

# 赤外発光分光法と非平滑金属表面分析への応用

## Infrared Emission Spectroscopy and Its Application to Analyze the Non-smooth Metallic Materials Surface

藤 岡 裕 二\*  
Yuji FUJIOKA

### 抄 録

非平滑・非平面の金属表面に付着した有機物を評価する方法として、赤外発光分析法の適用を検討した。潤滑性等鋼材表面の加工特性の向上、あるいは鋼材の腐食を防止するために、油分や塗料、塗膜等の有機物は重要な働きをしている。鋼板のような平面金属材料の表面に付着した有機物は、反射を使った分光分析法によって分析できるが、繊維や線材、球、粉末など非平滑・非平面材料の表面に付着した有機物は、抽出処理などを施して有機物を回収した後に各種分析法を用いて評価する必要がある。一方、検討した赤外発光分析法は、試料を加熱した際に放射される赤外線分光してスペクトル情報を得る手法で、前処理を必要とせず、試料と参照試料を100℃程度に加熱するだけで、非接触で鋼材に付着した有機物を評価することが可能である。また、発光は等方的であるため、材料の表面形状の影響を受けにくく、非平滑な金属表面の有機物の評価も容易に行うことができる。本手法は非常に簡便な手法で、広く応用が可能と考えられる。

### Abstract

**I tried to apply the Infrared emission spectroscopy to identify the organic substances on the non-smooth or non-flat metallic surface. The organic substances like oils, fats and coating materials play an important role to enhance the lubricant property just like a processing property of steel and to protect it from corrosion. An organic substance on the flat metallic materials like a steel plate can be analyzed by the spectroscopic analysis that uses reflection method. But, the organic substances on non-flat materials like a fiber, wire rod, ball and powder must be removed and then preceded to various analyses. On the other hand, this infrared emission spectroscopy method can practice contactless analysis of the organic substances getting infrared spectral information just by heating up the target samples and references without any pre-treatment. And this emission is isotropic; therefore it can easily detect the organic substances of the non-flat surface of the metallic surface with limited influence of the surface shape of a material. This method is very simple and easy to expand in application.**

## 1. 緒 言

赤外分光分析 (Infrared Spectroscopy : IR) 法は、物質に固有なスペクトル情報を利用して分析を行う手法である。IR法で利用する波数(波長)範囲は、分析化学的には4 000 ~ 400cm<sup>-1</sup> (2.5 ~ 25 μ m) で、この範囲より低波数(長波長)側は遠赤外、高波数(短波長)側は近赤外領域と呼ばれている。IRの波数領域は、分子振動のエネルギー領域と一致することから、IR法は有機化合物を中心に構造解析や定性・定量分析に広く用いられている。

IR法で使用する装置は大きく二つに分けられる。その一つは、回折格子などを用いて赤外光を波長分散して測定する分散型赤外分光光度計(dispersive IR spectrophotometer)であり、もう一つは、赤外光を干渉計によって変調し、干渉波形を測定してこれをフーリエ変換し、スペクトルを得るフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectrophotometer : FT-IR)である。FT-IRは、①スリットを必要としないことから赤外光の利用効率が高い、②レーザー光を利用して同期データサンプリングを行うため、波数精度が高い、③1回のスペクトル測定時間が秒オーダー、

\* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2262

あるいはそれ以下と短いため、繰り返し測定(積算)によりS/N (signal noise ratio) を向上できる等の特長があり、現在では赤外分光光度計=FT-IRと言えるほど広く普及している。

IR法の測定方法には透過法、反射法およびその他の特殊測定法があり、赤外発光分光法は、その他の特殊測定法に分類される。

透過(吸収)法は、試料に赤外線を照射して透過光を測定し、試料照射前後のスペクトルの商から透過率スペクトルを求める方法である。この方法は、ガスや液体、薄膜、粉末試料等に適用される。一方、反射率の高い材料表面の物質の測定には、反射(吸収)法が用いられる。反射法は、試料のない基板材料だけの反射光と、試料を透過して基板材料表面で反射される反射光を測定し、両者の商から反射率スペクトルを求めるものである。反射法においても、試料透過して基板材料表面で反射される反射光を測定することから、試料からの情報は吸収スペクトル情報である。

赤外発光分光法は、加熱する等、試料にエネルギーを与えた際に試料から発せられる赤外光を測定してスペクトルを得る方法であり、透過法や反射法とは全く異なる測定法である。発光は吸収の逆方向の遷移であり、強い吸収を示すものは強い発光を示し、発光帯(ピーク)の波数は吸収ピークの波数と同一である。ただし、発光の場合は励起状態の存在確率が小さいため、強度は微弱で、感度の高いFT-IRの普及によって一般的にも測定しやすくなった<sup>2,3)</sup>。

