

2019A1723

BL09XU

共鳴硬 X 線光電子分光による
Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍における鉄の化学結合状態分析
Characterization of Chemical Bond State of Iron
Near Interface between Cr₂O₃ Film and Cold Rolled Steel Sheet
Investigated by Resonant Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

西原 克浩^a, 栗野 大介^a, 吉住 歩樹^a, 柴垣 喜則^b, 三村 功次郎^{b,c}
Katsuhiko Nishihara^a, Daisuke Kuwano^a, Ayuki Yoshizumi^a,
Yoshinori Shibagaki^b, Kojiro Mimura^{b,c}

^a日本製鉄株式会社, ^b大阪府立大学, ^c大阪公立大学
^aNippon Steel Corporation, ^bOsaka Prefecture University, ^cOsaka Metropolitan University

Fe K 端近傍の高強度／エネルギー可変／放射光を用いた共鳴 HAXPES を用いて、従来技術では非破壊分析することが困難であった埋もれた Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍に存在する鉄の酸化に伴う価数変化（化学結合状態変化）を検証できることが確認された。具体的には、大気中に放置される冷延鋼板やステンレス冷延鋼板などにおける鋼材表面の酸化を抑制するためには、不動態膜として機能する Cr₂O₃ 膜を膜厚 7.7 nm 以上形成することが、鋼材表面の酸化進行を抑制する工業的に有効な表面処理技術となることが初めて定量的に実証された。

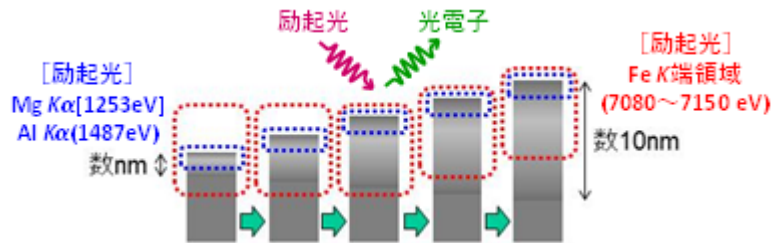
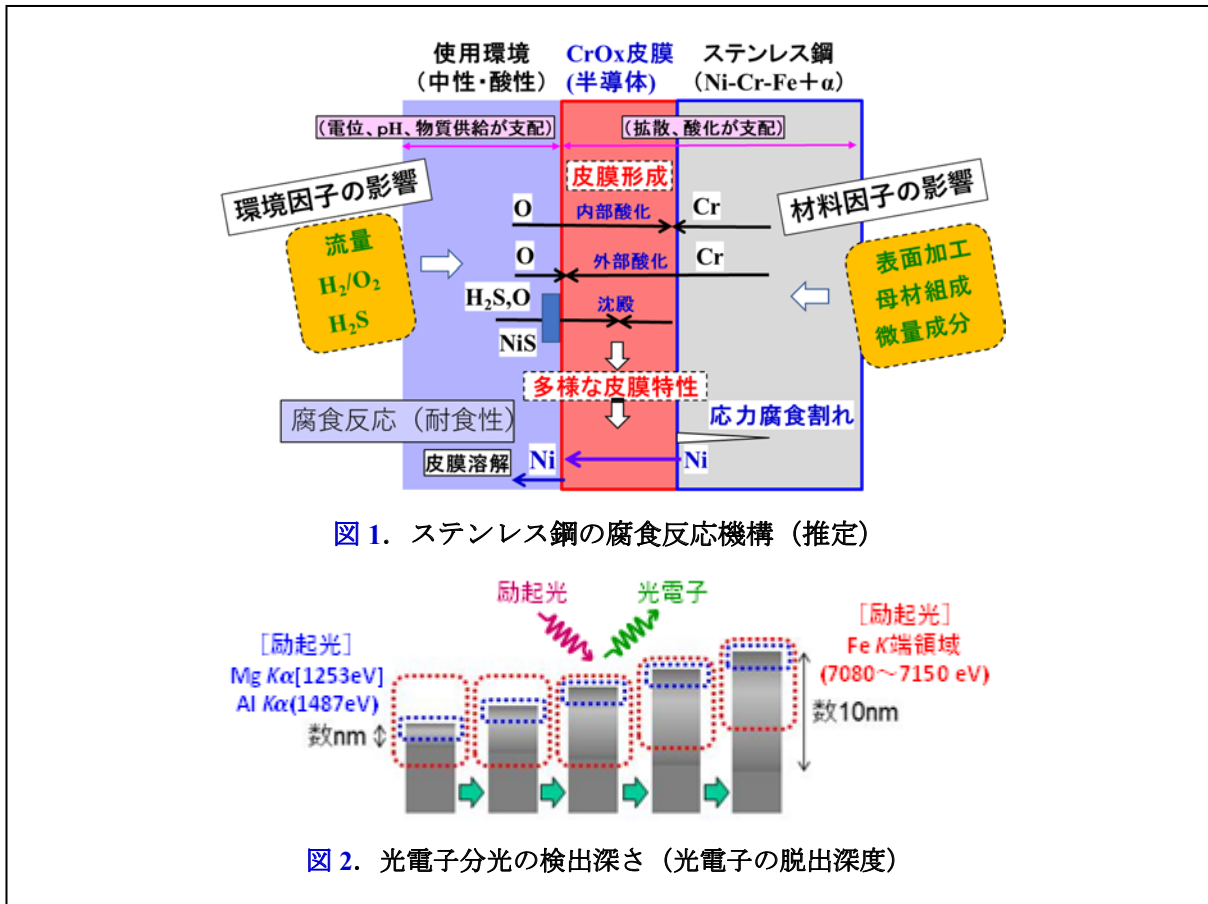
キーワード： 共鳴硬 X 線光電子分光、定始状態スペクトル、X 線吸収分光、埋もれた Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍、鉄、価数変化、化学結合状態分析

