

ELV, RoHS指令における蛍光X線分析

徳武 隆治*

1. はじめに

昨今環境問題が騒がれているが、以前とは問題の対象が変化し、また求められるものもそれに伴い変化してきている。すなわち、以前はいわゆる「公害」が中心であり、有害物質(原因物質)の排出を規制することが主であったが、近年では地球規模の温暖化、オゾン層破壊、製品、流通のグローバル化に伴い「国内中心の有害物質排出規制」から「地球規模の環境対策、有害物質の拡散抑制」が求められるようになってきている。

その中で最も注目されているのが、EUで採択された「RoHS指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electric equipment):電気・電子機器に含まれる特定有害物質規制指令」、「ELV指令(End of Life Vehicles):廃自動車指令」である。

ご存知の方も多いと思われるが、この指令では有害物質(Cd、Pb、Hg、Cr⁶⁺、(RoHS指令ではPBB^{※1}、PBDE^{※2}も規制対象))の規制濃度(Cd100ppm、その他1000ppm)が指定されており、(RoHS指令は未確定だが動向としてELV指令と同様の規制濃度の可能性が高いと思われる。)規制濃度を超えるものに対してはEUへの輸出禁止対象となってくる。また、日本、中国でも同様な指令(規制)が実施される流れであり、世界的な指令(規制)と言っても過言ではない。

※1 PBB:ポリ臭化ビフェニル

※2 PBDE:ポリ臭化ジフェニルエーテル

2. 分析の流れについて

全ての製品(部品)において正確な分析をし、規制濃度範囲であるか確認できたものだけを輸出できればもちろんいいのであるが、今回規制対象となっている元素(Cdなど)の正確な値を知るためには基本的に時間がかかり、ある程度の熟練技術を必要とする酸などを用いた湿式分解(分析)をしなければならない。ところが、全てを湿式分解(分析)してしまえば、時間がかかり、また製品(部品)が無くなってしまう。ここで注目されたのが「蛍光X線分析装置」である。

