

© 1984 ISIJ

鋼中拡散性水素の定量装置の開発

論 文

大坪 孝至*・後藤 俊助*・天野 実*²

Development of an Apparatus for Determination of Diffusible Hydrogen in Steel

Takashi OHTSUBO, Shunsuke GOTO, and Minoru AMANO

Synopsis :

A new apparatus for the determination of diffusible hydrogen in steel has been developed by using a gaschromatograph, thermal conductivity detector, and sequencer.

The characteristics of the apparatus are as follows :

- 1) The lower limit of detection is 10^{-5} ml (N.T.P.), that is 5×10^{-4} ppm for 2 g specimen.
- 2) The minimum cycle time of measurement is 3 min.
- 3) Fifteen samples can be measured in parallel when the measurement is carried out every one hour.
- 4) The measurement shown above is automatically carried out by a programed sequencer.
- 5) The coefficient of variance of results (approximately 4 ml/100 g) is about 1%.

The apparatus is useful not only for determination of diffusible hydrogen in weld metal but also for determination of diffusivity of hydrogen in iron, alloy-steel and thin foil of amorphous iron and for measurement of permeability of hydrogen through steel.

It was also revealed that for low hydrogen content specimens the glycerine volumetric method gave much lower results than those obtained by the present method.

1. はじめに

最近、高張力鋼の溶接われ防止のため、溶接棒や鋼材および溶接法に改良を加え、溶接金属中の水素量を低減させるような検討が多くなされている。また、鋼材の使用中に侵入する水素量の定量の必要性も指摘されている。このためには、金属中の微量 (2 ml/100 g) の拡散性水素 (25°C~45°C で鋼中を透過する水素) はもちろん、さらに 0.1 ml/100 g 以下の極微量の拡散性水素量を定量することが必要とされている。

従来、拡散性水素の測定には、我が国ではグリセリン置換-測容法¹⁾がひろく用いられてきた。一方、欧米では、低水素域 (約 6 ml/100 g 以下) でグリセリン置換法を用ると低値を示す²⁾として、水銀置換-測容法³⁾が用いられている。最近、我が国でも溶接協会技術委員会での共同実験で低水素域ではグリセリン法は低値を与えることが確認されている。しかし、水銀の使用は労働環境上好ましくなく、また極微量水素の測定には感度が十分でない。

上記の問題を解決するために、鋼中拡散性水素の定量装置を開発した。その概要と応用例を以下に述べる。

2. 装置の開発

開発した装置の構成を Fig. 1 に示す。まず、基本的な定量手順を説明する。試料を容器(1)に入れ内部を Ar で置換したのち密閉し、一定時間経過後、シーケンス制御器(2)により、二分岐配管器(3)および多分岐配管器(4)を介して容器(1)のキャリアーガス出入口を開き、試料から放出された水素を含有する Ar をキャリアーガス (Ar) によつて搬送する。水素を熱伝導度検出型ガスクロマトグラフ(5)で検出し積分器(6)で一回の搬送ガス中の水素量を積分定量する。一定時間間隔で所定回数 (通常は、1 h ごとに 72 回) だけ測定を繰り返し、各測定値の総計を拡散性水素量とする。Fig. 1 において、多分岐配管器(4)に 5 個の容器を接続したものを 2 組準備しこれらを直列につないで二分岐配管器(3)に接続した。また、二分岐配管器(3)の他端には、後述する水素透過実験用の多分岐配管器(4)が接続されている。この部分を前記容器でおきかえると合計 20 個の容器を接続できる。なお、検量化には Ar/H 標準ガス(7)の一定量を用い、二分岐および多分岐配管器内の流路切替弁の駆動には圧縮空気(8)を用いた。

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 1 月 12 日受付 (Received Jan. 12, 1983)

* 新日本製鉄(株)第一技術研究所 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku, Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (R & D Laboratories-II, Nippon Steel Corp.)

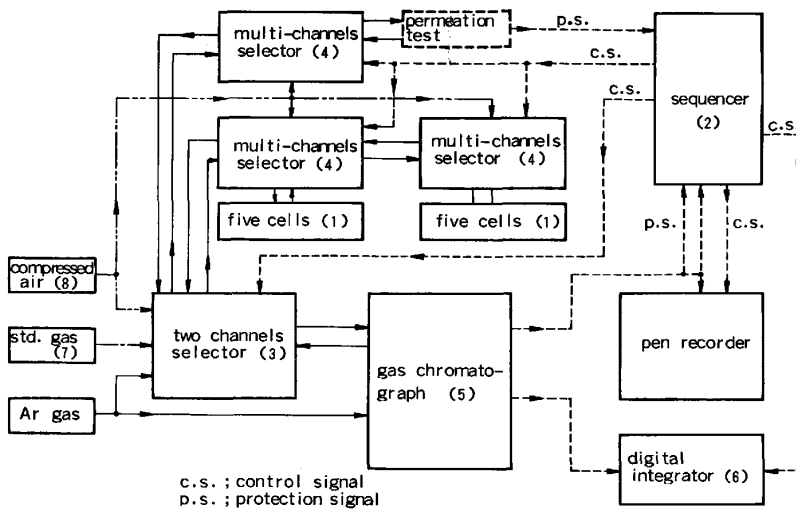


Fig. 1. Block diagram of the apparatus.