赤外発光分光法は、試料と基板材とのコントラストを利用した測定法であり、発光強度が弱い金属表面の有機薄膜の測定などに非常に有用である。また、①発光は等方的で基板材料の表面形状の影響を受けにくい、②試料を非破壊、非接触で測定できるなどの特長があり、金属粗面や粉末、球体、ワイヤーなどに応用できると言われているが、実際にはその報告例は少ない。

本稿では、赤外発光分光法における基板材料の選択を行い、金属材料を基板として試料と基板とのコントラストを大きくすることによって、赤外発光分光法を実用的に利用できることを確認したのでその内容を紹介する。

## 2. 実験装置

### 2.1 赤外分光光度計

装置：日本分光(株)製

Herschel FT/IR-610型 FT-IR (外部光導入窓付き)

検出器：MCT (Mercury-Cadmium-Tellurium) 検出器

分解：4 cm<sup>-1</sup>

積算回数：200回 (赤外発光スペクトルを測定するための積算回数は、全て200回とした)

Herschel FT/IR-610型 FT-IRには、装置外部からの赤外発光を導入できるように外部光導入窓を取り付けた。このFT-IRは、外部光導入窓から平行光を導入すれば効率よく

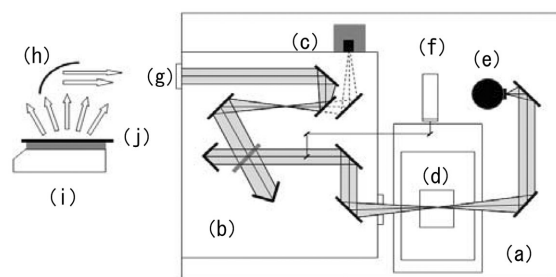
分光できる。赤外発光は微弱なため、検出器には液体窒素温度(-196℃)で動作し、感度も高いMCTを用いた。

### 2.2 試料加熱装置

試料の加熱にはアズワン(株)製 Digital Hot Plate HP-1Sを用いた。

### 2.3 赤外発光分光法の装置構成

図1に本実験の装置構成、写真1にホットプレートと赤外発光集光系を示す。本測定は、材料をホットプレート上で加熱するだけなので、実験装置は非常にシンプルで操作が簡単である。ホットプレート上の試料から放射された赤外発光は、集光鏡によってFT-IRに導入され、分光される。赤外発光スペクトルは、ホットプレート上に基板材料を載



(a) FT-IR, (b) Interferometer, (c) Light source, (d) Sample room, (e) MCT Detector, (f) He-Ne Laser, (g) External lighting window, (h) Condensing mirror, (i) Hot plate, (j) Sample

