

論文

ブローホール中ガスの分析装置の開発と応用

大坪 孝至*・後藤 俊助*・安田 浩*²

Development of a Blow-Hole-Gas Analyzer and Its Application

Takashi OTSUBO, Syunsuke GOTO, and Hiroshi YASUDA

Synopsis :

A new apparatus to determine the composition of gas in blow-holes in steel has been developed. A steel specimen is pierced in a vacuum vessel by means of a drill which is driven by a motor placed outside the vessel. The vacuum vessel is directly connected with a quadrupole mass spectrometer which analyzes the released gas from blow-holes.

It is demonstrated that analysis of the gas in cavities in steel using the new apparatus has assisted in the investigation of the origin of the cavities.

1. 緒 言

鋼材溶接部、連続鋳造材、鋳物等に生じるブローホールは鉄鋼製品の強度および表面性状を損なうので、この生成原因について多くの調査がなされている^{1)~4)}。ブローホール中に含まれているガス成分を分析することは、その生成原因を明らかにする有効な手段である。しかし鋼材等の微細なブローホール中ガスを空気などの雰囲気ガスによる汚染を防止しつつ採取することは、非常に困難である。

益本、篠田ら⁵⁾は水池⁶⁾の微量ガス分析法を用いて、ブローホール中のガス分析を次のようにして行っている。

- 1) 鉄鋼試料をグリセリン中に浸漬し、シューパーで切削する。
- 2) ブローホールから放出したガスを集め、その容量を顕微鏡下で測定したのち、ピペットに移す。
- 3) 特定ガス成分だけを吸収する溶液でピペットのガスを順次処理し、吸収前後のガス容量の差によつて、ガス成分を同定する。
- 4) 各種のガス吸収液で処理後の残留ガスは、質量分析計を用いて、その成分を分析する。

しかしながら、このガス採取と測定の方法は、空気等の雰囲気ガスやグリセリン中に溶解しているガス等で、サンプルガスが汚染されることを考慮しなければならず、顕微鏡下での容量測定は操作が繁雑で常用には適さない。C. E. RANSLEY ら⁷⁾は、アルミニウムに生成した

ブローホールの生成原因を調査するために、水素分析計と接続して使用できる真空ドリルを開発した。これはパイレックスガラスホルダー中に手動ドリルを内蔵させたもので、アルミニウム等の軟かい金属には適用できるが、ドリルに加えられる力に限界があるため、鉄鋼のような硬質の金属には使用できない。

著者らは、鉄鋼中ブローホールガスを真空中でドリルを用いて機械的に採取すると同時に、質量分析計でその組成を分析する装置を開発したので、その装置と分析方法および若干の応用例について以下に報告する。

2. 測定装置

2.1 ガス採取部

Fig. 1 に真空下でのガス採取部の概略を、Photo. 1 にその外観写真を示す。Fig. 1 で試料出入口(3)から試料(1)は真空容器(2)へ導入される。試料は試料台(5)へ試料固定具(4)で固定される。真空容器は接続フランジ(6)を通して排気される。真空容器内のドリル(7)は回転軸(9)と駆動ギア(8)によつて回転される。ドリルは直径 1.5 mm~5 mm のものを装着できる。回転軸は軸受け(10)で保持されるが軸受けは、ステンレス製ベロー(11)に接続されており、X-Y 調節台(12)により 50 mm 移動できる。軸受けと回転軸の間隙はバイトン製 O-リング(13)によつて外気をシールする。回転軸はスプリング(14)によつて支持され、回転軸の上端を押すことによつてドリルは約 80 mm 上下動できる。視窓(15)は試料のセットおよび切削時の観察を行うものであ

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 1981)

* 新日本製鉄(株)製品技術研究所(現:新日本製鉄(株)基礎研究所 (Product R & D Laboratories, Now Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Product R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