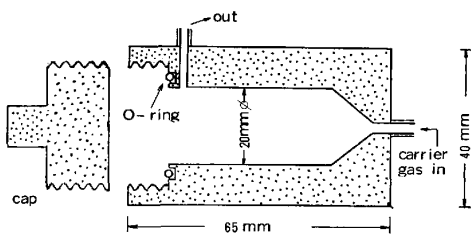


Fig. 2. Collection cell.

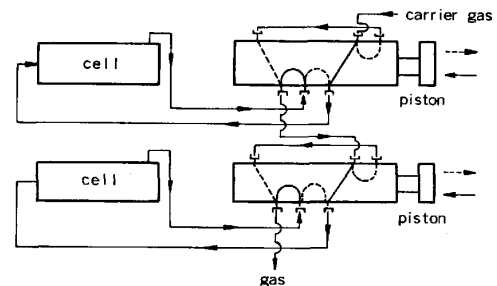


Fig. 3. 6 ports-4 ways valve.

2.1 容器

容器の形状を Fig. 2 に示す。試料を挿入後、ふたを閉じOリングにより外気と遮断する。粉塵が配管内につまるのを防止するため、容器の後方から入ったキャリアガスが上方へ出る構造とした。容器内部の大きさは、IIW 法³⁾で規定された試料 (15×15×10 mm, 2個) が入る大きさ (内容積約 15 ml) としたが、JIS 法¹⁾の試験片 (12×25×130 mm) を収容できる大きさの容器 (内容積約 100 ml) を用いることも可能である。容器の材質については、常温での水素透過率、強度、耐久性、加工性、耐錆性などを考慮し SUS 304 ステンレス鋼を用いた。なお、ステンレス鋼は水素溶解度が大きいいため、試料から放出された水素の一部を吸収したり、吸収した水素を放出するなどが懸念されるが、0.1% H_2 を含む Ar ガスを封入した吸収実験および Ar ガスを封入した放出実験により、常温では吸収あるいは放出によつて定量値が影響されないことを確認した (3.1 および 3.2 参照)。

2.2 容器へのキャリアガス流路 (多岐配管器)

流路切換えには、通常ロータリー式多方コックが用いられるが、本装置のように透過しやすい水素を容器内に密閉捕捉する場合には、弁からの漏れが無視できる量であることが必須である。著者らが試験した約 10 種のロータリーコックではすべて漏れが認められたので、本装

置にこのコックを用いることをやめ、漏れのないことを確認できた往復動型 6 ポート 4 方コック (以下 6・4 コックという) を採用し、Fig. 3 のように容器 1 個につき 1 個の 6・4 コックを接続して、さらに、コックの開閉用空気シリンダーとそれを駆動する電磁弁を取り付けた。これらの 5 組を 1 つの多岐配管器 (4) に収納した。本装置では既述のように 2 個の多岐配管器 (4) を介して 10 個の容器を直列に接続した。一般にガスクロマトグラフではキャリアガスの流路が長くなると検出したピークの形状が幅広くなり誤差を生じやすいが、10 個までの接続では異常が生じないことを確認した。

2.3 二分岐配管器

本器は、複数の容器群を並列に接続する (Fig. 1 では 10 個の容器群と透過実験用試験片群を並列に接続した例を示した) 目的に加えて検量線の作成、容器および配管のガス漏洩の調査、容器内に試験片を入れたあとの容器内空気のページ等を容易に行うために設けた。Fig. 4 は本器内の配管接続を示す。本器の利用方法とそのガス流通経路は次のとおりである。

(1) 通常測定時キャリアガス流路

キャリアガス入口→6・4 コック A (実線部)→同コック B (実線部)→同 C (点線部)→同 D (実線部または点線部)→多岐配管器→容器→多岐配管器→コック D→

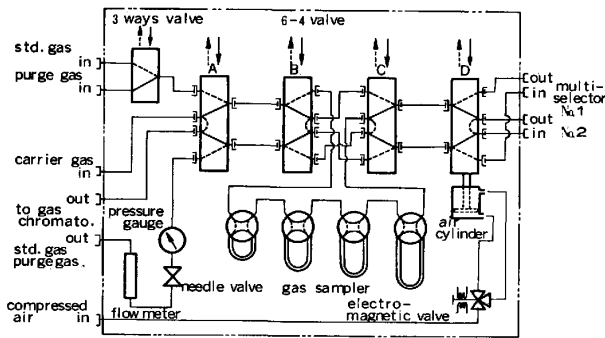


Fig. 4. Gas connection within the two channels selector.

