アーク溶接時に発生するヒューム一次粒子群の集団成長過程の数値解析*

茂田 正哉**, 三宅正誉志***, 田中 学****

Numerical analysis of collective growth of primary fume particles in arc welding*

by SHIGETA Masaya**, MIYAKE Masayoshi*** and TANAKA Manabu****

This study clarifies the collective growth processes and size distributions of fume primary particles generated around an arc plasma in welding by numerical analysis using a model which can treat growth through homogeneous nucleation, heterogeneous condensation and coagulation among particles with any size distribution ranging from sub-nanometers to a few hundreds nanometers. In a representative case, almost all iron vapor is converted into iron particles in a very short time of 218 μ s after nucleation starts. The particles grow mainly by nucleation and condensation in an early period, whereas coagulation becomes dominant after vapor consumption. The vapor consumption rate of condensation exhibits approximately 400 times as high as that of nucleation at their maxima. Homogeneous nucleation rate is high when both the temperature and the cooling rate are also high. In a region closer to the base metal, a fewer particles are generated because the cooling rate is lower and the vapor concentration is higher, which cause a lower homogeneous nucleation rate. As a result, heterogeneous condensation becomes more effective. Furthermore, the particles take longer time to reach their melting points. In consequence, the particles generated in the vicinity of the base metal have larger sizes.

Key Words: Fume formation, Arc welding, Numerical analysis, Nucleation, Condensation, Coagulation

1. 緒 言

アーク溶接は、アークプラズマを用いて母材やワイヤを加熱・溶融することで溶接を行う溶接法であり、自動車や船舶、航空機、橋梁といった様々な構造物における接合プロセスに用いられている。アーク溶接中には常に溶接材料の融液が存在するため、母材の溶融池表面と、ワイヤを供給する場合には溶接ワイヤ先端部および溶滴より高温の金属蒸気が発生する¹⁾。この高温の金属蒸気がアークプラズマの周囲へと輸送される過程で、金属蒸気は急速に冷却される。この冷却過程において金属蒸気の蒸気圧が飽和蒸気圧を上回り、過飽和状態となった金属蒸気はサブナノメートルから数百ナノメートルの微小な粒子（ナノ粒子）へと相変化する。しばしばアーク溶接部から煙状のものが放出される様子が観察されるが、これはナノ粒子の集合体であり溶接ヒュームと呼ばれている²⁾。

溶接ヒュームは、溶接作業者が吸入し続けた場合にじん肺や金属熱などの深刻な健康被害を引き起こすことが報告

されており³⁾、その対策として溶接ヒューム吸引装置や防じんマスクなどが用いられている。しかしながら、溶接ヒューム吸引装置は発生する気流により安定的なアーク放電の妨げとなり、溶接品質を劣化させる可能性がある上に装置も高価かつ大型であるため、使用できる環境は限定されている。また、防じんマスクは安価で広く用いられているものの、現状ではマイクロメートル以下の微粒子については完全な捕集が困難である。溶接ヒュームの無害化および低減化はアーク溶接における重要な課題の一つであり、そのためヒューム生成の詳細なメカニズムの解明と粒径を制御する技術が求められている。

一方で、アーク溶接はアークという熱プラズマを用いたナノ粒子創製法の一つであるとの見方もできる。熱プラズマは1万℃を超える高温場と高い冷却率を併せ持つため、ヒュームの一次粒子であるナノ粒子を大量にワンステップで製造することが可能であり、さらには他の方法では難しい高融点材料のナノ粒子の高速合成も実現できるため、様々な産業分野への応用が期待されている⁴⁾。特にアークを用いた場合には、プラズマジェットや高周波誘導プラズマ等の熱プラズマを用いたナノ粒子創製法に比べ、ナノ粒子を安価でかつ簡易的に量産できると考えられるが、先述の通り現状では粒径を制御することが難しく、ここでもやはり粒子形成メカニズムの詳細を理解することが急務である。

熱プラズマ下流域でのナノ粒子の集団的な生成・成長は均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集を経るマイクロ秒スケールの物理過程であり、実験計測が困難である。そのた

*受付日	平成27年9月12日	受理日	平成27年11月9日
**正 員	大阪大学接合科学研究所	Member, Joining and Welding Research Institute	
***	大阪大学接合科学研究所	Joining and Welding Research Institute	
****正 員	大阪大学接合科学研究所	Joining and Welding Research Institute	

め、最近では理論に基づくモデリングと数値計算による現象解明を目的とした研究が精力的に行われており、特に高周波誘導熱プラズマによるナノ粒子創製プロセスについて幾つかの報告がなされている⁵⁻¹⁶⁾。例えば、Shigeta ら^{8, 11-13)}や Colombo ら¹⁶⁾は熱プラズマの熱流動、プラズマ加熱による原料の溶融・蒸発および金属ナノ粒子群の集団成長という一連の過程をモデル化し、包括的な数値計算により、リアクター内で生成されるナノ粒子の空間分布を明らかにした。またナノ粒子生成を促進するためのプラズマ急冷法を検討する数値実験も行い、システムの設計指針も示している¹¹⁻¹³⁾。さらにシリサイドナノ粒子やボライドナノ粒子の気相合成といった複数の材料蒸気の共凝縮過程を経る集団形成プロセスのモデリングおよび数値計算も行われており、そういった複雑な現象も徐々に明らかになりつつある^{6, 7, 9, 10, 14, 15)}。

