原著

溶接衛生に関する研究

(その8) 周囲気体が低水素系溶接フュームの成分に与える影響

森 忠 繁*, 明 石 信 爾*, 竹 岡 清**
芳 仲 捷**

STUDIES ON THE HYGIENE OF ARC-WELDING

(Part 8) Effects of Atmospheric Conditions on Chemical Composition of
Fumes from Low Hydrogen Welding

Tadashige MORI,* Shinji AKASHI,* Kiyoshi TAKEOKA**
and Masaru YOSHINAKA**

Welding fumes were generated from several kinds of low hydrogen type electrodes which changed the atmosphere with use of various gases, such as air, Ar, CO₂ and N₂, and were collected in water with an impinger. These fumes were analyzed by X-ray refractometry and chemical analysis, and pH of their collecting water was measured. Based on these results, this paper discusses the mechanism of scattering K and Na in fumes from low hydrogen welding which are considered to be the sources of respiratory tract irritation.

All sample fumes from low hydrogen welding in several atmospheric conditions contained fluorite (CaF₂). The pH of water in which all sample fumes were collected remarkably elevated. Chemical composition ratios of both K₂O and Na₂O in all sample fumes were larger than those in coating materials. The sample fumes from welding in each of both N₂ and CO₂ atmosphere showed higher ratios of K₂O and Na₂O than those in Ar.

The conclusions obtained from the discussion are as follows:

The potential gradient of the arc becomes larger during welding in the atmosphere with use of N₂ or CO₂ because the dissociation voltage of N₂ and CO₂ is very low. Furthermore, fluorite (CaF₂) makes the slag more fluid. Then, K and Na become easily dispersed from the arc column of low hydrogen welding.

Key words: arc column; atmospheric gas; dissociation voltage; fluorite (CaF₂); low hydrogen type electrode; potassium oxide (K₂O); potential gradient; respiratory irritation; sodium oxide (Na₂O); welding fume.

I. は じ め に

低水素系被覆溶接棒(以下に低水素棒と記す)は溶接金属のじん性, 機械的性質がすぐれ, 割れ感受性もきわめて低いために, 厚板, 拘束の大きい重要構造物, 高張

力鋼, ステンレス鋼, その他の合金などの溶接に利用が増大している。それとともに, 低水素棒の溶接フュームの曝露により気道粘膜刺激症状や鼻出血を起こすことが知られ, その原因物質として弗化物が指摘されている^{1,2)}。Thrysinらはアルカリ性フューム中に可溶性弗化物として含まれるSiF₄, HFを想定した³⁾。河田ら^{4,5)}, 林田⁶⁾, 河合ら⁷⁻⁹⁾は低水素棒の溶接フュームの曝露実験で動物が死亡することを認め, その死亡状態, 組織学所見から弗化物が原因物質であるとした。しかし, 河田らはCaF₂を含んだ低水素棒に有害性が出現するものの, 有害性はCaF₂の含有量に比例しなかったと報告している⁴⁾。さらに, CaF₂を含有した低水素棒でもK成分を

* 滋賀医科大学保健管理学教室

** 同志社大学工学部工業化学

昭和60年11月27日受付

* Department of Health Care and Administration,
Shiga University of Medical Science

** Department of Applied Chemistry, Faculty of
Technology, Doshisha University

Received for publication, November 27, 1985

減少させた低水素棒では明らかに有害性が少なくなり^{5,7,8)}, 河田らは低水素棒の有害性の主体をFおよびKであると結論づけた⁹⁾.

一方, 森らは, 加熱した低水素棒の被覆剤, 溶接フュームのX線回折, 化学分析などから, CaF_2 の大部分が変化せずに飛散し, 水ガラスの SiO_4^{4-} 立体格子¹⁰⁾ の間隙に存在する K^+ , Na^+ がフューム中に飛散して, 溶接時の気道粘膜刺激症状を起こすことを推論した¹¹⁻¹³⁾. 溶接アークの性状は周囲気体の種類で著しく影響をうけるので¹⁴⁾, フューム発生機序も影響されることが予想される. 被覆溶接棒を不活性気体中で使用することは実際にはないが, 低水素棒を数種の気体雰囲気中で実験溶接したときのフュームのX線回折, 化学分析, 捕集液のpHなどから, フューム中出现するK, Naの発生機序を考察したので報告する.

