

JAERI - M
94-063

水溶液中の腐食モニタリング用
その場解析手法の開発〔I〕
— 主要なその場解析法の比較評価 —

1994年3月

坂入 正敏・木内 清

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷株

水溶液中の腐食モニタリング用その場解析手法の開発 [I]

— 主要なその場解析法の比較評価 —

日本原子力研究所東海研究所材料研究部

坂入 正敏・木内 清

(1994年3月2日受理)

原子炉水環境、再処理プラント硝酸等の放射線と腐食の重畳作用を受ける原子力特有の溶液環境のモニタリングや腐食現象の解明には、その場解析型の測定手法の開発が不可欠である。本報では、水溶液環境用の各種その場解析手法に関する調査を行い、ラマン分光法、走査型トンネル顕微鏡、超音響法等の主要な手法について、原理、測定例及び問題点を比較検討した。さらに標準材料を用いた評価分析を行い、最適手法としてマラン分光法を選定した。

JAERI-M 94-063

Development of In-situ Corrosion Monitoring Used in Solution Environment [I]
- Comparison Among In-situ Analytical Techniques -

Masatoshi SAKAIRI and Kiyoshi KIUCHI

Department of Materials Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 2, 1994)

In-situ analysis is considered to be an important technique for corrosion monitoring in the irradiated solutions such as LWR water, nuclear fuel reprocessing nitric acids, etc. Several in-situ analysis techniques including laser-Raman spectroscopy, scanning tunneling microscopy and photoacoustic spectroscopy, etc. were examined with respect to specifications for such applications. The laser-Raman spectroscopy is selected as one of the most promising techniques for corrosion monitoring in nuclear solution environments.

Keywords: In-situ Analysis, Raman Spectroscopy, Scanning Tunneling
Microscope, Nitric Acid Solution

目 次

1. はじめに	1
2. その場解析法の比較	1
2.1 その場解析法の分類	1
2.2 代表的なその場解析法の特徴と測定原理の概要	1
2.2.1 ラマン分光法	1
2.2.2 エリプソメトリー法	5
2.2.3 赤外分光法	7
2.2.4 走査型振動電極法	8
2.2.5 走査型トンネル顕微鏡	10
2.2.6 光音響法	12
3. 主要なその場解析法の比較と検討	14
4. おわりに	14
謝 辞	14
参考文献	15

Contents

1. Introduction	1
2. Comparison	1
2.1 Classification	1
2.2 Characteristic and Principle	1
2.2.1 Raman Spectroscopy	1
2.2.2 Ellipsometry	5
2.2.3 Infrared Spectrometry	7
2.2.4 Scanning Vibration Electrode Technique	8
2.2.5 Scanning Tunneling Microscope	10
2.2.6 Photoacoustic Spectroscopy	12
3. Comparison and Investigation	14
4. Conclusions	14
Acknowledgement	14
References	15

1. はじめに

金属および合金の耐食性は、通常不働態皮膜と呼ばれる保護性の表面酸化皮膜により維持されている。不働態皮膜は、材料表面と環境間の種々の表面化学反応や輸送現象と動的な平衡関係にあり、溶液環境側のわずかな変化によってもその性状は大きく変化する。従って、ある溶液中における材料の耐食性等を正確に評価するためには、可能な限りその環境中に材料が置かれたままの状態、表面状態分析を行うことが必要である。一般にこの手法は、その場解析法 (In-Situ Analysis) と呼称されている。

合金の耐食性と不働態皮膜の関係を知るには、水溶液中で直接的あるいは間接的な手段により表面分析を行なうことが必要であり、現実的には次の点を包括した解析手法が望ましい。

- 1) 不働態皮膜の酸化状態や水分を変化させることなく解析できること。
- 2) 不働態皮膜の生成素過程が連続的に解析できる十分な時間・空間分解能を持つこと。
- 3) 電気化学的測定法との組み合わせで、電流 (電気量) 変化と不働態皮膜の状態変化を迅速に対応させて解析でき、対象とする腐食現象の素過程が評価できること。

その場解析法は腐食現象の解明だけでなく、腐食量の直接測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸等の腐食性の強い、放射性溶液環境における腐食モニタリング手法としても重要と考えられる。本報告では、水溶液環境中での使用に着目し、光や探針を用いたその場解析法の調査と特性評価試験による検討を行ない、最良手法を評価選定した結果を測定例を含めて述べる。

2. その場解析法の比較

2.1 その場解析法の分類

既存技術において、溶液環境に拡張性の高いその場解析法は、次に示す4つの手法に大別できる。

- (1) 光を励起源として用いる方法；ラマン分光法、赤外分光法、光音響分光法
- (2) 光の偏光などを利用する方法；エリプソメトリー、変調可視紫外反射分光法
- (3) 探針型のセンサーを用いる方法；走査型振動電極、走査型トンネル (原子間力、イオンコレクター型等を含む) 顕微鏡
- (4) 電気化学を応用する方法；電極インピーダンス法

電極インピーダンス法については多くの報告があり、(1)～(3)と組合わせて使用されることが多い。水溶液中、特に高濃度の内容物を含む硝酸中での使用が目的であるため、光を用いる方法を中心に、代表的なその場解析法について原理、測定例および利点 (課題) に関する調査報告を以下に述べる。

2.2 代表的なその場解析法の特徴と測定原理の概要

2.2.1 ラマン分光法

物質に光を照射すると、非弾性散乱により入射光の周波数からわずかに周波数のずれた弱い光が散乱されてくる。この散乱光のうち、物質中の原子やイオンにより散乱されたものがラマン光であり、これを利用する手法がラマン分光法である。

1. はじめに

金属および合金の耐食性は、通常不働態皮膜と呼ばれる保護性の表面酸化皮膜により維持されている。不働態皮膜は、材料表面と環境間の種々の表面化学反応や輸送現象と動的な平衡関係にあり、溶液環境側のわずかな変化によってもその性状は大きく変化する。従って、ある溶液中における材料の耐食性等を正確に評価するためには、可能な限りその環境中に材料が置かれたままの状態、表面状態分析を行うことが必要である。一般にこの手法は、その場解析法 (In-Situ Analysis) と呼称されている。

合金の耐食性と不働態皮膜の関係を知るには、水溶液中で直接的あるいは間接的な手段により表面分析を行なうことが必要であり、現実的には次の点を包括した解析手法が望ましい。

- 1) 不働態皮膜の酸化状態や水分を変化させることなく解析できること。
- 2) 不働態皮膜の生成素過程が連続的に解析できる十分な時間・空間分解能を持つこと。
- 3) 電気化学的測定法との組み合わせで、電流 (電気量) 変化と不働態皮膜の状態変化を迅速に対応させて解析でき、対象とする腐食現象の素過程が評価できること。

その場解析法は腐食現象の解明だけでなく、腐食量の直接測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸等の腐食性の強い、放射性溶液環境における腐食モニタリング手法としても重要と考えられる。本報告では、水溶液環境中での使用に着目し、光や探針を用いたその場解析法の調査と特性評価試験による検討を行ない、最良手法を評価選定した結果を測定例を含めて述べる。

2. その場解析法の比較

2.1 その場解析法の分類

既存技術において、溶液環境に拡張性の高いその場解析法は、次に示す4つの手法に大別できる。

- (1) 光を励起源として用いる方法；ラマン分光法、赤外分光法、光音響分光法
- (2) 光の偏光などを利用する方法；エリプソメトリー、変調可視紫外反射分光法
- (3) 探針型のセンサーを用いる方法；走査型振動電極、走査型トンネル (原子間力、イオンコレクター型等を含む) 顕微鏡
- (4) 電気化学を応用する方法；電極インピーダンス法

電極インピーダンス法については多くの報告があり、(1)～(3)と組合わせて使用されることが多い。水溶液中、特に高濃度の内容物を含む硝酸中での使用が目的であるため、光を用いる方法を中心に、代表的なその場解析法について原理、測定例および利点 (課題) に関する調査報告を以下に述べる。

2.2 代表的なその場解析法の特徴と測定原理の概要

2.2.1 ラマン分光法

物質に光を照射すると、非弾性散乱により入射光の周波数からわずかに周波数のずれた弱い光が散乱されてくる。この散乱光のうち、物質中の原子やイオンにより散乱されたものがラマン光であり、これを利用する手法がラマン分光法である。

2.2.1.1 原理

既に数多くの解説書等^{1~4)}が出ているので、ここではラマン散乱の古典論モデルによる原理について概略を述べる。ラマン散乱は、光子と分子内振動や固体の格子振動とのエネルギーの交換、つまり光子の非弾性散乱に基づいている。

光は電磁場からなる進行波であり、ラマン散乱に関係するのは電場成分だけである。分子に振動数 ν_0 の光が作用すると励起される誘起双極子モーメント（分極） P は、

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1)$$

となる。ここで、 α は分極率（テンソル量）、 E は光の振動電場（ベクトル量）、 E_0 は振幅、 t は時間である。分子を構成する原子核が振動数 ν_r で振動していると電子配置も同じ振動数 ν_r で振動していると考えられる。つまり、分極率 α も ν_r で振動していることになり、 α は次式のように書ける。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_i \cos 2\pi \nu_r t \quad (2)$$

α_0 は時間変化しない成分（平衡位置での分極率）及び α_i は平衡位置における原子核の変位による α の変位である。(2)式を(1)式に代入すると

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + 1/2 \alpha_i E_0 [\cos 2\pi (\nu_0 - \nu_r) t + \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_r) t] \quad (3)$$

となる。 P は ν_0 、 $\nu_0 - \nu_r$ および $\nu_0 + \nu_r$ で振動する3項からなる。電磁気学によれば、電気双極子が振動すると同一振動数の光を放出するが知られている。従って、(3)式から ν_0 、 $\nu_0 - \nu_r$ 及び $\nu_0 + \nu_r$ の光が放出されることになる。 ν_0 は励起光と同一周波数のレイリー散乱光、 $\nu_0 - \nu_r$ および $\nu_0 + \nu_r$ はそれぞれストークス散乱光、アンチストークス散乱光と呼ばれている。(3)式から明らかなように、ラマン散乱が現れるためには、振動によって分極率が変化する必要がある。ラマン散乱光の強度は、散乱光の振動数 $(\nu_0 \pm \nu_r)$ の4乗に比例することが知られている。 ν_r は物質に固有の振動数であり、励起光の振動数 ν_0 が大きいほど（短波長の光を用いるほど）強いラマン散乱光が得られることになり、強いラマン光を得る為にはできるだけ短波長の励起光を使用すればよい。例えば、He-Neレーザーの632.8nmとAr⁺レーザーの488nmを比較すると約2.8倍の差になる。しかし、短波長の励起光は試料からの蛍光が強くなり、蛍光のでやすい試料、有機物等では使用できない。また、室温付近ではストークスラマン光がアンチストークスラマン光に比較して非常に強いので、一般的にストークスラマン光が測定に利用されている。

2.2.1.2 測定装置

ラマン分光装置は分光器の種類によりモノクロメータを用いる分散型とマイケルソン型干渉計を用いるフーリエ変換型の2つに分けられる。これとは別に近年微小領域を測定するため顕微鏡と組合わせた顕微ラマンシステムも開発され、半導体表面等に応用されている^{5~7)}。また、大塚ら⁸⁾によりファイバーを用いた遠隔測定システムが開発されている。ここでは、分光装置に着目し光学系とその特徴を示す。

(1) 分散型ラマン分光装置

光源として、Arイオンレーザー（波長514.5と488nm）、He-Neレーザー（波長632.8nm）、Kr⁺レーザー（波長752.5nm、647.1nm及び530.9nm）、波長可変色素レーザーなどが用いられている。試

料からの蛍光が問題になる場合には、長波長の光源を用いる方が好ましい。しかし、前述したようにラマン散乱光は励起波長の4乗で変化するためデータのS/Nが悪くなることから、両者を勘案して励起光源を選択することが必要である。

ラマン散乱光はレイリー散乱光と比較し非常に強度が弱く、通常その比は 10^3 以上である。そのため、分光器として大型のダブルモノクロメータ（焦点距離40cm~100cm）が用いられている。さらに低雑光の解析が必要である場合にはトリプルモノクロメータが用いられる。分散型ラマン分光器の例として、模式的に日本分光NR1800の光学系を図1に示す。

波長分散型の場合には、一般的な検出器としてフォト・カウンティング用光電子増倍管が用いられている。近年では、冷却による熱雑音の除去や信号処理の改良等により、微小ピークの検出が可能となり、分解能が一段と向上してきている。一方、フォトダイオードアレイ、電荷結合素子等のマルチ・チャンネル検出器が近年検出器の主流になりつつある。このエネルギー分散型検出器の特徴は、任意の波数領域のスペクトルが同時に測定できるため、波長分散型よりも測定時間が短縮できること、機械的稼働部が少ないためにノイズ、波数再現性等優れている点にある。

(2) フーリエ変換ラマン分光装置 (FT-Raman)

近年のコンピュータ技術の発展およびラマン分光法が種々の材料分析に応用されるようになったことで、フーリエ変換型のラマン分光装置 (FT-Raman) が急速に発展し利用されている。FT-Ramanは、図2に模式的に示すように分光器としてマイケルソン型干渉計を使用している。分光器の制約から光源は、Pd:YAGレーザー (1064nm) を使用する。光源の励起波長は分散型よりも長いいため、前述のようにラマン光強度は弱くなる。しかし、分光器が分散型よりも明るいためこの欠点をカバーすることができる。また、この分光器ではレーザー光を用いて移動鏡のモニターを行っているため波数再現性が高い。さらに、分散型に比較すると分光器が小さいので、装置全体がコンパクトである。

検出器は、この検出器は常温での使用が可能である高感度タイプのIn-Ga-Asを用いる。さらに、液体窒素温度に冷却することでさらに感度が向上する。しかし、検出器の感度は分散型で用いられているものに比較すると数桁低い。励起光源が遠赤外であるため蛍光が問題となる試料に対しても測定が可能である。

2.2.1.3 実測定結果および性能

(1) 固体表面の解析

試料の振動スペクトルに関する情報が得られるため、組成、化学構造、結晶構造および配向状態に関する研究に応用されている⁹⁻¹⁷⁾。

図3に著者らによるTiの高温酸化皮膜の測定結果を示す。測定は、レーザー出力200mW、大気中で行った。測定されたラマンピークは、アナターゼ型 TiO_2 に対応している。

図4にOhtsukaら¹⁸⁾により考案された溶液セルを模式的に示す。このセルを用い、チタンの 0.1mol dm^{-3} 硫酸酸性溶液中のアノード酸化皮膜のラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルからアノード酸化皮膜は、アナターゼ型 TiO_2 であると解析している。Pliethら^{19, 20)}は同様の測定か

らルチル型TiO₂に対応したピークを報告している。アルカリ溶液中の例としては、Stevenら²¹⁾による1mol dm⁻³KOH溶液でアノード酸化したCuの測定がある。顕微ラマン装置の例としては、J. Brineら²²⁾の、 α -Cr₂O₃の $\nu_1(A_{1g})$ のピーク位置が応力により変化することに着目した報告がある。彼らは、この性質から材料の応力分布マップを求めた。

金属表面へのラマン分光の応用として、1974年にFleischmannら²³⁾により発見されたSERS (Surface Enhanced Raman Scattering) 効果が重要である。彼らは、銀電極に吸着したピリミジンのピーク強度が通常の10⁶倍以上強くなることを見いだしていた。発見以来、同種の現象が数多くの報告されている^{24~29)}。現在は、表面プラズモン分極による吸着物の分子振動の励起が主な原因であると解釈されている³⁰⁾。SERS効果は、全ての金属表面上で観測できるわけではなく、銀、金、白金、銅など特定の金属に限られている。そのために、その応用範囲が限定されている。

(2) 濃厚溶液の分析結果

著者らが測定した濃度を変えた硝酸溶液の測定結果を図5に示す。測定は、硝子製の溶液セルに封入し、Arイオンレーザー出力100mw、検出器はフォト・カウンティング用光電子増倍管(PM)を用いた。1050cm⁻¹付近にNO₃のピークが、1300cm⁻¹付近に会合イオン(NO₃)_nのピークが測定された。図6は、硝酸濃度とNO₃のラマンピーク強度の対数との関係を示した。3N以下の低い濃度では濃度とピークの間に関係が成り立っている。しかし、高濃度域では、硝酸イオンの会合により濃度が増加してもピーク強度は増加しない。図7に硝酸濃度に対してNO₃ / (NO₃)_nの強度比をプロットした結果を示す。高濃度域で、硝酸濃度と強度比との間に良い直線関係が得られた。木内ら³¹⁾は、各種金属イオンを含む8規定硝酸溶液のラマンスペクトル測定から、溶液中に存在する金属イオンにより硝酸の会合イオン(NO₃)_nピーク強度が変化することを報告している。

