

JAERI - M
94-064

水溶液中の腐食モニタリング用
その場解析手法の開発〔II〕
— ラマン分光法によるその場解析手法の開発 —

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。
入手の問合わせは、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㈱

水溶液中の腐食モニタリング用その場解析手法の開発 [II]

— ラマン分光法によるその場解析手法の開発 —

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)

原子炉の高温水、再処理プラント硝酸等の原子力プラント環境の腐食現象のその場解析手法の開発として、溶液中でレーザー光励起により金属表面皮膜からのラマン光の選択測定が可能な光学系を組み込んだラマン分光装置を製作した。本装置を用いて、濃度や溶存イオンによる硝酸溶液のラマンスペクトルの変化及び金属上に作成した酸化皮膜のその場解析を行った。硝酸イオン (1050 cm^{-1} 付近) とその会合イオン (1300 cm^{-1} 付近) 及び 900 cm^{-1} 付近に溶存した6価クロムイオンに対応するラマンピークが測定できた。硝酸溶液中では、 Cr^{6+} には $(\text{NO}_3^-)_6$ イオンが、他の陽イオン種では NO_3^- イオンが配位しやすいことが分かった。チタンの高温酸化皮膜の解析から、濃厚硝酸溶液中でも表面皮膜が高感度でその場測定できることを確認した。

Development of In-situ Corrosion Monitoring Used in Solution Environment [II]
- Laser-raman Spectroscopy for In-situ Solution Analysis -

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)

The laser raman spectroscopic equipment with a special optical unit was developed for one of the corrosion monitoring techniques in nuclear solution environments. The raman spectrum of nitric acid itself consists of NO_3 and $(\text{NO}_3)_n$ with dependent on the concentrations. The relative intensity of $(\text{NO}_3)_n$ was increased with the concentration of metallic anions like Cr(VI). The raman spectrum of oxide films such as TiO_2 was obtained by the in-situ measurement in nitric acid solutions.

Keywords: In-situ Analysis, Raman Spectra, Nitric Acid, Surface Film,
Titanium

目 次

| | |
|-----------------------|---|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 原 理 | 1 |
| 3. 装置の製作 | 1 |
| 3.1 分光器について | 2 |
| 3.2 検出器について | 2 |
| 3.3 測定光学系について | 2 |
| 4. 測定結果と考察 | 2 |
| 4.1 硝酸溶液 | 3 |
| 4.2 硝酸溶液中の各種イオン | 3 |
| 4.3 金属表面の不働態皮膜 | 4 |
| 4.3.1 大気中での測定 | 4 |
| 4.3.2 溶液中での測定 | 5 |
| 5. 結 言 | 5 |
| 謝 辞 | 6 |
| 参考文献 | 6 |

Contents

| | |
|---|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Theory | 1 |
| 3. Raman System | 1 |
| 3.1 Monochromator | 2 |
| 3.2 Detector | 2 |
| 3.3 Optical Setup | 2 |
| 4. Results and Discussions | 2 |
| 4.1 Raman Spectra of Nitric Acid | 3 |
| 4.2 Raman Spectra of Metal Ion in Nitric Acid | 3 |
| 4.3 Raman Spectra of Oxide Film on Metals | 4 |
| 4.3.1 In Air | 4 |
| 4.3.2 In Solution | 5 |
| 5. Conclusions | 5 |
| Acknowledgment | 6 |
| References | 6 |

1. 緒 言

水冷却炉や再処理プラントでは、構造材料の腐食安全性評価や運転条件下におけるプラント監視技術として、溶液及び腐食のその場解析手法の開発が急務となっている。

前報では、溶液環境で適用可能なその場解析法について、その原理、測定例および課題について調査検討した結果をまとめ報告した¹⁾。その結果、原子炉水、再処理プラント硝酸等の放射線腐食性溶液中の腐食モニタリング手法としては、ラマン分光法を用いたその場解析法が有効であることが分かった。前報でも述べたが、ラマン分光法は、1928年にRamanらにより見いだされた、物質に光を照射すると分子の振動や準位により非弾性散乱される現象を基礎にした解析法であるが、近年になるまでは感度が低く注目されていなかった。しかし、近年のレーザー光および検出器の開発・改良により物性、構造評価、溶液中の表面不動態皮膜の解析等に利用できることが明らかになってきた²⁻⁸⁾。既に、大塚ら²⁻⁴⁾により高温高压水用オートクレーブ式実験セルや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。

本報では、原子炉水環境及び再処理プラント硝酸環境等の放射線腐食性溶液中で使用可能なその場解析法はないことから、ラマン分光法を一つのその場解析法として開発するために装置を製作した。製作した装置による予備試験を実施したのでその結果を含めて報告する。

2. 原 理

ラマン分光法の詳細な原理については解説書等⁹⁻¹⁵⁾もあり前報¹⁾でも紹介したので、ここでは原理の概略的な説明にとどめる。

物質に光（光子）を照射すると、光子のエネルギーが変化せず散乱される、弾性散乱（レイリー散乱）と、光子は分子内振動や固体の格子振動等との間にエネルギー交換を伴う非弾性散乱がおこる。ラマン分光法は、非弾性散乱に基づいて解析を行う。図1にこの簡単なモデルを示す。振動数（波数） ν_0 の光子がラマン散乱されると、 $\nu_0 + \nu_1$ の反ストークス光と $\nu_0 - \nu_1$ のストークス光が得られる。ここで、ラマン光の波数変化量 ν_1 が赤外分光法で測定される吸収波数に対応する。通常、ラマン分光法のスペクトルは、散乱光の波数分散曲線をレイリー散乱光からの変化量、ラマンシフトで表示する。図2に散乱光のラマンシフトを模式的に示す。図で中央がレイリー散乱光、左側がストークスラマン散乱光及び右側が反ストークスラマン散乱光である。図にのようにフォノン等の励起エネルギーに対応した波数位置にラマン光のピークが得られる。かなり高温での測定を除くと、ストークスラマン散乱光の強度が反ストークスラマン散乱光の強度に比較してかなり強いので、通常のラマン分光ではストークスラマン散乱光を用いる。固体表面からのラマン散乱光では、ピーク波数からフォノンの励起エネルギーが求められ、こらから試料あるいは試料表面の組成、構造などの情報が得られる。

3. 装置の製作

今回作成するラマン分光測定装置は、励起光源、試料照射光学系、散乱光集光光学系、分光器、

1. 緒 言

水冷却炉や再処理プラントでは、構造材料の腐食安全性評価や運転条件下におけるプラント監視技術として、溶液及び腐食のその場解析手法の開発が急務となっている。

前報では、溶液環境で適用可能なその場解析法について、その原理、測定例および課題について調査検討した結果をまとめ報告した¹⁾。その結果、原子炉水、再処理プラント硝酸等の放射線腐食性溶液中の腐食モニタリング手法としては、ラマン分光法を用いたその場解析法が有効であることが分かった。前報でも述べたが、ラマン分光法は、1928年にRamanらにより見いだされた、物質に光を照射すると分子の振動や準位により非弾性散乱される現象を基礎にした解析法であるが、近年になるまでは感度が低く注目されていなかった。しかし、近年のレーザー光および検出器の開発・改良により物性、構造評価、溶液中の表面不働態皮膜の解析等に利用できることが明らかになってきた^{2~6)}。既に、大塚ら^{2~4)}により高温高压水用オートクレーブ式実験セルや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。

本報では、原子炉水環境及び再処理プラント硝酸環境等の放射線腐食性溶液中で使用可能なその場解析法はないことから、ラマン分光法を一つのその場解析法として開発するために装置を製作した。製作した装置による予備試験を実施したのでその結果を含めて報告する。

2. 原 理

ラマン分光法の詳細な原理については解説書等^{9~15)}もあり前報¹⁾でも紹介したので、ここでは原理の概略的な説明にとどめる。

物質に光（光子）を照射すると、光子のエネルギーが変化せず散乱される、弾性散乱（レイリー散乱）と、光子は分子内振動や固体の格子振動等との間にエネルギー交換を伴う非弾性散乱がおこる。ラマン分光法は、非弾性散乱に基づいて解析を行う。図1にこの簡単なモデルを示す。振動数（波数） ν_0 の光子がラマン散乱されると、 $\nu_0 + \nu_1$ の反ストークス光と $\nu_0 - \nu_1$ のストークス光が得られる。ここで、ラマン光の波数変化量 ν_1 が赤外分光法で測定される吸収波数に対応する。通常、ラマン分光法のスペクトルは、散乱光の波数分散曲線をレイリー散乱光からの変化量、ラマンシフトで表示する。図2に散乱光のラマンシフトを模式的に示す。図で中央がレイリー散乱光、左側がストークスラマン散乱光及び右側が反ストークスラマン散乱光である。図にのようにフォノン等の励起エネルギーに対応した波数位置にラマン光のピークが得られる。かなり高温での測定を除くと、ストークスラマン散乱光の強度が反ストークスラマン散乱光の強度に比較してかなり強いので、通常のラマン分光ではストークスラマン散乱光を用いる。固体表面からのラマン散乱光では、ピーク波数からフォノンの励起エネルギーが求められ、これから試料あるいは試料表面の組成、構造などの情報が得られる。

3. 装置の製作

今回作成するラマン分光測定装置は、励起光源、試料照射光学系、散乱光集光光学系、分光器、

1. 緒 言

水冷却炉や再処理プラントでは、構造材料の腐食安全性評価や運転条件下におけるプラント監視技術として、溶液及び腐食のその場解析手法の開発が急務となっている。

前報では、溶液環境で適用可能なその場解析法について、その原理、測定例および課題について調査検討した結果をまとめ報告した¹⁾。その結果、原子炉水、再処理プラント硝酸等の放射線腐食性溶液中の腐食モニタリング手法としては、ラマン分光法を用いたその場解析法が有効であることが分かった。前報でも述べたが、ラマン分光法は、1928年にRamanらにより見いだされた、物質に光を照射すると分子の振動や準位により非弾性散乱される現象を基礎にした解析法であるが、近年になるまでは感度が低く注目されていなかった。しかし、近年のレーザー光および検出器の開発・改良により物性、構造評価、溶液中の表面不動態皮膜の解析等に利用できることが明らかになってきた²⁻⁶⁾。既に、大塚ら²⁻⁴⁾により高温高压水用オートクレーブ式実験セルや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。

本報では、原子炉水環境及び再処理プラント硝酸環境等の放射線腐食性溶液中で使用可能なその場解析法はないことから、ラマン分光法を一つのその場解析法として開発するために装置を製作した。製作した装置による予備試験を実施したのでその結果を含めて報告する。

2. 原 理

ラマン分光法の詳細な原理については解説書等⁹⁻¹⁵⁾もあり前報¹⁾でも紹介したので、ここでは原理の概略的な説明にとどめる。

物質に光（光子）を照射すると、光子のエネルギーが変化せず散乱される、弾性散乱（レイリー散乱）と、光子は分子内振動や固体の格子振動等との間にエネルギー交換を伴う非弾性散乱がおこる。ラマン分光法は、非弾性散乱に基づいて解析を行う。図1にこの簡単なモデルを示す。振動数（波数） ν_0 の光子がラマン散乱されると、 $\nu_0 + \nu_1$ の反ストークス光と $\nu_0 - \nu_1$ のストークス光が得られる。ここで、ラマン光の波数変化量 ν_1 が赤外分光法で測定される吸収波数に対応する。通常、ラマン分光法のスペクトルは、散乱光の波数分散曲線をレイリー散乱光からの変化量、ラマンシフトで表示する。図2に散乱光のラマンシフトを模式的に示す。図で中央がレイリー散乱光、左側がストークスラマン散乱光及び右側が反ストークスラマン散乱光である。図にのようにフォノン等の励起エネルギーに対応した波数位置にラマン光のピークが得られる。かなり高温での測定を除くと、ストークスラマン散乱光の強度が反ストークスラマン散乱光の強度に比較してかなり強いので、通常のラマン分光ではストークスラマン散乱光を用いる。固体表面からのラマン散乱光では、ピーク波数からフォノンの励起エネルギーが求められ、こらから試料あるいは試料表面の組成、構造などの情報が得られる。

