

X線吸収スペクトルを用いた溶接フェーム中ナノ粒子の 金属元素の結合状態の観察

松井康人¹, 坂井伸光¹, 占部朋久², 奥田浩史², 芹田富美雄³, 高岡昌輝¹, 内山巖雄¹
¹京都大学工学研究科, ²(株)島津製作所, ³労働安全衛生総合研究所

目的と概要

本研究では、(株)島津製作所が製作した微分型電気移動度測定装置 (differential mobility analyzer, DMA) を用い、溶接フェームに含まれるナノ粒子 (20~100 nm) をフィルターに捕集した。走査型電子顕微鏡 (SEM) により、粒子径を確認し、同試料にて XAFS スペクトルを取得することで、溶接フェームに含まれるナノ粒子の酸化状態を観察した。対象元素は、軟鋼の主成分である Fe, Mn とした。同時に、ロープレッシャーインパクト付アンダーセンサンプラー (LPI) でも粒子を捕集し、マイクロオーダー粒径の粒子でも観察を行うこととした。

方法

測定対象試料として、軟鋼溶接フェームを選定した。労働安全衛生総合研究所にてフェームをチャンバー内で発生させ、これを清浄空気にて希釈したものを捕集した。溶接条件を表 1 に示す。サンプリングには、どの試料も (株)島津製作所製の DMA を用いることで、100 nm 以下のナノ粒子をフィルターに捕集した。金属フェームは他にも、LPI アンダーセンサンプラー (LP 型, 東京ダイレック) にて捕集した。捕集粒子の粒径を表 2 に示す。どの試料も、フィルター上の金属量が数 ppt 以上となるよう、捕集条件を設定した。高輝度大型放射光施設 (SPring-8, 兵庫) のビームライン BL01B1 にて、これらの試料に放射光を照射し、スペクトルを得ることで、金属ナノ粒子の結合状態を観察することとした。対象とした金属種は、フェームワイヤーの組成から、Mn, Zn とした。得られた XAFS スペクトルは、REX2000 (RIGAKU) にて解析した。

表1 軟鋼溶接の条件

希釈トンネルの送気流量	100 L/min
ソリッドワイヤ	YM-50W (Panasonic)
溶接トーチ	YT-35CS3 (Panasonic)
溶接時間	20 sec
溶接電圧	24 V
溶接電流	220 A

表2 LPIとDMAで捕集したフィルターの種類と捕集粒径

	Filter Name	Particle Size (µm)
LPI	0 filter	> 12.1
	1 filter	8.5 - 12.1
	2 filter	5.7 - 8.5
	3 filter	3.9 - 5.7
	4 filter	2.5 - 3.9
	5 filter	1.25 - 2.5
	6 filter	0.76 - 1.25
	7 filter	0.52 - 0.76
	L1 filter	0.33 - 0.52
	L2 filter	0.22 - 0.33
L3 filter	0.13 - 0.22	
	L4 filter	0.06 - 0.13
	back up	< 0.06
DMA	filter	0.02 - 0.10

結果

フェームは、金属粒子であるために、DMA と LPI にて捕集を行ったすべての試料において、良好な XAFS スペクトルを得ることができた。DMA で捕集した 100 nm 以下のナノ粒子、LPI で捕集した back up フィルター (60 nm 以下のすべての粒子)、標準物質 (FeS₂, FeS, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe) のスペクトルを記載した Fe の結果を図 1 に示す。スペクトルの波形から、DMA, LPI で捕集した金属フェームでは、結合状態に大きな差は無いことが確認できた。また、LPI で捕集したマイクロオーダーの粒子においても、スペクトルの波形に差は無かった。これらを Fe の標準物質と比較すると、ほとんどの金属フェームナノ粒子は、Fe₂O₃ と Fe₃O₄ で構成されていることが確認できた。特に粒径が小さいものほど、Fe₂O₃ が多くなる傾向も観察できた。粒径が小さいものほど、Fe の酸化が進んでいることを示している。次に、Mn の結果を図 2 に示す。図 1 と同様に、上から DMA, LPI で捕集した back up フィルター、Mn の標準物質の順でスペクトルを記載した。これから分かるように、サンプリングした試料は、DMA, アンダーセン共に大きな差は無かった。また、標準物質との比較から、MnO, Mn₂O₃ が含まれることが確認できた。波形解析ソフトの推算では、MnO が 50 % 以上を示した。

