腐食研究のための表面分析技術の現状と今後

大塚俊明*

* 北海道大学大学院 工学研究院

The Present and Future on Surface Analysis for Corrosion Study

Toshiaki Ohtsuka *

* Faculty of Engineering, Hokkaido University

Surface analysis for corrosion study was reviewed. For the study, the in-situ analysis was desired to describe the real feature. Light i.e., electromagnetic wave from gamma rays to infrared light has been used for the in-situ measurement of the corroded surface, although various ideas should be introduced for the study. For the application of the electromagnetic waves, a suitable window material and a suitable distance between the window and specimen surface depending on the properties of the wave must be selected. Electron spectroscopy including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) is not applicable for the in-situ study and, however, it is very available for the corrosion study from the following points; elemental analysis, state analysis of the element, and microscopic analysis. In future, the tip enhance Raman scattering (TERS) for which the scanning probe microscopy (SPM) is combined with the surface enhanced Raman scattering (SERS) may be useful for the in-situ corrosion study.

Key words : surface analysis, passive oxide film, corrosion product, ellipsometry, Raman spectroscopy, infrared reflection absorption spectroscopy, XPS, AES

1. はじめに

腐食現象を解明するために、多くの解析手法が使われてきている。腐食研究での最初は、腐食量、ならびに腐食速度の確定であるが、そのためには、化学天秤による重量測定や電気化学手法が使われる。これらの手法はここでは範囲に入れない。

腐食現象を知るために、腐食表面がどのようになっているかを知ることが重要である。腐食表面は腐食生成物が被われているのが通常なので、表面にある腐食生成物の測定となろう。腐食生成物の厚さにより、使う手法も異なる。0.1 mm 以上の厚さになる腐食生成物の場合には、X 線回折などの通常の機器分析が使えるので、比較的容易に解析できる。「表面分析」として対象にするのは、nm オーダーから 0.1 mm の厚さの表面層の測定である。その表面層を解析していく上で、以下の項目が解析対象になるであろう。

組成を決める(構成原子の割合を決める)

物性を決める(電気伝導性、半導体性質、誘電性質、磁気性質、光学性質など)

構造を決める(金属イオンと陰イオンの距離、金属イオンの周りの陰イオンの配位数、長周期の分子構造)

2. 分 光

表面層の性質を決めるために、各種の分光法が考案されてきている。分光の本来の意味は、「光を色(波長)ごとに分ける」であるが、現在は、各種の電磁波(マイク

ロ波からガンマ線までの電磁波)や粒子線(電子線, イオン線など)をエネルギーごとに分けることに使っている。

測定のための分光法では、入射側を分光する場合と、検出側を分光する場合の2つがある。

入射側を分光する: 励起する入射源のエネルギーを変化させ、応答を入射エネルギーとその強度の関数として調べる。

検出側を分光する: 励起後に出てくる電磁波あるいは電子線(あるいは粒子線)のエネルギーとその強度を調べる。

3. “in-situ”解析と“ex-situ”解析

腐食現象を含めて、各種分野で、その場(in-situ)環境での解析が重用視されることが多い。

Table 1 に電磁波を使用した、腐食研究に使われてきている解析手法のまとめを示す。これらの装置は、一般的かどうかは別にして、in-situ 測定のための装置ならびにそれらの腐食研究への応用は報告されている。

一方、電子線を含む粒子線を使う手法を Table 2 にまとめる。電子線のエネルギーの分析、粒子の質量分析は真空環境が必須であるので、その場測定に適用するには困難である。しかし、表面層の元素の定量分析ができるので、ex-situ 条件での応用が多数報告されている。またプラズマ状態の気体分子(グロー放電中の気体分子)による固体表面の剥離を利用した GDS は、固体表面層の ex-situ 条件での深さ方向の分析に多用されている。

4. 近紫外光・可視光・赤外光入射

腐食系が水溶液あるいは大気環境により使える手法は少し異なるが、近紫外光から赤外光までのエネルギーの

* 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目(Kita 13 jo Nishi 8 chome, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

Table1 Spectroscopy using electromagnetic wave.