同C→同B→同A→ガスクロマトグラフ

コックDは多分岐配管器を2個接続した場合にその一方を選択するための切換え用である。

(2) 検量線作成用標準ガス採取時標準ガス流路

標準ガス入口→3方弁(点線部)→コックA(点線部)→同B(点線部)→検量管→コックC(点線部)→同B(点線部)→同A(点線部)→ニードル弁→フローメーター

検量管に採取した標準ガスを、キャリアーガスによる多分岐配管器と容器とを經由してガスクロマトグラフへ搬送する。

(3) 試料挿入後の容器内空気のページおよびガス漏洩調査

ページガス流路：3方弁(実線部)→コックA(点線部)→同B(実線部)→同C(点線部)→同D(実線部 また点線部)→多分岐配管器→容器→大気。

配管系のガス漏洩の有無を調べるときには、容器に連なるガス配管系の圧力を読み、キャリアーガスの圧力と等しくなった時点で容器の弁と3方コック(ページガス入口)を閉じる。この状態で一定時間保持したのち圧力を再測定し圧力の変化を読みとる。

2.4 シーケンス制御と保護回路

本装置では一定時間内に放出された水素の総量だけでなく、水素放出速度の経時的変化を追跡できるように、流路切替え弁および検出器をシーケンス制御器により自動的に制御するよう構成した。シーケンス制御器には、ピンボードプログラマー(タイマー：0.1s～99h, 工程数：20, 出力数：18)を用い、1)測定すべき試料容器の選択とそのガス出入口弁の開閉、2)記録用紙の送りと停止、3)積分器の動作開始と停止、4)測定時間間隔と測定時間の設定などを制御した。

本装置では、溶接等によりいつたん試験片に侵入したのち放出される水素量を測定するだけでなく、Fig. 5に示すように腐食性の水溶液や雰囲気中で鋼材に侵入し

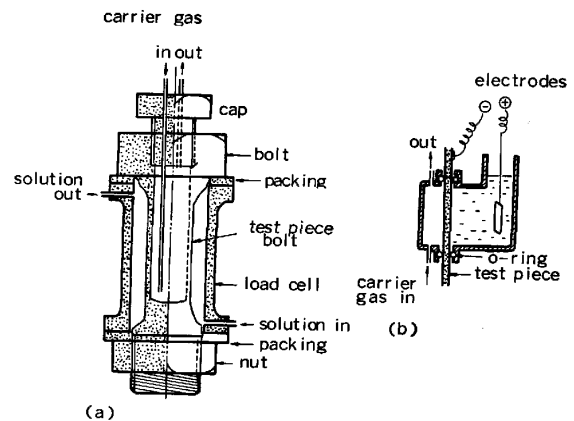


Fig. 5. Examples of permeation test.

内部へ透過する水素量を測定することもあるので、測定中に腐食が過度に進行し破断あるいは開口が生じ、キャリアーガスの漏洩や、腐食性の気体や液体が測定系流路内に流入するおそれがある。これらを防止するために保護機構を設けた。すなわち、キャリアーガス漏洩については、当該試験片のガス流路が検出器に接続された時点でキャリアーガスの流量が大きく変化し、ガスクロマトグラフのベースラインが水素検知と反対の方向へ大きく変化するので、これを検知し、多分岐配管器内のリレーを作動させ、直ちにこのガス流路の弁を閉じる。一方、試験片に応力がかかる場合には、試験片の変位をリミットスイッチあるいはロードセルで検知し、破断した試験片のガス流路を閉じ、異状を表示する構造とした。

2.5 熱伝導度検出型ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフ(熱伝導度検出型)の測定条件は次のとおりとした。

カラム…モレキュラーシーブ 5A(20～30メッシュ), 3mmφ×2m, 30°C

キャリアーガス…Ar, 100 ml/min

熱伝導度検出器…タングステンフィラメント四素子型, 電流 80 mA, 50°C

ガスクロマトグラフの測定手順は、次に述べる検討実験結果にもとづいて決定した。

1) 容器(内容積約 15 ml)内の水素の搬出に要する時間

容器内に 0.1% H₂/Ar ガスを入れキャリアーガス(200 ml/min)でガスクロマトグラフに搬送し、容器のガス流路弁開口時間と水素定量値との関係を求めた。実験結果から搬出に約 66 s を要することが明らかになったので、若干の安全率をかけて 70 s に設定した。

2) 積分時間

本装置では、5個の容器が直列に接続された容器群を2組直列に接続することを前提として積分時間を設定し

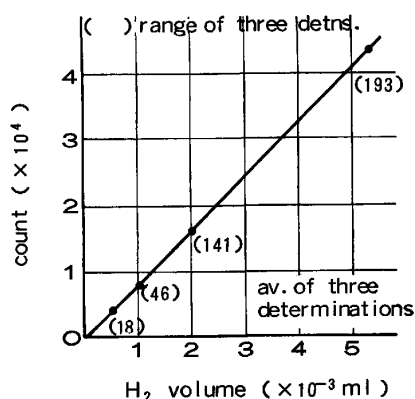


Fig. 6. Calibration curve.