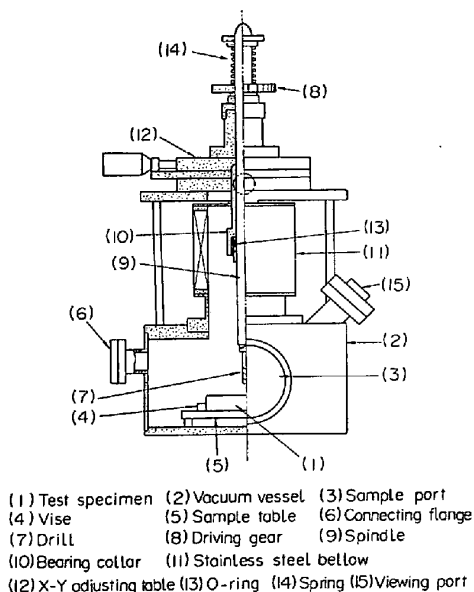
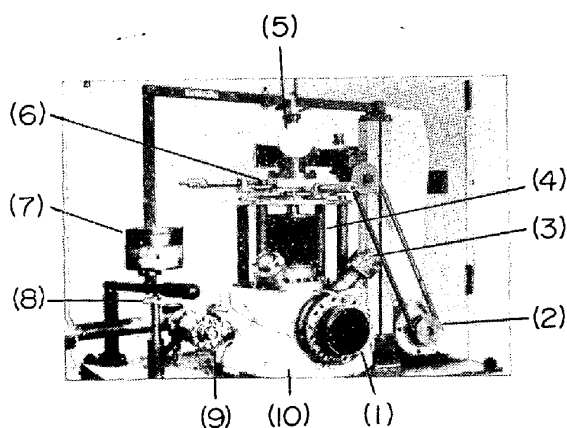


Fig. 1. Vacuum drilling unit.



(1) Sample port (2) DC motor (3) Viewing port
(4) Stainless steel bellow (5) Piercing gauge (6) X-Y adjusting table (7) Counter weight (8) Drill travelling
(9) Cut-off valve (10) Baking heater

Photo. 1. Photograph of vacuum drilling unit.

る。真空容器は高真空 (10^{-7} torr) を得るため、全体を 160°C までベーキングできる構造となっている。また、O-リングの過熱劣化を防止するため 120 rpm 以下の回転数でドリルを駆動するようにした。

2.2 分析部

分析部は Fig. 2 に示すように、ロータリーポンプ (1)、油拡散ポンプ (2)、B-A 真空ゲージ (3)、四重極型質量分析計 (4) とその制御部 (5)、メーターリレー (6)、および電磁オシログラフ (7) から構成されている。この分析部は Fig. 1 の接続フランジ (6) によつて、ガス採取部と接続されている。分析部の真空到達度はおよそ 1×10^{-7} Torr である。真空ゲージは、堀削時の分析部の真空度を指示し、かつ試料の堀削によつて、ブローホールから放出されたガスによる真空度の低下 ($1 \times$

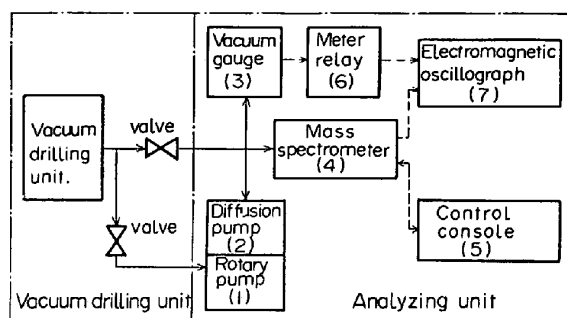


Fig. 2. Block diagram of blow-hole gas analyzer.

10^{-8} torr) を検知する。この真空度の低下をメーターリレーを通して電磁オシログラフの記録開始信号とする。真空容器の容量は約 8 l であるので、 1×10^{-8} torr の真空度の低下は約 1×10^{-7} ml (N·T·P) のガス量に相当する。質量分析計 (日電アネルバ製 NAG-515 B) は質量数 1~100 を 0.3 s または 1 s で掃引しながら、抽出ガスを直接分析する。電磁オシログラフは、質量分析計で高速で得られる質量スペクトルを記録するものである。

