

5. X線を利用した材料の分析と活用事例報告

ものづくり技術支援グループ ○下野 功、高橋志郎
応用技術支援グループ 菅原智明

1. はじめに

当センターでは、工業に関する色々な試験分析を実施しているが、中でもX線を利用した材料の依頼分析は、過去5年間でトータル241件と、多くの地元企業にご利用いただいている。本発表は、X線分析法をまだご存じない地元企業の皆様に向けて、より有効に活用していただくために、3つのX線分析（蛍光X線分析、X線マイクロアナライザー分析、X線回折分析）について、そのポイントを解説し、代表的な活用事例について紹介する。

2. 分析方法と活用事例

2.1 蛍光X線分析

X線には物体を透過するという重要な性質があり、医療の分野で利用されている。本発表の主題である、X線を利用した材料の分析は、モーズリーの研究成果によるところが大きい。モーズリーは、真空中で色々な材質のターゲットに電子を当て、そこから発生するX線のスペクトルを測定し、X線（正確には、特性X線）の波長が元素により異なることを見出した。この原理を利用したのが蛍光X線分析で、その仕組みを簡単にまとめると、材料に一次X線を当て、発生した蛍光X線中の特性X線を調べることで、材料の成分元素と大よその定量値を知ることが出来る。試料は、粉末でも、板や棒のような物でも良いが、表面が平らな試料を用意する必要がある。粉末であれば、リングを使って成形し、板や棒であれば、適当なサイズ（例えば、直径35mm以下の円板）に切断して用いる。図1にステンレス鋼の分析結果を示すが、ステンレス鋼に含まれるFeやCrやMnなどの特性X線が検出されていることが分かる。

次に、この蛍光X線分析を技術相談に活用した事例について紹介する。相談内容は、大きさ2mmほどの透明な未知試料が何かという内容のもので、分析の結果、ケイ素(Si)のみが検出されたことから、二酸化ケイ素であることが分かった。この分析結果と、試料の大きさ、色、形などから、この未知試料は、砂浜などでよく見掛ける石英の粒と推定した。

2.2 X線マイクロアナライザー分析

一般に、分析機能を持った走査電子顕微鏡を、X線マイクロアナライザーと呼ぶ。一般の光学顕微鏡は、光源にランプを用いるが、走査電子顕微鏡は、ランプの代わりに電子銃が装備されている。この電子銃から飛び出した電子が試料に当たり、続いて試料から飛び出た二次電子を検出し、画像化することで試料表面を観察する。この構造は、上述のモーズリーの研究成果のところで説明した、X線を発生させるための実験装置とよく似ており、電子顕微鏡内部の試料からも特性X線が発生することを意味している。この原理を利用し、電子顕微鏡の内部で非常に小さな試料の分析を行うことが出来る。

次に、このX線マイクロアナライザーを共同研究に活用した事例として、無機ELシートの寿命の向上に関する研究開発について紹介する。無機ELシートとは、自由に曲げることの出来る、薄い面状の明かりである。この無機ELシートは、蛍光灯と同じように寿命があり、長時間使用すると徐々に暗くなる。この寿命特性は、色々な要因によると考えられるが、その一つに、蛍光体の劣化が上げられる。この研究開発では、長寿命の蛍光体を蛍光体メーカーが開発したことに伴い、地元のELメーカーがその蛍光体を用いた無機ELシートを試作し、当センターで評価した。その結果、長寿命の蛍光体を用いたELシートの明るさの低下は、従来のものと比較し、改善が見られた。無機EL用蛍光体は、硫化亜鉛を主成分とする材料であるが、X線マイクロアナライザーによる分析の結果、長寿命の蛍光体は、硫化亜鉛の表面に酸化アルミニウムがコーティングされていることが分かった。これより、無機ELシートの寿命特性を改善するためには、硫化亜鉛系蛍光体の表面を緻密で安定な酸化膜で覆い、空気中の酸素や有機バインダーとの反応を抑制することが重要であると推察された。

2.3 X線回折分析

近年、高分解能電子顕微鏡を利用し、物質を構成する原子を観察することが可能となったが、そのような高分解能電子顕微鏡はたいへん高価で、我々が利用することは、現実的ではない。そこで一般には、X線の回折現象を利用し、結晶相を分析する方法が用いられる。X線回折分析に大きく貢献したのは、ブラッグ父子による研究成果で、1912年にX線の回折現象を利用して、いくつかの物質の結晶構造を解析した。X線回折分析は、化合物相の同定、原子間距離を精密測定、結晶内部に存在する歪や粒子径の評価に用いられる。