蛍光X線分析の特長は

- 非破壊分析が可能。
- 液体・ペースト状試料の測定可能。
- 概略含有量がわかる。
- 多数の分析試料を短時間で分析可能。
- 熟練技術を必要としない。

といった点が挙げられる。

ただし、蛍光X線分析では概略の含有量を測定するため、主に「製品のスクリーニング分析」として用いられることが多い。

以下に蛍光X線分析装置を使用した代表的な分析フロー(図1)を示す。

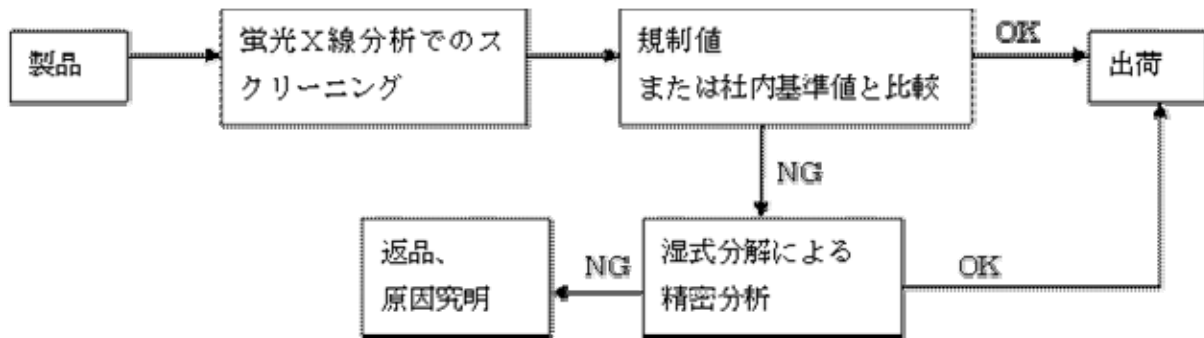


図1 代表的な分析フロー

上図(図1)でのスクリーニングの判断基準には「社内基準値」を使用し、また、精密分析にはスクリーニングによりNGとなった製品ロットの代表を分析することが多い。

3. 蛍光X線の原理

物質を構成する原子の電子構造は図2のように原子核の周りを電子が特定の軌道を運動しているボーアモデルで近似することができる。

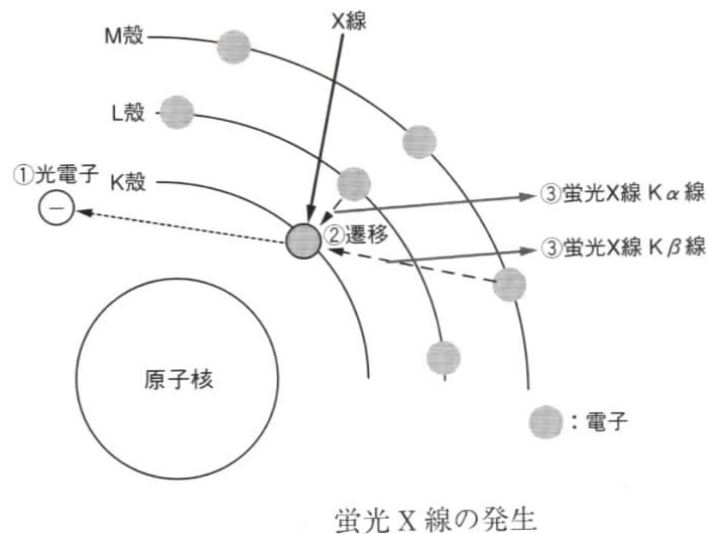


図2 ボーアモデルで表した電子の軌道と蛍光X線発生原理¹⁾

蛍光X線は、試料に電磁波(X線、 γ 線)を照射することで発生させることができる。K殻の電子がもつエネルギーよりも高いエネルギーのX線を照射すると、K殻の電子は殻外に叩き出され(①)、その後に空孔ができる。空孔ができると原子は不安定な状態になるため、外殻(L殻、M殻など)から電子が遷移し埋められる(②)。

その後、L殻やM殻に空孔が生じるが、より外殻からの電子の遷移で埋められる。L殻やM殻の電子がK殻に遷移する際、両者のエネルギー差に相当するX線(蛍光X線)が発生する(③)。発生する蛍光X線は元素固有のエネルギーをもっているため、エネルギー(または波長)、元素の種類、X線強度を調べることで濃度を判断することができる。

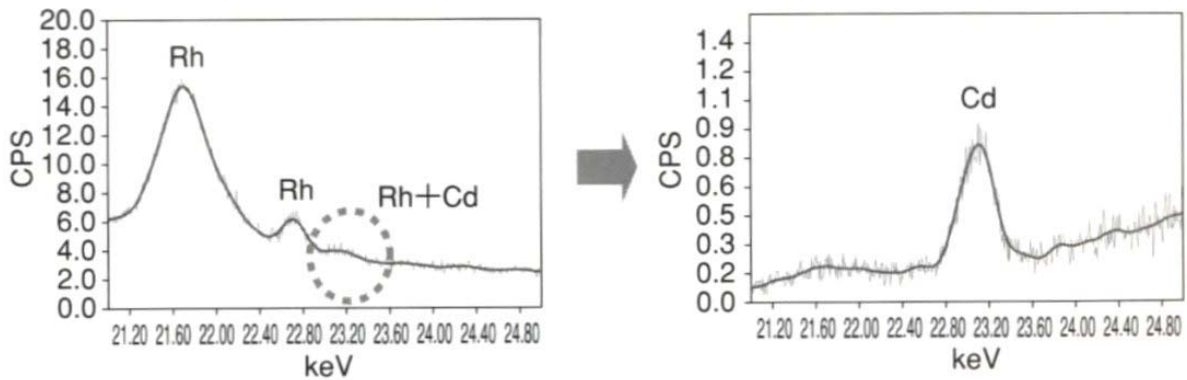
4. ELV、RoHS指令における蛍光X線分析の注意点

蛍光X線分析装置には大きく分けて波長分散型分光器(WDS:Wave Dispersive Spectrometer)とエネルギー分散型分光器(EDS:Energy Dispersive Spectrometer)がある。