(3) 利点と問題点

ラマン分光法の利点と問題点を以下にまとめる。

1) 測定対象及び測定条件

ラマン分光はプローブとして可視レーザー光を用いているため測定環境を選ばず、可視光が透過する環境であれば、大気中でも水溶液中でも測定できる。また、光ファイバーを用いた遠隔測定が可能である。再処理プラントなどのようにアクセスしにくい環境のモニタリング手法としても有効な手段となりうる。また、顕微ラマンシステムを用いれば微小領域の分析が可能である。

2) 結晶構造及び分子状態のその場解析

結晶構造、歪み及び分子に対するその場解析は、経時変化の解析に有効である。例えば、金属の不働態皮膜のように環境の僅かな変化により構造が変化するような場合、有効な測定法である。しかし、このように環境等の影響を受けやすい場合、測定条件に注意する必要がある。

3) 測定対象の制約

レーザー光を試料に照射して得られるラマン散乱光の強度は、材料の性質に大きく依存する。金属のように大部分の光を反射してしまう試料並びに、吸収及び透過能の大きな試料には測定上の

工夫が必要となる。また、試料が照射したレーザー光で燃えたり、反応したりするものでは、測定が困難であり冷却して測定するなどの対策が必要となる。特に顕微ラマンのようにビーム径を絞った場合や、着色物、光吸収の大きなもの等では、発熱等に伴う材質変化に対する十分な注意が必要である。

2.2.2 エリプソメトリー法

2.2.2.1 原理

エリプソメトリー法は、偏光した可視光を用いて反射光との光学的定数の変化を解析する方法であり、固体表面の物性、特に表面に存在する薄膜を解析する手法である。関連分野では、膜厚計などとして古くより使用されている手法であり、数多くの文献がある³²⁻³⁷⁾。しかし、分析機器として汎用化される迄には至っていない。以下に、エリプソメトリーの概略を述べる。

試料表面に光が入射して、反射する様子を図8に模式的に示す。図のようにP軸（入射面に平行）及びS軸（入射面に垂直）を定義する。エリプソメトリーの場合は、光源からの単色光を偏光子により直線偏光して試料表面に照射する。この場合のP軸およびS軸の振動成分の振幅反射率をそれぞれ r_p 及び r_s 、位相をそれぞれ Δ_p 及び Δ_s とする。反射後は、反射率比が $\rho = r_p/r_s$ で、位相差が $\Delta = \Delta_p - \Delta_s$ の楕円偏光となる。簡単な例として、S軸に対し方位角 Ψ だけ傾いた直線偏光を入射した結果、反射光が 45° 方向に傾いた軸を持つ楕円偏光になった場合を考える。この場合、楕円の開き角度が Δ となり、 $\tan \Psi = r_p/r_s$ となる。振幅反射率を複素数で表すと

$$\tan \Psi \cdot \exp[i \Delta] = \frac{r_{1p} + r_{2p} \exp[-2j \delta]}{1 + r_{1p} r_{2p} \exp[-2j \delta]} \cdot \frac{1 + r_{1s} r_{2s} \exp[-2j \delta]}{r_{1s} + r_{2s} \exp[-2j \delta]}$$

ここで、 r_{1s} と r_{1p} は空気と薄膜の反射率及び r_{2s} と r_{2p} は薄膜と固体との反射率である。また、 d は薄膜内を光が一往復するときの位相の遅れであり、次式で表される。

$$\delta = 4\pi \cdot \lambda^{-1} \cdot d (n^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}$$

ここで、 d は薄膜の厚さ、 n はその屈折率、 ϕ は入射角である。 δ と n をパラメータとしてコンピュータで計算しておけば、 Ψ と Δ を測定することで膜厚と屈折率を求めることができる。

2.2.2.2 測定装置

一般的な消光型エリプソメータの光学系の構成例を図9に示す。図中において偏光子等は、偏光子、1/4波長板、試料及び検光子のように配置されている。1/4波長板を試料の後ろに置く場合もある。光源には、水銀ランプやタングステンランプの光を光学フィルターとコリメータを用いて単色平行光に調整したものや各種の単波長レーザー光が用いられる。その単色光を偏光子で直線偏光し、1/4波長板で直線偏光を楕円偏光に変換する。検光子は、光電子増倍管に入る光の消去のために用いられる。また、杉本ら³⁸⁾により考案された顕微エリプソメータの光学配置の構成を図10に示す。偏光

素子の配置は図9と同様であるが、検光子と検出器の間にレンズを挿入することにより顕微エリプソメータとしている。

実際の測定では、偏光子と検光子を回転調整することにより透過光が極小になる点（消光点）を調べ、このときの偏光子の方位角 P と検光子の方位角 A から Δ と Ψ を求め、前述した関係から膜厚および屈折率を得る。

2.2.2.3 測定例および利点

(1) 金属不働態皮膜

Ohtsukaら³⁹⁾がチタン不働態皮膜を測定した結果を図11に示す。チタンの不働態皮膜は光学窓を付けた電気化学セルを用い、pHを調整したリン酸溶液中において1時間定電位保持することで作成した。図中の実線は、チタンの屈折率を $n_3 = 2.3 - 2.9i$ 及び不働態皮膜の屈折率を $n_2 = 2.1 - 0.03i$ として計算した結果である。このように理論曲線と実験値の比較から皮膜厚を0.1nmオーダーの精度で決定することができる。

図12に杉本ら³⁸⁾が、顕微エリプソメトリーによって測定したステンレス鋼の局所的な不働態皮膜の膜厚変化を示す。1.0 kmol \cdot m⁻³ NaCl溶液中で0.8Vの電位に保持し、孔食を発生させ、その後、各3, 6及び12秒間保持した後の孔食周辺の膜厚分布である。孔食の周辺の皮膜が薄いこと、時間が経過にともなって少し離れた部分の膜厚が厚くなる傾向が見られる。

(2) 半導体上の酸化物皮膜

半導体の分野では、半導体上に絶縁皮膜として形成した酸化物や窒化物皮膜の膜厚測定やレジスト膜の厚さ制御などに利用されている。一例として、硝酸カリウムを添加したエチレングリコール溶液中における単結晶シリコン及びアモルファスシリコン上に作成したアノード酸化皮膜の成長を測定した、山本ら⁴⁰⁾の研究結果を図13に示す。単結晶シリコンとアモルファスシリコンでは屈折率が異なり、また、その上に生成する皮膜の屈折率が異なることが分かる。

(3) 利点と問題点

エリプソメトリーの利点と問題点を以下にまとめる。

1) 測定や試料の制約

材質等測定対象物に対する制約がなく、金属のように光吸収の大きなものから硝子のような透明な物質まで測定可能である。しかし、光吸収の大きなものでは測定可能な膜厚が限定される。

2) 測定環境条件

セルの光学窓として適当な材料を選定することにより、真空中から溶液中までの広範囲の環境条件で測定できる。

3) 固体表面の平滑度

前述の理論中のように、測定対象物の表面が光学的に平滑であることを仮定して解析するため、固体試料表面を鏡面仕上げすることが必要である。粗面に対する補正式も提案されているが十分

とはいえない。

4) 結果に任意性が含まれる

エリプソメトリーで得られるのは偏光子と検光子の角度であり、膜厚等は計算から求めるため解析に用いる光学定数により結果が変わるため、予め、皮膜の物性を明らかにしておくことが必要となる。

以上のように本測定法は、既知の光学定数を持つ標準試料を用いた比較試験的な測定法であり、ある条件からの相対的な光学的変化を評価する方法である。既知物質の膜厚測定には最適であるが、直接的に物性値が絶対値として得られないことが大きな課題である。

2.2.3 赤外分光法

2.2.3.1 原理

この測定法は、表面皮膜の分析法として最も多く用いられてきた方法であり^{1,2,41,42)}、以下に簡単に原理を述べる。

分子中の原子または原子団の位置は、一定ではなく絶えずその位置及び距離を変え、運動（基準位置にたいして変動）している。この運動は、主に振動と回転であり、分子の組成により特有な周期を持っている。この周期が固有振動または基準振動と呼ばれている。

分子にこの周期と同一周期（振動数）の赤外光が照射されると、それぞれの原子及び原子団はそのエネルギーを吸収し励起される。赤外光を分子に照射し、吸収されず透過した光と入射光の周期を比較すれば、これらの固有振動数を知ることができる。ここで、赤外スペクトルとは、縦軸を赤外光の透過率（吸収度）及び横軸を波数（振動数）で表示した図である。

分子振動のすべてが赤外光を吸収するのではなく、分子振動のなかで分子の双極子能率を変化させる振動のみが吸収する。分子の振動として、伸縮振動（対象振動と逆対称振動）と変角振動（面内変角振動、面外変角振動）がある。例として、図14にメチレンの振動モデルを示す。

全ての振動が赤外スペクトルとして測定できるわけではなく選択律として、「分子振動のなかで分子の双極子能率を変化させる振動だけが赤外吸収をもつ」がある。例えば、(H-H) や (O=O) は固定双極子を持たないため赤外光には不活性である。直線3原子分子であるCO₂は、双極子能率に変化がない伸縮振動は赤外スペクトルに現れないが、C原子を中心にした変角振動は赤外スペクトルに現れる。代表的な物質の赤外スペクトルはまとめられている⁴³⁾。

2.2.3.2 測定装置

近年のコンピュータ技術の進歩等により現在では、フーリエ変換^{44~46)}(FT型)の分光器を持つFT-IRが主流となっている。FT-IRの干渉系の模式図を図15に示す。

光源から出た光は、ジャキノーストップ（アパチャー）を経て、M2でほぼ平行光線になり、ビームスプリッター（通常KBr/Ge/KBrのサンドイッチ構造）に入射する。ビームスプリッターで入射光の1/2は透過し可動鏡M4へ、残り1/2は反射して固定鏡M3に分割される。M3、M4で反射した光は再びビームスプリッタ上で重なり、合成して試料室に入る。

ここで、単色光に着目して移動鏡を一定速度で動かすと、M4から反射した光はM3から反射した光との位相差により干渉を生じ、信号強度が変化する。つまり、光路差がないときは、合成波の信号強度は強め合い、光路差が1/2のときは打ち消し合って弱くなる。このことはどの波長の光においてもおこる。従って、光路差0を最大とする干渉波形になり、インターフェログラムと呼ばれる。この信号強度を検出器で検出し、コンピュータでフーリエ変換することによりスペクトルを得る。

2.2.3.3 測定例及び利点

(1) 測定例

吸着分子の表面拡散の分析や深さ方向への分析にも応用されている^{47~51)}。

図16は、大成⁵²⁾の測定した高温超伝導体($\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)の遠赤外反射率の温度依存性である。電荷担体による幅広い反射スペクトルに音子による構造が重畳されたスペクトルが測定されている。高温超伝導体では、このような赤外スペクトルからエネルギーギャップの位置を推定しようとする試みがなされている。例えば、L. Genzelら⁵³⁾は多結晶 $\text{Y-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の 220 cm^{-1} 反射率が T_c 以下で落ち込むことから $2\Delta/KT_c$ は約3.5であると報告している。

物質による吸収を測定するのではなく、高温物質から輻射される赤外光を用いた溶融塩の研究がKozlowsky⁵⁴⁾によりなされている。

(2) 利点と課題

1) 試料の自由度が大きい

固体、液体など測定する試料の状態をとわない。粉体はKBrペレット法により測定が可能である。PAS法と組み合わせることにより、火薬のように加工できない試料でも測定できる。

2) 基礎データが豊富

赤外分光を使った研究は、古くから多くの研究者によりなされているので基本的なデータが豊富である。

3) 水溶液中での測定ができない

プローブとして赤外光を使用するため水溶液中での測定には不向き。

一般の赤外分光法では、光吸収過程に依存した透過スペクトルの変化を測定するが、情報量を増やすため熱伝導過程も含めた光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy, PAS)を組み合わせた測定も数多く行なわれてきている。PASについては2.2.6項で紹介する。

2.2.4 走査型振動電極法

2.2.4.1 原理

走査振動電極の詳しい原理はいくつかの解説^{55~57)}があるのでここでは概略を述べる。金属表面に局部電池が構成されて腐食反応が進行している場合、金属と溶液の界面に表面反応に伴う電流のIR降下による電位勾配が生じる。この電位勾配の大きさは電流密度により変化する⁵⁸⁾ことから表面反応に伴う、僅かな間隔で配置した1組の微小電極を用いることでその大きさが測定できる。この方法では、微小な電位差をノイズから分離する事が必要であり、腐食速度の大きい系やIR降下の大きな

系に限定されていた。しかし、微小電極に縦振動を印可し、電位勾配に比例した振幅の交流信号に変換して、ロックインアンプを使用することによりS/N比が飛躍的に向上したほか、電極を走査することにより、試料表面の電位分布を測定することができるようになった。これが走査型振動電極法と呼ばれている。

2.2.4.2 測定装置

図17(a)に走査型振動電極装置の模式図を示す。近年、電気化学測定装置として、一般的な装置になりつつある。図のようにシステムは電極部、振動発生部、プローブ走査部および制御、記録部から構成されている。振動電極法では、電極形状が重要である。柴田ら⁵⁹⁾により提案された微小電極の模式図を図17(b)に示す。図から明らかなように2個の電極が組み込まれている。試料表面に近い電極(試料表面からの距離 0.3mm ~ 0.5 mm)は電位勾配測定用であり、試料より離れた電極は反応に関与しない参照電極である。参照電極は試料表面での腐食反応の影響を受けない位置に設置する必要がある、箕島ら⁶⁰⁾は電位勾配測定用電極の上方約10~15mmの位置に設置しており、電極の振動数; 100~150Hz、振幅; 数十 μm ~数百 μm の条件で測定している。

電位勾配の測定値を電流密度へ換算するためには、電流密度に対する検定線をあらかじめ実験的に決定することが必要となる。検定線の測定法や電極については、藤本ら⁵⁹⁾の報告がある。

2.2.4.3 測定例及び利点

(1) 測定例

図18は、柴田ら⁵⁹⁾による、人工海水中に浸漬した高張力鋼に孔食が発生、成長挙動の測定例である。図において電流0の面より上がアノード電流を示している。(a)の手前に発生した孔食からアノード電流が流れる。時間の経過に従って孔食が成長して、それに対応してカソード電流も増加している。さらに長時間では電流が減少している。箕島ら⁶⁰⁾は、Type 304鋼の応力腐食割れ発生伝播の様子を測定している。塩化ビニール系樹脂を塗装した鋼板カット部のアノード電流密度の経過時間と膜厚の関係性を求め、塗膜の評価に走査振動電極法を応用した例がある^{61,62)}。篠原ら⁶³⁾は、位置分解能を向上させる試みを行ない、実験的および理論的解析を報告している。

(2) 利点と課題

1) 局部腐食の電気化学的現象を視覚化することができ、現象の解析がしやすい。

2) 測定に時間がかかる

現在のシステムでは測定に長時間を要し、時間に従って大きく変化する現象を解析ができない。可動ステージの駆動制御系に工夫が必要である。

3) 空間分解能が高くない

異なる材料の接合部の腐食については数多く報告されている。しかし、現在の検出感度及び分解能では微小な孔食などの腐食電流の小さな現象の測定は困難であり、今後装置の改良が必要である。

2.2.5 走査型トンネル顕微鏡

走査型トンネル顕微鏡(STM; Scanning Tunneling Microscope)⁶⁴⁾は、SXMと総称される測定装置の一つであり、特に試料表面に探針を近付けることによりトンネル電流を検出する手法である。この技術を応用した測定装置、例えば、表面間の反力による形状変化を測定する、走査型原子間力顕微鏡(AFM; Atomic Force Microscope)及びScanning Ion Conductance Microscope等の研究開発が進められている^{65~85)}。以下に、STMおよびAFMを中心に原理、測定例を示す。トンネル顕微鏡グループについては大谷⁸⁶⁾の解説がある。これまで、この測定法は多くの研究者によりさまざまな環境への応用が試みられてきた。

2.2.5.1 STMの原理

STMは近年大気中や溶液中で盛んに応用されており解説等^{86~96)}も多数でている。STMは、表面の輪郭を高精度で測定するものであり次の原理に依る。

2つの導電体をnm程度まで近づけると、両者の電子雲の重なりがおこり、このときバイアスVをかけると電流が流れる。この電流がトンネル電流であり次式で表される。

$$J_T = (2\pi e^2/h) \cdot (\kappa_0/4\pi^2 d) \cdot V \cdot \exp(-2\kappa_0 d)$$

