計測シリーズ

鋼の溶接に係わる水素とその測定*

近藤 優

阿部 知之

近藤 優**, 阿部 知之**

Hydrogen in welds and its measurements*

by Masaru Kondoh**, Tomoyuki Abe**

キーワード：水素、水素の測定、溶接金属、拡散性水素、炭素鋼、ステンレス鋼、結晶格子、結晶粒界、溶接熱影響部

1. はじめに

鋼の溶接時に溶接金属や溶接熱影響部に侵入した水素が、溶接部の遅れ割れや溶接部の機械的性質の劣化、特に延性低下の主原因となることは良く知られている。また、水素は溶接金属のピットやブローホールなどの欠陥の一因となり、溶接部の健全性を著しく低下させることがある。従って、水素による溶接欠陥、溶接金属の性能劣化および溶接部の損傷を防止するためには、溶接の際に溶接部に侵入する水素、およびその量を支配する水素供給源との関係を正確に把握することが極めて重要である¹⁾。

本稿では、鋼の溶接に係わる水素とその測定法について概説し、参考に供したい。

2. 水素量の測定

ここでは、水素の供給源、拡散性水素、全水素、および形態別水素などの測定技術について紹介する。

2.1 水素の供給源

被覆アーク溶接における水素の主な供給源は被覆剤中の水分である。この被覆剤中の水分測定方法としては古くからよく用いられている、AWS A 5.1 に規定される被覆剤中の水分測定方法（重量法）がある²⁾。

この測定は、図1に示すように、試料を酸素気流

中で2000°F (1093°C) に加熱し、発生した水分を水分吸収剤（過塩素酸マグネシウム）に吸収させ、その重量変化により水分量を求める方法である²⁾。

我が国では、JIS M 8211-1983 鉄鉱石中の化合水定量方法³⁾に規定されているカールフィッシャー法が精度および迅速性に優れているため、溶接材料にも広く適用されている。

この測定方法は、図2に示すように、滴定部以外では重量法と同様であるが、試料を酸素気流中の高温に保持し、発生した水分をカールフィッシャー試薬（メタノール中にヨウ素、二酸化硫黄、ピリジン含有させている）と反応させ電気的に滴定する方法である³⁾。

この方法では、ほぼリアルタイムで水分放出状態が測定できるため、定速昇温のできる加熱炉と組み合わせることによって、温度上昇に伴う水分の放出挙動を逐次測定することが可能である。図3はこの方法で測定した溶接棒被覆剤の水分抽出曲線である。

溶接棒吸湿前後いずれの試料にも140°Cと370°C付近に水分放出ピークが認められ、吸湿後の試料では560°C付近にもピークが現れている。140°Cの水分放出ピークは吸着水によるものであり、高温側ピークは何らかの化学的結合を伴う水分によるものと推察される。

このように、定速昇温により水分を抽出するカールフィッシャー法は吸着水や結合水の挙動を整理する上で、非常に有効な測定技術と考えられる。

比較的新しい測定技術としては、図4に示す不活

*原稿受付 平成6年8月25日

**正員 神戸製鋼所 Member, Kobe Steel, Ltd.

図 1 重量法による水分定量装置

図 2 カールフィッシャー法による水分定量装置

図 3 定速昇温・カールフィッシャー法による測定結果の一例

- 1: アルゴン, 2, 3, 4: ガス精製部, 5: バルブ,
6: 水冷銅電極, 7: 試料投入器, 8: 黒鉛ルツボ,
9, 10, 11: ダスト, CO₂ 除去
12: プレカラム, 13: バルブ,
14: メインカラム, 15: 流量調整器,
16: 熱伝導度検出器, 17: 流量計
A: パージ流路, B: 分析流路, C: 対照流路

