 4 s 以前には溶接金属の一部がいまだ溶融状態にあって、水冷時にはこの部分の試験片からの飛散が認められ、水素濃度が最も高いこの部分の飛散が上述の水素量の見掛けの減少を示したと考えられる。

このため、放置時間 5 s 以後の水素量減少曲線を勾配一定のまま延長し、凝固直後の溶解水素量を推定し、Fig. 2 の曲線 A を得た。A はもちろん正確な水素量ではなく実際にはこれ以上の水素が溶解していると思われるが、A と放置時間 30 s のものを比較すると前者は前者の 50~60% にすぎない。

Fig. 3 は、溶接時間が拡散性水素試験結果におよぼす影響を示したものである。この結果も消弧後の放置時間に関係なく A と同じく溶接時間 20 s の場合に最大値を示した。この原因は、溶接時間の短いものは、とけこみが小さく試験片の温度も低いいため、後述するように

水素吸収量や溶接金属から母材への拡散水素量が少ないためであり、長時間溶接のものは溶接中に先に凝固した溶接金属から大気中に逃散する水素量が増大したために、拡散性水素量の測定値は少なくなったと考えられる。

JIS 法では拡散性水素量は溶着金属 100 g に対して表示するが、実際には母材溶融部や熱影響部へ拡散した水素量がかなり多く、溶込量が異なる場合にはその補正が必要であると考えられる。

同一組成の板厚 20 mm の鋼板を 16, 12, 6 および 3.2 mm に減厚して、板厚のみを変化した場合の水素量を比較した。試験は溶落防止のために試験片を $40\times 40\times 130\text{ mm}$ の銅板にうめこみ、溶接時間 20 s、消弧後

Fig. 3. Arc time and diffusible hydrogen.

(D4303 electrode, arc current 170A, welding speed 3.8 mm/s)

Fig. 2. The effect of arc time and quenching time on the diffusible hydrogen.

(D 4303 electrode, arc current 170A, welding speed 3.8 mm/s)

Fig. 4. The effect of specimen thickness in the diffusible hydrogen by the JIS method and correction by penetrations.

(D4303 electrode, arc current 170A, welding speed 3.8 mm/s)

水冷までの時間 10s で行なった。

板厚と溶込量および拡散性水素量との関係は Fig. 4 のようになり、溶込量の補正を行なわない J I S 法による表示では拡散性水素量は板厚が増すにつれて減少したが、溶込量を含めた溶接金属 100 g あたりで示せば、水素量は板厚に関係なくほぼ一定値を示した。

2.2.2. 純溶着金属の拡散性水素量

J I S 法では、溶接の進行に伴って水素は熱影響部へ拡散するとともにビード表面から大気中へ逃散し、また溶込量そのものに対する考慮を必要とするから、アーク溶接時の溶融金属への溶解水素量を精度よく推定することは困難である。ここでは、熱影響部への拡散量および母材への溶込量を去除して実際に溶解する水素量をできるだけ単純に評価する目的で、二種類の銅製鋳型上に溶着金属を溶着して拡散性水素量を測定した。

(1) ビード型純溶着金属の拡散性水素量

Fig. 5(a) に示す V 溝をつけた 15×40×140 mm の銅板上に溶着したとき、消弧後水冷までの放置時間と拡散性水素量との関係は Fig. 6 のようになり、水素量は銅板上に溶着した場合の数分の一で非常に少ない値を示した。

(2) 溶滴型純溶着金属の拡散性水素量

上述のビード型試験法では、溶着の進行に伴って溶融池以外のビード部は凝固冷却してガスを逃散させるから、溶融状態での溶解水素量を分離して評価することは困難である。そこで、溶融池における溶解水素量を測定するために、Fig. 5(b) の溶滴型銅製鋳型を用いてビード型の場合と同じ条件で水素試験を行なった。その結果は Fig. 6 に示すように、予期に反してビード型の水素量よりもさらに低い値を示した。これは溶滴が大きすぎ、アークに直接さらされた溶解面積に比べてアーク外縁で水素が逃散する面積がかなり大きく、またビード型よりも試料全体が平均して高温であるために、大気への逃散水素量が多くなったためと考えられる。

以上のように純溶着金属法を用いても、水素の物質収支を定量化するには多くの問題が残されることがわかった。

Fig. 5. Copper jigs for measuring hydrogen in pure weld metal.