ここで、 e は素電荷、 h はプランク定数、 d は距離、 κ_0 は波動関数の減衰距離の逆数である。 κ_0 は電子の質量 m と障壁の実効高さ ϕ により次式のように表される。

$$\kappa_0 = (4\pi^2 \cdot 2m\phi/h^2)^{1/2}$$

以上の関係から、距離が0.1nm変化するとトンネル電流は1桁変化する。つまり、トンネル電流の強度変化は、距離依存が極めて大きい。従って、探針の位置を水平移動することにより、試料表面の凹凸に応じてトンネル電流の大きさが大きく変化する。このトンネル電流の変化を位置に対して測定することで試料表面の凹凸像が得られる。

2.2.5.2 STMの測定装置

図19にSTMの基本構成を示す。実際の測定において、凹凸が大きいサンプルの電流変化は大きすぎて測定が困難になる。さらに、試料表面に探針が接触する可能性もある。従って、図に示したように距離が一定になるようにフィードバック回路を用い、Z軸方向の制御用圧電体に掛ける電圧を変化させ探針を上下動させる。この圧電体にかかる電圧を位置の関数として測定すると、表面の凹凸像が得られる。STMの分解能は探針の形状に大きく依存する。垂直分解能は、トンネル電流の大きな距離依存性のため非常に高く、10pm程度になる。水平分解能はトンネル電流が探針先端のどれくらいの面積に集中するかにより依存し、10nm程度である。そのためSTMの分解能を維持するには、探針の形状の他に次の点にも注意する必要がある。

- 1) 十分な除振対策により 試料-探針間の距離が外部からの振動によって変化することを防止する。
- 2) 微少電流を用いてフィードバックを行っているため、電気的および磁氣的ノイズの防止対策。
- 3) 試料と測定装置の熱膨張率の違いによる熱ドリフトの影響の除去のための恒温槽。
- 4) 探針の溶液の吸着や腐食による劣化

2.2.5.3 測定例及び利点

(1) 測定例

近年では、STMを用いた微小領域の研究が、高真空中から溶液中の広い分野で行なわれている。真空と大気中および溶液中に分けて紹介する。

1) 真空中

表面研究でもっとも有名な結果は、Si(111)清浄表面に現われる7×7再配列構造⁹⁷⁾についてであり、STMがその能力を十分発揮したものと言える。その後、現在市販されている装置のようなグレイスケール(輝度変調)表示や電子状態の画像化などに発展している^{98, 99)}。特にSiやGe表面に関する報告が多い。

2) 大気および溶液中

我々は、硝酸溶液中で使用できるその場解析手法の1つとしてSTM及びAFMを検討していた。溶液中での測定例^{100~104)}はあるが、硝酸中で腐食した凹凸の激しい表面が観測できるかという心配があり予備実験をおこなった。その結果の一部を写真1に示す。測定は、大気中のトンネル顕微鏡として実績のある、ナノスコープIIで行った。この図は、金属を硝酸溶液中で腐食試験を行なったのち、大気中でAFMを用いて測定した結果である。測定用スキャナーは、測定範囲が125及び12 μ mを用いた。また、同じ試料をSEMで観察した結果を写真2に示す。SEMのによる表面像と同様な表面像がえられていることがわかり、腐食表面のような凹凸の激しい表面でも測定が可能であることがわかった。STMを腐食に応用した例として、升田らは¹⁰⁴⁾、1%NaCl溶液中における定合金鋼の腐食面のその場観察をおこなっている。連続観察した測定結果の差分をとることで微小領域の腐食反応量を定量化している。また、STMは表面形状を測定しているので微小領域の粗さ計としての利用も可能である。電気化学測定とSTMの組み合わせた測定は、板谷ら¹⁰³⁾により初められ、藤島ら¹⁰⁵⁾のレビューに詳しく紹介されている。

3) 表面観察以外への応用

STMを表面観察以外に応用した例を紹介する。

表面の加工に応用した例としては、Eiglerら¹⁰⁶⁾の原子間引力を利用して原子1個1個を動かし文字を描いた報告が有名である。細木ら¹⁰⁷⁾は、除去したい原子上に探針を移動して高電圧をかけ原子を弾き飛ばす方法で文字を描いている。升田ら¹⁰⁸⁾は、水溶液中において硫酸銅+硫酸溶液中でトンネル電流を増しながら探針を基盤上に近付けると、探針下でトンネル電流に比例した銅の析出が起こることを見だし、この現象を用いて文字を描いている。長島ら¹⁰⁹⁾は、STMを用いて微小領域の硬さ分布を測定し、鋼中の硬いセメントタイト部に微小の圧痕を観察している。

(1) 利点と課題点

1) 原子領域の観察が可能

除振や環境の安定化をすることで、溶液中でも原子レベルでの表面観察や加工が可能であるが、まだ分析機能を有するものがない。

2) 絶縁材料測定の問題

STMはその測定原理から、絶縁材料が測定できない。しかし、前述のようにAFMを用いることでこの制約はなくなる。AFMは、開発当初、分解能がSTMより1桁悪く原子像程度の高分解能は得られなかったが、装置の改良によりSTMと同程度の分解能が得られるようになった⁸⁶⁾。市販されているSTMの主要部は駆動機構と画像処理装置であり、多くの機器は、検出部を変えることによりAFM装置として測定可能である。SXMグループとしてみれば、検出部を選定することにより原理的には測定対象を選ばない。特に溶液中のその場分析として、イオンコレクター型の測定法の開発が興味深い。

3) 観察場所決定の問題

通常、観察しようとする試料の表面はSTMの観察領域に比較して大きいため、局部腐食的な現象を観察できない可能性もある。

4) 探針形状の問題

STMの命は使用する探針であり、探針の加工精度により分解能や再現性が変わる。探針の作成には注意を要する。

2.2.6 光音響法

2.2.6.1 原理

光音響効果は古くから知られた現象であり、解説書等¹¹⁰⁻¹¹⁷⁾も多数あるので詳細はそちらを参照願ひ、概略を述べる。物質は光を照射されると励起され、その励起状態からさまざまな過程をへてエネルギーを放出し基底状態に戻る。光音響測定(PAS)法は、励起エネルギーが無輻射遷移を介して熱エネルギーとして放射される現象を利用して測定される。光は変調されているので熱エネルギーも同一の周期を持っており、その一部が気体に伝わり気体に疎密波が発生し、これをマイクロホンで検出するガスマイクロホン法が一般的である。試料中にも弾性波として発生する光音響信号を試料に密着させた圧電素子を用いて検出する方法も開発され応用されている。圧電素子法についてはJacksonとAmerの理論等^{116,118-120)}がある。

ここで、我々の対象にしている固体試料について、RosencwaigとA. Gershoの理論¹¹¹⁾を中心に簡単に説明する。固体試料からの音響信号発生を図20に模式的に示す。彼らは、固体試料のマイクロホン法によるPA信号を1次元の熱拡散モデルとして解き、試料表面の温度変化により説明した。つまりPA信号の強度と位相は、試料の熱拡散長 μ_s (cm)、光透過長さ μ_β (cm)および試料の厚さL(cm)に依存し、図21のように6通りに分類される。

ここで

$$\mu_s = [2k / \omega \rho c]^{1/2}$$

k ; 熱伝動率、 ω ; 変調周波数、 ρ ; 密度、c ; 比熱

$$\mu_\beta = 1 / \beta$$

β ; 試料の吸光係数

である。

この理論の特長は熱拡散長 μ_s にあり、上式から明らかなように変調周波数に依存する。つまり周波数を変化することで深さ方向の情報を得ることができる。

2.2.6.2 測定装置

PASは大きく励起光または試料を走査し試料の局所的な分析を行うタイプ（マイクロ型）と走査せず試料全体の測定を行うタイプ（マクロ型）に分類できる。図22にマクロ型の例として、FT-IRを利用した光音響装置(IR-PAS)を模式図を示す。また、図23にはマイクロ型の光音響装置の模式図である。これらの図において、光源からの光はチョッパーまたは分光器で変調され試料に照射される。変調周波数に対応した音響信号がセルに付けられたマイクまたは圧電素子により検出される。PASではPA信号の強度だけでなく、励起光と音響信号の位相差も重要であるためロックインアンプを用いて、位相差の測定を考慮した解析が行われている。

2.2.6.3 測定例及び利点

(1) 測定例

近年のPASに関する総説¹²¹⁾や報告が多数^{122~128)}出ている。ここではマイクロ型とマクロ型に分けて一部を示す。

1) ミクロ型

水流ら¹²⁹⁾は、PASを用い塗装鋼板のサイクル腐食試験における劣化過程を評価している。測定結果を図24に示す。試料にはナイフによりXのカット、欠陥が導入されており、その様子がPASにより測定されている。Kirkbrightら¹³⁰⁾は、光吸収のある基盤上に厚さdの透明層がある試料に表面にリング状及び裏面に点状にインクで印のついている試料のPA測定を行っている。位相を変えた信号強度のプロットにより深さ方向に光学的及び熱的変化のある試料の分析が行える可能性を示した。Rosencwaigら^{131~134)}は、試料の熱的、光学的差により高分解能でICチップの測定を行っている。その他に半導体材料についての測定例^{135~139)}が多数ある。

2) マクロ型

IRとPASを組み合わせることで、IRでは測定できない光学的に不透明な試料の取り扱いが可能となり、試料の前処理をほとんど必要としないため生化学試料や粉末等の試料の構造解析等に利用されている^{140~142)}。また、この方法の特長は試料表面に存在する化学種の測定が可能なことであり触媒表面の化学修飾過程などの研究^{143~146)}に利用されている。電気化学測定とPASを組み合わせた例として、ニッケルメッキ¹⁴⁷⁾やアルカリ溶液中で銅上に形成される酸化皮膜の測定¹⁴⁸⁾がある。さらに、光熱変換増幅効果を応用した測定が行われており、粉体試料、白血球細胞等の測定や微量物質の定量等に利用されている^{149~153)}。

(2) 利点と問題点

1) 試料の形状や材質を問わない

通常のFT-IRによる透過法では測定できない、光学的に吸収や反射の大きい試料の取り扱いが可能であり。試料室を工夫することにより気体から固体表面までの測定が可能である。

2) 時間分解能の問題

検出器にマイクロホンや圧電素子を用いた方法では、その応答速度が遅いため時定数の早い現象（数ナノ秒が限界）が測定できない。

3) 理論が不十分

PA信号は試料の熱的、光学的及び弾性的な変化の総合的な情報として測定されるため、現在の単純化した一次元の理論では、現象を十分に解析できない。

3. 主要なその場解析法の比較と検討

腐食性溶液中でその場解析できる手法は真空中に比べ技術的な制約が大きかった。しかし、これまで述べてきたように近年になりレーザーラマン分光法やトンネル顕微鏡のような新手法が開発されたことで、適用できる手法が多くなっている。表1に、現在報告されているその場解析法とその特徴を簡単にまとめ示す。

さて、ここで原子炉水環境や再処理プラント硝酸環境における腐食現象の解析装置として要求される条件は、連続的かつ迅速に解析でき、皮膜の酸化状態等を変化させないことである。更に、同環境中材料の腐食モニタリング装置への拡張性も考慮する必要がある。

水溶液環境、特に硝酸溶液中であることや得られる情報量、質等を考慮した結果、表1に示したその場解析法の中の有効な手段の1つとして、ラマン分光法が考えられる。

4. おわりに

腐食の研究を行なう上でその場解析法は重要な手法の1つである。しかし、今回紹介したようにその場解析法自体が、まだ研究開発段階のものが多く、得られる情報量や感度および分解能が必ずしも十分とは言いがたいものも多い。また、将来性は大きい測定を行なう上で経験や勘といったものが必要な研究開発段階のものも多く、今後の開発状況を追従してゆくことが必要である。現時点では、腐食現象の解明や腐食量の測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸環境等の腐食モニタリング手法に拡張可能な手法として調査対象の中では、レーザーラマン分光法が最適と考えられる。以上の点から、当面はレーザーラマン分光法を中心とした、その場解析複合手法の開発を進めることとした。

謝 辞

本論文の図面作成で御助力頂いた界面工学研究室菊地正彦氏に感謝致します。

通常のFT-IRによる透過法では測定できない、光学的に吸収や反射の大きい試料の取り扱いが可能であり。試料室を工夫することにより気体から固体表面までの測定が可能である。

2) 時間分解能の問題

検出器にマイクロホンや圧電素子を用いた方法では、その応答速度が遅いため時定数の早い現象（数ナノ秒が限界）が測定できない。

3) 理論が不十分

PA信号は試料の熱的、光学的及び弾性的な変化の総合的な情報として測定されるため、現在の単純化した一次元の理論では、現象を十分に解析できない。

3. 主要なその場解析法の比較と検討

腐食性溶液中でその場解析できる手法は真空中に比べ技術的な制約が大きかった。しかし、これまで述べてきたように近年になりレーザーラマン分光法やトンネル顕微鏡のような新手法が開発されたことで、適用できる手法が多くなっている。表1に、現在報告されているその場解析法とその特徴を簡単にまとめ示す。

さて、ここで原子炉水環境や再処理プラント硝酸環境における腐食現象の解析装置として要求される条件は、連続的かつ迅速に解析でき、皮膜の酸化状態等を変化させないことである。更に、同環境中材料の腐食モニタリング装置への拡張性も考慮する必要がある。

水溶液環境、特に硝酸溶液中であることや得られる情報量、質等を考慮した結果、表1に示したその場解析法の中の有効な手段の1つとして、ラマン分光法が考えられる。

4. おわりに

腐食の研究を行なう上でその場解析法は重要な手法の1つである。しかし、今回紹介したようにその場解析法自体が、まだ研究開発段階のものが多く、得られる情報量や感度および分解能が必ずしも十分とは言いがたいものも多い。また、将来性は大きい測定を行なう上で経験や勘といったものが必要な研究開発段階のものも多く、今後の開発状況を追従してゆくことが必要である。現時点では、腐食現象の解明や腐食量の測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸環境等の腐食モニタリング手法に拡張可能な手法として調査対象の中では、レーザーラマン分光法が最適と考えられる。以上の点から、当面はレーザーラマン分光法を中心とした、その場解析複合手法の開発を進めることとした。

謝 辞

本論文の図面作成で御助力頂いた界面工学研究室菊地正彦氏に感謝致します。

通常のFT-IRによる透過法では測定できない、光学的に吸収や反射の大きい試料の取り扱いが可能であり。試料室を工夫することにより気体から固体表面までの測定が可能である。

2) 時間分解能の問題

検出器にマイクロホンや圧電素子を用いた方法では、その応答速度が遅いため時定数の早い現象（数ナノ秒が限界）が測定できない。

3) 理論が不十分

PA信号は試料の熱的、光学的及び弾性的な変化の総合的な情報として測定されるため、現在の単純化した一次元の理論では、現象を十分に解析できない。

3. 主要なその場解析法の比較と検討

腐食性溶液中でその場解析できる手法は真空中に比べ技術的な制約が大きかった。しかし、これまで述べてきたように近年になりレーザーラマン分光法やトンネル顕微鏡のような新手法が開発されたことで、適用できる手法が多くなっている。表1に、現在報告されているその場解析法とその特徴を簡単にまとめ示す。

さて、ここで原子炉水環境や再処理プラント硝酸環境における腐食現象の解析装置として要求される条件は、連続的かつ迅速に解析でき、皮膜の酸化状態等を変化させないことである。更に、同環境中材料の腐食モニタリング装置への拡張性も考慮する必要がある。

水溶液環境、特に硝酸溶液中であることや得られる情報量、質等を考慮した結果、表1に示したその場解析法の中の有効な手段の1つとして、ラマン分光法が考えられる。

4. おわりに

腐食の研究を行なう上でその場解析法は重要な手法の1つである。しかし、今回紹介したようにその場解析法自体が、まだ研究開発段階のものが多く、得られる情報量や感度および分解能が必ずしも十分とは言いがたいものも多い。また、将来性は大きい測定を行なう上で経験や勘といったものが必要な研究開発段階のものも多く、今後の開発状況を追従してゆくことが必要である。現時点では、腐食現象の解明や腐食量の測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸環境等の腐食モニタリング手法に拡張可能な手法として調査対象の中では、レーザーラマン分光法が最適と考えられる。以上の点から、当面はレーザーラマン分光法を中心とした、その場解析複合手法の開発を進めることとした。

謝 辞

本論文の図面作成で御助力頂いた界面工学研究室菊地正彦氏に感謝致します。

通常のFT-IRによる透過法では測定できない、光学的に吸収や反射の大きい試料の取り扱いが可能であり。試料室を工夫することにより気体から固体表面までの測定が可能である。