背景と研究目的：

C 含有量 1.2 mass% 以下の鋼材に 10.5 mass% 以上の Cr を加えた鉄基合金であるステンレス鋼は、清浄な常温大気中の酸素と鋼材が反応して、表面に Cr₂O₃ 膜が生成される。そして、大気中では、Cr₂O₃ 膜が不動態化して、化学的に安定な保護膜として働くため、大気中ではほとんど腐食されない[1]。Cr₂O₃ 膜の膜厚や構造は、鋼材と接する使用環境や合金組成によって変化して、耐食性に影響を及ぼすと考えられている。そのため、さらに過酷な使用環境下においても高い耐食性を有するステンレス鋼に対するユーザーからの要求に対応するためには、不動態膜として機能する Cr₂O₃ 膜の膜厚、構造や化学結合状態を理解することが重要となる。

また、Ni-Cr-Fe 系合金であるステンレス鋼上に形成される Cr₂O₃ 膜は、2 種類の腐食反応機構が同時進行して、膜厚、構造、結晶性、元素組成や化学結合状態などの深さ方向および面内方向分布が変化している。一つは、母材合金から溶出した Cr (Cr²⁺イオン) が、Cr₂O₃ 膜／母材合金界面から Cr₂O₃ 膜の表面に外方拡散し、皮膜表面において、使用環境中に存在する酸素 (O²⁻イオン) と反応する外方拡散機構である。もう一つは、使用環境中に存在する酸素 (O²⁻イオン) が、Cr₂O₃ 膜の表面から Cr₂O₃ 膜／母材合金界面に内方拡散して、Cr₂O₃ 膜／母材合金界面において、母材合金から溶出する Cr (Cr²⁺イオン) と反応する内方拡散機構である (図 1)。従って、ステンレス鋼上に生成された Cr₂O₃ 膜について、膜厚、構造、結晶性、元素組成や化学結合状態などの深さ方向分布や面内方向変化を調査することによって、Cr₂O₃ 膜が生成された使用環境下におけるステンレス鋼の腐食反応機構を推定することができる。

従来、母材合金から Cr₂O₃ 膜を介した Cr (Cr²⁺イオン) の外方拡散に伴う Cr₂O₃ 膜表面の化学結合状態変化については、ラボ光源 (Al K α : 1487 eV, Mg K α : 1254 eV) を用いた光電子分光 (XPS) などの表面分析を用いて、表面から深さ数 10 nm 程度までの深さ方向における構造、元素組成および化学結合状態の腐食進行に伴う変化が調査されてきた (図 2)。しかしながら、ラボ光源／軟 X 線を用いた光電子分光 (XPS) においては、物質内部で励起された光電子が、運動エネルギーを失うことなく物質中を移動して、真空中に放出される脱出深度が小さいため、表面から深さ 10 nm 以上に至る物質内部の化学結合状態分析が困難である。そのため、Cr₂O₃ 膜の表面から、埋もれた Cr₂O₃ 膜／母材合金界面に至るまでの深さ方向分析については、収束イオンビーム (FIB) 加工、



断面／透過電子顕微鏡 (TEM) 観察および特性 X 線分析 (EDS) を組み合わせた元素分析、あるいは Ar⁺スパッタリングと表面分析を組み合わせた元素分析／化学結合状態分析などの破壊分析であり、化学結合状態の深さ方向変化を非破壊分析する有効な方法がなかった。

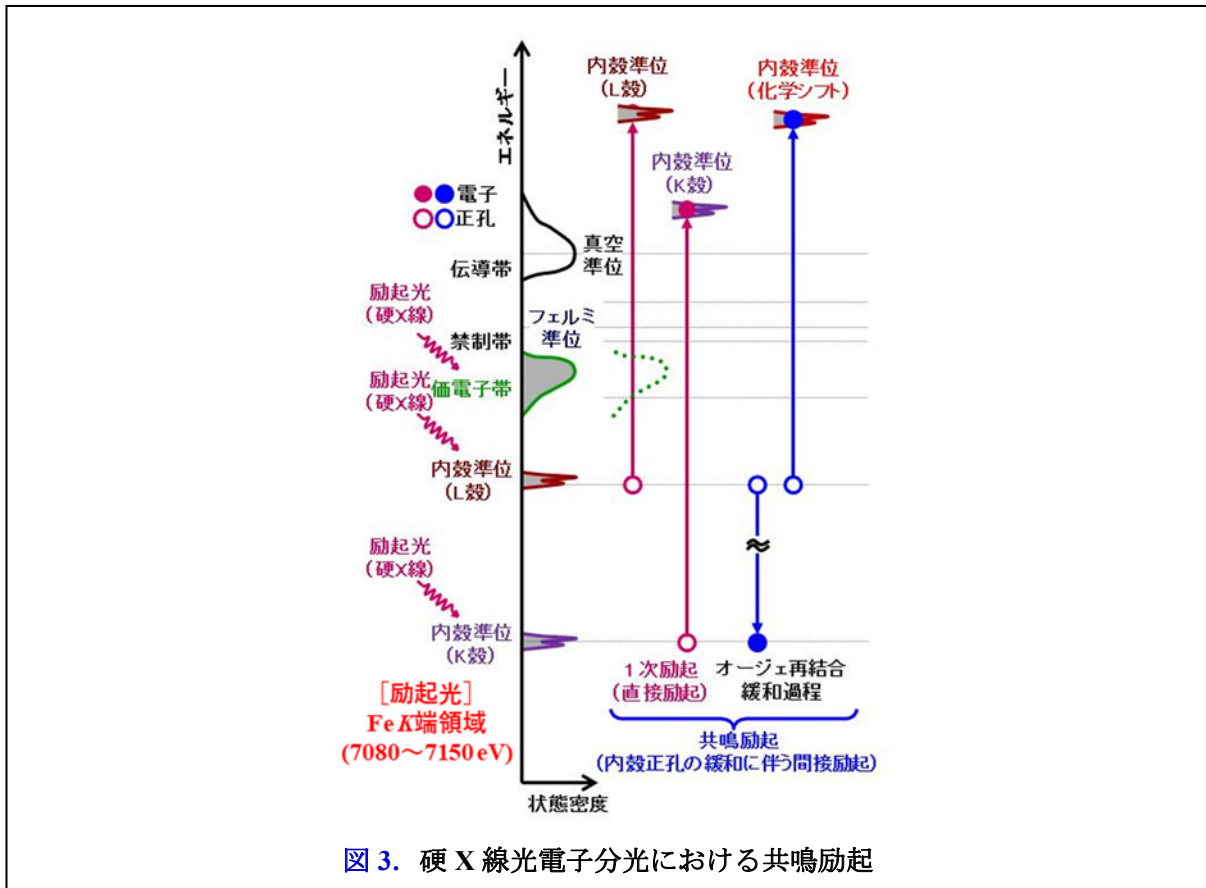
本課題では、検出深さ (光電子の脱出深度) が数 nm 程度である従来のラボ光源を用いた XPS に比べて、検出深さが数 10 nm 程度まで大きくなる放射光／硬 X 線 (7080 eV／励起エネルギー固定 < Fe K 端) を励起光とする通常の光電子分光 (HAXPES) を用いて、Cr₂O₃ 膜の影響を受けず、Cr₂O₃ 膜と母材合金の埋もれた界面近傍における化学結合状態を選択的に非破壊分析することが目的である (図 3)。さらに、放射光／硬 X 線 (Fe K 端領域 7080~7160 eV／励起エネルギー依存性) を励起光とする共鳴／硬 X 線光電子分光 (共鳴 HAXPES) を用いて、Fe 2p スペクトルの励起エネルギー依存性から Fe の価数状態を選別できる定始状態 (CIS) スペクトルを導出すると共に、励起光のエネルギーを固定した通常の HAXPES 測定では得られない Cr₂O₃ 膜と母材合金間における電荷移動の定量評価や化学結合状態の詳細な議論が可能となる。