Fig. 6. The diffusible hydrogen of pure weld metals in two type copper jigs. (D4303 electrode, arc current 170A, welding speed 3.8 mm/s)

2.3. 考察

現在、溶着金属中の拡散性水素量測定法として広く用いられている J I S 法は、消弧後の放置時間を 30 s 以内として、かつ溶着金属 100 g あたりの水素量で表示するように定められている。

Fig. 2 から、放置時間が 30 s の測定値と最大の水素量を示す 5 s の値を比較すると、前者は後者の 60~70% にすぎない。消弧時の水素量を知るためには、操作の許すかぎり放置時間が短いほど望ましいが、消弧後ただちに水冷すれば前述のようにいまだ溶融状態で水素を最も多く含む部品が試験片から取除かれて、放置時間が 4 s 以下の場合の測定結果はかえって減少するから、水冷法を用いるかぎり放置時間 5 s 以上の水素量減少曲線から溶解水素量を推定せざるを得ない。しかも、この推定値は溶融池が凝固した直後の溶解水素量であり、J I S 法の目的であるわれ感受性の評価には有力ではあるが、溶融状態での溶解水素量を示すものではない。

なお捕集した水素量の換算にさいして、単位溶着金属あたりとすべきか、溶込みを考えた単位溶接金属重量あたりとすべきかは、アーク溶接時の水素の溶解過程とも関連する。水素溶解が棒端あるいは移行溶滴で行なわれるならば試験片に与えられる水素量は、すべて溶着金属からもたらされるものであるから、単位溶着金属あたりを考えればよい。また溶融池での水素吸収が支配的であるとすれば、溶込みを考慮して単位溶接金属あたりとする必要がある。本実験では単位溶着金属あたりの拡散性水素量は試験片の板厚によって大きく変化した、溶込みを考慮すれば板厚の影響はなくなり、一定の水素量を示したから、水素量は溶接金属に対して評価するほうが正しいと考えられ、さらに、水素溶解には溶融池での反応が支配的であると推論できる。

アーク溶融された溶融池にどれだけの水素が溶解して

いるかは、JIS法のように母材を用いる試験法では測定できない。すなわち、アークにさらされて活性化した溶融池には多量の水素が溶解しており、溶接が進むにつれて母材や外気に拡散して行くが、これらの水素の移動を理論的かつ定量的に追究することは極めて困難である。溶着終了時に試験片に残存する水素量は、Fig. 2のように溶接時間によって変化するが、これは試験片全体を平均して考えたものであり局部的な物質収支を正しく累積した結果でなく、また溶接速度によっても変化すると考えられる。

Fig. 7は銅板上で溶着したビード型純溶着金属法とJIS法とによる拡散性水素量の比較であり、溶込みを考慮してもなおJIS法のほうが数倍多く、これは溶接中に溶融金属からかなり多量の水素が母材へ拡散していることを示唆している。消弧時の溶融池の水素量を知るためには、前述のようにビード型試験よりも溶接金属全体が溶融している溶滴型試験のほうが望ましいが、いずれの方法でも水冷を用いるから消弧後捕集開始までに時間を要し、測定値がただちに溶融池の水素量を示しているとは考えられない。また溶滴型としても溶鋼量が多いと溶解域に対する逃散域の面積が過大となり水素量の測定値は減少するから、適正な溶着量を選定する必要がある。

Fig. 7. Comparison between JIS method (welding on the base metal) and pure weld metal method (welding on the copper jigs).

以上の考察から溶融金属中の溶解量の測定には、JIS法でも本節で用いた純溶着金属法でも不十分であることがわかる。

2.4. まとめ

被覆アーク溶接棒による溶着金属の拡散性水素試験を溶接時間、消弧後水冷までの放置時間、板厚などを変化したJIS法および銅製治具を用いた純溶着金属法によって行ない、つぎの結論が得られた。

1. JIS水素試験結果は、標準溶接速度で溶接時間

20sの時に最高値を示す。

2. 30s 放置後の拡散性水素量は、凝固直後の溶解水素量の60~70%程度に減少している。これに対して、非拡散水素量は放置時間に関係なくほぼ一定値を示し、その量も非常に少ない。
3. JIS水素試験片の板厚の影響は、溶着金属重量基準で表示すれば顕著であるが、溶込みを考慮して溶接金属規準で表示すれば認められず、拡散性水素量を板厚に無関係に評価することができる。
4. 銅製治具を用いた純溶着金属の拡散性水素量の測定値はJIS法の数分の1にすぎず、JIS法では相当量の水素が母材へ拡散していることが予想される。
5. JIS水素試験は、われ感受性の評価のためのもので、その試験結果から溶融池の溶解水素量を予測することは困難である。純溶着金属法を用いても水素の溶解域と逃散域の比率およびそれらの温度によって、水素量の測定値は非常に異なるから、溶融池における消弧時の溶解水素量を求めるためには、適当量の溶着金属を水冷処理を行わずに消弧と同時に測定が始められる装置が必要である。

