サブマージーク溶接用 $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系フラックスの密度[†]

熊谷 雅晴* 奥田 直樹**

Density of $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ Fluxes for Submerged Arc Welding

by

Masaharu KUMAGAI and Naoki OKUDA

(Technical Center of Welding Division, Kobe Steel Ltd., Fujisawa)

Equations to calculate the room temperature density of fused $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ fluxes from their chemical composition were derived. Firstly, the equation based on the additive law was examined using Appen's density factors. For calculation, the chemical composition of the fluxes and the actual density measured by an air picnometer were put into the additive equation with f_{MnO} as an unknown quantity. Thus the density factor for MnO was determined as 5.99. Secondly, the multiple regression equation was applied. In this case, the actual density and the chemical composition were treated by a computer to obtain the regression coefficients and the constants. Consequently, the deviation range of the calculated density from the actual one was found to be $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ both for the additive equation and for the multiple regression equation.

(Received Jan. 31, 1984)

キー・ワード：サブマージーク溶接，溶接，フラックス，密度

1 緒 言

サブマージーク溶接（以下 SAW と記す）用溶融型フラックスは一種のガラス粉末である。溶接ビード形状とスラグ-メタル界面張力との関係を調べ、また溶接作業性やビード外観と密接な関係にあるフラックスのかさ密度、粒子特性などを明らかにするためには、フラックスの密度値が必要である。

この密度値がフラックス組成から簡便な加成式によって算出できれば便利であるが、各成分のモル体積は組成によって著しく変化するため、実用的な目的のためには実験で求めた密度係数が計算に用いられる。しかし、従来この加成式における各成分の密度係数は、 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O などを主成分とする一般ガラスについてしか報告されておらず (Table I)^{2,3)}、 SiO_2 、 MnO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 CaF_2 などを主成分とし、 Na_2O 、 K_2O などはむしろ不純物とする SAW 用フラックスに対する値は報告されていない。

本報では以上の観点から、SAW 用フラックスにおける各成分の密度係数を見出す研究の一環として、 $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系フラックスにつき、アッペン³⁾の係数を基礎とし、そのうえで MnO 、 Al_2O_3 に対する係

Table I. Density factors from literatures.

	Schott and Winkelmann ²⁾		Tillotson ²⁾	Baillie ²⁾	English and Turner ²⁾	Appen ²⁾
SiO ₂	2.17	2.33	2.3	2.24	2.20	2.28
Al ₂ O ₃	3.85	4.1	2.75	2.75	2.75	2.5
CaO	3.15	3.3	4.1	4.3	5.0	3.9
MgO	3.4	3.8	4.0	3.25	3.38	3.3
Na ₂ O	2.55	2.6	2.8	3.2	3.47	3.1
K ₂ O	2.66	2.6	—	3.2	—	2.8

数 f_{MnO} 、 $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ について検討した結果を報告する。また別途コンピュータにより、多重回帰分析を行った結果についても報告する。

2 供試フラックスおよび密度測定方法

供試フラックスは、所定割合で配合した原料を均一に溶解し、得られた凝固物を $12 \times 150 \text{ mesh}$ に粉碎、整粒することにより調製した。溶解にはカーボンルツボ、カーボン電極を有するアーク炉を用いた。一回の溶解量は約 30 kg である。原料にはケイ砂、焙焼マンガン鉱石、アルミナを使用した。Table II にフラックス組成（分析値）を示す。

フラックスの密度は、精ひょうしたフラックスの体積を空気比較式ピクノメータ（東芝ベックマン930型）で測定することによって求めた。装置の原理を Fig. 1

† 原稿受理 昭和59年1月31日

* 正会員 (株)神戸製鋼所溶接棒事業部 藤沢市宮前字裏河内

** (株)神戸製鋼所溶接棒事業部 藤沢市宮前字裏河内

Table II. Chemical compositions of the fluxes (%).

