

放射光—光電子分光法および赤外・蛍光X線顕微分光法を用いた腐食生成物の構造解析

Structure Analysis of Corrosion Products Using Synchrotron Radiation – Photoemission Spectroscopy and Infrared/X-ray Fluorescence Microspectroscopy

西原 克浩* 栗野 大介
Katsuhiko NISHIHARA Daisuke KUWANO

抄 録

高輝度、エネルギー選択性や平行性などの優れた特徴を有する放射光を軟X線域の励起光源として使用することによって、光電子分光法は、XPSやFT-IRなどの従来法よりも表面感度が高くなる。また、赤外・蛍光X線顕微分光は、皮膜表面における元素組成、分子構造の2次元マッピング分析が可能である。これらの解析技術を活用することによって、Zn系めっき鋼板上あるいはZn系めっき/鋼板界面近傍に生成された腐食生成物における元素組成や分子構造の深さ方向・2次元分布を測定した結果について紹介した。

Abstract

As for the photoemission spectroscopy, surface sensitivity becomes higher than the method in before such as XPS or FT-IR by using the synchrotron radiation having superior characteristics such as high brightness, energy selectivity or parallel nature as an excitation source in soft X-ray region. In addition, in infrared/X-ray fluorescence microspectroscopy, an elementary composition and the molecular structure in the film surface, two-dimensional mapping analysis is possible. It was shown that the depth direction/2 dimension distribution of an elementary composition and the molecular structure in corrosion products on a Zn-based coating steel sheet or near Zn-based coating / steel sheet interface are measured by utilizing these analysis technologies.

1. 緒 言

一般に、Zn系表面処理鋼板の腐食反応においては、Znの腐食生成物がめっきを保護する作用を有しており、皮膜構造、電気伝導性、熱力学安定性、緻密性及び皮膜均一性などが、カソード反応あるいはアノード反応に影響を与えていると考えられている。このようなZn系表面処理鋼板に生成される腐食生成物の性質とその生成機構については、これまでも多くの報告があり^{1,3)}、X線回折法(X-ray diffraction: XRD)^{4,5)}、X線光電子分光法(X-ray photoemission spectroscopy: XPS)⁶⁾、ラマン分光法(Raman spectroscopy)⁶⁾や赤外吸収分光法(FT-IR)⁷⁾などを用いて、Zn系めっき上腐食生成物の種類や組成が分析されている。ただし、これらの分析法は、検出深さが数nm以上であるため、腐食生成物の表層と深部、あるいは腐食初期において金属上に形成される腐食生成物と下地金属の情報を分離するこ

とは難しい(図1)。しかしながら、Znめっきの腐食反応機構を理解する上において、腐食環境と接している表層数nmの構造などを理解することは重要である。

一方、我が国では、SPring-8、Photon Factory、NewSUBARU、UV-SORやHiSORなど世界をリードする多くの放射光施設が稼働しており、挿入光源および分光器によって、遠赤外域から硬X線域にわたる連続光から任意の波長の単色光を取り出して、利用することができる。このような従来光源にない特徴を有する放射光は、新しい研究手段として様々な分野において活用されている。

そして最近、腐食分野においても、不動態皮膜や腐食生成物の生成機構や構造解析などに放射光が活用されている。ただし、これらの研究は、硬X線域の高輝度放射光を利用したXRDやX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)解析によるものが多く、真空紫外～軟X線域の放射光を活用した研究例は少ない。しかしながら、

* 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

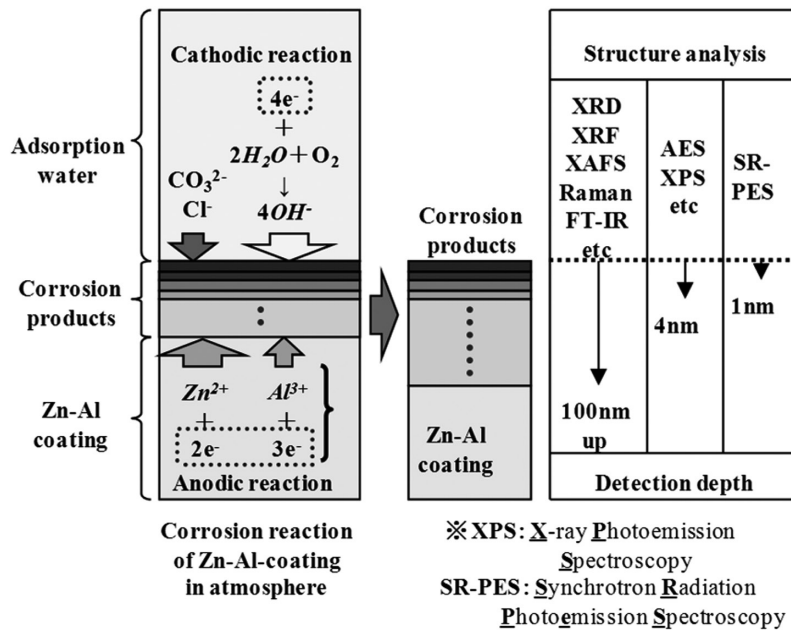


図1 Zn-Al めっきの大気中腐食反応と腐食生成物の分析方法¹¹⁾
 Corrosion reaction of Zn-Al coating in atmosphere and structure analysis of corrosion products