実験：

本課題は、Cr₂O₃ 膜の膜厚が、埋もれた Cr₂O₃ 膜／母材合金界面近傍に存在する Fe の価数状態 (化学結合状態) に及ぼす影響を調査することが目的である。試料には、10 mm 角に切断された厚さ 1 mm の冷延鋼板を用いた。そして、この冷延鋼板上に RF 斜めスパッタ法によって成膜位置で膜厚が 0~約 30 nm に変化する Cr₂O₃ 膜を成膜した。

Fe K 端領域の放射光／硬 X 線 (7080~7150 eV) を用いた室温における共鳴 HAXPES 実験は、SPring-8/BL09XU で実施した[2]。BL09XU においては、Si 311 チャンネルカットを一次分光器と連動させた高分解能モノクロを用いることにより、Fe K 端領域の放射光／硬 X 線 (7080~7160 eV) を励起光に用いた共鳴 HAXPES スペクトルを測定した。この時、励起光に用いた硬 X 線は、試料表面の法線方向に対して 88°の角度ですれすれ入射して、試料表面の法線方向に放出された光電子は、BL09XU に設置された±7°の捕集角を有する静電半球型電子エネルギー分析器を用いて検出した。共鳴 HAXPES スペクトルの全エネルギー分解能は約 250 meV であった。

また、共鳴 HAXPES スペクトル測定時には、試料電流の励起エネルギー依存性である全電子収



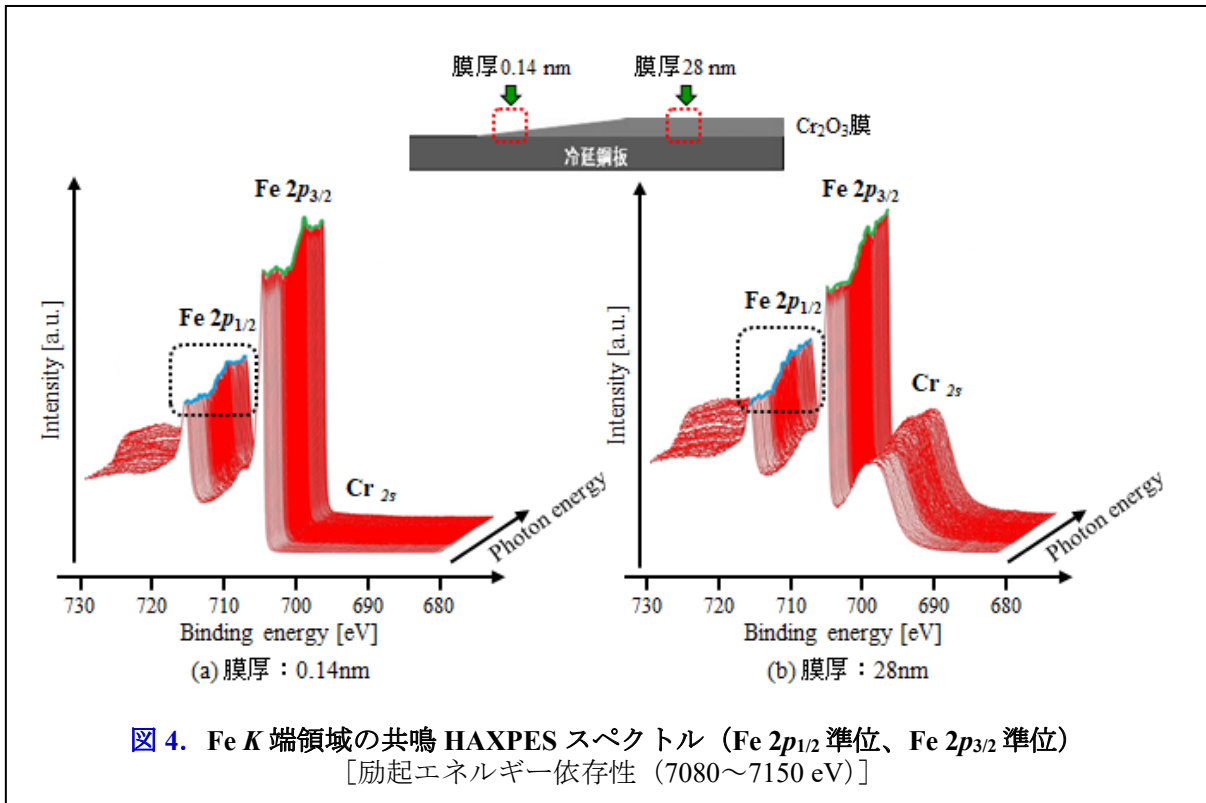
量吸収スペクトル (TEY-XAS)、ならびに Fe KLM Auger 強度の励起エネルギー依存性である部分電子収量吸収スペクトル (PEY-XAS) も測定した。この時、Fe KLM Auger 強度は、運動エネルギー 6342 eV にピークとして観測される構造の光電子放出強度とした。さらに、共鳴 HAXPES スペクトルにおける Fe 2p ピーク強度の励起エネルギー依存性から、Fe 2p_{1/2} 準位の定始状態 (CIS) スペクトルを導出した。この時、各励起エネルギーの X 線強度は、試料に入射する前の光路上に設置した散乱体からの散乱 X 線強度に比例するとして、この値によって規格化した。また、CIS スペクトルにおける光電子放出強度は、Fe K 端領域における共鳴に関与しない各 HAXPES スペクトルにおける O 1s ピーク強度 (結合エネルギー: 530.4 eV) によって規格化した。

