

ステンレス鋼フラックス入りアーク溶接工程から発生する 粒子状物質中の金属元素の SEM-EDS による分析方法の検討

加藤 伸之^{*1*2} 山田 丸^{*3} 小嶋 純^{*4} 鷹屋 光俊^{*3}

溶接作業によって発生する溶接ヒュームは、作業者に職業性じん肺などの疾病を引き起こす可能性があり、溶接条件によって様々な化学組成と形態をとる。溶接ヒュームの表面は、これらの疾病に影響を与える重要な要因である。本研究は、溶接ヒュームばく露リスクの評価のための CO₂ アーク溶接工程で生成する溶接ヒュームおよび溶接スラグの特徴に焦点を当てた分析法の確立を目的とする。特に、フラックス剤入りの溶加材から発生させた溶接ヒュームの表面近傍の元素分布と粒子径との関係に着目した分析を行った。この際、溶接ヒュームは個人サンプラーを用いて採取し、その後、溶接スラグも採取した。溶接スラグと溶接ヒュームの表面近傍のフラックス剤元素分布(例: Bi)を走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光法によって分析した。ヒュームの表面において、フラックス剤が起源の Bi が特徴的な分布パターン(凝集体中に点在する)を示した。溶接スラグの Mn 含有量は溶接ヒュームの Mn 含有量に依存していた。スラグは層構造を形成しており、下層は Ti, Al および C で構成され、その上を Mn が覆い、最上層を Na 酸化物が覆っていることが確認された。溶接ヒュームおよびスラグの表面分析と粒子径の計測から導かれたこれらの結果は、溶接ヒュームばく露の新たな評価モデルを構築する際に有用な知見である。

キーワード: 溶接ヒューム, 粒子径, 元素含有率, SEM-EDS, 元素マッピング

1 はじめに

溶接作業によって発生する溶接ヒュームは、特定化学物質第 2 類に定められ(令和 3 年 4 月 1 日施行)、ヒュームに含まれる金属によって、職業性じん肺だけでなく様々の健康被害(中枢神経障害、金属熱など)を引き起こす可能性が指摘されている¹⁻³⁾。また溶接ヒュームは発がん物質としても知られており、国際がん研究機関(IARC)によりグループ 1(ヒトに対して発がん性の十分な証拠がある)に分類されている⁴⁾。溶接ヒュームには、人体に有害な金属を含んだものがあり⁵⁾、中枢神経障害を引き起こす Mn^{6,7)}や、発がん性のあるステンレス鋼中の Ni および六価クロムのほか⁸⁾、神経毒性を有する Bi などが知られている⁹⁾。

化学組成や形態が多様な溶接ヒュームの毒性を評価するには、呼吸器系への沈着部位と程度を左右する粒子形態(サイズ、形状)に関する情報と、金属含有量に関する情報が不可欠である。ヒュームの形態や金属含有量は、溶接電流、溶接棒やワイヤの種類、フラックス剤(酸化防止目的で使用)の有無など、溶接の条件に依存する¹⁰⁻¹⁴⁾。例えば、溶接ヒューム中の Mn の含有量は、溶接作業中に印加される電流と電圧によって増加する。そのため、溶接ヒュームの特性を評価する際は、溶接条件を明確にする必要がある。Zimmer ら¹³⁾はフラックス剤の有

無が溶接ヒュームの特性に及ぼす影響を評価する先行研究において、走査型移動度粒度分布計を用いた溶接ヒュームの粒子数濃度の実時間測定を行い、フラックス入りアーク溶接(FCAW)とガス金属アーク溶接(GMAW)によって発生する溶接ヒュームのピーク径は、それぞれ約 0.3 および 0.1 μm の粒子サイズであることを報告している。また、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察の結果から、GMAW によって発生した微粒子の凝集体は鎖状の形状をしており、FCAW による微粒子は 0.3 μm の球状粒子および球状粒子を含む凝集体を形成していることが明らかになった。このように、溶接条件が微粒子の様々な特性(大きさ、形態、元素組成など)に影響を及ぼす可能性がある。また、Sowards ら¹⁴⁾は、使用するシールドガスに着目し、GMAW におけるシールドガスの CO₂ 比が 100%と 25%の場合に、発生するヒュームにどのような変化が生じるのかを分析している。100%CO₂ のガスを使用した場合、発生するヒュームには粗大粒子(粒子径が数ミクロンを超える粒子)が多く見られ、その表面には Fe₃O₄ や FeO などの酸化物が多く含まれていた。一方、25%CO₂ のガスを使用した場合は、ナノサイズの一次粒子から形成されるミクロンサイズの凝集体が観察された。これらの報告から、フラックス剤の有無とシールドガス中の CO₂ 比率によって、溶接材の酸化状態が異なることがわかる。フラックス剤は、溶接ビードを酸化から保護するために溶接スラグを生成させ、その溶接スラグは溶接工程で粉じんとして作業環境中に放出されるが、溶接スラグのばく露リスクに関する報告は希少である。Jenkins ら¹⁵⁾は、形態観察や元素分析などの手法を用いて、溶接ヒュームのキャラクタリゼーションを行った。彼らは、軟鋼の被覆アーク溶接および FCAW により生成された溶接ヒュームを調査するため、作業環境で発生する溶接ヒュームとスラグに対して、エネルギー分散

*1 名古屋国際工科専門職大学 工科学部 情報工学科

連絡先: 〒450-0002 名古屋市中村区名駅 4-27-1

名古屋国際工科専門職大学 加藤 伸之

E-mail: kato.nob@iput.ac.jp

*2 京都大学 環境安全保健機構

*3 労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター

ばく露評価研究部

*4 労働安全衛生総合研究所 環境計測研究グループ

型 X 線分光法(EDS)による形態観察および元素分析を実施した。ステンレス鋼溶接から発生する溶接ヒュームおよび溶接スラグの粒子径と元素含有量を個別粒子分析によって解析した Mei ら¹⁶⁾も、金属粒子表面が人間の健康に影響を与えることを報告している。また Oberdörster らによると、肺の炎症パラメータは、吸着した粒子の表面積と相関のあることが判明している¹⁷⁾。このように、溶接ヒュームに代表される金属を含む粒子状物質の健康影響について理解を深めるには、粒子状物質の表面構造、形態、元素組成を各粒子径で評価することが重要である。