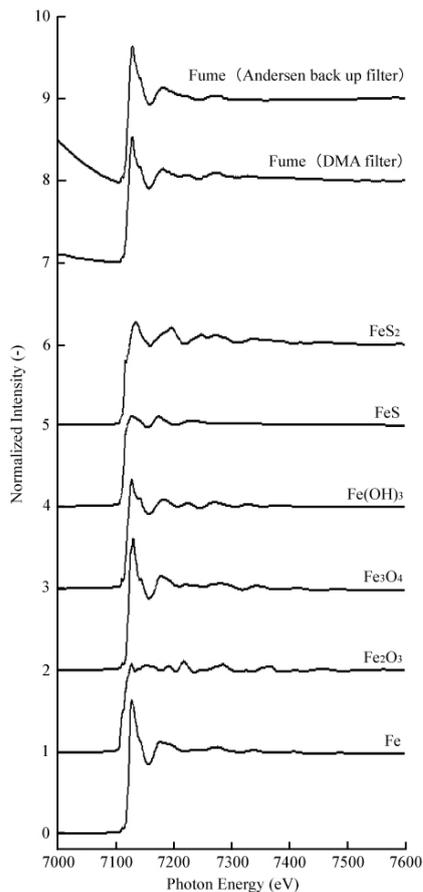


図 1 Fe の K 吸収端における XANES スペクトル

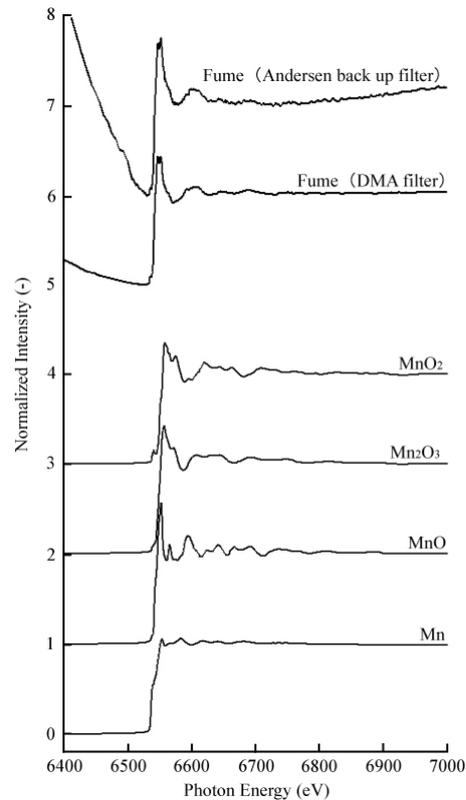


図 2 Mn の K 吸収端における XANES スペクトル

DMA の性能評価のために、これらの試料を電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、目的粒径の粒子が捕集されていることが確認できた。また、数珠状に粒子が連結している像が得られ、 Fe_3O_4 の磁性由来であることが示唆された（図 3）。

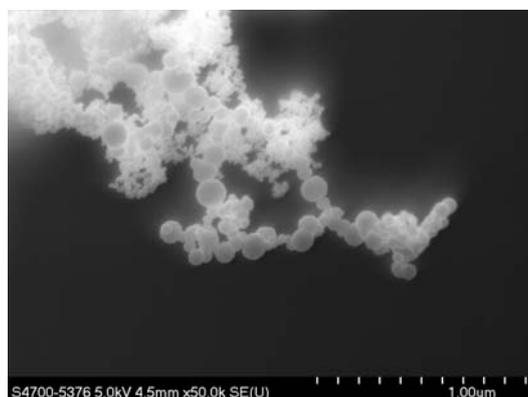


図 3 軟鋼フェームを DMA で捕集したフィルターの TEM 像

考察と展望

Mn は、 MnO_2 の毒性が知られており、第 2 類特定化学物質に指定されている。今回の測定で、金属フェーム中には MnO_2 は微量にしか含まれていないことが分かった。しかしながら、フェームの発生条件に応じて、 MnO_2 発生量が変化する可能性が残されており、今後これらを踏まえた、Mn の酸化状態の観察を進めて行く予定である。Fe は、砂鉄やフェライト磁石などの主成分である Fe_2O_3 が多く含まれた。これらは、自然界に広く存在しており、Fe そのものが生体に影響があることは考えにくい。しかし、ナノ粒子の個数濃度は高く、粒子そのものの毒性は未解明な点が多い。DMA は、100 nm 以下の粒子をモニタリングしながら、捕集できる長所があり、労働現場での利用が期待される。