図 4 不活性ガス溶融法による定量装置

性ガス溶融法⁵⁾がある。この機器分析法は、高温(約 2300°C)の黒鉛ルツボ中で試料を溶融し、水分を還元して水素として抽出する方法で、水素はガスクロマトグラフにより他の発生ガスと分離して定量される。水素の定量は、搬送ガスであるアルゴンと水素ガスの熱伝導度の差を利用して行われる。

図 5 に標準試料の水分を重量法、カールフィッシャー法、および不活性ガス溶融法によって測定した結果を比較して示す。重量法とカールフィッシャー法は水分量が高い場合にやや高値を示す傾向があるが、通常、溶接材料に含まれる水分量は大概 0.5% 以下であり、実用上 3 方法のいずれを用いても問題ないとされている³⁾。

図 6 に不活性ガス溶融法を被覆アーク溶接棒に適用した例を示す。この図は溶接棒被覆剤中の全水素量の平方根と拡散性水素量の関係を示したもので、両者がほぼ直線関係にあることが分かる³⁾。

一方、坪井、寺嶋らはサブマージアーク溶接金属の拡散性水素量は溶接スラグの水素吸収能に影響さ

図5 重量法、カールフィッシャー法および不活性ガス抽出法の標準試料による比較

図6 溶接棒被覆剤中の全水素量と拡散性水素量の関係

れるとの見地から、溶接スラグ中の水素量測定を真空溶融熱伝導度法により行っている⁹⁾。

これらいずれの測定法を適用するにせよ、測定誤差を防ぐためには、試料乾燥条件、乾燥後の保管状況、秤量までの冷却時間、秤量後測定までの時間の統一などに十分な注意を払うことが肝要である。

2.2 拡散性水素

拡散性水素量の測定においては、溶接金属中の水素の拡散速度が早いので、溶接後の試験片を直ちに急冷し、その後所定の温度に保持して定量することが基本となっている。代表的な方法には以下のものがある。

- 1) 水銀法⁷⁾
- 2) グリセリン置換法⁸⁾
- 3) ガスクロマトグラフ法⁹⁾

海外では、例えば ISO 3690-1977 や BS 6399-1986 には水銀法が採用されており、ABS や LR などの船級規則には水銀法とグリセリン法が併用されている。しかしながら最近では、IIW が水銀法とガスクロマトグラフ法を採用する方向で検討を進めているし、AWS A 4.3-1993 には水銀法とガスクロマトグ

ラフ法が採用されている。

一方、我が国では、水銀を取り扱うことに産業衛生上の問題があることから、長い間グリセリン置換法が用いられてきた。しかしながら、グリセリン置換法では特に低水素側での精度に問題があることや、ガスシールドアーク溶接の普及により低水素側での測定精度の向上が必要になったことなどから、各種測定法例えば水銀法、ガスクロマトグラフ法、グリセリン増量法¹¹⁾、グリセリン減圧法¹²⁾、真空抽出法¹³⁾、10 NK₂CO₃法¹⁴⁾、などがグリセリン置換法と比較検討された。

その結果、微量水素の測定が可能なガスクロマトグラフ法による JIS Z 3117-1984¹⁵⁾ ガスシールドアーク溶接部の水素量測定方法が制定され、その後、溶接法ごとに制定されていた拡散性水素測定方法は統一され、JIS Z 3118-1986 鋼溶接部の水素量測定法が制定された¹⁶⁾。

JIS Z 3118 では、グリセリン法はその拡散性水素量測定値が 2 ml/100 g 以下では水銀法やガスクロマトグラフ法との誤差が大きいが、それを越えると比較的良い相関が得られるとし、水素レベルに応じグリセリン法とガスクロマトグラフ法のいずれかを選択できることとしている¹⁶⁾。

拡散性水素量測定手順の概略は、予め水素を除去した試験片を用意し、銅治具に固定して溶接後、水水中に急冷してビード表面のスラグなどを除去・清浄化し、試験片を入れた捕集容器を 45°C の温度で 72 時間保持して、水素を捕集し測定するというものである。