放射光はこのエネルギー域において高い輝度とエネルギー選択性を兼ね備えた唯一の光源であることから、筆者らは、軟 X 線域の高輝度放射光を励起光源とする光電子分光法 (Synchrotron radiation - photoemission spectroscopy: SR-PES) を用いて、腐食初期において溶融 Zn-Al 系めっき上に形成された自然酸化膜あるいは腐食生成物の極表面構造とその腐食抑制機構を明らかにすることを試みている⁸⁻¹¹⁾。

また、溶融 Zn-55%Al めっき鋼板は実環境下で優れた耐食性を有するが¹²⁾、端面部近傍を 5%NaCl 水溶液噴霧環境に曝露すると、鋼板と接するめっき部の腐食速度を増大させることが報告され¹³⁾、この現象は端部に露出した鋼をカソードとするガルバニックモデルによって説明されている¹⁴⁾。また、ガルバニックモデルを検証するために作製した Zn/Fe および Zn-55%Al/Fe 電極上に生成された腐食生成物の組成や構造およびその分布から、腐食反応に伴う物質移動に基づいた腐食反応機構が実証されている¹⁵⁾。このような腐食反応に伴うカチオンの移動が反映される腐食生成物中元素組成の分布については、X 線顕微鏡 (SEM-EDS) が用いられ、アニオンの移動が反映される腐食生成物中分子構造・官能基の分布については、赤外顕微分光法 (μ FT-IR 法) が用いられ、これらの方法を同一視野に適用して得られた分析結果を比較検討することにより、物質移動に伴う腐食反応解析が行われる。

本稿では、著者らの研究グループが、腐食初期に形成される厚さ数 nm 程度の溶融 Zn-Al 系めっき上自然酸化膜および腐食生成物について SR-PES/XPS 分析を行い、皮膜極表面の構造解析および溶融 Zn-Al 系めっき表面における腐食反応解析に取り組んだ研究、ならびに溶融 Zn-Al 系めっき/鋼板の模擬端面近傍に生成された腐食生成物について

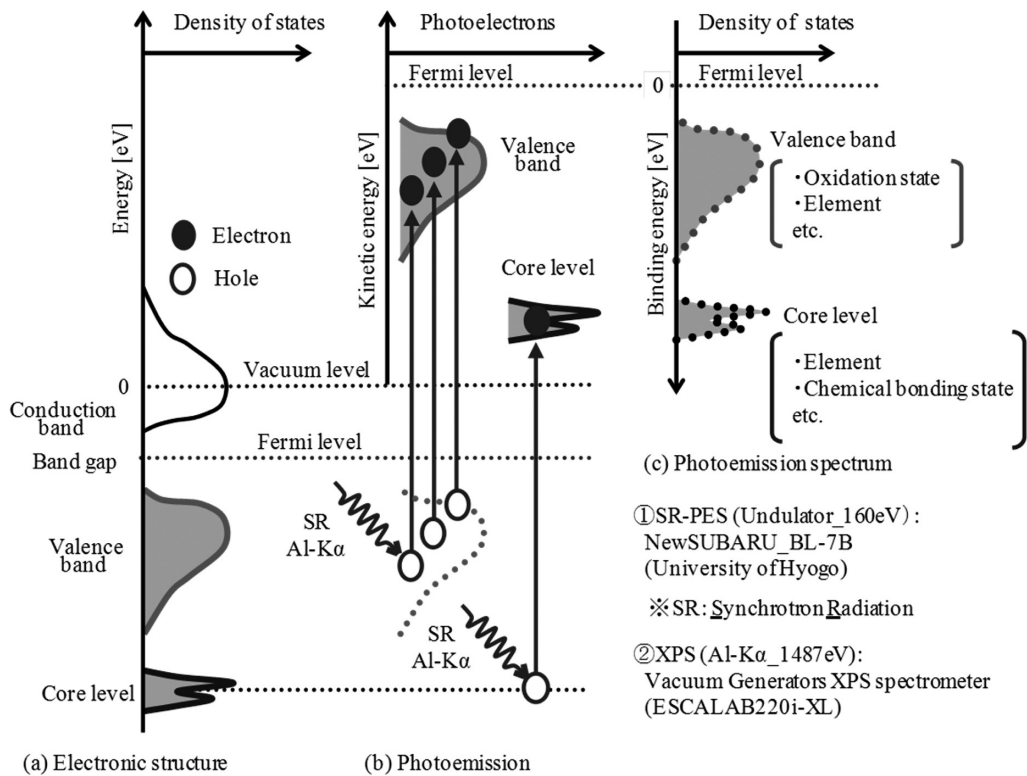
赤外顕微分光法 (μ FT-IR) および蛍光 X 線顕微分光法 (μ XRF) を用いた 2 次元マッピング分析を行い、溶融 Zn-55%Al めっき/鋼板界面近傍に生成された腐食生成物の深さ方向・2 次元構造解析および溶融 Zn-55%Al めっき/鋼板界面端面近傍における腐食反応解析に取り組んだ研究について紹介する。