3. アーク溶融鋼の溶解水素量 測定装置の製作

JIS拡散性水素測定法では、溶融鋼中の水素量を正確に推定することは困難であることを前節で示した。本節では、Ar-H₂ 雰囲気中でTIG溶解したときの溶解水素量測定装置について述べる。

3.1. 測定装置の概略

アーク溶融した溶鋼中の水素は、稲垣ら¹⁾、Salter²⁾、Howden ら³⁾によって測定されているが、いずれも異なった手法を用いている。稲垣らは Fig. 8 のように、雰囲気調整した溶融室内でTIG溶解した試料を消弧後ただちに自由落下せしめ、急冷室で冷却して放出される水素をガスクロマトグラフで定量している。Salter は Fig. 9 に示す銅製アーク溶融炉中でTIG溶接トーチを用いて試料を溶融し、消弧後密閉して放出されるガスをカタロメータで積分定量している。Howden らはこれと異なり Fig. 10 のように密閉された容器中でアークを点じ、雰囲気ガスの水素濃度の減少から溶解水素を定量した。稲垣、Salter の方法とはともに消弧後の水素の発生量を測定しているのにくらべ、Howden の方法はアーク発生中に水素の溶解量を測定している点で合理的と思われる。

本節で述べるあらたに製作した装置では、アーク溶融炉内の残留水素の除去や凝縮水分の回避の点において

Fig. 8. An apparatus of INAGAKI et al.

- 1: Bellows
- 2: Melting chamber
- 3: Tungsten electrode
- 4: Specimen
- 5: Quenching room
- 6: Rotating handle
- 7: Shielding gas nozzle

Fig. 9. An apparatus of SALTER

- 1: Ar-H₂ mixer
- 2: Shielding gas
- 3: Torch
- 4: Specimen
- 5: Katharometer
- 6: Recorder
- 7: Manometer

Salter のものを改良し, 捕集に対しては放出水素を氷としてガラス管に蓄積する独自の方法を用いて, 放出水素の全量を確実に簡単に定量できるようにした。

実験誤差については, 測定部のみの誤差を $\pm 1\%$ 以下に捕集部を含めても $\pm 1.5\%$ 以下にすることを目標にして, 配管やガラス管径および外気の遮閉に留意した。

Fig. 10. An apparatus of HOWDEN et al.

- 1: Gas inlet, out let
- 2: Torch
- 3: Katharometer
- 4: Diaflam pump
- 5: Specimen
- 6: Sliding cylinder

装置は Fig. 11 に示すように, 銅製アーク溶融炉 5 で TIG 溶融した試料を消弧後ただちに密閉し, 発生するガスを洗浄部 1~4 を通ったキャリヤガス Ar を用いて酸化炉 6 に送り, 水蒸気として冷却ガラス管 7 の中に凍結させ蓄積した。

試料からのガス放出が無視できるようになったのち, ガラス管を加熱し蓄積した水分を気化させて, その体積と圧力とから放出水素量を定量できるようにした。

3.1.1. 銅製アーク溶融炉

Fig. 12 は溶融炉の詳細で, (a) はアーク溶融時, (b) は水素捕集時を示している。試料の溶融には市販の TIG トーチを用い, これから所定の比率に混合した Ar-H₂ を流すことによって溶融雰囲気気の調節を行なった。タングステン電極は 2mm 径のものを用いて, これを陰極とした。溶融室 14 で溶融された試料は, 消弧後ただちに溶融炉の上ぶたを滑らせて溶融室内に密閉した。

このとき溶融室内に残存している水素は, 清浄な Ar で置換する必要がある, このために点弧中もノズル 12 から高速多量の清浄 Ar を流しておき, 上ぶたの移動とともに 12 からの Ar で溶融室内を清浄化した。この Ar 流量を 4 l/min とすれば, アークを点じない状態のとき, Ar-20% H₂ 雰囲気で 0.6 ml あった残存水素量は上述の操作によって 0.04 ml まで減ずることができた。アーク溶融を行なった場合には, 炉体温度の上昇や溶融金属体積による空間部の減少のために, 残存水素量はさらにこの約 1/3 に減ずると期待できる。

また, 溶融炉の冷却に温水を用いれば水素の燃焼によ

Fig. 11. An apparatus for measuring absorbed hydrogen in this experiment.