さらに、共鳴 HAXPES 実験後、共鳴 HAXPES スペクトルを測定した位置 (試料の端からの距離) から、FIB 加工で断面 TEM 観察用試験片 (厚さ 20 nm 以下) を作製して、断面 TEM 観察/EDS 分析を行った。そして、各試験片における Cr、Fe および O の深さ方向/元素分析結果から、断面 TEM 観察用試験片の採取位置における Cr₂O₃ 膜の膜厚を実測した。この時、基板である冷延鋼板の表面凹凸が大きく、断面 TEM/EDS 像から抽出した元素別ラインプロファイルから Cr₂O₃ 膜と冷延鋼板の境界を明確に区別することができなかった。また、冷延鋼板上に形成された Fe 酸化膜と冷延鋼板の境界も区別することができなかった。そこで、Cr K 線が全て Cr₂O₃ 膜に起因すると仮定して、Cr K 線の積算強度と断面 TEM 観察用試験片の幅 (断面 TEM/EDS 像: 実測値) と厚さ (奥行/電子線透過方向: 実測値) から、断面 TEM 観察用試験片に存在する Cr 量を算出して、Cr₂O₃ 膜の膜厚に換算した。その結果、共鳴 HAXPES スペクトル測定位置 (試料の端からの位置) における Cr₂O₃ 膜の膜厚は、それぞれ 0.14 nm、0.56 nm、7.7 nm、28 nm、30 nm であることを確認した。

結果および考察:

まず、Cr₂O₃ 膜の膜厚が 0.14 nm および 28 nm となる位置において、Fe K 端領域 (7080~7150 eV) の励起エネルギーを用いて、Fe 2p_{1/2} 準位および Fe 2p_{3/2} 準位の共鳴 HAXPES スペクトルを測定した (図 4)。

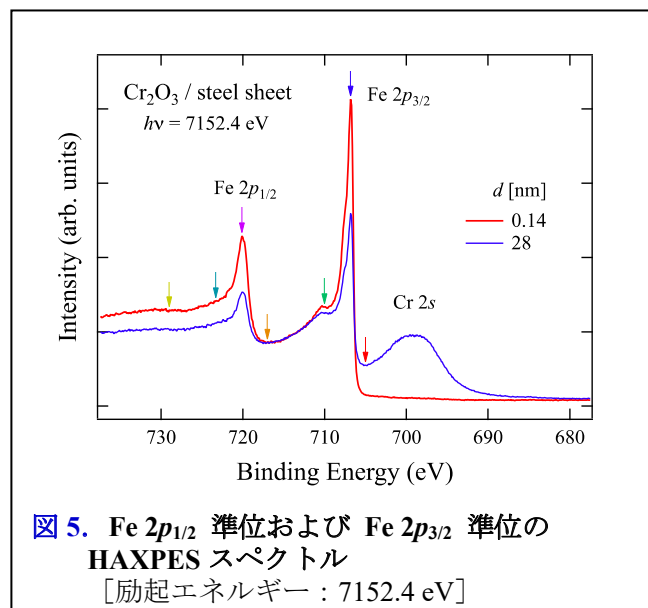
励起エネルギーを 7080 eV から 7150 eV まで変化させながら測定した各 HAXPES スペクトルの



検出深さは、光電子の脱出深さが 20~30 nm 程度であることから、埋もれた Cr₂O₃ 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数 (化学結合状態) を反映して、金属状態 (Fe⁰)、酸化物状態 (Fe²⁺あるいは Fe³⁺) に帰属される構造が検出されていると考えられる [3]。

本実験は、冷延鋼板上に作製された Cr₂O₃ 膜の膜厚が、常温常圧大気中に曝露された冷延鋼板に含まれる Fe の価数変化 (化学結合状態変化)、すなわち金属状態から酸化物状態への化学結合状態変化に及ぼす影響を調査することが目的である。そのため、Fe 2p_{1/2} 準位および Fe 2p_{3/2} 準位の HAXPES スペクトルにおいて、埋もれた Cr₂O₃ 膜/冷延鋼板近傍に存在する Fe の価数変化 (化学結合状態変化)、すなわち金属状態 (Fe⁰) および酸化物状態 (Fe²⁺あるいは Fe³⁺) の変化を示す構造の形状や位置 (結合エネルギー) の変化 (ケミカルシフト) を精度良く測定する必要がある。