図1 実験装置の概略図  
Schematic diagram of infrared emission spectrophotometer

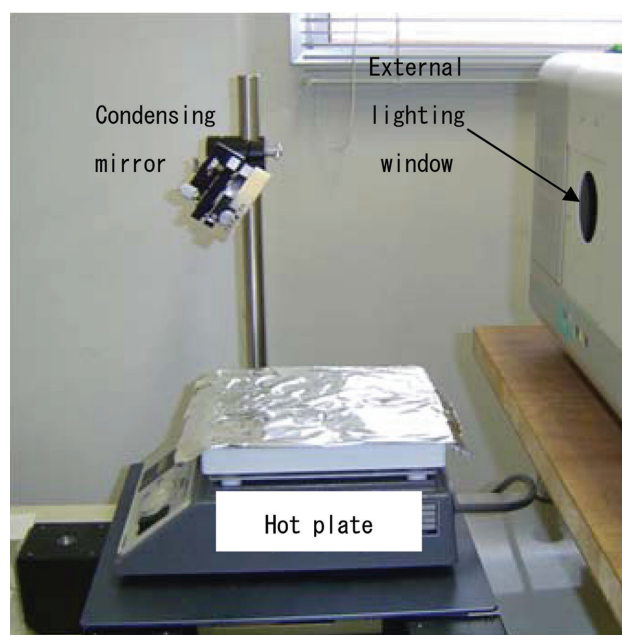


写真1 赤外発光導入部  
Infrared emission collecting parts

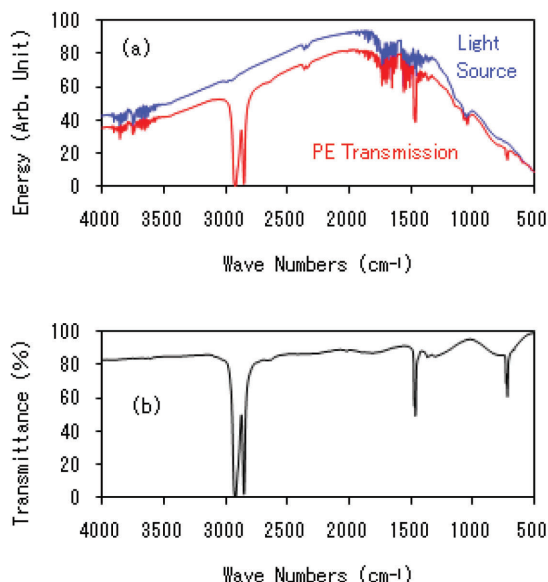
せて所定の温度に加熱し、参照光のシングルビーム測定を行った後、試料を貼付あるいは塗布した基板を同じ温度に加熱して試料光のシングルビームを測定し、(試料光) / (参照光) の比率から計算した。このように、試料光と参照光のシングルビームスペクトルの比率から計算するため、赤外発光分光法では、波数精度が高いFT-IR の利用が有利である。

### 3. 赤外発光スペクトルの測定と非平滑金属表面分析への応用

#### 3.1 赤外発光スペクトルの測定

通常、赤外吸収スペクトルを測定する時は、光源から放射された赤外光を干渉計に導入して変調し、試料室に設置した試料を透過した光を検出する。赤外吸収スペクトルは、試料が設置されない時の光源からの光(参照光)と試料を設置して試料を透過した光(試料光)の強度比で示される。

図2(a)に光源からの光(参照光)と試料(ポリエチレンフィルム:PE, 10 $\mu$ m)を透過した光(試料光)のシングルビームスペクトル、(b)に(試料光) / (参照光)から計算したPE(10 $\mu$ m)の赤外吸収スペクトルを示す。図2(b)において、2920, 2850 $\text{cm}^{-1}$ に $-\text{CH}_2-$ の逆対称および対称伸縮振動、1460 $\text{cm}^{-1}$ に逆対称変角振動、720 $\text{cm}^{-1}$ に横ゆれ振動が観測され、このスペクトルから試料がポリエ



- (a) Single beam spectra of light source and polyethylene (10 $\mu$ m) film transmission  
(b) Infrared absorption spectrum of PE (10 $\mu$ m) calculated from Single beam spectra

図2 光源および透過光のシングルビームスペクトルとPE(10 $\mu$ m)の赤外吸収スペクトル

Single beam spectra of light source and polyethylene (10 $\mu$ m) film transmission and Infrared absorption spectrum of PE (10 $\mu$ m)

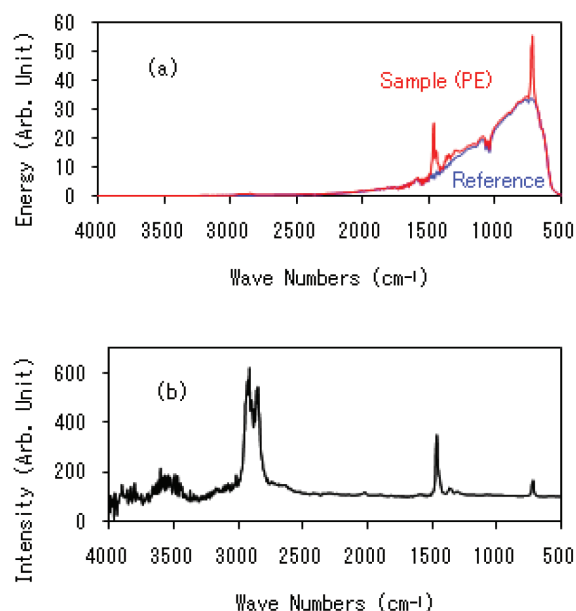
チレンであることがわかる。

一方、赤外発光の測定は、光源を使わずに試料から発せられる光を干渉計に導入し、変調した後にそのまま検出する。赤外発光スペクトルは、吸収スペクトルにおける参照光に相当する基板からの発光と基板の表面に試料を設置した時の発光の強度比から求められる。

図3(a)にアルミニウム箔(参照光)とその表面にPE(10 $\mu$ m, 試料光)を貼付したものを各々100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した時のシングルビームスペクトル、(b)にアルミニウム箔とPEのシングルビームスペクトルから求めたPEの赤外発光スペクトルを示す。シングルビームスペクトルにおいては、PEの分子振動と一致する波数において試料光が参照光よりもエネルギーが高い。また、(試料光) / (参照光)から計算したPE(10 $\mu$ m)の赤外発光スペクトルは、図2(b)のPEの赤外吸収スペクトルとピーク波数は一致し、強度の向きが逆になっており、試料光と参照光のコントラストから容易に赤外発光スペクトルを測定することができる。