1: Magnesium perchlorate	5: Arc melting furnace	9: Cock
2: Flow meter	6: Oxidising furnace	10: Cock
3: CuO furnace	7: Dry ice alcohol bottle	
4: Dry ice alcohol bottle	8: Manometer	

Fig. 12. Detail of arc melting furnace.

11: Carrier gas inlet & outlet
12: Purge gas nozzle
13: Torch
14: Specimen
15: O ring
16: Cooling water

って生ずる水蒸気の凝縮を防止することができる。

3.1.2. 水素の定量

試料から発生した水素は、キャリアガスによって酸化炉 6 に送られて水蒸気になり、冷却槽中に浸されたガラス管に凍結捕集される。このさい、冷媒としては凝固時に発生する CO や CO₂ などの混入を防ぐためにドライアイスアルコールを用いて、ガラス管を -70~-72°C に保った。

水素の捕集が終わった時点で凍結させたままコック 9 を閉じ、コック 10 から管内を真空にしたのちこれを閉じる。コック 9 からコック 10 までの死容積をあらかじめ測定しておけば、この部分を加熱して水分を気化させて水銀マンオメータにより圧力をはかり、捕集した水蒸気の体積は次式によって算出できる。

$$v = (V + \Delta l \cdot S) \cdot (\Delta l / 76) \cdot 273 / (273 + t)$$

ここで、

v : 捕集水素量 (ml at 0°C, 1 atm)

V : 測定部死容積 (10.02 ml)

Δl : 蒸発前後のマノメータのヘッド差 (cm)

S : マノメータの断面積 (0.0079 cm²)

t : 測定部の加熱温度 (°C)

上式を適用するためには、凍結された水分を完全に気化する必要があり、測定部の容積 V と加熱温度の選定が問題になる。たとえば本装置では V を約 10 ml に設計したから、標準状態で 1 ml の水素を測定するとすれば、測定部の圧力は 1/10 atm になり、この圧力は水の 48°C の蒸気圧に相当するので、完全に気化させるためには測定部全体をこの温度以上に昇温しなければならない。

Fig. 13. The effect of trapping time on collection of evolved hydrogen.

(addition of 20 ml of Ar-5% H₂, carrier gas flow rate 100 ml/min)

Table 3. Calibration of apparatus.

Charged volume (ml)		0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50
Measured volume(ml)	60°C	0.19 ₄	0.40 ₃	0.59 ₄	0.76 ₂	0.91 ₃	1.05 ₄
	70°C	0.20 ₆	0.39 ₇	0.60 ₄	0.80 ₂	1.00 ₂	1.50 ₄

3.1.3. 捕集時間

溶融室で放出された水素は、配管を通して測定部に蓄積されるが、溶融室内の水素が完全に Ar と置換されるまでには時間を要し、これと捕集量の関係を Fig. 13 に示す。

図は Ar-5% H₂ 20 ml を溶融室に添加したときの捕集量の時間変化であり、60 s で97%を、120 s でほぼ添加全量を捕集できることがわかった。

3.2 装置の検定

Ar-5% H₂ の標準ガスを注射器で所定量採取して溶融室に注入し、80 ml/min のキャリヤガスを用いて装置の検定を行なった。

Table 3, Fig. 14 がその結果で、70°C の温湯で測定部を加熱した場合は、添加量と測定量はきわめて良く一致した。添加量の多少にかかわらず、それと測定量の差は 0.01 ml 以下であり、本実験での溶解水素量は最大 1.5 ml と推定されるから、この装置は精度上十分使用できることがわかった。60°C 昇温の場合は、0.6 ml 以上の添加量で直線からずれ、これ以上の水素量にたいしては、さらに高温に加熱する必要があることを示した。

Fig. 14. Calibration curve.