一方で、アークプラズマによるナノ粒子創製プロセスの研究には錫銀合金ナノ粒子を合成した事例¹⁷⁾があるものの、多くが鉄系の溶接ヒュームの無害化や低減化の観点に立ったものである。例えば、Jenkins ら¹⁸⁾はガスメタルアーク溶接や被覆アーク溶接におけるヒュームの組成をエネルギー分散型 X 線分光分析を用いて測定した。Berlinger ら¹⁹⁾は、マニュアルメタルアーク溶接、ティグ溶接、ミグ溶接などの様々な溶接法で発生したヒュームをエアロゾルと見なし取り扱い、粒径分布を走査型移動度粒径測定器や透過型電子顕微鏡を用いて測定した。その結果、透過型電子顕微鏡による観察で、溶接法の種類に依らず、生成されたヒュームのほとんどを粒径が 5 nm から 40 nm 以下の一次粒子が占めていることを示した。Carpenter ら²⁰⁾は、透過型電子顕微鏡を用いてガスメタルアーク溶接において発生したヒュームを観察し、粒径分布と組成はシールドガスの組成に関わらず、ほぼ全ての粒子が 100 nm 以下の球状の単結晶であることを明らかにした。

これらの実験研究による報告の一方で、数値計算による研究も幾つか行われている。例えば Tashiro ら²¹⁾は二次元の簡素化した空間において、さらに比較的小さなナノ粒子は衝突・合体せずに大きな粒子のみが凝集体を形成するという仮定の下で数値計算を行っている。しかしながら、実用的な時空間スケールでの生成粒子数や粒径分布を得られるものではなかった。Boselli ら²²⁾は、ヒューム生成を考慮したパルスガスメタルアーク溶接の数値計算を行っている。しかし、ヒュームの一次粒子であるナノ粒子群の粒径分布が必ず対数正規分布となることを仮定しているため、例えば粒子成長過程において複数のピークを持つような粒径分布が生じるとしても捉えることができず、そのためナノ粒子群の成長過程を正確に計算できているとは言えない。

そこで本研究では、粒子群が数桁に渡る直径差を有していても、さらには粒径分布がいかなる形状をしていたとしても、均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集を経る集団的な生成・成長過程を計算できるモデル¹⁰⁾を用いて数値計算

を行い、アーク溶接時に生じる鉄ヒュームの一次粒子の生成・成長過程、ならびにアークプラズマ周囲の各所における生成粒子数や粒径分布を明らかにする。

2. 計 算 手 法

2.1 モデルの概要

アーク溶接では、アークプラズマの高温により電極および母材から鉄蒸気が発生し、シールドガスの流れによってアークプラズマの外へと輸送される。プラズマの周囲では温度が下がるため鉄蒸気は過飽和状態となり、多数の核が生成し（均一核生成）、核に鉄蒸気が凝縮（不均一凝縮）することで、ヒュームの一次粒子が成長する。また同時に粒子同士も衝突・合体（粒子間凝集）することでさらに大きな粒子となる。

これらの粒子の直径はサブナノメートルから数百ナノメートルの広い範囲に渡り、これは粒子を構成する分子数で見ると $10^6 \sim 10^8$ 個オーダーの差に相当する。また生成する粒子の空間数密度も $10^{10} \sim 10^{12}$ 個/cm³ と大きいと、全ての粒子の生成・成長過程について数値計算を行うことは実質的に不可能である。そのため本研究では、分子力学的な手法ではなく、エアロゾル力学に基づき、粒子群がいかなる粒径分布形状を取っても均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集を経る集団的な生成・成長過程を計算できるモデル¹⁰⁾を用いる。

このモデルでは、粒子は全て球形で温度は周りの気体と等しいと仮定し、粒径分布は粒子体積 v を用いて次のように粒径方向に離散化される。

$$v_{k+1} = f_q v_k \quad (k = 1, 2, \dots, k_{\max}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 k は離散化した粒子の大きさに対する離散点番号、 f_q は間隔を定める係数であり、本研究では $f_q = 1.2$ 、 $k_{\max} = 100$ とした。また v_1 はモノマーの体積を表し、粒子が取り得る最小体積を $v_2 = 10v_1$ と設定した。このとき体積 v_k の粒子の数密度 N_k の単位時間あたりの変化は次のように書くことができる。

$$\frac{\Delta N_k}{\Delta t} = [\dot{N}_k]^{(\text{nucl})} + [\dot{N}_k]^{(\text{cond})} + [\dot{N}_k]^{(\text{coag})} \quad \dots\dots\dots(2)$$

上付きの (nucl), (cond), (coag) はそれぞれ均一核生成、不均一凝縮、粒子間凝集による寄与分を表す。

2.2 均一核生成

アークプラズマによって発生した鉄蒸気がアークプラズマの外縁へと輸送されると、温度が急激に減少するため、鉄蒸気の飽和蒸気圧も急激に降下する。これにより、鉄蒸気は過飽和状態となり、均一核生成が起こる。この均一核生成による体積 v_k の粒子の数密度 N_k の単位時間あたりの変

化は次のように与えられる¹⁰⁾.