#### 3.2 基板材料の赤外発光

赤外発光スペクトルにおいては、基板材料からの発光と試料からの発光のコントラストが重要である。そこで、(a) Al板(板厚1mm)、(b) SUS304(1mm)、(c) 電気亜鉛めっき鋼板(EG, 0.8mm)、(d) 溶融亜鉛めっき鋼板(GI, 0.8mm)、(e) ガラス板(2mm)、(f) ポリテトラフ



- (a) Emission single beam spectra of Al-foil and PE (10 $\mu$ m) film at 100 $^{\circ}\text{C}$  heating  
(b) Infrared emission spectrum of PE film (Sample / Reference)

図3 アルミニウム箔上のPEフィルム(10 $\mu$ m)の赤外発光スペクトル

Infrared emission spectrum of PE (10 $\mu$ m) film on Al-foil (100 $^{\circ}\text{C}$ )

ルオロエチレン (PTFE) シート (1 mm) を基板材料とし、各々 50 ~ 200°C の赤外発光挙動を調査した。

図 4 に 6 種類の基板材料のシングルビームスペクトルを

示す。何れの基板材料も、温度が高くなるに従って赤外発光強度は強くなるが、Al板やEG, GIなどの金属は相対的に発光強度が弱く、ガラス板等の酸化物、PTFE等有機物を

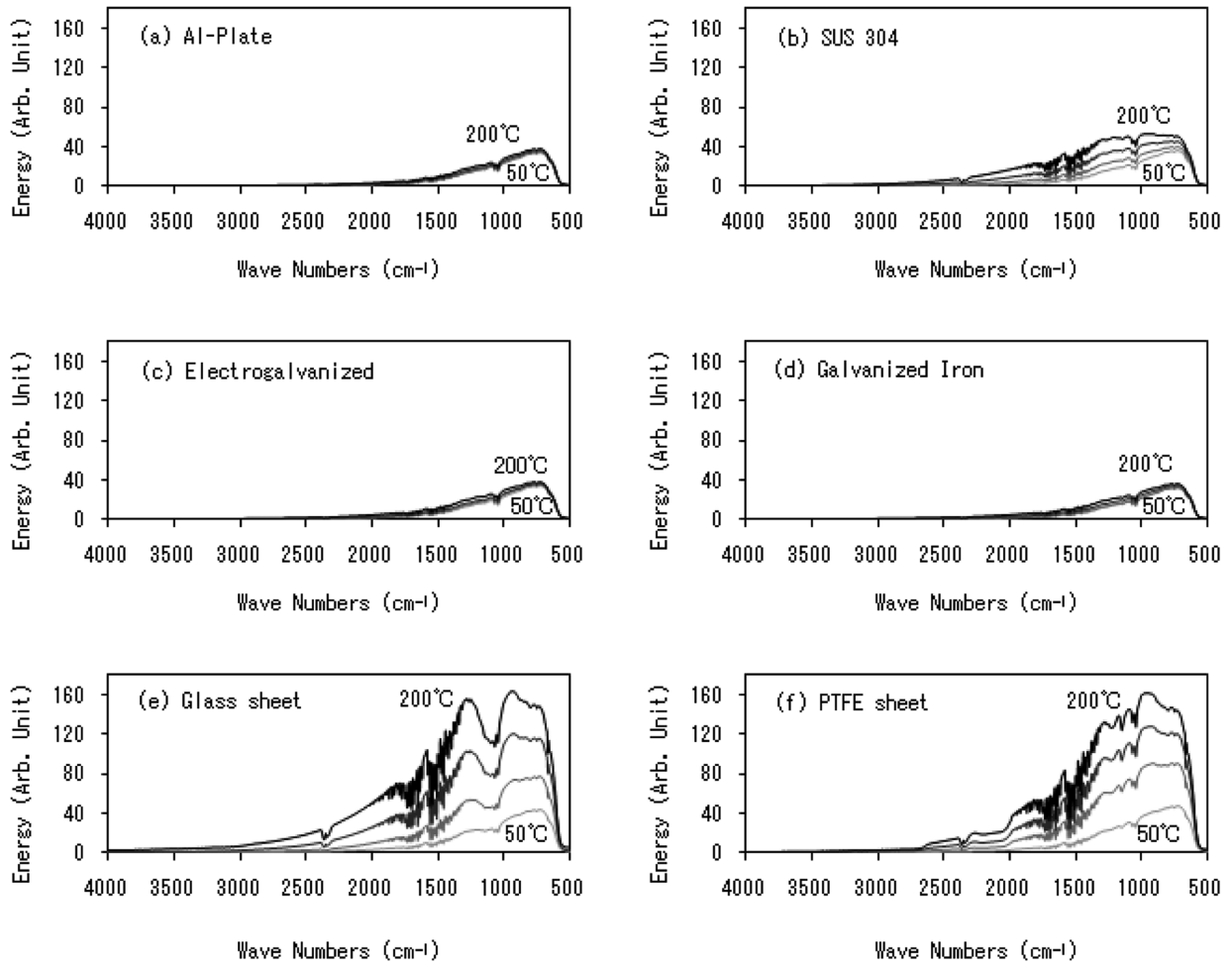


図 4 各種基板材料のシングルビームスペクトル  
Emission single beam spectra of various substrate materials