表面構造に着目した溶接ヒュームや溶接スラグ粒子の分析を行えば、これまでのバルク分析で見落とされていたばく露によるハザードを詳細に評価することができる。また、溶接ヒュームの表面近傍におけるフラックス元素(飽和蒸気圧の高い Bi など)の分布はまだ報告されていない。そこで当研究では、走査型電子顕微鏡(SEM)や後方散乱電子(BSE)イメージングによる EDS を用いて、ヒューム中のフラックス元素(Bi など)の分布を調べることで、金属元素の表面や近傍の有害元素を効果的に測定した。この分析により、溶接ヒュームばく露のハザードに関連する詳細な情報を得ることができる。筆者らは、既にこれらの結果を *Journal of Hazardous Materials* において報告済みである¹⁸⁾。本報では、上記ジャーナルで報告した内容に、溶接スラグの表面解析に対するより詳細な検討を加えた。

2 方法

1) 溶接ヒュームの生成とサンプリング

実験環境と測定ポイントの概要を図 1 に示す。ヒュームのサンプリングは図中の個人サンプラーを用いた。

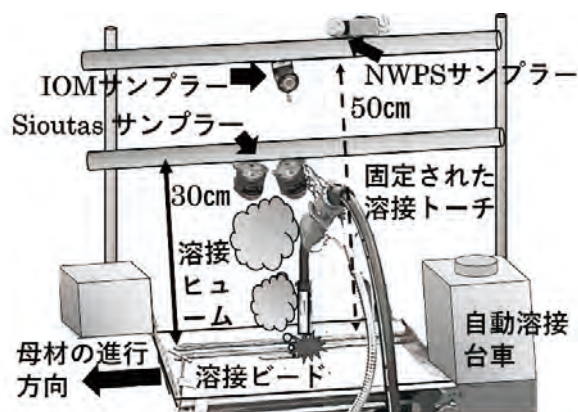


図 1 溶接ヒュームの生成とサンプリング実験装置の概要

溶接ヒュームは、半自動 CO₂ ガスアーク溶接機(YD-400VP1; Panasonic Smart Factory Solutions 株式会社)によって発生させた。ワイヤ突出し長は 1 cm とし、ヒュームの発生が安定するように溶接動作に配慮した。溶接トーチの角度は鉛直方向で固定した。溶接母材(12×150×400 mm オーステナイト系ステンレス鋼板; SUS304)は、自動溶接台車(PICOMAX-2; KOBELCO)

に載せ、一定速度(14.5 cm/min)で搬送した。溶接電流および電圧は 180A, 25V とした。溶加材(電極材)には、フラックス入りワイヤ(WEL-FCW308LT; 日本ウェルディングロッド株式会社)を使用した。サンプリングは、Sioutas Cascade Impactor (225-370; SKC; 以下 Sioutas サンプラー)、IOM sampler (225-70A; SKC; 以下 IOM サンプラー)および粉じん計 LD-6N2 (SIBATA)に取り付けられた NWPS sampler (NWPS-254; SIBATA; 以下 NWPS サンプラー)によって行った。なお、ここで使用した Sioutas サンプラーは、4つの粒径範囲(A: >2.5, B: 1.0-2.5, C: 0.5-1.0, D: 0.5-0.25 μm in aerodynamic diameter)の粒子を分級捕集でき、IOM サンプラー(空気動力学径 100 μm で 50%カットオフ)も溶接ヒュームの採取が可能である。NWPS サンプラーも、吸入性粉じんに該当する溶接ヒューム(空気動力学径 4 μm で 50%カットオフ)を捕集することが可能である。Sioutas サンプラーは、アーク点から鉛直方向に 30 cm, IOM サンプラーと NWPS サンプラーは 50 cm の位置に鉛直方向に設置した。これらのサンプリング位置は、溶接作業者の呼吸域の位置を想定したものである。アークの高温による熱上昇気流によって上方に拡散したヒュームは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)結合ガラス繊維フィルター(TX40HI20WW; Pall)上に捕集した。溶接ヒュームの捕集時間は連続 120 秒間とした。フィルターの秤量には、最小読み取り能力 0.01 mg の電子分析天秤(Genius Balance ME235S; Sartorius AG)を用い、ヒュームの捕集前後の重量差からヒュームの捕集量を求めた。NWPS サンプラーには TX40HI20WW フィルターを使用し、ICP-AES による金属分析用の試料として 4 サンプルを得た。

SEM-EDS 観察には、孔径 5.0 μm のポリカーボネートメンブレンフィルター(Isopore; Merck Millipore)を使用した。Sioutas および IOM サンプラーには、Isopore フィルターを使用した。SEM 観察用のサンプル採取には図 1 の装置を用い、その際の溶接時間は 20 秒間とした。なお、この採取前にはポンプの安定時間として 60 秒間を取るため、総サンプリング時間は 80 秒となる。

2) 分析

試料フィルターを約 4×4 mm に切断し、カーボン導電性テープで SEM 試料マウントに固定した。Isopore フィルター上に捕集したヒュームを電界放電型 SEM (FE-SEM; JSM-7900F; JEOL; 加速電圧 1.0 kV)で観察し、EDS(X-Max 150; Oxford Instruments; 加速電圧 10 kV)で分析を行った。この際、フィルターの帯電を避けるため、スパッタリング装置(EM ACE600; LEICA)を用いて 4.2 nm 厚の白金コーティングを施した。さらに、溶接ビードを覆う溶接スラグをピンセットで採取し、これを SEM-EDS によって分析した。SEM-EDS 分析結果の信頼性を確保するため、金属のバルク分析は ICP-AES (Optima 7300 DV; PerkinElmer)によって行った。