そこで、Fe K 端の結合エネルギーよりも大きい 7152.4 eV を励起光に用いて、Cr₂O₃ 膜の膜厚が異なる 2 点 (0.14 nm、28 nm) において測定した Fe 2p_{1/2} 準位および Fe 2p_{3/2} 準位の各 HAXPES スペクトルを比較した (図 5)。その結果、Cr₂O₃ 膜に起因する Cr 2s 準位からの光電子放出強度 (699 eV 付近) に対する Fe の金属状態 (Fe⁰ : 707 eV/720 eV 付近) および酸化物状態 (Fe²⁺あるいは Fe³⁺ : 710 eV/723 eV 付近) に帰属される位置 (結合エネルギー) の光電子放出強度が、Cr₂O₃ 膜の膜厚増大に伴って減少していることは確認された。この時、金属状態に対する酸化物状態の光電子放出強度比を算出すると、膜厚が 0.14 nm の時は約 0.2、28 nm の時は約 0.4 であった。また、膜厚の変化に伴う金属状態のピーク位置シフトは (ケミカルシフト) はほとんどなく、酸化物状態に関しても価数変化 (化学結合状態変化) を示す明確なケミカルシフトは確認されなかった。



つまり、通常の HAXPES においては、 Cr_2O_3 膜が、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe から励起された電子に対して、 Cr_2O_3 膜の表面まで移動するのを阻害/遮蔽して、 Cr_2O_3 膜の表面から真空中に放出される光電子放出強度を減少させたことが確認されたと考えられる。また、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe から励起された電子を検出する HAXPES スペクトルにおいては、 Cr_2O_3 膜の影響が重なって、Fe $2p_{1/2}$ 準位および Fe $2p_{3/2}$ 準位における形状や位置（結合エネルギー）の変化（ケミカルシフト）だけでは、Fe の価数変化（化学結合状態）を明確にすることが難しくなったと考えられる。

次に、図 5 の HAXPES スペクトルにおける矢印で示した各位置（結合エネルギー：705.0、706.7、710.0、717.0、720.0、723.3 および 729.0 eV）において、結合エネルギー ± 0.5 eV の範囲で積算された光電子放出強度を算出して、その励起エネルギー依存性、すなわち定始状態（CIS）スペクトルを導出した（図 6）。

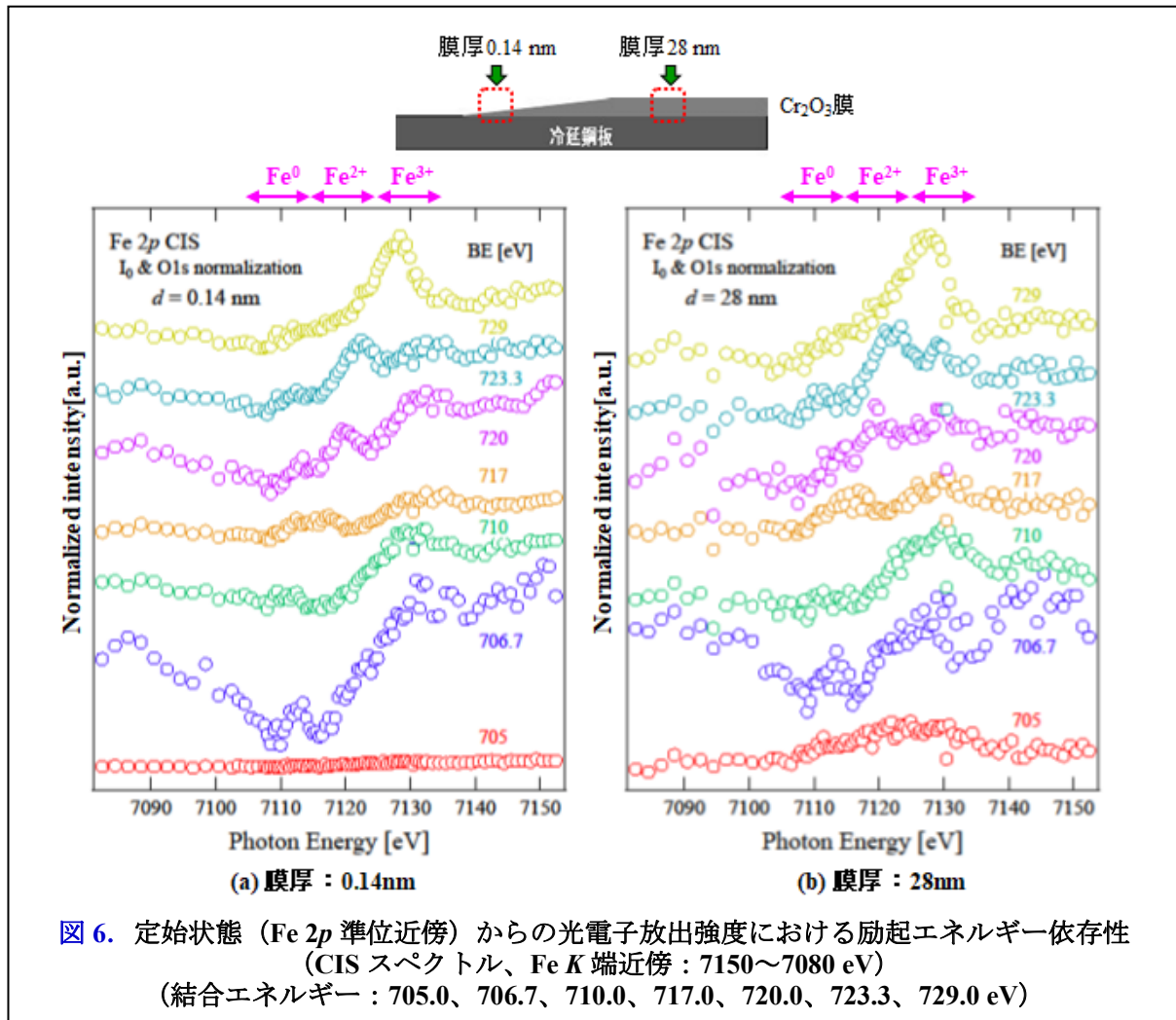
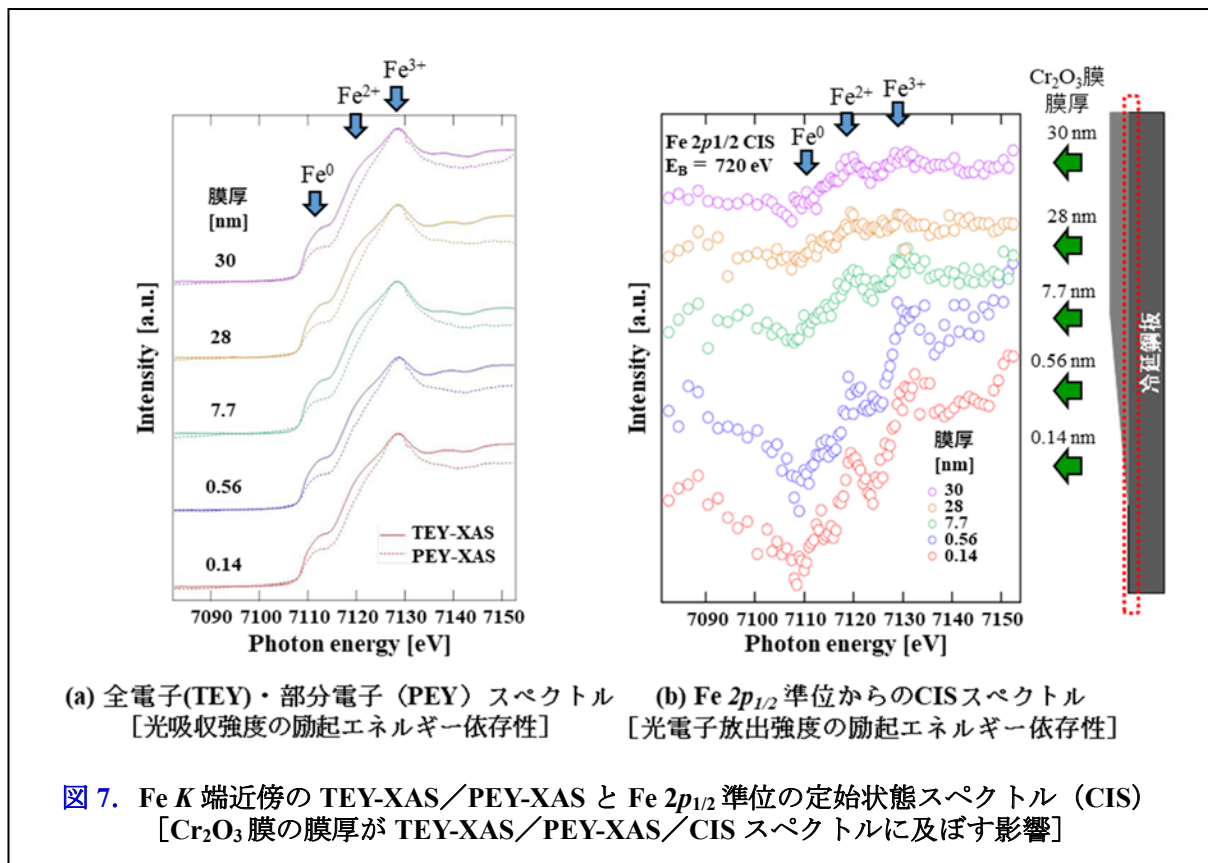