2. 軟 X 線放射光を用いた皮膜極表面の構造解析¹¹⁾

2.1 軟 X 線放射光を用いた光電子分光法

光電子分光法 (Photoemission spectroscopy: PES) は、試料外部から照射された光によって試料内部に励起された電子の一部が、光電子として表面から超高真空中に放出される現象 (外部光電効果) を利用した表面分析手法である (図 2)。そして、試料表面から放出された光電子の運動エネルギーを分光することによって、試料内部の電子状態、すなわち電子の詰まっている価電子帯構造や内殻準位などに関する情報が得られる。つまり、本手法を用いると、試料表面を構成する元素の種類やその化学結合状態、例えば、表面の酸化状態などを明らかにすることができる。

光電子分光法における検出深さは、試料内部で励起された電子が非弾性散乱されることなく、表面から放出される距離いわゆる光電子の脱出深さによって決まる。そして、この脱出深さは、電子の運動エネルギーの大きさに依存する電子の平均自由行程によって見積もることができる¹⁶⁾。なお、試料内部で励起される電子の運動エネルギーは、励起する光のエネルギーと励起される電子の結合エネルギーの差によって概算される。そのため、結合エネルギーがフェルミ準位から 100eV 以内に位置する浅い内殻準位や価電子帯構造を調べる場合において、Al-K α 線 (1487eV) を励

図2 軟 X 線放射光を用いた光電子分光法¹¹⁾

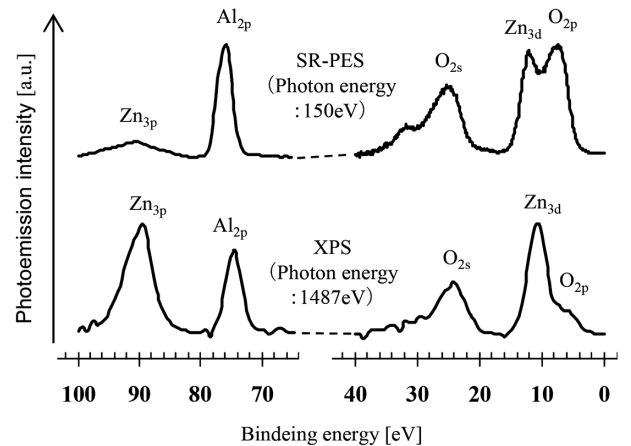
Photoemission spectroscopy using soft X-ray synchrotron radiation

起光源とする XPS の場合、非弾性散乱されることなく超高真空中に放出され、検出される光電子の運動エネルギーは 1387~1487eV となり、電子の平均自由行程から換算すると、表層約 4nm に関する情報が得られる。これに対して、例えば、150eV の放射光を励起光源とする SR-PES を用いると、検出する光電子の運動エネルギーは 50~150eV となり、表層約 1nm の深さまでに限定された情報が得られる。

2.2 溶融 Zn-Al めっき上腐食生成物の極表層構造解析

溶融 Zn-0.2% Al めっき、溶融 Zn-5% Al めっきおよび溶融 Zn-55% Al めっき上に形成された自然酸化膜と、初期状態の各めっき上自然酸化膜に NaCl 粒子を付与して、大気中湿潤環境下で形成されためっき上腐食生成物について、SR-PES および XPS スペクトルを測定した。SR-PES 測定は、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の放射光施設 (NewSUBARUz/BL-7B) にて行った。また、XPS 測定は、Vacuum Generators 社製 XPS 装置 (ESCALAB220i-XL) を使用し、光源には単色化した Al-K α 線 (1487eV) を用いた。

まず、腐食前における溶融 Zn-5%Al めっき上自然酸化膜の SR-PES/XPS スペクトルを測定した (図 3)。XPS スペクトルにおいては、89eV 付近に Zn_{3p} ピーク、75eV 付近に Al_{2p} ピーク、24eV 付近に O_{2s} ピーク、10eV 付近に Zn_{3d} ピークおよび 6eV 付近に O_{2p} ピークが認められる。これに対して、SR-PES スペクトルにおいては、Zn_{3p} ピークが XPS よりも小さく、逆に、O_{2p} ピークは XPS よりも大きいことがわかる。これは、検出深さの違いのみならず、励起光源として、150

図3 溶融 Zn-5%Al めっき上自然酸化膜の SR-PES および XPS スペクトル¹¹⁾

SR-PES and X-ray spectra of native oxide film on hot-dip Zn-5% coating

eV の放射光を用いた場合と 1487eV の Al-K α 線を用いた場合における O_{2p} および Zn_{3p} ピークに対する光イオン化断面積が異なることにも起因する (図 4)¹⁷⁾。

なお、光イオン化断面積は、光励起による原子のイオン化効率を表す指標であり、原子の種類、照射する光の励起エネルギーや励起される電子の種類すなわち電子軌道の種類などによって異なるため、SR-PES/XPS スペクトルにおいて検出されるピークの強度比から構成元素の組成比を求める定量分析を行う場合は、各ピーク強度を光イオン化断面積によって補正しなければならない。Al_{2p} および Zn_{3p} ピー

