

# Application News

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™  
エネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-8100

## 錆の分析

### -赤外ラマン顕微鏡と蛍光X線分析装置の活用-

丹下 祥之、祖父江 和樹、守屋 宏一

#### ユーザーベネフィット

- ◆ ラマン測定では金属酸化物の官能基が確認できるため、錆の種類を定性（同定）することが可能です。
- ◆ 蛍光X線測定では元素毎に異なるエネルギー位置にピークが確認できるため、多角的に金属を評価できます。

#### ■はじめに

金属の腐食によって生じる錆は、金属が付着物や空気と反応したことで生じる金属酸化物や金属水酸化物で構成されています。これら質量の重い原子で構成される無機化合物の分子振動は、有機物の振動に比べて低波数領域に現れるため、赤外分光法を用いて低波数領域における測定を行うには、遠赤外測定専用のビームスプリッターや乾燥空気もしくは窒素パージを必要とするなど、煩雑な作業が必要となります。一方、ラマン分光法では、標準的な仕様で測定できるため、金属酸化物などの無機化合物の定性には、ラマン分光法が有効です。なお、無機物の定性はエネルギー分散型蛍光X線分光法（EDX）でも行えますが、EDXとラマン分光法では定性方法が異なります。EDXではX線を試料に照射し、元素固有の特性X線や蛍光X線がエネルギーとして生じることを利用して元素を定性します。このため、EDXでは金属のような単体元素も定性することができます。ラマン分光法ではレーザーを試料に照射することで分子固有のラマン散乱光を計測し、レーザー波長とラマン散乱波長の差（ラマンシフト）から定性を行います。ラマン分光法は無機元素と酸素、窒素、硫黄などの結合を計測しているため（官能基分析）、金属単体ではラマンピークを得ることができません。

今回は、赤外ラマン顕微鏡AIRsightシステム（図1の左側）を用いて、金属酸化物の標準品の測定例と実際の錆の測定例をご紹介します。また、実際の錆ではEDX-8100（図1の右側）を用いた測定例も併せてご紹介します。



図1 IRTracer™-100+AIRsight™（左）とEDX-8100の外観

#### ■酸化鉄およびオキシ水酸化鉄のラマン測定例

測定した試料は錆の主な原因となるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeO(OH)、γ-FeO(OH)の粉末4種類です。試料の外観を図2に示します。ラマン測定は表1の条件で行いました。



図2 試料の外観 左からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeO(OH)、γ-FeO(OH)

表1 測定条件

装置	: IRTracer-100、AIRsight
積算回数	: 10 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )、50 (他の試料)
露光時間	: 5 sec
対物レンズ	: 100倍（標準金属酸化物）、50倍（錆）
励起波長	: 785 nm
検出器	: CCD

図3にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を測定した結果を示します。600～200 cm<sup>-1</sup>の領域に複数のシャープなピークが確認できるとともに、1300 cm<sup>-1</sup>付近にもピークが確認できます。

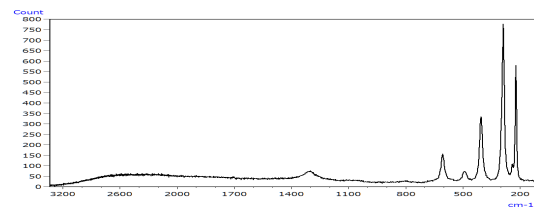


図3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のラマンスペクトル

図4にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を測定した結果を示します。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ強度は低いですが、660 cm<sup>-1</sup>付近に一つピークが確認できます。