3.3 試料重量の影響

試料重量を 2 g から 8 g まで変化させて、溶解水素量を調べたところ、Fig. 15 に示すように試料 100 g あたりの捕集水素量は試料が大きくなるほど減少し、5 g 以上でその傾向は少なくなる。図中に併記した Salter²⁾ の測定値を換算した結果も完全に本実験結果と一致し

Fig. 15. The effect of specimen weight on the absorbed hydrogen.
(arc current 150A, arc time 30 s) Fig. 16. The effect of arc time on the absorbed hydrogen.
(arc current 150A, specimen weight 7g) Fig. 17. The effect of arc current on the absorbed hydrogen.
(specimen weight 7g, arc time 30s)

た。熔融室容積からは最大 8 g までの制限があるので本装置での試料重量は 7 g を最適とした。

3.4 熔融時間の影響

試料の熔融時間と水素量の関係を Fig. 16 に示す。熔融時間としては、アーク点弧後の時間をとったが、目視観察では約 5 s で試料はほぼ完全に熔融した。7 g の試料を用いたとき、雰囲気の水素濃度に関係なく 10 s で捕集水素量は一定になった。

3.5 溶接電流の影響

熔融に用いるアーク電流を変化させると、Fig. 17 に示すように、捕集水素量は電流によってわずかに増加した。しかし、その増加率は $0.0038 \text{ ml}/100 \text{ g} \cdot \text{A}$ にすぎないから、本装置では電流を一定値 150 A で使用すれば 110 A から 190 A までの溶解水素量を精度よく示していると考えられる。

3.6 まとめ

アーク熔融した溶鋼中の水素溶解量を測定する装置を試作して、つぎの条件範囲を用いれば最適であることがわかった。

1. 試作測定装置は、0.2 ml から 1.5 ml の水素量の範囲ではその多少を問わず、0.03 ml 以下の誤差で熔融、凝固、冷却の各過程を含めた放出水量を測定できる。
2. 溶鋼単位重量あたりの放出水素量は、試料重量が増すにつれて減少するが、5 g 以上になるとその傾向はゆるやかになり、熔融室容積からの制限とあわせて、試料重量は 7 g が適当である。
3. 雰囲気の水素濃度にかかわらず、溶解水素量はアーク点弧後 10 s ですべて飽和する。
4. 溶解水素量はアーク電流の増加にともなって、 $0.0038 \text{ ml}/100 \text{ g} \cdot \text{A}$ だけわずかに増加する。

4. アーク溶融金属の水素溶解量

前節で述べた測定装置を用いて各種溶融金属中の水素溶解量を測定した。

4.1 実験方法

試料として電解鉄、低炭素鋼、1.7%マンガン鋼およびステンレス鋼 (18Cr-8Ni, 15Cr-35Ni) をあらかじめ

Ar 雰囲気中でアーク熔融して、 $7.0 \pm 0.2 \text{ g}$ のボタン状にしたものをを用いた。その化学組成を Table 4 に示す。

アーク熔融は TIG トーチを用い、雰囲気ガス流量を $15 \text{ l}/\text{min}$ 、溶接電流を D.C., S.P. 150 A、アーク長を 5 mm にして行なった。アーク点弧後、試料が全部熔融するには約 5 s を要するが、さらに 25 s 継続点弧して、雰囲気ガスの PH_2 と水素溶解が定常状態に達するに十分な時間をあたえた。

アーク消弧後、ただちに上ぶたを滑らせて試料を密閉し、放出ガスを Ar キャリヤガスで測定部に移した。上ぶたを移動し終る時刻は、消弧後 0.2 s 以内で、このときキャリヤガス管に先行したノズルから Ar を高速度で多量に噴射させて熔融炉内に残留した雰囲気を除去了。

水素の定量は、前節で述べた手順にしたがって行ない、水素の放出がほとんど終了した試料は Fig. 18 の I I W 式拡散性水素測定装置にただちに挿入して、 $25 \pm 2^\circ \text{C}$ で 72 時間拡散性水素量を測した。これらの水素をそれぞれ D_1 、 D_2 としその和を放出水素 (Evolved hydrogen) とした。この測定を終ったのち、スズ溶法

Fig. 18. An apparatus of I I W method.

- 1: Specimen
2: Mercury

Table 4. Chemical compositions of materials (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Pure iron	0.003	0.002	0.015	tr.	tr.	—	—
Low carbon steel	0.007	0.010	0.47	0.012	0.013	—	—
1.7% Mn steel	0.093	0.050	1.68	0.013	0.008	—	—
18-8 stainless steel	0.028	0.28	1.33	0.014	0.009	8.73	19.05
15-35 stainless steel	0.059	0.26	1.70	0.013	0.015	4.703	14.75

Table 5. Hydrogen partial pressure and absorbed hydrogen (ml/100g).

