

顕微ラマンイメージングのご紹介

はじめに

顕微ラマン分光法は、レーザー光を分析試料に照射し、**図1**に示すように散乱光の波長シフト（ラマンシフト）を計測することで、①化合物形態、②結晶性、③配向性（偏光時のピーク強度変化）や濃度、④応力・歪（ピークシフト量）の情報が得られる分析手法です。

赤外分光法、X線回折法に比べて空間分解能が高く（直径、約1μm）、局所領域の情報が取得可能です。

顕微ラマンイメージングは、局所領域の測定データを連続して取得する方法で、着目要素を色分け表示することによって、着目要素の分布状態を広い領域で可視化できます。そのため、混合物や反応生成物のような物質に対して、局所情報と同時に広い領域の細かな情報を提供できます。

今回は、金属材料表面の生成物について、形態別分布、応力分布を測定した例を紹介します。

1. 大気暴露した鋼材の表面生成物を観測した例

鉄鋼材料は、建築物、自動車、家電製品など身近な製品に多く活用されています。

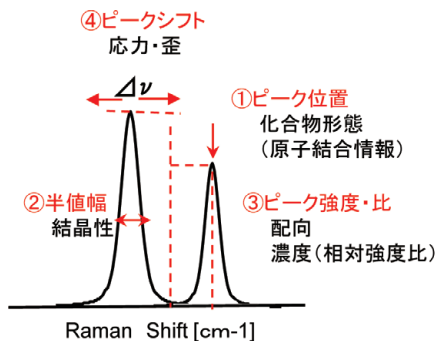


図1 顕微ラマンスペクトルから得られる情報

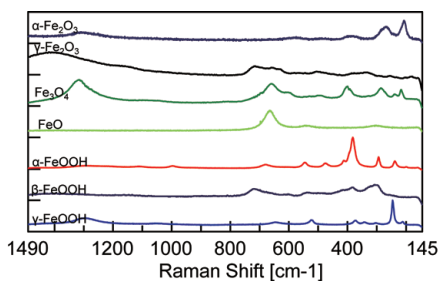


図2 Feの酸化物、水酸化物の化合物の顕微ラマンスペクトル例

特殊環境を除けば、大気、湿度に曝されることが多く、耐食性のある材料や表面処理の開発には、暴露材などの表層、断面の生成物の把握が必要とされます。

図2に鉄の酸化物および水酸化物の顕微ラマンスペクトル例、**図3**に大気暴露試験を行った鉄鋼製品表面の顕微ラマンイメージングの成分分布例を示します。

表層には複数の水酸化物と酸化物が点在していることがわかります。β-FeOOHはClイオンが関与して生成する成分であることが知られており、この試験材は、Clに曝されていたことが推測されます。また、断面方向から、生成物の分布を観測し、元素分布情報と組み合わせることで、腐食の時間経過、耐食処理の効果を考察することも可能です。

2. 鋼表面に生成させた酸化スケールの応力を測定した例

材料の生成、加工時の応力は、製品の破壊、性能低下などにつながる場合があります。顕微ラマンスペクトルのピークシフトから応力を評価することが可能です。ピークシフトと応力との間には下記の関係式が成立します。

$$\Delta\nu = \Pi_{ij} \cdot \sigma_{ij}$$

$\Delta\nu$ は応力に起因するピークシフト値、 Π_{ij} は応力相関係数（PS係数）、 σ_{ij} は応力です。

PS係数は実験的に得る必要があります。Siや一部の酸化物については、既に文献値があるため、その値を使って応力値を算出できます。PS係数が未知の場合には、ピークのシフト方

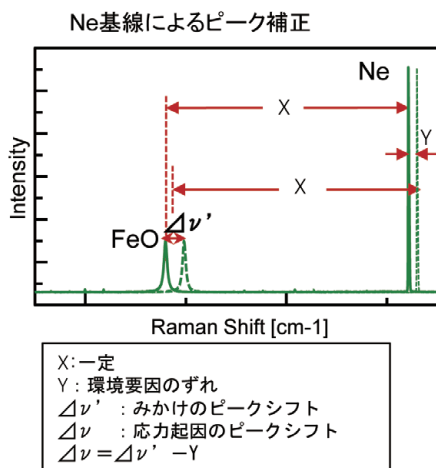


図4 無ひずみ状態のFeO粉末試料のピークと実試料の補正前のみかけのピークの関係

向から圧縮応力、引張応力の情報を取得できます。応力に起因するピークシフト量は、微小であり、測定時の温度や振動の影響をうけるため、Neの基線を同時に測定し、装置設置環境によるピークずれを補正しています。標準物質として、無ひずみ状態のFeO粉末試料のピークと実試料（酸化スケール）の補正前のみかけのピーク時の関係を**図4**に示しました。補正後のピークが高波数側へシフトしていれば圧縮応力、低波数側へシフトしていれば引張応力が加わっていることを示しています。酸化スケールの応力の分布を二次元的に示したのが**図5**です。凹部には圧縮応力が、凸部には引張応力が加わっている様子がわかります。

おわりに

顕微ラマン分光法は、金属材料の他、樹脂、複合材料、気体、液体の測定が可能です。また、室温・高温・昇温環境での測定も対応しています。製品改善・事故対応などに役立つ手法で、今回ご紹介した他にも分析例をHPのテクニカルレポートに掲載しています。

お問い合わせ窓口

富士事業所 解析ソリューション部

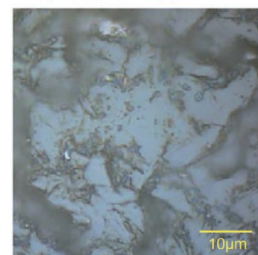
藤井 直美

TEL 0439-80-2767

FAX 0439-80-2733

E-mail: fujii-naomi@nsst.jp

測定箇所画像



応力分布

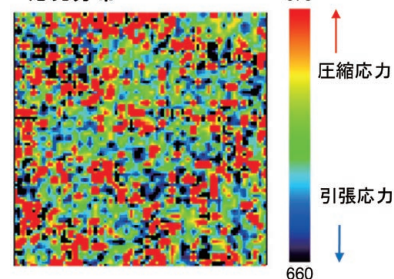


図5 酸化スケールの応力分布測定例

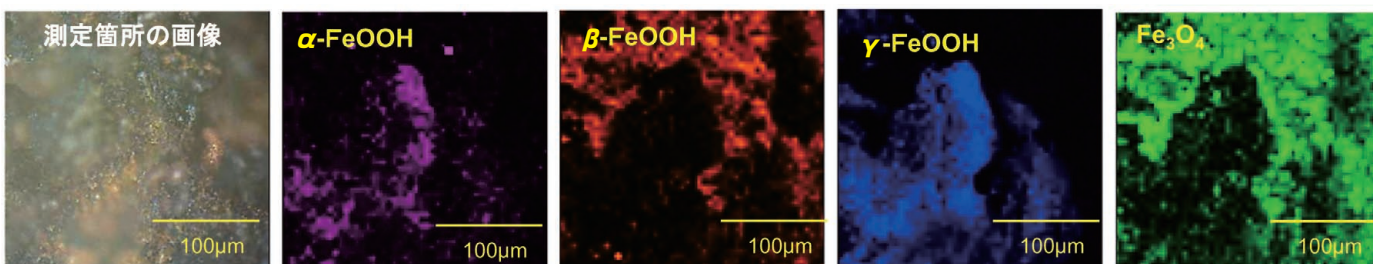


図3 大気暴露試験を行った鉄鋼製品表面の顕微ラマンイメージングの成分分布例