

特集：金属の割れ、ぜい化と水素の動き

鋼溶接部に含まれる拡散性水素測定方法の概説

JFE テクノリサーチ株式会社
三宅 彩香

1. はじめに

鋼材中には、製造工程や溶接工程、使用中の腐食環境などにおいて侵入した水素が含有されている。この水素は、金属結晶内を常温程度でも拡散する拡散性水素と、常温では拡散しない非拡散性水素に分けられる。拡散性水素は水素ぜい化や低温割れなどの原因となることが知られており、図1に示すように、水素ぜい化を発生させる拡散性水素量の影響度は、鋼材強度によって大きく異なる¹⁾。例えば、引張強さ 500 MPa 程度のラインパイプでは 10ppm 以上の拡散性水素で水素ぜい化が発生するのに対して、1000 MPa 程度の高力ボルトでは 1ppm 以下の拡散性水素でも問題とされている。

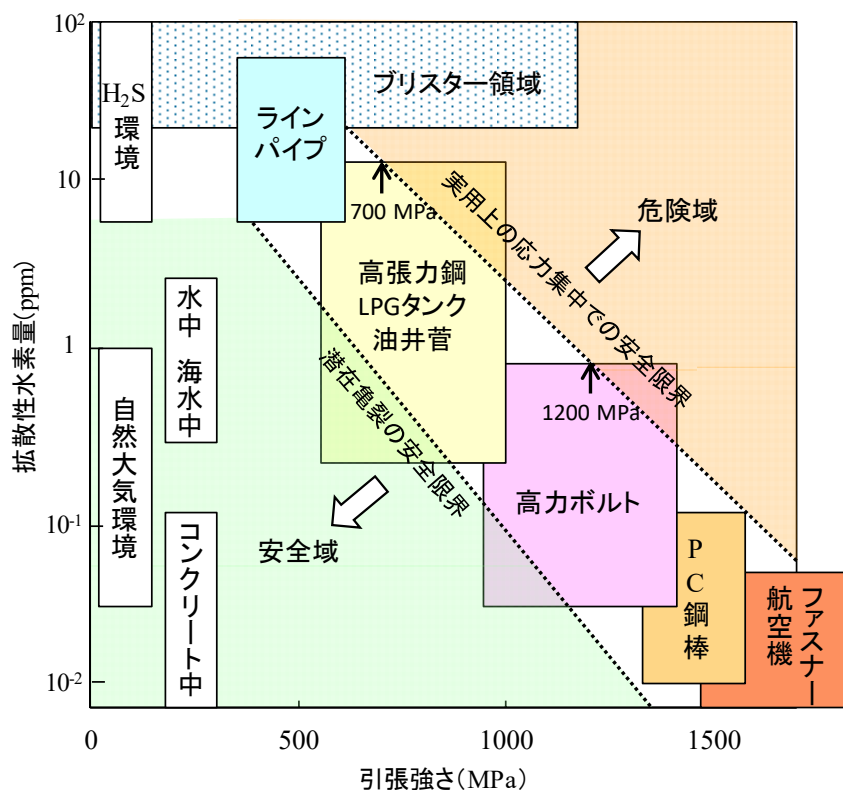


図1 水素ぜい化における強度と環境の厳しさの関係¹⁾

一方、鋼材のアーカ溶接部の引張強さは大部分が 400～1000 MPa 程度であることから、水素ぜい化への影響を判断するためには、1～数 10ppm の拡散性水素を検出する必要がある。さらに、近年では、引張強さ 1000 MPa を超える自動車用鋼板が普及しつつあり、自動車部材の溶接部に対する水素ぜい化を評価するためには、より少ない拡散性水素量を検出する必要がある。

本稿では、アーカ溶接（対象は被覆アーカ溶接、ガスシールドアーカ溶接およびサブマージアーカ溶接）による鋼材溶接部の拡散性水素量の測定法として、JIS Z 3118-2007 に規定されているガスクロ

マトグラフ法および ISO 3690-2012 で新たに規定された高温連続抽出法について概説する。また、アーク溶接部以外の測定例として、昇温脱離法によるスポット溶接部の拡散性水素量の測定結果についても紹介する。