3. 装置の製作

今回作成するラマン分光測定装置は、励起光源、試料照射光学系、散乱光集光光学系、分光器、

検出器、コントロール部およびデータ処理より構成されている。装置開発にあたり溶液中で金属表面皮膜の測定が行いやすい光学系（低波数まで測定が可能等）であること及び遠隔測定方式に拡張しやすい装置であることを目標に、各部の最適な構成及び組み合わせを検討した。構成機器の概要を以下に述べる。写真1に製作したその場解用ラマン分光装置の外観を示す。

3.1 分光器について

現在、ラマン分光法で使われている分光器は前報で報告したように分散型とフーリエ変換（FT； Fourier Transform）型に分けられ、分光器の選定が重要な項目である。当該研究では、金属の不働態皮膜を対象にしているため、低波数域まで連続して測定できることに着目し、分光器を選定した。そのため、小型であるが低波数域での測定には不向きであるFT型ではなく分散型とした。そこで、分光器、励起光源、コントロール部およびデータ処理部は、分散型の多段モノクロメータを採用している日本分光製、NR1800型ラマン分光装置を基本ユニットとして選定した。本装置の励起光源はアルゴンイオンレーザー、波長514.5, 488nmで、分光器はトリプルモノクロメータである。

3.2 検出器について

一般的にラマン光の検出器として、光電子増倍管（PM； Photomultiplier）およびマルチチャンネル検出器（MCD； Multichannel Detector）が使用されている。MCDは、測定時間が短かく、積算することで感度良くS/N比の良い測定が可能であるため、近年ではPMよりも一般的に用いられている。しかし、MCDではチャンネル数やダイナミックレンジが限定されるため、ラマン散乱光のピーク波数位置や強度が予測できないような未知の試料の場合や分光器の調整時にPMで測定することが必要である。そのため、今回製作した装置ではPM及びMCDを装着し、必要に応じて切り替え可能な方式とした。写真2.に検出器の部分を示す。この写真で手前側の黒い円筒形が光電子増倍管（PM）であり、奥の白い部分がマルチチャンネル検出器（MCD）である。

3.3 測定光学系について

当該測定装置では、試料への励起光の導入とラマン散乱光用集光光学系に特に重点を置いた。我々の対象とするのは、溶液中での測定であることからレーザー光を試料下方より照射するタイプとした。このことで、気液界面の揺れによるレーザー光の散乱を防ぐことができる。ラマン散乱光の集光系は、レーザー光と直角方向から取り出す光学配置とした。写真3に試料室を含めた試料照射光学系及び散乱光集光光学系を示す。この写真で下から励起レーザー光が入り試料に照射され、ラマン光は直角方向に散乱されこれをレンズで集光する。

本装置の最大の特徴は、集光レンズと分光器の間にアパーチャー光学系にある。アパーチャー部分を図3に示す。この光学系は、試料界面の一部からのラマン光を選択して分光器に導入するためのものである。

4. 測定結果と考察

本報告の測定は、レーザー波長514.5nm及び検出器にPMを用いた結果である。

検出器、コントロール部およびデータ処理より構成されている。装置開発にあたり溶液中で金属表面皮膜の測定が行いやすい光学系（低波数まで測定が可能等）であること及び遠隔測定方式に拡張しやすい装置であることを目標に、各部の最適な構成及び組み合わせを検討した。構成機器の概要を以下に述べる。写真1に製作したその場解用ラマン分光装置の外観を示す。

3.1 分光器について

現在、ラマン分光法で使われている分光器は前報で報告したように分散型とフーリエ変換（FT； Fourier Transform）型に分けられ、分光器の選定が重要な項目である。当該研究では、金属の不働態皮膜を対象にしているため、低波数域まで連続して測定できることに着目し、分光器を選定した。そのため、小型であるが低波数域での測定には不向きであるFT型ではなく分散型とした。そこで、分光器、励起光源、コントロール部およびデータ処理部は、分散型の多段モノクロメータを採用している日本分光製、NR1800型ラマン分光装置を基本ユニットとして選定した。本装置の励起光源はアルゴンイオンレーザー、波長514.5, 488nmで、分光器はトリプルモノクロメータである。

3.2 検出器について

一般的にラマン光の検出器として、光電子増倍管（PM； Photomultiplier）およびマルチチャンネル検出器（MCD； Multichannel Detector）が使用されている。MCDは、測定時間が短かく、積算することで感度良くS/N比の良い測定が可能であるため、近年ではPMよりも一般的に用いられている。しかし、MCDではチャンネル数やダイナミックレンジが限定されるため、ラマン散乱光のピーク波数位置や強度が予測できないような未知の試料の場合や分光器の調整時にPMで測定することが必要である。そのため、今回製作した装置ではPM及びMCDを装着し、必要に応じて切り替え可能な方式とした。写真2に検出器の部分を示す。この写真で手前側の黒い円筒形が光電子増倍管（PM）であり、奥の白い部分がマルチチャンネル検出器（MCD）である。

3.3 測定光学系について

当該測定装置では、試料への励起光の導入とラマン散乱光用集光光学系に特に重点を置いた。我々の対象とするのは、溶液中での測定であることからレーザー光を試料下方より照射するタイプとした。このことで、気液界面の揺れによるレーザー光の散乱を防ぐことができる。ラマン散乱光の集光系は、レーザー光と直角方向から取り出す光学配置とした。写真3に試料室を含めた試料照射光学系及び散乱光集光光学系を示す。この写真で下から励起レーザー光が入り試料に照射され、ラマン光は直角方向に散乱されこれをレンズで集光する。

本装置の最大の特徴は、集光レンズと分光器の間にアパーチャー光学系にある。アパーチャー部分を図3に示す。この光学系は、試料界面の一部からのラマン光を選択して分光器に導入するためのものである。

4. 測定結果と考察

本報告の測定は、レーザー波長514.5nm及び検出器にPMを用いた結果である。

4.1 硝酸溶液

溶液用ミニセルに硝酸溶液を満し、レーザー出力200mwを用いて、ラマン光を常温で測定した。各硝酸濃度の測定結果を図4に示す。この図で横軸はラマンシフト (cm^{-1})、縦軸はラマン光の強度 (A. U.)である。1050 cm^{-1} 付近に NO_3^- の強いピークが、1300 cm^{-1} 付近に NO_3^- の会合した $(\text{NO}_3^-)_n$ に対応したブロードなピークが測定された。1050 cm^{-1} 付近の NO_3^- ピーク強度は高濃度になると弱くなる傾向を示した。しかし、 $(\text{NO}_3^-)_n$ に対応した1300 cm^{-1} 付近のピーク強度は濃度が高くなるに従って強くなる。このピークは、1N以下の濃度では測定できなかった。以上の結果から、硝酸の会合イオン生成による性質の変化は、1N以上の濃度から起こり易くなり、次第に希薄溶液から濃厚溶液特有の溶液化学的性質に変化することが明かとなった。

図5に、硝酸濃度と NO_3^- ラマン強度の関係を示す。この図から明らかなように、3N以下の低い濃度では、硝酸濃度とピークの良い直線関係が成り立っている。しかし、会合イオンを生成する8N以上では、濃度が増加しても逆に NO_3^- のピーク強度は減少する。

図6に硝酸濃度に対して $(\text{NO}_3^-)_n/\text{NO}_3^-$ の強度比(対数)をプロットした結果を示す。5N以上の濃度域において、硝酸濃度と強度比の対数との間に良い直線関係が得られ、硝酸濃度の指標となることを示している。図から、硝酸濃度が3倍になると強度比は約30倍になり、会合した硝酸イオンは、ラマン活性が非常に強いことが示唆される。また、強度比が濃度に直線関係があることから、これを利用することで高濃度硝酸溶液の濃度を測定することが可能である。

ここで、 NO_3^- ピーク強度が減少する理由を考える。溶液中に NO_3^- イオンが増加すると、イオンが NO_3^- 単独で存在するよりも会合イオン $(\text{NO}_3^-)_n$ の方が熱力学的に安定になると考えられる。会合したイオンは NO_3^- イオンとは別のラマン活性になる。その結果、1050 cm^{-1} 付近のラマンピークに寄与するイオンの数が見掛け上減少してしまうためと考えられる。14.5Nでのピークは1.4Nでのピークとほぼ同じ強度を示している。つまり、14.5Nで会合せずに溶液中に存在している硝酸イオンの数は1.4Nと同程度といえ、約90%のイオンは会合していることになる。今回の測定結果は、硝酸溶液では8Nをピークとして各種の溶液化学的性質に変化が起こる現象にも対応している¹⁹⁾。

4.2 硝酸溶液中の各種イオン

硝酸中に溶解した各種イオンの状態分析をにラマン分光法で行った結果を以下に示す。今回検討した金属イオンは、 Cr^{6+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mo^{2+} , Ti 及び Si である。Siについては、溶液の調整方法を何種類か変えて測定した。測定は、溶液ミニセルに調整した溶液を充填し、レーザー出力200mwで行った。

図7に、8N定硝酸中に Cr^{6+} を1000mg/l溶解した時のラマンスペクトルを示す。硝酸自体からの強いピークとは別に、900 cm^{-1} 付近と300 cm^{-1} 付近に Cr^{6+} イオンに対応したラマンピークが検出された。 Cr^{6+} 濃度を変えて測定した結果、200mg/l以上の濃度でピークを検出することができた。900 cm^{-1} 付近のラマンピーク強度を溶存 Cr^{6+} 濃度にたいしプロットした結果を図8に示す。図の縦軸は900 cm^{-1} 付近のラマンピークを会合イオンのラマンピークで規格化してある。今回の濃度範囲では、溶存イオン濃度とラマンピーク強度の間に良い直線関係が得られた。その他のイオンについては、今回測定した濃度範囲では、硝酸のピークと重ならない位置にピークは得られなかった。

図9に各溶存イオンの濃度に対して $(\text{NO}_3^-)_n/\text{NO}_3^-$ の強度比をプロットした結果を示す。図からクロ

ムイオンでは、濃度が増加するに従って $(\text{NO}_3^-)_n$ の強度は増加する。しかし、その他のイオンを添加すると、 $(\text{NO}_3^-)_n$ のピーク強度は若干減少する。以上の結果は、溶液中に存在する金属イオン種により NO_3^- イオンや $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンとの錯体形成能に差があるためと考えられる。つまり、 Cr^{6+} は $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンが配位した錯体を形成しやすいため、見かけ上 $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンが増加し、他の陽イオン種では NO_3^- イオンと錯体を形成しやすく、 $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンの濃度が相対的に減少するためと予想される。

4.3 金属表面の不働態皮膜

溶液中で金属表面に存在する不働態皮膜（酸化皮膜）の測定を行うための基礎データとして、硝酸溶液中で作成した不働態皮膜の空气中測定と高温酸化皮膜の溶液中測定を行った。

4.3.1 大気中での測定

表面酸化皮膜からのラマン散乱光のピーク波数位置を推定するために、数種類の金属酸化物粉末をKBr錠剤に成型して測定を行った。一例として、図10にルチル型 TiO_2 の結果を示す。ラマンスペクトルの測定は、レーザー光出力100mwを用いた。440及び612 cm^{-1} 付近に強いピークが、140及び830 cm^{-1} 付近に弱いピークが、205 cm^{-1} 付近にはブロードで中間強度のピークが観測された。

ここで、表面酸化皮膜の同定にも標準物質のラマンスペクトルが必要であるため、他の研究者により報告されている結果と著者らの測定した結果をまとめ表1～3に示す。表1には、オーステナイト系ステンレス鋼の高温酸化皮膜で測定されているラマンスピーク位置を示す。表2に、鉄およびクロムの化合物のラマンピーク位置を示す。表3にTi化合物のラマンスペクトル(cm^{-1})を示す。表中で(s), (m)及び(w)はそれぞれ強いピーク、中間のピーク及び弱いピークを示している。表から明らかなように、ピーク位置は研究者や試料の状態により数～10 cm^{-1} 程度の差が生じる。ラマンピーク位置は物質の組成、構造の違い、内部応力など物質の結合状態を反映して変化するため、測定条件によるこの程度の差は予想される。