II. 実験材料および実験方法

市販の3種類の4.0mm径低水素棒 (JIS D5016), No. 11, No. 12 (A社), No. 52 (B社) を試料として用いた. アークへの乱流の影響を除くために, 気体流入口とフューム採取口に隔壁を設けた溶接フューム採取装置に軟鋼片 (SS 41, 10mm厚さ) をおいて, air, Ar, CO_2 , N_2 の気流中で, メーカー指定の電流, 電圧で3種の低水素棒の試験溶接を行った. 溶接フュームの広範囲の成分を捕集するために, 採取装置のフューム採取口に2本のインピンジャーを接続して, 蒸留水に溶接フュームを捕集した. 外部の空気が溶接雰囲気へ混入するのを防ぐために, 気体流入量を25 l/min, 吸引流入量を21 l/minとした.

フューム捕集液のpHを測定した後に蒸発乾固して, フュームをX線回折および化学分析を行った. X線回折 (島津 XD-3 自記X線回折計) の条件は, X線 Cu (K_α), 電圧 40 kV, 電流 15 mA, 分散スリット 2.00 mm, 検出スリット 0.3 mm, 計数率 1,000 cps, 時定数 2.5 s, ギニオ速度 0.5°/min であった. 溶接フュームの分析は JIS Z-3920-1978¹⁵⁾ の方法に従い, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ni, Al の定量は原子吸光法 (島津 AA-640-01 原子吸光計), F の定量は熱加水分解-ランタン・アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (島津 20A 分光光度計) で行った.

III. 実験結果

1. X線回折

200 メッシュ以下に粉碎した低水素棒の被覆剤と air, Ar, CO_2 , N_2 気流中で溶接を行ったフュームのX線回

折の結果を Fig. 1 (No. 11), Fig. 2 (No. 12), Fig. 3 (No. 52) に示している.

No. 11 の被覆剤には calcite, fluorite の強い回折線が見られ, その他 K_2CO_3 , nickel, iron, manganese silicide, ferrosilicon などが認められた. フュームには magnetite, hematite, fluorite, lime がいずれの気体雰囲気 of フュームにも共通に認められた. air 雰囲気のフュームには MnO_2 , Ar 雰囲気のフュームには calcite, FeO, NaF, CO_2 雰囲気のフュームには quartz, NaF, N_2 雰囲気のフュームには quartz, MnO_2 , calcite の弱い回折線が認められた.

No. 12 では, 被覆剤には calcite, fluorite, K_2CO_3 の強い回折線が認められたほかに, nickel, iron, FeO, manganese silicide が認められた. フュームには, magnetite, fluorite, K_2CO_3 , lime がどの雰囲気にも認められた. air 雰囲気のフュームには MnO_2 , Ar 雰囲気のフュームには calcite, hematite, NaF, CO_2 雰囲気のフュームには calcite, FeO, NaF, N_2 雰囲気のフュームには calcite, quartz の弱い回折線が認められた.

No. 52 では, 被覆剤には calcite, fluorite の強い回折線のほかに, albite, K_2CO_3 , quartz, iron, manganese silicide, nickel などの弱い回折線が認められた. magnetite, hematite, fluorite, lime, NaF はいずれの気体雰囲気 of フュームにも認められた. そのほかに air 雰囲気のフュームには quartz, iron, FeO, Ar 雰囲気のフュームには quartz, iron, FeO, MnO_2 , CO_2 雰囲気のフュームには calcite, N_2 雰囲気のフュームには calcite, quartz, FeO などの弱い回折線が認められた.

2. 化学分析

Table 1 は低水素棒の被覆剤と溶接フュームの化学分析の結果とフューム捕集液のpHを示している. 捕集液に気体のみを通じたときのpHは, air のときが 6.4, Ar のとき 6.7, CO_2 のとき 4.8, N_2 のとき 6.2 であった. フューム採取後の捕集液のpHは気体のみを通じたときより上昇した. CO_2 雰囲気のフューム捕集液以外はすべてアルカリ性を示し, N_2 雰囲気のフューム捕集液のpHが最も高かった. 棒種では, No. 52 のフューム捕集液が他よりも強いアルカリ性を示した.