図 6 において、膜厚が 0.14 nm と 28 nm の場合を比較すると、結合エネルギー 706.7 eV の CIS スペクトルは、0.14 nm における共鳴現象が、28 nm に比べて大きく、励起エネルギー 7130 eV の Fe^{3+} に帰属される吸収ピークが顕著となった。これは、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe から励起された電子が、 Cr_2O_3 膜によって減衰されることなく、真空中に放出されたと考えられる。これに対して、結合エネルギー 710 eV から 723.3 eV の CIS スペクトルは、膜厚の違いに起因する共鳴現象が、結合エネルギー 706.7 eV の場合ほどの違いはなかった。これは、 Cr_2O_3 膜の存在に関係なく、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数（化学結合状態）を反映しており、膜厚 28 nm の場合は、膜厚 0.14 nm に比べて、 Cr_2O_3 膜によって、金属状態 (Fe^0) から酸化物状態 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) への価数変化（化学結合状態変化）が抑制されたと考えられる。

以上の結果から、Fe $2p$ 準位近傍を始状態（結合エネルギー）とする CIS スペクトルは、 Cr_2O_3

膜の膜厚が 0.14 nm となる位置における Fe 2p 準位よりも低エネルギー側 (705.0 eV) を始状態とした場合を除き、Fe⁰ (7110 eV 付近)、Fe²⁺ (7120 eV 付近) および Fe³⁺ (7130 eV 付近) と推定される Fe の価数状態 (化学結合状態) に対応した光電子放出強度の共鳴現象が確認された。従って、埋もれた Cr₂O₃ 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数状態 (化学結合状態) を反映した光電子放出強度は、単純なピーク構造で分離することは困難であり、広範囲の結合エネルギーに広がった金属 (Fe⁰) および酸化物 (Fe²⁺, Fe³⁺) の各多重項構造が存在していると考えられる。

最後に、Cr₂O₃ 膜の膜厚が異なる 5 点 (0.14 nm、0.56 nm、7.7 nm、28 nm、30 nm) で測定した全電子収量吸収 (TEY-XAS) スペクトルおよび Fe KLM Auger 電子収量 (PEY-XAS) スペクトル、ならびに同じ位置で測定した共鳴 HAXPES スペクトルから導出した Fe 2p_{1/2} 準位の定始状態 (CIS) スペクトルに関して、Cr₂O₃ 膜の膜厚依存性を調査した (図 7)。なお、各励起光エネルギーにおける CIS 強度は、720 eV の Fe 2p_{1/2} ピークに対して ±0.5 eV の範囲の光電子放出強度を積分することで得た。