電気化学的に硝酸溶液中で作成した不働態皮膜の大気中での測定結果を次に示す。測定には、SUS304鋼および純Tiを用いた。試料は不働態皮膜作成前にダイヤモンドまで研磨したのち、精製水及びアルコール中で超音波洗浄し、試験に供した。3N硝酸溶液中で電位を900mV vs. Ag/AgClに2.5時間保持して不働態皮膜を作成した。ラマンスペクトル測定前に精製水で洗浄、ドライヤーで乾燥した。ラマンスペクトルの測定は、レーザー光出力200mW及び検出器にPMを用いた。不働態化処理前と後でSUS及びTi共に試料の表面に色がつく等の変化は観察できなかった。

図11にSUSの大気中での測定結果を示す。270 cm^{-1} と220 cm^{-1} 付近に比較的シャープなピークが、530 cm^{-1} 付近にブロードなピークが測定された。表1及び2より測定されたラマンピークのアサインメントを行う。表より530 cm^{-1} 付近のピークは Cr_2O_3 のピークであり、270 cm^{-1} 付近のピークは α - FeOOH のピークであり、220 cm^{-1} 付近のピークは、 α - Fe_2O_3 のピークと考えられる。つまり、硝酸溶液中で今回作成した不働態皮膜は、鉄の酸化物および水酸化物とクロムの酸化物から形成されていることが示唆される。

図12にTiの測定結果を示す。530 cm^{-1} 付近及び260 cm^{-1} 付近にピークが測定された。SUSの時と同様に、表3より測定されたラマンピークのアサインメントを行う。測定されたラマンピークは Ti_2O_3

に対応していると考えられる。つまり、硝酸溶液中で作成した不働態皮膜は、 Ti_2O_3 から形成されているとことが示唆される。

4.3.2 溶液中での測定

金属表面皮膜や腐食生成物の溶液中でのラマン測定の可能性を検討する目的で、高温で作成した表面皮膜のラマンスペクトルを、溶液中で測定した。試料は純Tiを用い、酸化皮膜形成前にエメリー紙で1200番まで研磨、精製水及びアルコール中で超音波洗浄した。ラマンスペクトルの測定は、レーザー光出力200mw及び検出器にPMを用い、純水、硝酸及び比較のため大気中で行った。

図13に大気中で測定した結果を示す。450及び612 cm^{-1} 付近に強いピークが、110及び140 cm^{-1} 付近に弱いピークが、230 cm^{-1} 付近にはブロードで中間強度のピークが観測された。表3より測定されたラマンピークのアサインメントを行う。測定されたラマンピークはルチル型 TiO_2 に対応していると考えられる。つまり、高温で作成したTiの表面酸化皮膜は、前述の硝酸溶液中で作成した不働態皮膜とは異なり、ルチル型 TiO_2 から形成されているとことが示唆される。

大気中で測定した後、同一試料を溶液中で測定した。溶液によるラマンピーク強度への影響を調べるため、レーザー光出力等は大気中での測定と同じにした。また、測定にあたり612 cm^{-1} のピークが最大強度となるように光学系を調整した。

図14は純水中、図15と図16はそれぞれ3N及び8N硝酸溶液中の測定結果である。バックグラウンドの強度が、300 cm^{-1} 以下の波数領域で急激に増加している。これは、レーザー光が溶液により乱反射されるためと考えられる。図から明らかなように、表面皮膜に対応した450及び612 cm^{-1} 付近のラマンピークが、溶液中でも感度良く測定されている。450と612 cm^{-1} のピーク強度比の測定環境による変化を表4に示す。空気中では、612 cm^{-1} のピークが450 cm^{-1} のピークに比べ強いが、溶液中では逆転する。また、純水と3N硝酸溶液の強度比は同じである。しかし、8N硝酸溶液中において612 cm^{-1} 付近のピークはかなり弱くなる。現在のところ測定環境によりピーク強度比が変化する理由は不明である。

今回の結果は、本装置により溶液中でも金属表面の変化を十分に感度良く測定可能であることを意味している。

5. 結 言

原子炉水、再処理プラント硝酸等の原子力プラント特有の放射線腐食性溶液の溶液及び腐食モニタリングに適用可能なその場解析手法開発の第一段階として、基礎調査により選定したレーザー励起ラマン分光法の測定装置を製作した。気液中で装置の特性、分解性能等を試験解析した結果、以下の点が明かとなった。

(1) その場解析装置の拡張性等に対する評価試験

- 1) 濃厚硝酸溶液中でも表面皮膜のラマンシフトを測定できる。
- 2) 濃度変化による硝酸自体の溶液化学的性質の変化が、 NO_3^- 及び $(NO_3^-)_n$ と推定される会合イオンの強度変化として捉えられる。

に対応していると考えられる。つまり、硝酸溶液中で作成した不働態皮膜は、 Ti_2O_3 から形成されているとことが示唆される。

4.3.2 溶液中での測定

金属表面皮膜や腐食生成物の溶液中でのラマン測定の可能性を検討する目的で、高温で作成した表面皮膜のラマンスペクトルを、溶液中で測定した。試料は純Tiを用い、酸化皮膜形成前にエメリー紙で1200番まで研磨、精製水及びアルコール中で超音波洗浄した。ラマンスペクトルの測定は、レーザー光出力200mw及び検出器にPMを用い、純水、硝酸及び比較のため大気中で行った。

図13に大気中で測定した結果を示す。450及び612 cm^{-1} 付近に強いピークが、110及び140 cm^{-1} 付近に弱いピークが、230 cm^{-1} 付近にはブロードで中間強度のピークが観測された。表3より測定されたラマンピークのアサインメントを行う。測定されたラマンピークはルチル型 TiO_2 に対応していると考えられる。つまり、高温で作成したTiの表面酸化皮膜は、前述の硝酸溶液中で作成した不働態皮膜とは異なり、ルチル型 TiO_2 から形成されているとことが示唆される。

大気中で測定した後、同一試料を溶液中で測定した。溶液によるラマンピーク強度への影響を調べるため、レーザー光出力等は大気中での測定と同じにした。また、測定にあたり612 cm^{-1} のピークが最大強度となるように光学系を調整した。

図14は純水中、図15と図16はそれぞれ3N及び8N硝酸溶液中の測定結果である。バックグラウンドの強度が、300 cm^{-1} 以下の波数領域で急激に増加している。これは、レーザー光が溶液により乱反射されるためと考えられる。図から明らかなように、表面皮膜に対応した450及び612 cm^{-1} 付近のラマンピークが、溶液中でも感度良く測定されている。450と612 cm^{-1} のピーク強度比の測定環境による変化を表4に示す。空気中では、612 cm^{-1} のピークが450 cm^{-1} のピークに比べ強いが、溶液中では逆転する。また、純水と3N硝酸溶液の強度比は同じである。しかし、8N硝酸溶液中において612 cm^{-1} 付近のピークはかなり弱くなる。現在のところ測定環境によりピーク強度比が変化する理由は不明である。

今回の結果は、本装置により溶液中でも金属表面の変化を十分に感度良く測定可能であることを意味している。

5. 結 言

原子炉水、再処理プラント硝酸等の原子力プラント特有の放射線腐食性溶液の溶液及び腐食モニタリングに適用可能なその場解析手法開発の第一段階として、基礎調査により選定したレーザー励起ラマン分光法の測定装置を製作した。気液中で装置の特性、分解性能等を試験解析した結果、以下の点が明かとなった。

(1) その場解析装置の拡張性等に対する評価試験

- 1) 濃厚硝酸溶液中でも表面皮膜のラマンシフトを測定できる。
- 2) 濃度変化による硝酸自体の溶液化学的性質の変化が、 NO_3^- 及び $(NO_3^-)_n$ と推定される会合イオンの強度変化として捉えられる。

(2) 各種イオンを含む濃厚硝酸溶液の測定及び解析

- 1) Cr^{6+} 濃度を変えた測定から、200mg/l以上の濃度で Cr^{6+} に対応するピークが捉えられる
- 2) 硝酸溶液中では、金属イオンの性質により特有の錯を形成し、 Cr^{6+} では $(\text{NO}_3^-)_6$ イオンが、他の陽イオン種では NO_3^- イオンが配位しやすい。

今後、以上の結果を基にして、グラスファイバーを用いた遠隔測定等への拡張を図るとともに、再処理硝酸の溶液、腐食モニタリングに必要な基礎データの取得研究を進める。

謝 辞

実験の遂行にあたり助言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) 坂入正敏、木内清;JAERI-M, 投稿中
- 2) 大塚俊明他; "腐食防食' 91講演集" C-108, 腐食防食協会 (1991).
- 3) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato ;J.Electrochem. Soc., 133, 2473 (1986).
- 4) T. Ohtsuka, M. Ishibashi & K. Yoshikawa; " NATO Advanced Study Institute of Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry, Spain (1988).
- 5) D. J. Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden ;Appl. Spectrosc., 42, 15 (1988).
- 6) 溝口幸司他; 応用物理, 55, 73 (1985).
- 7) 中島信一; 応用物理, 57, 137 (1988).
- 8) 池田照樹; 表面, 25, 267 (1987).
- 9) 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).
- 10) 坪井正道ら編; " 赤外・ラマン振動" 南江堂、(1986).
- 11) 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).
- 12) 池田照樹; ぶんせき, 5, 342 (1991).
- 13) 北川禎三、A T. Tu; " ラマン分光学入門" 化学同人、(1988).
- 14) 中川一郎; " 振動分光学" , 学会出版センター (1987).
- 15) 浜口宏夫、平川暁子; " ラマン分光法" , 学会出版センター (1988).
- 16) 林 政範、木内 清、菊地正彦、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 (1993).
- 17) D.J. Gardinre, C. J. Littleton, K. M. Thomas & K. N. Stardford ; Oxi. Met., 27, 57 (1987).
- 18) D. A Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden ; Appl. Spectros., 42, 15(1988).
- 19) R. J. Thibeau, C. W. Brown & R. H. Heidersbach ; Appl. Specteos, 32, 532 (1978).
- 20) R. L. Farrow, P. L. Mittern & A S. Nagelberg ; Appl. Phys. Lett., 36, 212 (1980).
- 21) R. L. Farrow & A S. Nagelberg ; Appl. Phys. Lett., 36, 945 (1980).
- 22) D. Thierry, D. Presson, C. Leygarf, D. Delichere, D. Joiret, C. Pallotta & Hugot-Le Goff ; J. Electrochem. Soc., 135, 305 (1988).

(2) 各種イオンを含む濃厚硝酸溶液の測定及び解析

- 1) Cr^{6+} 濃度を変えた測定から、200mg/l以上の濃度で Cr^{6+} に対応するピークが捉えられる
- 2) 硝酸溶液中では、金属イオンの性質により特有の錯を形成し、 Cr^{6+} では $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンが、他の陽イオン種では NO_3^- イオンが配位しやすい。

今後、以上の結果を基にして、グラスファイバーを用いた遠隔測定等への拡張を図るとともに、再処理硝酸の溶液、腐食モニタリングに必要な基礎データの取得研究を進める。

謝 辞

実験の遂行にあたり助言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) 坂入正敏、木内清;JAERI-M, 投稿中
- 2) 大塚俊明他; "腐食防食'91講演集" C-108, 腐食防食協会 (1991).
- 3) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato; J. Electrochem. Soc., 133, 2473 (1986).
- 4) T. Ohtsuka, M. Ishibashi & K. Yoshikawa; "NATO Advanced Study Institute of Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry, Spain (1988).
- 5) D. J. Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden; Appl. Spectrosc., 42, 15 (1988).
- 6) 溝口幸司他; 応用物理, 55, 73 (1985).
- 7) 中島信一; 応用物理, 57, 137 (1988).
- 8) 池田照樹; 表面, 25, 267 (1987).
- 9) 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).
- 10) 坪井正道ら編; "赤外・ラマン振動" 南江堂、(1986).
- 11) 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).
- 12) 池田照樹; ぶんせき, 5, 342 (1991).
- 13) 北川禎三、A T. Tu; "ラマン分光学入門" 化学同人、(1988).
- 14) 中川一郎; "振動分光学", 学会出版センター (1987).
- 15) 浜口宏夫、平川暁子; "ラマン分光法", 学会出版センター (1988).
- 16) 林 政範、木内 清、菊地正彦、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 (1993).
- 17) D. J. Gardiner, C. J. Littleton, K. M. Thomas & K. N. Stoddard; Oxi. Met., 27, 57 (1987).
- 18) D. A. Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden; Appl. Spectrosc., 42, 15 (1988).
- 19) R. J. Thibeau, C. W. Brown & R. H. Heidersbach; Appl. Spectrosc., 32, 532 (1978).
- 20) R. L. Farrow, P. L. Mattern & A. S. Nagelberg; Appl. Phys. Lett., 36, 212 (1980).
- 21) R. L. Farrow & A. S. Nagelberg; Appl. Phys. Lett., 36, 945 (1980).
- 22) D. Thierry, D. Presson, C. Leygarf, D. Delichere, D. Joiret, C. Pallotta & Hugot-Le Goff; J. Electrochem. Soc., 135, 305 (1988).