これらの違いや原理については専門書に委ねるとして、ELV、RoHS指令のスクリーニング分析によく使用されるエネルギー分散型分光器(EDS)を備えた蛍光X線分析装置について、また分析対象となることが多いプラスチック中の有害金属分析の注意点を述べる。

4-1 軽元素によるバックグラウンドの上昇

蛍光X線分析ではスペクトルのピーク/バックグラウンド比が大きいほど低濃度の検出が可能になる。液体やプラスチックなど、主成分が比較的軽い元素で構成された試料を測定すると、入射X線が散乱されバックグラウンドが形成される。そのため入射X線の散乱を低減するため、X線管球と試料の間に金属箔などを入れて、バックグラウンドの原因となるX線を低減させ試料に照射する。図3に測定例を示す。

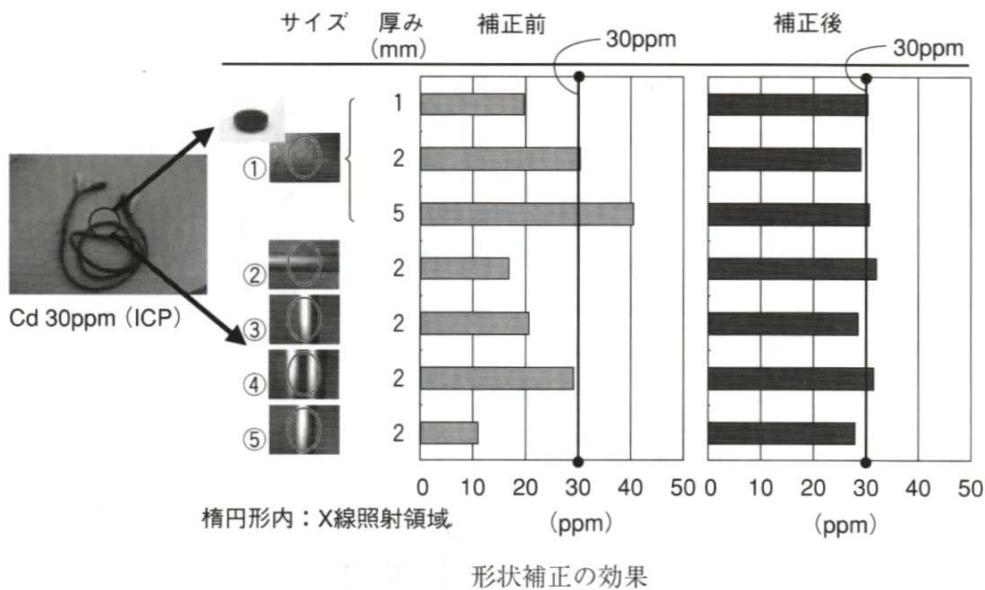


カドミウム50ppm含有PVC樹脂測定スペクトル
左) フィルター非使用 右) フィルター使用

図3 カドミウム50ppm含有PVC樹脂測定スペクトル¹⁾

4-2 試料の形状による違い

同じ条件で試料の厚さを変えて測定すると、厚くなるにつれて指数関数的にX線強度は増加するが、ある厚み以上になるとX線強度が飽和する。この厚みのことを「無限厚」と呼び元素によってそれぞれ異なる。そのためX線強度を用いて分析する場合は試料の厚みの補正が必要となる。最近ではX線スペクトルと散乱X線(バックグラウンド)との比をとることで補正できる機種も多く市販されている。図4に測定例を示す。



楕円形内：X線照射領域

形状補正の効果

図4 試料形状の補正効果¹⁾

4-3 共存成分による影響

塩ビ樹脂とポリエチレン樹脂ともにカドミウムが50ppm含まれた試料を測定した例を図5に示す。同じ濃度のカドミウムでも、塩素が主成分の塩ビと水素と炭素が主成分のポリエチレンではカドミウムの吸収率が異なるためX線強度が変わる。他にもフッ素が主成分のテフロン樹脂やケイ素が主成分のシリコン樹脂なども同様に強度が変わる。そのため共存成分による補正が必要となる。