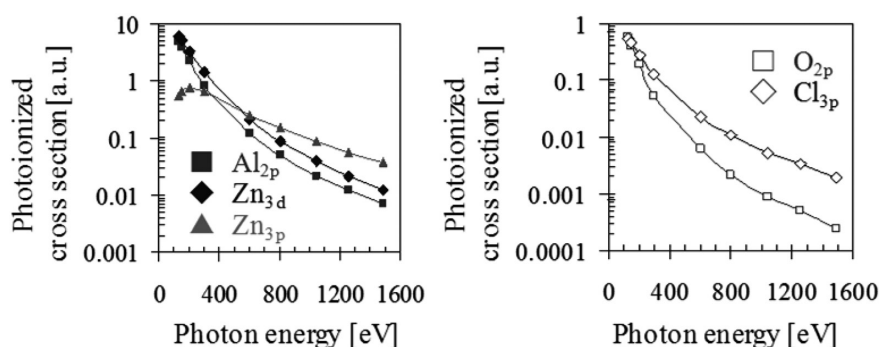


図4 光イオン化断面積の励起エネルギー依存性¹²⁾
Photoionized cross section depended on photon energy

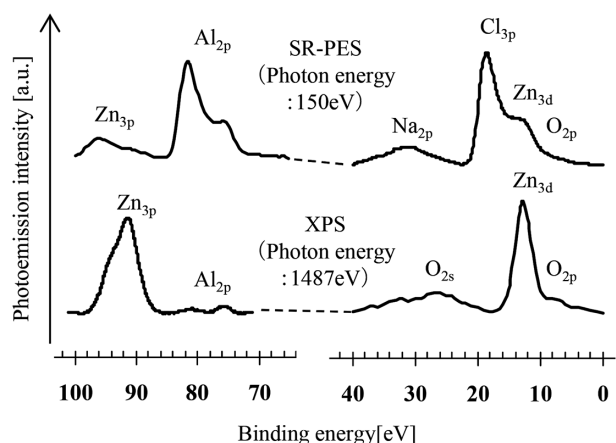


図5 熔融 Zn-5%Al めっき上腐食生成物の SR-PES および XPS スペクトル¹¹⁾

SR-PES and XPS spectra of corrosion products on hot-dip Zn-5%Al coating

クの結合エネルギーは、金属状態の Al に相当する 73 eV、および金属状態の Zn に相当する 86 eV よりもそれぞれ大きく、Al および Zn 共に酸化物の状態が存在していることがわかる¹⁸⁾。

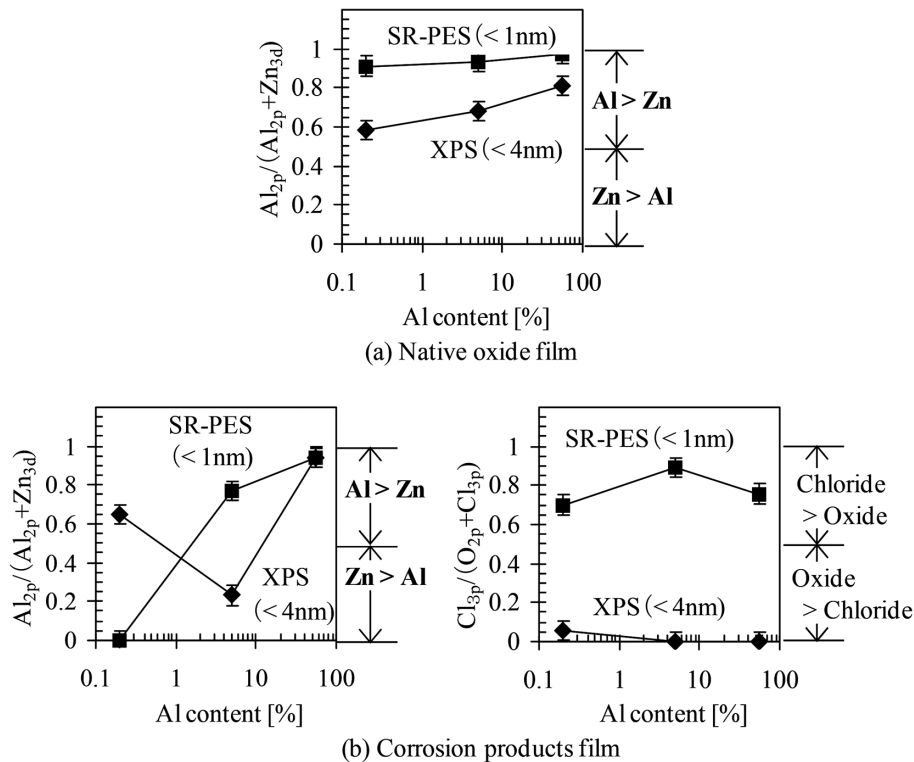
次に、腐食後のめっき上腐食生成物の SR-PES/XPS スペクトルを測定した(図5)。XPS においては、自然酸化膜と同様のピークが認められた。ただし、Al_{2p} および O_{2s} ピークは共にかなり小さくなっており、皮膜中における Al と O の組成比が低下していることがわかる。Zn_{3p} ピークについては、自然酸化膜における結合エネルギーが 90 eV であるのに対して、腐食生成物では 92 eV に化学シフトしており、Zn の化学結合状態が酸化物から塩化物に変化していると推定される。SR-PES においては、XPS と同様に、Zn_{3p} ピークの結合エネルギーが自然酸化膜の場合の 90 eV から 97 eV に変化している。ただし、化学シフト量が XPS よりも大きく、このことが、XPS において得られる表層 4 nm における Zn の平均的な化学結合状態と、SR-PES において得られる表層 1 nm に限定された化学結合状態は、同じ塩化物の状態でも異なっていることを示す。