2.3 測定感度と検出限界

質量分析計は極微量成分の検出に適し、鋭敏な感度を有する。本装置に使用した質量分析計においても最小検知分圧は 2×10^{-11} torr である。しかし本装置の真空容器壁面や試料表面からの吸着ガスの放出と真空装置の排気能力から、到達真空度はおよそ 1×10^{-7} torr が限度であるため、このことから検出限界が決定される。 1×10^{-7} Torr 程度真空容器内に残留しているガスの主成分は H_2O と H_2 であり、時には微量の CO や油汚れによる CH_4 等も検出されることがある。検出限界を $S/N=1$ とした場合、ブローホールから抽出されたガス成分のうち、残留ガス中に存在する成分と等しいガスの検出限界は残留ガスの分圧 (1×10^{-7} torr 以下) に等しい。一方残留ガスと異なるガス成分では、バックグラウンドが低いので、 1×10^{-9} torr の分圧まで検出し得る。本装置の真空容器の内容積は、およそ 8 l であり、上記の検出限界分圧を標準状態のガス量に換算すると、残留ガスと等しい成分ガスの場合はおよそ 1×10^{-6} ml 以下であり、異なる成分ガスではおよそ 1×10^{-8} ml である。さらにブローホールを球形と仮定し標準状態でガスが含有されているとし、その大きさを算出すると直径は約 0.03 mm (1×10^{-6} ml の場合) となる。このことは X 線透過写真で検出できる程度 (直径 0.1 mm) の大きさのブローホール中ガスの複数成分を確実に検出し得ることを示す。

3. 測定手順

本装置によるブローホール中ガスは、以下の手順によつて分析される。

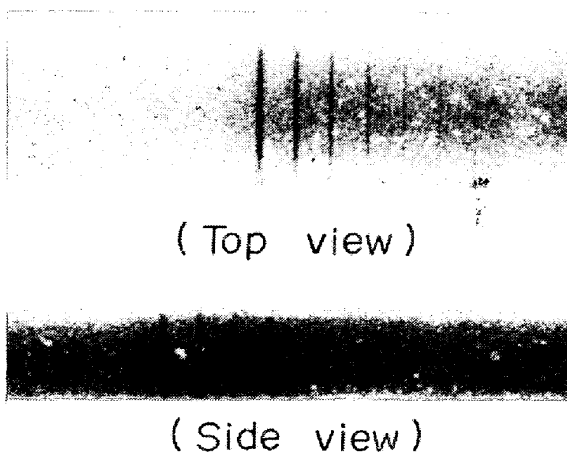
(1) 鉄鋼中のブローホールは、あらかじめ放射線透過写真等により、その存在位置を確認する。切削深さを可能なかぎり少なくするように、上層部を大気中で機械切削で除去する。これは真空中でのドリル掘削時間の短縮、シール材およびドリルの発熱劣化等をできるだけ少なくするためのものである。

(2) 試験片をあらかじめベーキングした真空容器の試料出入口から入れ、試料台へ固定する。試料出入口を閉じ、排気装置で 10^{-6} torr 以下になるまで真空容器内を排気する。

(3) ブローホール中ガス成分測定のため、質量分析計は以下のように設定する。

掃引質量範囲……………1~100 a.m.u
 掃引時間……………1 sec (繰り返し掃引)
 イオン化電圧……………70 eV
 エミッション電流……………2.5 mA

(4) はじめに、真空容器のリークをチェックするためにドリルを空転させ、ドリル回転前後に質量スペクトル・真空度がともに変化しないことを確認する。ドリル空転時に真空度に変化が生じた場合は、質量スペクトルにより外気のリーク (N_2 あるいは O_2 スペクトル強度の増加) かまたは、ドリル回転による放出ガスの増大 (H_2O のスペクトル強度の増加) かを判定できるので、それぞれのケースによつて、シール部の点検またはベーキング等を行い、バックグラウンドの安定を計る。



(×12/13)

Photo. 2. Radiograph of a MIG narrow gap weld of SB42B steel (Specimen was machined to reduce the thickness after welding).