H ₂ Pressure (atm)	Pure iron				Low carbon steel				1.7% Mn steel				18-8 stainless steel				15-35 stainless steel			
	D ₁	D ₂	R	T	D ₁	D ₂	R	T	D ₁	D ₂	R	T	D ₁	D ₂	R	T	D ₁	D ₂	R	T
0	1.0		0.1		0.6	0.0	0.1		1.1	0.0	0.3		0.2		0.8		0.3		1.3	
	1.2		0.1		0.8	0.0	0.1		1.2	0.1	0.2		0.4	—	1.6		0.3		1.0	
	0.9	—	0.1	1.2	0.8	0.0	0.1	0.9	1.0	0.1	0.2	1.5			0.6	1.3		—	0.9	1.5
	(1.1)		(0.1)		(0.8)	(0.0)	(0.1)		(1.2)	(0.1)	(0.2)		(0.3)		(1.0)		(0.3)		(1.2)	
0.03	6.8		0.2		6.7	0.2	0.3		7.4	0.7	1.2		4.8		4.1		4.2		4.6	
	7.3		0.3		6.7	0.1	0.1		8.0	0.9	0.0		3.9		3.0		4.3		4.1	
	6.7	—	0.2	7.1	7.0	0.1	0.1	7.0	7.3	1.0	0.7	9.4	4.5	—	4.2	8.3	5.5	—	4.7	9.2
	(6.9)		(0.2)		(6.7)	(0.1)	(0.2)		(7.7)	(0.9)	(0.8)		(4.4)		(3.9)		(4.6)		(4.6)	
0.05	10.5		0.4		8.8	0.2	1.4		9.4	1.4	1.0		6.1		5.4		7.2		5.9	
	9.9		0.1		9.2	0.2	0.1		9.2	1.0	0.3		6.4		5.0		7.2		5.1	
	9.0	—	0.1	9.6	8.0	0.1	0.7	9.6	9.3	1.2	0.6	11.2	6.1	—	4.8	11.2	7.5	—	5.8	12.2
	8.3				8.7		0.6				0.7		5.8		5.3		7.2		6.6	
	(9.4)		(0.2)		(8.7)	(0.2)	(0.7)		(9.3)	(1.2)	(0.7)		(6.1)		(5.1)		(7.3)		(5.9)	
0.10	12.4		0.2		13.1	0.2	0.1		12.1	1.6	1.0		10.0		6.9		10.2		6.9	
	12.3		0.4		12.5	0.4	0.1		15.1	1.9	0.7		9.9		6.0		10.2		7.4	
	12.8	—	0.3	12.8	13.4	0.3	0.1	13.4	14.9	1.8	1.0	16.6	9.7	—	6.8	16.4	9.0	—	7.2	17.1
	12.6				13.0		0.1		14.1	1.6	0.7		9.4		6.5		9.8		7.6	
	(12.5)		(0.3)		(13.0)	(0.3)	(0.1)		(14.1)	(1.7)	(0.8)		(9.8)		(6.6)		(9.8)		(7.3)	
0.20	17.8	0.0	0.5		18.4	0.1	1.0		18.3	2.4	0.4		10.5	0.0	5.8		12.2	0.0	10.9	
	17.2	0.0	0.8		19.3	0.7	1.5		18.2	3.1	1.9		12.0	0.0	6.8		13.1	0.0	10.6	
	17.8	0.0	0.5	18.4	18.4	0.4	0.6	19.4	20.5	1.9	0.9	22.2	11.9		8.7	18.8	12.2		9.2	22.3
	17.2				19.3		0.8		18.7	2.6	0.4		11.8		7.4		11.4		9.4	
	(17.8)	(0.0)	(0.6)		(18.9)	(0.4)	(1.0)		(19.0)	(2.4)	(0.8)		(11.6)	(0.0)	(7.2)		(12.3)	(0.0)	(10.0)	

(): average value

R: Residual hydrogen

D₁: Diffusible hydrogen (by this apparatus)T: D₁+D₂+R (Total hydrogen)D₂: Diffusible hydrogen (by IIV method)

—: not examined

によって残留水素を定量し, 以上3種の測定値の合計を全溶解水素量 (Total hydrogen) とした。

4.2 溶解水素量

TIGアーク溶融した供試金属への溶解水素量と雰囲気の水素分圧の関係を Table 5 に, $\sqrt{P_{H_2}}$ で整理した結果を Fig. 19~23 に示す。