	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Na ₂ O+K ₂ O
SM- 1	22.35	65.94	3.86	3.39	0.32	3.25	0.89
- 2	27.43	57.62	6.09	4.84	0.31	3.23	0.98
- 3	31.91	55.68	5.25	3.32	0.32	2.70	0.82
- 4	38.13	50.24	4.39	2.27	0.30	3.10	0.78
- 5	38.93	50.38	3.96	3.38	0.29	2.30	0.76
- 6	39.33	50.30	5.55	1.09	0.31	2.46	0.96
- 7	42.47	48.06	5.55	1.50	0.33	1.20	0.89
- 8	43.52	45.17	5.05	2.94	0.30	2.02	1.00
- 9	47.40	43.81	3.82	1.38	0.31	2.57	0.71
-10	47.57	42.16	4.55	2.41	0.17	2.19	0.95
-11	52.93	39.82	4.61	0.73	0.18	0.90	0.83
-12	54.92	38.10	3.70	0.71	0.19	1.85	0.98
SMA- 1	33.80	49.71	13.02	0.46	0.07	2.14	0.80
- 2	28.10	44.53	24.77	0.75	0.08	1.36	0.85
- 3	23.75	39.83	32.08	0.82	0.05	1.66	0.73
- 4	43.68	43.08	8.91	0.57	0.61	2.48	0.67
- 5	40.61	40.15	14.35	1.01	0.52	2.50	0.84
- 6	38.04	36.29	21.58	1.07	0.51	1.54	0.88
- 7	33.41	32.42	30.96	0.81	0.41	1.08	0.91
- 8	39.89	44.04	12.91	0.94	0.04	1.30	0.88
- 9	34.89	41.40	20.27	0.67	0.07	1.78	0.92
-10	30.00	36.57	30.27	0.75	0.06	1.45	0.90
-11	45.01	36.71	15.89	0.80	0.05	0.76	0.78
-12	52.31	28.02	17.38	0.73	0.06	0.76	0.74
-13	44.99	28.66	23.79	0.68	0.05	0.98	0.85
-14	36.93	27.05	33.87	0.77	0.04	0.62	0.72

Fig. 1. Schematic of air picnometer used to measure the density of fluxes.

に示す。この装置では試料体積（約 50 cm³）は測定用ピストン P₁ の移動距離 x として検出され、インジケータ I に体積として換算表示される。ただし、この x は比較用ピストン P₂ がストップ位置 a にあるときに気室 R₁, R₂ の圧力差が 0 になる位置である。ピストンの移動はバルブ V_p, V_c の閉じた状態で行うが、試料の装てんはこれらバルブが開き、かつピストン P₁, P₂ が十分後退した状態で行う。

3 密度算出式の検討

3・1 加成式の場合

Table II の SiO₂-MnO 系 (SM 系と略す) を用いて式(1)により計算し、 $f_{\text{MnO}}=5.99$ を得た (Table III, II 欄上段)。この f_{MnO} 値を用いて検算することによ

り、検算値 d_{a1} と実測値 d_m との差 Δd_1 が $-0.02 \sim +0.01 \text{ g/cm}^3$ になることが確かめられた (Table III, III 欄)。

$$\frac{100}{d} = \frac{[\text{SiO}_2]}{2.28} + \frac{[\text{MnO}]}{f_{\text{MnO}}} + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{2.5} + \frac{[\text{CaO}]}{3.9} + \frac{[\text{MgO}]}{3.3} + \frac{[\text{FeO}]}{5.9} + \frac{[\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}]}{2.95} \quad (1)$$

ここに、

d : 密度 (実測値 d_m または計算値 $d_a \text{ g/cm}^3$)

$[\text{SiO}_2], [\text{MnO}], \dots$: SiO₂, MnO……の重量パーセント

MnO 以外の成分の密度係数としては、アッペンの³⁾値を使用した。ただし、Na₂O, K₂O に対する係数としては、SAW 用フラックスの Na₂O, K₂O 含有量が通常、合計で 2% 以下であることを考慮し、アッペンにより与えられている $f_{\text{Na}_2\text{O}}=3.1$, $f_{\text{K}_2\text{O}}=2.8$ の平均値 $f_{\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}}=2.95$ を用いた。 f_{FeO} はアッペンにより与えられていないが、FeO 含有量も通常 3% 以下であることを考慮し、FeO の密度値 $5.9 (\text{g/cm}^3)$ をとり、 $f_{\text{FeO}}=5.9$ とした。