た. 検出器から最短流路長 (約 1.2m) の容器の弁を開いてから水素が検出され始めるまでの時間は 30 s であり, また流路長が最大 (約 2 m) となる容器からは 55 s を要する. 一方, 容器に 0.1% H₂/Ar ガスを入れ検出器で水素を検出しはじめてから検出完了までの時間は 125 s であつた. したがつて, すべての容器について弁を開いたのち 30 s 後に積分を開始し 150 s 間積分することとした.

3) 検量線は, 2 分岐配管器に組み込んだ 0.60 ml, 1.05 ml, 2.04 ml, 5.33 ml (いずれも水銀を用いて測容した) の 4 種類の検量管により 0.1% H₂/Ar ガスを用いて作成した. 得られた検量線を Fig. 6 に示す. 図中の各点は 3 回の測定値の平均であるが, 各点の測定値の範囲 (R) を数字で示した.

2.6 データ処理

各容器に捕集された水素は任意に設定された時間間隔で測定され, その積分値が測定の順に出力される. このデータをパーソナルコンピュータ (YHP-9815A) によつて各試料ごとの経時的測定値に変換し各時間当たりの水素量 (ml), 累積水素量 (ml) を出力した.

3. 開発した装置の測定精度

3.1 空試験

空の容器の弁を閉じ, 一定時間ごとに弁を開いてキャリアガスによつて内部のガスを検出器に搬送し, 水素量空試験値を測定した. 10 個の容器について 1 h 間隔で 72 h の測定を行つた結果は, 累積水素量が 1×10^{-5}

~ 1.7×10^{-5} ml であり, 実試料からの放出量と比較して無視できる量であることを確認した. また, 3.2 で述べる水素封入試験直後の空試験値もほぼ同様の結果であつた. なお, これらの空試験値は容器から放出された水素ではなく, ガス流路切換の弁の開閉によつて生じるガス圧の変動がガスクロマトグラフのベースラインに影響し, 見かけ上水素として定量されたものである.

3.2 捕集性試験

各容器に 0.1% H₂/Ar ガスを封入し, 直後, 1 h 後, 24 h 後にそれぞれ測定した. Table 1 の結果から明らかのように, 封入直後の H₂ 測定値に対し 1 h 後の測定値は 99% 以上, 24 h 後の測定値は 98% 以上である. 容器間で測定カウント数が若干異なつてゐるのは, 容器の製作加工の精度がやや不良で容器間で内容積が異なつてゐるために生じたものである.

この装置で実際に鋼試料の水素定量を行う場合測定間隔は 1~2 h であるので捕集率は 99% 以上と考えてよい.

3.3 鋼試料による再現精度試験

鋼試料 (化学組成等を Table 2 に示す) に水素チャージ (100% H₂ 中で 950°C, 2 h 加熱, 水冷後直ちに液体窒素中に保存) したのものについて別の容器で測定し再現精度をしらべた. なお, 試片形状は, 純鉄の場合 $9 \phi \times 20$ mm (重量 9~10 g), HT-80 の場合は $6 \phi \times 12$ mm (重量 2.6~2.7 g) とした.

測定結果を Table 3 に示す. 純鉄試料では拡散性水素量の平均値 4.00 ml/100 g に対し標準偏差 0.041 ml/100 g, 実用鋼 (HT-80) 試料では平均値 4.39 ml/100 g に対し 0.11 ml/100 g と良好な結果が得られた. 後者の精度が若干劣るのは, 水素チャージの再現性に起因して

Table 1. Results of cell sealing test.

Cell No.	H ₂ determined (integrated counts)				
	Just after filling	After 1 h	Recovery (%)	After 24 h	Recovery (%)
1	136 193	136 108	99.9	136 072	99.9
2	137 847	137 747	99.9	137 834	100
3	147 740	147 696	99.9	147 676	99.6
4	138 691	136 815	99.6	136 859	98.3
5	145 637	145 639	100	144 251	99.0
6	141 728	141 660	99.9	139 851	98.7
7	142 482	142 330	99.9	142 063	99.7
8	153 813	153 666	99.9	151 417	98.4
9	144 444	144 228	99.9	141 559	98.0
10	151 665	151 533	99.1	149 484	98.6

Table 2. Chemical composition of samples for H₂-charging test.

	Chemical composition (%)											Treatment
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	V	Al	B	
Pure Fe	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	<0.003	—	—	—	—	—	—	vacuum melt, forged, 20 mm ϕ
HT-80	0.11	0.25	0.90	0.015	0.003	0.20	0.85	0.40	0.04	0.06	0.001	machined into 6 mm ϕ cylinder from QT plate (25 mm thick)

Table 3. Reproducibility of diffusible H₂ determination (H₂-charged samples).