次に、このX線回折分析をシーズ研究に活用した事例として、光るホタテ貝殻の風化と消光に関する研究について紹介する。大気中で焼成（1000℃×1h）したホタテ貝殻に紫外線（UV-C）を当てると、蛍光を放つ。しかし、この貝殻を室内に放置（23℃・50%RH）すると、数日で貝殻は粉々になり（風化）、蛍光も失われてしまう（消光）。この原因を究明するために、X線回折分析による化合物相の同定を行った。その結果、焼成前の貝殻は炭酸カルシウムであるが、大気中で焼成することで、約600℃から酸化カルシウムが生成し始め、800℃以上で完全に酸化カルシウムとなる。次に、1000℃で焼成した貝殻を室温に放置すると、酸化カルシウムは空気中の水分と反応し、水酸化カルシウムへと変化することが分かった。この時、体積は約2倍に膨張することで風化が起これ、また、水酸化カルシウムを母体とする蛍光体は、これまで見出されていないことから、蛍光が失われたと考えられる。以上の原因究明は、特性改善へと繋がり、炭酸ガス雰囲気中で焼成することで、風化と消光の抑制に成功した。

3. まとめ

ここで紹介した3つのX線分析は、長所と短所を併せ持ち、どんな分析でも出来るとは言えないが、その特徴を知ること、たいへん役立つ分析方法と思われる。本発表が、X線分析法をまだご存じない地元企業の皆様にとって、今後のお仕事に有効活用していただく切欠となることを熱望する。

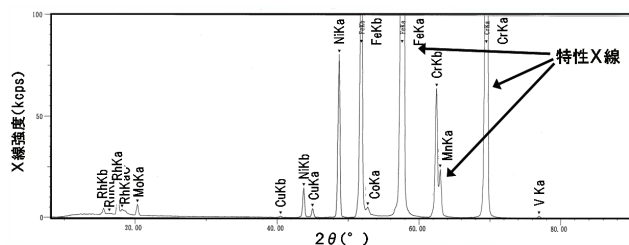


図1 ステンレス鋼の蛍光X線分析結果

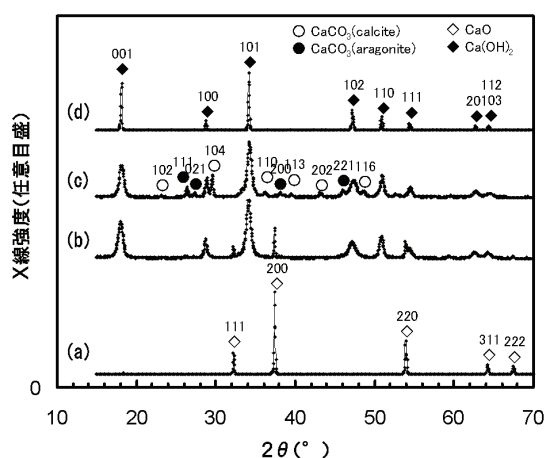


図3 ホタテ貝殻蛍光体のX線回折分析結果
(a)焼成直後、(b)3日後、(c)15日後、
(d)焼成直後に水中浸漬した試料

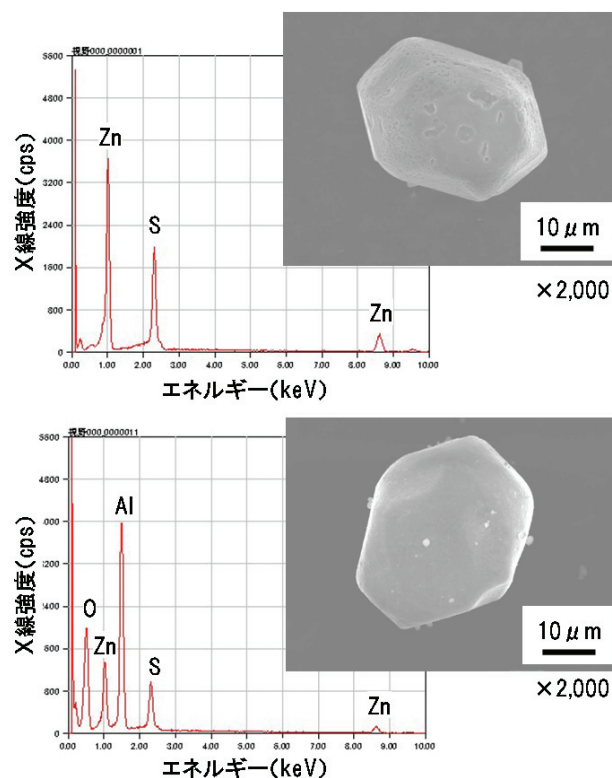


図2 E L用蛍光体のX線マイクロアナライザー分析結果