装置名	測定手法	得られる知見	in-situ 測定での注意点
エリブソメトリー ^{1, 2)}	可視光偏光の反射に伴う偏光楕円率の変化	固体表面の光学性質を求める。特にnmオーダーの表面膜の厚さ測定	セルに歪のない光学平行ガラス板による光学窓を入射側、出射側に設置。窓の方位の正しい調整が必要。
鏡面反射法 ³⁾	可視光・紫外光の反射率の変化	固体表面の光学性質を調べる。特にnmオーダーの表面膜の厚さ測定	同上
赤外光反射吸収分光 ^{4, 5)}	赤外光の反射時の吸収	反射吸収を示す赤外光のエネルギー(波数)から、固体の表面層の物質の分子振動を調べる	水溶液系では水の光吸収が非常に大きいので、光学窓と電極との距離を μm まで小さくする必要がある。
ラマン散乱分光 ^{6, 7)}	可視光、近赤外光入射・同光の散乱反射	強い入射光によりラマン散乱された散乱光から物質の分子振動を調べる	水溶液系では、電極に廻りに存在する水、イオンにより散乱光が放出される。背景であるこれらの散乱光を小さくするための集光系の工夫が必要である。
電位変調反射分光 ^{8, 9)}	交流による可視光反射率の変調	交流電位印加による反射率変化。電極表面の電子構造の推定。	ノイズに比較して信号が非常に小さいので、積算が必要であり、比較的時間がかる。
光電気化学手法 ¹⁰⁻¹²⁾	可視光励起による電極の電流あるいは電位変化	電気化学系における、光入射に伴う電流あるいは電位変化	ノイズに埋もれた微弱電流甫出なので、デジタル記録での積算、FRAやロックインアンプによる交流測定が必要である。
紫外光励起ルミネッセンス分光 ¹³⁾	紫外光励起による可視光発光	紫外励起によりバンド間励起した電子—正孔対の脱励起に伴う発光	微弱光放出なので、高感度光検出が必要であり、また、他の箇所からの光放出が無いようにセル材質の検討が必要。
メスバハウアー分光 ¹⁴⁾	γ 線の吸収あるいは γ 線入射による励起状態からの電子放出	原子核の励起エネルギーを調べる。励起エネルギーの化学シフト・温度依存性から物質の同定を行う。	in-situ測定のためには、転換電子線測定ならびに蛍光X線の測定が行われる。水溶液系では薄層水膜を介する測定がなされる。
X線吸収分光(XANES, XAFS, EXAFS) ^{15, 16)}	放射光X線の吸収	電子の軌道間励起エネルギーに伴うX線の吸収ならびに吸収エネルギー近傍の周期構造。物質の同定ならび配位構造を調べる	X線透過の窓材の選択が必要。水溶液系では薄層水膜を介する測定がなされる。
低角入射X線回折 ^{17, 18)}	放射光X線の回折	低角入射による表面層の回折測定から、表面層の構造を調べる	同上。水溶液系では回折パターンの明瞭さを妨害する。

Table 2 Spectroscopy using electron, ionic beam, and plasma.

装置名	測定手法	得られる知見
X線光電子分光(XPS)	X線入射に伴う外殻からの電子の放出	電子の放出エネルギーから表面物質の同定。微量なエネルギー変化(化学シフト)から分子構造の推定
オージェ電子分光(OES)	電子線入射に伴うオージェ遷移から放出される電子	電子の放出エネルギーから表面物質の同定。入射電子線の走査による表面元素のマッピング
二次イオン質量分析(SIMS)	イオン線照射で剥がされた表面物質の質量分析	スパッタリングされた元素の同定から、表面層の同定
グロー放電分光(GDS)	低圧不活性ガス中のグロー放電で生成するプラズマによる表面からのスパッタリング	スパッタリングされた元素の同定から、表面層の同定。スパッタリング元素の同定法としては、プラズマ励起による原子発光の分光ならびに質量分析分光などがなされている。

Fig. 1 Scheme of optical measurement of surface oxide layer with a few nm thickness.