ELV、RoHS対応用に市販されている蛍光X線分析装置では散乱X線を用いて共存成分の補正をしているものも多いが、理想としては共存成分の含有量に従って検量線を作成し補正するのがよい。

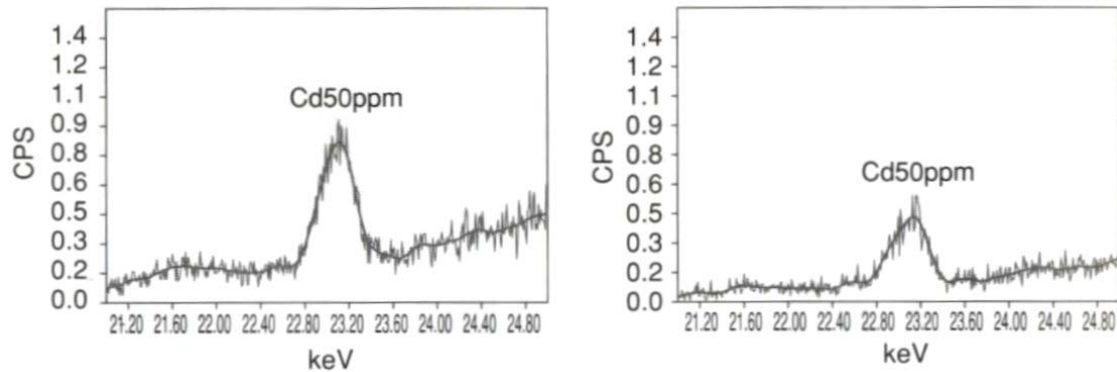


図5 プラスチック種類による感度差
左) ABS樹脂 Cd50ppm 右) PVC樹脂 Cd50ppm

図5: プラスチックの共存成分による違い¹⁾

5 終わりに

今回は特にELV、RoHS指令に着眼した蛍光X線分析装置の位置づけ、測定における注意点について述べた。RoHS指令においては閾(いき)値、分析方法ともに未だ決定しておらず(2005年7月時点)、今後の動向に注意が必要であろう。

また、スクリーニング分析として今後、蛍光X線分析はELV、RoHS指令だけでなく土壌汚染対策を始め様々な用途で利用されることが予想される。

当社では今回ご紹介した蛍光X線分析以外にも多様な分析を行っており、多くの皆様の環境対策、研究開発の一端を担えれば幸いです。

参考文献

1) 日本電子(株)応用研究センター編著 図解よくわかるWEEE & RoHS指令 日刊工業新聞社(2004)

* 技術部 試験二課

金属組織の見方

高阪 貞雄*

1. はじめに

技術社会の基盤をなす金属材料について、その姿をじっくり観察することは材料を扱う関係者を除けば稀に違いない。一方、構造材料である金属材料が確固たる信頼を得ていることに異論はないだろう。本稿では金属の組織とその見方についてその一端を紹介し今後も社会基盤にとって重責を果たす金属材料の理解につながればと願う。

なお、金属組織に関わりのない読者であれば次のような設問をチェックしながら読み進めていただければ本拙文が少し読みやすくなるものと考え。

- ・ 金属組織観察は何に役立つか？
- ・ 金属組織で観察できるものは？
- ・ 金属の強度が高い理由を結晶構造から述べると？
- ・ はんだの金属組織はどんなものか？

2. 金属組織の顕微鏡観察法

金属組織の一般的な観察は通常肉眼では判別できないため、表面を鏡面のように磨き上げてから適当な腐食液で弱く腐食して表面の微細な模様や凹凸を顕微鏡により観察する。これは、腐食のされ方の違いが粒界や相、析出物や結晶粒の明暗を明らかにするためである。それゆえ、観察にあたって腐食液の選択や条件によって組織が異なることに注意する必要がある。また、腐食前においても金属中に混入している非金属介在物の観察や鋳鉄では黒鉛の分布観察あるいは異常のチェック等が行われる。

