

In situ TREXS Observation of the Oxidation Process of an Alumina Coated Stainless Steel Plate at High Temperature

阪東恭子^{1,*}, 小平哲也², 久保利隆², 城戸大貴¹, 丹羽尉博¹, 魯邦³, 高草木達³

¹ 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

² 産業技術総合研究所, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

³ 北海道大学 触媒化学研究所, 〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

Kyoko K. BANDO^{1,*}, Tetsuya KODAIRA², Toshitaka KUBO², Daiki KIDO¹, Yasuhiro NIWA¹,
Bang LU³, and Satoru TAKAKUSAGI³

¹Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

³Institute for Catalysis, Hokkaido University, Kita 21 Nishi10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

1 はじめに

ステンレス鋼は常用の条件下では強靱で化学的にも安定性が高いことから、様々な製品の部材として広く使用されている。通常の使用条件では、ステンレス表面には酸化クロムの不働態被膜が形成され、バルク内部の酸化を抑制している。しかしながら、ステンレス鋼を大気中で高温にさらすと、バルク内部まで酸化され（ブレイクアウェイ酸化）、表面の変色、部材の脆化が進行する。ステンレス鋼表面の高温酸化を抑制することを目的に、酸素バリア機能のあるコーティング剤が開発されてきている。我々は特に、形状制御されたペーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)ナノ粒子を分散させたゾル（以下、アルミナゾルと呼ぶ）をコーティング剤として用いた場合のステンレス鋼の耐高温酸化性発現の機構に関して検討してきた。このアルミナゾルをコーティングすることにより、ステンレス鋼の耐高温酸化性をコーティングしないステンレス鋼と比較して約 200°C 向上させることが報告されている[1]。さらに、このアルミナゾルに Ce, Zr 等のイオンを添加したゾルをステンレス鋼の表面にコーティングすると、1000°C での繰り返し高温処理でもブレイクアウェイ酸化を抑制することが可能になることが見いだされた[2]。アルミナゾルのコーティングの有無でステンレス鋼表面の高温酸化にどのような違いがでるのか、また、アルミナゾルへの Ce や Zr 等のイオンの添加による耐高温酸化性の向上はどのような機構であるのかを解明するため、高温酸化条件下でのステンレス鋼表面の *in situ* 全反射 X 線分光法(TREXS)観察を試みた[3]。TREXS は試料表面で全反射させた X 線を測定し、表面からの深さ数 nm の構造に関する情報（斜入射角の調整により情報の得られる深さは変化する）が得られる[4,5,6]。先行課題 2021G667, 2023G536 では、市販の SUS304 板を用いて *in situ* TREXS 測定を行った[3,7]。本課題

では、ステンレス表面上で X 線がより効率よく全反射し、斜入射角のより精度の高い調整を可能にするように、表面を鏡面加工した SUS304 板（以下 SUS304_m と呼ぶ。_m は鏡面仕上げサンプルを示す記号として用いた）を試料として、アルミナゾルコーティングの有無による SUS304_m 表面の高温での構造変化の違いを観察するとともに、コーティング剤に含まれる Ce や Zr イオンの耐高温酸化性発現機構について検討した。

2 実験

試料として用いたステンレス板は、アマゾン社から購入した #800 番仕上げ板厚 1mm の鏡面ステンレス板（ノーブランド品）である。これを、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。コーティング剤は川研ファインケミカル社製アルミナゾル CSA-110AD[11] とアルミナゾル CSA-310AD[12] であり、50 nm × 10 nm に形状制御されたペ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ている。これらのゾルを、4 倍に脱イオン水で希釈した溶液に、洗浄した SUS304_m 板をディップし乾燥することで、アルミナゾルコート SUS304_m 板とした。

In situ TREXS 測定は、PF BL-9C, BL-12C, PF-AR NW2A で行った。プラズマ反応用に電極挿入口が組み込まれた透過型 XAFS 測定用石英製セル[8]を利用し、セル内部にアルミナ製試料台を固定し(Fig.1)、セル全体を 4 軸精密ステージ [9] に設置、全反射条件になるように調整した。測定時セルのバルブは解放状態にし、大気下で室温から 940°C まで 5.2°C/min で昇温し、940°C で 1 時間保持した。試料位置の温度は、測定温度が 940°C の時試料温度は約 900°C に到達していることを別途確認している。この加熱昇温

プロセス中連続的に TREXS 測定を行った。BL-9C, 12C では Cr K-edge から Fe K-edge (5483 – 8413 eV) を 1 スペクトル 120s の Quick モードでスキャンし、イオンチャンバー(I: 100%N₂)を用いて反射光を測定した。PF-AR NW2A では、Dispersive モードで Ce L_{III}-edge から Cr K-edge(5661 – 6200 eV)の範囲を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[8]。反射率を計算するためのダイレクト光は、セルを下方にずらし X 線が試料に当たることなくセルを通過する状態に調整して測定した。