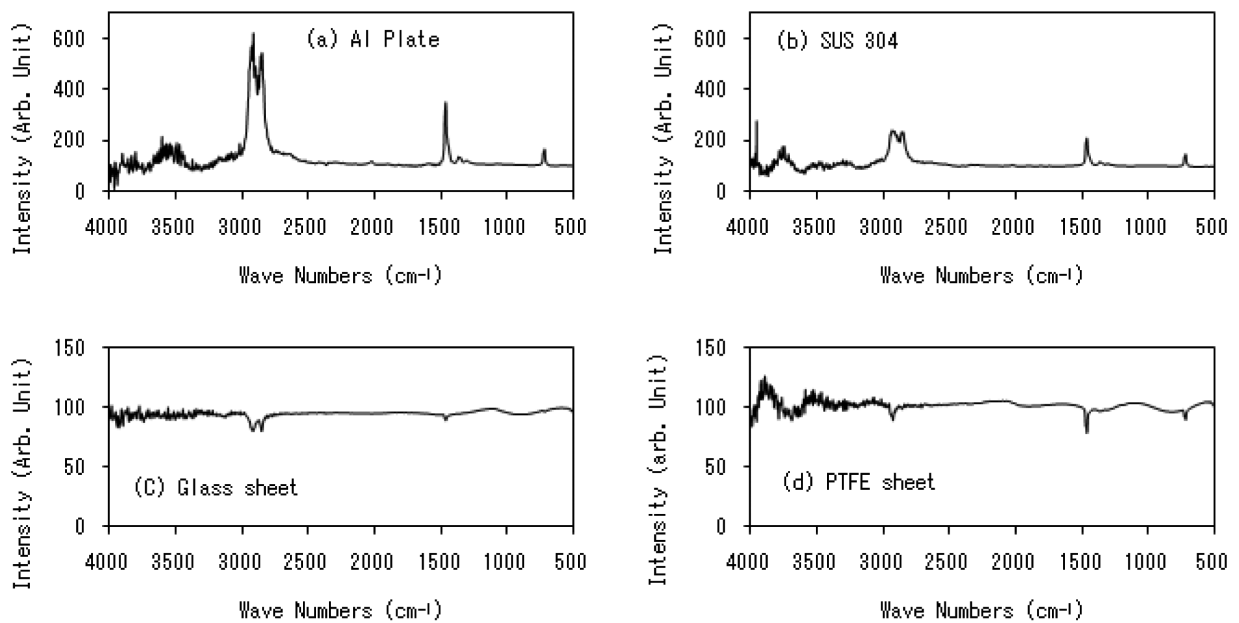


図 5 各種基板表面のPEの赤外発光/吸収スペクトル  
Infrared emission / absorption spectra of PE on various substrate materials



の発光強度は強い。ガラス板やPTFEシートの200℃の発光強度は、手を近づけると熱さを感じる程の強さであるが、金属材料は手を近づけても熱さを感じない。

SUS304は酸化物や有機物より発光強度は弱い、Alやめっき銅板と比べるとやや強い。これは、SUS304表面のごく薄い不動態膜(酸化膜)の発光が金属より僅かに強いためと思われ、SUS304は金属材料でも暖かい材料と言える。発光が強いことは吸収も強いことを示し、SUS304とAl板やEG、GIなどの金属板の赤外反射率を比較すると、SUS304は吸収率が高いので、反射率は低下する。

図5は、(a)Al板、(b)SUS304、(c)ガラス板、(d)PTFEシートを基板材料として表面にPE(10 $\mu$ m)を貼付し、100℃で測定したPEのスペクトルである。Al板とSUS304は発光スペクトル、ガラス板とPTFEシートは吸収スペクトルとなっている。また、発光スペクトルのピーク強度は、Al板を基板とした方がSUS304より強い。すなわち、スペクトルは基板材料と試料の発光のコントラストで決まり、発光強度が弱い金属基板を用いた場合、その表面に貼付した有機物のスペクトルは発光スペクトル、発光強度が強い酸化物や有機物を基板とした場合には吸収スペクトルとなる。また、同じ金属基板でも発光強度のわずかな違いによって、発光スペクトルのスペクトル強度が異なってくる。このように基板材料の特性に十分注意すれば、赤外発光分光法は、金属材料表面の分析に非常に有効な分析手法の一つと言える。