SAW 用フラックスにおいては Al₂O₃ が主成分として取扱われることが多く、それが不純物として 5% 位まで含有されることも多い。そこでつぎに、Al₂O₃ が SiO₂, MnO に次ぐ主成分とされたときに $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ がとるべき値につき、Table II の SiO₂-MnO-Al₂O₃ 系

Table III. Deviations of the calculated densities from the actual ones.

	I d_m (g/cm ³)	II		III $f_{\text{MnO}}=5.99$ $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.5$		IV $f_{\text{MnO}}=5.99$ $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.66$	
		f_{MnO} or $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$		da_1 (g/cm ³)	$\frac{\Delta d_1}{(d_m - da_1)}$	da_2 (g/cm ³)	$\frac{\Delta d_2}{(d_m - da_2)}$
		indiv.	mean				
SM- 1	4.12	5.97	5.99 (f_{MnO})	4.14	-0.02	4.15	-0.03
- 2	3.83	6.03		3.82	+0.01	3.84	-0.01
- 3	3.69	5.97		3.69	0	3.71	-0.02
- 4	3.54	6.05		3.53	+0.01	3.54	0
- 5	3.50	6.06		3.49	+0.01	3.50	0
- 6	3.44	5.93		3.45	-0.01	3.47	-0.03
- 7	3.35	6.00		3.35	0	3.36	-0.01
- 8	3.32	6.03		3.31	+0.01	3.33	-0.01
- 9	3.26	6.06		3.25	+0.01	3.26	0
-10	3.21	5.93		3.22	-0.01	3.23	-0.02
-11	3.08	5.91		3.09	-0.01	3.10	-0.02
-12	3.05	6.02		3.05	0	3.06	-0.01
SMA- 1	3.46	2.60	2.66 ($f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)			3.47	-0.01
- 2	3.35	2.65				3.36	-0.01
- 3	3.34	2.65				3.35	-0.01
- 4	3.27	2.74				3.26	-0.01
- 5	3.22	2.66				3.22	0
- 6	3.15	2.69				3.14	+0.01
- 7	3.08	2.67				3.07	+0.01
- 8	3.27	2.60				3.28	-0.01
- 9	3.26	2.65				3.26	0
-10	3.18	2.65				3.18	0
-11	3.09	2.70				3.09	0
-12	2.88	2.67				2.88	0
-13	2.94	2.69				2.93	+0.01
-14	2.95	2.68				2.94	+0.01

(SMA系と略す) フラックスおよび式(2)を用いて検討し, $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.66$ を得た.

$$\frac{100}{d} = \frac{[\text{SiO}_2]}{2.28} + \frac{[\text{MnO}]}{5.99} + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{f_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{[\text{CaO}]}{3.9} + \frac{[\text{MgO}]}{3.3} + \frac{[\text{FeO}]}{5.9} + \frac{[\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]}{2.95} \quad (2)$$

上記 $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を用いて検算することにより, 検算値 da_2 と実測値 d_m との差 Δd_2 が ± 0.01 g/cm³ 以内になることが確かめられた (Table III, IV 欄下段). この $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値は SMA 系フラックスに対して求められたもので, 無条件に SM 系フラックスに適用できないが, 適用したとしても $\Delta d_2 = -0.03 \sim 0$ g/cm³ で, $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.5$ としたときの $-0.02 \sim +0.01$ g/cm³ とは大差のないことが確かめられた (Table III, IV 欄上段および III 欄).