電磁波(普通にいう光)を入射した時の、表面の酸化物層で起こる現象を Fig. 1 に示す。

表面皮膜に被われた固体表面からの光反射を測定すると、反射時に表面皮膜の吸収により強度減少が起こる。波長に対してこの反射率減少を測定すると、反射分光(Reflection Spectroscopy, RS)あるいは反射吸収分光(Reflection Absorption Spectroscopy, RAS)が得られる。紫外光(Ultra-Violet Light, UV)、可視光(Visible Light, VIS)でのRASでは、固体内の電子バンド間での電子状態の励起吸収が見られる³⁾。表面皮膜が半導体である場合には、荷電子帯から伝導

体への電子励起のエネルギー(バンド間励起エネルギー、 $h\nu$)に対応した波長で吸収が見られる。

$$h\nu \rightarrow h^+ + e^-$$

一方、赤外(IR)光の反射の場合には、RAS上に分子内の原子間の振動のエネルギーに対応した波長で吸収が見られる^{4), 5)}。振動エネルギーは分子特有なものであるため、表面皮膜の組成同定に使える。

表面皮膜が半導体である場合には、UVあるいはVIS照射によるバンド間励起に伴って励起正孔と電子の対を生成する。電気化学を利用して金属/半導体皮膜/水溶液の界面層に逆バイアスを加えると、励起正孔—電子対は電荷分離を起して、電気化学系に光励起電流が流れる^{10)–12)}。光励起電流の測定から、励起過程のエネルギーが類推可能である。逆に、励起正孔—電子の対が再結合する場合には、その再結合に応じたエネルギー($h\nu'$)を光の形で放出する。

$$h^+ + e^- \rightarrow h\nu'$$

この発光は光励起ルミネッセンスと呼ばれ、ルミネッセンス光の分光測定から励起エネルギーの類推も可能となる¹³⁾。

電気化学系で印可した交流電圧(E)と応答した交流電流(i)の比を測定すると、交流インピーダンス(Z)が求まる。

$$Z = di/dE$$

電気化学では、インピーダンスを微分量で使うのが一般であり、また、インピーダンスの交流周波数応答を電気化学インピーダンス分光法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)と呼んでいる。EISで測定する電流には、誘電体や半導体の空間電荷層(見掛けの誘電体層)として存在するコンデンサーに溜まる電荷(Q)の変動に伴う電流が入っているので、

$$i = dQ/dE$$

コンデンサー容量(C)に関わるインピーダンスは以下のように書ける。

$$Z = d(dQ/dE)/dE$$

EISからコンデンサー容量が求まり、表面皮膜である誘電体の厚さあるいは半導体の空間電荷層の厚さの議論ができる。

誘電体や半導体・空間電荷層の電荷変動は、その中にある電子の濃度の変動に対応するので、電荷変動は電子濃度の関数である光学性質に影響を与える。電位に交流変調を加えると、反射率(R)が調和して変調される。この手法は電位変調反射(PMR)あるいはエレクトロレフレクタンス(Electro-Reflectance, ER)と呼ばれる^{8),9)}。

$$dR/dE = K(dQ/dE)$$

ここで、 K は比例定数を示す。PMRからは、インピーダンスから求めるコンデンサー容量と同様に空間電荷層の厚さやフラットバンド電位などが求まる。

偏光を入射光に用いた場合、偏光反射時に生じる強度減少(振幅減少)と位相遅れを利用して表面皮膜の測定が可能である。振幅減少ならびに位相遅れが光の波の振動面により変化するので、偏光が作る楕円率が変化する。反射に伴う偏光楕円率変化を測定するエリプソメトリー(楕円偏光反射解析)を使うと、皮膜厚さをサブ nm レベルで決めることができる^{1),2)}。

入射光にレーザー光を使い、比較的強い強度で入射すると、表面皮膜から散乱光が放出される。散乱光は入射光の振動電場ベクトルで揺らぐ分子内の電子雲からの光放出である(レーリ-散乱)。入射光が作る電場で揺らいでいる電子雲に、分子内の原子間位置が変化する振動が加わると、電子雲からの光放出には、最初の入射レーザーの光波の振動数(ν)に分子内の振動の振動数(ν')により変調された光波($\nu \pm \nu'$)が含まれる。いわゆる、ラマン散乱光放出である^{6),7)}。それゆえ、散乱光を分光分析すると、 ν' の振動数位置に放出ピークが見られる。赤外吸収と同様に振動エネルギーは分子特有なものであるため、物質の同定に使える。ラマン散乱光はレー