(2) 各種イオンを含む濃厚硝酸溶液の測定及び解析

- 1) Cr^{6+} 濃度を変えた測定から、200mg/l以上の濃度で Cr^{6+} に対応するピークが捉えられる
- 2) 硝酸溶液中では、金属イオンの性質により特有の錯を形成し、 Cr^{6+} では $(\text{NO}_3^-)_n$ イオンが、他の陽イオン種では NO_3^- イオンが配位しやすい。

今後、以上の結果を基にして、グラスファイバーを用いた遠隔測定等への拡張を図るとともに、再処理硝酸の溶液、腐食モニタリングに必要な基礎データの取得研究を進める。

謝 辞

実験の遂行にあたり助言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) 坂入正敏、木内清;JAERI-M, 投稿中
- 2) 大塚俊明他; "腐食防食' 91講演集" C-108, 腐食防食協会 (1991).
- 3) T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato; J. Electrochem. Soc., 133, 2473 (1986).
- 4) T. Ohtsuka, M. Ishibashi & K. Yoshikawa; "NATO Advanced Study Institute of Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry, Spain (1988).
- 5) D. J. Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden; Appl. Spectrosc., 42, 15 (1988).
- 6) 溝口幸司他; 応用物理, 55, 73 (1985).
- 7) 中島信一; 応用物理, 57, 137 (1988).
- 8) 池田照樹; 表面, 25, 267 (1987).
- 9) 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).
- 10) 坪井正道ら編; "赤外・ラマン振動" 南江堂、(1986).
- 11) 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).
- 12) 池田照樹; ぶんせき, 5, 342 (1991).
- 13) 北川禎三、A T. Tu; "ラマン分光学入門" 化学同人、(1988).
- 14) 中川一郎; "振動分光学", 学会出版センター (1987).
- 15) 浜口宏夫、平川暁子; "ラマン分光法", 学会出版センター (1988).
- 16) 林 政範、木内 清、菊地正彦、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 (1993).
- 17) D. J. Gardiner, C. J. Littleton, K. M. Thomas & K. N. Starckford; Oxi. Met., 27, 57 (1987).
- 18) D. A. Gardiner, C. J. Littleton & M. Bowden; Appl. Spectrosc., 42, 15 (1988).
- 19) R. J. Thibeau, C. W. Brown & R. H. Heidersbach; Appl. Spectrosc., 32, 532 (1978).
- 20) R. L. Farrow, P. L. Mittern & A. S. Nagelberg; Appl. Phys. Lett., 36, 212 (1980).
- 21) R. L. Farrow & A. S. Nagelberg; Appl. Phys. Lett., 36, 945 (1980).
- 22) D. Thierry, D. Presson, C. Leygarf, D. Delichere, D. Joiret, C. Pallotta & Hugot-Le Goff; J. Electrochem. Soc., 135, 305 (1988).

- 23) T. Ohsaka, F. Izumi & Y. Fujiki; *J. Raman Spectrosc.*, 7, 321 (1978).
- 24) S. P. S. Porto, P. A. Flaury & T. C. Damen; *Phys. Rev.*, 154, 522 (1967).
- 25) I. R. Beattie & T. R. Gilson; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 307, 407 (1968).
- 26) S. H. Shin, R. L. Aggarwal & B. Lax; *Phys. Rev. B*, 9, 583 (1974).
- 27) T. Ohtsuka, J. Guo & N. Sato; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2473 (1986).

表1. オーステナイト系ステンレス鋼に形成される高温酸化物のラマンスペクトル (cm^{-1})

| | C. J. Littletonら ^{17,18)} | R. J. Thibeauら ¹⁹⁾ | R. L. Farrowら ^{20,21)} |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Fe_2O_3 | 408(s), 498(w), 608(w) | 298(w), 414(s), 501(w), 612(s) | 298(w), 414(s), 501(w), 612(w) |
| Fe_3O_4 | 662(s) | 616(w), 663(s) | 616(w), 663(s) |
| Cr_2O_3 | 557(s), 617(w) | | 545(s) |
| MnCr_2O_4 | | | 500(w), 675(s) |
| FeCr_2O_4 | 682(s) | | |

s : Strong, w ; Weak

表2. 鉄およびクロムの化合物のラマンピーク²²⁾ (cm^{-1})

| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Fe_3O_4 | $\alpha\text{-FeOOH}$ (Powder) | $\alpha\text{-FeOOH}$ (Mineral- ogical) | γFeOOH | $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ |
|--|--|-------------------------|-----------------------------------|---|----------------------|-------------------------------|
| 225, 247, 299, 412(s), 500, 613 | 193, 263, 350, 380, 505, 650(s), 740(s)- | 550, 670 | 250, 300, 385(s), 470, 560 | 308, 397(s), 489, 557 | 252(s), 380, 660 | 306, 342, 541(s), 602 |

s : Strong, m : Medium, w ; Weak

表3. Ti酸化物のラマンスペクトル (cm^{-1})

| 酸化物名 | ラマンスペクトル |
|--|--|
| (anatase) TiO_2 ²³⁾ | 144(s), 197(w), 339(m), 513(m), 519(m), 639(m) |
| (rutile) TiO_2 ^{24, 25)} | 144(m), 447(m), 612(s), 826(w) |
| Ti_2O_3 ²⁶⁾ | 239(m), 279(s), 350(m), 465(w), 513(w), 567(w) |
| アノード酸化皮膜 ²⁷⁾ | 145(s), 400(m), 515(m), 640(m) |
| (rutile) TiO_2 (今回の測定) | 140(m); 205(s), 440(s), 612(s), 830(w) |
| Ti_2O_3 (今回の測定) | 270(s), 330(m) |

s : Strong, m : Medium, w ; Weak

表4. 測定環境による450と612 (cm^{-1}) のピーク強度比の変化

| 空気 | 純水 | 3N硝酸 | 8N硝酸 |
|------|------|------|------|
| 1.34 | 0.95 | 0.92 | 0.45 |

