論文および報告

被覆原料および被覆剤中の全水分の測定*

溝 口 修 一 郎**

Determining Total Water Content in Coating
Materials and Coatings of Arc Welding Electrodes*

By S. Mizoguchi**

Abstract

At present, the method published by C.T. Gayley and W.H. Wooding has been utilized broadly on the determination of total water content in electrode coatings. In this report, the total water content in electrode coatings and its materials used generally in the field of manufacturing welding electrode were determined after the discussion on the method. Still more, the absorption velocities of moisture in 90% relative humidity were investigated for some of the low hydrogen type commercial electrode coatings.

Results obtained are summarized as follows.

1. On the discussion of the method reported by C.T. Gayley and W.H. Wooding;
 - 1) In this experiment, a quartz glass combustion tube was used instead of the high temperature McDanel combustion tube. When used a rubber stopper at the one end of the tube, it was necessary to cool by tap water, because of considerable amounts of water evolved from the stopper at high temperature such as 1200°C, but it was more successful to replace it with a ground quartz glass cap.
 - 2) As the air intruded into combustion tube when the stopper was opened to insert the sample into it and gave a considerable error on the results, it was advisable to correct the water content obtained in the case of more than 50% relative humidity.
 - 3) When concentrated sulfuric acid in drying tower was used as a desiccant for oxygen, it gave a drying effect on de-hydrite in "U" tubes, therefore 90% sulfonic acid was replaced. The result was satisfactory as reported by C.T. Gayley and W.H. Wooding.
 - 4) It was necessary to ignite the combustion clay boat (N.T.K.B.) at 1200°C for about 2 hours for one boat and 4 hours for two boats in the same time. However, the time required to ignite was reduced to about a half by pre-heating the boat with a gas burner.
2. On the determination of total water content in coating and its materials;
 - 1) The determination of total water content in twenty two coating materials were made from air dried condition.
 - 2) Water content of manganese dioxide, asbestos, talc, mica, No.2 sodium silicate, No.3 sodium silicate, potassium silicate kaolin, and commercial welding electrode coating were determined at various temperatures for one hour. Above all, the total water content and the temperature necessary to evolve it for mica, talc, and asbestos were higher than the others.
3. Relation between the total water content in electrode coating and the volume of hydrogen evolved from deposit metal was liner for a given electrode.
4. The absorption velocities of moisture in 90% relative humidity for five commercial electrode coatings were different remarkably each other.

1. 緒 言

電弧熔接棒に於いては近年水素の問題が大きくなりあげられて来ており、熔着金属中の水素のおよぼす影響に関

して多数の研究発表が行われて来ている。現在では織状組織、硫黄割れ、銀点、あるいはビード下亀裂等の諸欠陥の発生に熔着金属中の水素の演ずる役割の大なることが報告されている。

このような熔着金属中の水素は熔接時のアーク雰囲気から溶解して来ることが明らかであるが、この雰囲気中の水素分圧は主として被覆剤中の水素および水素化合物と関係をもっていることがわかっている。従って熔着金属中の水

* 原稿受付 昭和30年11月28日 (昭和30年度熔接学会秋季学術講演会において発表)

** 東洋電極株式会社, Member, Toyo Denkyoku Co. Ltd.

素を可及的に少なくする一つの方法は水素および水素化合物の少ない被覆原料を選択して使用することである。

この目的のためまず一般に使用されている被覆原料を風乾状態のまゝで、その中に含有される水素および水素化合物を全水分として測定した。

また各原料とも全水分を完全に放出するに必要とする温度および時間がそれぞれ異なっており、ある温度である時間乾燥すればどの程度の水分が放出されるかという目安が乾燥条件等を決定する上にも是非必要となって来る。このため温度と放出水分量の関係を求めることが本実験の第 2 の目的である。

次に被覆剤中の全水分量と熔着金属からの放出水素量との間に直接的な関係があるか否かを確かめることがその第 3 の目的である。同一被覆剤で水分量の異なる棒に対してかかる直接的関係が求められるならば従来行われているグリセリン置換法と併用して短時間に熔着金属中の水素量を推定し得るわけである。

さらに現在市販されている数種の低水素系熔接棒の吸湿速度を調査することがその第 4 の目的である。

以上の実験を行うためまず水分測定法を検討せねばならない。一般にアーク雰囲気中の水素源として考えられているものは普通鉬型被覆にあっては附着水と結合水であり、その他水素および水酸基が存在すると考えられる。これらすべてを水分として放出させて測定するには酸素気中で加熱燃焼せしめねばならない。このため一般に広く実用されている C.T. Gayley および W.H. Wooding の発表した方法を採用し、諸実験に先立ち、この方法自体について 2,3 の検討を行ったので、併せてここに報告する。