これは、Zn 近傍における O と Cl の局所的な存在状態の違いを反映し、O よりも Cl の配位数が多いこと、あるいは

Zn と Cl の結合距離が Zn と O の場合よりも小さいことなどに起因するものと考えられる。Al_{2p} ピークは、自然酸化膜の場合と同じ 75 eV 付近のピークに加えて、81 eV 付近に新たなピークが認められる。また、0~20 eV の価電子帯構造においては、自然酸化膜で認められた O_{2p} ピークがかなり小さくなり、逆に Cl_{3p} ピークが新たに顕在化している。これらのことは、NaCl 粒子を付着させた状態で大気中湿潤環境下に放置すると、腐食生成物の表層 1 nm における構造が、Al および Zn の酸化物で構成される自然酸化膜の構造から、Al や Zn の酸化物および塩化物が共存し、かつ塩化物が支配的な化学結合状態となる構造に変化していることを示している。

自然酸化膜および腐食生成物のベースライン補正後における XPS および SR-PES スペクトルについて、カーブフィッティング法によるスペクトル解析を行った。自然酸化膜および腐食生成物における 0~20 eV の価電子帯構造は、O_{2p}、Zn_{3d} および Cl_{3p} に帰属される 3 種類のガウス型ピークに分離した。また、70~100 eV の内殻準位は、自然酸化膜および腐食生成物共に Al_{2p} および Zn_{3p} に相当する 2 種類の電子状態を示すガウス型ピークに分離した。続いて、分離した各ピークの面積強度を光イオン化断面積によって規格化した¹²⁾。最後に、光イオン化断面積の励起エネルギー依存性が類似している Al_{2p} および Zn_{3d} のピーク強度から Al/Zn 存在比、Cl_{3p} および O_{2p} のピーク強度から塩化物/酸化物比を求めて、自然酸化膜および腐食生成物の表層構造に及ぼす熔融 Zn-Al めっき中 Al 含有量の影響について考察した(図6)。なお、XPS は表面から深さ 4 nm まで、SR-PES は表面から深さ 1 nm までに平均的な皮膜構造をそれぞれ示している。

自然酸化膜の表層 4 nm においては、めっき中 Al 含有量が上がると、Al_{2p}/(Al_{2p}+Zn_{3p}) 比は 0.55 から 0.8 に増加しているのに対して、表層 1 nm になると、Zn-Al 合金組成に関係なく、Al_{2p}/(Al_{2p}+Zn_{3p}) 比は Zn-0.2%Al でも 0.95 以上となり、ほとんど Al 酸化物が支配的な皮膜構造となる。一方、腐食生成物においては、めっき中 Al 含有量によって皮膜構造が変化する。Zn-0.2%Al の場合、表層 1 nm にはほと

図6 皮膜構造に及ぼす溶融 Zn-Al めっき中 Al 含有量の影響¹¹⁾

Structure of native oxide film and corrosion products film depended on Al content of hot-dip Zn-Al coating

んど Al が存在しておらず, Zn 塩化物となる。これに対して, 表層 4nm では Al と Zn の酸化物が共存している。Zn-5%Al の場合, 表層 1nm はほとんど Al 塩化物であるが, 表層 4nm になると Zn 酸化物に変化している。Zn-55%Al になると, 表層 1nm は Al 塩化物であるが, 表層 4nm になると Al 酸化物がそれぞれ支配的な皮膜構造となる。

以上, 溶融 Zn-Al 系めっき上自然酸化膜, ならびにめっき面に NaCl 粒子が存在する大気中湿潤環境下において腐食初期に形成された腐食生成物について, 試料内部における結合エネルギーが 100eV 以内に位置する内殻準位や価電子帯構造を調査した。そして, 検出する光電子の運動エネルギーおよびその脱出深さが異なる XPS および SR-PES を用いた結果, XPS から得られる表層 4nm 以内の平均組成と, SR-PES から得られる表層 1nm 以内の平均組成が異なること, すなわち自然酸化膜および腐食生成物の表層数 nm が傾斜組成を有することが明らかとなった。

2.3 まとめ

励起光源のエネルギーに依存する光電子分光法における検出深さの違いを利用して, 最も表面敏感な軟 X 線域 (100 ~ 200eV) の放射光と従来の X 線源 (Al-K α : 1487eV) によって得られる結果を比較した。その結果, 自然酸化膜や腐食生成物における支配的な皮膜構造が深さ方向で変化することを非破壊で実証することができた。