### 3.3 赤外発光スペクトルにおける温度の影響

赤外発光スペクトルは、試料を加熱して測定することから、温度の影響について調査した。図6は、Al板に貼付したポリ塩化ビニリデン (poly vinylidene chloride : PVDC) フィルムの赤外発光スペクトルで、測定温度を50, 60, 80, 100℃と変えたものである。Al板を基板とした場合、50℃

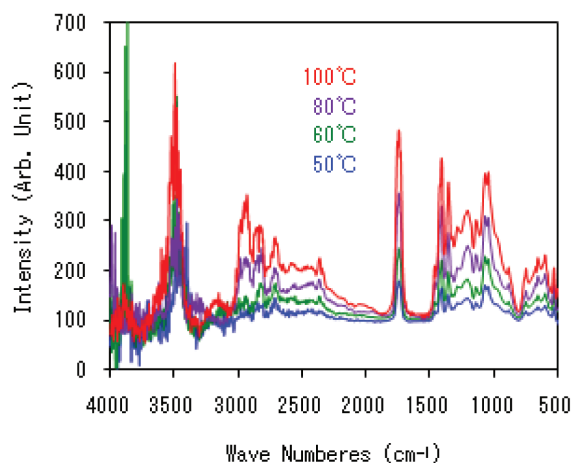


図6 赤外発光スペクトルに対する温度の影響(ポリ塩化ビニリデン20 $\mu$ m)  
Temperature influence to infrared emission spectra (polyvinylidene chloride: 20 $\mu$ m)

でも指紋領域の発光スペクトルを得ることができ、定性分析には十分な情報が得られる。さらに温度を上げると、発光スペクトルのピーク強度が強くなり、また高波数側のS/Nも改善されるが、有機物の耐熱温度を考慮すると、100℃程度が実用的な測定温度と考えられる。

### 3.4 赤外発光スペクトルにおける試料厚さの影響

赤外発光分光法による定量分析の可能性を調査するため、試料厚さの異なる赤外発光スペクトルの測定を行った。図7は、厚さ10 $\mu$ mのPEフィルムを基板のAl板に複数枚貼付することによって試料厚さを変えたPEの赤外発光スペクトルである。試料の厚さは10, 20, 30, 50, 100 $\mu$ mとした。測定温度は100℃である。

-CH<sub>2</sub>-の特性吸収ピークである2920, 2850, 1460, 1380, 720cm<sup>-1</sup>の発光は、20 $\mu$ mでも自己吸収の影響を受けてピーク強度が飽和し、スペクトルの幅が広がる傾向にあるため、ピーク強度(面積)と試料の厚さに相関関係はみられない。一方、特性吸収よりも弱いピーク、例えば図7中に示した2020cm<sup>-1</sup>のピーク強度と試料の厚さの関係をプロットすると、図8のように厚さ50 $\mu$ mまで原点を

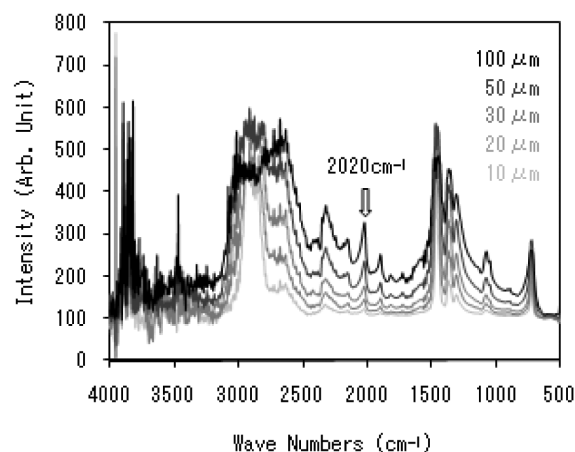


図7 赤外発光スペクトルに対する試料の厚さの影響  
Influence of sample thickness on infrared emission spectra

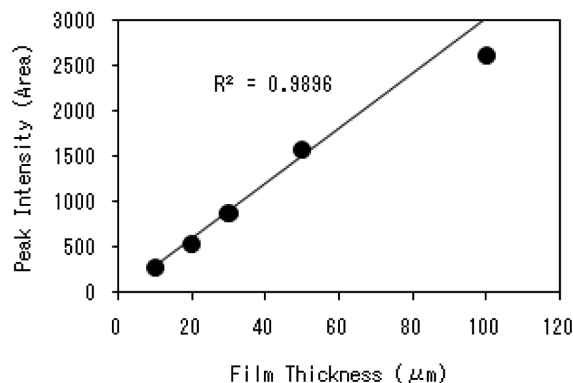


図8 試料の厚さと発光強度の関係(2020cm<sup>-1</sup>)  
Relation between sample thickness and infrared emission intensity (2020cm<sup>-1</sup>)