$$[\dot{N}_k]^{(nucl)} = I \xi_k^{(nucl)} \dots \dots \dots (3)$$

ここで, I は均一核生成率であり次式を用いた²³⁾.

$$I = N_s^2 S \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \exp \left[\theta - \frac{4\theta^3}{27(\ln S)^2} \right] \dots \dots \dots (4)$$

N_s は平衡蒸気の数密度, S は過飽和度, σ は表面張力, m は質量である. 過飽和度 S は次式で定義される.

$$S = \frac{N_1}{N_s} = \frac{p_1}{p_s} \dots \dots \dots (5)$$

N_1 および p_1 はそれぞれモノマーの数密度およびの蒸気圧であり, p_s は飽和蒸気圧である. θ は無次元化された表面張力であり, 次式で与えられる.

$$\theta = \frac{\sigma s_1}{k_B T} \dots \dots \dots (6)$$

s_1 はモノマーの表面積, k_B はボルツマン定数, T は温度を表す. 式 (3) における $\xi_k^{(nucl)}$ は離散化されたノードに対する分配係数であり, 次式で与えられる¹¹⁾.

$$\xi_k^{(nucl)} = \begin{cases} \frac{v^*}{v_k} & (v_k \leq v^* < v_{k+1}) \\ \frac{v^*}{v_1} & (v^* < v_1) \\ 0 & (other) \end{cases} \dots \dots \dots (7)$$

ここで, v^* は臨界径を有する粒子の体積であり, 次式によって求められる.

$$v^* = \frac{\pi}{6} \left(\frac{4\sigma v_1}{k_B T \ln S} \right)^3 \dots \dots \dots (8)$$

2.3 不均一凝縮

均一核生成によって核が生成すると, 依然として過飽和状態にある蒸気がこの核に不均一凝縮する. この不均一凝縮による体積 v_k の粒子の数密度 N_k の単位時間あたりの変化は次のように書くことができる¹⁰⁾.

$$[\dot{N}_k]^{(cond)} = \sum_i \frac{(\xi_{i,k}^{(cond)} - \delta_{i,k}) N_i}{\Delta t} \dots \dots \dots (9)$$

ここで, $\xi_k^{(cond)}$ は不均一凝縮における分配係数であり, 次のように表される.

$$\xi_{i,k}^{(cond)} = \begin{cases} \frac{v_{k+1} - (v_i + \Delta v_i)}{v_{k+1} - v_k} & (v_k \leq v_i + \Delta v_i < v_{k+1}) \\ \frac{(v_i + \Delta v_i) - v_{k-1}}{v_k - v_{k-1}} & (v_{k-1} \leq v_i + \Delta v_i < v_k) \\ 0 & (other) \end{cases} \dots \dots \dots (10)$$

$\delta_{i,k}$ はクロネッカーのデルタである.

$$\delta_{i,k} = \begin{cases} 1 & (i = k) \\ 0 & (i \neq k) \end{cases} \dots \dots \dots (11)$$

また直径 d_i の粒子の成長率は次式により求められる.

$$\frac{\Delta v_i}{\Delta t} = 2\pi d_i D_1 v_1 (N_1 - N'_s) \left[\frac{0.75\alpha(1+Kn_i)}{(0.75\alpha) + 0.2832\alpha Kn_i + Kn_i + Kn_i^2} \right] \dots \dots (12)$$

ここで, D_1 はモノマーの拡散係数²⁴⁾である. Kn は Knudsen 数であり, 気体の平均自由行程と粒子の半径との比として定義される. α は適応係数であり, 本研究では 0.5 を与えた. N'_s は Kelvin 効果によって補正された平衡蒸気の数密度であり, 次式で与えられる.

$$N'_s = N_s \exp \left(\frac{4\sigma v_1}{d_i k_B T} \right) \dots \dots \dots (13)$$

2.4 粒子間凝集

均一核生成および不均一凝縮により生成・成長過程にある粒子は, その空間における数密度が高くなることによって互いに衝突し凝集する. このとき粒子の温度が融点よりも高く液体の状態であれば, 粒子同士は合体して一つの大きな球形粒子になると考えられる. このような粒子間凝集による粒子数密度の単位時間あたりの増減は以下のように表される¹⁰⁾.

$$[\dot{N}_k]^{(coag)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \xi_{i,j,k}^{(coag)} \beta_{i,j} N_i N_j - N_k \sum_i \beta_{i,k} N_i \dots \dots (14)$$

$\beta_{i,j}$ は粒子体積が v_i と v_j の二つの粒子間の衝突頻度関数であり, 自由分子領域において次式で与えられる²⁵⁾.

$$\beta_{i,j} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6k_B T}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right)^2 \dots \dots \dots (15)$$

ここで ρ は粒子の質量密度である. $\xi_k^{(coag)}$ は粒子間凝集における分配係数であり, 次のように表される.

$$\xi_{i,j,k}^{(coag)} = \begin{cases} \frac{v_{k+1} - (v_i + v_j)}{v_{k+1} - v_k} & (v_k \leq v_i + v_j < v_{k+1}) \\ \frac{(v_i + v_j) - v_{k-1}}{v_k - v_{k-1}} & (v_{k-1} \leq v_i + v_j < v_k) \\ 0 & (other) \end{cases} \dots \dots \dots (16)$$

2.5 融点降下

粒子サイズがナノメートルスケールになると融点がバルクの材料と比べて低くなることが知られており²⁶⁾, 本研究でも数値計算にこの融点降下現象を組み込むことにする. 粒径 d_k の鉄粒子の融点 $T_{melt,k}$ は次式により算出することができる.

$$T_{melt,k} = 1811 \left(1 - \frac{2.46 \times 10^{-9}}{d_k} \right) \dots \dots \dots (17)$$

Fig. 1 Schematic illustration of fume primary particle formation in arc welding.