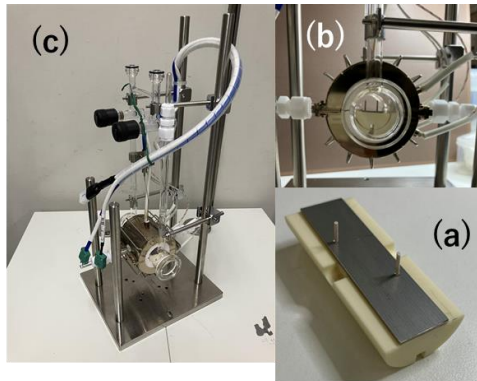


Figure 1. TREXS測定用石英ガラスセル。
(a)アルミナ製ホルダーにSUS板をのせた状態。
(b)(a)をセル内に固定した状態。(c)全体。

3 結果および考察

3.1 Dispersive Mode in situ TREXS (PF-AR NW2A)

鏡面仕上げした SUS304_m の平滑性を確認するためレーザー顕微鏡で観察した結果の一例を Fig.2 に示す。先行課題で使用した市販の SUS304 板試料（赤線）に対して、鏡面仕上げ品（黒線, SUS304_m）は表面の平滑性が 1/100 程度改善し、表面の凹凸は従来試料の約 2 μ m から、鏡面仕上げ試料では < 10 nm 程度であることが確認できた。

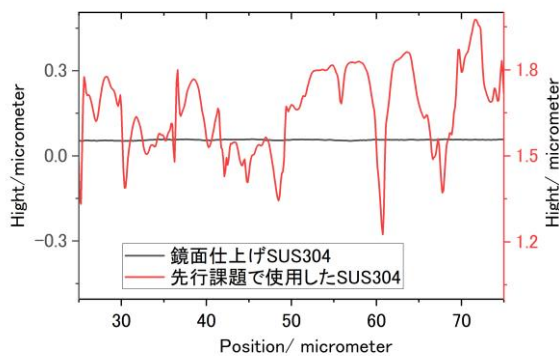


Figure 2. レーザー顕微鏡(オリンパスOLS5000-SAF)による TREXS用SUS304板表面の観察

実際、NW2A で全反射条件調整時に、入射 X 線をおおむね半割する状態で測定したダイレクト光と反射光の強度比を見るスペクトルで比較しても(Fig.3)、鏡面反射光強度が著しく改善した。鏡面仕上げ試料の反射光はピークが分裂し、2,3 個ピークが出てし

まう条件もあり、これは X 線に垂直方向に試料が傾いていた可能性があるのではないかと推定している。

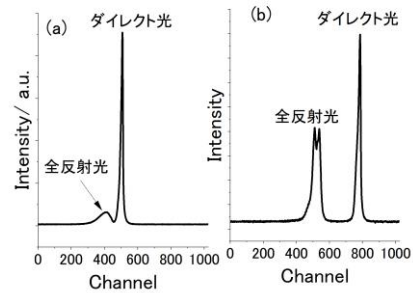


Figure 3. 入射X線半割状態でのダイレクト光と反射光の比較。
(a)先行課題で用いたアルミナゾルコートSUS304。
(b)アルミナゾルコート鏡面SUS304。

コーティングなしの SUS304_m 試料に関して NW2A で Dispersive モードで得られた in situ TREXS スペクトルを Fig.4 に示す (Y 軸には反射強度をとっている)。表面に存在する元素による吸収は下向きに表れる)。先行課題の実験と比較して、反射強度は改善し、Cr K-edge をはっきりと検出することができたものの、試料表面の荒れや、X 線垂直方向に傾きがあったことに起因すると思われるゴーストピークが何本も見られた (Fig.4, 55°C のスペクトル)。実際、加熱前の全反射条件での反射光の強度は、コーティングしてある試料の方が、コーティングしていない試料より強く、コーティングすることで試料表面がより平滑化されることが推定された。コーティングなし SUS304_m をさらに加熱昇温すると、Cr 酸化物による吸収端が 469.55°C以降急激に強度が増大する(Fig.4)。しかしながら 749°Cを超えると反射強度が著しく減衰し、Cr K-edge 吸収端の形状が判別できなくなった。原因としては、温度上昇による膨張もしくは試料表面の組成変化、表面状態の荒れで、全反射条件を満たさなくなったことが推定された。高温処理後室温に戻しても、スペクトルは改善しなかった。熱膨張以外の要因が大きく影響しているものと考えた。

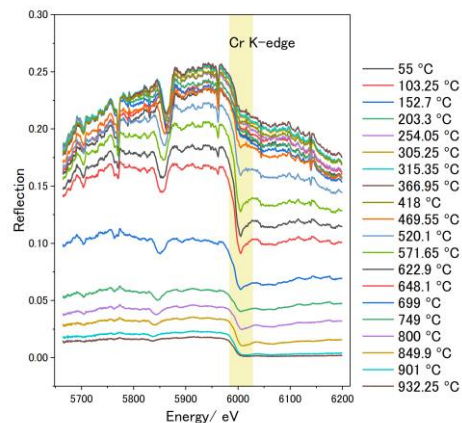


Figure 4. SUS304_mの加熱昇温条件下での in situ TREXS スペクトル。Grazing Angle = 13.9 mrad.