3. 金属組織観察の目的

金属組織は、金属材料の種類、成分・組成、熱処理、加工により様々に異なる模様を示す。一方、組織と金属の諸性質とは密接な関係がある。したがって、金属組織検査は材料の品質管理や性能把握等につながり、材料検査の重要な診断技術といえる。また、レプリカ法(実機材の金属組織をプラスチック膜に転写して観察する。)は、プラントや構造物の劣化や余寿命の非破壊評価法として役立てられている。

4. 金属組織観察の出発点

金属材料の大部分は多結晶合金であるため、金属組織観察によって結晶粒の大きさや加工履歴、相の状態、析出物の分布等を知ることができる。また、金属組織を観察するにあたっては、相と成分、結晶構造にまず注意を払う必要がある。このうち、相については平衡状態図の理解が不可欠である。状態図は温度や濃度等による相の状態を表しており、金属組織の理解の出発点といえる。

5. 金属組織観察にあたっての結晶構造に関する基礎事項

5-1 結晶構造

金属結合とは金属原子が集まって結晶をなし自由電子を共有する結合であることが、よく知られている。これらの結晶は1個ずつの格子を規則正しく積み重ねたものであり、その単位格子の構造を理解しておく必要がある。単位格子には面心、体心、稠密六方の3つがある。これらの構造(もちろん自由電子の働きを含める。)が金属の基本性質(強度、熱伝導、導電性、光沢、延性・展性など)に大きく関わっていることはいうまでもない。

5-2 格子欠陥

実際の金属の結晶はすべてが整然と規則正しく並んでいるのではなく、一部において点、線、面の格子欠陥を含んでいる。これらの欠陥ゆえに塑性変形や実際の強度を説明、解釈できる。結晶粒界は数原子層程度のうすい層であり面欠陥の一つとされている。

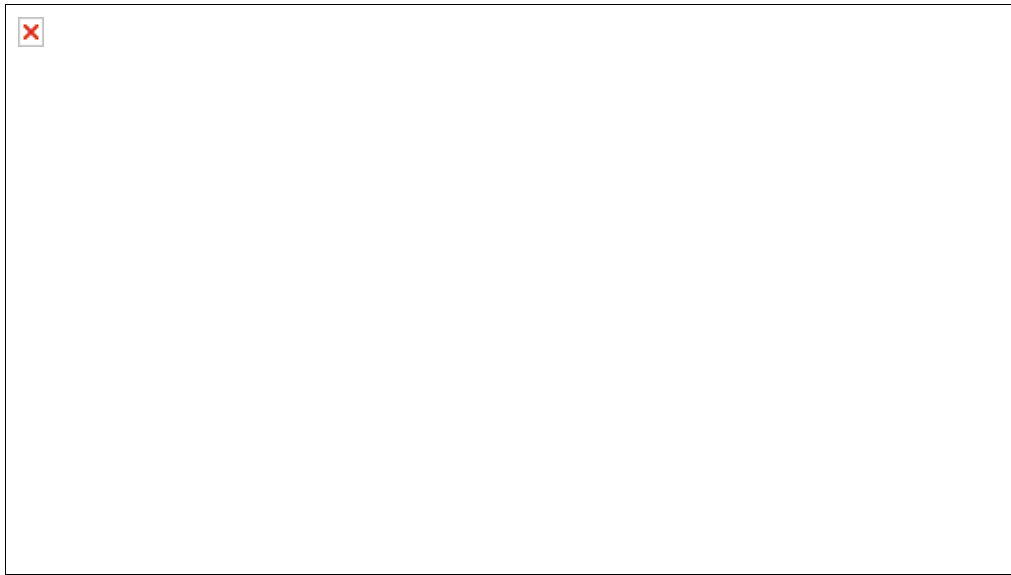
5-3 強化機構

強化とは変形抵抗を増し強度を上げることであるが、金属結晶からみれば線状に広がる格子欠陥である転位を動きにくくすることを意味する。それら強化因子として、結晶粒界、固溶強化、ひずみ時効、析出硬化、分散硬化、加工硬化、マルテンサイト強化がある。

