

2016A1670

BL01B1

溶接ヒュームに含まれる六価クロムの含有率に関する研究 Content of Chromium (VI) in Welding Fumes

松井 康人, 長野 有希子, 長屋 太樹, 加藤 伸之, 塩田 憲司, 米田 稔
Yasuto Matsui, Yukiko Nagano, Taiki Nagaya, Nobuyuki Kato, Kenji Shiota, Minoru Yoneda

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻
Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

ステンレスの溶接現場において、発がん性を有する六価クロムの発生が報告されている。しかしながら、溶接ヒューム中のクロムの組成（六価クロムと三価クロムの割合）を、溶接の条件に応じて定量的に評価した報告は少ない。そこで本研究では、TIG 溶接および被覆アーク溶接ヒュームを粒径毎に捕集し、全クロム中六価クロム含有率を、粒径毎に評価することとした。放射光を用いた Cr K 端 XANES スペクトルを取得し六価クロムに特徴的なプレエッジピークを解析することにより、溶接ヒューム粒径毎における全クロム中六価クロム含有率を求めた。その結果、TIG 溶接ヒュームではいずれの粒径においても六価クロムは検出されなかった。被覆アーク溶接ヒュームでは多くの粒径で六価クロムが検出され、0.25～4.3 μm の粒径範囲においては全クロム中六価クロム含有率が約 68%と、他の粒径における含有率の数倍であった。

キーワード： 溶接ヒューム、六価クロム、粒径

背景と研究目的：

金属部材を接合させる手段の一つに溶接がある。溶接は接合させる際に電気をを用いて部材間に熱や圧力をかけるため、作業には様々な危険因子が考えられる。中でも、溶接ヒュームの吸入による人体への影響に関する報告は多い [1, 2]。ヒュームとは、溶接の際に生じる金属蒸気が空気中で急速に酸化され、同時に急速に冷却固化することで極めて微細な固体粒子となり、溶接部位からの上昇気流とともに煙状となって上昇したものを指す [3]。固体の大きさはほとんどが粒径 10 μm 以下であり、粒径が 0.1 μm 以下のいわゆるナノ粒子も多く含まれている [4]。これらの粒子は、肺胞領域などの呼吸器のより深部に到達、侵入することが報告されており [5, 6]、毒性学的にも重要な意義をもつ。

ステンレス鋼を被覆アーク溶接する際のヒュームを、元素成分を分析した結果、クロム、マンガンとこれらの酸化物が、総量の約 10 %を占めていた [7]。クロムは三価のものが一般環境では安定であり、対して六価のクロムは酸化能が高く、不安定な物質である。六価クロムは皮膚や粘膜に付着した際に、皮膚炎や腫瘍を引き起こされることが知られており、労働現場においては鼻中隔穿孔を引き起こすことが報告されている [8]。

一方で、溶接の条件（トーチと母材の距離、印加電圧、アルゴンガス雰囲気など）に対して、ヒュームの発生量および、その粒径変化、元素組成などを詳細に調べた報告は少なく、さらにステンレス溶接で懸念される、六価クロムの発生量を定量評価している報告は皆無と言える。ヒュームの粒径によって鉄の酸化数が異なるという報告があることから [9]、クロムも同様に粒径による酸化数の変化が存在している可能性が考えられる。そこで本研究では、溶接法、および溶接中の還元ガスの比率を変化させた溶接を実験室にて再現することで、粒径毎の個数濃度を測定したステンレス溶接ヒュームに含まれるクロムの酸化状態を、X 線吸収端近傍構造 (XANES) により観察し、クロムの標準物質との比較分析を通して、全クロム中六価クロムの粒径別半定量評価を行うこととした [10]。

実 験：

溶接方法として、被覆アーク溶接法と TIG 溶接法を用いることとした。被覆アーク溶接法では、給電部のホルダーを人の手で保持して運棒させる。心線に被覆剤（フラックス）を塗布した棒状の溶接棒を、被覆剤のない先端部に給電部となるホルダーを挟み込むことで、棒の先端と母材と