なお、ICP-AES はアキシアルビューモードで動作させた。溶接開始前(ヒューム発生前)に、上記サンプリング地点で空採取したヒュームの測定値をバックグラウンド濃度とした。定量下限(LOQ)は、5回測定した相対標準偏差(RSD)9%以下の平均濃度に、標準偏差(SD)の10倍を加算した値とした。本研究で選択した波長は、Cr(205.56 nm)、Mn(257.61 nm)、Fe(238.204 nm)、Ni(231.604 nm)である。試料処理は NIOSH Manual of Analytical Methods 7304¹⁹⁾の手順に基づいた。捕集したヒュームは、12 mL の硝酸溶液(10 mL:60% HNO₃ + 2 mL Milli-Q water)で溶解させ、金属を抽出するために、マイクロウェーブ(ETHOS UP; Milestone)を使用した。溶接ヒュームの溶解後、試料溶液をろ過し、Milli-Q 水で分析に適した濃度に希釈、調整して ICP-AES 分析を行った。Cr、Mn、Fe、Ni の標準溶液と 1ppb~1ppm の内部標準(Y)を含む 10mL の硝酸溶液(3%硝酸溶液)を用いて校正試料を作製した。

3 結果

1) SEM 観察

Sioutas サンプラーで捕集したヒュームの SEM による形態観察(LED:二次電子像)を図2に示す。

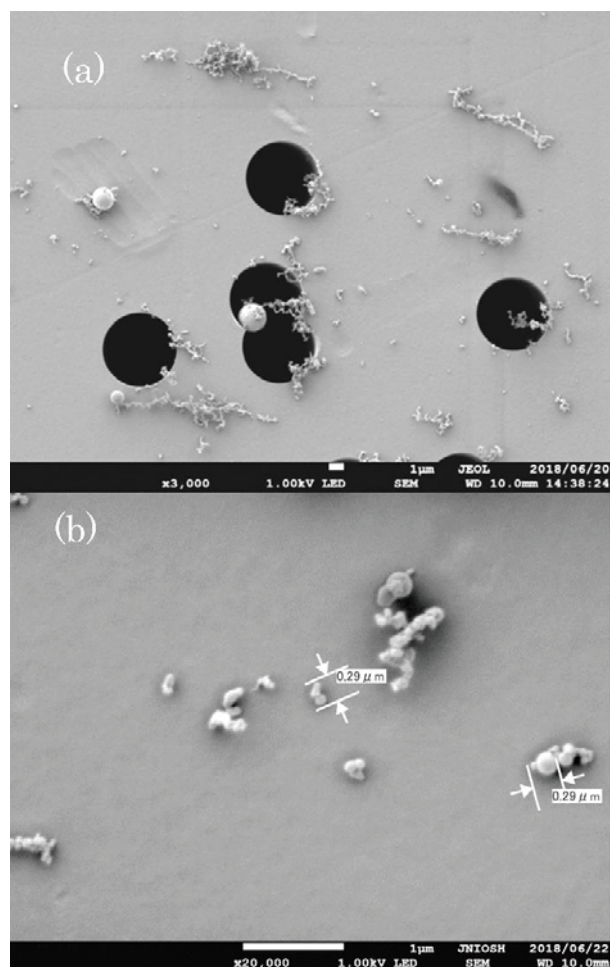


図2 Sioutas サンプラーで分級した溶接ヒュームの SEM 像
(a) ステージ A の溶接ヒューム(粒径範囲: >2.5μm, 50%カット空力径), 倍率 3000 倍, (b) ステージ D の溶接ヒューム(0.5 ~ 0.25μm, 50%カット空力径), 倍率 20000 倍。

ステージ A で捕集されたヒュームを観察したところ、球状粒子やナノ粒子の凝集体が観察され(図 2a), 最大径が 10 μm を超える凝集体も見られた。一方、ステージ D(50%カットオフ径: 空力直径 0.25~0.5 μm)では幾何学的直径が 1 μm を超える凝集体も観察された(図 2b)。Sioutas サンプラーで空気力学的直径に基づいて分級捕集したヒュームの凝集体は密度が低く、幾何学的直径が空気力学的直径を大幅に上回っていた。ミクロンサイズの球状粒子と 1 μm 以上の凝集体が同じステージで観察されたのはこのためである。図 3, 4 に、ステージ A で採取した直径 2 μm 以上の球状粒子の SEM 画像と EDS 分析による元素マッピングの結果を示す。図 3 は、ミクロンサイズの球状粒子の周辺にナノサイズの凝集体が観察された代表的な例である。表 1 に図 3 の粒子表面の EDS による元素分析結果を示す。スペクトル 1 とスペクトル 2 から、ミクロンサイズの球状粒子は表面の部位によって組成が変わり、基本的に Mn, Fe, O, Cr の元素から構成されることが示された。その他、Si, Ti, Na, K, Bi, Mg なども確認された。図 4 は、粒子の表面全体を元素マッピングした結果である。O は含有率が最も高く、均一に分布しているため高い輝度で検出された。次に含有率の高い Mn も表面付近で輝度が高く検出された。さらに、表面を形成している Na, K, Si, Ti などの元素でも比較的輝度が高く検出されている。これらのフラックス元素は表面に堆積して粒子を覆うことが確認された(図 3h, 3j, 3k)。なお、表 1 から読み取れるように、Cr では両スペクトル間で 2 倍近くの差が見られ、元素によっては分布にばらつきのあることが判る。