Fig. 24~26 は放出水素量, 残留水素量および全溶解水素量のおおのについてもとめたものである。

これらから明らかなように, いずれの場合も溶解水素量は実験した $P_{H_2} \leq 0.2 \text{ atm}$ の範囲で Sieverts の法則にしたがうことがわかった。

電解鉄における溶解水素量と水素分圧の関係は次式であらわされる。

$$\bar{H}(\text{ppm}) = 37.8 \sqrt{P_{H_2}}$$

$P_{H_2} > 0.2 \text{ atm}$ についても Sieverts の法則が適用できるとすれば, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ に相当する溶解水素量は, $\bar{H} = 37.8 \text{ ppm}$ になり, これは Weinstein & Elliott の製鋼反応における鉄の溶解水素量⁵⁾から外挿すると 2020 °C における溶解度に相当する。

18Cr-8Ni ステンレス鋼については, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ に

における溶解水素量は 43.7 ppm になり, これは 2050 °C における溶解度に相当する。

供試鋼の組成から水素の活量係数による活量補正を行なって次式に示す Schenck の式⁴⁾および Weinstein & Elliott の式⁵⁾から平衡温度を求めると Table 6 のようになった。

$$K = 2.75 \times 10^{-6} t^{\circ}\text{C} - 175.5 \times 10^{-5} \text{ (Schenck)}^{4)}$$

$$\log K = (-1905/T) - 1.591 \text{ (Weinstein \& Elliott)}^{5)}$$

いずれの式を用いても TIGアーク溶融における平衡温度は, 1.7%マンガン鋼を除いて 2000~2100 °C になり, Howden ら³⁾の求めた 2100 °C および Salter²⁾の求めた 1900 °C とよく一致した。

1.7%マンガン鋼の平衡温度は 2190 °C でやや高い温度を示した。

Fig. 25 は残留水素量の材質による比較であり, ステンレス鋼では電解鉄や低炭素鋼に比べてははなはだしく大きな値を示した。これはオーステナイト鋼の水素溶解度が大きいこと, 拡散速度がきめて遅いためと考えられる。

残留水素も $\sqrt{P_{H_2}}$ に比例して増加し, 鋼中の水素の

Fig. 19. Hydrogen absorption in pure iron.

Fig. 20. Hydrogen absorption in low carbon steel.

Fig. 21. Hydrogen absorption in 1.7% Mn steel.

Fig. 22. Hydrogen absorption in 18-8 stainless steel.

Fig. 23. Hydrogen absorption in 15-35 stainless steel.

Fig. 24. The effect of material composition on the evolved hydrogen.

Fig. 25. The effect of material composition on the residual hydrogen.

Fig. 26. The effect of material composition on the total hydrogen.

trap site の密度がかなり大きいことを示しており、この比例定数が Table 7 である。Table 5 から明らかに、オーステナイト鋼に対して 3 種のフェライト鋼の残留水素はきわめて少ないので、分析精度の点から比例定数を決定するのは困難であった。

4.3 水素の放出過程

アーク溶融した溶鋼からの消弧後の水素放出挙動を Fig. 27 に示す。溶解水素は消弧後すみやかに放出され、低炭素鋼の場合、 P_{H_2} に関係なく消弧後 20 s で溶解水素量のほぼ $\frac{1}{2}$ が、5 min 間で 90% 以上が放出された。オーステナイトステンレス鋼の場合は、放出水素量と残留水素の比が約 10 : 7 であり、多くの水素を残留するが、放出水素について考えると低炭素鋼よりきわめて

短時間に放出を完了し、この大部分は凝固にともなって放出された水素と考えられる。

4.4 まとめ

TIG アーク溶融における溶接雰囲気 ($P_{H_2} \leq 0.2$ atm) と溶解水素量の関係を鋼種をえて実験し、つぎの結果が得られた。

1. 水素溶解はすべての供試鋼において Sieverts の法則にしたがい、その比例定数が求まった。
2. TIG アーク溶融における溶解水素量に製鋼反応の平衡式を適用すると平衡温度は 1.7% マンガン鋼を除いて 2000~2100°C になり、ほかの測定者の結果²⁾³⁾と一致した。

1.7% マンガン鋼の場合には 2190°C になり、やや

Table 6. Quasiequilibrium temperature on the hydrogen absorption (°C).