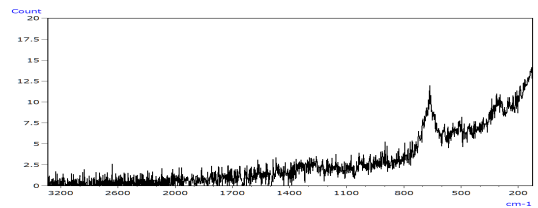


図4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のラマンスペクトル

図5にα-FeO(OH)を測定した結果を示します。700～150 cm<sup>-1</sup>の領域に複数のシャープなピークが確認できます。

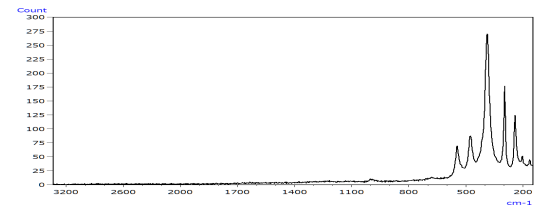


図5 α-FeO(OH)のラマンスペクトル

図6にγ-FeO(OH)を測定した結果を示します。α-FeO(OH)と類似した波数領域にピークが確認できますが、各ピークの強度比が異なることが分かります。

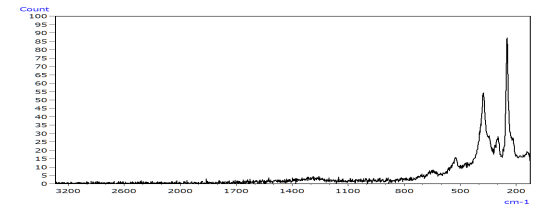


図6 γ-FeO(OH)のラマンスペクトル

最後に、オートスケールを適用し、1100～150 cm<sup>-1</sup>の低波数領域のみを拡大して重ね書きしたラマンスペクトルを図7に示します。ラマン測定で得られるピークの位置や強度は官能基情報を反映しているため、正確な定性のためにはデータベースの活用が効果的です。

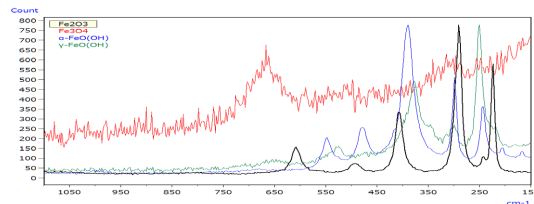


図7 図3～図6の重ね書き（オートスケール適用後）

## ■無機物測定時のレーザー光による還元反応

ラマン測定で得られるスペクトルの強度は、試料に照射するレーザー光の強度にも依存し、一般的に強度が強いほどノイズの少ないデータが得られます。しかし、レーザー強度が強すぎると、有機物試料では焦げたり、無機物試料では意図しない還元反応が起きたりすることがあります。図8には、 $Fe_3O_4$ に対して高強度のレーザー光で測定を行った場合に得られたラマンスペクトルと、 $Fe_2O_3$ を通常測定した場合のラマンスペクトルの重ね書きを示します。これを見ると、 $Fe_3O_4$ ではレーザー光による還元反応が発生し、構造が $Fe_3O_4$ から $Fe_2O_3$ に変化したと推測される結果となりました。なお、図9には測定前後の $Fe_3O_4$ の写真を示します。元々黒色である $Fe_3O_4$ （図2参照）が、測定後は $Fe_2O_3$ 同様に赤色に変化していることがわかります。スペクトルと外観の両方から、レーザーに光による還元反応が起きていることが確認できました。このように、ラマン測定ではレーザー光の強度に注意しながら、測定を行う必要があります。

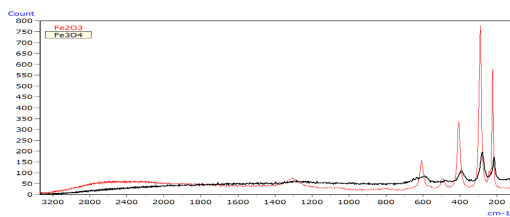


図8 高強度のレーザー光で測定した $Fe_3O_4$ （黒線）と通常測定した $Fe_2O_3$ （赤線）のラマンスペクトル

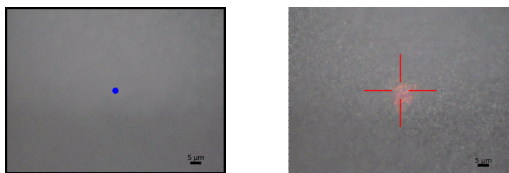


図9  $Fe_3O_4$ の外観写真 左：測定前、右：測定後

## ■工具に付着した錆（変色部）のラマン測定

工具に付着した錆（変色部）を測定しました。試料の外観を図10に示します。表1に記載した条件で測定したラマンスペクトルと $\alpha$ - $FeO(OH)$ （図5）および $Fe_2O_3$ （図3）のラマンスペクトルの重ね書きを図11に、図11の1050～150  $cm^{-1}$ における拡大図を図12に示します。これを見ると、工具に付着した錆は $\alpha$ - $FeO(OH)$ および $Fe_2O_3$ から構成されていることが推測できます。なお、ここには示しませんが、錆以外の部分におけるラマン測定も実施しましたが、ピークは得られませんでした。これは前述した通り、ラマン分光法では金属単体のピークが得られないためです。