2) 時間分解能の問題

検出器にマイクロホンや圧電素子を用いた方法では、その応答速度が遅いため時定数の早い現象（数ナノ秒が限界）が測定できない。

3) 理論が不十分

PA信号は試料の熱的、光学的及び弾性的な変化の総合的な情報として測定されるため、現在の単純化した一次元の理論では、現象を十分に解析できない。

3. 主要なその場解析法の比較と検討

腐食性溶液中でその場解析できる手法は真空中に比べ技術的な制約が大きかった。しかし、これまで述べてきたように近年になりレーザーラマン分光法やトンネル顕微鏡のような新手法が開発されたことで、適用できる手法が多くなっている。表1に、現在報告されているその場解析法とその特徴を簡単にまとめ示す。

さて、ここで原子炉水環境や再処理プラント硝酸環境における腐食現象の解析装置として要求される条件は、連続的かつ迅速に解析でき、皮膜の酸化状態等を変化させないことである。更に、同環境中材料の腐食モニタリング装置への拡張性も考慮する必要がある。

水溶液環境、特に硝酸溶液中であることや得られる情報量、質等を考慮した結果、表1に示したその場解析法の中の有効な手段の1つとして、ラマン分光法が考えられる。

4. おわりに

腐食の研究を行なう上でその場解析法は重要な手法の1つである。しかし、今回紹介したようにその場解析法自体が、まだ研究開発段階のものが多く、得られる情報量や感度および分解能が必ずしも十分とは言いがたいものも多い。また、将来性は大きい測定を行なう上で経験や勘といったものが必要な研究開発段階のものも多く、今後の開発状況を追従してゆくことが必要である。現時点では、腐食現象の解明や腐食量の測定が困難な原子炉水環境、再処理プラント硝酸環境等の腐食モニタリング手法に拡張可能な手法として調査対象の中では、レーザーラマン分光法が最適と考えられる。以上の点から、当面はレーザーラマン分光法を中心とした、その場解析複合手法の開発を進めることとした。

謝 辞

本論文の図面作成で御助力頂いた界面工学研究室菊地正彦氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 島内武彦ら編；”レーザーラマン分光法とその応用” 南江堂、(1977).
- 2) 坪井正道ら編；”赤外・ラマン振動” 南江堂、(1986).
- 3) 水島三一良、島内武彦；”赤外線吸収とラマン効果” 共立出版、(1972).
- 4) 池田照樹；ぶんせき, 5, 342 (1991).
- 5) 溝口幸司他；応用物理, 55, 73 (1985).
- 6) 中島信一；応用物理, 57, 137 (1988).
- 7) 池田照樹；表面, 25, 267 (1987).
- 8) 大塚俊明他；”腐食防食’91講演集” C-108, 腐食防食協会 (1991).
- 9) H. Ishida, H. Fukuda, G. Katagiri & A. Ishitani; *Appl. Spectrosc.*, 40, 322 (1986).
- 10) Y. Kondo, G. Mizutani, K. Sakamoto & S. Ushioda; *Mater. Sci. & Eng.*, B7, 177 (1990).
- 11) C. Laubschat, M. Preisch, M. Domke, E. Weschke, G. Remmers, T. Mandel, J. E. Ortega & G. Kaindl; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1306 (1989).
- 12) Y. R. Shen; *Nature*, 337, 519, (1989).
- 13) P. Guyot-Sionnest & Y. R. Shen; *Phys. Rev.*, B38, 7985 (1988).
- 14) R. Murphy, M. Yeganeh, K. J. Song & E. W. Pulmmer; *Phys. Rev. Lett.*, 63, 318 (1989).
- 15) Ph. Avouris & R. E. Walkup; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40, 173 (1989).
- 16) E. P. Mersh, M. R. Schneider, T. L. Gilton, F. L. Tabares, W. Meier & J. P. Cowin; *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2551 (1988).
- 17) J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. T. Loy & J. H. Glowina; *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1537 (1990).
- 18) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2473 (1986).
- 19) A. Felske and W. J. Plieth; *Electrochim. Acta.*, 34, 75 (1989).
- 20) Lj. D. Arsov, C. Kormann and W. Plieth; *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2964 (1991).
- 21) Steven T. Mayer & Rolf H. Muller; *J. Electrochem. Soc.*, 139, 426 (1992).
- 22) J. Brinie, C. Craggs, D. J. Gardiner and P. R. Graves; *Corrosion Sci.*, 33, 1 (1992).
- 23) M. F. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. Mquillan; *Chem. Phys. Lett.*, 26, 163 (1974).
- 24) L. H. Leung & M. J. Weaver; *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5113 (1987).
- 25) L. H. Leung & M. J. Weaver; *Langmuir*, 4, 1076 (1988).
- 26) H. Ishida, H. Fukuda, G. Katagiri & A. Ishitani; *Appl. Spectrosc.*, 40, 322 (1986).
- 27) S. B. Dierker & C. A. Murray; *Chem. Phys. Lett.*, 137, 453 (1987).
- 28) A. Crookel, M. Fleishmann & M. Hannier; P. J. Hentra, *Chem. Phys. Lett.*, 149, 123 (1988).
- 29) P. Gao, D. Gosztola, L. W. H. Leung, M. J. Weaver; *J. Electron. Chem.*, 233, 211 (1987).
- 30) 渡辺 正、本多健一；表面, 20, 289 (1982).
- 31) 林政範、木内清、菊地政彦、坂入正敏；”第39回腐食防食討論会講演集” C-207, 腐食防食協会 (1992).
- 32) 工藤清勝、岡本 剛；材料, 17, 656 (1968).

- 33) 工藤清勝、佐藤教男；"北海道大学工学部研究報告", 41, 141 (1968)
- 34) R. M. A Azzam and N. M. bashara;" Ellipsometry and Polarized", North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1977).
- 35) 河村守康；表面技術, 40, 262 (1989).
- 36) 河村守康；応用物理, 45, 887 (1977).
- 37) 小宮祥男, 坂本統徳, 垂井康夫；応用物理, 41, 549 (1972).
- 38) K. Sugimoto and S. Matsuda ;J. Electrochem. Soc., 130, 2323 (1983).
- 39) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato ;J. Electrochem. Soc., 132, 787 (1985).
- 40) 南条淳二、山本秀也、沢田孝幸、長谷川英樹；電気化学, 51, 440 (1983).
- 41) 田中誠之、大場琢磨、戸田昭三；"赤外吸収スペクトル法" 廣川書店, (1971).
- 42) W. O. Gorge, P. S. McIntyre;"Infrared Spectroscopy - Analytical Chemistry by Open Learning", John Wiley & Sons (1987).
- 43) C. J. Pouchert;"The Aldrich Library of FT-IR spectra", Aldrich chemical (1985).
- 44) 今井 聖；"デジタル信号処理" 産報出版 (1980).
- 45) 武部 幹；"回路の応答" ,コロナ社 (1981).
- 46) 伊藤正美、白井支郎、伊藤宏司、三田勝巳；"生体信号処理の基礎" ,オーム社(1985).
- 47) J. E. Reutt-Robby, D. J. Doren, Y. J. Chabal & S. B. Cristmann ;Phys. Rev. Lett., 61, 2778 (1988).
- 48) F. Kitamura, M. Takahashi & M. Ito ;J. Phys. Chem., 92, 3320 (1988).
- 49) S. J. Mumby, J. D. Swalen & J. F. Rabolt ;Macromolecules, 19, 1054 (1986).
- 50) N. E. Schlotter, T. Bright & D. L. Allara ;SPIE, 553, 494 (1985).
- 51) J. C. Tsang, G. Oehrlein, I. Haller & J. S. Custer ;Appl. Phys. Lett., 46, 589 (1985).
- 52) 大成誠之助；Jasco Report, 35, 52 (1993).
- 53) L. Genzel, A. Wittlin, M. Bauer, M. Cardona, E. Schonherr and A. Simon ;Phys. Rev., B 40 (1989).
- 54) T. R. Kozlowski ;Applide Optics, 7, 795 (1968).
- 55) 藤本慎司、柴田俊夫；防食技術, 36, 812 (1987).
- 56) 石川雄一、H. S. Isaacs；防食技術, 33, 147 (1984).
- 57) 藤本慎司、柴田俊夫；材料と環境, 42, 797 (1993).
- 58) 金児絃征；日本金属学会誌, 42, 381 (1978).
- 59) 柴田俊夫、藤本慎司；防食技術, 35, 566 (1986).
- 60) 箕島弘二、小川誓、駒井謙治朗；材料, 39, 350 (1990).
- 61) 湯本 真、市川光明、森屋和喜、関根 功、福本博光、水木久光；"腐食防食 '89講演集" , 137 (1989)
- 62) M. Yuasa, M. Ichikawa, K. Moriya, I. Sekine, H. Fukumoto, H. Mizuki & T. Murakami ;Denki Kagaku, 57, 1061 (1989).
- 63) 篠原 正、尾崎孝一、辻川茂男；防食技術, 39, 688 (1990).
- 64) C. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber & E. Weibel ;Phys. Rev. Letter. , 49, 57 (1982)
- 65) A. Harata & T. Sawada ;J. Appl. Phys., 65, 959 (1989).

- 66) M. Tsukada & N. Shima; *J. Phys. Jon.*, 56, 2875 (1987).
- 67) M. Tsukada, K. Kobayashi & S. Ohnishi; *J. Vav Sci & Technol*, a8, 160 (1989).
- 68) I. W. Lyo, P. Avouris & P. Avouris; *Science* 245, 1369 (1989).
- 69) P. Bedrossian, D. M. Chen, K. Mortensen & J. A. Golovchenko; *Nature*, 342, 258 (1989).
- 70) K. K. Likharev; *IBM J. Res. and Develop.*, 32, 144 (1988).
- 71) H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles. Jr. & J. V. Maszczak; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 214 (1989).
- 72) H. F. Hess, R. B. Robinson & J. V. Waszczak; *Phys. Rev. Lett.*, 64, 2711 (1990).
- 73) A. W. Overhauser & L. L. Daemen; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1691 (1989).
- 74) J. D. Shore, M. Huang, A. T. Dorsey & J. P. Sethna; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 3089 (1989).
- 75) F. Gygi & M. Schluter; *Phys. Rev.*, B418, 22 (1990).
- 76) U. Klein; *Phys. Rev.*, B41, 4819 (1990).
- 77) R. J. Driscoll, M. G. Youngquist & J. D. Baldeschwieler; *Nature*, 346, 294 (1990).
- 78) J. S. Foster & J. E. Frommer; *Nature*, 333, 542 (1988).
- 79) D. P. E. Smith, J. K. h. Hober, G. Binning & H. Nejh; *Nature*, 344, 641 (1990).
- 80) W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono & K. Kaiimura; *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1974 (1990).
- 81) E. Artacho & Y. Y&urain; *Phys. Rev. Lett.*, 62, 2491 (1989).
- 82) T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk., C. A. Lang, C. F. Quate & D. P. E. Smith; *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1727 (1989).
- 83) U. Duerig, D. Pohl & F. Rohrer; *IBM J. Res. and Dev.*, 30, 478 (1986).
- 84) C. W. Lin, Fu-Ren Fan & A. J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1038 (1987).
- 85) L. D. Bell, W. J. Kaiser; *J. Microscopy*, 152, 605 (1988).
- 86) 大谷比呂子; *化学*, 45, 691 (1990).
- 87) G. F. A van de Walle, J. W. Gerritsen, H. van Kempen and P. Wyder; *American Inst. Phys.*, 56, 1573 (1985).
- 88) 細木茂行; *表面科学*, 10, 667 (1989).
- 89) 魚崎浩平; *電気化学*, 59, 302 (1991).
- 90) 小野雅敏; *化学*, 45, 666 (1990).
- 91) 大森 隆、酒巻健司、藤島 昭; *防食技術*, 39, 564 (1990).
- 92) 魚崎浩平; *化学*, 45, 670 (1990).
- 93) 魚崎浩平; *化学と工業*, 44, 21 (1991).
- 94) 徳本洋志; *化学*, 45, 675 (1990).
- 95) 板谷謹悟; *化学*, 45, 677 (1990).
- 96) 小宮山政春; *化学*, 45, 679 (1990).
- 97) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber & E. Weibel; *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120 (1983).
- 98) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann & B. S. Swartzentruber; *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2032 (1985).
- 99) R. J. Hamers, P. M. Tromp & J. E. Demuth; *Phys. Rev. Lett.*, 56, 1972 (1986).

- 100) J. Schneir, V. elings & P. K. Hansma ; J. Electrochem. Soc., 135, 2774 (1988).
- 101) J. Schneir, R. Sonnenfeld, P. K. Hansma & J. Tersoff ; Phys. Rev. B, 34, 4979 (1986).
- 102) R. J. Nichols, D. M. Kolb & R. J. Behm ; J. Electroanal. Chem., 313, 109 (1991).
- 103) K. Itaya & E. Tomita ; Surface Science, 2, L507, (1988).
- 104) 升田博之、松岡三郎、長島伸夫 ; 材料と環境, 40, 754 (1991).
- 105) 大森 隆、酒巻健司、藤嶋 昭 ; 材料と環境, 39, 564 (1990).
- 106) D. M. Eigler & E. K. Schweizer ; Nature, 344, 524 (1990).
- 107) 細木茂行ほか ; 日本学術振興協会 第151委員会資料, 15 (1991).
- 108) 升田博之 ; 表面技術, 40, 818 (1992).
- 109) 長島伸夫、松岡三郎、宮原健介 ; 日本機会学会論文集(A), 59, 2005 (1993).
- 110) 沢田嗣郎編 ; " 光音響分光法とその応用-PAS" , 学会出版センター (1982).
- 111) A. Rosencwaig & A. Gersho ; J. Appl. Phys., 47, 64 (1976).
- 112) L. B. Kreuzer ; " Optoacoustic Spectroscopy and Detection" , Academic Press, New York (1977).
- 113) 寺前紀夫、田中誠之 ; 表面, 20, 305 (1982).
- 114) F.A. McDonald & G. C. Wetsel, Jr. ; J. Appl. Phys., 49, 2313 (1978).
- 115) L.W. Bruggraf & D. E. Leyden ; Anal. Chem., 53, 759 (1981).
- 116) 沢田嗣郎、笠井正信 ; 分光研究, 33, 308 (1984)
- 117) W. Jackson & N. M. Amer ; J. Appl. Phys., 51, 3343 (1980).
- 118) C. A Bennet & Jr, R. R. Patty ; Appl. Opt., 21, 49 (1982).
- 119) H. C. Chow ; J. Appl. Phys., 51, 4053 (1980).
- 120) G. Rousset, F. Lepoutre & L. Bertrand ; J. Appl. Phys., 54, 2383 (1983).
- 121) 原田 明、澤田嗣郎 ; 分析, 4, 289 (1992).
- 122) N. Teramae, S. Tanaka ; Anal. Chem., 57, 95 (1985).
- 123) A K. Wong, R. Jones, J. G. Sparrow & S. A Dunn ; J. Phys. Chem. Solids, 49, 395 (1988).
- 124) M. Kasai, Y. Matui, K. Miyauchi & T. Sawada ; Jpn. J. Appl. Phys., 27, 229 (1988).
- 125) 坪内和夫、御子柴宣夫 ; 応用物理, 56, 883 (1987).
- 126) P. K. Hansma & J. Tersoff ; J. Appl. Phys., 61, R1 (1987).
- 127) T. Hinoue, M. Kawabe, Y. Yokoyama ; Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 3811 (1987).
- 128) S. Yoshihara, R. Takahashi, M. Odaka, I. Miura, E. Sato & A Fujishima ; J. Electroanal. Chem., 278, 409 (1990).
- 129) 水流徹、宇佐見明 ; 鉄と鋼, 77, 1146 (1991).
- 130) G. F. Kirkbright & R. M. Miller ; Analyst, 107, 798 (1982).
- 131) A Rosencwaig & G. Busse ; Appl. Phys. Lett., 36, 725 (1980).
- 132) A Rosencwaig & G. Busse ; Appl. Phys. Lett., 36, 815 (1980).
- 133) A Rosencwaig & R. M. White ; Appl. Phys. Lett., 38, 165 (1981).
- 134) A Rosencwaig ; J. Photoacoust., 1, 75 (1982).
- 135) H. Nakamura, K. Tsuvouchi & N. Mikoshiba ; Jpn. J. Appl. Phys., 23, ppL1 (1984).
- 136) 生駒俊明、森塚宏平 ; 応用物理, 51, 205 (1982).