(5) ドリルをあらかじめ確認したブローホールの位置へ、X-Y 調節器によつて位置決めを行う。Photo. 1 の Z 軸送りネジにより、回転軸を押し下げ、試験片を切削する。ドリルがブローホールに到達する前に、バックグラウンド (真空容器内の極微量のガス組成) の質量スペクトルを電磁オシログラフで記録する。ブローホール中のガスが抽出されると、真空ゲージが真空度の低下を検知し、それと同時に質量分析計での抽出ガスの質量スペクトルが自動的に、電磁オシログラフで記録される。

(6) このようにして得られた、バックグラウンドとブローホールからの抽出ガスの質量スペクトルを対比し、ブローホール中ガス組成を決定する。

4. ブローホール中ガスの測定例

4.1 溶接金属部に発生したブローホール中ガスの測定

Photo. 2 に示すように、SB-42 B 厚板 (板厚 100 mm) の MIG ナローギャップ溶接部に、放射線透過により微細なブローホール (直径 0.1~0.2 mm) が多く検出された。このブローホール中ガスを前記の手順により、その成分測定を行つた。バックグラウンドテスト時の真空度は 6.5×10^{-7} Torr であり、ブローホールからガスが抽出された直後の真空度は 7.3×10^{-7} torr であつた。バックグラウンドとガス抽出時の質量スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、ブローホール中のガス成分は、水素とアルゴンから成り立っていることが明らかである。

この測定結果から、ブローホールの成因は、溶接中にシールドガスのアルゴンが溶接金属に閉じ込められ、溶接金属の凝固後、形成された気泡内に、水素が拡散集積したものと考えられる。

4.2 鋳造部品に発生したブローホール中ガスの測定

機械部品の鋳造後、鋳造品表面下に大きな空孔 (10~30 mm) が検出された。この空孔の生成原因として、(1) 鋳砂中の水分、(2) 鋳造時の空気巻込み、(3) 鋳造時の鋳型材料の熱分解による発生ガス、等が推察され

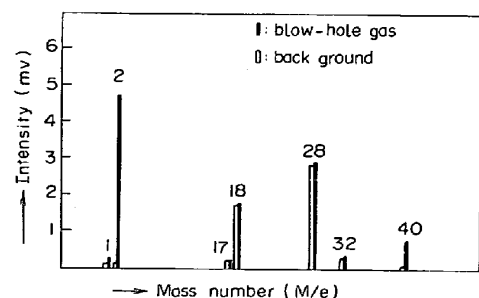


Fig. 3. Mass spectrum of gas in blow-holes found in a MIG narrow gap weld.

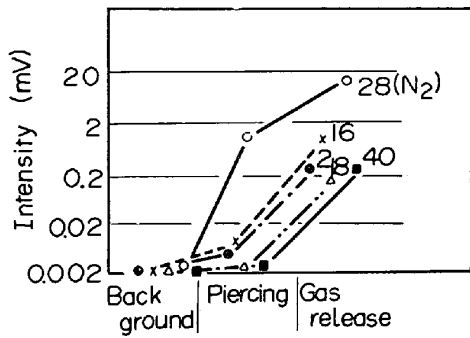


Fig. 4. Gas analysis of blow-holes in cast iron.

た。このブローホールの大きさから、抽出ガス量が多く、質量分析計の稼働圧力 (1×10^{-3} torr) よりも圧力が高くなることが予想されたので、ドリルの回転速度と送り速度を少なく (30 RPM, 0.5 mm/min) して徐々に切削し、真空ゲージがガス抽出を検知し始めた直後にドリル回転を停止し、急激なガス放出により質量分析計の許容最大圧を越えないようコントロールを行つた。抽出ガスの分析結果を Fig. 4 に示す。ブローホール中ガスの主成分は、質量数 (M/e) 28 の窒素ガスである。他に質量数 2 (H₂), 16 (CH₄), 18 (H₂O), および 40 (Ar) のガスが検出された。質量数 28 のガスは、窒素以外に一酸化炭素 (CO) も考えられるが、しかし窒素のフラグメント 14 (N) が質量数 28 の増減と良く対応し、一酸化炭素のフラグメント 12 (C) とは対応がないことから窒素と同定した。同様に質量数 16 は酸素の親ピークである質量数 32 が検出されないことなどから、メタンによるピークと考えられた。さらに Fig. 4 で窒素とアルゴン(40)のスペクトル強度比は、空気中に存在する両者のスペクトル強度比と同じであり、かつブローホール内面が鉄酸化物で覆われていたことから、このブローホールの成因は casting 中に空気の巻き込みにより形成されたものと考えられる。

4.3 電子ビーム溶接部のブローホール中ガス分析

電子ビーム (EB) 溶接は一般に真空容器中で行われる



Photo. 3. Radiograph of blow-holes in the electron-beam weld.