リー散乱光に比較すると極めて微弱であるが、最近のレーザー技術と微弱光検出技術の進歩で困難なく測定できるようになってきている。

5. 電子分光

電子分光として、現在、X線光電子分光(XPS)ならびにオージェ電子分光(AES)が測定手法として多用されている。両者とも表面 2-3 nm からの電子スペクトルのみを測定しているので、表面層のみの解析ができる。さらに、膜厚測定や層構造解析に、アルゴンイオンスパッターによる外側からの剥離技術と分光を組み合わせた測定が使われている。

電子分光における期待される最大のことは、固体内にある元素の状態分析である。各元素のXPSあるいはAESスペクトルは、元素の周りに存在する他の元素の距離と配位数により変化する。XPSでは光電子スペクトルのピーク位置の微少な変化(化学シフト)が見られる。AESでは、電子放出に至るオージェ過程が少し複雑なので、スペクトルのピーク位置変化あるいはスペクトルの形状変化が起こる。

XPSを使った酸化皮膜の定量解析に関する論文は非常に多く報告されている。ここでは、使用する立場として、FeとCrに関する酸化物による化学シフトの再現性を考えてみる。4グループによる化学シフトの値をTable 3に示す。ここでは、一番定量に使われているFe2p(3/2)とCr2p(3/2)のXPSピークの比較である。一番多くの報告がある、Fe₂O₃中のFeのピーク位置は、著者により約1 eVの差がある。また、Cr₂O₃に関しては約0.5 eVの差異が報告されている。この差異の原因は、XPSの結合エネルギー軸の検量、表面チャージアップによるエネルギー軸のずれ、デコンボリューション(ピーク分割)の取扱い方などが考えられる。また、これらのデータも含め、多くの論文が化学シフト値を報告しているが、どれが一番真に近いかを決めることも難しい。さ

Table 3 Binding energy (B.E.) and energy shift from the metallic state for XPS peaks of Fe2p (3/2) and Cr2p (3/2).

Species	Ref. 19		Ref. 20		Refs. 21, 22		Ref. 23	
	B.E./eV	Shift/eV	B.E./eV	Shift/eV	B.E./eV	Shift/eV	B.E./eV	Shift/eV
Fe metallic	706.8	—	707.0±0.2	—	706.8	—	706.8	—
FeO	709.0	2.2	708.4±0.3	1.4	709.4	2.6	709.5	2.7
Fe ₃ O ₄	711.0	4.2	710.0±0.3	3.0				
Fe ₂ O ₃	711.0	4.2	710.7±0.2	3.7	710.3	3.5	711.2	4.4
FeOOH			711.5±0.3	4.5				
γ-FeOOH	711.6	4.8						
α-FeOOH	711.4	4.6						
Fe(OH) ₃							713.2	6.4
Cr metallic	574.1	—	574.1±0.1	—	574.2	—	574.1	—
Cr ₂ O ₃	576.5	2.4	576.1±0.1	2.0	576.4 (576.7) [#]	2.2 (2.5)	576.4	2.3
Cr(OH) ₃	577.0	2.9	577.5±0.1	3.4			577.6	3.2
CrO ₃	579.1	5.0	578.2±0.2	4.1				

[#] Due to small amount of OH, 0.3 eV shift from the original peak of Cr₂O₃

らに、XPSの製造会社が提供しているデータベースも同様に会社ごとの差が存在すると予想される。デコンボリューションの際の化学シフトの入れ方には注意が必要である。

XPSを使い、光励起電子の脱出深さ(escape depth,あるいは平均自由行程, mean free path)をもとに、酸化物と金属とのXPSシグナル強度の比から膜の厚さの推定する方法^{24), 25)}, 複数の検出角度での測定から酸化物構造を推定する方法など²⁶⁾, 種々の定量解析法が報告されている。その解析の前提として、化学種に応じた化学シフトの値と電子のエネルギーに依存する脱出深さが必要となる。