2. 水分測定法の検討

2-1) C.T. Gayley および W.H. Wooding の方法

全水分測定に使用した装置の略図を Fig. 1 に示す。測定法はまず装置を連結し、酸素を 200~225cc/min の速度

Fig. 1 Schematic drawing of train for water determination

で送り、燃焼管の温度を 2 時間以上かけて 2400°F にもち来し、その温度で 2 時間保持する。次に秤量済みの過塩素酸マグネシウムを充填した U 字管を吸収部に連結し、2400°F で 1 時間操作を続けて後 U 字管をとりはずし 20 分間デシケーター中に放置しその重量増加を測定する。満足な結果が得られなければこの操作を繰返す。ポートおよび燃焼管の水分を追い出して後、灼熱冷却済みのポートにすばやく試料を秤取し、直ちに燃焼管に入れ装置を連結する。2400°F で 1 時間操作して前記同様 U 字管の重量増加を測定し、2400°F において試料から放出する水分%を計算する。

2-2) 燃 焼 管

C.T. Gayley および W.H. Wooding は燃焼管として McDanel 高温燃焼管を使用したが高本実験ではこれに代るものとして石英ガラス製燃焼管を使用した。1400°C までの実験ではポートと燃焼管の間に slagging または fluxing action を起すことはなかった。また高温で特に力を掛けない限り管が軟化して曲るということとはなかった。

ポートの出し入れに使用する栓は普通ゴム栓を使用しているようであるが、高温ではゴム栓から水分が放出して誤差を与えるのでゴム栓の周囲を冷却する必要があった。しかし Fig. 2 の如くこの部分を摺合わせにして置けばさらに具合がよかった。炉温が 1200°C に達してから 2 時間後

Fig. 2 Quartz glass combustion tube

Table 1 Amounts of Water Evolved from Quartz Glass Combustion Tube at 1200°C

Mark of combustion tube	1st. hr., mg	2nd. hr., mg	3rd. hr., mg
Tube A	3.0	1.7	0.2
Tube B	1.7	0.5	0.0

に測定した燃焼管の水分放出実験値の 1 例を Table 1 に示す。現在迄とりあつた石英ガラス製燃焼管ではその水分を追い出すのに 3~10 時間を要した。

2-3) 大気湿度の影響

管の端 1 を開きポートを挿入する際、大気が管内に侵入し、これが水分測定値に誤差を与えるものと考えられたのでまず 1200°C において管からの水分放出が認められなくなってから管の 1 端を開き水分放出済みのポートを挿入して直ちに閉じ 1 時間酸素を送り、U 字管の重量増加を測定し大気湿度との関係を求めてみた。但し大気湿度は乾湿球湿度計を用い、測定場所は燃焼管の栓より約 1.5m 離れた点とした。この場合操作法により大気侵入量が異なるものと考えられたので次の 2 方法によりその差をも求めた。すな

わち1つの方法は酸素を流しつつ秤量済みのU字管を連結して後直ちに燃焼管の栓を開いて試料を挿入して栓を閉じ、U字管の cock を開いて酸素を流す方法 (procedure A) と、他は同様酸素を流しつつU字管を連結して直ちにポン

ペを閉じ酸素の流れを中断してから試料を挿入した後、U字管の cock およびポンペを開いて酸素を流す方法 (procedure B) の2方法とした。結果を Fig. 3 に示す。操作法としてはB法がよいように思われるので以後B法をもって実験を行うこととした。大体湿度が50%以上を示し、特に水分量の少ない試料を測定する場合はかなりの誤差が大気湿度によってもたらされるので測定値に正確を期するならば

Fig. 3 Effect of humidity in air on the correction value for the determination of water in coatings

Table 2 Effect of Concentration of Sulfuric Acid on the Determination of Water in Coatings

H ₂ SO ₄ Concentration	Results obtained by author	Results obtained by C.T. Gayley and W. H. Wooding
conc. H ₂ SO ₄	Loss in weight by Mg(ClO ₄) ₂ 0.6mg/3hr	Loss in weight by Mg(ClO ₄) ₂ 3.2mg/ 7hr 6.5mg/14hr
90% H ₂ SO ₄	Gain in weight by Mg(ClO ₄) ₂ 6.0mg/ 6 hr 11.5mg/ 7.5hr 12.2mg/10.5hr	Gain in weight by Mg(ClO ₄) ₂ 1.2mg/ 8hr 2.2mg/14hr