TEY-XAS スペクトルは、硬 X 線を照射した時に真空中に放出された光電子による試料の帯電を中和して電気的中性を保つために試料へ流れ込む電流値の励起エネルギー依存性を測定する。これに対して、PEY-XAS スペクトルは、真空中に放出された光電子の一部、すなわち Fe KLM Auger 電子放出強度の励起エネルギー依存性を測定する。さらに、CIS スペクトルは、Fe 2p_{3/2} 準位あるいは Fe 2p_{1/2} 準位から放出された光電子放出強度の励起エネルギー依存性を測定する。つまり、検出深さが約 100 nm 程度の TEY-XAS スペクトルは、検出深さが約 20 nm 程度の PEY-XAS スペクトルや CIS スペクトルに比べて、相対的に表面から深い領域までの平均情報を検出している[4]。

従来の TEY-XAS スペクトルおよび PEY-XAS スペクトルにおいては、Cr₂O₃ 膜の膜厚が 0.14 nm から 30 nm まで変化しても、吸収スペクトルの形状は変化なく、Fe⁰ (7110 eV 付近)、Fe²⁺ (7120 eV 付近) および Fe³⁺ (7130 eV 付近) と推定されるエネルギー位置における吸収ピーク強度の変化から、埋もれた Cr₂O₃ 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化を明瞭に判別することはできなかった[5]。

これに対して、共鳴 HAXPES スペクトルから導出した Fe 2p_{1/2} 準位の定始状態 (CIS) スペクトルにおいては、Cr₂O₃ 膜の膜厚が 7.7 nm 以上になると、Fe 2p_{1/2} 準位からの光電子放出強度自体が減少すると共に、金属 Fe⁰ に帰属される励起エネルギー (7110 eV 付近) からの光電子放出強度は

減少して、Fe 酸化物 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) にそれぞれ帰属される励起エネルギー (7120 eV 付近、7130 eV 付近) からの光電子放出が増大していることが確認された (図 7b)。そこで、Fe $2p_{1/2}$ 準位 (結合エネルギー: 720 eV) を始状態とする CIS スペクトルにおいて、 Fe^0 (7110 eV) および Fe^{3+} (7130 eV) の光電子放出強度から、励起エネルギー 7080 eV から 7150 eV における光電子放出強度の最小値を差し引いた値を共鳴現象に關与する Fe^0 (7110 eV) および Fe^{3+} (7130 eV) の光電子放出強度として、 Fe^0 (7110 eV) に対する Fe^{3+} (7130 eV) の光電子放出強度比を算出した。そして、 Cr_2O_3 膜の膜厚が、 Fe^{3+} (7130 eV) / Fe^0 (7110 eV) 光電子放出強度比に及ぼす影響を調査した (図 8)。

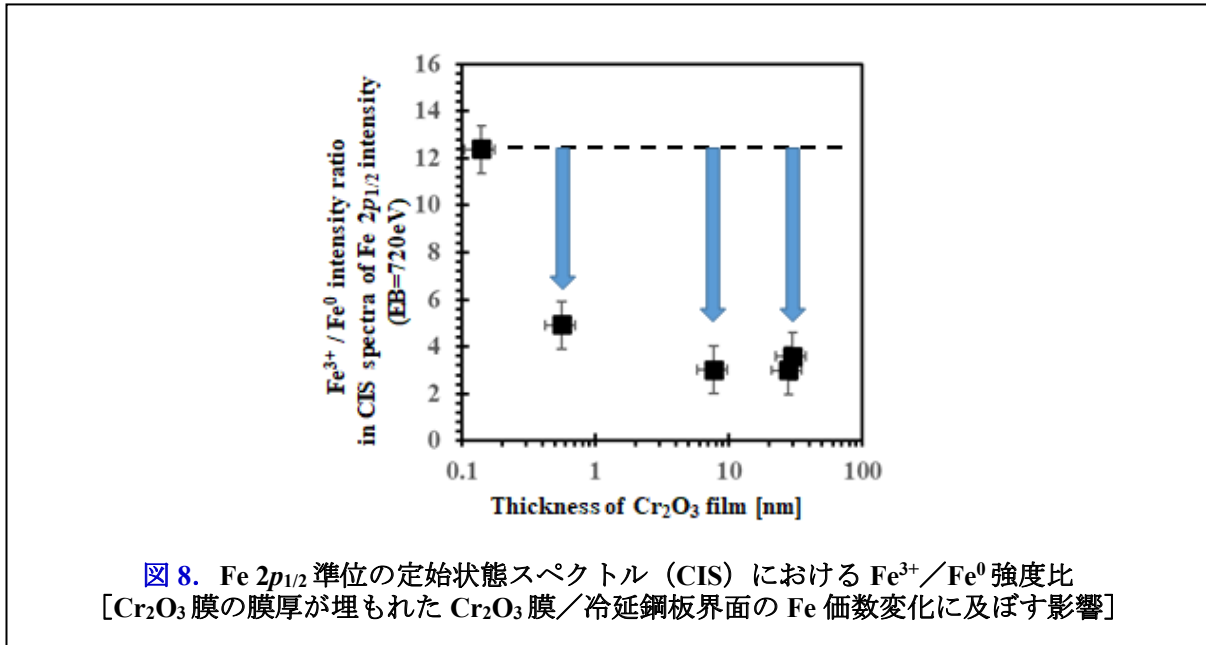


図 8 においては、 Cr_2O_3 膜の膜厚が大きくなるほど、 Fe^{3+} (7130 eV) / Fe^0 (7110 eV) 強度比が小さくなる傾向が得られたが、この傾向は、HAXPES スペクトル、TEY-XAS スペクトルおよび PEY-XAS スペクトルにおいては確認されず、共鳴 HAXPES スペクトルから算出された CIS スペクトルにおいてのみ確認された。従って、これらの分析方法を比較すると、CIS スペクトルは、TEY-XAS スペクトルや PEY-XAS スペクトルに比べて、Fe の価数変化に敏感な光電子のみを選択的かつ限定的に検出していると考えられる。つまり、膜厚が 0~30 nm 程度まで変化する Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化/化学結合状態変化を調査する目的には CIS スペクトルが最も適していた。その結果、冷延鋼板上に Cr_2O_3 膜が 7.7 nm 以上形成されることにより、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化 (酸化/化学結合状態変化) が抑制されたと考えられる。