2. 鋼材のアーク溶接部の拡散性水素測定

2.1 拡散性水素測定用の溶接サンプル

鋼材のアーク溶接部における拡散性水素は、鋼材、溶接材料および溶接雰囲気から供給される。したがって、各種溶接法および溶接材料に由来する拡散性水素を測定するためには、開先の汚れや大気巻き込みの無い健全な溶接部を測定に用いることが必要となる。現在、アーク溶接部の拡散性水素量の測定に適用される規格（JIS, ISO, AWS）では、脱水素処理を行った試験板の両端にエンドタブ2体を並べてビードオンプレート溶接を施し、中央部の試験板の拡散性水素量を測定する（図2）。両端のエンドタブは溶接ビード部の始点と終点を除くため機械的に取り外す。

溶接直後のサンプルは高温であるため、拡散性水素はサンプル表面から急速に放出され経時的に減少する。そのため、拡散性水素量の経時的な減少量を一定にすることを目的に、サンプルは溶接後5秒経過してから氷水につけて急冷させ、さらに溶接後60秒以内に液体窒素またはドライアイス飽和アルコールに浸漬して、水素量測定まで保管する必要がある。

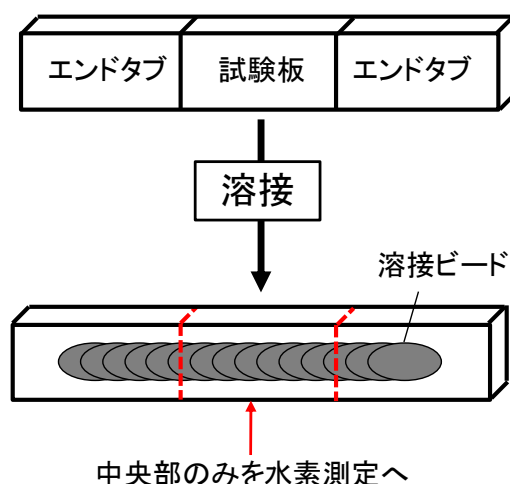


図2 水素測定用溶接サンプル

2.2 拡散性水素量の各種測定方法

2.2.1 拡散性水素量測定方法に関する規格の変遷

アーク溶接による鋼材溶接部の拡散性水素量の測定法としては、ISO 3690-1977 に規定された水銀法（IIW法）が最も古い。本規格での水銀法とは、溶接サンプルを常温の水銀中に浸漬し、サンプルから放出された水素を水上置換の要領で捕集し計量する方法である。水銀法の測定装置を図3に示す²⁾。得られた水素量は、溶着金属の質量当たりの体積（単位は、ml/100g）で表示される。このように、水銀法は常温で放出される拡散性水素を直接測定できる方法であったが、産業衛生上の問題から日本では規格化されず、水銀法の代用として JIS Z 3113-1975 に規定されたグリセリン置換法が使用されてきた。

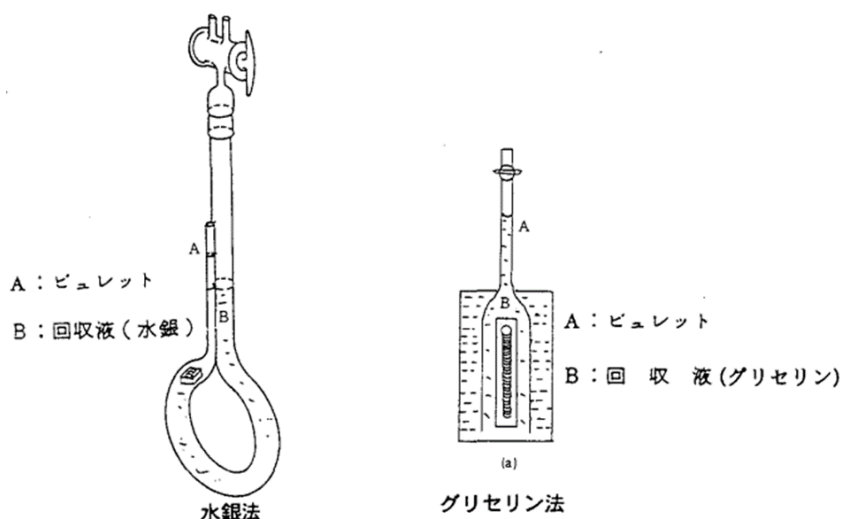


図3 水銀法とグリセリン法の拡散性水素測定装置²⁾

グリセリン置換法は、溶接サンプルをグリセリンに浸漬し、水銀法の場合と同様に放出された水素を捕集・計量する方法である。グリセリン法の測定装置を図3に示す²⁾。本方法では使用薬品がグリセリンのため衛生上の問題はなかったが、グリセリンに水素がわずかに溶解するため水銀法で得られる測定値より少ない値となる。そのため、グリセリン法の測定値を水銀法の測定値に換算する必要があり、次の関係式が換算に用いられた。

$$H_{GL} = 0.79H_{IIW} - 1.73$$

H_{GL} : グリセリン置換法によって求めた溶着金属の質量 100g 当たりの水素量 (ml/100g)