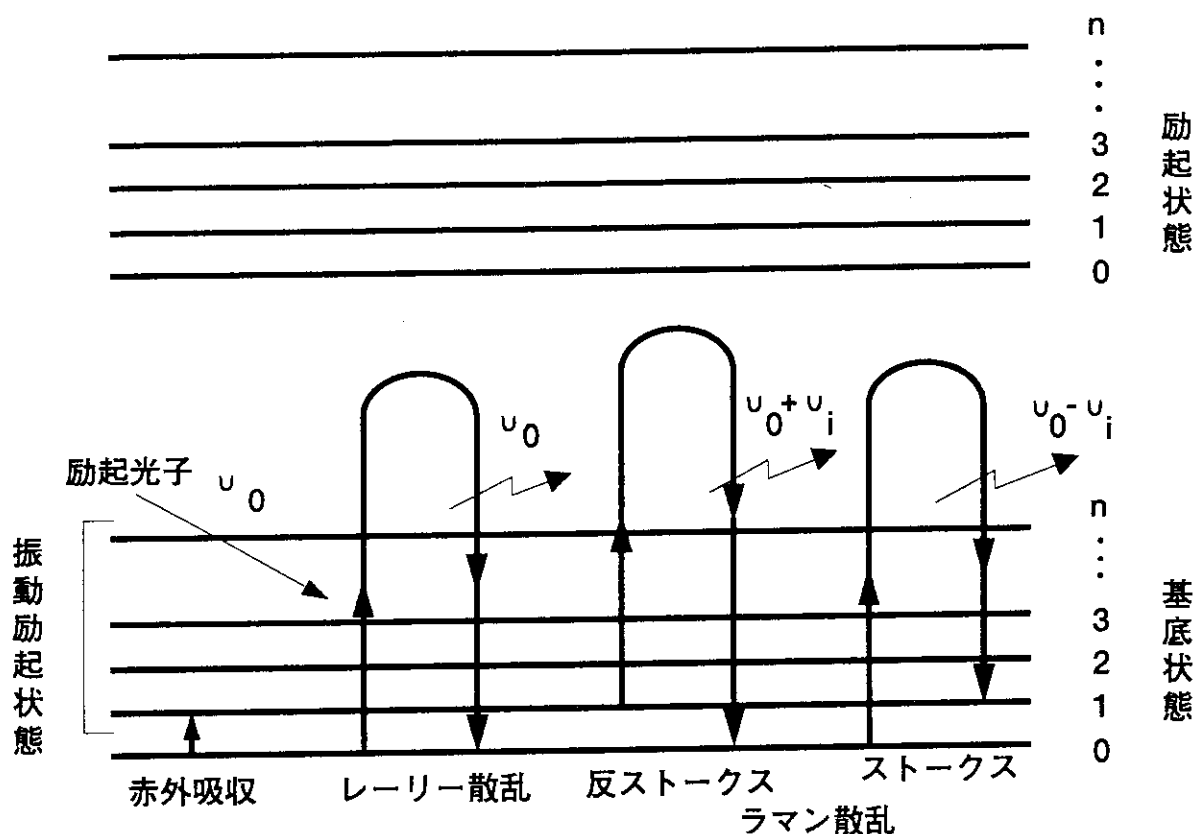


図1. ラマン散乱の原理図

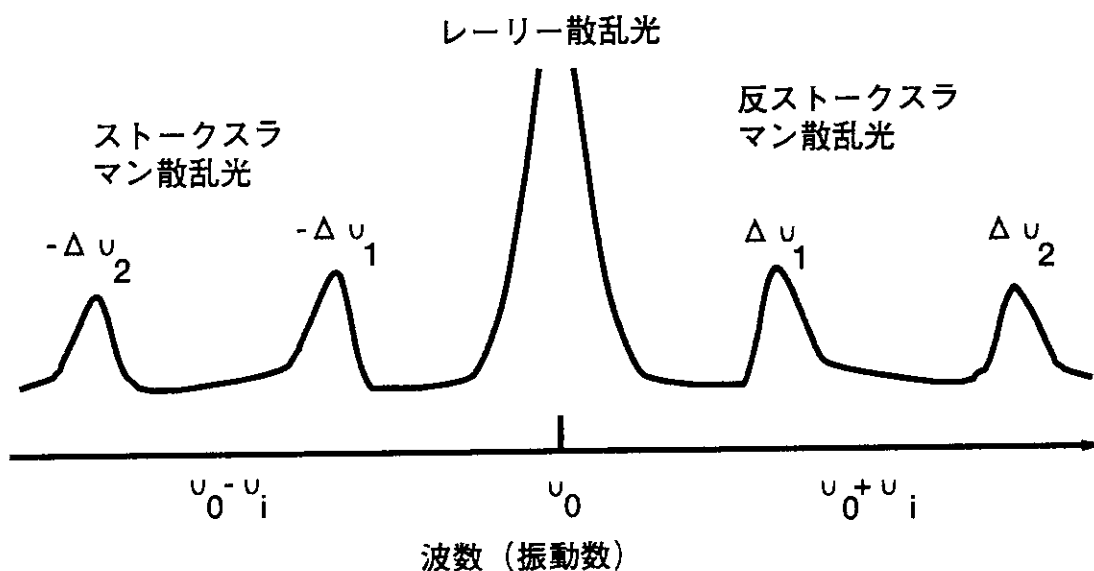


図2. ラマン分光法における波数分散曲線の例

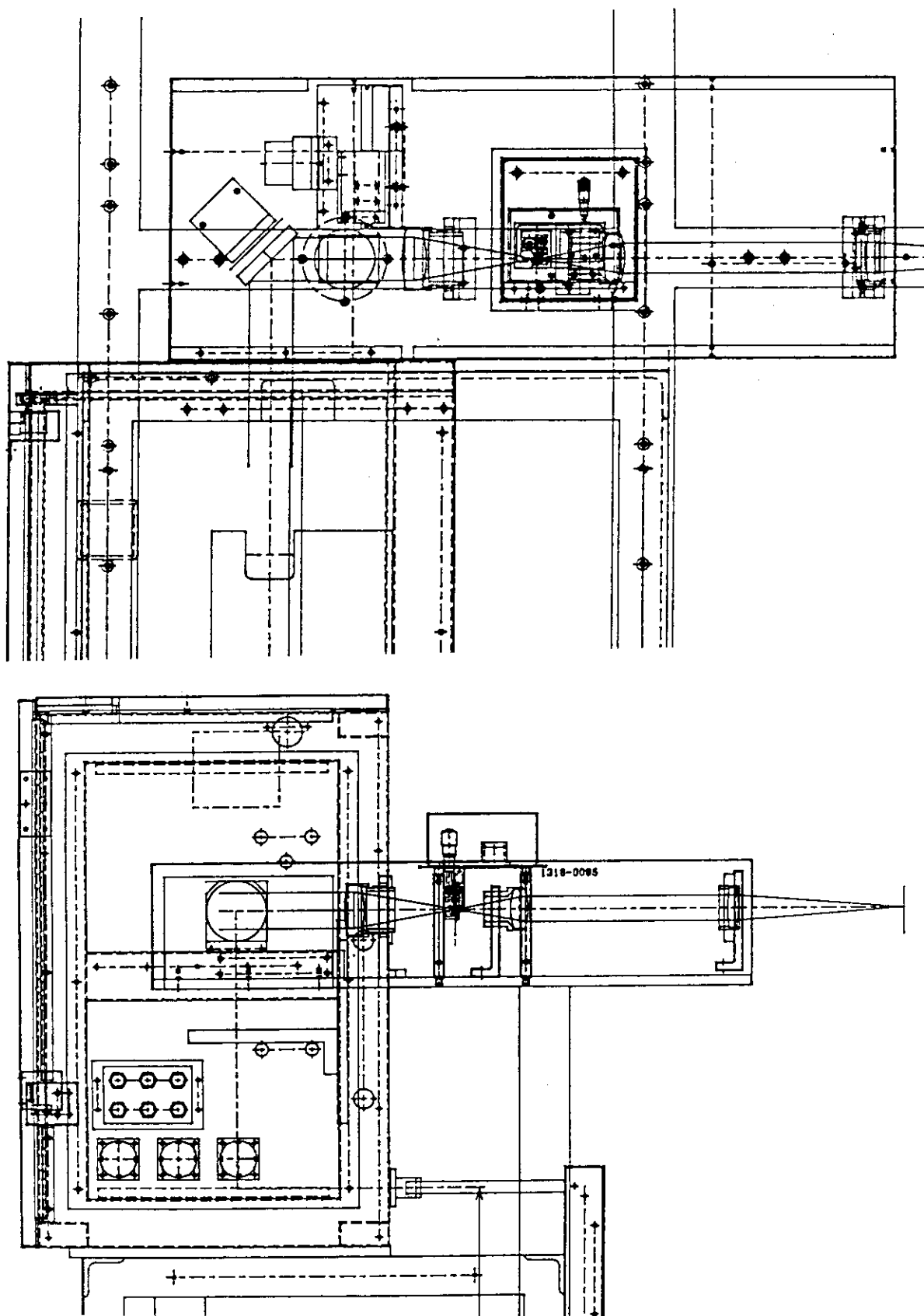


図3. アパーチャー光学系の構成図
上面図(上), 側面図(下)

