- Plane of Tempered Martensite, Trns. JIM, 11 (1970), 371
- 15) 金沢武, 町田進, 小林順一, 松島義男: J-積分による破壊基準について (第2報), 日本造船学会論文集, 第142号 (1977), 164
- 16) 金沢武, 町田進, 金田重裕, 小野塚正一: J-積分による破壊基準について, 日本造船学会論文集, 第138号 (1975), 480
- 17) (株)日本製鋼所: 100mm 厚 A533 Gr B Cl I 鋼板の破壊靱性試験結果, 日本溶接協会 JI 委員会資料, JI-97 (1977)
- 18) 中村春夫, 小林英男, 中沢一: ストレッチゾーン幅の J 積分による評価とその弾塑性破壊じん性試験への適用, 日本機械学会論文集, 45巻392号 (昭54-4)
- 19) 藤原諒, 田中俊明, 迎静雄: 低温用鋼の再溶解接熱影響部の破壊靱性について (第1報), 本誌, 50-10 (1981), 62
- 20) たとえば中野善文: J 積分による構造用鋼材の破壊靱性の評価, 鉄と鋼, 第64年第7号 (1978), 63
- 21) J.N. Robinson: An Experimental Investigation of the Effect of Specimen Type on the Crack Tip Opening Displacement and J-Integral Fracture Criteria, Int. J. of Fracture, 12 (1976), 723

ろう接時に発生するヒュームの研究*

西田隆法**, 雀部 謙***, 稲垣道夫***, 宮本 栄**

Study on Fume Produced by Brazing*

by Takanori Nishida**, Ken Sasabe***, Michio Inagaki*** and Sakae Miyamoto**

The phenomenon of fume generation from filler metal in a brazing process is well known, and it is said that the fumes will cause an undesirable effect on the health, but the study about fumes concerning brazing has hardly been reported on.

The authors tried measuring and analysing of fumes using fume-collecting equipment which was specially designed by the authors.

The experimental results were as follows.

- 1) Among many kinds of filler metals, brass, BAg-4, and Bcup-2 produced comparatively larger amount of fumes in the brazing process.
- 2) The main constituent of the fumes produced during brazing was zinc in the case of brass and BAg-4, and phosphorus in the case of BCup-2.
- 3) The shape and size of the fumes were different according to the kinds of filler metals, and the size of the fumes was about $1\mu\sim 10\mu$.

1. 緒 言

アーク溶接時のヒュームに関する研究は, かなり行われているが¹⁾, ろう接時にろう材などから発生するヒュームに関する研究はきわめて少い. これらのヒュームは人体に無害であると言われ, これらを長期間吸入すると肺などに害をおよぼすと言われている.

著者らはこのヒュームの捕集装置を試作し, この捕集装置を用いてヒュームを捕集し, この化学分析を原子吸光法及び湿式法を用いて行った. また, ヒュームの形状を走査型及び透過型の電子顕微鏡で観察した.

これら実験結果により, ろう接時に発生するヒュームの成分及び形状について二, 三の結果が判明したのでこ

こに報告する.

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いたろうは JIS Z 3261 (銀ろう) によるろうとして BAg-1, BAg-3, BAg-4, 及び BAg-7, JIS Z 3264 (りん銅ろう) から BCuP-2, 次に JIS Z 3262 (黄銅ろう) による BCuZn-2 に準ずるものとして, 60.13 Cu, 0.91 Sn, (0.09) (Pb+Fe), 残 Zn を使用した.

また Cu-0.91 Mn-2.47 Si ろうは JIS にはないが, ヒュームが少ないと言われる市販品であり, 比較のために選んだ. 以上使用したろうは7種類である. 上記ろうを選定した理由としては, 銀ろうにおいては, Zn 成分を含有している代表的な種類であり, りん銅ろう, 黄銅ろうにおいては, その種類の中で比較的よく使用されるろうを選んだ. フラックスは上記各種ろうに適合し

*原稿受付 昭和56年10月15日 (昭和49年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 職業訓練大学校 Member, The Institute of Vocational Training

***正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metal

たものを市販品から選んだ。すなわち黄銅ろう及び BCup-2 に対して Neis Flux 65, Cu-Mn-Si に対しては Cop 54, BAg に対しては F 103 を使用した。