- 137) L. D. Favro, P. K. Kuo, J. J. Pouch & R. L. Thomas; *Appl. Phys. Lett.*, 36, 953 (1980).
- 138) T. Papa & F. Scudieri; *Opt. Commun.*, 41, 431 (1982).
- 139) K. Wasa, K. Tsubouchi & N. Mikoshiba; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, ppL475 (1980).
- 140) M. G. Rockley, D. M. Davis & H. H. Richardson; *Science*, 210, 918 (1980).
- 141) M. G. Rockley; *Chem. Phys. Lett.*, 75, 370 (1980).
- 142) M. G. Rockly, D. M. Davis & H. H. Richardson; *Appl. Spectrosc.*, 35, 557 (1981).
- 143) M. J. D. Low & G. A. Parodi; *Spectrosc. Lett.*, 11, 581 (1978).
- 144) M. J. D. Low & G. A. Parodi; *J. Mol. Struct.*, 61, 119 (1980).
- 145) M. J. D. Low & G. A. Parodi; *Appl. Spectros.*, 34, 76, (1980).
- 146) J. B. Kinney R. H. Staley, C. L. Reichel, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4273 (1981).
- 147) S. Yoshihara, E. Sato & A. Fujishima; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 603 (1990).
- 148) U. Sander H. Strehblow & J. K. Dohrman; *J. Phys. Chem.*, 85, 447, (1981).
- 149) J. Cheng, S. Zhang & Y. Lu; *J. Appl. Phys.*, 68, 3865 (1990).
- 150) Y. M. Hsueh, A. Harata, T. Kitamori & t Sawada; *Anal. Sci.*, 6, 67 (1990).
- 151) J. Wu, T. Kitamori & T. Sawada; *J. Appl. Phys.*, 69, 7015 (1991).
- 152) M. Y u & N. J. Dovich; *Anal. Chem.*, 61, 37 (1989).
- 153) J. Wu, T. Odake, T. Kitamori & T. Sawada; *Anal. Chem.*, 63, 2216 (1991).

表1. その場解析のまとめ

手法	原理	特徴及び得られる情報	使用する場合の課題
ラマン分光法	入射光子と分子内振動（個体においては格子振動，フォノン）との非弾性散乱に基づいている。光子のエネルギーがフォノンの励起（脱励起）分だけ変化した場合がラマン散乱である	フォノン/励起エネルギー，化学組成，化学結合状態，結晶構造および配向状態が得られる。特殊な環境における測定が可能。	不純物等の蛍光により測定できないことがある。標準データの蓄積
赤外分光法	分子の中で原子や原子団は絶えず特有な周期で運動している。赤外光を照射するとこの振動と同一周期の光は吸収される吸収されずに透過した光と比較することで固有振動数を知ることができる。	表面から $\sim 1\mu\text{m}$ 程度の化学組成が得られる。	標準試料との比較で分析を行なうため，標準データを取得しておく必要がある
エリフソメトリ	直線偏光した光を試料照射しその反射光（楕円偏光）の入射面に平行な振動成分と垂直成分の反射率及び位相差を求める。	物体の表面物性，表面皮膜の厚さや光学定数を得る	解析には，コンピュータを使って計算を行なう必要があるため，結果に任意性がある。
光音響分光法	断続光を試料表面に照射し，それによって生じる熱振動をマイクروفォノンや圧電素子等で検出する。	試料の光学，熱的性の表面及び深さ方向の分析が可能	励起光の波長範囲及び断続周波数と検出器の選択
変調可視紫外反射分光法	電位の変化により生じる反射率の変化を捕らえ，これをを用い電極表面薄状態を解析する。	各種金属，合金の表面皮膜組成と標準物質データを比較し定性及び定量分析を行なう	標準データとの比較で分析を行なうため，表面皮膜構成物質の可視紫領域における光学的性質データの蓄積が必要
走査型トンネル顕微鏡	導電性のある試料と微小探針を数オングストロームまで近づけた時に両者の間にあるポテンシャル障壁をパスして流れるトンネル電流を利用する。	微小領域での表面像が得られる。	電導性の試料でしか測定できない。高分解能プローブの製作が困難。
走査型原子間力顕微鏡	微小探針を試料表面に近づけたときに働く反発力による探針の歪みをモニターすることで，原子分解能を持った表面像を得ることができる。	絶縁体においても高分解能の非破壊測定が可能	高分解能の探針の製作
走査型振動電極	局部電池形成によって腐食反応が進行するばあい，反応に関与するイオン電流により電位勾配が存在する。微小電極を振動させながら試料表面上を走査し，この電位勾配に比例した交流信号を測定する。	局部腐食の起こっている金属表面上の局部ノード，カソード電流の分布及び強度の測定	測定電流が小さいためバックグラウンドノイズの影響
電極インピンディング法	定常分極状態の試料電極に微小振幅の正弦交流電圧 ΔE を重畳すると，電流にも交流成分 ΔI が重畳される。 $\Delta E/\Delta I$ が電極インピンダンス Z であり， ΔE の周波数を変え Z を測定する。	金属の溶解，腐食，電析等の電荷移動や反応機構の解明	電極界面の直接的観察でなく，反応に関与する物質の同定や化学的性質の評価ができない。

