

In situ 全反射 X 線分光法を用いたステンレス表面高温酸化過程の観察および  
耐高温酸化性付与アルミナコーティング剤添加イオン効果の検討  
In situ TREXS Analysis of Stainless Plates During High Temperature Oxidation  
Process and Investigation of the Effect of a Dopant in Protective Alumina Coating

阪東恭子<sup>1,\*</sup>, 小平哲也<sup>1</sup>, 久保利隆<sup>1</sup>, 阿部仁<sup>2,3,4</sup>, 丹羽尉博<sup>2,3</sup>, 魯邦<sup>5</sup>, 董凱悦<sup>5</sup>, 高草木達<sup>5</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1<sup>3</sup>  
総合研究大学院大学, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>4</sup>茨城大学 大学院理工学研究科, 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

<sup>5</sup>北海道大学 触媒科学研究所, 〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

Kyoko BANDO<sup>1,\*</sup>, Tetsuya KODAIRA<sup>1</sup>, Hitoshi ABE<sup>2,3,4</sup>, Yasuhiro NIWA<sup>2,3</sup>, Bang LU<sup>5</sup>, Kaiyue DONG<sup>5</sup>, Toru TAKAKUSAGI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,  
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>3</sup>The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI,  
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,  
2-1-1, Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

<sup>5</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University,  
Kita21, Nishi10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

## 1 はじめに

ステンレスは強靱で耐環境性も高く、工業用部材から生活用品に至るまで様々な用途で広く用いられている。しかしながらステンレスを大気中で1000℃に近い高温にさらすと、その内部まで酸化され脆化してしまうブレイクアウェイ酸化が進行する。ステンレスの耐高温酸化性を向上させる手法の一つとして、酸素バリア性のあるコーティング剤で表面をコートする方法が検討されてきている。例えば、形状制御されたベーマイト(AIO(OH))ナノ粒子を分散させたゾル（高温処理によりアルミナに相変化するもので、前駆体であるベーマイト分散ゾルを以下アルミナゾルと呼ぶ）をステンレス表面にコートすることにより、耐酸化性を200℃近く向上させることができるが[1]、900℃以上の高温状態ではブレイクアウェイ酸化が起り、表面は褐色に変色する。コーティング剤の性能向上を検討する中で、アルミナゾルにCeやZrのイオンを添加することで耐高温酸化性が向上することが見いだされ[2]、1000℃での繰り返し加熱処理後も表面の光沢が保たれることが示された。そこで、本研究では、アルミナゾルに添加されたイオンが高温処理条件でどのように耐酸化性向上に寄与しているのか解明することを最終目的とし、ステンレス表面での構造変化を観察するために全反

射 X 線分光法(TREXS)[3,4,5]を用いて検討を行った。TREXSはX線を全反射する表面の数nmにある構造に関する情報を抽出することが可能な分析手法であり、本研究のような表面反応を追跡する上で、強力な手法となると期待した。

## 2 実験

試料として用いたステンレス板は、市販の厚さ1mmのSUS304板であり、シャーリング裁断で所定の大きさに切り出したものを、アセトンで超音波洗浄をしたのち使用した。コーティングに用いたアルミナゾルは川研ファインケミカル社製アルミナゾルCSA-110ADとアルミナゾルCSA-310ADであり、両方とも50nm×10nmに形状制御されたベーマイトのナノ粒子を分散させたゾルである。特にCSA-310ADはCe, Zrのイオンが添加され耐高温酸化性が向上したとされるコーティング剤である。これらのゾルは、4倍、40倍、60倍に脱イオン水で希釈し、ディップもしくは滴下した後に乾燥することで、SUS304板にコートしている。

In situ TREXS測定は、PF BL-9C, BL-9A, PF-AR NW2Aで行った。PF BL-9Cでは、PF阿部の開発したステンレス製 in situ TREXSセル[5]を用いて、20%O<sub>2</sub>/Heガス流通下で室温から436℃までの加熱下で連続的にTREXS測定を行った。PF BL-9Aでは、

さらに高温での加熱を目指して、北大高草木が開発した石英製セル[6]にアルミナサンプルホルダーを組み込んだセルを、偏向全反射蛍光 XAFS 測定用に開発された4軸精密ステージに固定して[7]、全反射条件になるように調整し、20%O<sub>2</sub>/He ガス流通下で室温から 857 °C までの加熱下で連続的に TREXS 測定を行った。BL-9A, 9C とともに検出器はイオンチャンバー(I<sub>0</sub>:100%N<sub>2</sub>, I: 15%Ar+85%N<sub>2</sub>)を用いた。PF-AR NW2A では、前述の PF BL-9A で用いた石英セルを用いた測定システムを NW2A のビームラインの高さに合わせて調整して使用し、蛍光体付きフォトダイオードアレイで反射光を測定した[3,8]。PF BL-9A, 9C では、Grazing Angle は約 4.0 – 5.4 mrad で Cr K-edge から Fe K-edge までのエネルギーを Quick スキャンモードで測定し、PF-AR NW2A では Grazing Angle を約 8.8 mrad の条件にて Dispersive モードで Ce L<sub>III</sub>-edge から Cr K-edge までの X 線をワンショットで照射する測定法を用いた。さらに、PF BL-9A では ex situ モードで TREXS と蛍光 XAFS の同時測定も行った。