AESでは、励起源に電子線を使うので、XPSとは異なり10 nm径の微少部の測定が可能となる。AESの特徴を使った測定例とし、2相ステンレス鋼(2.5%Ni-22.8%Cr-Fe)の α 相(ferrite)と γ 相(austenite)上の酸化物皮膜の厚さの差異を求めた結果をFig. 2に示す¹⁶⁾。前処理として電解研磨(溶液: 10 vol% HClO₄+90 vol% ethylene-glycol monobutyl ether, 温度: 5°C, 電圧: 20 V, 時間: 3 min)ならびにエッチング(溶液: 20 vol% HNO₃, 温度: 60°C, 時間: 10 min)を施した。前処理後に空気暴露を経てAES装置に取り付けた。Fig. 2では、酸素のAESシグナルをArイオンスパッターの時間に対して示している。Fig. 2の点線は酸素のAESシグナルが最大値の半分になるスパッター時間であり、酸化物皮膜厚さの平均に対応する。Fig. 2から α 相上の酸化物皮膜が γ 相上のそれに比べて50%程度厚くなっている。AESでは、励起源である電子線をXY位置走査することで、AESシグナルの元素マッピング像を描くことができ、走査型オージェ電子顕微鏡(SAM: Scanning Auger-Electron Microscopy)と呼ばれている。しかし、SAMの性能を未だ十分に腐食研究には使われていないようである。

6. 将来展望

機器分析の腐食系への応用として、ほかにも多数の手

Fig. 2 Depth profile of oxygen AES signals on ferrite phase and austenite phase in duplex stainless steel. The broken lines indicate the average interface between oxide and metal. The steel was prepared by two methods of electropolishing at 20 V in 10 vol% HClO₄+90 vol% ethyleneglycol monobutyle ether at 5°C for 3min and etching in 20 vol% HNO₃ at 60°C for 10 min. The sputter time corresponds to the thickness with a ratio of 0.42 nm min⁻¹ for SiO₂.

法が使われてきている。Table 1に挙げた、 γ 線分光を用いたメスバウアー分光、放射光X線の高輝度、直線性を使った低角入射回折、X線吸収分光(XAFS, XANES, EXAFS), またTable 2に挙げた二次イオン質量分析(SIMS), 励起気相プラズマを使ったグロー放電分光法(GDS)も腐食・腐食生成物研究に使われている。このうち、電磁波であるX線や γ 線の分光では、in-situ分析のためのセル、装置改良が報告されている。機器分析では、真空状態での測定が一番感度・安定性が高い。空气中、さらに水溶液中となる、ノイズレベルやバックグラウンド信号の増加があり、安定した測定を短時間で行うには困難を伴うが、今後の測定法の改良により多くの応用が可能となると期待される。

環境を選ばずに、微少領域の描画とともに物質の分析・同定ができる分析手法が腐食屋として夢であるが、未だ実現はしていない。将来の分光法として、著者は、SPM(走査プローブ顕微鏡)とSERS(表面増強ラマン散乱)とを結び付けたTERS(Tip Enhance Raman Scattering)に非常に期待している(Fig. 3)^{27), 28)}。TERSは、阪大の河田 聡教授(現名誉教授, ナノフoton(株)の創業者)の考案した装置であり、既に国内外のメーカーから製造発売されている。SPMの探針に金属蒸着し、レーザー光で探針の先端に誘起される電場を使って端子近傍にある物質のラマン散乱を増強させる手法である。気相系ではTip近傍にある固体表面からラマン散乱光を十分な感度で測定でき、Tip先端のサイズに応じるが10 nm程度の微少部での分析は可能といわれている。水溶液中にある固体表面の測定は未だ報告はほとんどないが、試みる価値は充分あるであろう。

7. まとめ

金属腐食の研究において、腐食生成物を同定していくことが重要である。mm厚さ以上の腐食生成物には多くの解析手法を使っていくことができる。一方、不動態皮膜のような10 nm以下の表面薄膜の場合には表面分析の領域になる。腐食の“その場(in-situ)”測定の条件を入れると測定方法はかなり限定される。測定セルや測定条件を工夫する必要があるが、 γ 線から赤外光までの幅広いエネルギーの電磁波を使う手法はin-situ測定が可能である。

XPSやAESのような電子分光は測定に真空環境を必

Fig. 3 Schematic model of tip enhanced Raman scattering (TERS) in scanning probe microscopy (SPM).