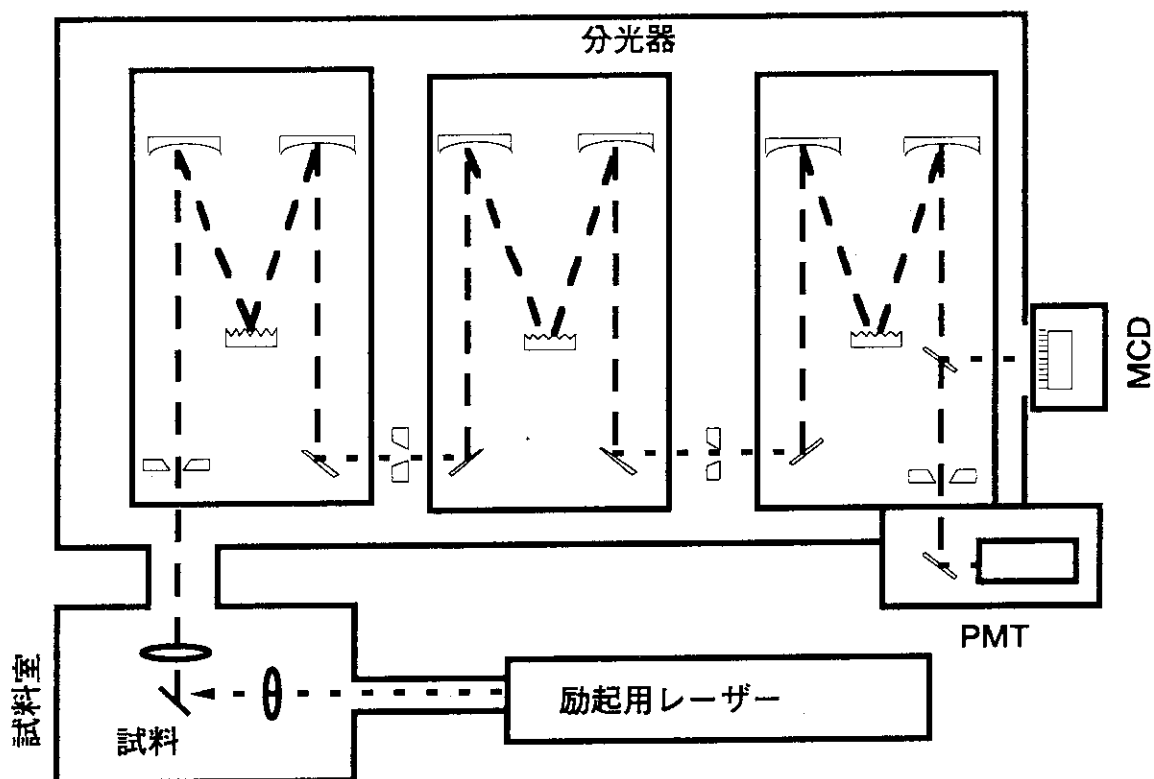


図1. 分散型ラマン分光装置の光学配置図

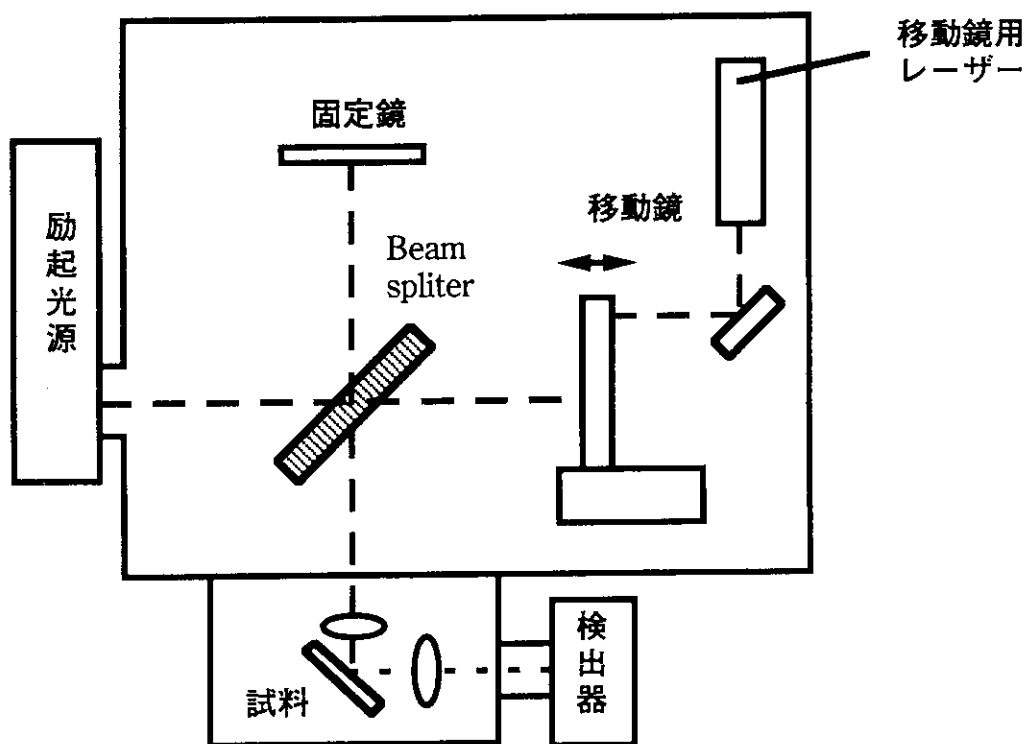


図2. フーリエ型ラマン分光装置の光学配置図

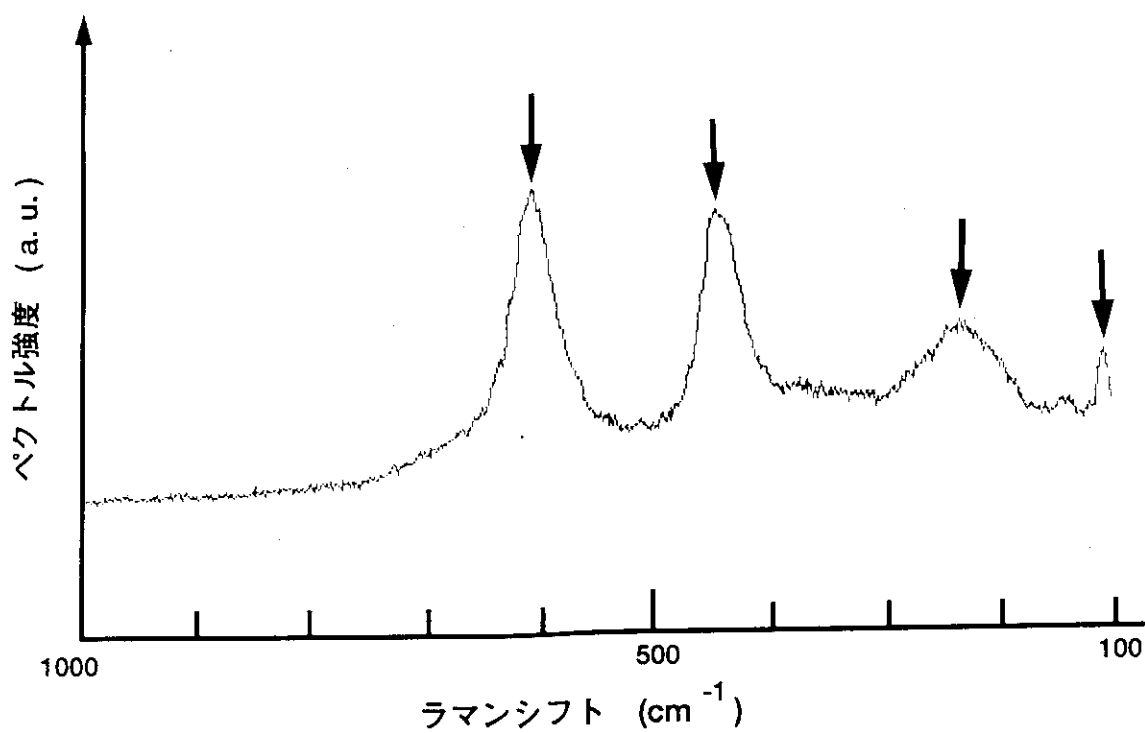


図3. チタン上の高温酸化皮膜のラマンスペクトル
レーザー出力; 200mW, 測定; 空气中

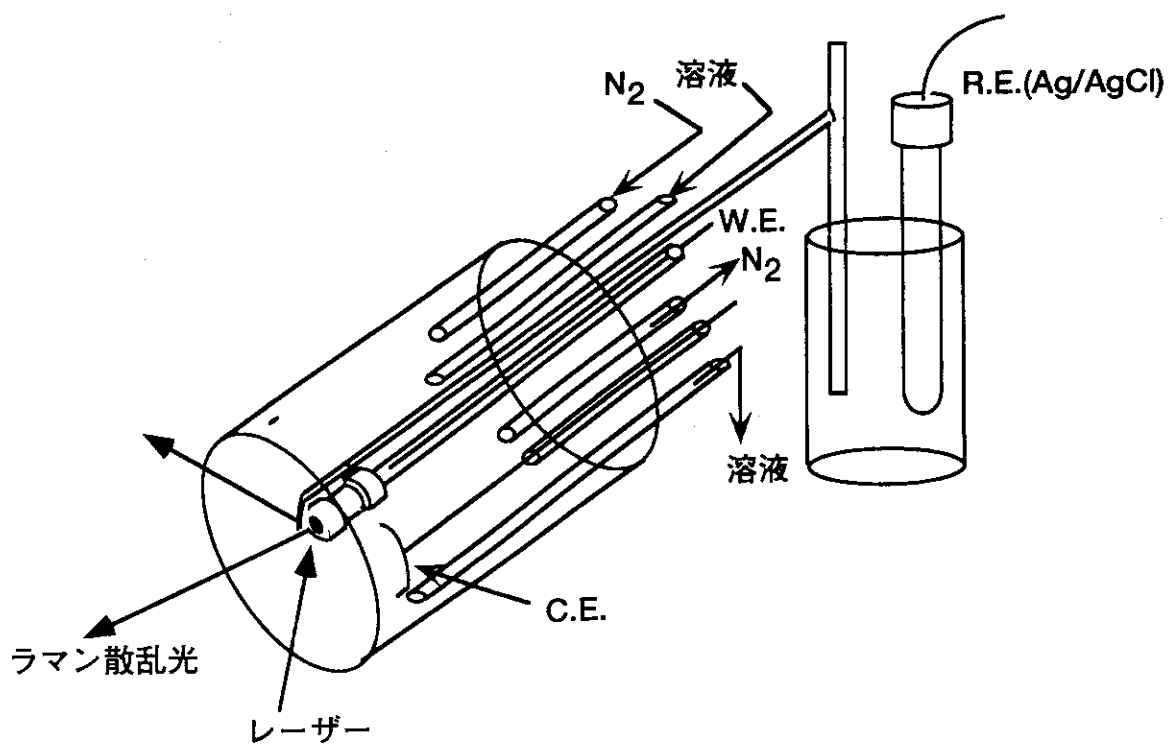


図4. ラマン測定用溶液セルの例¹⁸⁾

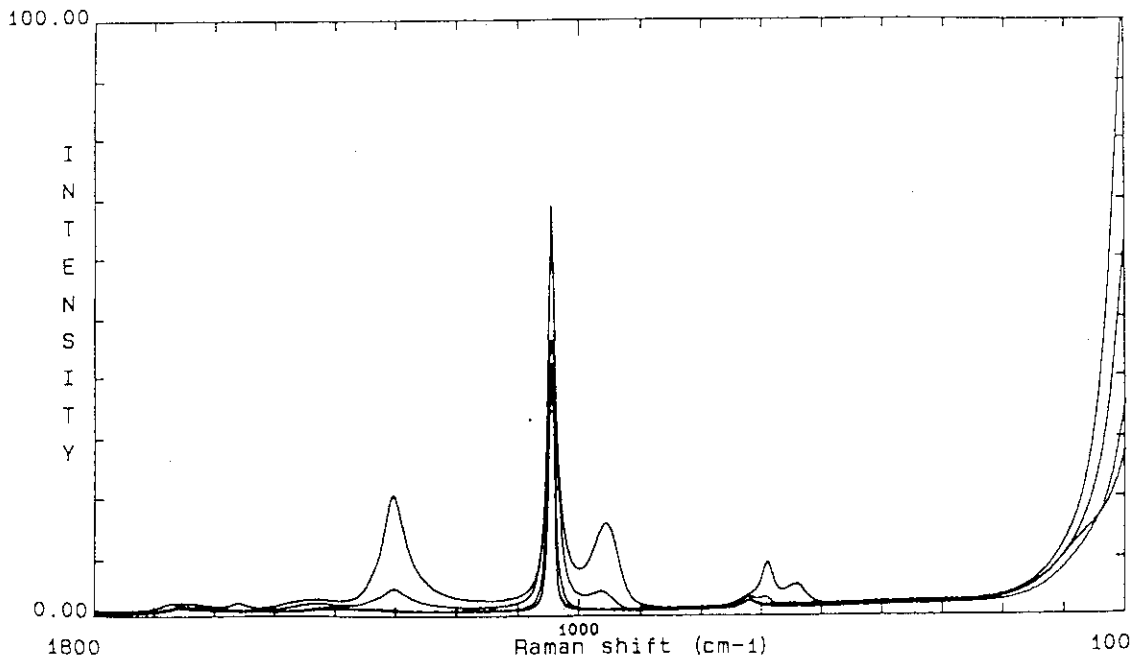


図5. 各硝酸濃度のラマンスペクトル
レーザー出力; 100mW

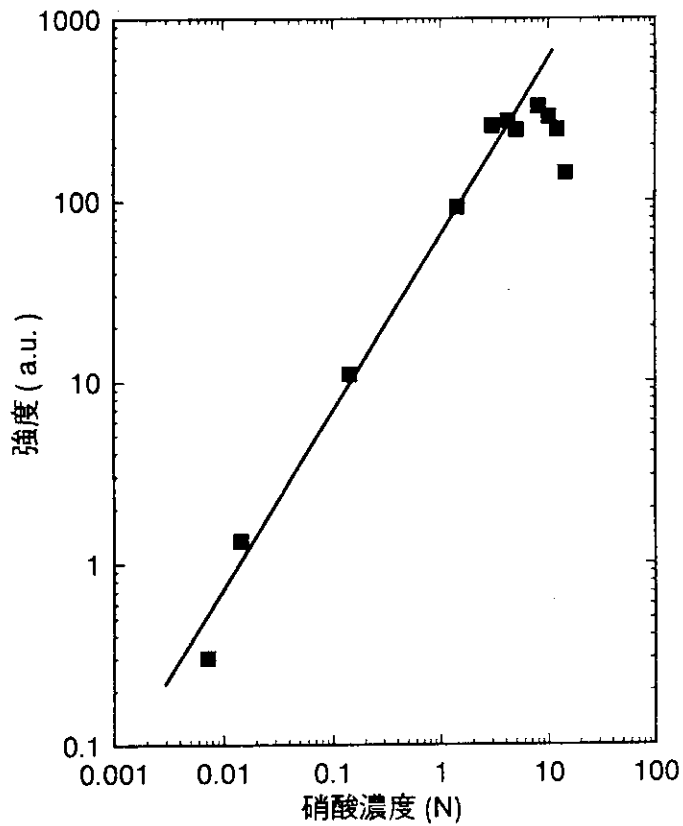


図6. 硝酸濃度とラマンスペクトルの関係
レーザー出力; 100mW

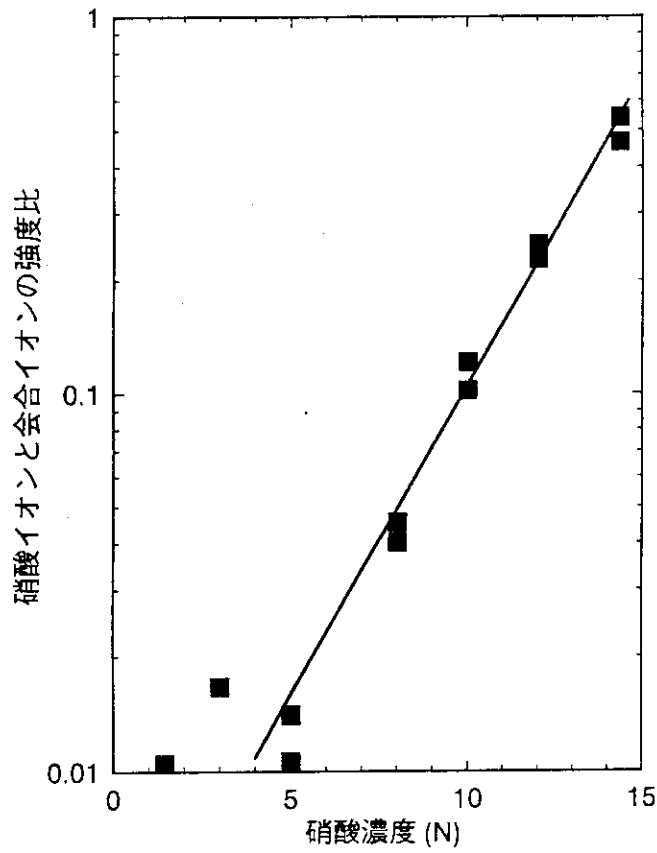


図7. ラマンスペクトル強度比の硝酸濃度による変化

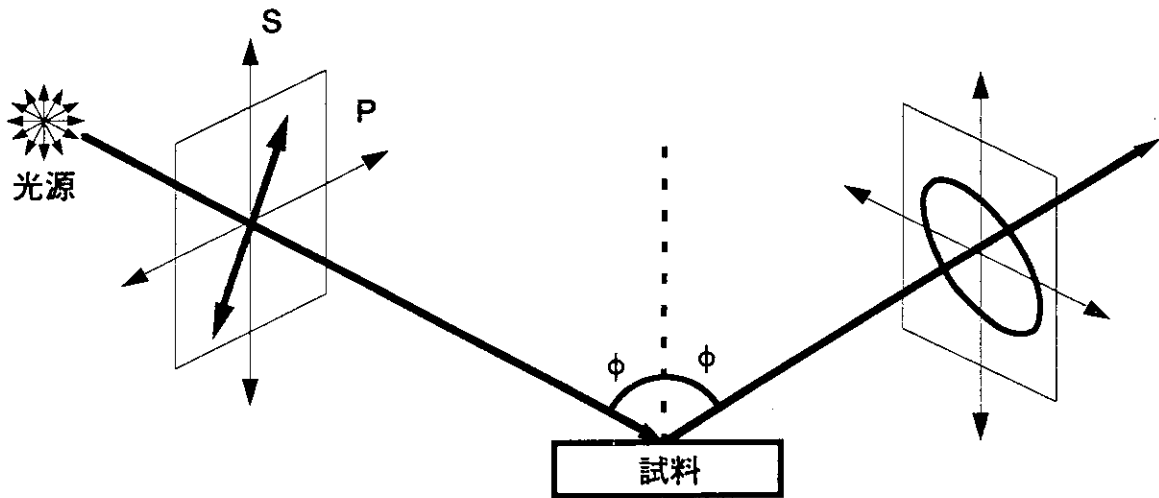


図8. エリプソメトリー原理図

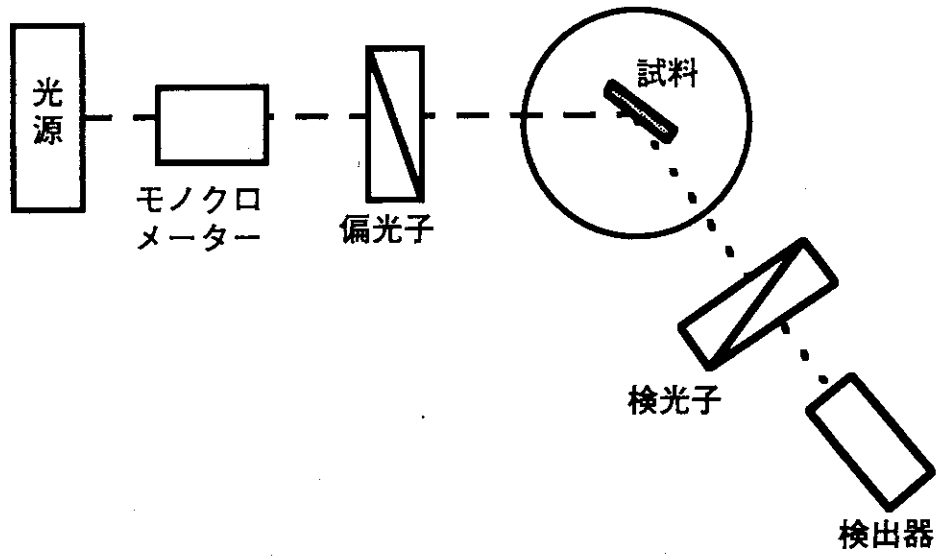


図9. 消光型エリプソメーターの光学配置図

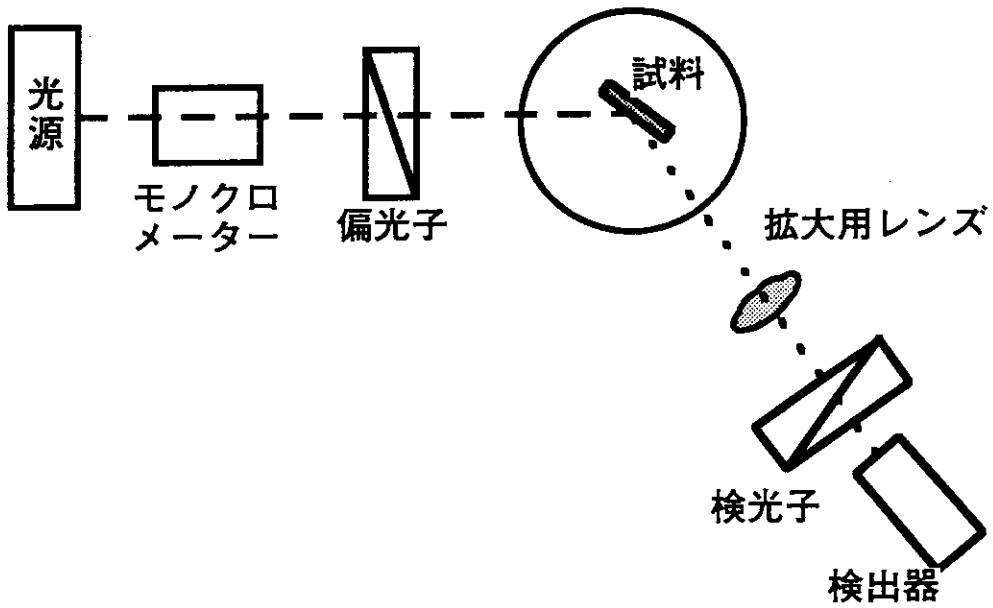


図10. 顕微エリプソメトリー装置の光学構成図

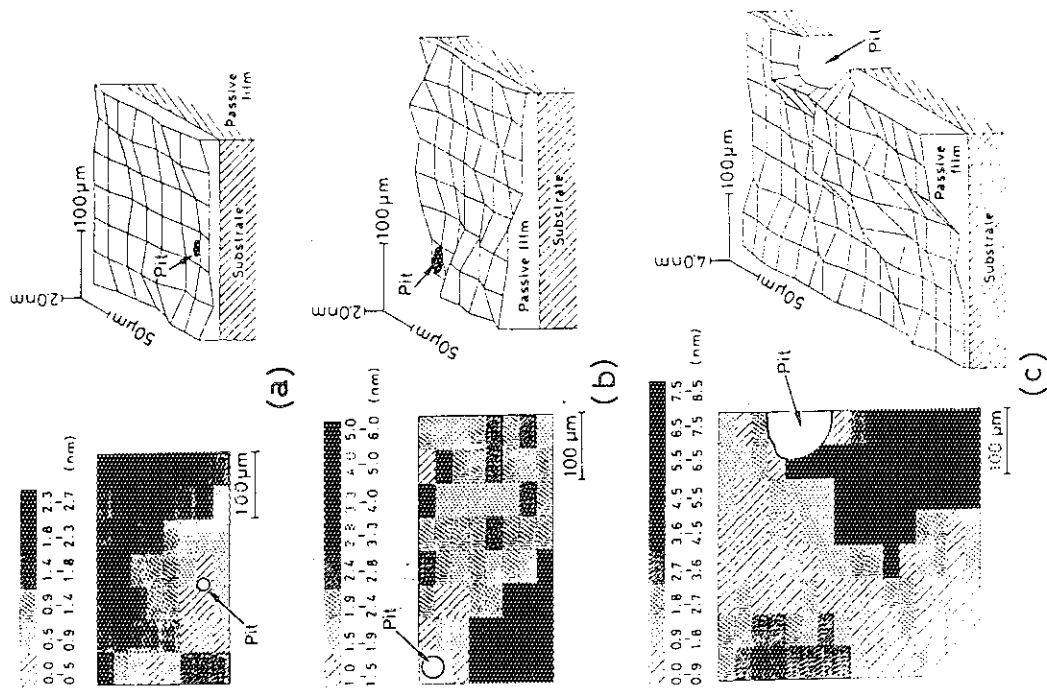


図12. 顕微エリブソメトリーによるステンレス鋼上に発生した孔食周辺の膜厚変化^(3,8)
(a)3, (b)6, (c)12秒間孔食を成長

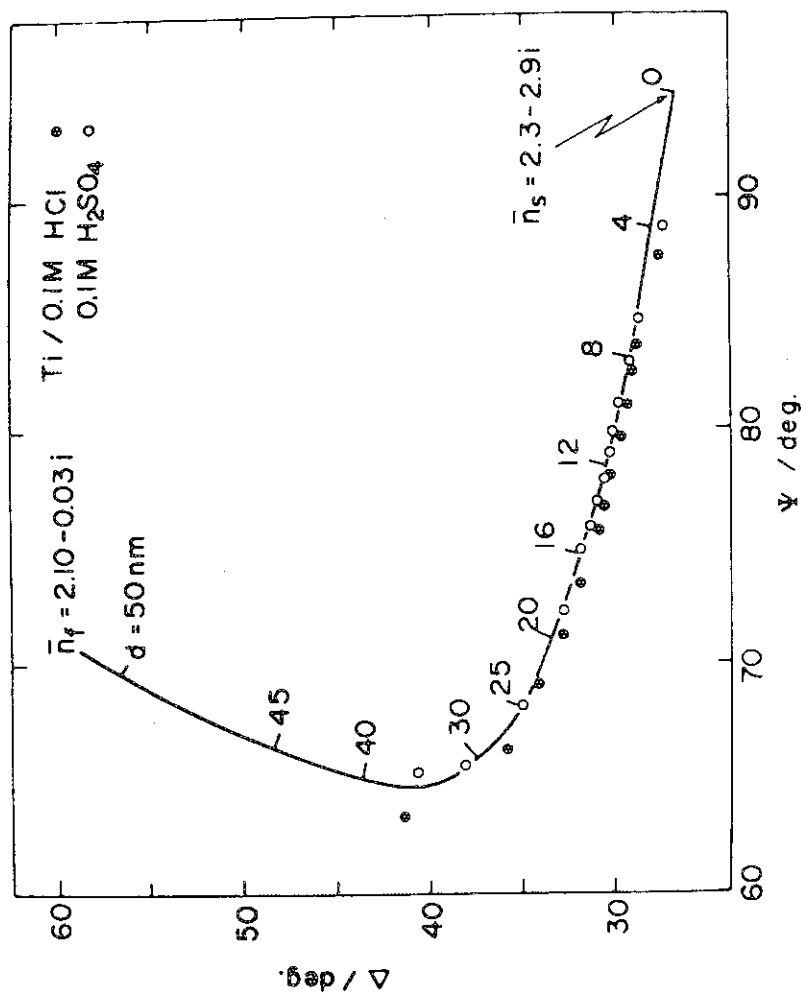


図11. pHを調整したリン酸ナトリウム溶液中でのチタンアノード酸化皮膜成長に伴う Ψ - Δ 軌跡^(3,9)