### 3 結果および考察

測定に用いたステンレス板は肉眼では平たんにみえるが、レーザー顕微鏡で観察すると表面には 2μm 程度の凹凸がある。したがって、反射光の形状は図 1 に示すように、ダイレクトビームと比較してかなり広がりのある形状になる。

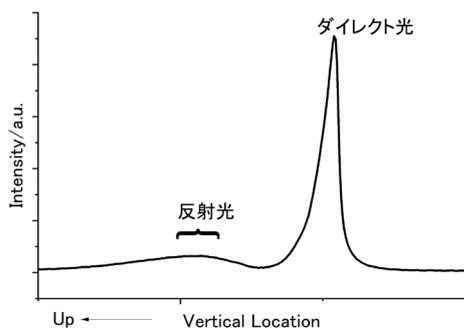


図 1 SUS304 板での X 線半割状態でのダイレクト光と反射光。PF-AR NW2A Dispersive モードで 5660 – 6188 eV の X 線を照射した時の結果。

図 2 にはステンレス製 in situ TREXS セルを用いて測定した、表面をコートしていない SUS304 板を 436 °C までの加熱している状態での Fe K-edge EXAFS のフーリエ変換の変化を示す。バルクは金属状態であるが、400 °C 付近から表面の Fe の酸化が進行し、Distance が 0.17 nm の位置に Fe-O に帰属されるピー

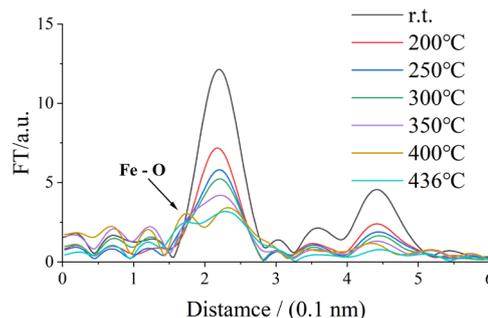


図 2 コートなし SUS304 に関して測定した in situ Fe K-edge TREXS のフーリエ変換スペクトル。

クが現れる。このことから、400 °C ですでに再表面の Fe 原子の酸化が進んでくることが確認された。

図 3 は、表面をコートしていない SUS304 板に関して 900 °C まで大気中で加熱処理した時の Dispersive モードで測定した Cr K-edge in situ TREXS の結果を示す。加熱温度の上昇とともに、酸化された Cr が表面に析出してくるので、Cr K-edge XANES の強度の増大とともに、酸化された Cr 種の寄与によるホワイトラインの増大がみられる。さらに、加熱中 XANES の形状は徐々に変化する。プレエッジ領域も 782 °C から 896 °C の間で特異的な構造が出現し消失するなど、複数の酸化物相が混ざりながら形成されている様子が確認できた。

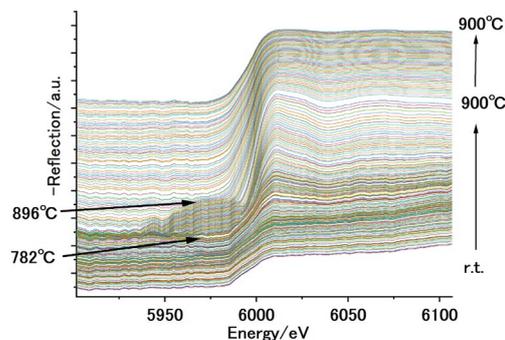


図 3 コートなし SUS304 板の Cr K-edge dispersive in situ TREXS 測定結果。

図 4 には石英製セルでアルミナゾル CSA-310AD をコートしたサンプルを 857 °C まで加熱処理しながら測定した Ce L<sub>III</sub>-edge の in situ TREXS スペクトルを示す。原料のゾルには元々 Ce<sup>3+</sup> がドーブされているため、Ce<sup>3+</sup> による寄与 (5726.0 eV) が低温では優勢であるが、Ce<sup>4+</sup> による寄与も 5736.9 eV に若干現れている。温度が 672 °C では、Ce<sup>4+</sup> (5727.6, 5736.9 eV) が