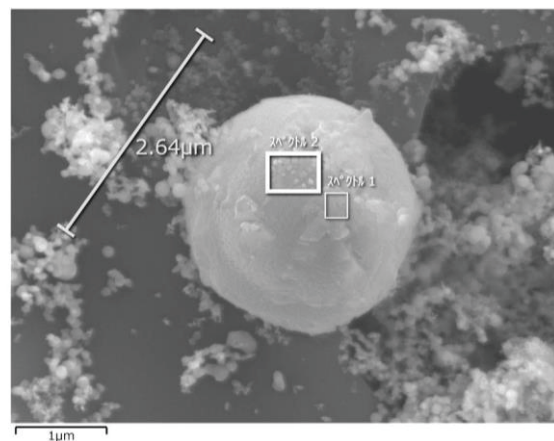


図3 球状粒子の SEM 像(BSE 像)およびスペクトル分析の特定範囲

表 1 図 3 の球状粒子表面のスペクトル分析結果

	O	Mn	Cr	Fe	C	Ti	Si	Na	K	Mg	Bi
スペクトル 1	29.1	15.9	12.9	12.8	10.1	9.6	3.9	2.7	2.5	0.5	—
スペクトル 2	39.1	11.8	6.9	8.4	12.3	8	4.9	3.8	3.2	—	1.7

単位: wt%

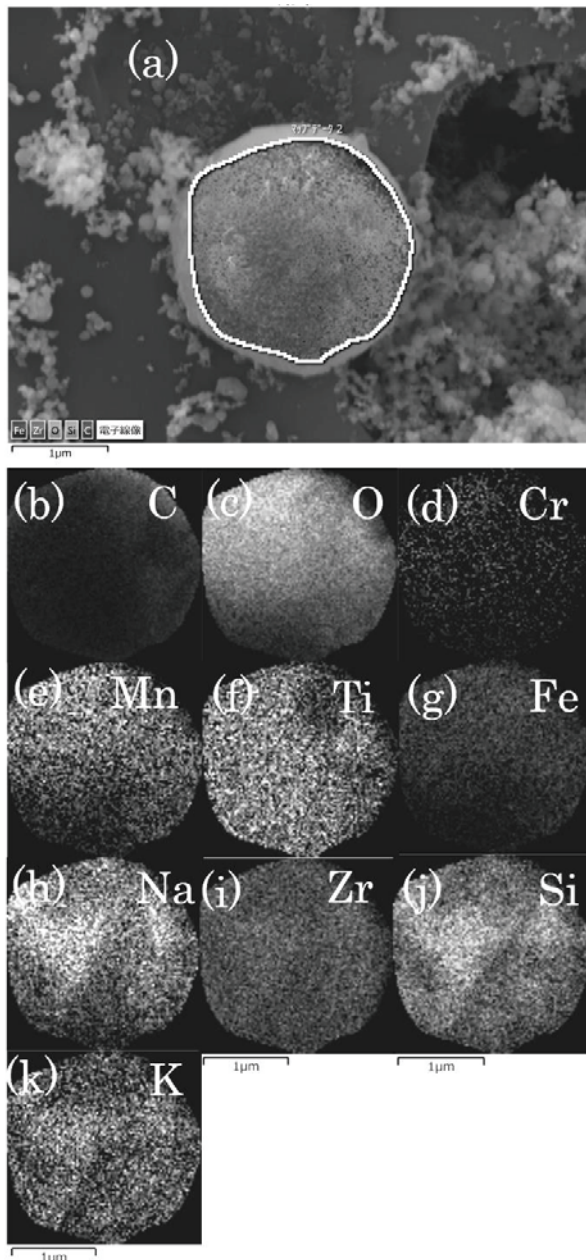


図4 球状粒子のEDSによる元素マッピング像(BSE像)
(a)複合元素マッピングの範囲、(b)C、(c)O、(d)Cr、(e)Mn、
(f)Ti、(g)Fe、(h)Na、(i)Zr、(j)Si、(k)K。

次に IOM サンプラーで採取した 2 つの球状粒子と凝集体の SEM 像を図 5 に示す。直径約 2 μm の小さい球状粒子は、元素マッピングの結果から O, Si, K, Na, F などが表面を覆い、Mn, Cr, Fe などとも含有されている(図 5c~5h, 5j, 5k)。一方、直径が 5 μm ほどの球状粒子は、2 μm の球状粒子とは異なり、Fe が濃くマッピングされ、Cr, Mn, Ni と O などステンレス由来の金属酸化物であることが確認された(図 5c, 5h, 5j, 5k, 5l)。これに対し凝集体では、フラックス由来の元素が目立ち(図 5c~5g, 5i)、他にも Mn, Cr, Fe, O からなるステンレスヒューム特有の金属による凝集体が検出された(図 5c, 5h, 5j, 5k)。ヒューム粒子に BSE イメージングを施した図 5a に着目すると、Bi は輝度が高く、ヒューム中に塊として存在して、球状粒子の構成元素ではないことが確認される(図 5i)。

また図 5b から、炭素は球状粒子表面付近にはほとんど存在しないことが確認された。なお球状粒子の外側で検出された炭素は、ポリカーボネートメンブレンフィルターに由来するものである。