拡散性水素量の算定は、溶着金属当たりの水素量 (単位: ml/100 g) または溶接金属当たりの水素量 (単位: ppm) の 4 個の測定値を平均して拡散性水素量とするが、通常前者が一般にもちいられている¹⁶⁾。

図 7 にグリセリン置換法や水銀法における水素量測定装置の概要を示す。溶接試験片から放出された水素は気泡となり媒体中を浮上し、上部の測定部に集められる。

ガスクロマトグラフ法は溶接試験片を円筒容器に挿入し、アルゴン置換後 45°C の温度で 72 時間保持してから、ガスクロマトグラフ装置により水素を分離測定する方法である。図 8 に本法の測定流路を示す¹⁷⁾。

この装置は簡単な定量機構と、異種混合ガスを各成分ガスに分離することができるガスクロマトグラ

図 7 水銀法とグリセリン法の拡散性水素測定装置

図 8 ガスクロマトグラフ法拡散性水素定量装置

図 9 拡散性水素測定法の比較

フからなり、水素は熱伝導度検出器により測定される。装置の校正は、水素計量管によりくみ取った水素ガスの体積を 0°C、1 気圧の容積に換算して行わ

図 10 水素捕集率に与える温度の影響

れる。本法では、水素以外にも酸素や窒素を検出することができるため、捕集容器にリークがあればその確認も可能である。

図 9 に水銀法とガスクロマトグラフ法による拡散性水素量測定結果の比較を示す¹⁶⁾。図から分かるようにガスクロマトグラフ法による測定結果は、国際的に通用している水銀法と良い一致を示している。

拡散性水素量測定上の注意点は、グリセリン法の場合グリセリンの粘性が大きいいため、試験片から放出された水素の微小気泡が試験片表面や捕集容器壁面に付着しやすいことや、グリセリン自体が水素を溶解することである。水銀法の場合は、水銀の比重および表面張力が大きいいため、グリセリン法と同様に微小気泡がビードのへこみ部などに付着し易く、

捕集効率を上げるため振動を与えるなどの工夫が必要なことである。ガスクロマトグラフ法の場合は、捕集容器はアルゴンで置換されており捕集上の問題は少ないが、ガス成分の分離並びに定量校正部が正常か否か常に管理する必要のあることである。

ガスクロマトグラフ法は捕集効率も良く、また簡便で迅速な測定が可能であり、水銀法とほぼ同等の測定結果が得られ、更に安全衛生上の問題が少ないことなどから、広く世界的に適用が進んでおり、その適用法についての研究も進められている。

例えば、測定の迅速化に関しては、図 10 に示すように、水素の捕集率におよぼす捕集温度と時間の関係について研究が行われている。図より捕集温度が 100°C 以上になれば、ほぼ 10 時間以内で捕集が完了していることが分かる¹⁶⁾。黒田らは、二相ステンレス鋼の水素割れ防止の観点から、石英管に溶融金属を真空封入した試料を、約 400°C の温度で 72 時間保持し、拡散性水素をガスクロマトグラフ法で測定する方法を提案している^{18,19)}。

拡散性水素量のばらつきに影響を与える因子には、測定方法や試料の採取以前の問題として、溶接方法や溶接材料の特性に起因するものも多い。例えば、被覆アーク溶接では大気中の水蒸気の影響が極めて大きいし、サブマージアーク溶接ではフラックスの散布高さ、ガスシールドアーク溶接ではチップやコンジュトチューブの汚れなどが影響するし、さらに溶接電流、アーク電圧、ワイヤ突出し長さなど

の影響も良く知られていることである。従って、試験片の溶接時にはこれら因子の統一を図り、信頼性の高い測定を心掛けることが肝要である。

2.3 全 水 素

全水素量(拡散性水素量と非拡散性水素量の総計)の測定は、真空中あるいは不活性ガス中で加熱または溶融して行われる。図 11 に全水素量測定装置のガス抽出系および測定系の構成例を示す。抽出した水素の測定法には、定容測圧法、ガス容量法、パラジウム透過法、およびガスクロマトグラフ法がある²⁰⁾。