Sample	Exp. No.	(ml/100g)							
		1	2	3	4	5	av.	R	σ
Pure iron HT-80		4.00	4.03	4.03	3.93	4.01	4.00	0.10	0.041
		4.36	4.44	4.21	4.46	4.48	4.39	0.27	0.110

Table 4. Comparison of diffusible H₂ determined by the present method and other methods.

sample	H ₂ charging	JIS ^{*3}			IIW ^{*4}			present method ^{*4}		
		deter- mined	av.	R	deter- mined	av.	R	deter- mined	av.	R
pure *1 iron	heating in	1.39			4.15			3.88		
	H ₂	1.41	1.33	0.22	3.92	4.13	0.40	3.96	3.92	0.08
	950°C, 2hr	1.19			4.32					
HT-80 ^{*2}	welding electrode a (L 80(L))	0.90			2.37			1.81		
		0.95	0.93	0.05	2.16	2.27	0.21	1.39	1.60	0.42
		1.85								
	electrode b (L 80)	1.90			4.97			4.70		
		2.10	2.01	0.35	5.45	5.21	0.48	4.67	4.69	0.03
		2.20								
		3.20								
	electrode c (L 55)	3.30			5.15			5.35		
		3.40	3.35	0.30	5.58	5.37	0.43	5.78	5.58	0.40
		3.50								
		9.3								
	electrode d (STO 3)	10.7			14.2			16.3		
	11.2	10.8	2.6	19.5	16.9	5.3	19.5	17.9	3.2	
	11.9									

*19 φ×20 mm, *2 15×15×20 mm, *3 45°C, 72 h (prolonged from 48 h specified), *4 25°C, 48 h
** It is obvious that the glycerine method (JIS) gives much lower results than those obtained by the present method and the mercury method (IIW) for low diffusible hydrogen specimens.

いるものと考えられる。

3.4 他法による測定値との比較

高温水素チャージした鋼試料および鋼に手溶接ビードを置いた試料を用いて、本装置で測定した結果を従来法¹⁾³⁾による結果と比較した。

供試料の明細と測定条件ならびに測定結果を Table 4 に示す。まず、高温水素チャージ試料の測定値の比較では、グリセリン法 (JIS 法に準拠) の結果は本法あるいは IIW 法³⁾ のそれに比べ約 1/3 と非常に低値を示した。この原因の一つとしては、JIS 法の試験片 (溶着量約 20 g) に比べてこの試料が小さく (約 1/2), したがって水素発生量が少ないためグリセリン中に放出される水素が微細な気泡となり浮上が遅くなることが考えられる。事実、48 h 経過後においても、未浮上の水素微細気泡がグリセリン中に懸濁しているのが認められた。従って、捕集時間を 72 h に延長したが、依然として懸濁が認められ、測定値も増加しなかつた。本法と水銀法³⁾ とはほぼ一致した結果が得られた。

溶接金属試料についても、グリセリン法¹⁾ による測定結果は、本法の 50~60% と低値を示した。この場合

も、水素気泡がグリセリン中に懸濁し浮上が不完全になることが原因であろう。本法と水銀法の比較では、溶接棒 a による試料以外はほぼ一致した結果が得られた。溶接棒 a による試料の場合、水銀法³⁾ による読取値が 0.06~0.07 ml と極めて少なく、読取りの (誤差約 0.01 ml, 試料重量が約 2 g であるので約 0.5 ml/100 g に相当) の影響が大きいものと考えられる。

一方、再現精度については、高温水素チャージ試料 (水素量のばらつきが極めて少ない) の結果から (Table 4 の R 参照), 本法が格段にすぐれているのが認められる。溶接金属試料の測定値の範囲 (R) については溶接による水素チャージのばらつきが支配的であると考えられる。

4. 応用例

4.1 見かけの拡散係数の決定

3.3 で述べた、純鉄試料 (9φ×20 mm, H₂ 中 950°C ×2 h チャージ) からの水素放出は総量だけでなく放出速度の経時変化を把握することも可能である (Fig. 7 参照)。Fick の第 2 法則に基づいて導かれる⁹⁾ 理論カーブ (Fig. 8) と対比することによつて、25°C における水素拡散係数 $D_{25°C} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られる。この値は、JOHNSON と HILL¹⁰⁾ が α 鉄 (0.04% C, 0.01% Mn) に対して求めた $D_{25°C} = 2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ とよく一致している。

4.2 非晶質金属中の拡散性水素の定量

鉄基非晶質金属の水素溶解度 (電解チャージによる) の測定と見かけの拡散係数の決定を行った。

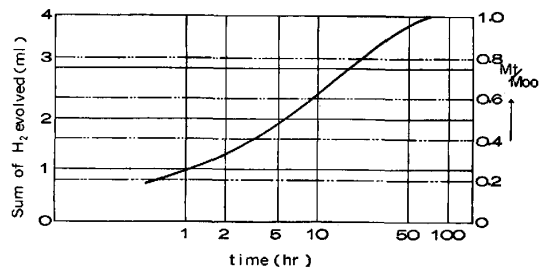


Fig. 7. H₂ evolution curve.

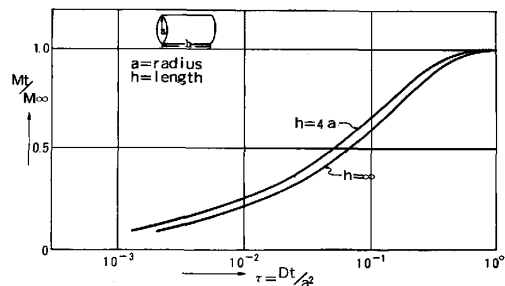


Fig. 8. Theoretical curve for H₂ evolution from cylindrical specimen.