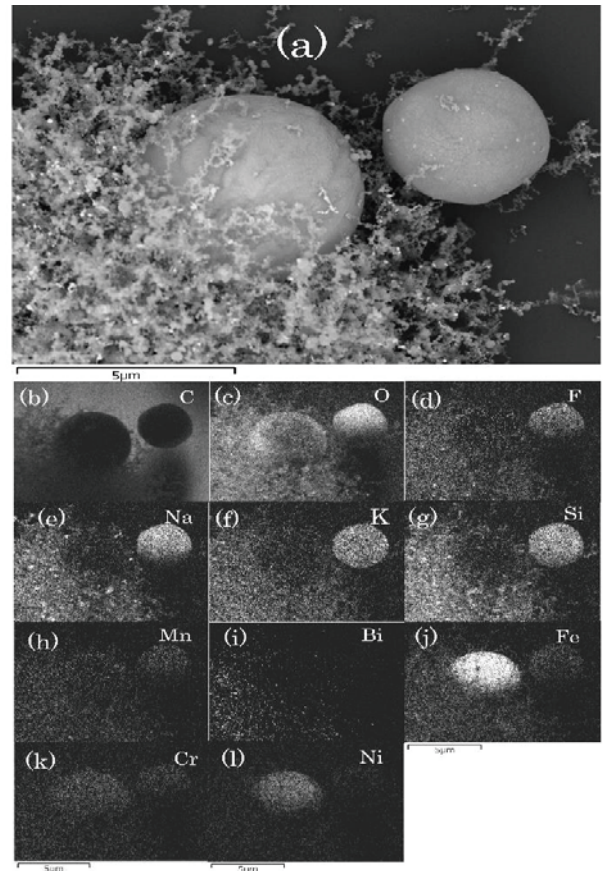


図5 IOM サンプラーを使用して採取したミクロンサイズの球状粒子と周囲の凝集体の SEM 像および EDS による元素マッピング像

(a) BSE 像、倍率 7500 倍、(b) C、(c) O、(d) F、(e) Na、(f) K、
(g) Si、(h) Mn、(i) Bi、(j) Fe、(k) Cr および (l) Ni。

2) ICP-AES によるバルク分析

ICP-AES による金属のバルク分析の結果は以下の通りであった。順に Cr (205.56 nm): $6.09 \pm 0.6 \text{ wt\%}$ (mean $\pm$ SD) 6.11 ppb (LOQ), Mn (257.61 nm): $12.36 \pm 0.8 \text{ wt\%}$, 1.1 ppb, Fe (238.204 nm): $10.22 \pm 1.6 \text{ wt\%}$, 5.96 ppb, Ni (231.604 nm): $0.96 \pm 0.15 \text{ wt\%}$, 6.32 ppb の値を得た。

3) スラグ分析

スパッタリングによる Pt コーティングの前処理を行わない溶接スラグ試料を SEM-EDS で分析した。採取したスラグの表面情報を EDS によって取得し、形態観察を行った結果を図 6 に示す。

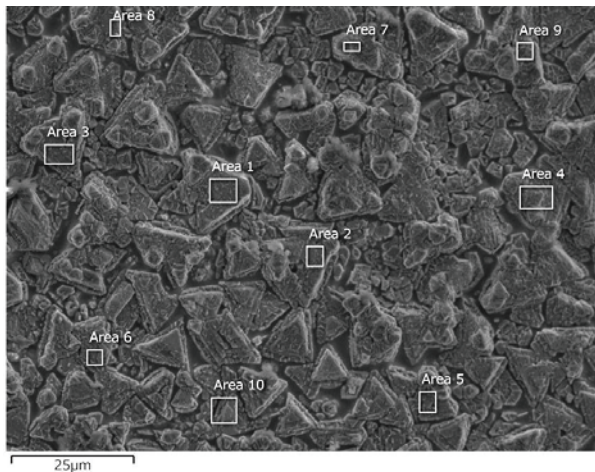


図 6 溶接時に形成されたスラグの SEM 像 (LED) 1000 倍
および EDS による元素分析の測定場所 10 点

表 2 測定場所と各元素の質量比 (wt%)

Area	O	Mn	Na	C	Ti	Mg	Fe	Zr	K	Al	Si	Cr	Ni	Ca
1	35.8	50.7	4.6	3.5	1.4	1.0	0.7	0.7	0.4	0.3	0.3	0.5	—	0.2
2	36.1	49.0	4.7	3.7	2.0	0.9	1.4	0.6	0.3	0.4	0.4	0.5	—	0.2
3	30.9	56.2	4.4	2.1	2.0	0.6	1.1	0.6	0.5	0.2	0.4	0.8	—	0.1
4	37.5	46.9	5.3	5.2	1.4	1.0	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.2
5	26.7	58.2	5.2	1.7	3.1	0.5	1.7	0.5	0.4	0.2	0.3	0.6	0.3	0.2
6	35.7	47.7	5.1	4.5	2.2	0.9	1.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.1
7	32.2	46.6	5.2	9.3	2.0	0.7	1.4	0.6	0.2	0.6	0.4	0.3	0.2	0.4
8	33.8	48.9	5.8	4.8	2.0	0.7	1.1	0.5	0.2	0.3	0.3	0.6	0.9	0.1
9	35.2	43.5	5.6	9.8	1.8	0.8	0.5	0.6	0.2	0.3	0.5	0.6	0.1	0.4
10	36.8	41.4	6.2	3.2	4.0	0.9	2.2	1.2	0.6	0.8	1.8	0.4	0.4	0.2

表 2 は測定部位と元素の質量比をまとめた結果である。各元素の平均質量%は、O : 34.1 ± 3.3 wt% (mean $\pm$ SD), Mn: 48.9 ± 5.16 wt%, Na: 5.2 ± 0.6 wt%, C: 4.8 ± 2.7 wt%, Ti: 2.2 ± 0.8 wt%, Mg: 0.8 ± 0.2 wt%, Fe: 1.2 ± 0.6 wt%, Zr: 0.6 ± 0.2 wt%, K: 0.3 ± 0.1 wt%, Al: 0.4 ± 0.2 wt%, Si: 0.5 ± 0.5 wt%, Cr: 0.5 ± 0.1 wt%, Ni: 0.4 ± 0.3 wt%, Ca: 0.2 ± 0.1 wt%であった。これにより、スラグの表面は主に Mn の酸化物で覆われており、Na や炭酸ガスに由来する C の割合も相対的に高かった。Mn および Na は 10 %程度の偏差だったが、Ti, Fe, Al, Si, Ni 等の偏差は平均値の 50 %を超え、ばらつきが大きい結果となった。Mn の含有率が突出して高いため、その他の元素の含有率は%オーダー以下となった。図 7 に、スラグの表面構造(EDS による元素マッピング像 : wt% 表示)を示す。表 2 の EDS によるスラグ表面のエリア分析で示したように、スラグ表面の元素分析では Mn の輝度が高く(図 7d)、他にも O(図 7b)、Na (図 7c)、Ti (図 7g)および C (図 7f)の像が認められた。これによりスラグ中の元素の堆積構造は Al, Ti, C がベースの部分を構成し、その上を Mn, さらにその上を Na と O が覆っていると読み取れる。このことは Ti のマッピング像の凸部分が Mn のマッピング像の凹んだ部分に相当し、Mn の凸部分が、Na と O のマッピング像の凹んだ部分に相当する(Mn の表面を Na と O が覆っている)ことから確認できる。換言すると、スラグは層構造をしており、下層は Ti, C およ