H_{IIW} : 水銀法によって求めた溶着金属の質量 100g 当たりの水素量 (ml/100g)

しかし、上記の関係式から、 $H_{GL}=0$ では $H_{IIW}=2.19$ となるように、2.19 (ml/100g) 以下の拡散性水素量を測定することができなかった。そこで、低拡散性水素レベルの測定に適した手法としてガスクロマトグラフ法が新たに提案され、1984年にJIS Z 3117に制定された。その後、グリセリン置換法とガスクロマトグラフ法を統合したJIS Z 3118-1986が制定され、少量の拡散性水素を測定可能な方法としてガスクロマトグラフ法が一般的に用いられるようになった。JIS Z 3118は、1992年と2007年に改正されている。

さらに、ガスクロマトグラフ法より迅速な測定が可能な方法として、高温連続抽出法が提案され、2012年にISO 3690へ追加された。

以下、ガスクロマトグラフ法と高温連続抽出法について概説する。

2.2.2 ガスクロマトグラフ法

図4に測定装置の概略図を示す。まず、前節に示した方法によって準備した溶接サンプル(図2)をAr置換した専用の捕集容器に入れ、45℃で72時間(もしくは150℃で6時間)保持し、この間に溶接サンプルから放出された拡散性水素を捕集する。次に、捕集容器を分析装置に接続し、ガスクロマトグラフィー(Gas Chromatography: GC)によって捕集気体中の水素量を定量する。

GCは捕集気体に混在する窒素や酸素を水素と分離することが目的であり、JIS Z 3118-2007ではGCカラムの充填剤として合成ゼオライト5A形を推奨している。この充填剤は0.5nmの細孔を持つ結晶構造で、分子のサイズにより細孔の通過時間が異なるサイズ排除効果を利用して水素、酸素および窒素を分離している。また、検出器には熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector: TCD)を

用いる。TCDはキャリアガスのみと目的成分を含む試料ガスとの熱伝導度差を検出する装置であり、目的成分毎の検量線を用いて定量する。

本法では、図4中に示したような水素ピーク強度の経時変化データが得られるが、このピーク面積が拡散性水素量となる。なお、ガスクロマトグラフ法と水銀法で得られる拡散性水素量は同等であることが確認されている²⁾。