Table 3 Amounts of Water Evolved from Combustion Clay Boat at 1200°C

Condition of combustion tube	Condition of combustion boat	Number of boat used	Amounts of water evolved from combustion boat(mg)				
			1st. hr.	2nd. hr.	3rd. hr.	4th. hr.	5th. hr.
Maintain the furnace temp. at 1200°C (Water evolved from combustion tube is negligible small)	As recieved	1	4.1	0.6	0.2	—	—
		1	3.2	1.5	0.2	—	—
		2	4.4	1.0	1.3	1.3	0.0
	Pre-heat at 1000°C for about 2 hrs by gas burner	2	3.3	1.4	0.0	—	—
		2	3.0	0.8	0.0	—	—
		2	3.0	0.8	0.0	—	—
Elevate the furnace temp. from room temp. to 1200°C	Insert the boat as recieved into combustion tube from beginning	1	0.4*	0.0	—	—	—
		2	3.4*	1.3	0.3	—	—

*Water evolved was determined at the end of 3.5 hours after insertion of boat into combustion tube

Fig. 3 の如き曲線から補正値を求めて差引かねばならない。

2-4) 酸素洗滌用硫酸濃度の影響

酸素洗滌用に濃硫酸を使用すれば過塩素酸マグネシウムに drying effect を与えるので90%硫酸を使用すればこれを阻止できることを C.T. Gayley 等が報告しているが過塩素酸マグネシウムの方が濃硫酸より遙かに吸収力が大である²⁾から斯る現象の起ることは考えられない。果して同様な現象が起るか否かを調査するため実験を行ったが、その結果を Table 2 に示す。

以上の結果からその数値は異なるが、C.T. Gayley 等と同様な結果が得られている。これは恐らく過塩素酸マグネシウムが初めからかなり吸湿していたため生じた現象であろう。いずれにしても90%硫酸を使用すればこの不均衡を防止することができた。

2-5) 過塩素酸マグネシウムの水分吸収量

従来過塩素酸マグネシウム(無水)はその重量の約50%の水分を吸収することができるといわれている。しかし本実験のように 200cc/min の流速の酸素によって運び込まれる水分をどの程度過塩素酸マグネシウムが吸湿した後まで完全に吸収してくれるかを予め知って置くことが必要である。従って2箇のU字管に約同量の過塩素酸マグネシウムを詰め、測定を開始し、始めのU字管に完全に吸収できなくなった場合、初めからの重量増加を記載して置き次のU字管の重量増加に常に留意する必要がある。本実験で

は約 4~5 mg の水分を測定した場合 12g 程度の過塩素酸マグネシウムが既に 0.1g の水分を吸収していれば完全に全水分を1箇のU字管に補足できなかった。この値は過塩素酸マグネシウムを使用前に乾燥せずに購入のまゝのものを使用したので実際に乾燥したものを使用すれば

さらに吸収するものと思われる。

2-6) ポート灼熱に関する検討

水分測定に使用する粘土ポート中にはその種類、貯蔵条件等により相当量の水分が含有されており、試料中の水分測定に先立ち予め完全に追い出して置く必要がある。1200°Cにおいてこれ等水分を完全に追い出すに要する時間を知るため、日本特殊陶器K.K.製粘土ポートを用い種々の条件下で実験を行った。得られた結果を一括して Table 3 に示す。

これ等結果から購入のまゝのポート1箇では約2時間、2箇では約4時間1200°Cに加熱する必要があるが、これをガスバーナーで予熱して置けば約半分の時間で済んだ。

3. 被覆原料および被覆剤中の全水分の測定

2. において行った水分測定法の検討結果を C.T. Gayley および W.H. Wooding の方法に加味し、初めに一般に使用されている各種被覆原料中の全水分を測定した。その結果を表示すれば Table 4 の如くであった。

以上から特に水分量の多いアスベスト、マイカ、カオリン、タルク、2号珪酸ソーダ、3号珪酸ソーダ、珪酸カリおよび二酸化マンガンの8種の被覆原料、ならびに市販熔接棒(ライム・チタニヤ型)につき各温度で1時間に放出される水分量の測定を行った。得られた結果を Fig. 4 および Fig. 5 にそれぞれ示す。

これ等の結果は時間を1時間と限定した場合であって、放出水分量が一定値に達する以前の温度にさらに長時間保持した場合、さらに多くの水分の放出することが考えられ、従って全水分放出温度も低下することが想像されるが一般的傾向はこれ等の結果から伺い知ることができる。