本研究では、冷却過程でこの融点に達した粒子は凝固し、それ以降は衝突・合体による凝集成長はしないものとする。

3. 計算対象および計算条件

Fig. 1 に本研究における計算対象の模式図を示す。アーク溶接では、アークプラズマにより電極および母材が加熱され溶融し、それらから鉄蒸気が発生する。鉄蒸気はシールドガスの流れによってアークプラズマの外へと輸送され、温度が低下していく過程で一次粒子が生じる。下流へ行くに従い、粒子は鉄蒸気を消費しながらより大きな粒子へと成長していく。本研究では、ある位置 P からの鉄蒸気の対流輸送を想定し、流線に沿って移動させながら逐次計算を進める。

Fig. 2 に計算領域と本研究で取り上げる 4 つの鉄蒸気輸送の計算開始位置 $A \sim D$ を示す。 $A \sim D$ は図中の青線で示す $T = 2800 \text{ K}$ 上の点を選んだ。Table 1 に計算開始位置 $A \sim D$ のそれぞれの座標と鉄蒸気数密度を示す。これらの鉄蒸気数密度や温度場および速度場には辻村らによる数値計算²⁷⁾によって得られたデータを用いた。本計算は温度が $T = 300 \text{ K}$ に達したら終了するものとした。このとき計算開始から終了するまでの時間は、計算開始位置 $A \sim D$ からのそれぞれの流線において $2798 \mu\text{s}$, $2896 \mu\text{s}$, $3806 \mu\text{s}$, $10900 \mu\text{s}$ であった。これらの流線は完全にシールドガス内にあり、粒子の酸化反応は起こらないものとする。また凝縮による発熱および帯電の効果も無視する。粒子の生成・成長の計算に必要な物性値は文献²⁸⁾から得た。

4. 計算結果および考察

ここでは、まず Table 1 に示した計算開始位置 A ($x = 11.5 \text{ mm}$, $y = 0.9 \text{ mm}$) からの計算結果を取り上げ、鉄ヒュームの一次粒子が辿る集団的な生成・成長過程の詳細を示す。Fig. 3 に冷却過程における鉄蒸気の蒸気圧および飽和蒸気圧の変化を温度と共に示す。 $T_A = 2800 \text{ K}$ のときの飽和蒸気圧は $p_s = 9480 \text{ Pa}$ 程度であり、温度の低下に伴い減少して

Fig. 2 Computational domain.

Table 1 Initial positions and number densities of Fe vapor.

	Horizontal position, x (mm)	Vertical position, y (mm)	Number density of Fe vapor, N_1 (molecules/ m^3)
position A	11.5	0.9	9.9×10^{22}
position B	11.9	0.7	1.1×10^{23}
position C	11.4	0.4	1.5×10^{23}
position D	8.8	0.1	2.3×10^{23}

Fig. 3 Fe vapor pressure transported from position A and temperature-dependent saturation pressure.

いく。 $T_A = 2640 \text{ K}$ ($t = 56 \mu\text{s}$) 付近で鉄蒸気の蒸気圧が飽和蒸気圧と等しい飽和状態に達し、 $T_A = 2640 \text{ K}$ 以下では蒸気圧が飽和蒸気圧よりも大きい過飽和状態となる。鉄蒸気の蒸気圧は $T_A = 2236 \text{ K}$ ($t = 221 \mu\text{s}$) 付近までほとんど変化しないが、それ以下になると蒸気圧は急激に減少していく。これは後述のように均一核生成および不均一凝縮によって鉄蒸気が消費されるためである。

Fig. 4 に時刻 $t = 0$ ($T_A = 2800 \text{ K}$) から $t = 500 \mu\text{s}$ ($T_A = 1813 \text{ K}$) までの鉄蒸気の過飽和度の変化を示す。過飽和度は式 (5) に示した飽和蒸気圧に対する鉄蒸気の蒸気圧の割合である。 $t = 56 \mu\text{s}$ ($T_A = 2640 \text{ K}$) 以降、過飽和度は 1 を超えて過飽和状態となる。その後、時間が経過するにつれて温度が低下し、それに伴って飽和蒸気圧が減少することで過飽和度は増大し、 $t = 221 \mu\text{s}$ ($T_A = 2236 \text{ K}$) で最大値 $S = 16.6$ をとる。また、 $t = 221 \mu\text{s}$ ($T_A = 2236 \text{ K}$) 以降で急速に減少し、およそ $t = 280 \mu\text{s}$ ($T_A = 2132 \text{ K}$) 以降は $S = 1.5$ 程度となる。