(1) 供試料と測定条件

試料A ($\text{Fe}_{90}\text{P}_{13}\text{C}_7$), 試料B ($\text{Fe}_{70}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{Cr}_{10}$) 共に溶融急冷法で作成したもので, 形状は $2 \times 70 \times (0.03 \sim 0.05)$ mm, 重量は 16~35 mg 程度である. 両試料共サンドペーパー (500 番) で研磨し, 1~5 min 超音波洗浄後, 陰極電解により水素をチャージした. 電解条件は, 電流密度 50 mA/cm^2 で 30 min, 電解液には $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ($5 \text{ mgAs}_2\text{O}_3/\text{l}$ 入り) を用いた. 電解チャージ後, アルコールで洗浄, 乾燥し直ちに容器に挿入し測定を行った. 測定は, 最初の 2 h は 10 min 間隔で, それ以降は 1 h 間隔とし 65 h まで行った.

(2) 測定結果とその考察

試料Aの放出水素累積量 (65 h) は 29.5 ppm ($0.0115 \text{ ml}/34.9 \text{ mg}$) と 27.2 ppm , また試料Bでは 108 ppm ($0.0198 \text{ ml}/16.1 \text{ mg}$) と 118 ppm であつた. 両試料とも, 2回の測定値は相対誤差約 5% 内であつた.

非晶質金属への水素の溶解や拡散などの挙動について, 最近関心が高まつており, 非晶質金属中では水素は金属原子の間に固溶しているといわれている⁴⁾が, また空孔などの欠陥が多くこれも水素トラップとしての役割も果たしていると考えられている⁵⁾. さらに, 非晶質金属の表面と水素とが特異な相互作用をすることが知られている⁶⁾が, Fe-P-C 系や Fe-P-C-Cr 系の非晶質合金についてはほとんど知られていない.

本実験で両試料の単位質量当たり水素放出量は, 同様の条件で水素チャージした低炭素鋼試料 ($4 \text{ mm}\phi$) のそれ ($\sim 4 \text{ ppm}$) を大幅に上廻っており, また $10 \text{ at}\% \text{Cr}$ を含む試料Bのそれは Cr を含まない試料Aの約 3 倍を越えることが明らかとなつた. なお, 溶鋼 (1610°C) の場合 $10\% \text{Cr}$ 添加により 1 atm 水素と平衡する水素溶解度が約 25 ppm から約 30 ppm に増加することが知られており⁷⁾, また 800°C 以下では軟鋼より $10\% \text{Cr}$ 添加鋼の方がむしろ低い溶解度をもつことが知られている⁸⁾. また, 本実験のように電解によつて水素チャージする場合には, 試料形状 (厚さや直径) や表面状態の影響を非常に強く受けることが知られているので前記の結果をそのまま低炭素鋼の結果と比較することはできないが, 水素溶解度の概略の目安としては十分使えるであろう.

(3) 理論拡散カーブとの対比

Fick の第 2 法則に基づいて厚さ方向の拡散のみを考えればよい形状の試料について理論拡散カーブを求めると Fig. 9 が得られる.

一方, 試料Aの放出水素推移から, $M_{65\text{h}} \rightarrow M_\infty$ と近似して M_t/M_∞ の無次元化を行うと Fig. 10 が得られ

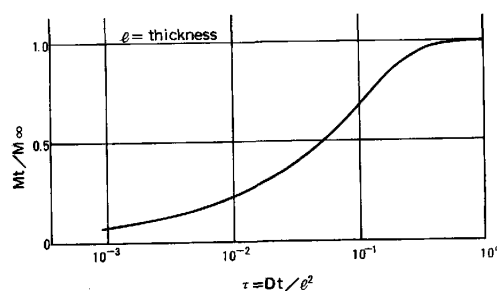


Fig. 9. Theoretical curve for H_2 evolution from thin foil.



Fig. 10. H_2 evolution curve from amorphous iron foil.

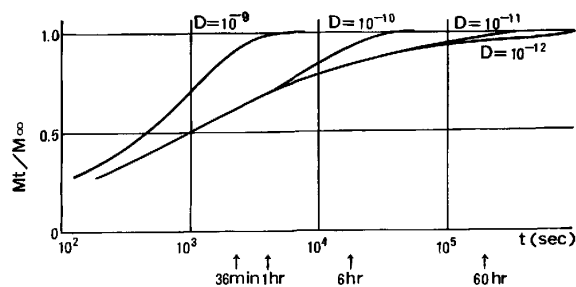


Fig. 11. Theoretical evolution curve after 30 min of electrolytic H_2 charging.

る. 両者の比較から, 形状が全く異なることが指摘される. これは, Fig. 9 を求める際に用いた初期条件 (初期における内部濃度が一様: $C=C_0, t < 0$) が実験試料では満足されていないことを示唆している. 仮に, 両図の $M_t/M_\infty = 0.98$ 付近の τ と t を用いて近似的に D を求めると $D_{25^\circ\text{C}} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり軟鋼の D ($\approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) と比べ非常に小さく, 30 min の電解チャージでは中心近傍の水素濃度が上昇していない可能性がある.