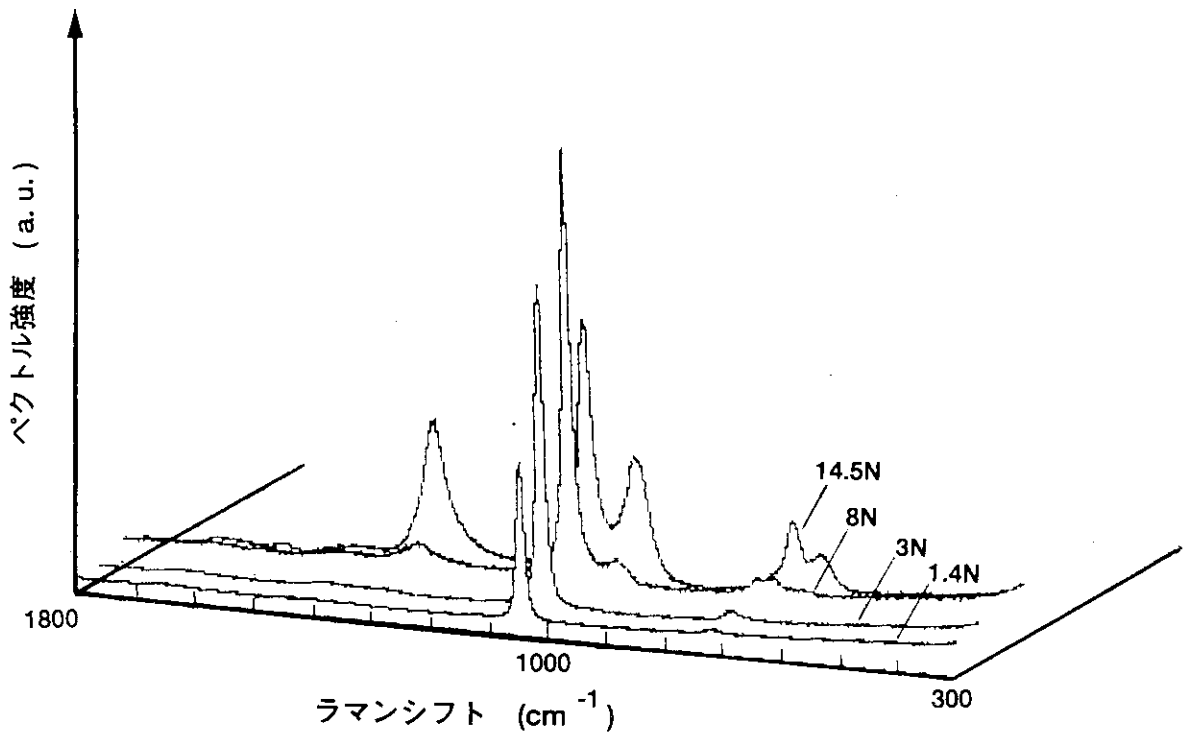


図4. 硝酸溶液のラマンスペクトル
 温度；常温，レーザー出力；200mW

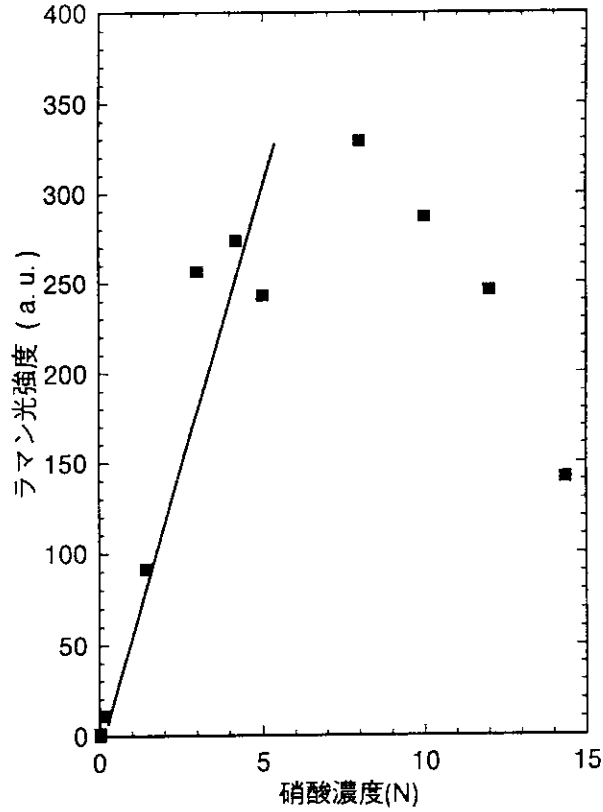


図5. 硝酸のラマン強度と濃度の関係
 レーザー出力；100mW

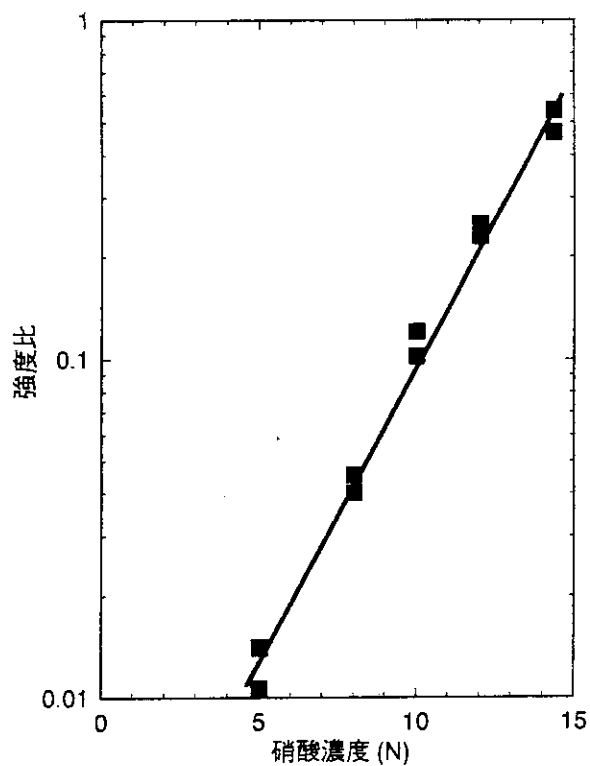


図6. 硝酸イオンとその会合イオンのスペクトル強度比と濃度の関係

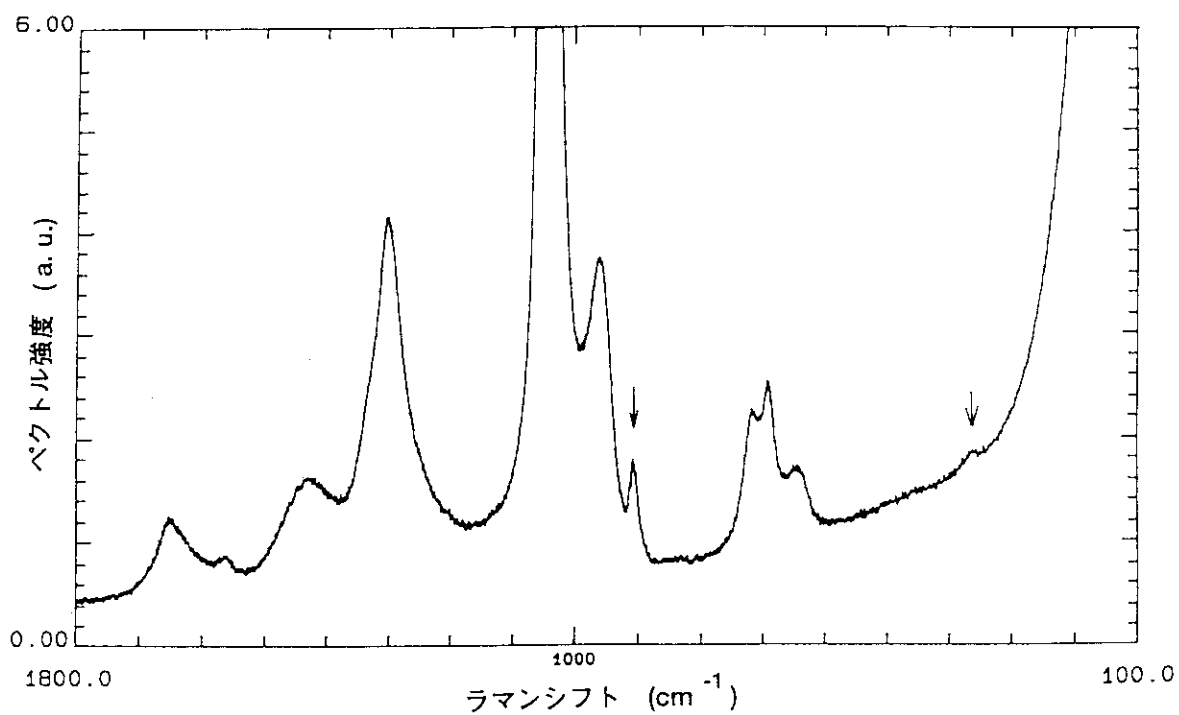


図7. 8N硝酸溶液に溶解した6価クロムのラマンスペクトル
温度; 常温, レーザー出力; 200mW, 濃度; 1g/l

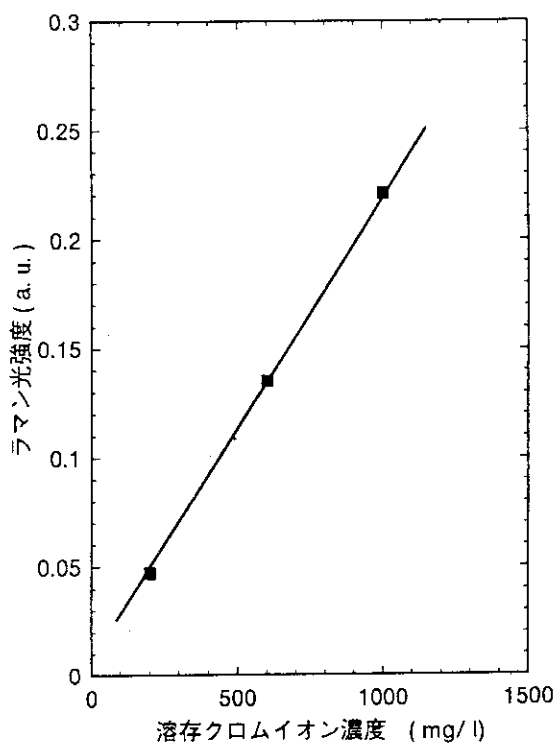


図8. 6価クロムイオン濃度変化による硝酸のラマン強度の変化

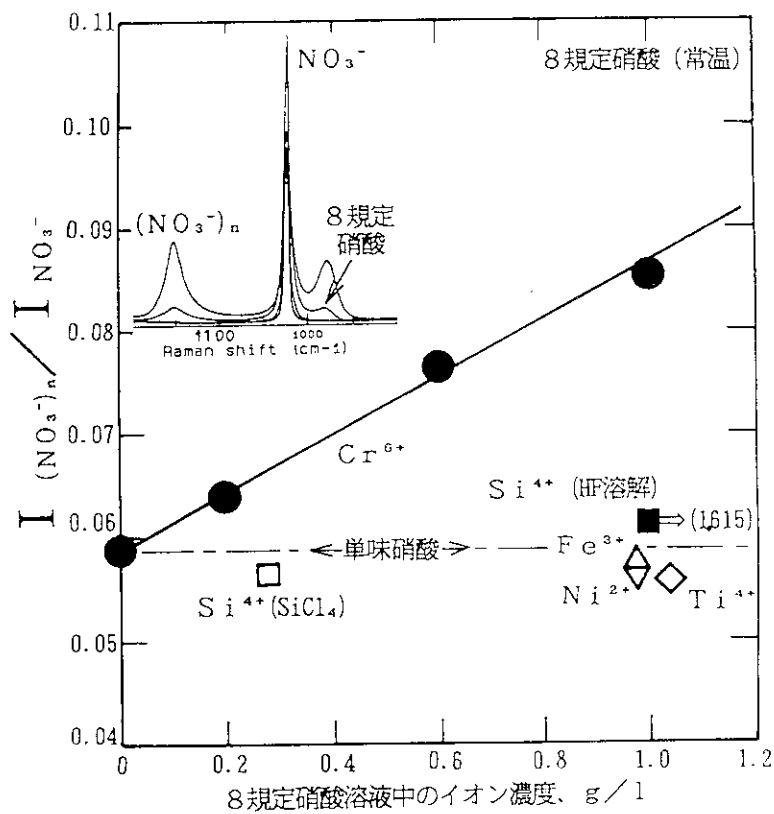


図9. 硝酸のラマンスペクトルへの溶存イオンの影響
