

SMT 業 務 紹 介

ラマン散乱分光による腐食生成物の解析

● はじめに

光を用いた分析法に、ラマン散乱分光法があり、主に有機物の分子構造の解析や、半導体材料の結晶性評価等に用いられてきています。最近では、金属材料の腐食生成物の解析へも適用されています。¹⁾²⁾

ラマン散乱分光法は、入射光源としてレーザー光(ν_0)を用い、試料の格子振動(ν_i)などにより、非弾性散乱された光($\nu_s = \nu_0 \pm \nu_i$)のスペクトルに基づき結晶構造解析を行う方法です(図1)。また、顕微ラマン分光法を用いれば $1\mu\text{m}$ の領域での測定が可能であるうえ、スペクトルからは、結晶構造のみならず結晶性や残留応力の状態などの情報が得られます。

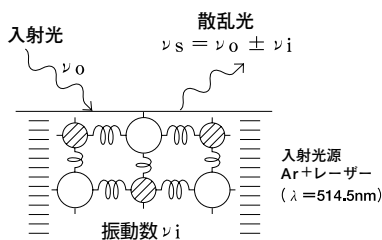


図1 ラマン散乱分光法の測定原理

1 酸化皮膜の解析例

SUS410Ti 鋼を低酸素雰囲気下で熱処理した際の表面酸化膜の光学顕微鏡像と顕微ラマンスペクトルを図2に示します。光学顕微鏡写真では青色と赤色の二種類の相が観察され、母材粒上(青色)は、 $10\mu\text{m}$ 程度の集合体として、母材粒界(赤色部)は母材粒界を網目状に分布している。これらの相を顕微ラマン分光法により調べると、母材粒上では MnCr_2O_4 、母材粒界では Ti_2O_3 のみを示すスペクトルが得られました。生成した皮膜は、SUS410Ti 鋼

の結晶粒上では MnCr_2O_4 、これを囲むように母材結晶粒界で網目状に Ti_2O_3 が生成することがわかります。このように、従来の方法では簡単には確認できなかった局所での結晶構造解析が可能です。

2 残留応力の解析例

結晶に外部から応力が加わると、格子振動の振動数は、その応力値に比例して変化することは知られています。したがって、ラマンスペクトルから得られるピーク位置から残留した応力を求めることが可能です。¹⁾²⁾

フェライト系ステンレス鋼を低酸素分圧下で熱処理し生成させた皮膜の $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ を示すラマンピーク位置から求めた応力値の酸化処理温度による変化を図3に示します。

ラマンスペクトルの測定から得られた応力値と熱膨張係数差から見積もった計算値と良好一致を示しています。高温で生成した酸化皮膜を室温に戻した際に残留した応力は、酸化物と母材との熱膨張係数差に起因することが確認できます。このことは、従来困難であった、数10nm程度の膜の応力状態の解析に有力な手段であることを示しています。

以上のように、ラマン散乱分光法は、酸化皮膜の結晶構造解析のみならず、残留する応力状態を敏感に反映する手法として期待され、特に、従来の物理的手法では評価しにくい保護機能を支配する因子である緻密さ評価への切り口となると考えています。また、可視光を用いた解析法であることから、測定試料の形状および測定環境に対する制約が他の分析法に比べ少ないため、生産プロセスや実環境下での分析が可能であり、溶液中、高温酸化その場分析への適用も検討しています。ラマン散乱分光法が、金属

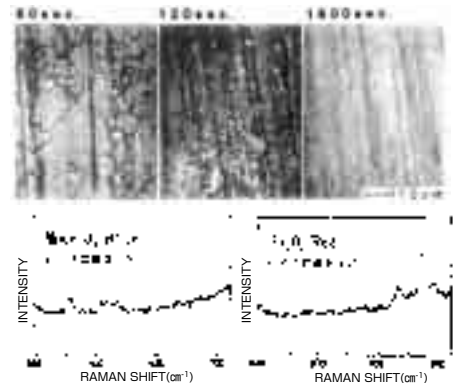


図2 SUS410Ti鋼 高温酸化皮膜の光学顕微鏡組織と顕微ラマンスペクトル

材料の腐食問題の解決や皮膜処理による耐食性向上技術の開発にお役に立てることと考えております。

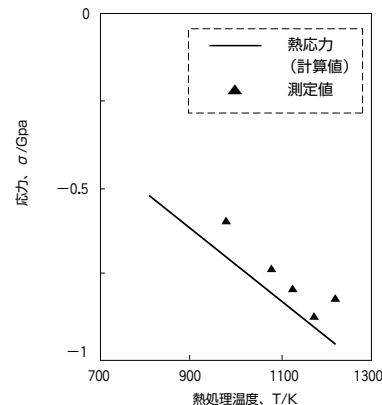


図3 ステンレス鋼 高温酸化膜のラマンピークから求めた応力値と計算値との比較

関西事業部 技術部
松田恭司

TEL : 06-6411-7663 FAX : 06-6413-2401
E-mail:matsuda-ys2@sumitomometals.co.jp

【参考資料】
1) 松田恭司 材料と環境 51(2002)433
2) 松田恭司 まてりあ 38(1999)633

話 T O P I C S 題

文部科学大臣賞および大阪府知事賞を受賞

この度、平成15年度職域における創意工夫功労者として、弊社受託研究事業部の森本正彦さんと関西事業部の臼杵正治さんが文部科学大臣賞を、また大阪府技術改善功労者として、小野富雄さんが知事賞を受賞いたしました。いずれの考案も入社以来、日々改善努力の積み重ねにより編み出された手法であり、今後とも3名のより一層のご活躍を期待します。

●文部科学大臣賞

「大気暴露環境での水素透過測定法の考案」
……………森本正彦
この創意工夫の特徴は、高強度鋼の大気環境での水素侵入・鋼中拡散の経時変化を捉えることであり、本考案は遅れ破壊のメカニズム解明の一助となりました。

「金属材料等の残留応力測定方法の改善」
……………臼杵正治
この考案は、残留応力の測定に関し、その対象材料や形状等に応じて、X線回折法やザックス法等の測定方法を工夫・改善すると共に測定作業能率の向上を図った。これにより製品の品質管理維持向上、新規材料を用いた製品開発分野における機能評価において、大いに貢献した。



森本正彦さん



臼杵正治さん

●大阪府知事賞を受賞

「高温領域における炉性能検定方法の改善」
……………小野富雄
この考案は、鉄鋼や非鉄金属製品の熱処理等に使用する炉の性能検定方法に関し、適用温度範囲、使用する熱電対および検定用ソフト等の問題点を自社作成により工夫・改善し、新しい検定方法を確立した。これにより、高温炉性能検定精度の向上、検定作業能率の向上が可能となり、製品の品質管理維持向上に寄与することができた。



小野富雄さん

●お問合せはこちら