3. 赤外・蛍光 X 線顕微分光法を用いた皮膜表層の 2次元構造解析¹⁹⁾

3.1 溶融 Zn-55%Al めっき鋼板における模擬端面近傍腐食生成物の深さ方向・2次元構造解析

溶融 Zn めっき鋼板の切断端面に生成された腐食生成物の深さ方向・2次元分布から, 腐食反応に及ぼす腐食生成物の影響を明らかにすることを目的として, 溶融 Zn-55%Al めっき鋼板のめっき層を機械研削で除去することにより, 鋼板を部分的に露出させ, 溶融 Zn-55%Al めっき/鋼板の切断端面を模擬した試験片を作製した。そして, これらの試験片に対して, 5%NaCl 水溶液および人工海水を用いた塩水噴霧 (SST, 35°C, 22h) と乾燥 (60°C, 25%, 2h) を 25 サイクル繰り返す腐食試験を行った²⁰⁾。

次に, 腐食試験後の試験片をエポキシ樹脂に 5° 傾斜させて包埋した後, 平行鏡面研磨によって, 模擬端面近傍に生成された腐食生成物の深さ方向・2次元構造解析用試験片を作製した。そして, OH 基の 2次元マッピング測定は顕微赤外分光装置 (μ FT-IR: Thermo Fischer Scientific 製 Nicolet8700/ContinuumXL), 元素組成の 2次元マッピング測定は微小部蛍光 X 線装置 (μ XRF: Bruker 製 M4-Tornado) にて行った (図 7)。

めっき層が除去された鋼板露出部の断面においては, CCD 像により, 5%NaCl 水溶液の場合に鋼板の著しい浸食が確認されたが, 人工海水の場合は鋼板の浸食が小さかった (図 8)¹⁹⁾。また, 腐食条件に関係なく, 鋼板との界面付

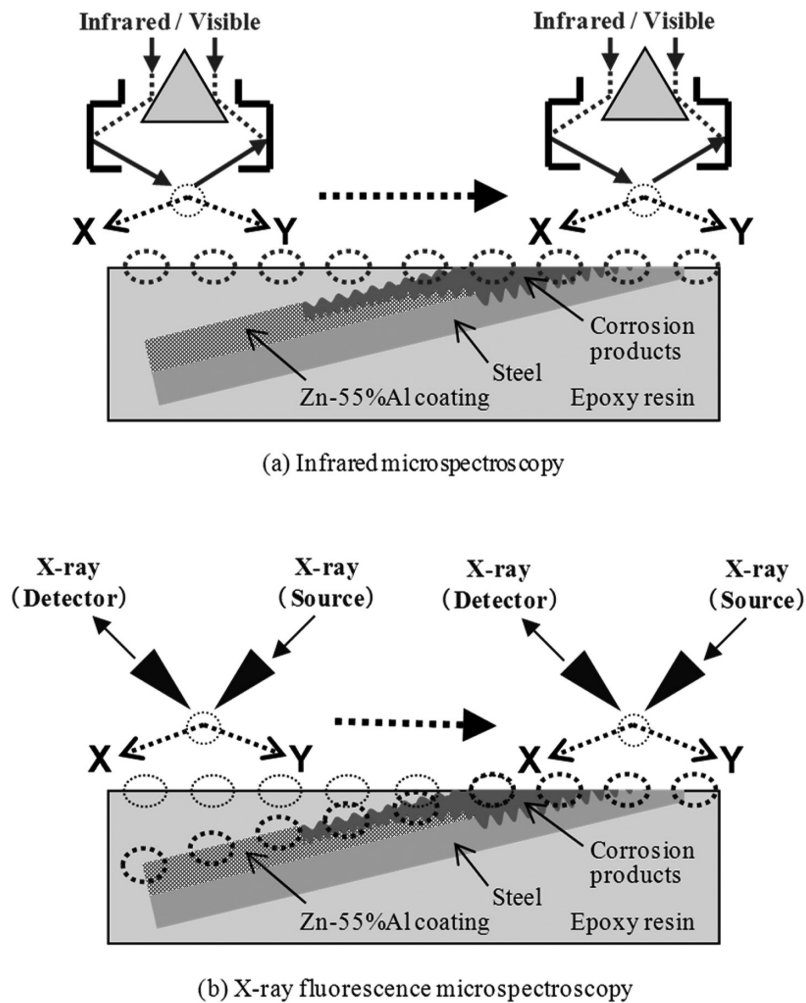


図7 分子構造(赤外顕微分光)および元素組成(蛍光 X 線顕微分光)の2次元マッピング測定

2D mapping measurement of molecular structure using infrared microspectroscopy and elemental composition using X-ray fluorescence microspectroscopy