鋼溶接金属の場合、拡散性水素量を測定した後に同一試験片を用いて非拡散性水素量を求め、その総計を全水素量としているのが一般的である。しかし、溶接試験片による非拡散性水素量の測定は、試料の清浄作業や水素の加熱抽出に時間がかかることから敬遠されているのが現状と思われる。

今後、鋼溶接部の全水素量測定に溶鋼中の水素量測定に用いられているような試料採取器^{21,22)}を利用するなど、迅速で正確な試料採取法の開発が望まれる。

2.4 形態別水素

今まで述べた水素測定技術は主に水素量をトータル的に測定する技術である。鉄鋼材料における水素の捕捉場所としては結晶粒界、転位等の格子欠陥、析出物および介在物の界面があると言われている。

溶接金属中の拡散性水素の測定は主に結晶格子内に過飽和に存在する水素を測定していることになる

図 11 全水素量測定装置の構成例

図 12 昇温加熱機構付水素分析装置

が、上記捕捉場所に捕えられている水素の測定についても研究がなされている。母材や溶接熱影響部の結晶粒界からは 100°C 付近で、転位からは 240°C 付近で、さらに微小空孔からは 307°C 付近で水素が離脱すると報告されている²³⁻²⁷⁾。また、岩崎らは鋼中の水素の存在形態におよぼす Si や Mn の影響を検討し、これら元素と直接相互作用を持つ水素の放出温度を推察している²⁸⁾。

これらの研究には、真空中で試料を定速加熱し、発生した水素を圧力変化として測定する方法が採用されている。

近年、不活性ガス溶融法のガス抽出部に定速昇温加熱機構を備えた全水素量分析装置が市販されている²⁹⁾。この装置の流路を図 12 に示す。

本装置による全水素量の測定は、高温で試料を溶融し分離カラムで水素ガスを抽出して行われる。

一方、水素の定速昇温分析では、昇温するに従って放出される水素ガスをカラムバイパス機構を用いて、直接検出することにより、水素をリアルタイムで測定できる。

従って、これらの技術を組み合わせることによって、全水素と、転位、粒界および微小空孔などから放出される存在形態別水素の構成が明らかになると期待される。

3. お わ り に

溶接部の水素およびその水素源の測定技術は、新しい溶接法や材料の登場とともに、また分析技術の発展にともない進歩してきた。今後さらに機器分析法による水素測定技術は進展すると考えられるが、本報に紹介した新しい試料採取法や分析機器を

上手に組み合わせるだけでも従来にない知見を得ることも可能と思われる。

どのような水素分析法を採用するにせよ、試料の採取法や調整法に十分な注意を払い、機器の適用範囲と限界を常に把握して、信頼性のある情報を提供することが肝要である。

参 考 文 献

- 1) 五代, 杉山, 杉野, 近藤: 神戸製鋼技報, 70-3 (1980) 5.
- 2) Determining Total Water Content in Electrode Covering: Welding Journal (1950) 8.
- 3) 日本溶接協会: 溶接棒の研究, No 18 [共研第一分科会報告] (1978).
- 4) 日本規格協会: JIS M 8211-1983, 鉄鉱石中の化合水定量方法.
- 5) たとえば LECO: RH-1 E 水素分析装置
- 6) 坪井, 寺嶋: アーク溶接過程における水素の挙動 (第 4 報), 溶接学会誌, 42-6 (1973) 544.
- 7) IIW method for hydrogen determination in welds: Welding in the World, 7 (1969) 16.
- 8) 日本規格協会: JIS Z 3113 (1975).
- 9) 五代, 杉山, 杉野, 近藤: 溶接金属中の水素におよぼすフラックス中の水素に関する研究 (第 2 報) 溶接冶金研究委員会試料, WM-644-77.
- 10) AWS A 4.3-93: Standard Methods for Determination of the Diffusible hydrogen Content of Martensitic, Bainitic, and Ferritic Steel Weld Metal Produced by Arc Welding.
- 11) 藤井, 野村: 金属中の溶解水素量の測定方法および装置, 1974-123679.
- 12) 大野, 宇田: 拡散性水素の測定に関する検討-捕集液と測定器具, 溶接学会誌, 7 (1977) 415.
- 13) M. Uda, S. Ohno: An examination of collecting mediums for determination of diffusible hydrogen in welded metal, IIWDoc □-869-78.
- 14) 菊田, 荒木, 大久保, 大谷: 拡散性水素量の測定に関する研究 (第 1 報) 溶接学会誌, 12 (1976) 1008.
- 15) 日本規格協会: JIS Z 3117-1984.