び Al で、その上を Mn が覆い、最上層を Na 酸化物が覆って、スラグを積層構成することにより、溶接ビードの酸化を防止していることが確認された。

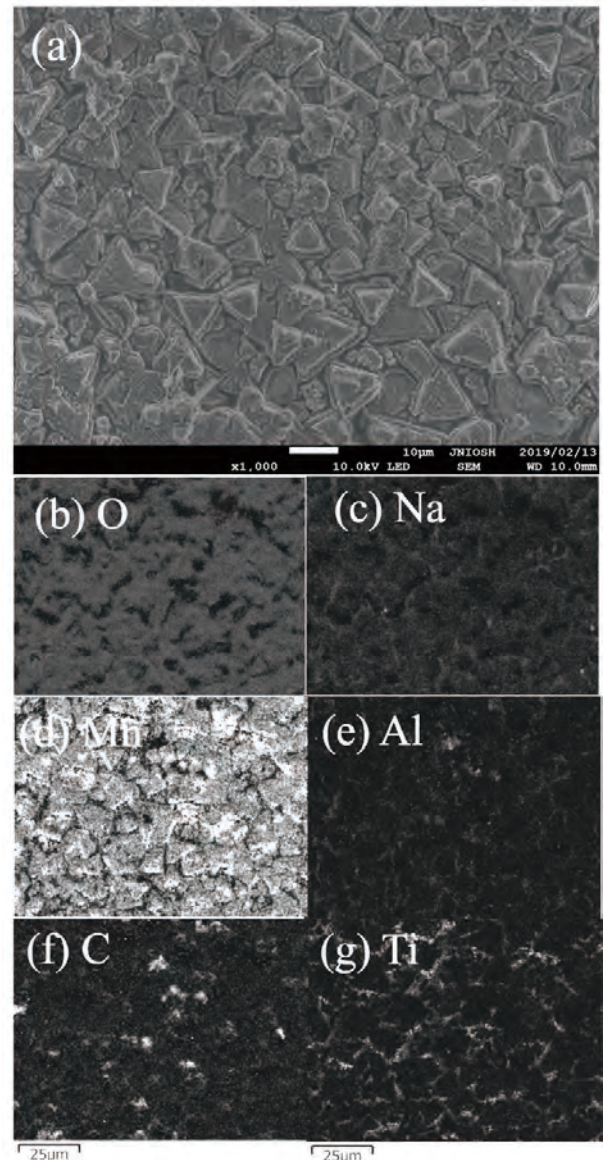


図 7 溶接時に形成されたスラグの SEM 像および EDS による元素マッピング像 (wt%)

(a)LED 像, 倍率 1000 倍, (b)O, (c)Na, (d)Mn, (e)Al, (f)C, (g)Ti.

4 考察

Yoon ら¹⁰⁾は、ステンレスのフラックス入りワイヤーを用いた CO₂ ガスアーク溶接から発生するヒュームのバルク分析を行った。その結果、1 種類のワイヤーで発生した溶接ヒュームの質量比は、14.2 wt%(Fe), 6.41 wt%(Cr), 10.6 wt%(Mn), 1.46 wt%(Ni)であったと報告している。また、Keane ら²⁰⁾は、ステンレスを用いた GMAW によって発生するヒュームを分析し、ヒューム中の Mn の総質量比は 7-15 wt% であったと報告している。本研究における吸入性粉じんのバルク分析結果の各平均値は、Fe : 10.22 wt%, Cr : 6.09 wt%, Mn : 12.36 wt%, Ni : 0.96 wt%であり、Mn 濃度が最も高かった。

Yoon ら¹⁰⁾の結果と比較すると、Fe の質量比のみが若干低いものの、他の元素の結果は良好な一致を示した。なお、Villaume ら²¹⁾は、FCAW によって発生する金属元素のうち、Mn は一般に 1.0 wt%~13.5 wt%を占めていると報告しており、これは本研究の結果と一致している。

特性評価について、Zimmer ら²²⁾は、フラックス蒸気や CO₂を多く含むシールドガス中での溶接からは、比較的大きな粒径の球状粒子が発生することを報告している。図 2、図 5 に示した通り、Sioutas サンプラーのステージ A は粒径約 2.5 μm の球状粒子が、IOM サンプラーでは 5 μm 以上の球状粒子が捕集されており、Zimmer らによる結果と概ね一致している。