通る直線関係が得られ、このような検量線を予め作成すれば、定量分析への応用も可能と思われる。また、特性吸収ピークは発光/吸収何れの強度も強いために自己吸収の影響が強く表れるが、試料の厚さを  $10\mu\text{m}$  よりさらに薄くすれば、ピークの飽和などが抑えられ、定量的な評価も可能な発光スペクトルが得られるものと思われる<sup>1,4,5)</sup>。すなわち、赤外発光分光法は金属材料表面のごく薄い有機膜を分析するのに適した方法である。

### 3.5 赤外発光分光法の非平滑金属表面分析への応用

光吸収を用いた金属表面の分析法は、反射法を用いるのが一般的である。赤外分光分析法においても、正反射法や大入射角を利用する高感度反射法、高屈折率媒体と試料の屈折率の差を利用する全反射法などが金属表面の分析に用いられるが、これらの方法では、測定対象の金属表面は平滑平面に限られる。一方、粉末、球体、繊維や線材など入射光を乱反射、あるいは散乱する材料は、反射法では測定できないため、溶媒抽出等他の方法で分析が行われている。

赤外発光分光法は、発光が等方的で基板材料の表面形状の影響を受けにくいことから、分析の対象となる有機物が付着していない基材を入手することができれば、試料と基材のコントラストから赤外発光スペクトルを得ることができ、非平滑な金属表面の分析に応用できる。ここでは、実用例としてステンレス鋼ワイヤーとステンレス鋼球の表面分析例を紹介する。

#### 3.5.1 ステンレス鋼ワイヤー表面のオレイン酸の分析

オレイン酸等の脂肪酸は、潤滑油や防錆油として金属材料加工時、あるいは加工後に材料表面に塗布されることがある<sup>6)</sup>。写真2は、直径0.8mmのステンレス鋼ワイヤーの測定状態を示したものである。ステンレス鋼ワイヤーは、オレイン酸が付着しているものとしていないものを各々



写真2 赤外発光分光法によるワイヤー表面の分析  
Analysis of wire surface by infrared emission spectrometry

ホットプレートの大きさ程度に切断してプレート面に並べて  $100^\circ\text{C}$  に加熱し、参照光と試料光のシングルビームスペクトルを測定して、両者の比率から発光スペクトルを計算した。なお、ホットプレートの天板は、セラミックス製の場合発光強度が非常に強いので、天板表面をアルミニウム箔で覆うと天板の発光が抑えられ、試料の発光スペクトルが測定しやすくなる。