- 16) 日本規格協会：JIS Z 3118-1986.
- 17) 柳本製作所：拡散性水素測定装置 G 1006 型
- 18) C. D. Lundin, T. Kuroda, G. Zhou, Y. Wang and P. Qiao: Measurement of diffusible hydrogen and its effect on the mechanical properties of duplex stainless steel weldments. Phase II report WRC stainless steel subcommittee AWS (1992).
- 19) 黒田, 松田：高温学会誌, 19-4 (1993) 135.
- 20) 日本規格協会：金属材料の水素定量方法, Z 2614 (1976).
- 21) 大坪, 川瀬, 山崎, 後藤：鉄と鋼, 71 (1985) A 141.
- 22) 大貫, 有馬, 石川：鉄と鋼, 70 (1984) S 882.
- 23) W. Y. choo and J. YLee: Metall. Trans 13 A-1 (1982) 135.
- 24) W. Y. choo and J. YLee: Metall. Trans 14 A (1983) 1299.
- 25) 三谷：材料, 40-455 (1991) 43.
- 26) X. Djing and X. B. Yu: IIW Doc (1990).
- 27) H. G. Lee and J. Y. Lee: Acta Metall 32-1 (1984).
- 28) 石崎, 武田：鋼からの水素放出におよぼす Si または Mn の作用, 防衛大学理工学研究報告, 20-1 (1982).
- 29) (株)堀場製作所：高感度水素分析装置, EMGA-621 型.

溶接技術者のための計測・制御基礎講座テキスト

頒 布 の ご 案 内

(財)溶接学会・軽構造接合加工研究委員会

構 成

	頁
1. アーク溶接部の温度計測と溶接品質制御への応用	1
大阪大学工学部 黄地尚義	
1.1 緒 言	
1.2 熱放射測温技術について	
1.3 アーク溶接部の熱放射測温技術についての検討	
1.4 紫外線放射測温法に関する検討	
1.5 熱放射温度計測技術の溶接プロセス制御への応用	
1.6 結 び	
2. 抵抗溶接での電流・電圧計測と品質制御への応用	29
大阪大学工学部 松山欽一	
2.1 はしがき	
2.2 電流波形の計測方法	
2.3 溶接電流の計測	
2.4 チップ間電圧の計測とチップ間抵抗の求め方	
2.5 その他のモニタリング量とその計測方法	
2.6 モニタリング量のデジタル計測方法	
2.7 電流・電圧計測の溶接品質モニタリングと制御への応用	
2.8 あとがき	
3. レーザ光の計測と品質管理への応用	61
大阪大学工学部 宮本 勇	
3.1 はじめに	
3.2 レーザ光の検出	
3.3 パワー測定	
3.4 モードパターンの測定法	
3.5 集光ビームの測定	
3.6 パルス波形	
3.7 偏光度	
3.8 レーザ溶接におけるインプロセスモニタリング技術	
3.9 まとめ	

以 上

ご購入ご希望の方は、溶接学会事務局・松尾さん宛に申し込み下さい。

<〒101 東京都千代田区神田佐久間町 1-11>

<TEL/03-3253-0488, FAX/03-3253-3059>

頒布価格は¥4000- (送料別) です。