温度; 常温, レーザー出力; 200mW

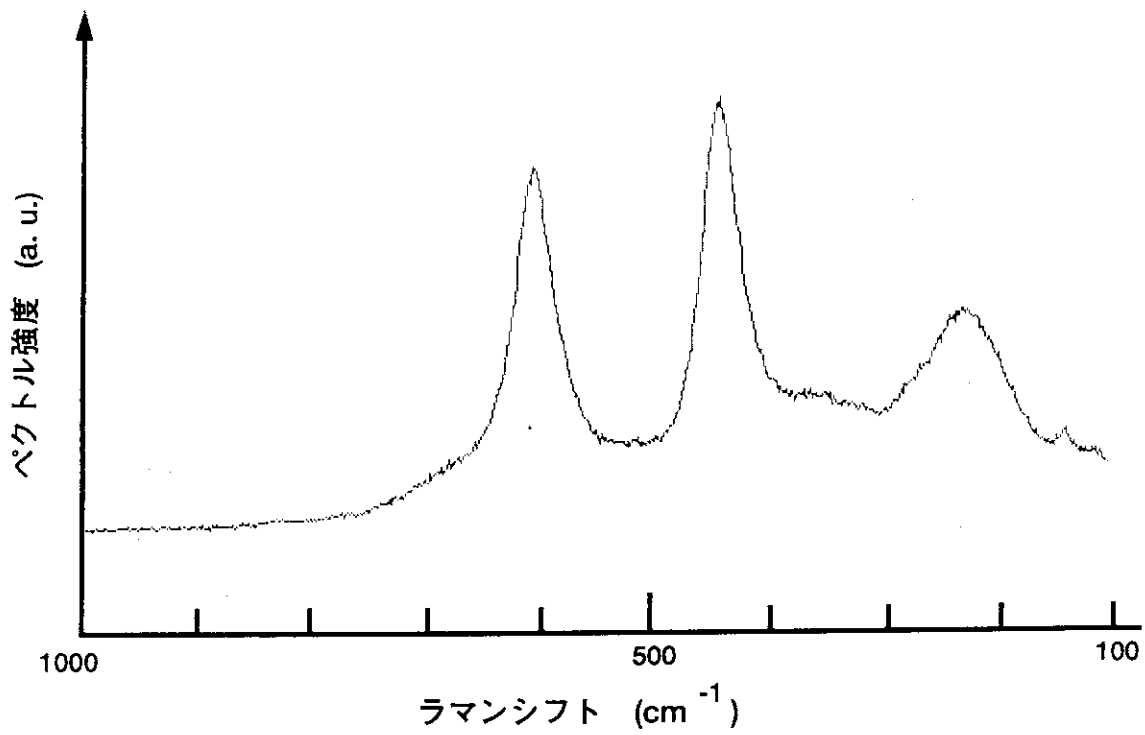


図10. チタン酸化物のラマンスペクトル
測定；大気，レーザー出力；100mW

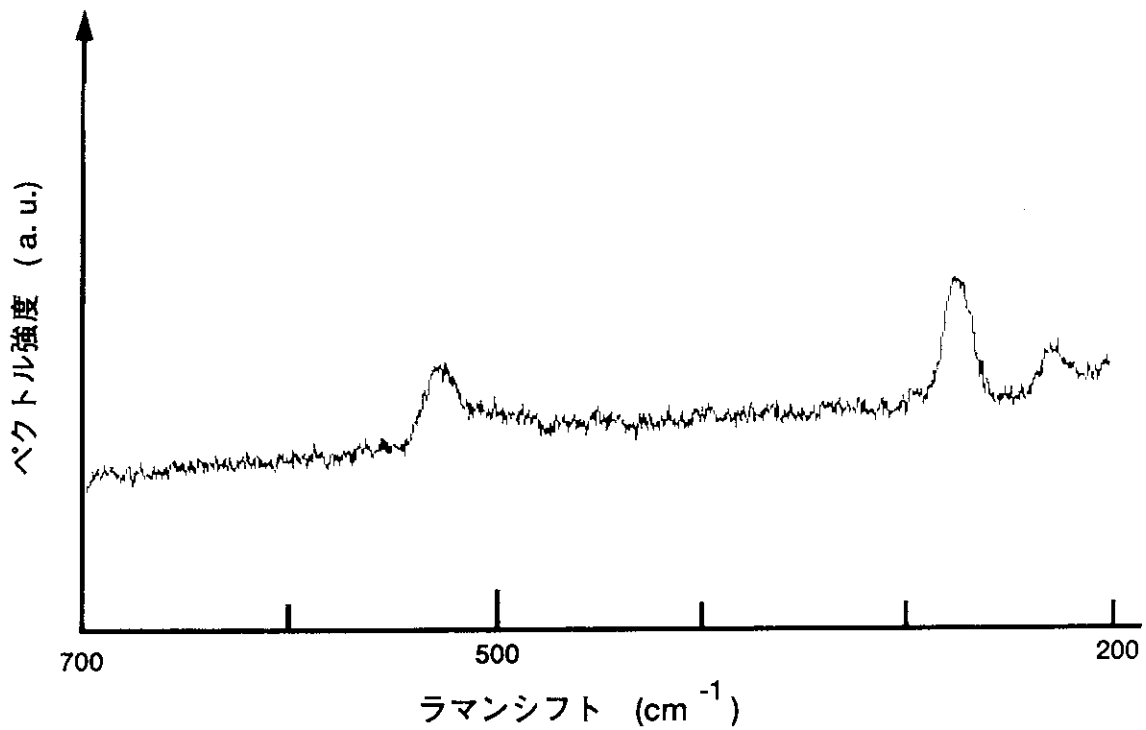


図11. ステンレス鋼上に硝酸溶液中でアノード酸化した不働
態皮膜のラマンスペクトル
測定；大気，レーザー出力；100mW

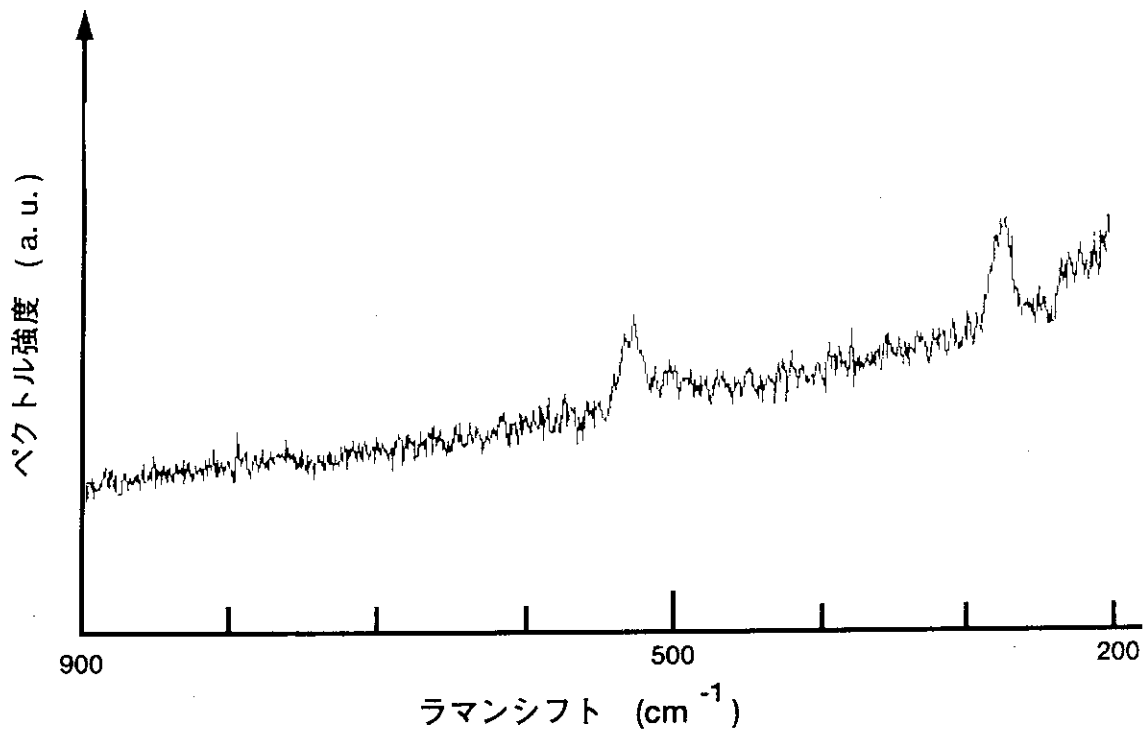


図12. チタン上に硝酸溶液中でアノード酸化した不動態皮膜
のラマンスペクトル
測定：大気，レーザー出力；100mW

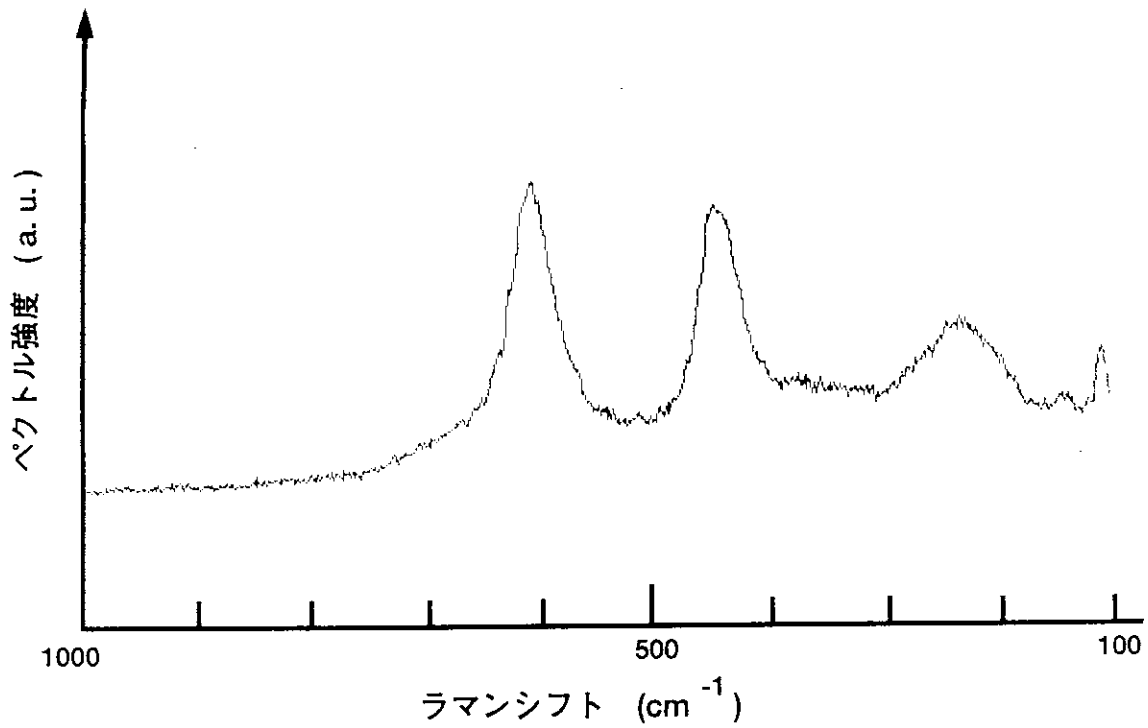


図13. チタンの高温酸化皮膜のラマンスペクトル
レーザー出力；200mW，測定；大気中

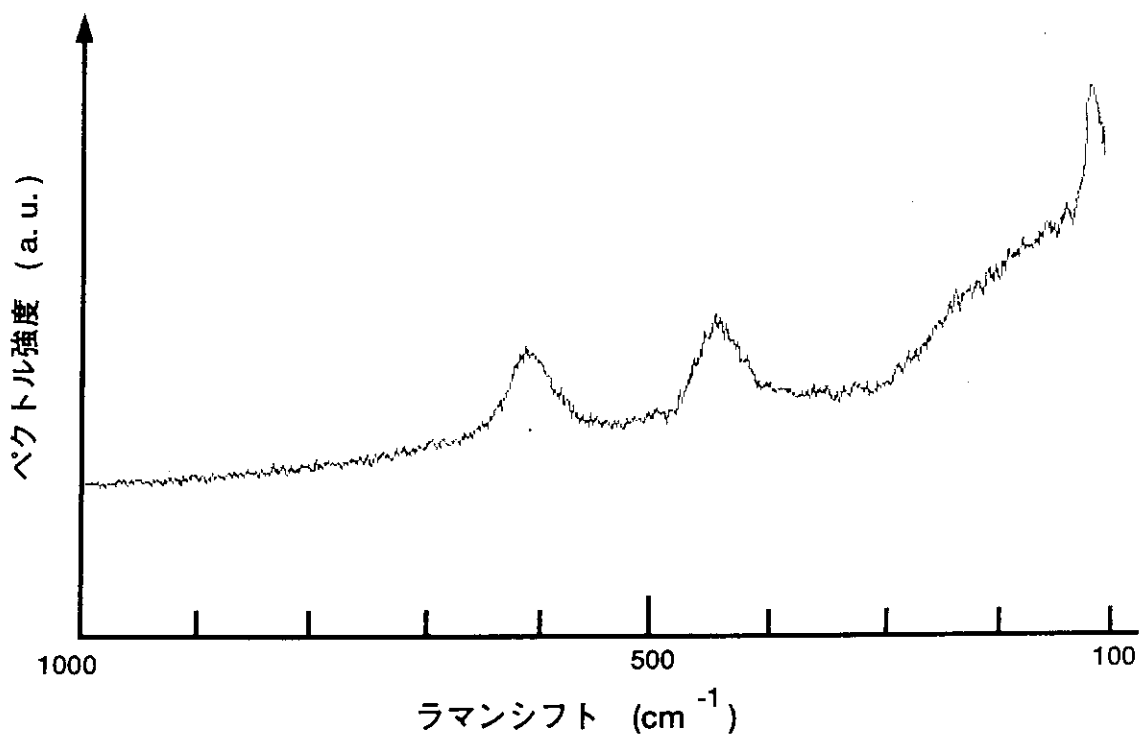


図14. チタンの高温酸化皮膜のラマンスペクトル