次に, $D_{25^\circ\text{C}}$ を $10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ と仮定し, 30 min 電解チャージ後の水素放出曲線を計算で求めると, Fig. 11 が得られる. 4本の曲線のうち $D_{25^\circ\text{C}} = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ の曲線が実験によるもの (Fig. 10) と最もよく合致している. ただし, 両図を重ね合わせると, 理論図の横軸の数字が実験図の約 $1/4$ となつている. この原因については, 急冷効果によつて表面と内部の D が異なること, および試料表面を研磨したことにより表面近傍の D が低下している. あるいは水素偏析を誘

起したことが考えられる。

4.3 フェライト系ステンレス鋼の TIG 溶接後の拡散性水素の定量

Cr 系ステンレス鋼は普通鋼にくらべて水素の拡散速度が低いことが知られている。C および N を低減し靱性の向上をはかった高純度フェライト系ステンレス鋼の溶接割れ挙動解明の一環として、TIG 溶接のシールドガス中に水素を添加して溶接部に水素を故意に加え水素放出の経時変化を追跡した。

(1) 試料と実験方法

母材として SM41 と YUS190L (SUS 444, 19Cr, 2Mo 高純度フェライト系ステンレス鋼) を用い、前者は 300°C, 1 h の脱水素処理を行った。

TIG ワイヤは、YUS190L 製 1.6 mmφ を用いた。

試験片は、母材から厚さ 10 mm, 幅 15 mm, 長さ 60 mm のものを切り出し長さを 4 分割して、前後を長さ 30 mm の同じ材料ではさんで IIW 法³⁾ にしたがって鋼製治具でクランプし、次の条件で TIG 溶接を行った。

溶接電流250 A

溶接速度10 cm/min

ワイヤ供給速度.....66 cm/min

シールドガス.....a(100%Ar), b(0.5% H_2 を含む Ar)
c(2.5% H_2 を含む Ar), d(5.0% H_2 を含む Ar)

溶接完了後の試片は、IIW に準じてアーク消弧 3 s 後に氷水で冷却し次いでドライアイス-アルコール中で冷却した。試片は 4 分割し本法と IIW 法で水素量を測定した。

(2) 実験結果

得られた水素放出曲線を Fig. 12 に示す。この図から、

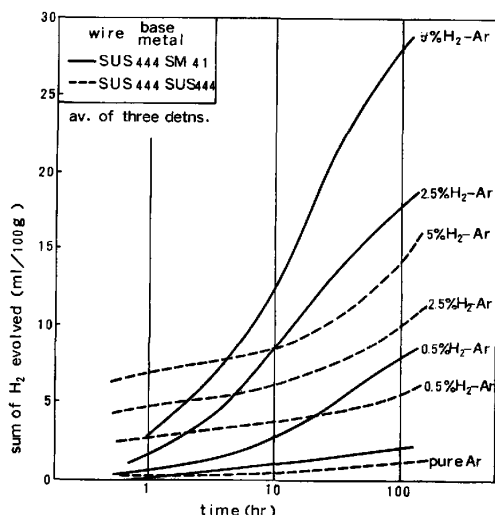


Fig. 12. H_2 evolution curve of TIG weld metal.

1) 72 h で水素放出がほぼ完了する普通鋼に比べて両試料とも水素放出が極めて遅くなっていること, 2) シールドガス中の H_2 分圧と共に溶接金属からの放出水素量が増加すること, 3) 初期放出水素量は、母材に YUS 190L を用いたものの方が高いこと, 4) 約 2~20 h 経過後は、母材に SM41 を用いたものの方が累積放出水素量が高いことなどがわかる。溶接割れと水素放出との対応については引き続き検討中である。

本法と IIW 法 (72 h の累積値) との比較については、0~10 ml/100 g の範囲で両者間には次の関係が得られた。

$$H_{IIW} = 0.84H_{\text{本法}} - 0.20, \quad (\text{相関係数 } r = 0.998)$$

4.4 高力ボルトの透過性水素の測定

高力ボルトの開発が最近進められているが、高張力化すると水素による遅れ破壊感受性が著しく高まることが問題とされている。耐遅れ破壊特性改善の研究の一部として、塩酸浸漬による遅れ破壊促進試験時にボルト内部に侵入する水素量を経時的に把握する実験を行った。

(1) 試料と実験条件

供試料 A は 130 kg/mm², B は 140 kg/mm² の高力ボルト (22 mmφ で首下 95 mm) で、その化学組成を Table 5 に示す。Fig. 5 に示したように高力ボルトを加工し 12 mmφ × 55 mm の内部空間をつくり、ステンレス鋼製パイプを溶接したキャップを上部に取り付けパイプの他端を 6-4 コックを介してガスクロマトグラフに接続した。