溶接ヒュームの形成は、核の生成と凝縮成長過程を経る。溶接プールから一次粒子の放出(スパッタなど)および金属蒸気による核(コア)が生成される(核の生成過程)。コアシェル構造を持ったヒュームは、凝縮物がシェルとして形成され、スピネル結晶構造を持つコアの周りに積層する(凝縮成長過程)¹³⁾。Sowards ら²³⁾は、軟鋼の被覆アーク溶接から採取した 2 種類のヒュームを観察したところ、一方のヒュームはコアシェル構造であり、もう一方のヒュームはナノサイズの一次粒子の凝集体であったことを報告している。さらに X 線回折(XRD)分析を行った結果、前者のコアはスピネル構造(Fe₃O₄ および (Fe, Mn)₃O₄)をしており、シェルは Si に富むことがわかった。本研究では、ステンレスの代表的な元素(Cr, Fe, Ni など)で構成される粒子や、表面にフラックス由来の Si, Na, K が分布する粒子が観察された(図 4, 5)。また、図 2b ではナノサイズの一次粒子による凝集体についての報告と符号するものである。コアシェル構造を持つ金属に着目したものとして、粒子径と元素分布の関係を検証した Worobiec ら²⁴⁾の報告がある。彼らは、軟鋼の被覆アーク溶接から発生するヒュームを Sioutas サンプラーによって採取し、これを蛍光 X 線分光法およびマイクロラマン分光法によって分析した。その結果、Fe 含有率はミクロンサイズ粒子において高いことが示され、0.25 μm 以下の微粒子では、Fe, Ti よりも K, Si, Na などのフラックス元素の含有率が高かったと報告している。つまり、フラックス由来元素はマイクロサイズの粒子よりもナノ粒子に多く含有され、シェル構造の粒子では、表面のシェル部分に分布するという。また、Cr, Mn, Fe の分布は直径に依存しないことなどが認められた。本研究では、Si, Bi, Fe, Na, K 等の含有率は、IOM サンプラーで得られた凝集体中において、特に含有率が高かった(図 5)。Fe がマイクロサイズから、ナノ粒子までの凝集体に広く分布している点は、先行研究の結果と一致した。

Bi(フラックス添加剤)については、BSE 検出器と SEM の併用により、容易に確認できることがわかった。これは、Bi が溶接ヒューム中に均一に分布せず、Bi の酸化、核生成、凝縮によって形成されたナノ粒子凝集体の一部として存在することを示唆している。したがって、Bi と類似した物性を持つフラックス成分が偏在していると考えられる。

溶接スラグに着目すると、Mn は主に粒子の表面付近に分布していることが示された。サブマージアーク溶接を用いたスラグ形成に関する先行研究では、溶接ヒュームがスラグ表面に点在していることを報告している²⁵⁾。さらに、シールドガスの CO₂率が高いほど、FeO コアで発生する凝集体は Fe コアで発生する凝集体より多くなるため、ヒュームの個数濃度が高くなるという²⁶⁾。CO₂アーク溶接を行った本研究でスラグ表面に多数のヒューム粒子が形成されたのはこのためと推察される。また、この結果として、溶接材料中に存在する Mn がスラグとして捕捉されたものと考えられる。当研究では、Mn を含むヒューム粒子はスラグの下層の Ti や Si と伴に堆積・結合しており、Na や O も堆積していることを確認した。さらに、スラグには大量の Mn が閉じ込められているため、Mn の酸化物がスラグ表面の全面に広がることを確認した(図 7d)。桑名ら²⁷⁾は、溶接中に吸収された O は酸化物に変換され、Mn 量が増加すると Mn 酸化物の面積が拡大すると報告している。スラグを除去する際に粉じんが発生することを考えると、スラグは溶接ヒュームと並ぶばく露リスクの一つと言えよう。

ヒュームの化学組成は、ヒュームがヒトの呼吸器系に沈着した後の溶解過程に影響を与える。また、ヒューム粒子の形態によって、局所的な沈着割合が異なることが報告されている^{28, 29)}。したがって、ヒュームの形態観察は、作業環境中の粒子の動態に基づく作業者のばく露シミュレーションを構築する上で有用である³⁰⁾。肺気道モデルは、肺クリアランスの計算流体力学(CFD)解析に利用されているが、Horsfield モデル³¹⁾は、ヒトの肺の気道に関する解剖学的構造に基づく体系的な分類モデルとして知られている。Feng ら³²⁾は離散要素法(DEM)と CFD の結合モデルを用いてヒト肺への粒子沈着を計算し、Zhao ら³³⁾は CFD シミュレーションを使用し、溶接作業者の肺への粒子沈着を計算した。Tian ら³⁴⁾は CFD モデルで計算した局所沈着を医薬品吸入器の生体内局所沈着と比較している。今後、溶接ヒューム表面情報に関する本研究の成果は、in vitro および in vivo の両研究を通じて、詳細なリスク評価に貢献するものと期待される。

5 まとめ

溶接ヒュームと溶接スラグの表面近傍の元素分布と構造を詳細に把握するため、個体粒子分析を行った。その結果、以下の 4 点が確認された。

- 1) フラックス剤により表面に元素の分布パターンが形成されている球状粒子が認められた。
- 2) 主にステンレス金属に含まれる元素から構成される球状粒子が認められた。
- 3) 溶接ヒュームは球状粒子とナノ粒子の凝集体から構成され、ナノ粒子の凝集体にステンレス由来の凝集体が存在するが、フラックス元素の影響が球状粒子よりも大きい。特に、Bi に関しては、一次粒子が凝集した後に点在していることが認められた。

4) 溶接スラグ中の Mn 量は溶接ヒューム中に存在すると推定される Mn 量に依存し、その構造は層構造であった。

化学物質の生体内動態を評価する上で、溶接ヒュームの表面情報は重要である。また、個体粒子分析の使用により、球状粒子や凝集体の形態決定が容易になる。これらの形態観察は、作業環境における粒子の動態に基づく作業者の肺への沈着量を推定する際に有用である。作業環境管理において見過ごされがちな溶接ヒュームや溶接スラグのばく露リスクを数値計算により、低減することも可能である。