これ等諸原料中特にアスベスト、タルク、マイカ等の全水分放出温度は高く、また全水分量も相当多いのであるから特に水分の影響の大なるタイプの棒の被覆原料として使

Fig. 4 Water in coating and materials determined at various temperatures

Fig. 5 Water in materials determined at various temperatures

Table 4 Total Water Content in Coating Materials

Material	Total water %	Material	Total water %
Silica sand	0.20	Potassium silicate	10.30
Rutile	0.09	No. 33 Sodium silicate	12.62
Mica	4.87	Rhodonite	0.49
Precipitated calcium carbonate	0.34	Lime	0.14
Asbestos	7.72	Manganese dioxide	6.62
Talc	6.93	Fluorspar	0.27
Feldspar	0.29	Electrolytic iron powder	0.07
Ilmenite	0.33	Titanium dioxide	0.71
Mill scale	0.26	Alumina	0.48
Kaolin	6.85	Barium carbonate	0.50
No. 2 Sodium silicate	9.15	Red oxide of iron	0.28

Note; 1) Sample taken is all 1~2g.

2) Individual samples of No. 2, No. 3 sodium silicate and potassium silicate are dried at 110°C for 2 hours and pulverized in agate mortar

用することは好ましくない。

珪酸カリが2号、3号珪酸ソーダよりその全水分放出温度が200°C程度高く出ているが今のところその理由はよくわからない。

一般に110°Cで放出される水分を附着水、それ以上の高温で放出されるものを結合水といっているようであるが、上記の実験値から110°Cで放出される水分量と全水分量の差をもって直ちに結合水とすることは無理があるように思われる。

4. 熔着金属からの放出水素量と被覆剤中の全水分量との関係

熔着金属から放出される水素量と被覆剤中の全水分の間に直接的関係があるか否かを調査するため1種の低水素系熔接棒を塗装後1昼夜自然乾燥させ、次いでこれを120, 200, 300, 350, 400°Cにそれぞれ3時間乾燥させ、直ちに被覆を剥して水分の測定を行った。一方これ等熔接棒を使用して熔接を行い、J.I.S.法に従ってグリセリン置換法による放出水素量を測定した。これ等の結果をTable 5, およびFig. 6に示す。

Table 5 Total Water Content in Coatings and Hydrogen Evolved from Deposit Metals

Drying temp. °C	120	200	300	350	400
Total water%	1.45	0.97	0.83	0.69	0.53
Hydrogen evolved cc/g	0.13	0.09	0.08	0.07	0.06

Fig. 6 Relation between total water content in coating and volume of hydrogen evolved from deposit metal

以上の結果から同一被覆剤で水分量を異にする場合は、被覆剤中の全水分量と熔着金属から放出される水素量の間にはある特定の棒に関してはほぼ直線関係が得られる。このことは大西、菊田氏³⁾も既に述べており、従ってある特定の棒に関しては被覆剤中の全水分を測定することにより、熔着金属からの放出水素量を推定し得るわけである。

例えば1954年の米軍規格「MIL-E-18038 (SHIPS) 1954年高張力鋼用低水素系熔接棒規格」では熔接棒 MIL-80-

15, -80-16 に対しては水分量0.8%, MIL-100-15, -100-16 に対しては0.4%と被覆剤中の水分量を規定しており、その値に対しては種々異論もあるが、いずれにしても全水分量から熔着金属の放出水素量を規定できれば測定上からも便利であると考えられる。

5. 被覆剤の吸湿

熔接棒は常に大気中の湿気と遮断して置くことはできない。多かれ少なかれ状況によって大気中の湿気を吸収するので湿気を嫌う低水素系熔接棒等は使用前にかなり高い温度で再乾燥を行っている。

本実験では熔接棒の吸湿状況を調査するため供試熔接棒として3種の市販低水素系熔接棒 (A, B および C), ならびに2種のライム・チタニヤ型熔接棒 (D および E) を使用した。これ等の棒をまず400°Cで2時間乾燥後それぞれ1本づつを抜き取り直ちに被覆を剥して全水分の測定を行い、他は90%の恒湿槽に入れ、一定時間置きにとり出して全水分の測定を行った。その吸湿状況を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

Fig. 7 から同一系の熔接棒でも A は初めからかなりの速度で吸湿するが100~120時間後においては殆んど一定値

Fig. 7 Absorption of water by coating (Lime type) in 90% relative humidity

Fig. 8 Absorption of water by coating (Lime-titania type) in 90% relative humidity