Fig. 5 および Fig. 6 にそれぞれ式 (4) に示される均一核生成率と式 (8) から得られる臨界径の時間変化を示す。文献²⁵⁾によると、均一核生成率が 10^6 個/ m^3s を超えているときに実験的に観測することができるとされている。そこで、均一核生成率が 10^6 個/ m^3s 以上の値を取り始める時刻と過飽和度に注目すると、それぞれ $t = 132 \mu\text{s}$ ($T_A = 2440 \text{ K}$)、過飽和度 $S = 3.71$ であった。Fig. 4 に示した過飽和度の増大に対応して均一核生成率も急速に増大し、 $t = 217 \mu\text{s}$ ($T_A = 2244 \text{ K}$)、過飽和度 $S = 16.3$ で最大値 $I = 5.2 \times 10^{23}$ 個/ m^3s をとった。一方で、このとき臨界径は最小値 0.61 nm であった。その後、均一核生成率は急速に減少し、 $t = 247 \mu\text{s}$ ($T_A = 2190 \text{ K}$) で 10^6 個/ m^3s を下回った。

Fig. 7 に均一核生成と不均一凝縮による鉄蒸気の消費率の時間変化を示す。 $t = 174 \mu\text{s}$ ($T_A = 2334 \text{ K}$) 付近では、均一核生成と不均一凝縮による鉄蒸気の消費率にあまり差は見られない。これは過飽和度が小さいときは均一核生成によって生じている核の数が少なく、不均一凝縮による鉄蒸気の消費量も少ないためだと考えられる。一方で、時間が経

過するにつれて徐々に消費率に差が生じるのは、過飽和度の増大に伴い多数の核が生成されることにより不均一凝縮による鉄蒸気の消費量が格段に増えたためだと考えられる。それぞれの最大値を比較すると顕著な差が表れていて、均一核生成による鉄蒸気の消費率よりも不均一凝縮による消費率の方が 400 倍程度高い。また $t = 280 \mu\text{s}$ ($T_A = 2132 \text{ K}$) 付近で、蒸気の消費率の勾配が緩やかになったのは、Fig. 3 お

Fig. 5 Homogeneous nucleation rate of Fe nuclei from Fe vapor transported from position A.

Fig. 6 Critical diameter of Fe nuclei transported from position A.

Fig. 4 Supersaturation ratio of Fe vapor transported from position A.

Fig. 7 Vapor consumption rates of Fe vapor transported from position A.

よび Fig. 4 からわかるように多くの蒸気が消費されて過飽和状態が緩和されたためだと考えられる。これから、Fig. 4 において $t = 221 \mu\text{s}$ ($T_A = 2236 \text{ K}$) 以降に過飽和度が急速に減少している理由は、均一核生成および不均一凝縮が起こり、特に不均一凝縮によって蒸気が大量に消費されたためであると言える。

Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ鉄蒸気数密度および鉄蒸気から鉄粒子への変換割合の時間変化を示す。蒸気消費が顕著となる $t = 221 \mu\text{s}$ ($T_A = 2236 \text{ K}$) 以降に蒸気数密度が急激に減少し、 $t = 280 \mu\text{s}$ ($T_A = 2132 \text{ K}$) 以降では過飽和状態が緩和されたことによって減少率が緩やかになる。 $t = 350 \mu\text{s}$ ($T_A = 2012 \text{ K}$) では変換割合が 99% に達しており、核生成が顕著となり始めた $t = 132 \mu\text{s}$ ($T_A = 2440 \text{ K}$) からわずか $218 \mu\text{s}$ の間にほとんどの鉄蒸気が鉄粒子に相変化したことがわかる。 $t = 350 \mu\text{s}$ ($T_A = 2012 \text{ K}$) 以降も粒子は少しずつ成長するが、Fig. 7 に示されているように不均一凝縮による蒸気の消費率が 1 kg/m^3 以下であることから、その効果はとても小さい。Fig. 10 に鉄粒子の総数密度の時間変化を示す。均一核生成の開始と共に鉄粒子数は急激に増加し、 $t = 228 \mu\text{s}$ ($T_A = 2224 \text{ K}$) で最大値をとった後に減少し始める。これは均一核生成による粒子数の増加よりも粒子間凝集による粒子数の減少が支配的になるためである。

Fig. 8 Number density of Fe vapor transported from position A.

Fig. 9 Conversion ratio of Fe vapor transported from position A.

Fig. 11 (a) および Fig. 11 (b) にそれぞれ時刻 $t = 0$ ($T_A = 2800 \text{ K}$) から $t = 223 \mu\text{s}$ ($T_A = 2232 \text{ K}$) まで、および時刻 $t = 223 \mu\text{s}$ ($T_A = 2232 \text{ K}$) から $t = 2298 \mu\text{s}$ ($T_A = 300 \text{ K}$) までの鉄粒子の粒径分布の時間変化を示す。 $t = 223 \mu\text{s}$ ($T_A = 2232 \text{ K}$) までは 1 nm 以下の粒子が増加している。このとき、Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 より鉄蒸気の温度の低下に伴い飽和蒸気圧が減少し、過飽和度が増加することで均一核生成が起こり、

Fig. 10 Number density of Fe particles of case A.

(a) $t = 0 \sim 223 \mu\text{s}$

(b) $t = 223 \sim 2798 \mu\text{s}$

Fig. 11 Time evolution of size distribution of Fe particles of case A.