3・2 多重回帰式の場合

式(3)の回帰式を設定し, 同式に密度実測値 d_m およびフラックス組成を代入し, 回帰係数 A, B, C ……並びに定数 k を求めた. 計算にはコンピュータを用いた.

$$\frac{100}{d} = A[\text{SiO}_2] + B[\text{MnO}] + C[\text{Al}_2\text{O}_3] + D[\text{CaO}] + E[\text{MgO}] + F[\text{FeO}] + G[\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}] + k \quad (3)$$

ここに,

d : 密度 (実測値 d_m または計算値 d_r g/cm³)
 $[\text{SiO}_2], [\text{MnO}]$ ……: SiO_2, MnO ……の重量パーセント

こうして求めた SM 系および SM 系+SMA 系フラックスに対する係数と定数との組合せを, Table IV に示す. Table IV の値を用いて検算することにより, SM 系, SMA 系に対する検算値 da_1, da_2 と実測値 d_m との差 $\Delta d_1, \Delta d_2$ がいずれも ± 0.01 g/cm³ 以内になるのが確かめられた (Table V).

Table IV. Regression coefficients and constants.

	For SM series	For SM+SMA series
A (SiO_2)	0.466	0.346
B (MnO)	0.209	0.0831
C (Al_2O_3)	0.447	0.279
D (CaO)	0.227	0.131
E (MgO)	-0.768	0.037
F (FeO)	0.167	0.052
G ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)	0.313	0.619
k	-2.992	8.803
M.C.C.	0.9997	0.9995

M.C.C. = Multiple correlation coefficient.

Table V. Deviations of the calculated densities from the actual ones.

	d_m (g/cm^3)	Calculated for SM series		Calculated for SM+SMA series	
		dr_1 (g/cm^3)	$\Delta d_1'$ ($d_m - dr_1$)	dr_2 (g/cm^3)	$\Delta d_2'$ ($d_m - dr_2$)
SM- 1	4.12	4.12	0	4.12	0
- 2	3.83	3.82	+0.01	3.83	0
- 3	3.69	3.69	0	3.70	-0.01
- 4	3.54	3.54	0	3.53	-0.01
- 5	3.50	3.50	0	3.50	0
- 6	3.44	3.44	0	3.45	-0.01
- 7	3.35	3.35	0	3.35	0
- 8	3.32	3.33	-0.01	3.32	0
- 9	3.26	3.26	0	3.26	0
-10	3.21	3.22	-0.01	3.22	-0.01
-11	3.08	3.08	0	3.09	-0.01
-12	3.05	3.04	+0.01	3.05	0
SMA- 1	3.46			3.46	0
- 2	3.35			3.35	0
- 3	3.34			3.34	0
- 4	3.27			3.27	0
- 5	3.22			3.23	-0.01
- 6	3.15			3.14	+0.01
- 7	3.08			3.08	0
- 8	3.27			3.27	0
- 9	3.26			3.26	0
-10	3.18			3.19	-0.01
-11	3.09			3.08	-0.01
-12	2.88			2.88	0
-13	2.94			2.94	0
-14	2.95			2.95	0

4 結 論

$\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系サブマージアーク溶接用フラックスの常温密度を、加成式または多重回帰式を用いてフラックス組成から算出できるようにするため、式中の係数、定数について検討し、以下の結果を得た。

(1) 加成式における MnO 、 Al_2O_3 の密度係数をアッペンにより与えられた係数群を基礎にして検討し、それぞれ、 $f_{\text{MnO}}=5.99$ 、 $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.66$ を得た。

(2) これらの係数を使用すれば、密度計算値と実測値との差を $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 以内とすることができる。

(3) 多重回帰式の回帰係数、定数として Table IV の諸値を得た。

(4) 同上の係数、定数を使用すれば、密度計算値と実測値との差を $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 以内とすることができる。

参 考 文 献

- 1) 成瀬 省, “ガラス工学”, p. 221, p. 222 (1958) 共立出版.
- 2) 難波元弘, 上田 清, 太田廣太郎, “硝子”, p. 103 (1949) 産業図書.
- 3) ア・ア・アッペン, “ガラスの化学”, p. 328, p. 329 (1970) 日ソ通信社.