が、EB 溶接部にとどき大きなブローホールの発生がみられる。Photo. 3 に ASTM, A 229 鋼の EB 溶接部に検出されたブローホールの一例を示す。このブローホール中ガスの測定結果を Fig. 5 に示す。ブローホール中ガスの主成分は水素である。しかしこのブローホールの生成原因は、必ずしも水素に起因するものとはいえない。ブローホールは何か未知の原因によつて形成され、その後、ブローホール中に水素が拡散集積したものと考えられる。

4.4 連続鋳造スラブに発生したブローホール中ガス分析

連続鋳造スラブの表面下 2~3 mm の位置に、しばしば小さなブローホールが検出されることがある。このような連続鋳造スラブのブローホール中ガスの分析結果を、Fig. 6 に示した。ガスの主成分はアルゴンであり、このアルゴンガスは、連続鋳造時にレドールからタンデューへ溶鋼を注入する時に、シールド用ガスとして

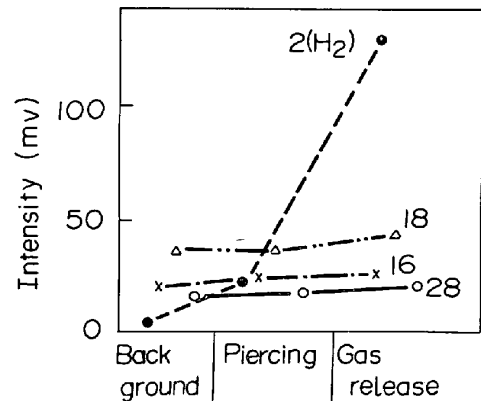


Fig. 5. Gas analysis of blow-holes in E.B. weld.

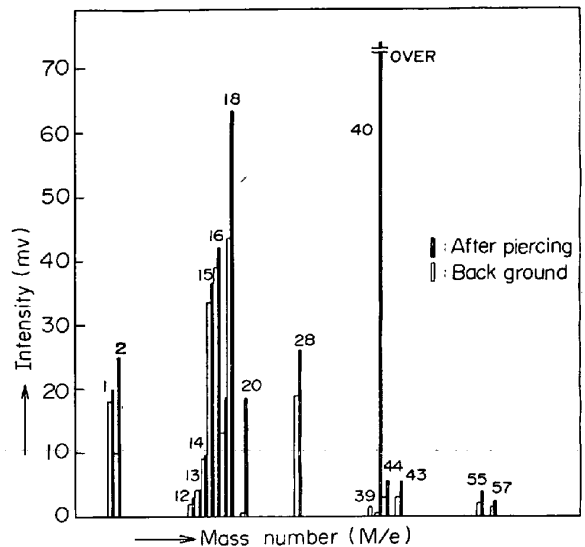


Fig. 6. Mass spectrum of gas in blow-holes in a c.c. slab.

使用しているアルゴンガスが巻き込まれたものと考えられる。この分析結果は、ブローホールの成因に関して、従来考えられていた CO² によるものと全く異なるものである。

5. 結 論

鋼中ブローホールのガスを測定する新しい装置を開発した。その特徴を以下に示す。

(1) 鋼試験片 (100 mm × 80 mm 以下) は、容器外部に設置されたモーターによつて駆動されるドリルにより、真空容器中で掘削される。

(2) 真空容器上部のステンレスベローは、軸受けと固定してあり、X-Y 軸移動台によつて、ドリルを切削すべきブローホール上に容易に位置決めをすることができ。また回転軸と軸受けの間は、バイトン O-リングによつてシールされている。