次々に核が生成している様子が見て取れる。Fig. 11 (a)において時間の経過に伴い粒径の分布幅が徐々に広がっているが、これは核が生成すると同時に不均一凝縮と粒子間凝集によって粒子が成長していくためである。Fig. 11 (b)に示す $t = 223 \mu\text{s}$ ($T_A = 2232 \text{ K}$) 以降は核があまり生成されないため、粒径が 1 nm 以下の粒子の数密度が減少し、ピークが次第に大粒径方向へ移動していく。これは Fig. 7 や Fig. 9 からわかるように、 $t = 350 \mu\text{s}$ ($T_A = 2012 \text{ K}$) までは主に不均一凝縮によって粒子が成長するためである。 $t = 350 \mu\text{s}$ ($T_A = 2012 \text{ K}$) 以降は粒子間凝集により成長は続くが、以前の不均一凝縮による成長と比べて成長速度は大きくはない。融点に達した粒子は成長が止まり、 $T_A = 300 \text{ K}$ に達した $t = 2798 \mu\text{s}$ では約 12.6 nm に最大値を持つ粒径分布となった。

続いて、Fig. 2 に示した4つの計算開始位置 A ($x = 11.5 \text{ mm}$, $y = 0.9 \text{ mm}$), B ($x = 11.9 \text{ mm}$, $y = 0.7 \text{ mm}$), C ($x = 11.4 \text{ mm}$, $y = 0.4 \text{ mm}$), D ($x = 8.8 \text{ mm}$, $y = 0.1 \text{ mm}$) のそれぞれからの流線上で得られる計算結果（以下、これらを case A, case B, case C, case D と表す）を示す。ここでは特に代表的な3つの同一温度 $T = 2383 \text{ K}$, $T = 2232 \text{ K}$ および $T = 1647 \text{ K}$ における粒径分布の比較をそれぞれ Fig. 12, Fig. 13 および Fig. 14 に示す。

Fig. 12 に示す $T = 2383 \text{ K}$ では、case A は核が生成し始めたばかりで粒径は小さく、粒子数密度も低い。これに比べて cases B, C, D と母材に近づくにつれて粒径の幅が広くなり、粒子数密度も増大する。ここで Table 2 に均一核生成率が最大値をとる時刻、温度および冷却率を示す。case A と比較すると cases B, C, D の核生成率が最大となる時刻が早く、case A において核が生じ始めたときには既に cases B, C, D では粒子群が不均一凝縮と粒子間凝集によって成長していることが示唆されている。均一核生成率が最大となる温度を見ると、case A は $T_A = 2244 \text{ K}$, case B は $T_B = 2270 \text{ K}$, case C は $T_C = 2321 \text{ K}$ を示しており、case A よりも case B や case C の方がより高温を示している。また冷却率に着目すると、case A では $1.8 \times 10^7 \text{ K/s}$ であるのに比べて case B では $2.1 \times 10^7 \text{ K/s}$, case C では $2.4 \times 10^7 \text{ K/s}$ と case A よりも冷却率が高い。すなわち均一核生成率が最大となる温度が高く、かつ冷却率が高い場合に、均一核生成率は大きくなっており、この傾向は文献⁵⁾と一致している。case D は $T_D = 2428 \text{ K}$ と高い温度を示しているが、冷却率が小さいだけでなく鉄蒸気濃度が高い母材近傍であるため、核生成率は小さくなる。これもまた文献⁵⁾と一致する結果である。

Fig. 13 に示す $T = 2232 \text{ K}$ では、case A は均一核生成がほぼ

Fig. 12 Size distributions of Fe particles of cases A~D at $T = 2383 \text{ K}$.

Fig. 13 Size distributions of Fe particles of cases A~D at $T = 2232 \text{ K}$. Fig. 14 Size distributions of Fe particles of cases A~D at $T = 1647 \text{ K}$.

Table 2 Comparison of maximum homogeneous nucleation rates of cases A~D.

	Time (μ s)	Temperature (K)	Cooling rate (K/s)	Maximum homogeneous nucleation rate (particles/ m^3 s)
case A	217	2244	1.8×10^7	5.2×10^{23}
case B	175	2270	2.1×10^7	6.5×10^{23}
case C	147	2321	2.4×10^7	7.8×10^{23}
case D	174	2428	1.8×10^7	1.9×10^{23}

終了しているが依然として不均一凝縮および粒子間凝集によって粒子は成長中である。比べて cases B, C, D は直径 1 nm 付近の粒子の数密度が既に減少しており、多くの粒子が大粒径を示している。また case D の粒子数密度は他と比較して全体的に小さい。これは上述の通り、case D は鉄蒸気数密度が高く、一方で冷却率が小さいため、生成される粒子が少なくなるためである。

Fig. 14 に示す $T=1647$ K では、case A はほぼ全ての鉄蒸気が粒子に変換されているため、不均一凝縮による粒子の成長の寄与分は小さく、粒子間凝集による粒子の成長が支配的になっている。比較して cases B, C, D では粒子間凝集による粒子成長の時間が長いため、直径 1 nm 以下の粒子はほとんどなくなり、粒径分布は全体的に大粒径方向へと移動している。特に case D は最も平均粒径が大きく、約 16.8 nm に最大値を持つ粒径分布となった。