6. 実際の金属組織の顕微鏡観察例

6-1 はんだの金属組織と平衡状態図

図1にSn-Pbの2元合金の状態図¹⁾を、図2にその金属組織の一例²⁾を示す。市販されているいわゆる「はんだ」はSnが約60%であり、図1に示す61.9%Sn-38.1%Pbの共晶組成に近い。この配合は、はんだの特長である融点が低くろう付け性に優れている成分比である。なぜなら、液相から冷却するとこの系で最も低い温度183°Cで $\alpha + \beta$ の固相が生成するからである。また、その金属組織は $\alpha + \beta$ の共晶組織を示している。



上記の平衡状態図はゆっくり冷却した相の状態を示しているが、急冷のような非平衡状態からはずれる場合は状態図の各線図の数値に変化が生じたりあるいは別の変態組織が出現することがある。こうした場合、連続冷却変態図や恒温変態図が必要となる。

6-2 高温長時間使用されたステンレス鋼の組織

図3に18Cr-8Ni系オーステナイトステンレス鋼の高温長時間使用後の金属組織の一例を示す。新材あるいは短時間では観察されない塊状 σ 相(FeCrの金属間化合物)の析出が粒界上に認められる。この σ 相は脆化やクリープ強度上有害であり、経年劣化の指標となり得る。析出は一般に過飽和な固溶体から合金元素が新しい金属相を形成することを指し、熱力学上安定な方向に進むことを意味する。図4に示すFe-Cr-Ni3元系状態図の649°C等温切断面²⁾から18-8系の組成では σ 相が平衡相として存在しているか微妙である。しかし、析出物の遷移変化や他の元素の影響、高温長時間の加熱により σ 相が析出することがある。この例からも、状態図は基本として重要であるが組織変化を十分説明できるものではないことがわかる。

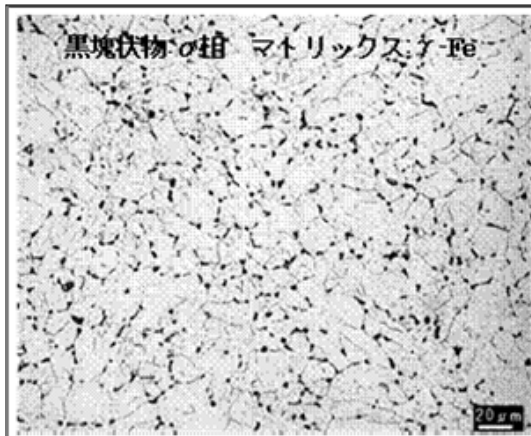


図3 18-8系ステンレス鋼の高温長時間使用時における金属組織

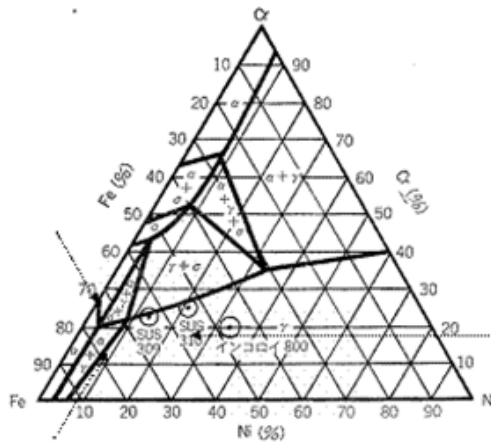


図4 Fe-Cr-Ni 3元系状態図の 649°C等温切断面³⁾

6-3 TMCP鋼

鉄鋼材料では結晶粒が25~70 μmを細粒鋼、それより粒径の大きいものを粗粒鋼と称する。細粒鋼は高温を除けば強度・じん性に優れているが、これは強化因子として結晶粒界による変形に対する抵抗を意味している。TMCP(Thermomechanical Control Process)は、従来の圧延・冷却工程に改良を加えて細粒鋼を製造する方法であり、経済性に優れた省エネ高性能鋼プロセス技術として建築用鋼材などに利用され、その使用量が増加している。