試料溶接棒の特徴として, No. 11, No. 12 の被覆剤には NiO_2 が 12~14% も含まれており, No. 52 には NiO_2 が含まれていない. この点を除けば, 試料3種の被覆剤はよく似た成分比率を示している. すなわち, 被覆剤は Fe_2O_3 7.2~11.4%, MnO 2.2~3.5%, MgO 1.5~2.1%, Ca 35.4~38.0%, Na_2O 1.1~1.3%, K_2O 1.2~1.7%, Al_2O_3 1.4~2.6%, F 5.8~6.4% であった.

Fig.1. X-ray diffraction charts of coating material and fumes from No. 11 sample welding in various atmospheric conditions.

A : albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), C : calcite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: calcium hydrate, F : fluorite, Fe : iron, FeO : iron oxide, Fe_2O_3 : hematite, Fe_3O_4 : magnetite, FeSi_2 : ferrosilicon, K : K_2CO_3 , Mn : manganese silicide, MnO_2 : manganese dioxide, NaF : NaF, Ni : nickel, Q : quartz.

Fig.2. X-ray diffraction charts of coating material and fumes from No. 12 sample welding in various atmospheric conditions.

Fig.3. X-ray diffraction charts of coating material and fumes from No. 52 sample welding in various atmospheric conditions.

Table 1. Chemical compositions of coating materials and fumes from low hydrogen welding in various atmospheric conditions.

Sample	Coat. and gas	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	NiO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	F (%)	pH
No. 11	Coat.	10.24	2.31	2.10	37.85	1.05	1.28	12.65	2.12	5.78	—
	Air	44.52	5.15	0.48	16.18	2.50	3.37	0.55	0.77	12.97	8.1
	Ar	26.86	7.31	1.06	17.65	2.20	2.12	0.30	1.38	14.48	7.5
	CO ₂	25.18	5.67	0.97	23.06	4.50	6.62	0.14	3.47	20.20	5.8
	N ₂	21.52	9.77	0.53	21.42	2.75	3.87	0.20	0.44	15.62	9.4
No. 12	Coat.	7.24	2.18	1.99	37.90	1.29	1.23	13.88	2.58	6.35	—
	Air	29.71	7.37	0.71	19.76	3.48	5.77	0.48	1.12	16.66	8.1
	Ar	29.50	6.00	0.95	20.74	2.35	3.25	0.41	1.52	14.64	7.4
	CO ₂	26.05	4.40	1.08	20.60	3.80	6.76	0.22	2.03	18.90	6.0
	N ₂	21.40	8.07	0.34	20.01	3.76	5.22	0.33	1.13	13.48	9.3
No. 52	Coat.	11.36	3.53	1.47	35.41	1.33	1.65	ND	1.41	6.13	—
	Air	33.19	10.10	6.15	18.80	5.05	0.82	0.18	4.86	15.38	8.3
	Ar	39.62	10.75	5.40	18.46	5.63	0.85	0.46	2.70	15.60	9.1
	CO ₂	25.50	6.19	6.42	15.55	8.70	0.81	0.05	2.46	15.62	6.3
	N ₂	26.78	10.36	5.07	18.57	4.83	0.58	0.05	1.24	11.50	9.5

Coat. : coating material, pH : pH of water in which fumes were collected, ND : not detectable (Ni < 0.05 mg/l).

雰囲気によるフェームの化学成分の差違についてみると、No. 11 の CO₂ 雰囲気フェームには Na₂O (4.5%), K₂O (6.6%) が他の気体雰囲気フェームよりも 1.5~2.0 倍高く、Al₂O₃ も非常に高い値を示した。N₂, Ar 雰囲気フェームでは MnO がそれぞれ 9.8%, 7.3% と他の雰囲気フェームより高い値を示した。No. 12 では、CO₂ 雰囲気フェームが No. 11 と同様に Na₂O, K₂O, Al₂O₃ が高い値を示した。No. 52 では、CO₂ 雰囲気フェームの Na₂O が他の気体雰囲気フェームより多く、K₂O は他の気体雰囲気フェームと同じ程度の値を示した。フェームの化学成分の棒種の特徴として、No. 12 は K₂O の値が高く、No. 52 は MnO, MgO, Na₂O が高い値を示し、K₂O が他の二者より低い値を示した。No. 11 は No. 12 と No. 52 の中間の値を示す成分が多かった。

IV. 考 察

低水素棒の溶接時に起こる気道粘膜の刺激症状の原因物質として、K, Na が推定されることをすでに報告した¹²⁾。低水素棒を不活性気体中で溶接したときに生ずるフェームの分析から、雰囲気ガスが溶接アークの性状に与