Fig. 15 および Fig. 16 にアークプラズマの周囲における粒子の総数密度および算術平均粒径を流線上にプロットしたものを示す。Fig. 15 より冷却率が小さいほど均一核生成によって生成する核が少なくなり、結果として粒子数も少なくなることから、特に母材近傍の case D で総粒子数が少ないことがわかる。また $x > 20$ mm において粒子の総数密度が増大しているが、これはアークプラズマから離れるほど温度が下がり、密度が増加するためである。Fig. 16 より、アークプラズマから離れるほど粒子間凝集によって粒子が成長するために平均粒径が徐々に増大していくことがわかる。case D は冷却率が小さいだけでなく、融点に達するまでに要する時間も長い。その結果、不均一凝縮の効果が大きくなることや粒子間凝集による成長時間が長くなることによって、母材から遠い領域と比べて大きな粒径を示すことがわかる。

アーク溶接時に発生する鉄ヒュームの一次粒子の集団成長過程は、実験による測定・観察が困難であるため、本数値計算の妥当性を十分に検討するための実験データが存在しない。そこで簡易的ではあるが、粒子成長の過程ではなく、実験において最終的に回収された粒子の情報を用いて比較を行うこととした。Fig. 17 に実験¹⁹⁾において透過型電子

Fig. 15 Distributions of Fe particles of cases A~D on streamlines in arc welding process. **Fig. 16** Distributions of mean particle diameters on streamlines of cases A~D in arc welding process. **Fig. 17** Comparison of particle size distributions.

顕微鏡観測によって得られた粒径分布、および本計算において室温 ($T=300$ K) に達した時の case D および cases A~D を平均して得られた粒径分布を比較のため幅 10 nm のサイズ枠に仕分け直した分布を示す。いずれも 10~20 nm に最も多くの粒子を含む同様の分布を示しており、本計算が妥当であることを示唆している。ただし本計算はミグ溶接において発生するヒュームの計算であるのに対して、実験結

果はティグ溶接における計測結果であることに注意されたい。本計算の妥当性を定量的に示すことは依然として難しいが、現時点ではヒューム一次粒子の集団的な生成・成長メカニズムに関する有意な知見を得ることができたと言える。

5. 結 言

本研究では、粒子群が数桁に渡る直径差を有していても、さらには粒径分布がいかなる形状をしていたとしても、均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集を経る集団的な生成・成長過程を計算できるモデル¹⁰⁾を用いて数値計算を行い、アーク溶接時に生じる鉄ヒュームの一次粒子の生成・成長過程、ならびにアークプラズマ周囲の各所における生成粒子数や粒径分布を明らかにした。以下に本数値計算によって得られた主な知見を要約する。

1. 代表的な条件として、アークの中心軸から 11.5 mm、母材から 0.9 mm の位置を通る流線上では、核生成が顕著となり始めてからわずか 218 μ s の間にほぼ全ての鉄蒸気が鉄粒子に相変化した。粒子は初生期に均一核生成および不均一凝縮により急成長し、蒸気の消費後は粒子間凝集によって成長を続けた。
2. 過飽和度は温度低下に伴って飽和蒸気圧が減少することで増大した後に急速に減少する。これは過飽和状態において均一核生成および不均一凝縮が起こり鉄蒸気が急速に消費されるためである。特に不均一凝縮による鉄蒸気の消費率が大きく、均一核生成による消費率よりも最大で 400 倍程度高くなった。
3. 両者の蒸気消費率に差が生じたのは、過飽和度の増大に伴い多数の核が生成されることにより不均一凝縮による鉄蒸気の消費量が格段に増えたためと考えられる。その後、蒸気消費率の勾配が緩やかになるが、これは鉄蒸気が消費されて過飽和状態が緩和されたためである。
4. 均一核生成率が最大となる温度が高く、かつ冷却率が大きい場合に、均一核生成率は大きくなる。逆に母材に近い領域では冷却率が小さい上に鉄蒸気濃度が高いため、核生成率は小さくなり、その結果として総粒子数も少なくなる。
5. 母材近傍で生成した粒子は数が少ないため、不均一凝縮の効果が大きくなる。さらに融点に達するまでに要する時間も長いので、粒子間凝集による成長時間も長くなることによって、母材から遠い領域と比べて大きな粒径を示す。

本研究によってヒューム一次粒子の集団的な生成・成長メカニズムがある程度明らかになったが、依然として課題も残されている。使用した数値モデルは依然として完全に現象を再現できているものではなく、例えば凝縮時の発熱や帯電による効果は組み込まれていない。またシールド不良や拡散等によってシールドガス内に存在し得る酸素との酸化反応も考慮されていない。今後はこれらを考慮し、さ

らにはアーク溶接時に実際に観察される一次粒子が数珠状に連なった二次粒子の形成も数値的に予測できるモデルの開発が必要であると考えている。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 (15H03919) の助成を受けたものである。