(3) 真空容器はブローホールから抽出されたガス

を、直ちに分析できるよう、四重極型質量分析計と直結されており、試料ガス搬送による汚染を防止し得る。

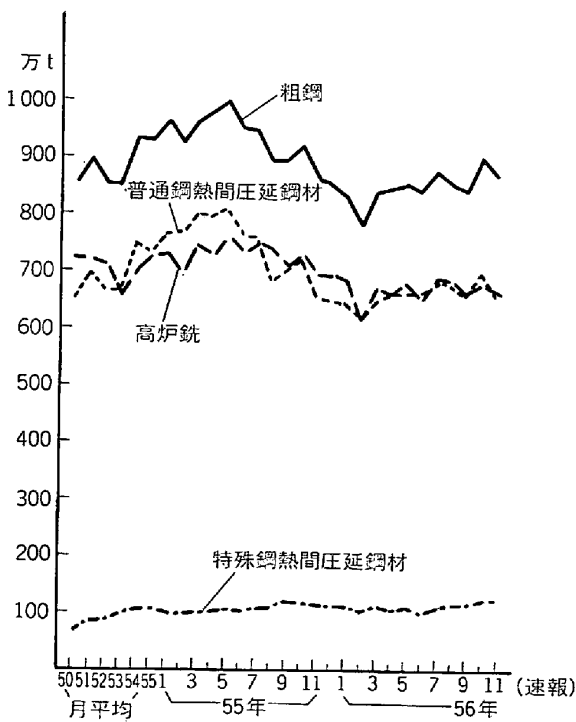
以上の装置による鋼中ブローホールガスの分析によつて、ブローホールの生成の原因究明を容易にし、効果的にブローホール発生の子防対策を計ることが可能となつた。

文 献

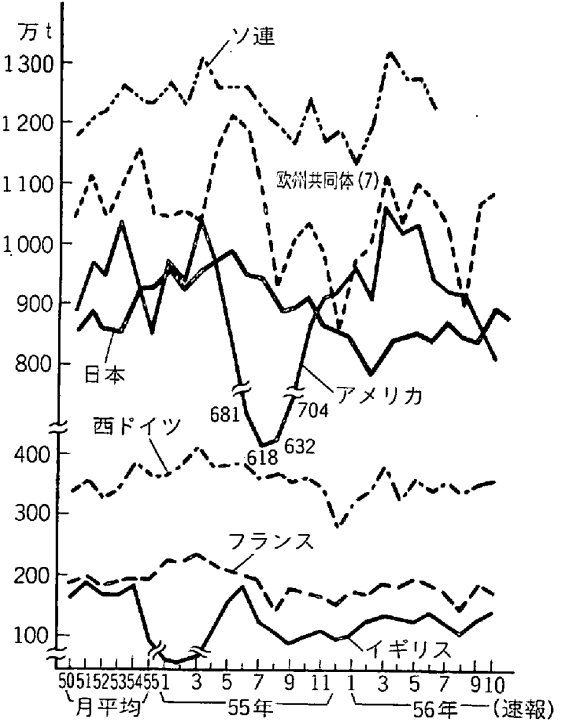
- 1) 大野 悟, 檀 武弘, 宇田雅延: 溶接冶金研究委員会資料, WM-535-74 (1974)
- 2) 岡林邦夫, 奥村 剛: 鋳物, 41 (1969), p. 507
- 3) 大野 悟, 宇田雅広: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 223
- 4) 阪口 章, 水野政夫, 富井洋一: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 284
- 5) 益本 功, 篠田 剛: 溶接学会誌, 39 (1970), p. 1075
- 6) 小池 敦: 分析化学, 3 (1954), p. 17
- 7) C. E. RANSLEY, D. E. TALBOT; J. Inst. Metals 84 (1955), p. 445
- 8) 竹内栄一, 藤井博務, 大橋徹郎, 平岡照祥, 堀井義信: 鉄と鋼, 65 (1979), S754

統 計

「グラフ」昭和 56 年の日本鉄鋼業の動き



わが国の鉄鋼生産高推移



主要国の粗鋼生産高推移

出典: 鉄鋼界報 昭和 57 年 1 月 1 日