える影響および K, Na の飛散する機序について考察してみた。

アーク柱では、電子や陽イオンが電界中で移動することで運動エネルギーを得、衝突によって、その運動方向が攪乱し高温状態となる。気体雰囲気中のアークは粒子密度が高いので、電子、イオン、中性気体原子・分子の相互の衝突が多くなり、電界よりのエネルギーがこれらの粒子に伝えられることになる。特に、電子は熱的不規則運動が大きいので、アークの外周に拡散して冷たい中性粒子と衝突してエネルギーを失いやすい。電子と結合した中性粒子は陰イオンとなり、この陰イオンに引かれてアーク柱の陽イオンが外周に移動することになる。低水素棒には CaF₂ を含んでいるためにスラグの流動性が増し、電気陰性度の小さい K, Na はアーク柱より飛び出しやすくなる。低水素溶接時に結膜や気道の刺激症状が出現する^{1-4,6)}のはこのためであると考えられる。

このようにしてアーク柱から失われる電子、陽イオンはアーク柱の中心部での熱分離によって補われ、電位傾度 (アーク長 1cm 当りの電圧降下)¹⁴⁾ が大きくなる。雰囲気ガスが多原子気体であれば、単原子気体にくらべ原子状に分離しやすく、この分離に要するエネルギーをア

ーク柱から多く供給することになるので、電位傾度が大きくなって、アーク柱中心部の陽イオンが外周へ移動しやすくなる。また、周囲気体の質量が小さいと、粒子運動が大きくなるため、アークから熱エネルギーを奪うために電位傾度が大きくなる。

Ar は単原子気体でかつ質量が重いので、アーク柱から熱を奪うことが少なく、実験に用いた気体の中では電位傾度が最も小さい。N₂ は質量が軽く、2 原子気体のため電位傾度が大きい。CO₂ は多原子気体で、解離電圧が低いので O²⁻ と CO に熱解離しやすく、O²⁻ は電気陰性度が大きいので、アーク柱中心部の陽イオンを引きつけやすい。一方、CO は脱酸剤として作用するため、脱酸剤として加えられている Mn, Mg はスラグ中に移行し、フェーム中の Mn, Mg が少なくなると考えられる。したがって、N₂, CO₂ 雰囲気中のフェームは Ar 雰囲気中のフェームよりも K₂O, Na₂O などのアルカリ成分が多く、MgO, MnO が少なくなると考えられる。このことは、フェーム採取後の捕集液の pH の上昇やフェームの化学成分中の K₂O, Na₂O の割合が被覆剤のそれよりも多くなっていることから理解できる。air 雰囲気中のフェームのアルカリ量 (K₂O, Na₂O) と Ar 雰囲気中のフェームのアルカリ量との差が実際の溶接時に飛散する遊離のアルカリ量と考えられ、これが多いほど気道粘膜刺激症状が強いと考えられる。

低水素棒の有害性は CaF₂ の含有量に比例せず⁴⁾、被覆剤のアルカリ量、特に K 含有量を減少させると有害性が少なくなることが実験結果として得られている^{5,7,8)}。それにもかかわらず、その有害性を弗化物に原因を求める報告が多い¹⁻⁹⁾。被覆剤中の CaF₂ の大部分は 800°C 付近の熱衝撃で、CaF₂ の形でフェームとして飛散し¹¹⁾、CaF₂ の存在で膠結剤の水ガラスの流動性が増すために K, Na を飛散させる^{12,13)}。低水素棒の溶接フェーム曝露で気道粘膜刺激症状の出現には CaF₂ の存在が必要であるが、CaF₂ は K, Na を飛散させやすくするためのもので、有害性の主因ではないと考えられる。

溶接スラグの塩基度は溶接化学反応に大きな影響を与える¹⁰⁾。3 種類の試料の溶接スラグの塩基度を計算すると、No. 11 は 2.90, No. 12 は 2.72, No. 52 は 1.10 である。塩基度が小さいほどフェーム中の K₂O が少なく、Na₂O が多くなっている。塩基度が小さいと K が溶接化学反応を起こして、熔融スラグに移行しやすくなり、フェーム中に出現する K₂O が少なくなると考えられる。