参 考 文 献

- 1) H. Terasaki, M. Tanaka and M. Ushio, Effect of Metal Vapor on Electron Temperature in Helium Gas Tungsten Arcs, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, No. 4, (2002), 1183-1188.
- 2) 溶接学会編, 溶接・接合技術入門, 産報出版 (2008).
- 3) C. Yoshii, Y. Morimoto and M. Kido, Welder's Pneumoconiosis—Pulmonary Disease Caused by Inhalation of Welding Fumes—, *Journal of Aerosol of Research*, Vol. 20, No. 3, (2005), 238-242. (in Japanese)
- 4) M. Shigeta and A. B. Murphy, Thermal plasmas for nanofabrication, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, No. 17, (2011), 174025-(16 pages).
- 5) M. Shigeta, T. Watanabe and H. Nishiyama, Numerical investigation for nano-particle synthesis in an RF inductively coupled plasma, *Thin Solid Films*, Vol. 457, No.1, (2004), 192-200.
- 6) M. Shigeta and T. Watanabe, Numerical Analysis for Preparation of Silicon-Based Intermetallic Nano-Particles in Induction Thermal Plasma Flow Systems, *JSME International Journal*, Vol. 48, No. 3, (2005), 425-431.
- 7) M. Shigeta and T. Watanabe, Numerical analysis for co-condensation processes in silicide nanoparticle synthesis using induction thermal plasma at atmospheric pressure conditions, *Journal of Materials Research*, Vol. 20, No. 10, (2005), 2801-2811.
- 8) M. Shigeta and H. Nishiyama, Numerical Analysis of Metallic Nanoparticle Synthesis Using RF Inductively Coupled Plasma Flows, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 127, No. 11, (2005), 1222-1230.
- 9) M. Shigeta and T. Watanabe, Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas, *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 9, (2007), 4217-4227.
- 10) M. Shigeta and T. Watanabe, Growth mechanism of silicon-based functional nanoparticles fabricated by inductively coupled thermal plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 40, No. 8, (2007), 2407-2419.
- 11) M. Shigeta and T. Watanabe, Numerical investigation of cooling effect on platinum nanoparticle formation in inductively coupled thermal plasmas, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 7, (2008), 074903-(15 pages).
- 12) M. Shigeta and T. Watanabe, Two-dimensional analysis of nanoparticle formation in induction thermal plasmas with counterflow cooling, *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 13, (2008), 4415-4422.
- 13) M. Shigeta and T. Watanabe, Model Integration for Metal Nanoparticle Synthesis by an RF Thermal Plasma Flow with Counterflow Cooling, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol. 75, No. 758, (2009), 2019-2028. (in Japanese)
- 14) M. Shigeta and T. Watanabe, Two-Directional Nodal Model for Co-Condensation Growth of Multi-Component Nanoparticles in

- Thermal Plasma Processing, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 18, No. 5-6, (2009), 1022-1037.
- 15) M. Shigeta and T. Watanabe, Growth model of binary alloy nanopowders for thermal plasma synthesis, *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 4, (2010), 043306-(15 pages).
- 16) V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, P. Sanibondi and M. Shigeta, A Two-Dimensional nodal model with turbulent effects for the synthesis of Si nano-particles by inductively coupled thermal plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, (2012), 025001-(12 pages).
- 17) M. Tanaka and T. Watanabe, Vaporization mechanism from Sn-Ag mixture by Ar-H₂ Arc for nanoparticle preparation, *Thin Solid Films*, Vol. 516, (2008), 6645-6649.
- 18) N. T. Jenkins and T. W. Eagar, Chemical analysis of welding fume particles - Airborne particle size is the most important factor in determining the accuracy of a method for chemical analysis, *Welding Journal -New York-*, Vol. 84, No.6, (2005), 87-93.
- 19) B. Berlinger, N. Benker, S. Weinbruch, B.V. L'Vov, M. Ebert, W. Koch, D. G. Ellingsen and Y. Thomassen, Physicochemical characterisation of different welding aerosols, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 399, No. 5, (2011), 1773-1780.
- 20) K. R. Carpenter, B. J. Monaghan and J. Norrish, Influence of Shielding Gas on Fume Size Morphology and Particle Composition for Gas Metal Arc Welding, *ISIJ International*, Vol. 28, No. 11, (2008), 1570-1576.
- 21) S. Tashiro, T. Zeniya, K. Yamamoto, M. Tanaka, K. Nakata, A. B. Murphy, E. Yamamoto, K. Yamazaki and K. Suzuki, Numerical analysis of fume formation mechanism in arc welding, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 43, No. 43, (2010), 434012-(12 pages).
- 22) M. Boselli, V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, and P. Sanibondi, Two-dimensional time-dependent modelling of fume formation in a pulsed gas metal arc welding process, *Journal of Physics. D: Applied. Physics*, Vol. 46, No. 22, (2013), 224006-(10 pages).
- 23) S. L. Girshick, P. C. Chiu and P. H. McMurry, Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 13, No. 4, (1990), 465-477.
- 24) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York, USA: Wiley, (1954).
- 25) S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics* 2nd edition, Oxford: Oxford University Press, (2000).
- 26) G. Guisbiers, M. Kazan, O. V. Overschelde, M. Wautelet and S. Pereira, Mechanical and thermal properties of metallic and semiconductive nanostructures, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 112, No. 11, (2008), 4097-4103.
- 27) Y. Tsujimura and M. Tanaka, Numerical Simulation of heat source property with metal vapor behavior in GMA Welding, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, Vol. 30, No. 1, (2012), 68-76. (in Japanese)
- 28) 日本金属学会編, 金属データブック改訂 3 版, 丸善 (1993).
- ~~~~~