の間でアークを発生させる。その熱で心線および、被覆剤が溶融し、溶滴となって溶融池へと移行する。TIG 溶接法は、タングステンイナートガス (Tungsten Inert Gas) アークに由来し、不活性ガスの噴気中でタングステン電極と母材の間にアークを発生させ、アーク熱を利用して母材と溶加材を溶融させて溶接する方法である。一般的にはイナートガスとしてアルゴンが用いられる。本研究では、溶接母材は SUS304 2B、溶接棒は ES308 (JIS Z3221) を使用した。母材、棒材ともにクロムを 18 %、ニッケルを 8 % 含有している。棒材の棒径は約 2.0 mm、棒長は約 300 mm であった。アーク電圧は 200 V、電流を 50 A とした。TIG 溶接におけるシールドガスには、アルゴンガスを使用し、流量は 2.0 L/min と 4.0 L/min の 2 系統とした。

ヒュームの個数濃度モニタリングおよび、粒子のフィルターへの捕集時に大気中に存在する粒子などの固体成分と区別する必要があるため、個数濃度を一定以下に制御したチャンバー内で溶接を行うこととした。粒子のフィルターへの捕集は、アンダーセン型低圧カスケードインパクト (MAIS-10、東京ダイレック) を使用し、チャンバー内で発生させたヒュームを粒径別に捕集した。粒径範囲は 0.030~8.8 μm であり、10 段階 (Stage1~Stage10) で分級した。各ステージに設置したフィルターに捕集される固体の粒径 (50 %カットオフ値) を表 1 に示す。

表 1 インパクトの各ステージに捕集される固体の粒径

Stage Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Diameter (μm)	8.8	4.1	2.3	0.88	0.49	0.24	0.15	0.095	0.06	0.03

2 種類 (六価クロムとして三酸化クロム (和光純薬) と、三価クロムとして酸化第二クロム (和光純薬)) のクロムの比率を変えて配合することで六価クロム含有標準物質を作り、窒化ホウ素によりペレット状にした。SPRING-8 のビームライン BL01B1 にて放射光を照射し、透過法を用いて測定することで、5,900~6,100 eV の範囲で Cr K 端 XANES スペクトルを得た (図 1a)。全クロム中六価クロム含有率と 5,990 eV 付近に検出されるプレエッジピーク面積に比例関係が認められたことから (図 1b)、フィルター上に捕集したヒュームも同様に、5,900~6,100 eV のスペクトルからプレエッジピーク面積を求めることで、各ヒューム中の全クロム中六価クロム含有率を算出した [11]。ヒュームのスペクトルは、捕集量および測定時間を考慮し TIG 溶接では Stage3~8 および Stage10、被覆アーク溶接では Stage1~10 に対して多素子半導体検出器により蛍光法にて測定した。全クロム中六価クロム含有率の定量下限値は、プレエッジピーク面積の標準偏差の 3 倍の値を用いて検量線より計算し、9.6 % であった。

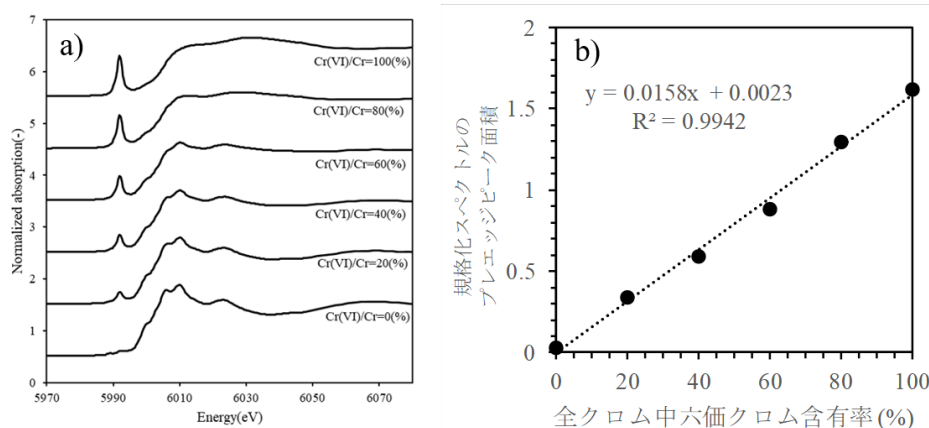


図 1 六価クロム含有標準物質の測定結果

a) Cr K 端 XANES スペクトル

b) 全クロム中六価クロム含有率検量線

結果および考察：

TIG 溶接法のヒュームにおいて、いずれのスペクトルにおいても六価クロムの特徴であるプレエッジピークは確認できず、全クロム中六価クロム含有率も定量下限値未満であった。いずれも類似したスペクトル形状を認め、アルゴンガス流量やヒューム粒径による大きな差異は、見られなかった (図 2a および 2b)。一方で、被覆アーク溶接法のヒュームにおいては、Stage1~6 およ