参 考 文 献

- Palmer WG. Effect of Welding on Health-VII. American Welding Society. 1989; VII.
- Palmer WG, Eaton JC. Effect of Welding on Health-XI. American Welding Society. 2001; XI.
- Antonini JM. Health Effects of Welding. Crit. Rev. Toxicol. 2003; 33(1), 61-103.
- International Agency for Research on Cancer. Welding, indium tin oxide, molybdenum trioxide. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. IARC Working Group. 2017; 118.
- Gordon T, Fine J. Metal Fume Fever. Occup Med. 1993; 8, 505-517.
- Sjogren B, Iregren A, Frech W, Hagman M, Johansson L, Tesarz M, Wennberg A. Effects on the nervous system among welders exposed to aluminium and manganese. Occup. Environ. Med. 1996;53(1), 32-40.
- Iregren A. Psychological Test Performance in Foundry Workers Exposed to Low Level of Manganese. Neurotoxicol. Teratol. 1990; 12, 673-675.
- Antonini JM, Taylor MD, Zimmer AT, Roberts JR. Pulmonary Responses to Welding fumes: Role of Metal Constituents. J. Toxicol. Environ. Health Part A. 2003; 67, 233-249.
- Bruinink A, Reiser P, Müller M, Gähwiler BH, Zbinden G. Neurotoxic effects of bismuth in vitro. Toxicol. In Vitro. 1992; 6(4), 285-93.
- Yoon CS, Paik NW, Kim JH, Chae HB. Total and Soluble Metal Contents in Flux-Cored Arc Welding Fumes. Aerosol Sci. Technol. 2009; 43, 511-521.
- Howden DG, Desmeules MJA, Saracci R, Sprice NL, Herber PI. Respiratory hazards of welding: occupational exposure Characterization. Am. Rev. Respir. Dis. 1988; 138, 1047-1048.
- Antonini JM, Keane M, Chen BT, Stone S, Roberts JR, Berry DS, Andrews RN, Frazer DG, Sriram K. Alterations in welding process voltage affect the generation of ultrafine particles, fume composition, and pulmonary toxicity. Nanotoxicology. 2011; 5(4), 700-710.
- Zimmer AT, Biswas P. Characterization of the Aerosols Resulting from Arc Welding Processes. J. Aerosol Sci. 2001; 32, 993-1008.
- Sowards JW, Ramirez AJ, Lippold JC, Dickinson DW. Characterization procedure for the analysis of arc welding fume. Weld J. (Miami, Fla). 2008; 87, 76-83.
- Jenkins NT, Eagar TW. Chemical analysis of welding fume particle-airborne particle size is the most important factor in determining the accuracy of a method for chemical analysis. Weld J. 2005; 84, 87-93.
- Mei N, Belleville L, Cha Y, Olofsson U, Wallinder IO, Persson KA, Hedberg YS. Size-separated particle fractions of stainless steel welding fume particles – A multi-analytical characterization focusing on surface oxide speciation and release of hexavalent chromium. J. Hazard. Mater. 2018; 342, 527-535.
- Oberdörster G, Ferin J, Gelein R, Soderholm SC, Finkelstein J. Role of the alveolar macrophage in lung injury: studies with ultrafine particles. Environ. Health Perspect. 1992; 97, 193-199.
- Kato N, Yamada M, Ojima J, Takaya M. Analytical method using SEM-EDS for metal elements present in particulate matter generated from stainless steel flux-cored arc welding process. J. Hazard. Mater. 2021; 424 (Pt B), 127412.
- NIOSH Analytical Methods Manual, 5th edition, Method 7304, Elements by ICP Microwave Digestion.
- Keane M, Stone S, Chen B. Welding fumes from stainless steel gas metal arc processes contain multiple manganese chemical species. J. Environ. Monit. 2010; 12, 1133-1140.
- Villaume JE, Wasti K, Liss-Suter D, Hsiao S. Effect of Welding on Health. American Welding Society. 1979.
- Zimmer AT, Baron PA, Biswas P. The influence of operating parameters on number-weighted aerosol size distribution generated from a gas metal arc welding process. J. Aerosol Sci. 2002; 33, 519-531.
- Sowards JW, Ramirez AJ, Dickinson DW, Lippold JC. Characterization of welding fume from SMAW electrodes-part II. Weld J. (Miami, Fla). 2010; 89, 82-90.
- Worobiec A, Stefaniak EA, Kiro S, Oprya M, Bekshaev A, Spolnik Z, Potgieter - Vermaak SS, Ennan A, Grieken RV. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with x-ray and Raman based methods. X-Ray Spectrom. 2007; 36, 328-335.
- Annoni R, Souza PS, Petranikova M, Miskufova A, Havlik T, Mansur MB. Submerged-arc welding slags: Characterization and leaching strategies for the removal of aluminum and titanium. J. Hazard. Mater. 2013; 244-245C, 335-341.

- 26) Zimmer AT. The influence of metallurgy on the formation of welding aerosols. *J. Environ. Monit.* 2002; 4, 628-632.
- 27) Kuwana T, Sato Y. Effect of additional elements on oxygen absorption by steel weld metal during arc welding. (Part II). *Q. J. Jap. Weld. Soc.* 1989; 7(1), 49-56.
- 28) ICRP. Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. 1994; Publication 66.
- 29) Hofmann W. Modelling inhaled particle deposition in the human lung-A review. *J. Aerosol Sci.* 2011; 42, 693-724.
- 30) Kato N, Matsui Y, Yoneda M. Dynamics of nanomaterials released from polymer composites in the pelletizing process. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017; 838, 012009.
- 31) Horsfield K, Cumming G. Morphology of the bronchial tree in man. *J. Appl. Physiol: Respir. Environ. Exerc. Physiol.* 1968; 24, 373-383.
- 32) Feng Y, Kleinstreuer C. Micron-particle transport, interaction and deposition in triple lung-airway bifurcations using a novel modeling approach. *J. Aerosol Sci.* 2014; 71, 1-15.
- 33) Zhao J, Feng Y, Bezerra M, Wang J, Sperry T. Numerical simulation of welding fume lung dosimetry. *J. Aerosol Sci.* 2019; 135, 113-129.
- 34) Tian G, Hindle M, Lee S, Longest PW. Validating CFD Predictions of Pharmaceutical Aerosol Deposition with In Vivo Data. *Pharm Res.* 2015; 32, 3170-3187.