また、国内ではJIS Z 3118-2007に準拠した分析装置が市販されており、捕集容器と分析装置との接続が簡便である。

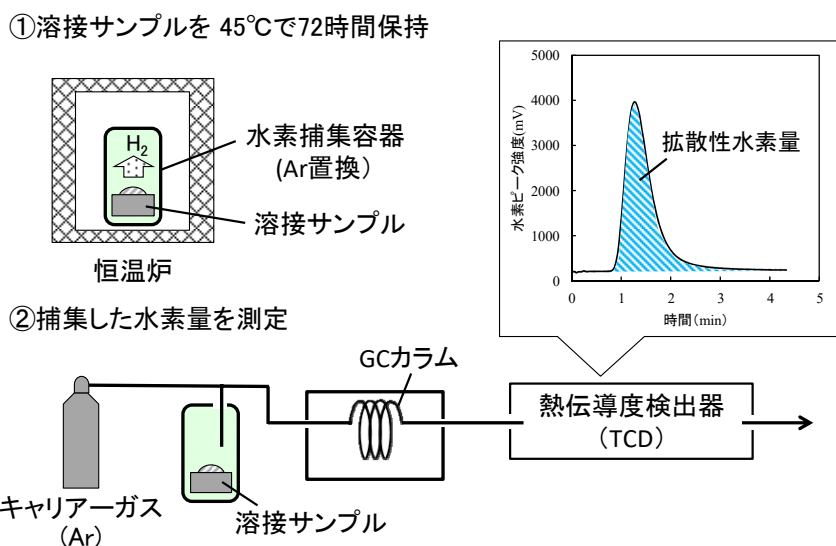


図4 ガスクロマトグラフ法の概略図

2.2.3 高温連続抽出法

ガスクロマトグラフ法では拡散性水素の抽出・測定に45°Cで72時間の保持工程があり、試験には長時間を要する。そこで、測定を迅速化できる高温連続抽出法が提案された。高温連続抽出法の特徴は、①ガスクロマトグラフ法より分析時間が短いこと、②事前の水素捕集を必要としないこと、の2点である。測定法の概略図を図5に示す。図2の溶接サンプルを400°C以下の温度で加熱し、サンプルから放出された拡散性水素を連続的に抽出・測定する。本法でも、図6に示すような水素検出ピーク曲線が得られ、このピークを抽出時間で積分した値が拡散性水素量となる。ただし、拡散性水素を全量抽出するために必要な時間は、サンプルの加熱温度によって変化するため、測定条件ごとに抽出時間の検討が必要である。一例として挙げると、アーク溶接サンプルを400°Cで測定した場合には約1時間で測定が完了する。また、400°C以上の加熱温度では非拡散性水素も放出されてしまうため、設定温度には注意が必要である。

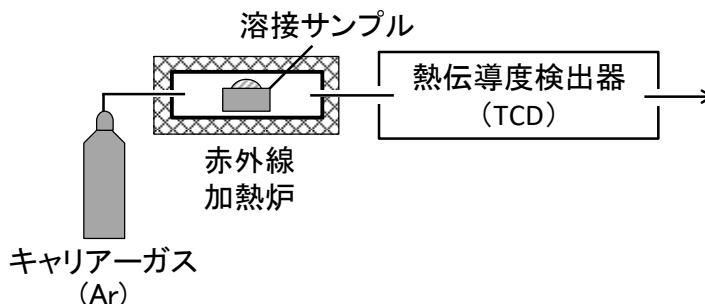


図5 高温連続抽出法の概略図

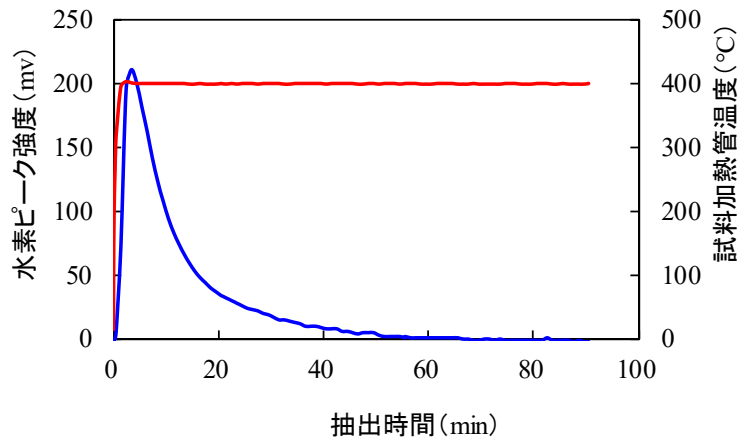


図 6 高温連続抽出法で得られる水素ピークの例

3. 鋼板のスポット溶接部の拡散性水素測定

ここまではアーク溶接による鋼材溶接部の拡散性水素測定について述べてきたが、本章ではスポット溶接による鋼板溶接部の拡散性水素測定について紹介する。スポット溶接は自動車車体の組み立てに多用される溶接法であるが、最近、引張強さ 980 MPa 以上の高張力自動車用鋼板のスポット溶接部での遅れ破壊が報告されている³⁾⁶⁾。

遅れ破壊は溶接後一定時間経過後に発生する低温割れであるが、拡散性水素がその主因であることから、スポット溶接部においても拡散性水素量測定の必要性が高まっている。スポット溶接部に含まれる拡散性水素量は 0.01 ppm オーダーの場合が多く、遅れ破壊に影響を及ぼす拡散性水素量も微量である。したがって、厚板のアーク溶接部の場合と比べてスポット溶接部では非常に少ない拡散性水素を定量する必要がある。そのため、スポット溶接部に対する拡散性水素の影響調査に際しては、昇温脱離法による拡散性水素量の測定が広く行われている⁴⁾⁶⁾。

昇温脱離法で使用する分析装置の基本構成は、前述した高温連続抽出法と同様である。ただし、高温連続抽出法が溶接サンプルを一定温度で加熱するのに対し、昇温脱離法では一定の昇温速度(200°C/hr 程度)で設定温度まで加熱する。加熱中に放出された水素は TCD や四重極質量分析装置で測定され、サンプル温度と水素放出速度の関係である水素放出曲線を得ることができる。水素放出曲線の測定例を図 7 に示す。高温抽出法では図 6 に示すように単一の水素ピークであったのに対し、昇温脱離法では 2 つの水素ピークが得られている。