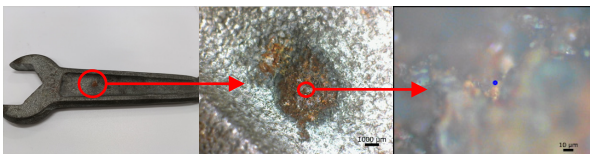


図10 工具に付着した錆の外観

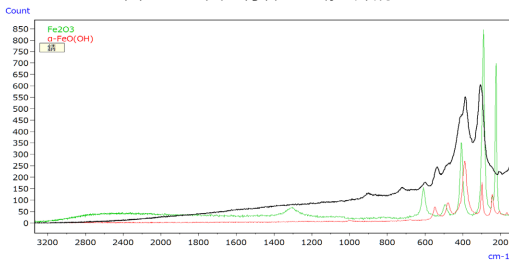


図11 錆のラマンスペクトル（黒線）と $\alpha$ - $FeO(OH)$ （赤線）および $Fe_2O_3$ （緑線）のラマンスペクトル

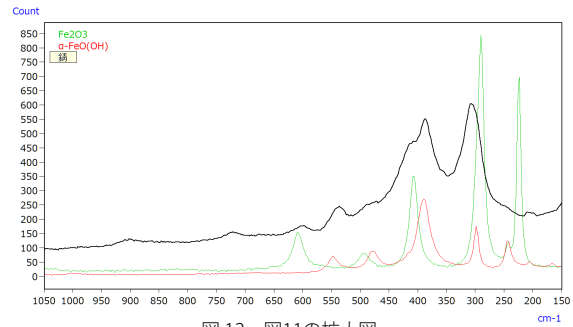


図12 図11の拡大図

## ■工具に付着した錆（変色部）のEDX測定

図10に示した工具に付着した錆（変色部）と正常部について、表2の条件でEDX測定を行いました。図13に錆と正常部から得られたプロファイルの重ね書きを示します。錆と正常部でFeとZnの強度が逆転していることから、測定した工具はFe主成分の金属上にZnめっきを施したものと推定できます。また、ClやCaなどの元素は、錆部分に多いことがわかります。このように、EDXでは元素毎のピークが確認できるため、試料の構成元素の定性が可能です。また、試料の単体/酸化物などの化合物形態を問わず、分析が可能です。

表2 測定条件

装置	: EDX-8100
X線管ターゲット	: Rh
電圧/電流	: 15 kV (C-Sc, S-Ca), 50 kV (Ti-U) / Auto
雰囲気	: 真空
分析径	: 1 mm $\Phi$
フィルタ	: なし (C-Sc, Ti-U), #2 (S-Ca)
積分時間	: 60sec. (Ti-U, S-Ca), 120sec. (S-Ca)

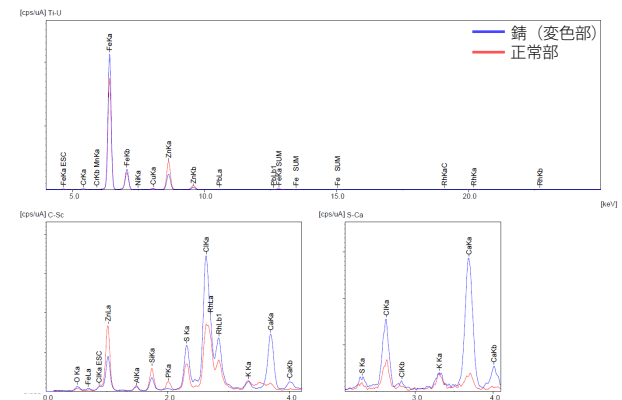


図13 錆と正常部から得られたEDXプロファイルの重ね合わせ

## ■まとめ

今回は、赤外ラマン顕微鏡AIRsightを用い、錆の主原因である酸化鉄とオキシ水酸化鉄の測定を行いました。赤外測定では検出が困難な無機化合物のスペクトルが、ラマン測定では得られることがわかりました。また、高強度のレーザー光で無機化合物を測定すると還元反応が起こる場合があります。ラマンスペクトルが変化することが確認できました。

実際の錆の測定では、ラマンスペクトルの取得と可能性のある物質を比較することで、錆の成分を定性することができました（可能性のある物質が分からない場合には、データベースの活用が効果的です）。なお、EDXを使用すると、赤外やラマンでは検出できない金属情報が得られることにくわえ、微量元素も検出可能となります。

### <参考文献>

- 1) ラマン分光スペクトルデータ解析事例集, 技術情報協会 (2022)

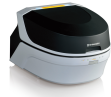
IRTracer, AIRsightは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ AIRsight™  
赤外ラマン顕微鏡



▶ EDX-8100  
エネルギー分散型蛍光X線分析装置  
EDX-8100

## 関連分野

▶ 工業材料・マテリアル

▶ 金属材料

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