に達している。Bは約50時間頃までは殆んど僅かしか吸湿しないがこれを越える頃から急激なる上昇を示し、同じく100~120時間後に一定値に達する。Cは殆んど急激な変化はなく徐々に吸湿して216時間後においても他の棒の約半量位しか吸湿していなかった。

また Fig. 8 からDは初めからかなり急激に吸湿するが後には徐々に吸湿し120~140時間後一定値に達する。一方Eは初めから急上昇し、同じく120~140時間で一定値に達する。

以上の結果から同一系の棒でも各メーカーによって吸湿状況はかなり異なっているようである。

最近 Tremlett 等⁴⁾も塩基性の棒に対しては絶対湿度 50 %以上で棒を放置してはいけないと述べており、また S. Navy は低水素系熔接棒につきある時間以上空气中に放置することを避けるように推奨している。もちろん空气中の湿度や被覆の組成等によって異なるのであるが、その最大放置時間として E-7016 に対しては12時間、E-10016 に対しては6時間、E-12015 に対しては4時間と規定しており、この時間を越えて放置した場合再乾燥すべきであると述べている。Fig. 7 の結果のみをみた場合12時間ではその吸湿量がいずれも 0.5% 以下であり、しかもこの場合90%の湿度中に保持したのであるから実際には吸湿はさらに少なく影響はあまりないように思われた。

6. 総括および結言

C.T. Gayley および W.H. Wooding の発表した被覆剤中の全水分測定法を再検討し、得られた結果を同氏等の方法に加味して被覆原料および被覆剤中の全水分の測定を行った。また被覆剤中の全水分量と熔着金属からの放出水素量の関係を求めた。さらに数種の市販熔接棒を乾燥後90%恒湿槽中に保持して、保持時間と吸湿量の関係を求めた。以上を総括すると次の如くなる。

1) 測定法に関する検討

- i) 燃焼管として石英ガラス製のものを利用し、試料出入口にゴム栓を使用すれば高温加熱に際し、ゴム栓から水分が放出するのでこの附近を水冷する必要がある。しかしこの部分を摺合わせとすればさらに具合がよかった。
- ii) 試料挿入のための燃焼管開閉に際しては大気が管に侵入する。侵入水分量と大気湿度の関係を求めた

が、大気湿度が50%以上ではかなりの誤差が生ずるので補正することが好ましい。

iii) 酸素洗滌用に濃硫酸を使用すると過塩素酸・マグネシウムに drying effect を与えたので90%硫酸に代えたところこれを阻止できた。

iv) ポート (N.T.K.B.) の灼熱 (1200°C) は1箇の場合は約2時間、2箇同時の場合は約4時間を要したが、予熱しておけば灼熱時間は約半分で済んだ。

2) 被覆原料および被覆剤中の全水分の測定

- i) 22種の普通被覆原料を風乾状態のままでその中に含有される全水分の測定を行った。
- ii) 二酸化マンガ、アスベスト、タルク、マイカ、2号珪酸ソーダ、3号珪酸ソーダ、珪酸カリ、カオリンおよび市販熔接棒被覆剤につき、測定時間を1時間と限定して温度と放出水分量の関係を求めたが、アスベスト、タルク、マイカ等の全水分放出温度は高く、また全水分量も相当高かった。

3) 被覆剤中の全水分量と熔着金属からの放出水素量との関係

水分量の異なる市販熔接棒1種を用いて行つた実験では、熔着金属からの放出水素量と被覆剤中の全水分量の間にほぼ直線関係が得られた。

4) 被覆剤の吸湿

市販低水素系熔接棒3種、およびライム・チタニヤ型熔接棒2種につき、恒湿槽 (90%相対湿度) 中における吸湿状況を調査したが、メーカーによってかなりの相違がみられた。

終りにのぞみ本発表を許可された東洋電極工業 K.K. 研究所長中久保磯次郎氏、また種々御助言を承った同所岡田寛氏、ならびに名古屋大学教授平野四蔵博士、また水素試験を実施された久貝弘喜氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) C.T. Gayley and W.H. Wooding, Weld. J., Vol. 29 (1950) No. 8, p 629~635
- 2) 平野四蔵, 分析化学, Vol.1 (1952) No.1, p 95~100
- 3) 大西蔵, 菊田米男, 熔接学会誌, 第21巻 (1952) 第5,6,7号 p 150~157
- 4) H.F. Tremlett, Weld. and Metal Fab., Vol. 19 (1951) No. 6, p 224