び Stage8 のスペクトルにおいて 5,991 eV 付近にプレッジピークが観測された (図 2c)。全クロム中六価クロム含有率は、Stage1 で 22.6 %、Stage2~6 で 67.7~68.8 %、Stage8 で 38.3 % と試算され、ヒューム粒径が 0.25~4.3 μm の範囲において六価クロム含有率が高くなったことから、粒径によってクロムの酸化数に変化があることが分かった (図 3)。Stage7 および Stage9 において検出下限未満となったが、他の Stage に比べスペクトルの S/N が悪く、ヒューム捕集量が十分ではなかった可能性が考えられた。同様の理由で両溶接方法ともに、Stage10 では解析できるスペクトルを取得することができなかった。

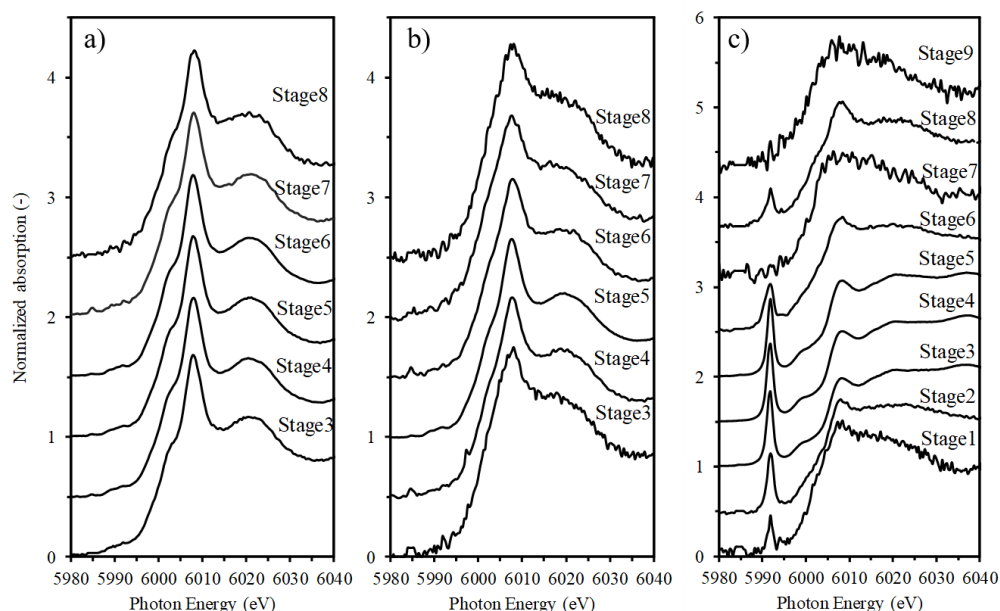


図 2 溶接ヒュームの粒径別 Cr K 端 XANES スペクトル

a) TIG 溶接 (アルゴンガス 2 L/min)、b) TIG 溶接 (アルゴンガス 4 L/min)
c) 被覆アーク溶接

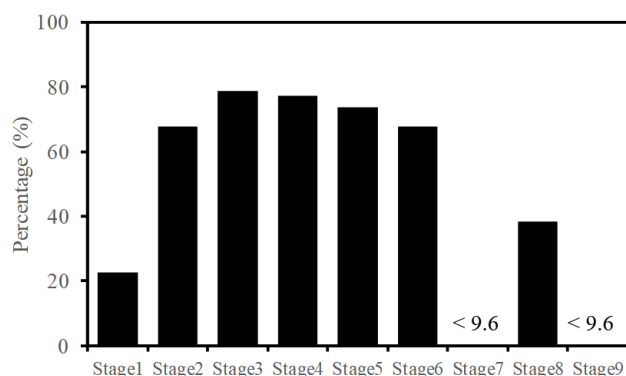


図 3 被覆アーク溶接ヒュームの粒径毎全クロム中六価クロム含有率

Cena らは、ステンレス鋼を用いたガスアークメタル溶接ヒュームを粒径別に捕集し、それらに含まれる六価クロムをイオンクロマトグラフ法で測定しており、平均すると全クロム中 6 % が六価クロムであると報告している[12]。溶接方法および条件が異なるため単純比較はできないが、本研究のアルゴンガス雰囲気下 TIG 溶接六価クロム含有率はこれより低く、ガスを用いない被覆アーク溶接では粒径によっては 10 倍以上高かった。溶接条件において、ガスの有無がクロムの酸化数変化に影響していると考えられた。

TIG 溶接法では六価クロムが全く検出されなかったことから、溶接法の違いがヒューム中粒子の酸化状態に影響していることが考えられる。今回比較した両溶接法では、電極が溶極するかないか (溶極するのが被覆アーク溶接法、しないのが TIG 溶接法)、溶接の雰囲気が大気下かイナートガス下 (大気下が被覆アーク溶接法、イナートガス下が TIG 溶接法) かの相違点がある。ステンレス溶接は、比較的屋内で局所的に作業される傾向があり、スパッタも少ない TIG 溶接法が用いられることが多い。この溶接法では、希ガス雰囲気下で金属が溶解、冷却されることから、六価の発生が抑えられていた可能性が考えられる。また、TIG 溶接ヒュームの捕集量はアルゴンガス流量によって変動することから、雰囲気ガスの選択および、チャンバー内での精密な流量の制御が、六価クロム生成

の抑制およびヒューム発生量抑制に効果があると考えられた。

今後の課題：