また、従来のラボ光源 (Al $K\alpha$: 1487 eV / Mg $K\alpha$: 1254 eV) を用いた通常の光電子分光 (XPS) においては、検出深さが 10 nm 以下であるため[6]、 Cr_2O_3 膜の膜厚が 10 nm 以上になると、Fe の金属状態 (Fe^0) や酸化物状態 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) を判定できる Fe $2p$ 準位ピークが検出されなかった。また、硬 X 線を用いた通常の HAXPES においては、検出深さが 20~30 nm 程度であるため、埋もれた Cr_2O_3 膜/冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の金属状態 (Fe^0) および酸化物状態 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) に帰属される Fe の価数変化を反映した Fe $2p$ 準位ピークは検出できた。しかしながら、基板である冷延鋼板上に作製された Cr_2O_3 膜の膜厚が、Fe $2p$ 準位ピークにおける形状や位置の変化 (ケミカルシフト) に及ぼす影響は検出できなかった。さらに、Fe L_3 端 (Fe $2p$ 準位) 近傍の TEY-XAS スペクトルや PEY-XAS スペクトルにおいては、各収量法における検出深さの違い、あるいは Fe の価数変化を判別する光電子以外の 2 次電子等バックグラウンド信号も同時に検出していることにより、通常の HAXPES 同様、 Cr_2O_3 膜の膜厚が Fe の価数変化 (化学結合状態変化) に及ぼす影響を明確化できなかった。

本課題においては、Fe K 端近傍の高強度/エネルギー可変/放射光を用いて、Fe $2p$ 準位近傍の結合エネルギーを始状態とする光電子放出強度の励起エネルギー依存性、すなわち、定始状態 (CIS) スペクトルを抽出する共鳴 HAXPES 計測を行った。その結果、 Cr_2O_3 膜の膜厚が、埋もれた Cr_2O_3

膜／冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化（化学結合状態変化、金属／酸化物状態）に及ぼす影響について、従来技術では困難であったが、Fe K 端領域の硬 X 線を用いた Fe 2p 準位近傍の結合エネルギーと始状態とする共鳴 HAXPES（CIS スペクトル）計測によって、初めて定量的に実証できた。今後の課題は、Fe K 端近傍の硬 X 線を用いた Fe 2p 共鳴 HAXPES（CIS スペクトル）計測によって初めて観測された現象に関する物理的な起源を明らかにすることである。

まとめ：

埋もれた Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化（酸化／化学結合状態変化）を非破壊分析することを目的とする共鳴 HAXPES を用いた評価技術の開発に取り組み、成膜位置によって Cr₂O₃ 膜の膜厚が 0.14 nm から 30 nm 程度まで変化する冷延鋼板について、Cr₂O₃ 膜の膜厚が、基板である冷延鋼板に含まれる Fe の価数変化（化学結合状態変化、あるいは金属／酸化状態）に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 従来のラボ光源（Al K α : 1487 eV / Mg K α : 1254 eV）を用いた通常の光電子分光（XPS）、硬 X 線を用いた通常の HAXPES、ならびに Fe L₃ 端（Fe 2p 準位）近傍の全電子収量吸収（TEY-XAS）スペクトルおよび Fe KLM Auger 電子収量（PEY-XAS）スペクトルではできなかった Cr₂O₃ 膜の膜厚が、埋もれた Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化（化学結合状態変化、金属／酸化物状態）に及ぼす影響について、共鳴 HAXPES を用いて定量的に実証した。
- (2) 大気中に放置される冷延鋼板やステンレス冷延鋼板などの鋼材表面に不働態膜として機能する Cr₂O₃ 膜が膜厚 7.7 nm 以上形成されると、鋼材表面の酸化進行を抑制する工業的に有効な表面処理技術となることが初めて定量的に実証された。
- (3) Fe 2p 準位近傍の結合エネルギーを始状態とする光電子放出強度の励起エネルギー依存性、すなわち、定始状態（CIS）スペクトルから、埋もれた Cr₂O₃ 膜／冷延鋼板界面近傍に存在する Fe の価数変化（化学結合状態変化）を反映した光電子放出強度は、単純なピーク構造で分離することが困難であり、広範囲の結合エネルギーに広がった金属（Fe⁰）および酸化物（Fe²⁺、Fe³⁺）の各多重項構造が存在していると考えられる。ただし、本課題における共鳴 HAXPES 計測によって初めて明らかとなった現象に関する物理的な起源は不明であり、今後、他手法を含めた検討を重ねて解決すべき課題である。

今後は、Cr₂O₃ 膜に帰属される Cr の価数変化を調査するための共鳴 HAXPES を用いた非破壊分析技術の開発、ならびに深さ方向における Fe、Cr および O の価数変化を調査するための角度分散 HAXPES を用いた非破壊分析技術を開発して、ステンレス鋼における腐食反応機構を定量的に検証／明確化する。また、共鳴 HAXPES ならびに角度分散 HAXPES によって得られた結果を比較／相補解析することによって、従来技術では得られなかった深さ方向における化学結合状態変化が、鋼材の耐食性に及ぼす影響を定量的に検証／明確化する非破壊分析技術の開発に取り組む。

謝辞：

本課題で活用した共鳴 HAXPES 法は、PU 課題（課題番号：2017A0071）で確立された先端技術を活用した。そして、本課題に共鳴 HAXPES 技術を活用するにあたっては、下記に示す多くの方々にご指導いただきました（敬称略）。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

JASRI／保井晃、河村直己、水牧仁一朗、筒井智嗣、
名古屋大学 IMasSS・JASRI／池永英司
大阪府立大学／明渡悠、河端拓、下笠諒平

参考文献：

- [1] ISO/TS15510.
- [2] E. Ikenaga *et al.*, *Synchrotron Radiat. News*, **31**(4), 10 (2018).
- [3] M. C. Biesinger *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2717 (2011).
- [4] 野本豊和, あいち産業科学技術総合センターニュース, **12**(12), 5 (2015).
- [5] S. Couet *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 056101 (2008).
- [6] M. Nagoshi *et al.*, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 258 (2008).