2.2 ヒューム量及びその蒸着形態の測定法

ろう接時に発生するヒューム量の測定は、高周波誘導加熱装置を用いて著者らが試作した捕集装置で行った。ろう接時に発生するヒュームが主に問題になるのは大気中でろう接する場合であるから、ヒューム捕集装置は、Fig. 1 に示すように大気中でろう接する現象を再現するようにしたものである。

実験方法としては酸洗いたした 40mm×40mm×1.6mm の軟鋼板試験片に一定量のフラックスを塗布し、この上に予め化学天秤で秤量した一定量のろうをおき、高周波加熱装置の加熱コイルにより加熱した。なお試験片の均一な加熱は予備実験により、Fig. 2 に示すように加熱コイルのリングに直角に試験片をおくことにより得られることを確かめた。

8 Fig. 1 Fume collecting device

① Cold junction	④ Steel plate set in silica tube	⑦ Filter holder
② Thermocouple	⑤ Change-over-cock	⑧ Flow meter
③ Heating coil	⑥ Steam absorber	⑨ Mechanical vacuum pump

Fig. 2 Filler metal on steel plate covered with flux in silica tube

加熱温度はろうに適合するろう接温度とし、温度管理は自動温度記録制御装置を用いて行った。

試験片の加熱は 2 min で所定のろう接温度に到達さ

せ、ろう接温度において 4 min 間保持した。

ヒューム捕集は汙紙法により行い、実験手順は次のようにした。

(1) 汙紙を秤量前にデシケータ内で 24 h 乾燥する。

(2) 汙紙を化学天秤で秤量後、Fig. 1 ⑦ の汙紙ホルダに取付ける。

(3) Fig. 2 において、ろう加熱時におけるフラックスの結晶水などの汙紙重量に対する影響をなくするため、予め 500℃, 3 min の予熱を行い、フラックス中の結晶水、水分を Fig. 1 ⑥ の吸水槽で完全に取除く。

(4) ろうを所定の温度で溶融し、溶融時に発生するヒュームを汙紙ホルダ⑦の汙紙に捕集する。

(5) 汙紙をデシケータ内で 24 h 乾燥後秤量する。

以上のようにヒューム量は捕集前と捕集後の汙紙重量の差により求めた。

なお汙紙ホルダは IP-6 型、汙紙ホルダ A 形 (柴田化学製) のものを使用し、汙紙ホルダの中の汙紙は日本ミ

リポア製 100 QTY を使用した。この汙紙は粒径 0.3μ 以上の粒子に対して 99.9% 以上の捕集率を有するガラス繊維製汙紙である。汙紙ケースは片側が開放式になっていて、汙紙の背面に金網を有し、汙紙の着脱が容易にできる構造になっている。

また汙紙に捕集したヒュームの形態を走査型電子顕微鏡で観察した。更に空気中に浮遊しているヒューム

の形態を知るために、シートメッシュを装備した労研式塵埃計²⁾でヒュームを吸引し、付着させて透過型電子顕微鏡で撮影した。

3. 実験結果及び考察

汙紙法によるヒューム捕集の実験結果を Table 1 に示す。表中加熱温度はろう接温度範囲の上限を示す。この上限温度を採用したのは、高温になるほどヒューム量が多くなるので、手動ろう接時のヒューム最大量を求めるためである。ヒュームの測定は同一条件で 5 回以上の繰返しで行い、これらの平均値として求めた。

Table 1 によれば、Brass, BAg-4, BCup-2 が他方のろうに比べ高い値を示していることがわかる。

ろう接時に発生するヒューム量は加熱温度、ろうの成

Table 1 Amount of fume measured by filter paper method

Filler metals	Heating temp.	Amount of fume (mg/g)	
		Measured value	Average value
Brass	960	4.53, 4.50, 4.49, 4.51, 4.52	4.51
Cu-Mn-Si	1160	0.58, 0.60, 0.59, 0.65, 0.58	0.60
BAG-1	700	0.10, 0.16, 0.16, 0.15, 0.17	0.16
BAG-3	760	0.24, 0.23, 0.24, 0.27, 0.22	0.24
BAG-4	900	3.96, 4.19, 4.12, 4.21, 4.52	4.20
BAG-7	760	0.47, 0.40, 0.48, 0.39, 0.66	0.48
BCuP-2	840	3.90, 3.27, 3.92, 4.00, 4.46	3.91