要とするので、in-situ 測定はできないが、ex-situ 条件下での薄膜の元素状態分析に威力を発する。

将来的には、in-situ 条件での微小部の解析ができることが望まれる。SPM(走査プローブ顕微鏡)とSERS(表面増強ラマン散乱)とを結び付けたTERS(端子増強ラマン散乱)はin-situ 微小部解析のための候補になるであろう。

参 考 文 献

- 1) T. Ohtsuka, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 663 (1993).
- 2) T. Ohtsuka, *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **43**, 429 (1992).
- 3) K. E. Heusler and T. Ohtsuka, *Surface Sci.*, **101**, 194 (1980).
- 4) J. Itoh, T. Sasaki, T. Ohtsuka and M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 256 (1999).
- 5) T. Sasaki, J. Itoh, Y. Horiguchi and T. Ohtsuka, *Corros. Sci.*, **48**, 4339 (2006).
- 6) T. Ohtsuka, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 592 (1993).
- 7) T. Ohtsuka, *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **40**, 1000 (1989).
- 8) T. Ohtsuka, Y. Sasaki and A. Hyono, *Electrochimica Acta*, **131**, 116 (2014).
- 9) N. Hara and K. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1594 (1991).
- 10) K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1326 (1986).
- 11) K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, *Corros. Sci.*, **31**, 715 (1990).
- 12) H. Tsuchiya, S. Fujimoto and T. Shibata, *J. Electroceramics*, **16**, 49 (2006).
- 13) M. Ueda and T. Ohtsuka, *Corros. Sci.*, **44**, 1633 (2002).
- 14) M. Stratmann and H. Hoffmann, *Corros. Sci.*, **29**, 1329 (1989).
- 15) G. G. Lomg, J. Kruger, M. Katayama and D. R. Black, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 314 (1983).
- 16) A. J. Davenport and M. Sansone, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 750 (1995).
- 17) M. Sato, M. Kimura, M. Yamashita, H. Konishi, S. Fujimoto, Y. Tabira, T. Doi, M. Nagoshi, S. Suzuki, T. Kamimura, T. Nakayama and T. Ohtsuka, *Passivation of Metals and Semiconductors, Properties of Thin Oxide Layers*, p. 95 P. Marcus and V. Maurice (Editors), Elsevier B. V. (2006).
- 18) M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida, *Corros. Sci.*, **47**, 2492 (2005).
- 19) K. Asami and K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **18**, 151 (1978).
- 20) C. Donic, A. Kocijan, D. Mandrino and M. Jenko, *Metallurgy and Materials Transactions B*, **42**, 1044 (2011).
- 21) V. Morrice, W. P. Yang and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1182 (1996).
- 22) V. Morrice, W. P. Yang and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3016 (1994).
- 23) R.-H. Jung, H. Tsuchiya and S. Fujimoto, *Corros. Sci.*, **58**, 62 (2012).
- 24) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corros. Sci.*, **18**, 151 (1978).
- 25) K. Asami, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **19**, 307 (1998).
- 26) J. Höglström, W. Fredriksson, K. Edstrom, F. Björefors, L. Nyholm, and C.-O. A. Olsson, *Applied Surface Science*, **284**, 700 (2013).
- 26) V. Vignal, H. Krawiec, S. Le Manchet and J. Sol. State Electrochem., **18**, 2947 (2014).
- 27) <http://nanophoton.jp/products/terssense/index.html>
- 28) J. Ando, T. Yana, K. Fujita and S. Kawata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13713 (2013).

(2015年2月2日受理)

要 旨

腐食研究のための表面分析技術の現在の状況を要約した。腐食反応で生成した腐食生成物の測定には、in-situ(その場)測定が望まれる。光、つまりガンマ線から赤外光まで電磁波を使う測定では、工夫が必要であるが、in-situ 測定がなされてきている。電磁波の性質により、窓材の選択や窓材の試料表面との距離などの調整が必要である。X線光電子分光(XPS)やオージェ電子分光(AES)などの電子分光法では、in-situ 測定はできないが、元素分析、元素の状態分析、微少部分析などの特徴があるので、有用である。将来的には、表面増強ラマン散乱(SERS)と走査型プローブ顕微鏡(SPM)を結び付けたチップ増強ラマン散乱(TERS)の使用が腐食反応のin-situ 測定に利用できる可能性がある。

キーワード 表面分析, 不働態酸化皮膜, 腐食生成物, エリプソメトリー, ラマン分光, 赤外反射吸収分光, XPS, AES