V. ま と め

低水素棒を air, Ar, CO₂, N₂ 雰囲気中で溶接したフ

ュームの X 線回折、化学分析、捕集液の pH から、低水素棒の溶接フェームの曝露で起こる気道粘膜刺激症状の原因物質と推定される K, Na の発生機序を考察した。

すべての低水素棒溶接フェームに CaF₂ が認められ、フェーム採取後の捕集液の pH が著しく上昇した。フェーム中の K₂O, Na₂O の成分比率は被覆剤のそれよりも多くなった。N₂, CO₂ 雰囲気中のフェーム中の K₂O, Na₂O の成分比率は Ar 雰囲気中のフェームよりも高い値を示した。N₂, CO₂ は解離電圧が低いので N₂, CO₂ 雰囲気ではアークの電圧傾度が大きくなり、そのうえに CaF₂ がスラグの流動性を増加させるので、アーク柱より K, Na が飛散しやすくなると考えられる。

文 献

- 1) Claton GD, Clayton FE, eds. Patty's industrial hygiene and toxicology, 3rd Edition, Vol. 1. New York: John Wiley, 1978: 1175.
- 2) Doig AT, Challen PJR. Respiratory hazards in welding. Ann Occup Hyg 1964; 7: 223-231.
- 3) Thrysin E, Gerhardson G, Forssman S. Fume and gases in arc welding. AMA Arch Indust Hyg Occup Med 1952; 6: 381-403.
- 4) 河田幸一郎, 岩野莞爾, 風間保彦ほか. 低水素棒溶接作業時に発生する有害物とその安全衛生に関する実験的研究. 鉄鋼労働衛生 1956; 5: 34-41.
- 5) 河田幸一郎, 岩野莞爾, 平出 典ほか. 低水素棒溶接作業時に発生する有害物とその安全衛生に関する実験的研究 (第 2 報) 改良低水素型溶接棒について. 鉄鋼労働衛生 1964; 12: 61-66.
- 6) 林田 貢. 低水素系電気溶接棒使用時に発生する有害物質, 殊に弗化物に関する研究. 長崎総合公衆衛生学雑誌 1959; 8: 93-105.
- 7) 河合正武, 村元広行, 丸井三男ほか. 低水素系溶接棒の有害性に関する研究 (第 1 報) 溶接時に発生するガスおよびフェームのモルモットにおよぼす影響. 鉄鋼労働衛生 1965; 14: 123-134.
- 8) 河合正武, 村元広行, 由比頭之介, 諫山俊明. 低水素系溶接棒の有害性に関する研究 (第 2 報) 溶接時に発生するガスのモルモットにおよぼす影響について. 鉄鋼労働衛生 1965; 14: 167-172.
- 9) 河合正武, 小野皓敬, 村元広行, 諫山俊明. 低水素系溶接棒の有害性に関する研究 (第 3 報) 溶接時に発生するフェームの可溶性成分の急性毒性に関する研究. 鉄鋼労働衛生 1966; 15: 218-224.
- 10) Myer H. 水ガラス—性質, 製造と応用—(奥田 進訳). 東京: コロナ社, 1978: 54-60.
- 11) 森 忠繁. 溶接衛生に関する研究 (その 4) X 線回折よりみた加熱時の溶接被覆剤の変化について. 産業医学 1967; 9: 726-729.
- 12) 森 忠繁, 松田 昭, 緒方正名ほか. 溶接衛生に関する研究 (その 5) 溶接粉塵成分について. 産業医学 1967; 9: 730-736.
- 13) 森 忠繁, 明石信爾, 松田 昭ほか. 溶接衛生に関する研究 (その 7) 低水素型溶接棒による溶接時の刺激物質の推定. 産業医学 1974; 16: 179-184.

- 14) 安藤弘平, 長谷川光雄. 溶接アーク現象. 東京: 産業図書, 1962: 38-96.
- 15) 日本規格協会編, JIS ハンドブック, 溶接. 東京: 日本規格協会, 1979: 691-697.
- 16) 神戸製鋼所溶接事業部. 溶接棒各論. 神戸: 神戸製鋼所溶接棒販売部, 1964: 24-26.

著者への通信先: 森 忠繁, 〒520-21 大津市瀬田月輪町 滋賀医科大学保健管理学教室 *Reprint requests to* Department of Health Care and Administration, Shiga University of Medical Science, Tsukinowa, Seta, Otsu, Shiga, 520-21 Japan (T. Mori)