分, その成分の蒸気圧³⁾に密接な関係があると考えられる。

Brass および BAG-4 は蒸気圧が高い Zn を26~40% 程度含有し, 加熱温度がかなり高いので, ろう中に含まれている Zn が, ろう接の際の加熱により容易にヒュームになりうると考えられる。

BCuP-2 の場合は, 含有されている P の割合は 6.8~7.5%と比較的少量であるが, P の蒸気圧が Zn よりも更に高いので, 結果的には Brass および BAG-4 について, ある一定量のヒュームを発生したものと思われる。

BAG-1, BAG-3 においては, 蒸気圧の高い Cd, Zn を, BAG-7 においては Zn をそれぞれ含有しているが, Brass, BAG-4, BCuP-2 に比べ加熱温度が低いので, Cd, Zn は十分にヒューム化しないものと考えられる。

次に汙紙に捕集したヒュームの中で, 比較的高い重量値を示したろうについて, 定性分析した結果を Table 2 に示す。

Brass, BAG-4 については, 大部分が Zn 及び Zn 化合物であり, Cu が痕跡程度存在していることが判明した。また Brass 中に微量に含まれている Sn, Pb, Fe, 更に BAG-4 中に39~41%占める Ag, 1.5~2.5%の Ni, 微量の Pb, Fe はいずれも検出されなかった。いずれもこの理由としてはろう接温度に比べて, 上記元素の蒸気圧が低いのでヒューム化しなかったと思われる。

BCuP-2 については, P が大部分で Cu は痕跡程度存在している。BCuP-2 中の微量の Sn, Pb, Fe は Brass, BAG-4 と同様に検出されなかった。

なお, Brass, BAG-4 については原子吸光法により, BCuP-2 については湿式法により分析した。

次に汙紙に捕集したヒュームの二次電子線像を Fig. 3

の(a)~(f)に示す。

Table 1 においてヒューム量の比較的小さい BAG-1 及び BAG-3 は Fig. 3(c)にて示す。BAG-1 のように汙紙の繊維が直接観察され, ヒュームをほとんど見出すことができなかった。他方ヒューム量が多い黄銅及び BAG-4 のろうの場合は, Fig. 3(a), (d)にそれぞれ示すように, ヒュームが汙紙の繊維をおおって凝集堆積していることがわかる。このように, 一般的な傾向としてヒュームの発生量にほぼ比例して, ヒュームが汙紙繊維をおおっている。

ヒュームの形状, 大きさなどについては Fig. 3 からわかるように, ろう材によってかなり異なっている。

BAG-4 の場合は $10\mu\sim 15\mu$ 程度の羽毛状であり, Brass の場合は $1\mu\sim 8\mu$ 程度の不定形で粉状に堆積している。

Cu-Mn-Si, BAG-7, BCuP-2 の場合は主として $1\mu\sim 3\mu$ 程度のヒュームが汙紙繊維に付着凝集している。

また BAG-4 のヒューム形状は他のろうのヒュームに比べて大きく, 特異な形状をしている。

ここでヒューム発生量の多い Brass, BAG-4, BCuP-2 について Fig. 3 から比較対比してみると, 最もヒューム量の多い Brass では汙紙繊維が見えず, BAG-4 ではいくらか観察され, BCuP-2 においては明確に観察されるがヒューム量からみて, ヒュームが汙紙繊維の間に凝集堆積しているものと考えられる。

以上のように, ろう接時に発生したヒュームの形状は二次電子線像からある程度判定することができた。

次にろう接適正温度を越えてろう接を行った場合, ろう接時のヒュームの発生傾向を調べるために, ヒューム重量が比較的高い値を示した Brass, BAG-4, BCuP-2 について, 加熱温度とヒューム発生量との関係を調べた。この実験結果を Fig. 4 に示す。この場合, 各温度における保持時間は4分とした。この実験結果から温度の上昇にしたがってヒューム量の増加することが明らかであり, とくに, Brass の場合は約1000℃をこえると急激にヒューム量が増加する。この現象はろう接中の Zn 成分の割合に主として起因していると思われる。また Fig. 4 の実験結果からして, ろう接の適正温度 (Brass : 900~960℃, BAG-4 : 780~900℃, BCuP-2 : 735~840℃) でろう接することがヒュームの面からも重要である。

