熔接衛生に関する研究（その4）

X線回折よりみた加熱時の 熔接棒被覆剤の変化について

森 忠繁*

Studies on the Hygiene of Arc-welding

(Part 4) On the Change of Coating Materials of Electrodes at the time of Heating observed X-ray Diffraction

Tadashige MORI*

In another report we described that a lot of dust raised at rapid heating of the coating materials of electrodes up to 300°C or 500—800°C. To know chemical changes in the component minerals of the coating materials and chemical substances scattered as dust during arc-welding, I examined by the x-ray diffraction coating materials of the electrodes, which had been rapidly heated to the temperatures of 100°C and over up to 1000°C at 100°C intervals respectively.

Obtained results are as follows.

1) Although most component minerals of the coating materials suffered from no chemical change up to 600°C, complicated chemical substances began to be produced at 800°C.

2) The majority of components of dusts produced from the coating materials were in the state without chemical change, and only some of the dust components were the product of the thermal reaction.

3) It was considered that the irritation of the mucous membrane due to welding with a low hydrogen type electrode was not caused by fluorite, but by alkaline action of alkaline compounds and of dehydrated water glass.

4) Free silicates such as quartz and talc were included in the welding smoke. Therefore, it was considered that free silicates may have an important significance for producing the welder's lung.

1. はじめに

熔接棒被覆剤に、1000°C 以下の熱応力を加えると、これが熱衝撃として働き、300°C 以下、500~800°C と 1000°C 以上の3つの温度間隔の間でいちじるしい発塵

をおこすことは前報^{1)~3)}で報告した。

それらの温度で、熔接棒被覆剤の成分鉱物にどのような熱化学変化がおこっているか、また、粉塵としてどのような物質が飛散しているかをしるために、前報^{1)~3)}と同一の試料をもちいて、急速な恒温加熱がX線回折像にいかなる変化をあたえるかを検討したのでここに報告する。

2. 実験方法

電気炉を一定温度に加熱し、炉内温度が定常状態になってから、試料被覆剤の塊を白金線ですりつぶすやかに投入して、20分間恒温加熱を行なった²⁾。加熱温度は、100°Cより100°C間隔で1000°Cまで行なった。X線回折（粉末法、東京理化学電機製自記X線回折計）は岡山県工業試験場にいらした。

3. 実験結果

図1~4は、各種発塵温度における熔接棒被覆剤のX線回折 chart である。いずれの型の熔接棒被覆剤についても、100~500°Cの加熱では、X線回折像に変化らしい変化がほとんどなく、回折像は成分鉱物のままの状態をしめしている。

低水素型（図1）：被覆剤は Calcite, Fluorite が主成分で、その他 Iron, Felspar, Sericite がふくまれている。500°Cの急熱後のものでは、Fe が Fe_2O_3 に変化し、Calcite, Fluorite の最強回折線 3.04Å, 3.16Å がすこしよわくなっている。600°C, 800°Cでは、回折線はさらによわくなっている。800°Cでは成分鉱物に化学変化がおこり、Calcite は分解して、それが Fe_2O_3 , Water glass の SiO_2 などと反応して、Calcium silicide, Calcium silicide hydrate, Calcium iron silicate とおもわれる回折線がみとめはじめている。1000°Cの加熱では、3.16Åの Fluorite, 3.25Åの Felspar の回折線がわずかにみとめられる程度に消失している。これにかわって、3.06Å, 2.87Åに回折線がみとめられ、おそらく Calcium silicide か Calcium silicide hydrate と推定される。このほかに Calcium iron silicate, Calcium iron silicate hydrate などの生成によるものと考えられる微弱な回折線がみられる。

高酸化鉄型（図2）：3.35Åの最強回折線、その他の Quartz の回折線が顕著である。 Fe_2O_3 , FeO, Talc, Sericite, Orthoclase, Kaolin などの回折線もみとめられる。500°Cの加熱で、鉄酸化物が Fe_3O_4 となっている以外に、変化がみられない。600°C, 800°Cで、

*岡山大学医学部公衆衛生学教室（主任：緒方正名教授）
昭和42年3月24日受付、普通掲載

*From the Dept. of Public Health (Director: Prof. M. Ogata), Okayama University Medical School.
Received for Publication, March 24, 1967.