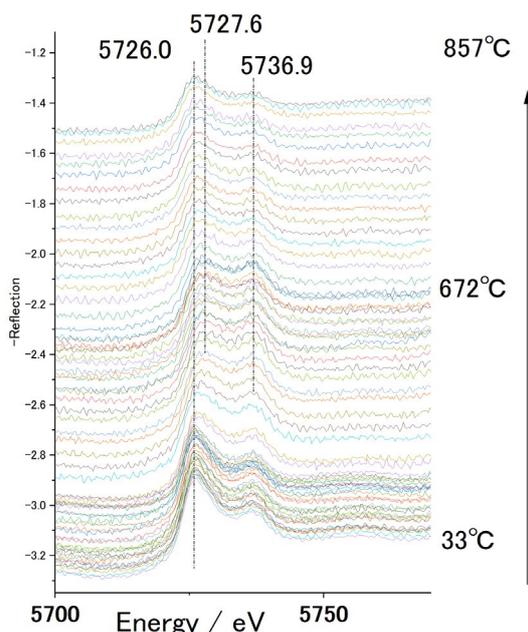


図 4 アルミナゾル CSA-310AD をコートした SUS304 の Ce L<sub>III</sub>-edge in situ TREXS 測定結果。

優勢になり、さらに高温になると再び Ce<sup>3+</sup>が優勢になる変化がみられた。

最後に、全反射蛍光 XAFS で Ce L<sub>III</sub>-edge を測定した結果を図 5 に示す。これは個々のサンプルをそれぞれの温度で処理して ex situ 測定した結果である。200, 800, 900, 1000 °C 処理サンプルいずれも Ce<sup>3+</sup>の寄与がメインであるが、900 °C 以下では Ce<sup>4+</sup>の成分によるピークも 5737.9 eV に表れている。1000 °C 処理サンプルではこの Ce<sup>4+</sup>のピークは完全に消え Ce<sup>3+</sup>のみとなっている。また、図 4 の in situ での測定結果にくらべ ex situ 測定の結果では Ce<sup>4+</sup>の寄与は弱く、加熱条件下でみられる Ce と状態が異なることが推定される。このような Ce の価数変化が耐高温酸化性と関連があるのか今後の検討課題としたい。

また、全反射蛍光 XAFS と同時に測定した TREXS を比較すると、Ce のように表面にしか存在しない成分に関して大きな差はみられなかったが、Cr, Fe といったバルクに含まれる成分に関しては、全反射蛍光 XAFS にはバルクの金属成分による寄与が強く重なってきた。これは試料表面のラフネスにより、全反射しなかった入射 X 線により励起されたバルクからのシグナルも相当入ってきたためと考えられる。

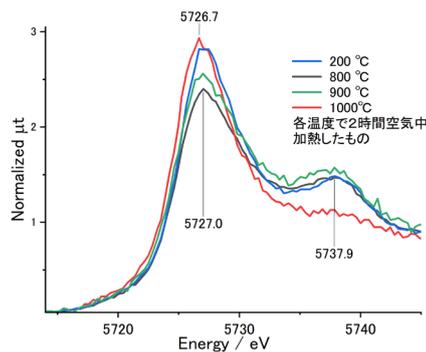


図 5 Ce L<sub>III</sub>-edge ex situ 全反射蛍光 XAFS 結果。各温度で処理したサンプルを室温大気下で測定。

#### 4 まとめ

TREXSにより市販のステンレス表面の高温酸化過程の in situ 観察、および耐高温酸化性を付与するコーティング剤にドーパされたイオンの高温での状態変化を in situ で観察することに成功した。得られた結果をもとに耐高温酸化性発現機構の解明につなげたいと考えている。金属板のような試料のごく表面付近の情報を得る手法として TREXS は大変有効な方法であるということが確認できた。

#### 謝辞

本研究に関して、コーティング剤をご提供くださった川研ファインケミカル社永井直文博士、伊野庸介氏に感謝申し上げます。また in situ TREXS 測定にご協力いただいた北海道大学佐藤良昭研究員、物質構造科学研究所城戸大貴特別助教に感謝申し上げます。また、本研究は JURCC 課題番号 23DS0463, 23DS0319, 24DS0649, 24DS0671 の支援をうけて実施されました。

#### 参考文献

- [1] A. Sayano, et al., *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, **124**, (2016) 448.
- [2] 特開 2021-116466.
- [3] H. Abe, et al., *J. Phys. Conference Series*, **502** (2014) 012035.
- [4] H. Abe, et al., *J. J. Appl. Phys.*, **55**, 062401 (2016)
- [5] H. Abe, et al., *AIP conference Proceedings*, **2054**, 040016 (2019).
- [6] D.-Y. Kim, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, (2022) 14140–14149.
- [7] B. Lu, et al., *J. Phys. Chem. C*, **125**, (2021) 12424 – 12432.
- [8] T. Matsushita, et al., *Appl.Phys.Lett.*, **92**, 024103 (2008).

\* kk.bando@aist.go.jp