6-4 鋼の高温酸化スケール組織

金属ではないが、酸化物やセラミックスにおいても組織観察のできる場合が少なくない。図5は、低合金鋼の高温水蒸気酸化スケールの組織を示す。スケールは、金属側にあつて層状にみえる内層と柱状晶を示す外層の二層スケールを示している。外層のうち、最外層はヘマタイト(α -Fe₂O₃)、内部側にはマグネタイト(γ -Fe₃O₄)のそれぞれの結晶粒が観察される。酸化物の酸素ポテンシャルの違いに依存した結果と考えられる。

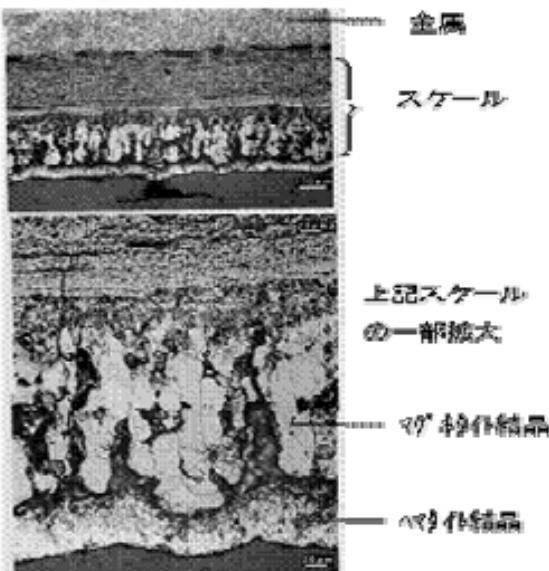


図5 低合金鋼の高温水蒸気酸化スケールの組織

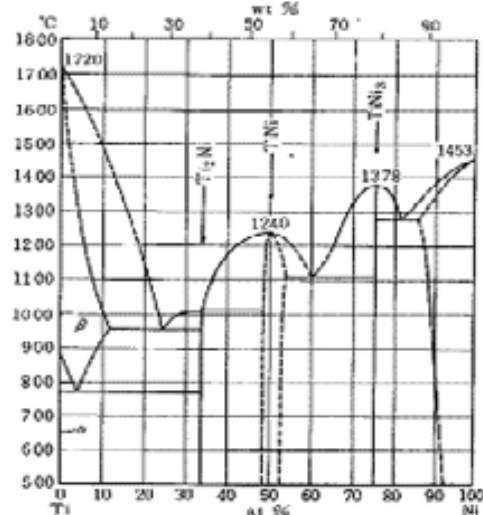


図6 Ni-Ti 2元合金状態図⁴⁾

6-5 形状記憶合金の成分比の厳密性の理由

形状記憶や超弾性を示す理由はNiTi金属間化合物の特異性にある。これらの機能を示すNi50at%前後、Ti50at%前後の成分範囲は図6¹⁾に示すように狭い領域のみにあることが理解できる。

7. むすび

金属組織の知識は、単なる個別の知識にとどまらず一般性を理解したうえで幅広く活用されてしかるべきである。また、金属組織のみで金属をすべて語ることはできないが、金属検査にとって重要な意味を持つ。例えば、破損や腐食においても組織に依存した進展や特徴が観察されることが多く、その解析のベースにおいて組織構造の知識が不可欠となる。

ユニケミーは三十年余りに亘ってお客様のおかげで金属組織検査や金属組成・成分分析、材料試験業務の経験を積み上げてきた。これからも、お客様の様々な要求に応えられるようさらに研鑽を重ねてまいります。

参考文献

- 1) 日本金属学会、金属データブック、丸善(1984)
- 2) 大澤直、はんだ付技術なぜなぜ100問、工業調査会(1996)、p122
- 3) 阿部信彦、鉄と鋼、65(1979)、p80

* 技術部 試験四課 課長