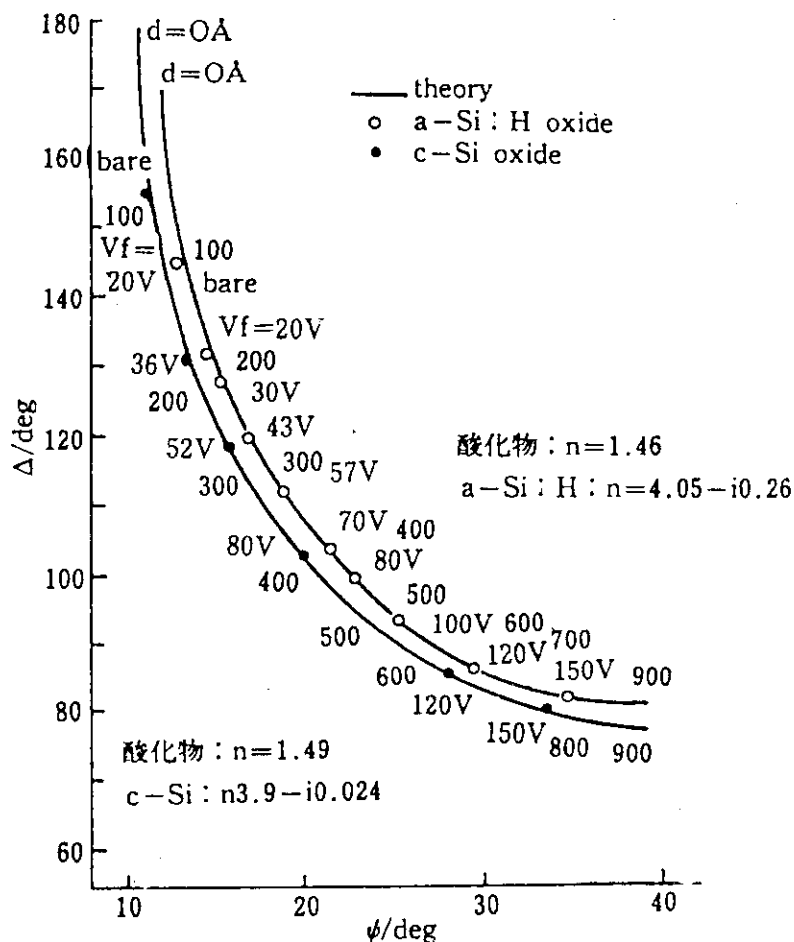


図13. 単結晶及びアモルファスシリコン上に生成したアノード酸化皮膜の成長に伴う $\Psi-\Delta$ 軌跡⁴⁰⁾

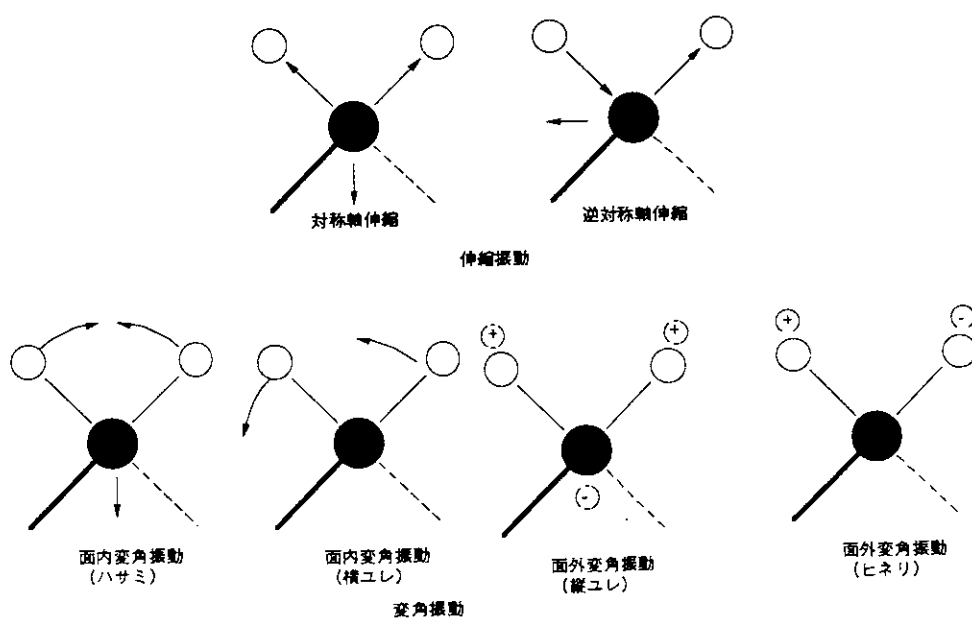


図14. メチレンの振動モデル

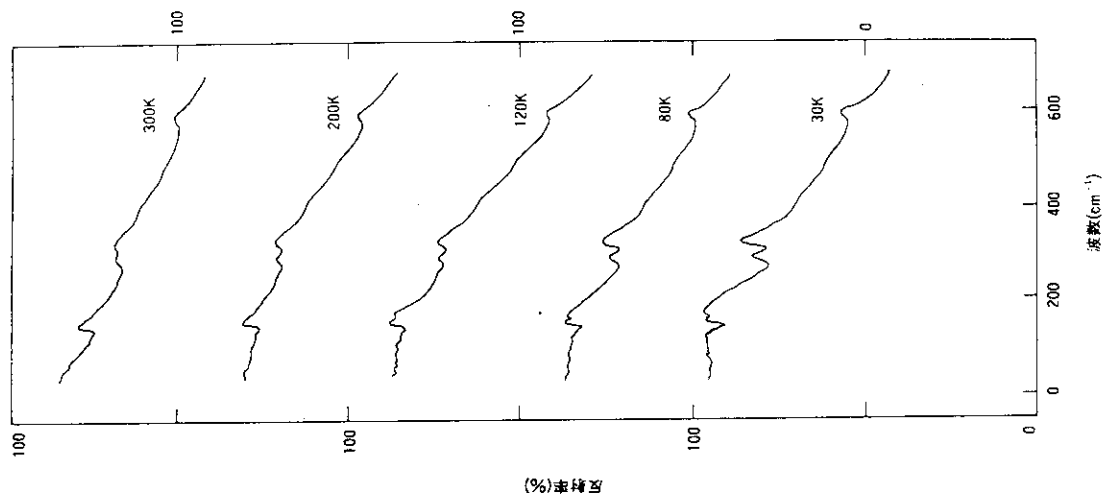


図16. 高温超伝導体の赤外反射率の温度依存性^{5,2)}

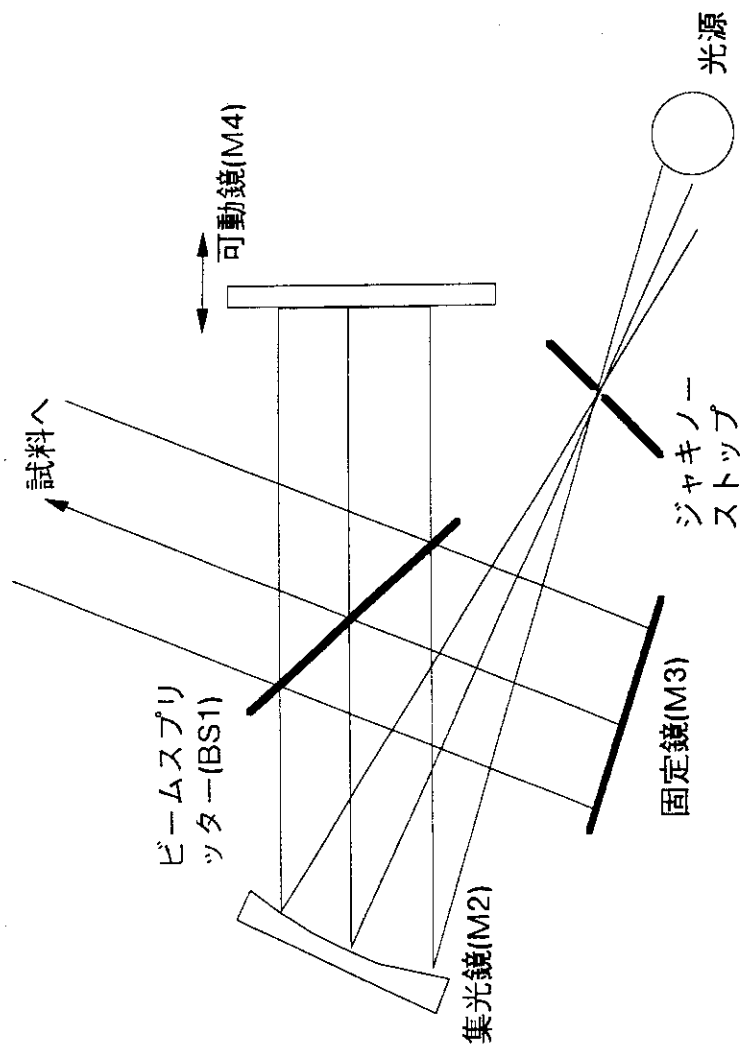


図15. FT型赤外分光装置のマイケルソン干渉計の光学配置図

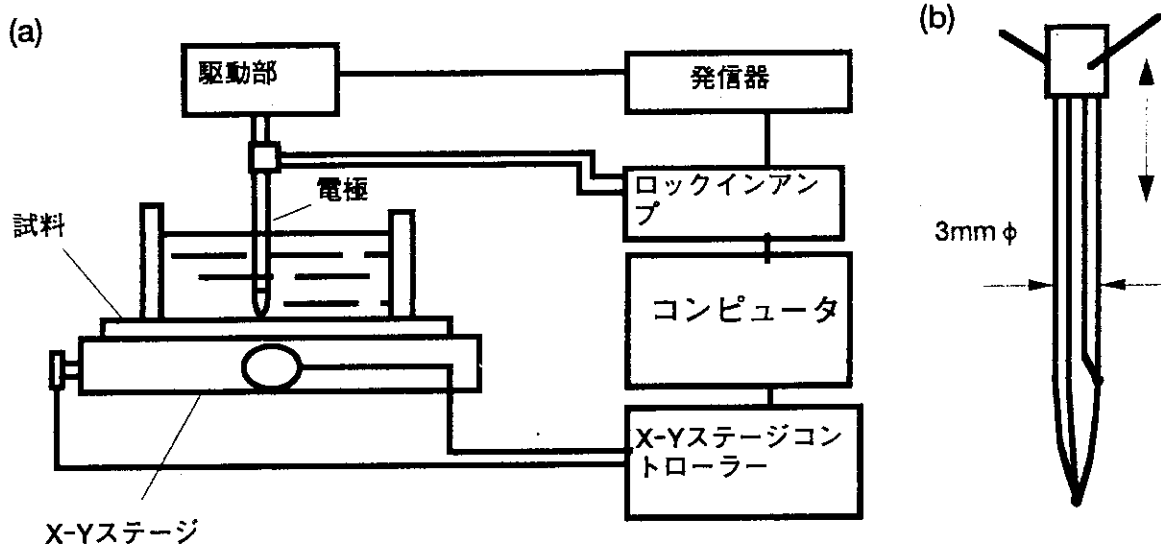


図17. 振動電極装置の構成図
(a)装置の構成, (b)微小電極⁵⁹⁾

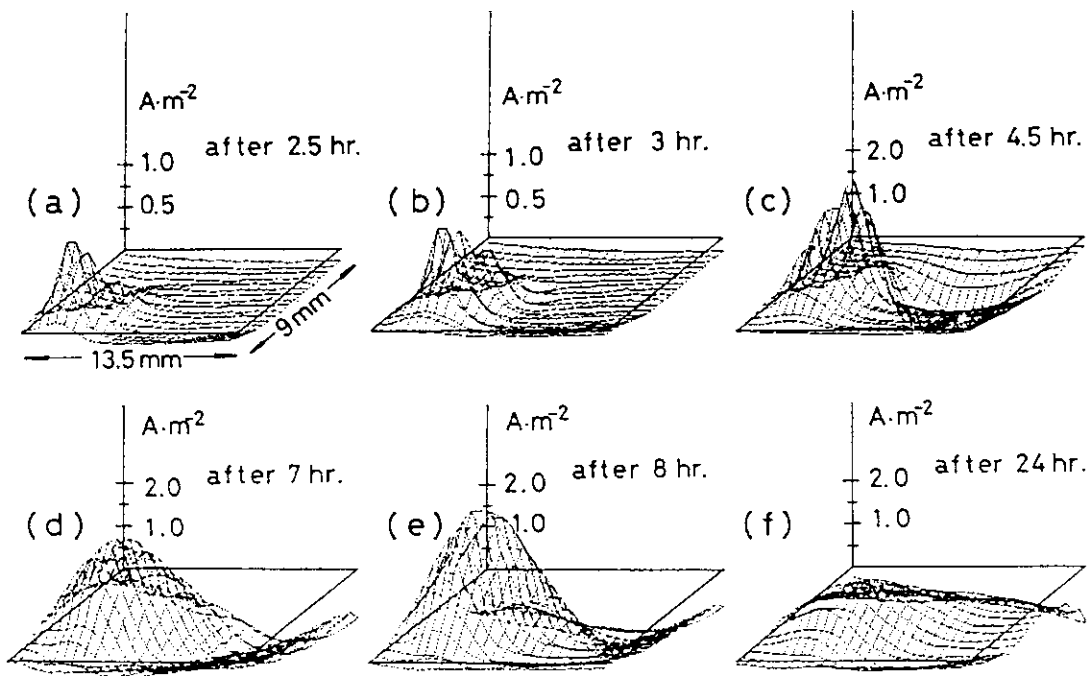


図18. 藤本らによる海水中でHT-50上に発生した孔食の成長の測定結果⁵⁹⁾

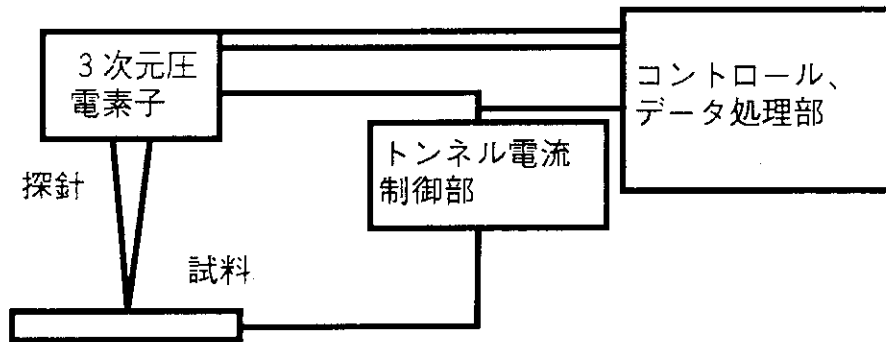


図19. 走査型トンネル顕微鏡の構成図

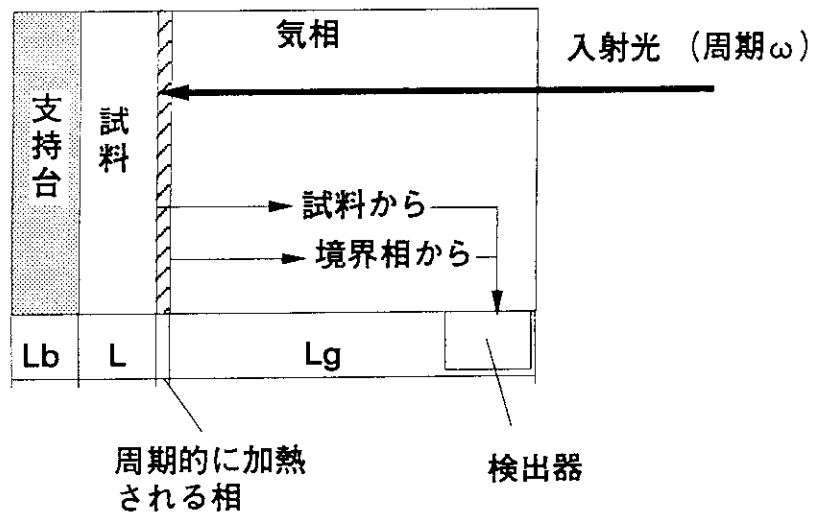
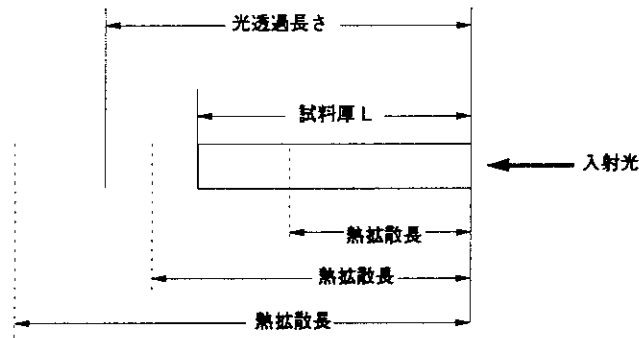