実験は、無負荷の場合と引張応力 (51 kg/mm²) をかけた場合 (ただし A 試料のみ) とについて行い、前者の場合は 600 ml の 0.1 NHCl 中に浸漬して内部空間に集積する水素量を 1 h ごとに測定した。後者の場合、全量 1 l の 0.1 NHCl の一部を、試料を囲む容器へと循環させながら同様に測定した。

(2) 測定結果

無負荷での測定結果を Fig. 13 に示す。A 試料では早期に多量の水素が検出されるのに対し B 試料では水素集積がきわめてわずかである。A 試料で約 100 h 後に透過水素量の増加が停止しているが、これは試料表面に腐食生成物の皮膜ができて HCl による鋼の侵食が防止され水素の侵入が停止したものと考えられる。内部空間への放出水素量のちがいは、両試料の遅れ破壊感受性 (促

Table 5. Chemical composition of HT-bolt test (%)

	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Cr	Mo	Al
A	0.21	0.24	1.10	0.021	0.018	0.02	0.0023	—	—	—
B	0.22	0.73	0.64	0.006	0.007	0.05	0.0021	1.32	0.52	0.02

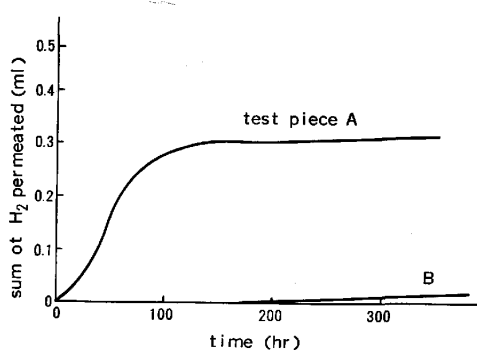


Fig. 13. H₂ permeation into HT-bolt.

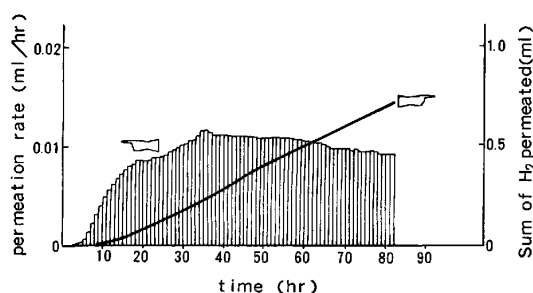


Fig. 14. H₂ permeation through a HT bolt under load (test piece A).

進試験での限界破断応力、あるいは平均破断時間)と対応している。

A 試料に引張応力 (51 kg/mm²) をかけた場合の測定結果を Fig. 14 に示す。無負荷の場合に比べると透過量は著しく増加し測定開始して 80 h 後の累積水素量は無負荷の場合の 0.25 ml に対し 0.70 ml と約 3 倍に増加している。

5. ま と め

熱伝導度検出型ガスクロマトグラフ、試料容器、シーケンサーを組み合わせることで鋼中の拡散性水素を定量する装置を開発した。

本装置により

- (1) 10⁻⁵ ml (試験重量約 2 g の場合、5 × 10⁻⁴ ppm に相当) に至る微量水素を精度よく定量できる。
- (2) 試料から放出される水素量を最短 3 min の周期

で追跡できる。

(3) 常用の 1 h 周期で定量する場合、15 個の試料を併行して測定できる。

(4) 以上の機能がシーケンサーにより自動的に実行できる。

(5) 約 4 ml/100 g の試料についての測定の標準偏差 (σ) は 0.04 ml/100 g で変動係数は約 1% である。また、本法の測定値をグリセリン測容法¹⁾ や水銀測容法⁹⁾ を比較してみると、

(6) グリセリン測容法では本法の 30~60% の値しか得られない。特に水素量が低いときには、回収率が著しく低い。

(7) 水銀測容法では本法の 75~95% の値が得られる。

本装置によれば、溶接金属中の拡散性水素の定量だけでなく、鋼中空間への水素集積量の測定、微小試料中の水素量測定、さらには見かけの拡散係数の測定にも利用できることを例で示した。

文 献

- 1) JIS Z3113-1975 溶着金属の水素量測定方法
- 2) L'hydrogene dans les metaux V.2 congrès international, Paris, 29 mai-2 juin (1972), p. 506 [Paris, Science et industrie]
- 3) IIW Doc. II-A-474-79
- 4) G. S. CARGILL III, in Liquid and Amorphous Metals (ed. by E. LÜSCHER and H. COUTAL) Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, 479 (1980)
- 5) R. KIRCHHEIM, F. SOMMER, and G. SCHLÜCKEBIER: Acta Metall., 30 (1982), p. 1059
- 6) A. YOKOYAMA, H. KOMIYAMA, H. INOUE, T. MATSUMOTO, and H. M. KIMURA: Scripta Metall., 15 (1981), p. 365
- 7) 萬谷志郎, 不破 祐, 小野健二: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 101
- 8) L. LUCKEMEYER-HASSE and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1933), p. 209
- 9) J. CRANK: Mathematics of Diffusion, (1967) [Clarendon Press]
- 10) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1104