レーザー出力; 200mW, 測定; 純水中

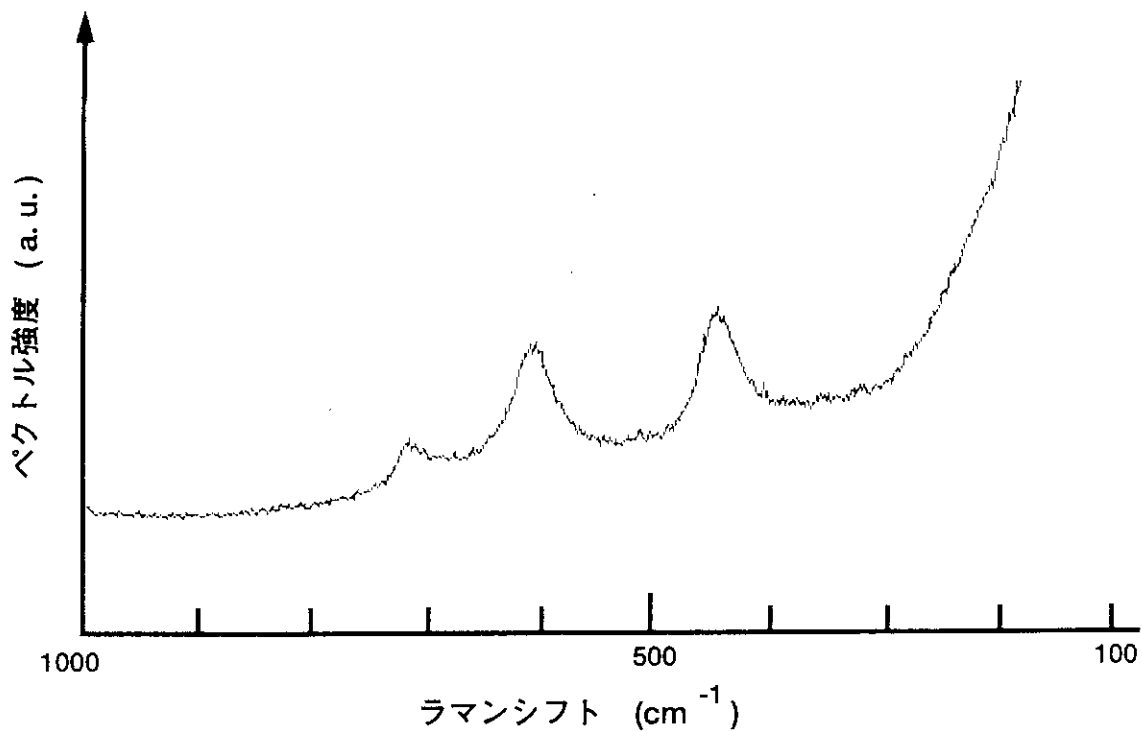


図15. チタンの高温酸化皮膜のラマンスペクトル
レーザー出力; 200mW, 測定; 3N硝酸中

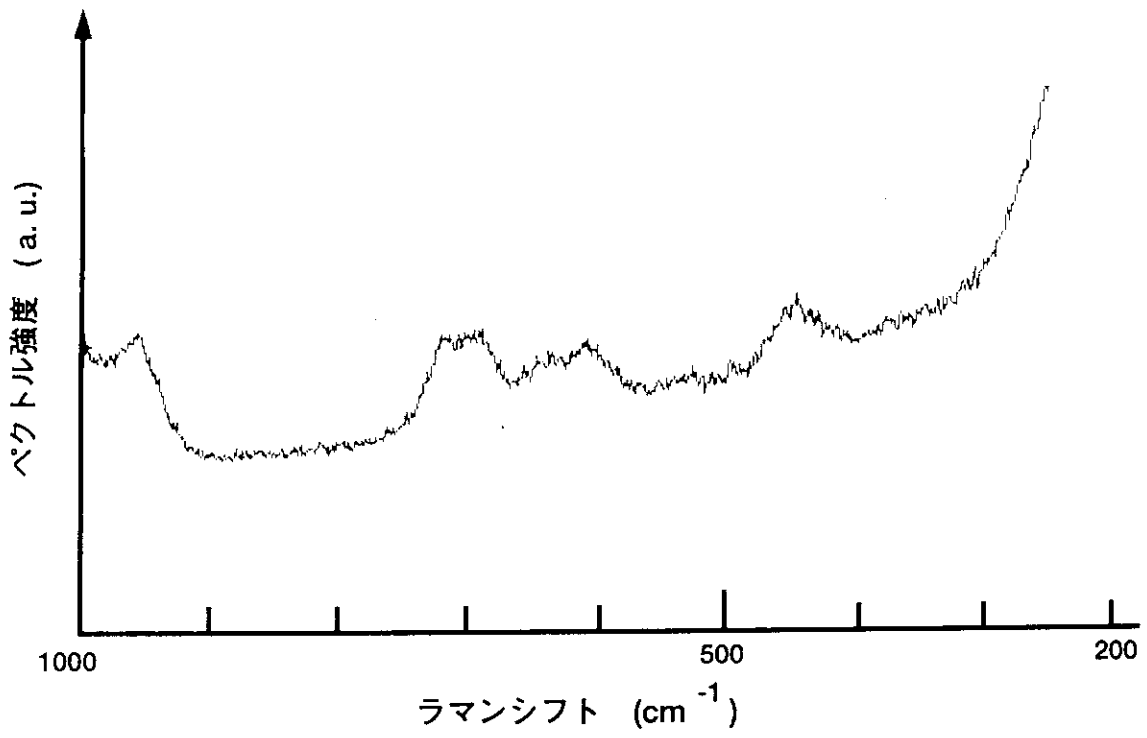


図16. チタンの高温酸化皮膜のラマンスペクトル
レーザー出力; 200mW, 測定; 8N硝酸中

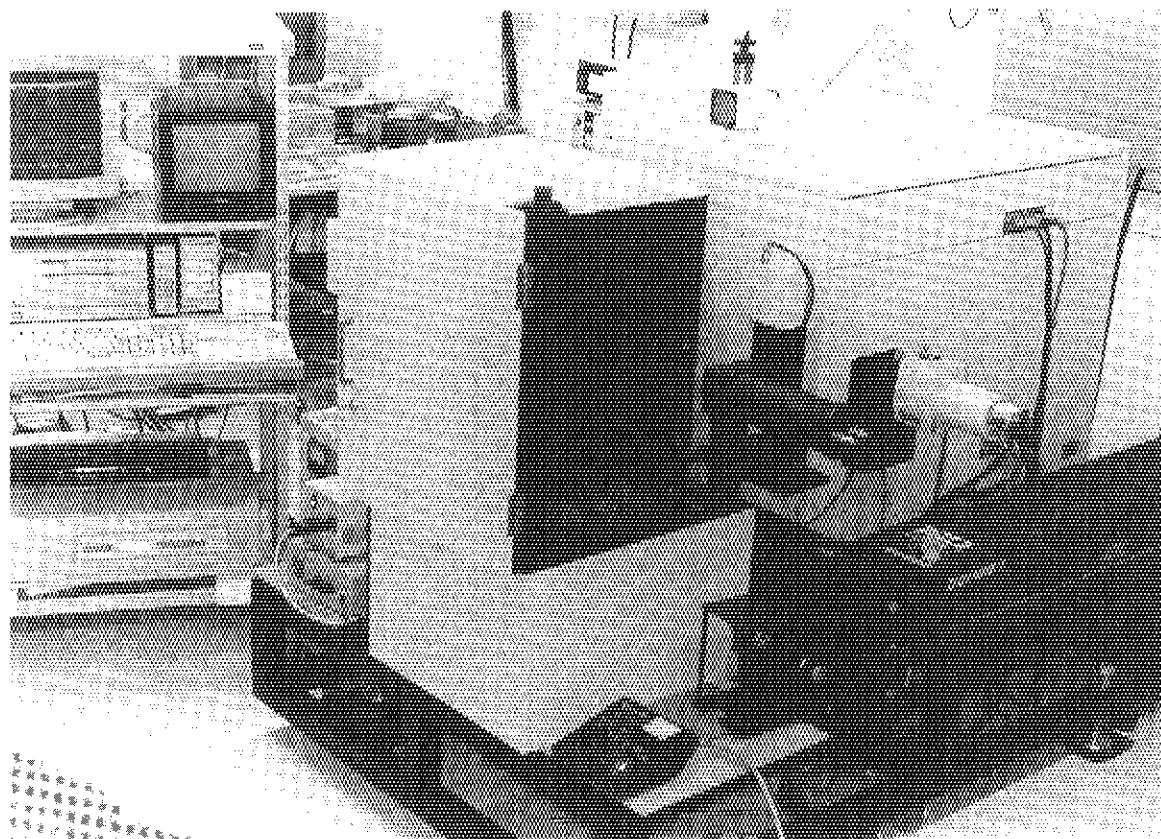


写真1. 今回製作したその場分析用ラマン装置の外観写真

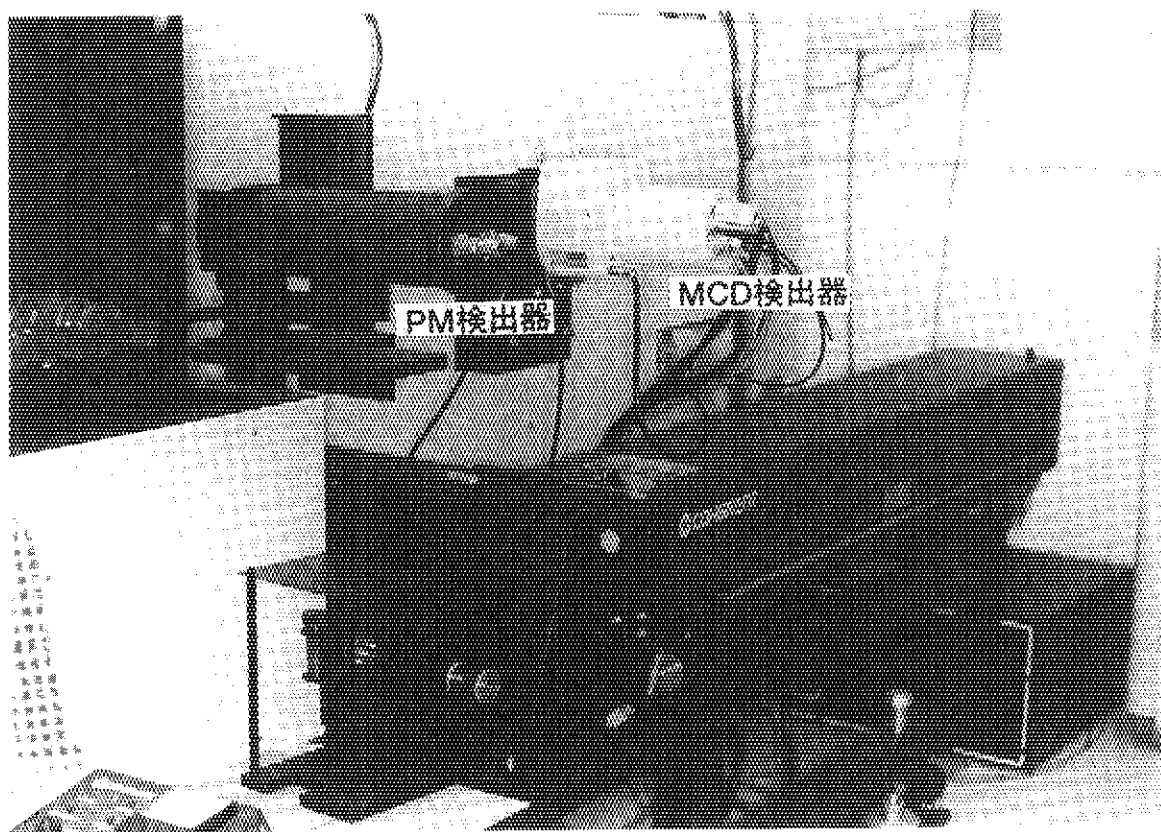


写真2. ラマン装置の検出器

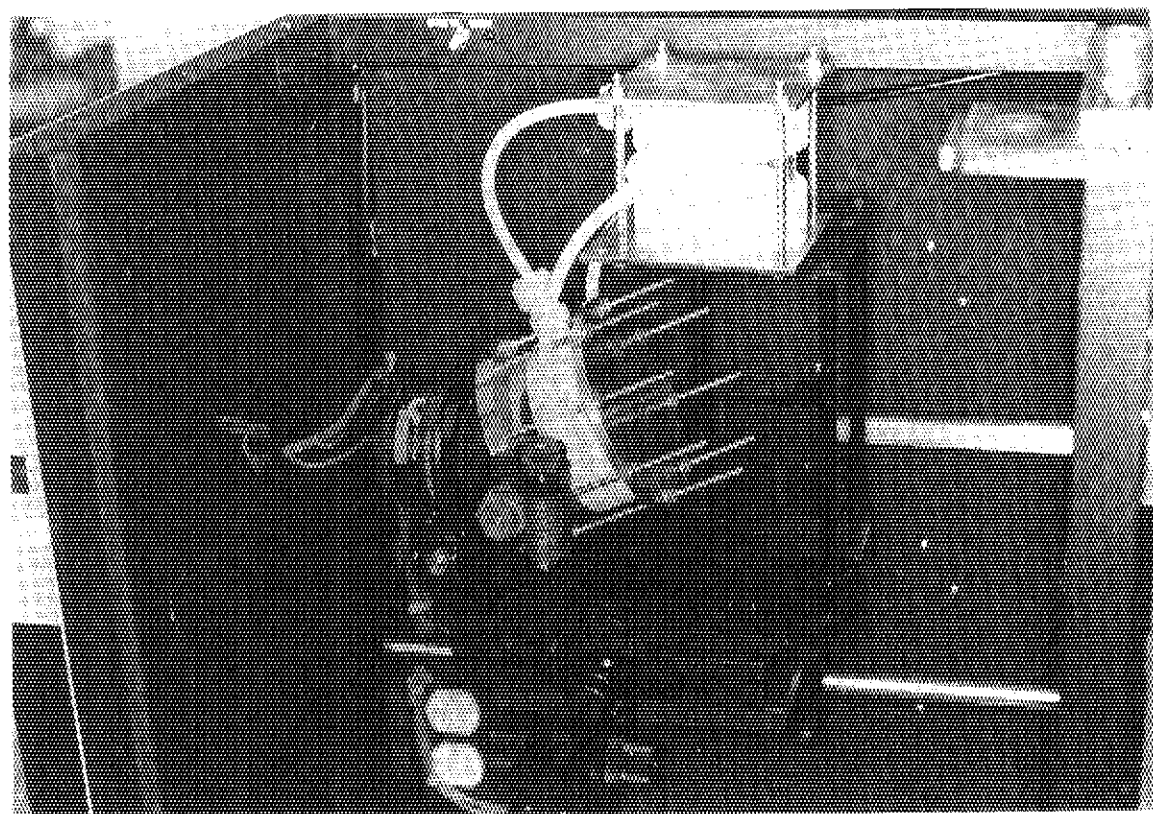
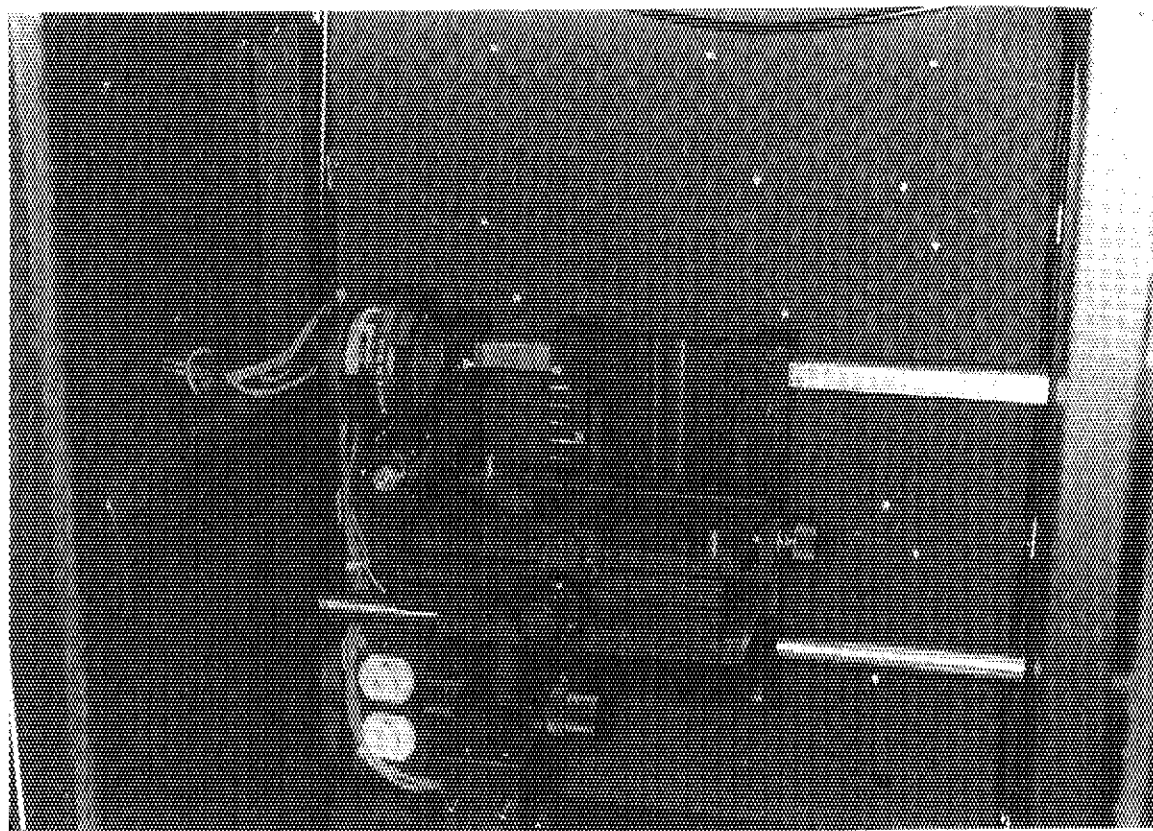


写真3. ラマン装置の試料照射・散乱集光光学系（上）と試料室にセルを装置した状態（下）