図9 (a) にステンレス鋼ワイヤーの発光スペクトル、(b) にオレイン酸の吸収スペクトルを示す。発光スペクトル

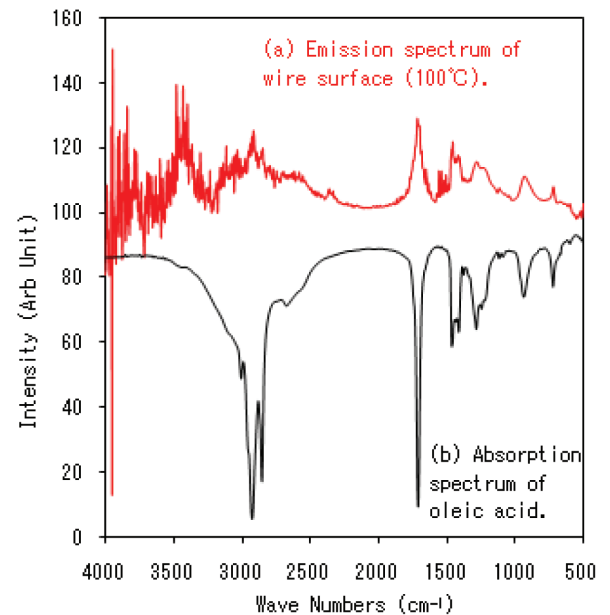


図9 ワイヤー表面の赤外発光スペクトルとオレイン酸の吸収スペクトル

Infrared emission spectrum of wire surface and absorption spectrum of oleic acid

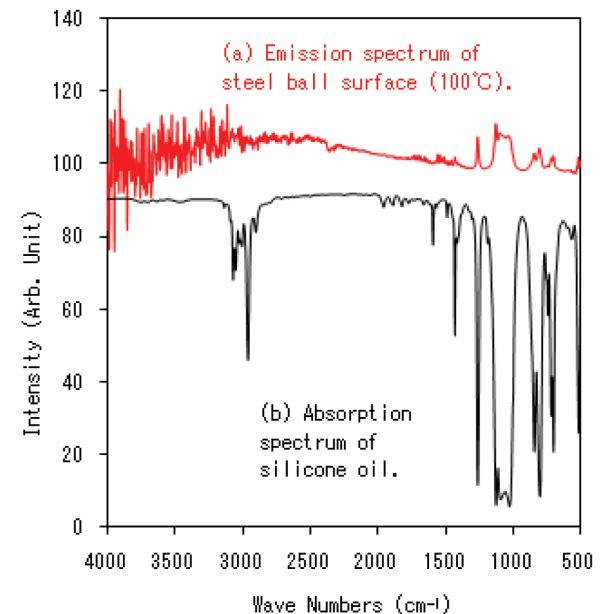


図10 鋼球表面の赤外発光スペクトルとシリコン油の吸収スペクトル

Infrared emission spectrum of stainless steel ball surface and absorption spectrum of silicone oil

ルと吸収スペクトルのピーク位置は良く一致しており、発光スペクトルからステンレス鋼ワイヤーに付着しているのは脂肪酸であることが分かる。

### 3.5.2 ステンレス鋼球表面のシリコン油の分析

シリコン油もはっ水性や離型性、潤滑性などの特性を持つため、金属材料の表面に塗布されることがある<sup>6)</sup>。図10(a)は、シリコン油を塗布した直径1/8インチのステンレス鋼球の赤外発光スペクトルである。シリコン油の膜厚は、ステンレス鋼球の表面積とシリコン油の比重から、約10 $\mu$ mと推定される。ステンレス鋼球の測定も基本的にはステンレス鋼ワイヤーの測定と同じであり、シリコン油が付着しているものとしていないものを各々ホットプレート上に敷き詰めて100℃に加熱し、参照光と試料光のシングルビームスペクトルから発光スペクトルを計算した。

ステンレス鋼球は転がりやすいので、アルミニウム箔を成型した試料皿に鋼球を敷き詰めると、転がりを防止でき、測定しやすい。シリコン油の発光スペクトルは、(b)に示した吸収スペクトルと良く一致しており、発光スペクトルから定性分析は十分可能である。鋼球の材質がステンレス鋼ではなくめっき材であれば、発光スペクトルのコントラストはさらに強くなり、同定が容易となる。

## 4. 結 言

非平滑、非平面の金属表面に付着した有機物を高感度で、簡便に、精度良く分析する手法として赤外発光分析法の適用を試みた。その結果、赤外発光分析法は金属表面の10 $\mu$ m以下のごく薄い有機皮膜の分析に有効であること、基板材料と有機物が付着した材料をホットプレート上で

100℃程度に加熱することで簡便に発光スペクトルが得られること、発光強度は有機皮膜のごく薄い場合には膜厚に比例することなどが明らかになった。また、発光は等方的なため、非平滑な金属表面の分析にも応用が可能で、ワイヤー表面の脂肪酸、鋼球表面のシリコン油などへの応用例も示した。赤外発光の測定装置は非常にシンプルであり、試料の大きさや形状に対する制約が少ないという特長もある。さらに、非接触で測定できることから、集光光学系の最適化等を進めれば、遠隔測定やオンライン計測も可能と考える<sup>7)</sup>。

赤外発光と吸収は相補的な関係があり、良吸収体は良発光体である。また、発光と吸収は、材料および環境の温度にも影響を与え、例えば、同じ200℃の材料でも、金属材料は輻射では周囲の温度を上げないが、酸化物や有機物は温度を上昇させる。このような評価にも赤外発光分光法を活用することができ、応用範囲は非常に広い。

### 参考文献

- 1) 末高 治編著:表面赤外及びラマン分光. 初版. 東京, アイピーシー, 1990, p.129
- 2) 田隅三生:FT-IRの基礎と実際. 初版, 東京, 東京化学同人, 1986, p.124
- 3) 平石次郎:フーリエ変換赤外分光法. 初版. 東京, 学会出版センター, 1991, p.176
- 4) 牧野内謙三 他:分光研究. 29(1), 23(1980)
- 5) 松井とも子 他:分光研究. 31(6), 360(1982)
- 6) 桜井俊男編著:新版 石油製品添加剤. 初版, 東京, 幸書房, 1986, p.9
- 7) Heard, D. E. et al.: Applied Spectroscopy. 47(9), 1438(1993)



藤岡裕二 Yuji FUJIOKA  
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博  
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511  
TEL:(0439)80-2262