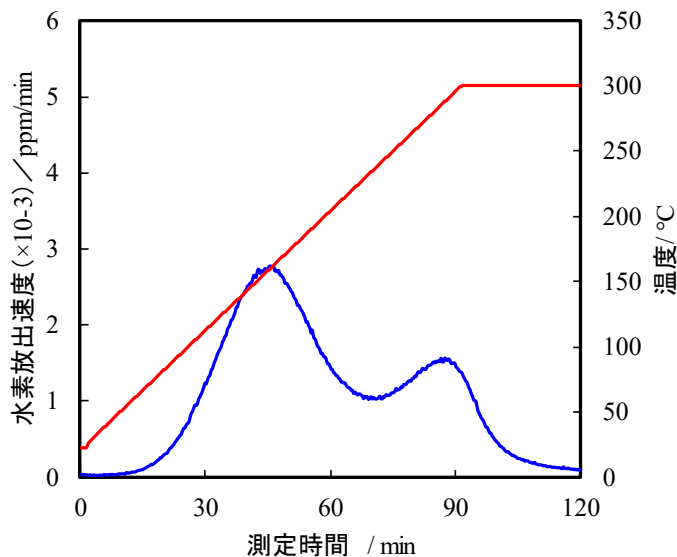


図 7 昇温脱離法で得られる水素放出曲線の例

水素がサンプルから放出される温度は、水素と金属結晶中のトラップサイト間に発生している結合エネルギーによって変化する。そのため、サンプルの温度上昇が緩やかな昇温脱離法では、トラップサイトが異なる水素は分離して検出される。したがって、水素放出曲線からは鋼中における水素のトラップ状態の推測が可能であり、昇温脱離法を用いた鋼中水素の存在状態解析が報告されている⁷⁾。

以上、ここではスポット溶接部の水素測定について紹介したが、高力ボルトの遅れ割れなど水素ゼイ化に関連して拡散性水素を測定する際にも、昇温脱離法を用いる場合が多い。

4. まとめ

アーク溶接部の拡散性水素を測定する手法として、JIS Z 3118-2007 に規定されたガスクロマトグラフ法と ISO 3690-2018 で新たに規定された高温連続抽出法を概説すると共に、最近の事例として、スポット溶接部中の拡散性水素測定例として昇温脱離法を紹介した。最後に、各測定法の長所と短所をまとめたものを表 1 に示す。調査の対象となる溶接部によって拡散性水素量の安全限界は異なることから、溶接部に応じた適切な拡散性水素測定方法を選定する必要がある。

表 1 拡散性水素測定法の長所と短所

測定方法	長所	短所
GC法 (JIS Z 3118, ISO 3690)	装置が安価	水素の捕集に72時間以上必要
高温連続抽出法 (ISO 3690)	GC法より分析時間が短い	装置が高価
昇温脱離法	鋼中水素の状態解析ができる	装置が高価

参考文献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊。日刊工業新聞社，(1989)
- 2) 近藤 優ら：鋼の溶接に係わる水素とその測定，溶接学会誌，63，7，(1994)p.498 - 504
- 3) 藤田貢輔ら：スポット溶接部の遅れ破壊評価。溶接学会秋季全国大会要旨，(2017) p.242
- 4) 川邊直雄ら：抵抗スポット溶接部における温度・応力変化を考慮した水素拡散解析。溶接学会論文集，37，(2019) p.125-132
- 5) 岡田 徹ら：自動車用高張力鋼板スポット溶接継手の剥離強度に及ぼす経過時間の影響。溶接学会秋季全国大会要旨，(2009) p.120
- 6) 三宅彩香ら：抵抗スポット溶接継手の拡散性水素量測定方法の検討。溶接学会秋季全国大会要旨，(2018) p.234-235
- 7) 山崎真吾ら：昇温脱離法による鋼中水素の存在状態分析。新日鉄住金技報，406，(2016) p.37-42

<略歴>

三宅 彩香 (みやけ あやか)

2016年3月 埼玉大学 大学院 理工学研究科 博士課程前期 修了

2016年4月 JFE テクノリサーチ株式会社

構造材料ソリューション本部 接合評価センター 配属

現在に至る