Table 2 Chemical compositions of fume

Filler metal	Cu %	Zn type %	Ag %	Ni %	Sn %	Pb %	Fe %	P %	Method of analysis
Brass	Tr	Remain	—	—	Non detect	Non detect	Non detect	—	Atomic spectrum method
BAG-4	Tr	Remain	Non detect	Non detect	—	Non detect	Non detect	—	Atomic spectrum method
BCuP-2	Tr	—	—	—	Non detect	Non detect	Non detect	97-98	Wet method

Fig. 3 Electron micrograph by EPMA

さらに, Brass, BAg-4, BCuP-2 については, 加熱時に発生し空气中を浮遊しているヒュームの形態を観察するために, 各ろうを Table 1 の加熱温度で加熱し, 発生したヒュームをシートメッシュをあらかじめ装備した労研式塵埃計²⁾で吸引し, このシートメッシュに捕集されたヒュームを電子顕微鏡で観察した. この写真を Fig. 5 (a)~(c) に示す.

写真から明らかなように, 空气中に浮遊しているろうのヒューム形状は, 同じ手順で捕集し撮影したアーク溶接時に発生するヒューム形状⁴⁾ に比べ形状が小さい. その大きさはアーク溶接のヒュームのそれが $1\mu\sim 30\mu$ 程度であるのに対し $1\mu\sim 15\mu$ 程度である.

Fig. 5 (a) の Brass と Fig. 5 (b) の BAg-4 のヒュームの

主成分は Table 2 に示したように大部分 Zn であるが, その形状と大きさが異なっている.

この原因は, 使用したフラックスの種類, ろうの成分割合, 加熱温度などの相違によるものと思われる.

Fig. 5 (c) の BCuP-2 の場合には, ヒュームの主成分は大部分 P であり, Brass および BAg-4 とは形状が異なっている.

4. 結 言

大気中でろう接時に発生するヒュームを, 試作した高周波加熱式のヒューム発生捕集装置を用い, 捕集し, その重量を秤量することができた.

Brass, BAg-4, BCuP-2 のヒューム量は比較的多い.

Fig. 4 Relation between amount of fume and heating temperature

また Brass 及び BAg-4 のヒューム成分は大部分が Zn で, BCuP-2 のヒューム のそれは P である. BAg-1, BAg-3, BAg-7 においては蒸気圧の高い成分を含有しているが, ろうの加熱温度が低いために, ほとんどヒューム化しなかった. Cu-Mn-Si はろうの加熱温度は高いが, 蒸気圧の低い成分で構成されているので, ヒューム

量は Brass の約1/7.5であった.

ヒュームの大きさ, 形状はろうの種類により異なり, ヒュームの汙紙上における状態は, $1\mu\sim 15\mu$ 程度の大きさのものが凝集堆積している.

ヒュームと加熱温度の関係においては, ヒューム量は温度に比例して増加する. 特に黄銅は1000℃を越えると急激に増加する. この結果から, ろう接温度はろう接適正温度範囲内の下限が望ましい.

Brass, BAg-4, BCuP-2 の空气中に浮遊しているヒュームの大きさは, 汙紙上における上記ろう材のヒュームとほぼ一致している. また, アーク溶接時のヒュームに比べると, その大きさは一般に小さく, 細かい.

なお今回は, ヒューム量の比較的多い Brass, BAg-4, BCuP-2 のみ定性分析を行ったが, ヒューム量こそ, ごく微量であったが人体に特に有害であると言われている Cd を含有している BAg-1, BAg-3 のろう接時の Cd の挙動については, 今後の実験で解析していきたい.

参 考 文 献

- 1) 小笠原, 小林, “ヒュームとガスの問題への対応” 溶接学会, 技術資料, Vol. 50 (1981), 434-457.
- 2) 柴田化学総合カタログ, ND, 500, (1976), p. 222.
- 3) Brazeing Manual, (1963), p. 20.
- 4) 西田他, “アーク溶接時に発生するヒュームの測定に関する研究 (第1報)”, 溶接学会誌, Vol. 46 (1977), p. 97.

Fig. 5 Transmission electron micrograph of fume