近に生成された腐食生成物には OH 基が多く存在していることがわかった。さらに、鋼板露出部の断面を μ XRF 分析した結果、人工海水の場合、OH 基生成部位に Mg や Ca が存在していることが、深さ方向・断面分布として確認された(図9)。すなわち、人工海水を用いると、めっきの組成に関係なく、OH 基を有する Mg や Ca の化合物が端部近傍の鋼板上に生成され、鋼板の腐食抑制に関与していることを支持する結果が得られた²⁰⁾。

3.2 まとめ

赤外顕微分光法 (μ FT-IR) および蛍光 X 線顕微分光法 (μ XRF) を用いて、熔融 Zn / 熔融 Zn-55%Al 鋼板の模擬端部近傍に生成された腐食生成物の2次元構造解析を行った結果を比較した。その結果、Mg, Ca および OH 基を有する腐食生成物の深さ方向・2次元分布が実証され、人工海水による鋼板の腐食抑制機構を支持する結果が得られた。

4. 結 言

放射光は、実験室系光源よりも優れた高輝度およびエネルギー選択性の特徴を備えており、元素選択性だけでなく、検出深さ選択性を兼ね備えた表面分析手法として有用であることが確認された。今後、硬 X 線を用いたバルク分析と共に、軟 X 線を利用した表面分析も、他の分析方法と併用することにより、腐食環境に接している表面酸化層などを明らかにするための貴重な分析ツールとなることが期待される。

また、赤外顕微分光法 (μ FT-IR) は、腐食反応に伴うアニオンの移動が反映される分子構造や官能基の2次元分布(空間分解能: 最小 $10\mu\text{m}$) を測定することが可能である。一方、蛍光 X 線顕微分光法 (μ XRF) は、腐食反応に伴うカチオンの移動が反映される元素組成の2次元分布(空間分解能: 最小 $25\mu\text{m}$) を測定できる。つまり、ほぼ同等の空間分解能レベルを有する赤外顕微分光法 (μ FT-IR) と蛍光 X 線顕微分光法を相補的に活用すると、従来の電荷移動に基づく電気化学的なアプローチとは異なり、元素別の物質

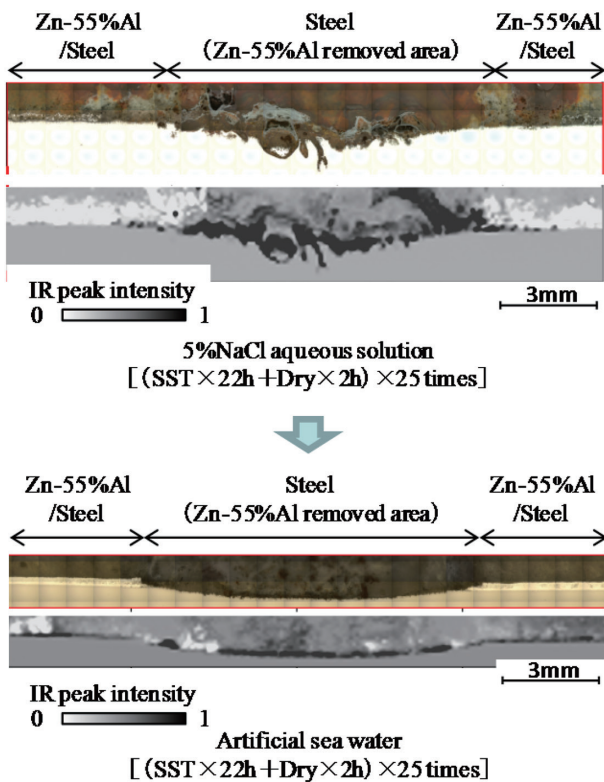


図8 腐食生成物中 OH 基分布に及ぼす腐食環境 (5%NaCl 水溶液, 人工海水) の影響¹⁹⁾

Distribution of O-H bonding in corrosion products near Zn-55%Al/steel interface depended on corrosion environment (5%NaCl aqueous solution and artificial sea water)

移動に基づく腐食反応解析が可能となる。

以上, 本稿で紹介した軟 X 線放射光を用いた表面分析, ならびに赤外線と蛍光 X 線を用いた 2 次元マッピング分析を用いると, Zn 系めっき鋼板の切断端面近傍やきず部近傍などに生成された腐食生成物の組成, 構造, 分布が関与する腐食反応・抑制機構が明確化され, 新たな商品開発やプロセス開発に貢献することが期待される。

謝 辞

新日鐵住金(株)は, 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所の春山雄一, 神田一浩および松井真二, ならびに内田仁 (元 兵庫県立大学 大学院工学研究科) および工藤赴夫 (元 住友金属工業(株)) の各先生をはじめ, 多くの先生方に多大なご協力とご支援を頂き, 兵庫県立大学放射光施設 (NewSUBARU/BL-7B) における放射光利用研究を実施しており, 心からの感謝の意を表します。

また, Bruker AXS K.K. の水平学氏, 鴨田英之進氏および菱山慎太郎氏, ならびに Bruker Nano GmbH の Dr. Michael Haschke および Dr. Roald Tagle には, 蛍光 X 線顕微分光測定に関する多大なご協力とご支援を頂き, 本研究を実施することができました。この場を借りて, 心から御礼申し上げます。