Fig.1 X-ray diffraction of coating materials of the low hydrogen type electrode during heating.
 C: Calcite F: Fluorite Fe: Iron
 S: Sericitite FeL: Felspar L: Lime
 Fe₂O₃: Hematite FeO: Magnetite
 CIS: Calcium iron silicate CS: Calcium silicide
 CSH: Calcium silicide hydrate

Fig.2 X-ray diffraction of coating materials of the high iron oxide type electrode during heating.
 Q: Quartz T: Talc S: Sericitite
 O: Orthoclase K: Kolin Fe₂O₃: Magnetite
 FeO: Iron oxide SIS: Sodium iron metasilicate
 Fay: Fayalite AlPS: Aluminium potassium silicate
 PMS: Potassium magnesium silicate Kn: Knebelite

Quartz の最強回折線 $3.35\text{\AA}$ がすこしよわくなり, Kaolin の回折線が消失している。800°C では Sericitite の回折線がほとんど消失している。1000°C の加熱で, $3.35\text{\AA}$, その他の Orthoclase の回折線の残存がみられるが, 熱反応により生成した回折線として, $6.77\text{\AA}$, $2.56\text{\AA}$ の Sodium iron metasilicate, $4.43\text{\AA}$ の Potassium magnesium silicate が推定される。Orthoclase の回折線に重なるものとして, Aluminium potassium silicate の出現も予想される。このほかにも Knebelite, Fayalite の生成も予想することができるが, 断定は困難である。

高酸化チタン型 (図3): Rutile の最強回折線 $3.25\text{\AA}$ が顕著にみられ, 成分としてその他に Felspar, Calcite, MnO₂, Talc がみとめられる。Quartz の回折線は Orthoclase の回折線とかさなり, はっきりみとめることができない。500°C, 600°C, 800°C などの加熱では, 成分鉱物の変化がほとんどみられない。1000°C の加熱では, Rutile の回折線がやや顕著にみとめられる。熱反応によって生成したものと考えられる回折線としては, Iron titanate, Calcium silicide, Iron silicate, Sodium titanate などが推定されるが, それらの確認は困難である。

イルミナイト型 (図4): Quartz ($3.36\text{\AA}$), Orthoclase ($3.25\text{\AA}$), Calcite ($3.05\text{\AA}$), Ilmenite ($2.75\text{\AA}$) などの回折線が鮮明にみとめられ, これが主要成分と考えられる。500°C, 600°C の加熱では, 100°C の加熱の場合とほとんど同じである。800°C の加熱で, Ilmenite が分解して生じたと考えられる Rutile の回折線 $3.25\text{\AA}$, $2.49\text{\AA}$, $1.68\text{\AA}$ がみとめられ, Calcite の回折線がよわまっている。1000°C の加熱では, 熱反応の結果新しい回折線がみとめられる。すなわち, $4.92\text{\AA}$ の回折線は遊離 CaO の Slake による Ca(OH)₂, $3.01\text{\AA}$, $2.76\text{\AA}$ は Calcium ortho-silicate, $3.51\text{\AA}$, $4.92\text{\AA}$, $2.76\text{\AA}$ の回折線は Iron titanate などの生成によるものであろう。なお, Quartz, Orthoclase がわずかに残存するのがみとめられる。

Fig.3 X-ray diffraction of coating materials of the high titania type electrode during heating.
 R: Rutile C: Calcite Fe: Felspar
 Q: Quartz T: Talc MnO₂: Mangan dioxide
 L: Lime CS: Calcium silicide
 IS: Iron silicate
 IT: Iron titanate

Fig.4 X-ray diffraction of coating materials of the almenite type electrode during heating.
 Q: Quartz I: Ilmenite G: Calcite
 O: Orthoclase T: Talc L: Lime
 TiO₂: Titanium dioxide IT: Iron titanate
 CS: Calcium silicide Fe₂O₃: Hematite

4. 考 察

低水素型熔接棒被覆剤は、500°Cの加熱でFeがFe₂O₃と変化している以外には、成分鉱物はほとんど変化していないが、Fluorite, Calciteの最強回折線がすこしよわくなっている。これは500°C以下の温度で粉塵として飛散したと考えられる。600°C, 800°Cの急熱ではFluoriteは変化せず粉塵として大部分が飛散すると考えられ、最強回折線が半減あるいは、それ以下よわくなっている。Calciteは800°Cでは、ほとんど分解し大部分がCaOとなり、一部がSiO₂, Fe₂O₃と反応して、Calcium silicide, Calcium iron silicateなどが生成していると考えられる。1000°Cの急熱では、Fluoriteは粉塵として飛散したり、ガラス化するらしく、わずかに残存するのがみられるだけである。