捕集したヒュームの重量濃度は各 Stage によって大きく異なっていたため、一部の Stage のスペクトルは解析できるだけの十分な S/N を得られなかった。クロムの価数の粒径依存性を考察するにあたり、一定量のヒュームの捕集を行う必要がある。また溶接する際に、母材と先端部の距離をロボット溶接機などで、一定値となるように制御することで、溶接ヒューム粒子中クロムの酸化状態に、どんな因子が起因しているかをより正確に把握することができる。また溶接条件によっては、チャンバー内での粒子間距離（体積当たりの個数濃度）が短くなることが想定され、ヒューム発生直後に粒子が凝集することによる粒径の変化も生じる。希釈率を変化させることで、理論上凝集を防ぐことができるチャンバーの改良も進める予定である。

参考文献：

- [1] Anthony T. Zimmer, *Journal of Environmental Monitoring*, **4** (5), 628 (2002).
- [2] James M. Antonini *et al.*, *American Journal of Industrial Medicine*, **43** (4), 350 (2003).
- [3] Ken Donaldson *et al.*, *Particle and Fibre Toxicology*, **21**, 2 (2005).
- [4] Y. Zhu *et al.*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **52** (9), 1032 (2002).
- [5] J. M. Antonini, *Comprehensive Materials Processing*, **8**, 49 (2014).
- [6] S. Liu, S. K. Hammond, S. M. Rappaport, *The Annals of Occupational Hygiene*, **55**(3), 305 (2011).
- [7] 菅原大志、池田哲直、*神戸製鋼技法*、**63**, 73 (2013).
- [8] Choong Ryeol Lee *et al.*, *Industrial Health*, **40**, 286 (2002).
- [9] 松井康人、高岡昌輝、米田稔、奥田浩史、*環境衛生工学研究*、**24** (3), 93 (2010).
- [10] 沖光浩、盛本さやか、吉木昌彦、*東芝レビュー*、**69** (5), 33 (2014).
- [11] 堀まゆみ、小豆川勝見、松尾基之、*分析化学*、**60** (5), 379 (2011).
- [12] Lorenzo G. Cena *et al.*, *Aerosol Science and Technology*, **48** (12), 1254 (2014).

(Received: September 27, 2019; Accepted: November 25, 2020; Published: January 27, 2021)