図20. 固体表面からのPAS信号発生の原理図

(1) 光学的に透明な場合



(2) 光学的に不透明な場合

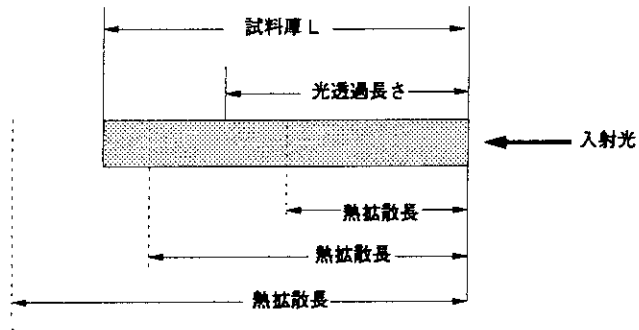


図21. RW理論における6種類の場合分け

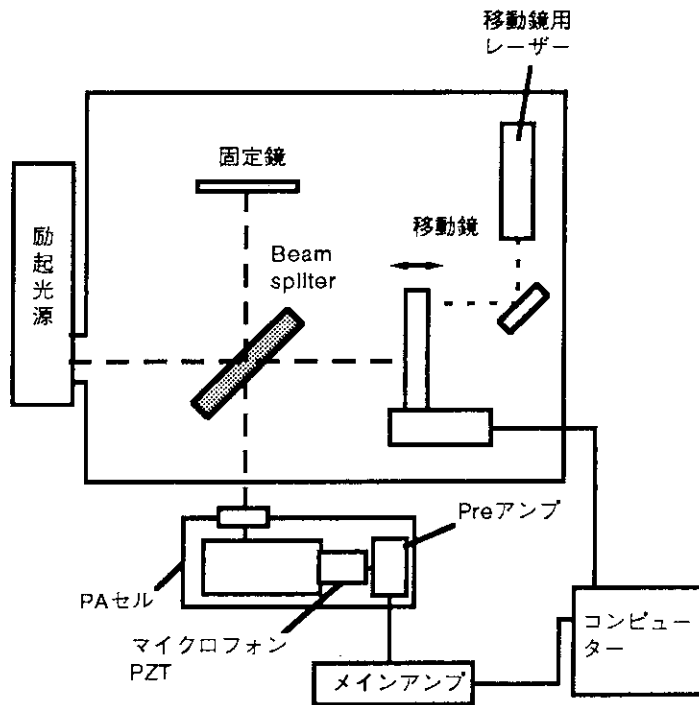


図22. IR-PASの構成図

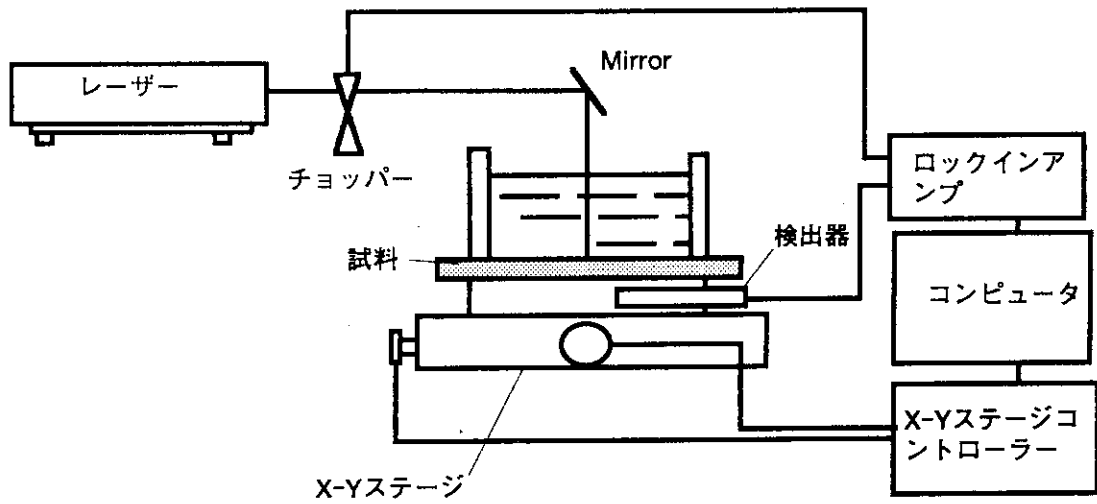


図23. ミクロ型PASの構成図

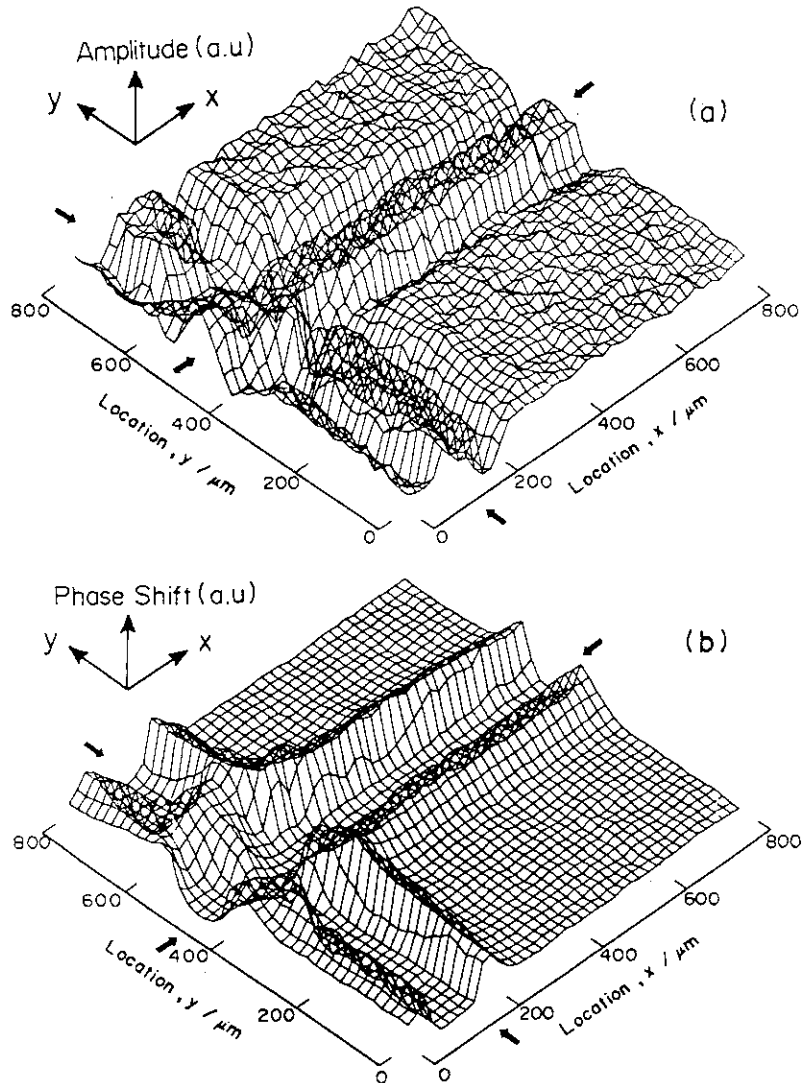


図24. 腐食試験前の垂鉛メッキ鋼板のナイフカット交差部付近の(a)PAS信号と(b)位相差¹²⁹⁾

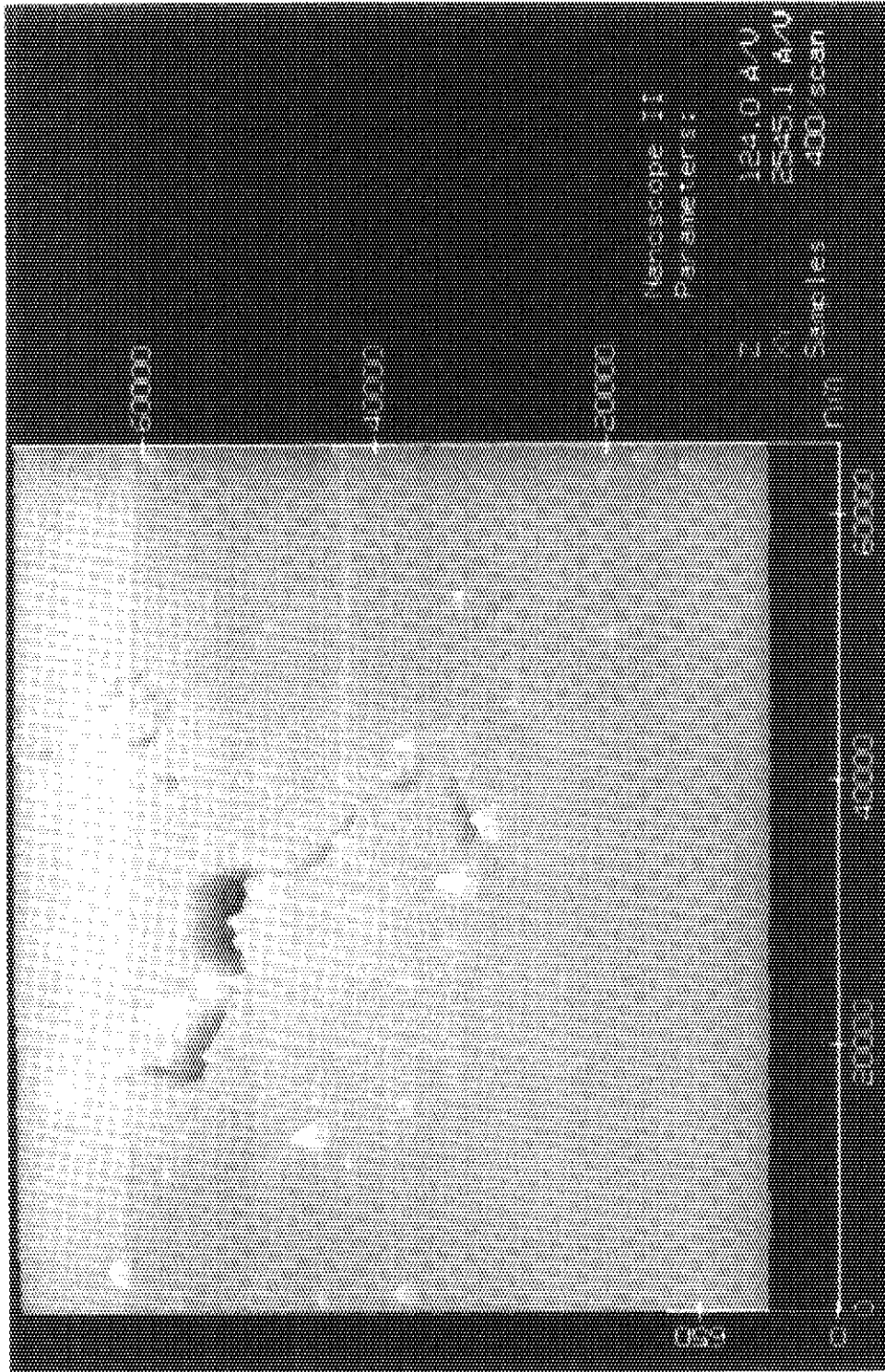


写真1. 硝酸溶液中で腐食試験した後の大気中AFM観察結果
(a)125 μ m スキャナー

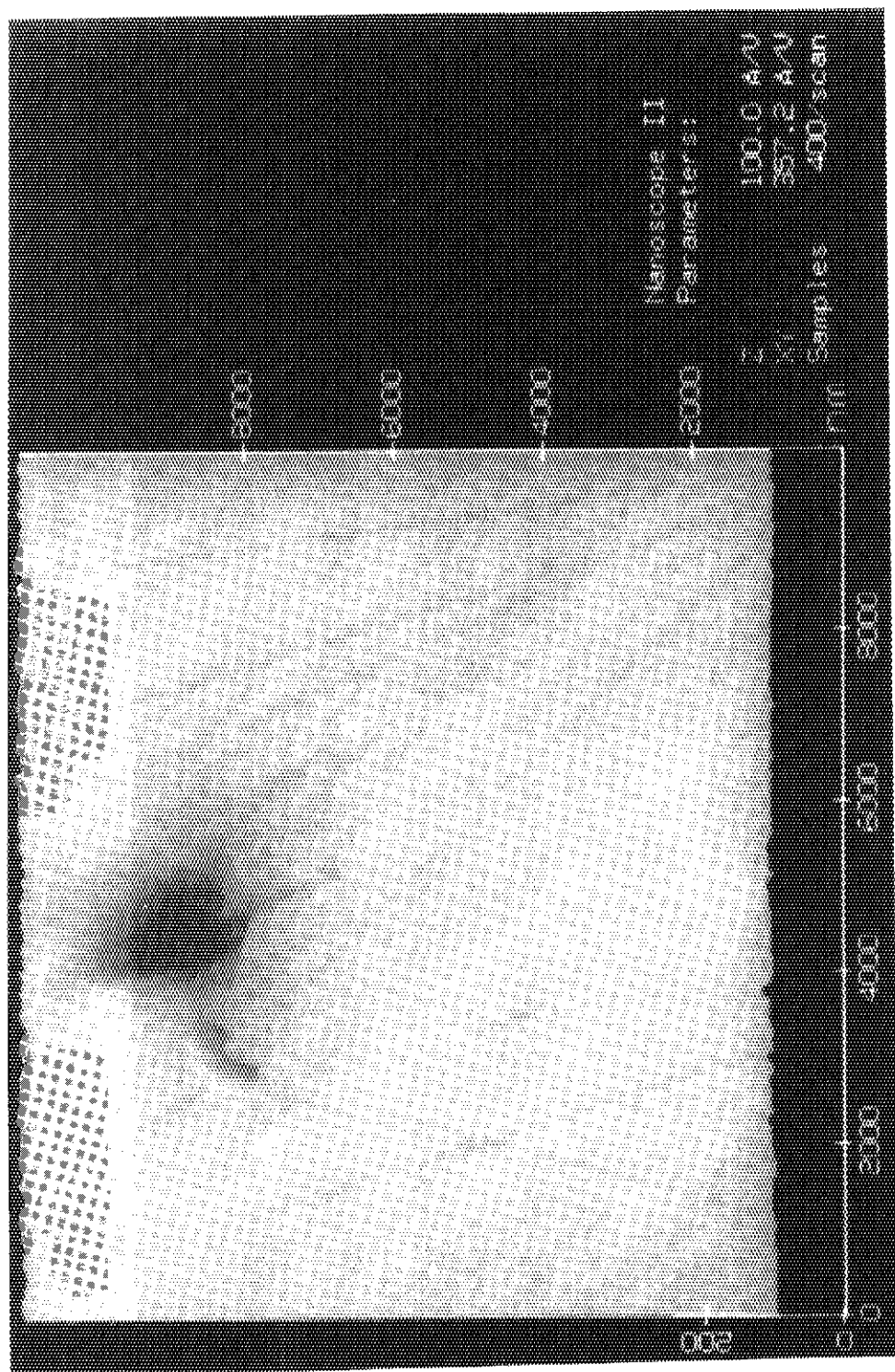


写真1. 硝酸溶液中で腐食試験した後の大気中AFM観察結果
(b)12 μm スキャナー

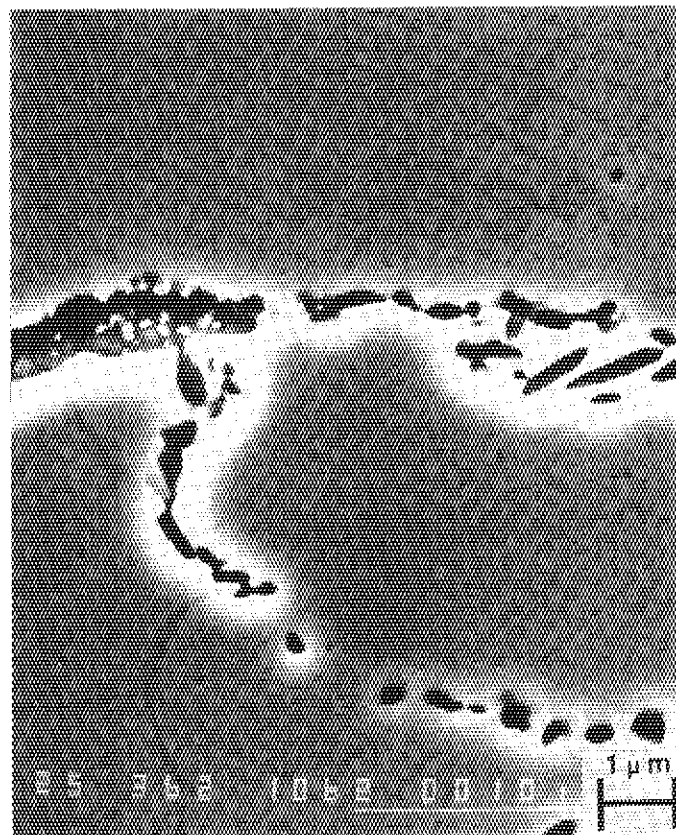


写真2. 硝酸溶液中で腐食試験した後のSEM観察結果