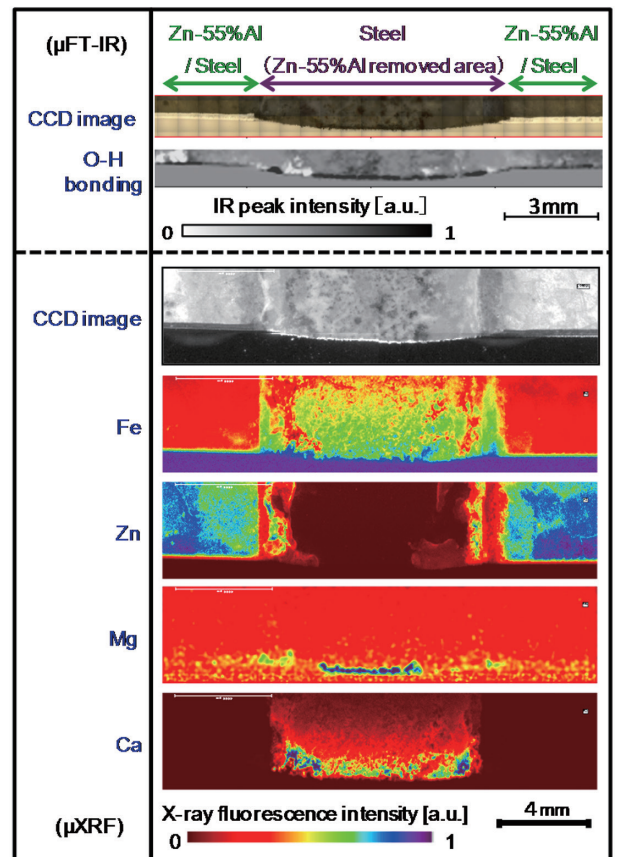


図9 人工海水腐食環境下で溶解 Zn-55%Al めっき/鋼板界面近傍に生成された腐食生成物中 OH 基分布 (μ FT-IR) および元素組成分布 (μ XRF)

Distribution of O-H bonding (μ FT-IR) and elemental composition (μ XRF) in corrosion products near Zn-55%Al/steel interface using artificial sea water

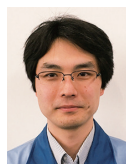
参考文献

- 例えば, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会, 表面処理鋼板の防錆機構解明及び寿命設計研究会: 表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書. 日本鉄鋼協会編, 東京, 2005
- 水流徹: 第 186・187 回西山記念技術講座. 日本鉄鋼協会編. 東京, 2005, p. 101
- Zhang, X. G.: Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Plenum Press, N. Y., 1996
- 例えば, Sakota, A., Usuki, T., Wakano, S., Nishihara, M.: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. 40, 164 (1989)
- 例えば, 羽木秀樹: 表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書. 日本鉄鋼協会, 2005, p. 89
- 例えば, Ohtsuka, T., Matsuda, M.: Corrosion. 59, 407 (2003)
- 例えば, Zhu, F., Zhang, X., Persson, D., Thierry, D.: Electrochem. Solid-State Lett. 4, B19 (2001)
- Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Uchida, H., Haruyama, Y., Kanda, K., Matsui, S.: Prc. Asia Steel Int. Conf. 2006. ISIJ, 2006, p. 840
- Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Uchida, H., Haruyama, Y., Kanda, K., Matsui, S.: J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 55, 986 (2006)

- 10) Nishihara, K., Matsumoto, M., Kimoto, M., Kudo, T., Uchida, H., Haruyama, Y., Kanda, K., Matsui, S.: Zairyo-to-Kankyo. 56, 314 (2007)
- 11) Nishihara, K., Matsumoto, M., Kimoto, M., Kudo, T., Uchida, H., Haruyama, Y., Kanda, K., Matsui, S.: Zairyo-to-Kankyo. 57, 76 (2008)
- 12) Blickwede, D. J.: Tetsu-to-Hagané. 66, 821 (1980)
- 13) 村上三千博, 上村泰, 坂東誠治: 第 50 回材料と環境討論会. 東京, 腐食防食協会, 2003, p. 321
- 14) Matsumoto, M., Kimoto, M., Sakoda, A., Kudo, T.: Tetsu-to-Hagané. 91, 700 (2005)
- 15) 西原克浩, 岡田信宏, 松本雅充, 工藤赳夫: 材料と環境 2010. 東京, 腐食防食協会, 2010, p. 477
- 16) Brundle, C. R.: J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974)
- 17) Yeh, J. J., Lindau, I.: Atomic Data and Nuclear Data Tables. 32, 1 (1985)
- 18) Bearden, J. A., Burr, A. F.: Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)
- 19) 西原克浩, 小東勇亮, 岡田信宏, 松本雅充, 工藤赳夫: 第 59 回材料と環境討論会. 東京, 腐食防食協会, 2012, p. 199
- 20) Matsumoto, M., Okada, N., Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Fujimoto, S.: Zairyo-to-Kankyo. 59, 468 (2010)



西原克浩 Katsuhiro NISHIHARA
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



栗野大介 Daisuke KUWANO
技術開発本部 尼崎研究支援室
研究員