高酸化鉄型熔接棒の被覆剤は、500°Cの急熱でFeOがFe₃O₄に酸化された変化のみで、成分鉱物に変化がみられないが、Quartzの最強回折線がすこし減弱し、Quartzの微粒子が飛散していることをしめすと考えられる。600°C, 800°Cの加熱で、Kaolinは結晶格子の崩壊のために、回折線がみられなくなっている。1000°Cの急熱でQuartzの最強回折線は半減し、熱反応の結果として、Sodium iron metasilicate, Potassium magnesium silicate, Aluminium potassium silicate, Knebelite, Fayaliteなどが生成するものと考えられる。

高酸化チタン型熔接棒の被覆剤は、600°Cまでの加熱で、成分鉱物にほとんど変化がみられない。800°CでCalciteが分解して、回折線がみとめられない。1000°Cの急熱でIron titanate, Calcium silicide, Iron silicate, sodium titanateなどが生成するものと推定される。

イルミナイト型熔接棒の被覆剤の成分鉱物は、800°Cまでの加熱でほとんど熱反応をおこなっていない。1000°Cでは、熱反応の結果、Calcium orthosilicate, Iron titanateなどが生成するものと考えられる。

以上のように、熔接棒被覆剤の成分鉱物

は、600°Cまでの加熱で Fe, FeO, Kaolin 以外のものに变化がみられない。800°Cの加熱で、複雑な反応をおこしはじめ、1000°Cの加熱で多種の生成物を生じている。熔接棒被覆剤が300°C, 500°C~800°Cで急熱されるとき、熱衝撃が加わって多くの発塵をおこす^{1)~3)}ことと、これらの温度における主成分の回折線強度の変化とを考えあわせると、これらの飛散粉塵の多くは成分鉱物のままであり、ごく一部が熱反応の結果の生成物よりなっていると考えられる。

低水素型熔接棒の使用による粘膜刺戟症状について、成分中の F がしばしば、論議の対象になっているが、Fluorite は1000°Cの加熱で、最強回折線がいちじるしく減弱している。しかし、これは熱反応をうけたものではない。600~800°Cにみられる Fluorite の回折線の減弱からみて、粉塵としての飛散の結果と考えられる。以上の結果から粘膜刺戟症状には、Fluorite が原因していると考ええるよりは、無水化した Water glass やアルカリ化合物のアルカリ作用によるものとした方が妥当とおもわれる。

また、以上の結果から、加熱時には Quartz, Talc などとも化学変化をうけることなく飛散していることは確実であると考えられ、所謂熔接工肺とこれらの遊離珪酸塩との関係については、さらに、検討することが必要とおもわれる。

5. む す び

4種の熔接棒被覆剤を一定温度で急熱してえた試料についてX線回折を行ない、以下にしめすとき結論をえた。

1) 600°Cまでの加熱では、被覆剤の成分鉱物の大部分は化学変化をうけず、800°Cの加熱で複雑な化学反応生成物を生じはじめる。

2) 被覆剤からでる熔接粉塵の大部分は、成分鉱物のままのものであり、一部分が熱反応の結果の生成物である。

3) 低水素型熔接棒の使用時にこる粘膜刺戟症状は、Fluorite に原因するものでなく、無水化した Water glass やアルカリ化合物のアルカリ作用によるものと考えられる。

4) 熔接粉塵中には、Quartz, Talc などの遊離珪酸塩がふくまれることが推定される。それ故に、熔接工肺とこれらの遊離珪酸塩との関係は無視できないものと考えられる。

稿を終えるにあたり、御指導下さった緒方正名教授、額田 繁教授と終始御協力を戴いた明石信爾博士、岸 二郎氏に深謝の意を表する。

本稿の要旨は、第39回日本産業医学会で発表した。

文 献

- 1) 額田 繁・他：産業医学 9;693, 1967.
- 2) 明石信爾・他：産業医学 9;698, 1997.
- 3) 松田 昭・他：産業医学 9;701, 1967.