	$P_{H_2}=1$ atm		Schenk ⁴⁾	Weinstein ⁵⁾ & Elliott
	H(ppm)	a^* (ppm)		
Pure iron*	37.8	37.8	2010	2010
Low carbon steel	38.5	38.7	2050	2040
1.7% Mn steel	43.1	42.7	2190	2190
18-8 stainless steel	43.7	39.3	2070	2070
15-35 stainless steel	47.3	—	—	—

* a =activity of hydrogen

Table 7 Relation between P_{H_2} and residual hydrogen.

Material	Pure iron	Low carbon steel	1.7% Mn steel	18-8 stainless steel	15-35 stainless steel
K	small	small	small	19.2	20.8

$$K = \text{Residual hydrogen} / \sqrt{P_{H_2}} \text{ (ppm/atm}^{1/2}\text{)}$$

Fig. 27. The rate of hydrogen evolution.
(specimen weight 7g, arc current 150A, arc time 30 s)

高い温度を示した。

3. 上述の結果は、熔融金属組成による水素の活量補正を行なったもので、この補正によって水素溶解は組成に関係なく同等にとりあつかうことができる。
4. 溶滴に溶解した水素は消弧後すみやかに減少し、20 s で約 $\frac{1}{2}$ になる。5 min 後には、低炭素鋼では約98%，ステンレス鋼では100%の放散性水素が放出される。

5. 結 論

J I S 拡散性水素試験結果に影響する諸要因について検討し、ついで消弧と同時に溶解水素量を正確に測定できる新しい装置を考案し、鉄および鉄合金をアーク溶融したときの溶解水素量を調べた。

得られた結論はつぎのごとくである。

1. J I S 水素試験による拡散性水素測定結果は、溶接速度が一定でも溶接時間により極大値を生じる。溶接速度が 3.8 mm/s のときには、溶接時間 20 s で最大溶解量を示した。
2. J I S 水素試験結果は、溶着金属重量基準で表示するよりも、溶込量を考慮して溶接金属重量基準で表示するほうが合理的であり、この事実は熔融池での水素溶解および放出が支配的であることを示唆している。
3. 純溶着金属の拡散性水素量の測定値は J I S 法の数分の 1 にすぎない。

4. 以上の結果から、J I S 法による拡散性水素量かなりの部分は母材中に拡散した水素量であると考えられる。
5. 溶着金属の水素量を正確に知るためには、母材を用いない適量の純溶着金属にたいして消弧と同時に測定を開始できる装置が必要である。
6. 0.2~1.5 ml の水素量を誤差 0.03 ml 以下で、消弧と同時に測定を始められる装置を製作することができた。
7. アーク雰囲気の水素濃度に関係なく、熔融池での水素溶解は点弧時間 10 s で定常状態に達することかわかった。
8. 溶接電流 110~190 A で、溶解水素量の電流による場加は 0.0038 ml/100 g·A でありきわめて少ない。
9. $P_{H_2} \leq 0.2$ atm において、電解鉄、低炭素鋼、1.7% マンガン鋼、オーステナイトステンレス鋼などのアーク溶融時の水素溶解は Sieverts の法則にしたがうことが明らかになり、その比例定数が求まった。
10. アーク溶融時の溶解水素量に製鋼反応の平衡式を適用すれば、上述のすべての供試鋼の平衡温度は 2000~2200°C になる。この場合、熔融金属の組成による活量補正を行なう必要がある。
11. 溶解水素量の消弧後の減少は速く、20 s 後には約 $\frac{1}{2}$ になり、5 min 後には少なくとも95%以上が放出されてしまう。

おわりに、本論文をまとめるにあたり、大阪大学教授 菊田米男博士から有益な討議を賜りました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 稲垣, 宇田, 大野: アーク溶融時における溶鉄中への水素溶解量について, 本会予稿集, 7 (1970), 29.
- 2) G.R. Salter; Hydrogen absorption in arc melting, Brit. Weld. J., 10-6 (1963), 316
- 3) D.G. Howden & D.R. Milner; Hydrogen absorption in arc melting, Brit. Weld. J., 10-6 (1963), 304
- 4) 日本学術振興会, 製鋼第19委員会: 製鋼反応の推定平衡値, 日刊工業新聞社, (1958), 150.
- 5) M. Weinstein & J.F. Elliott; Solubility of hydrogen in liquid iron alloys, Trans. Met. Soc. AIME., 277 (1963), 382