アルミナゾル CSA-310AD をコーティングした SUS304_m を同様に NW2A で測定した結果を Fig.5 に示す。先行課題の実験では、表面の不均一性のため、解析可能なスペクトルは測定できなかったが、本課題の中の測定では、Cr K-edge をとらえることができた。ただし、5727 eV 付近に現れるはずの、アルミナゾルに添加されている Ce の L_{III}-edge 吸収による反射率の減衰は観測できなかった。この点に関しては今後の検討課題となる。アルミナコーティングした試料でも、コーティングなしの試料と同様に、高温では著しい反射率の低下がみられた。反射率が急激に落ちる温度も 739 °C 付近であり、コーティングなし SUS304_m(Fig.4) と似た結果となった。

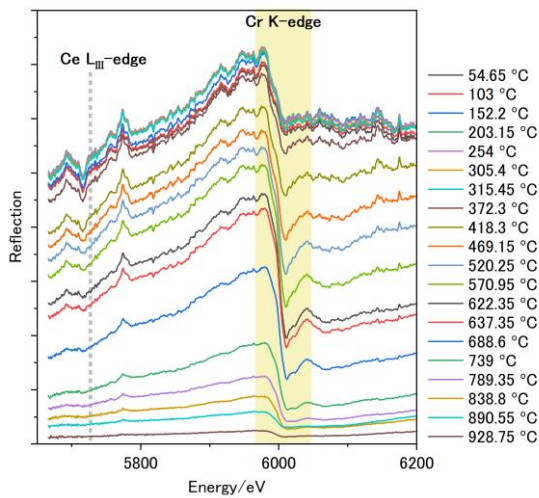


Figure 5. アルミナゾルCSA-310ADをコーティングしたSUS304_mの加熱昇温条件下でのin situ TREXSスペクトル。Grazing angle = 14.5 mrad.

Dispersive モードで測定したスペクトルの詳細な解析は困難であったが、約 640°C 付近で測定されたスペクトルをアルミナコーティングなしの試料、コーティングした試料と比較すると、Fig.6 (Y 軸は-(反射率)をとっている) のようにエッジ位置の違いや吸収端

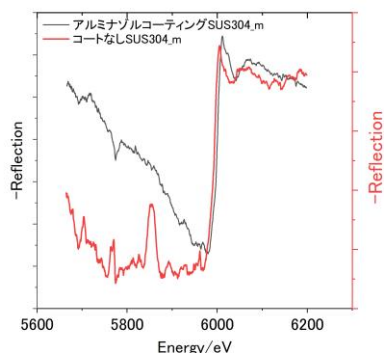


Figure 6. コーティングなしSUS304_m (648.1 °C)とアルミナゾルCSA-310ADコーティングトSUS304_m (637.35°C)でのin situ TREXSスペクトル。

後のプロファイルにも差が見られ、Cr の化学状態の違いが示唆された。

3.2 Quick Scan Mode in situ TREXS (PF BL-9A,12C, 9C)

先行課題の中で、表面をコーティングしていない市販 SUS304 板 (鏡面仕上げはしていない) に関して、20%O₂+80%He 混合ガスを流速 3ml/min で流しながら、加熱昇温して測定した in situ TREXS の結果を Fig.7 に示す。この実験では最高温度 859°C まで加熱をおこなった。600°C から Cr K-edge の強度が強くなり始め、更に 700°C では Mn K-edge が現れる。800°C では Fe K-edge に比較して、Cr K-edge の強度が勝るようになり、高温酸化により、酸化された Cr が表面に析出してくる様子が観察できた。

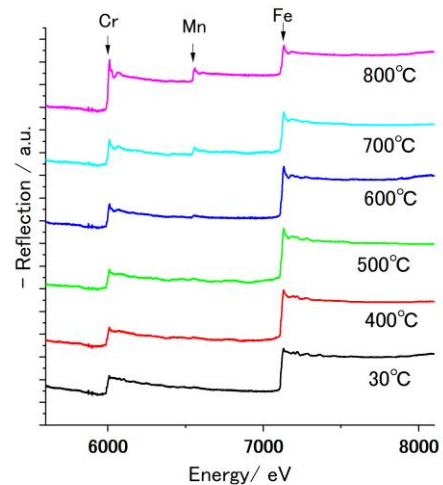


Figure 7. コートなしSUS304板を20%O₂/He中で加熱した時のin situ TREXS スペクトル。Grazing angle = 6.5 mrad.

更に、857°C で加熱を続けると、Fig.8 のように、Cr K-edge, Mn K-edge が成長し、Fe K-edge が相対的に最も弱くなり、最表面上への更なる Cr, Mn 酸化物層の形成が示唆された。

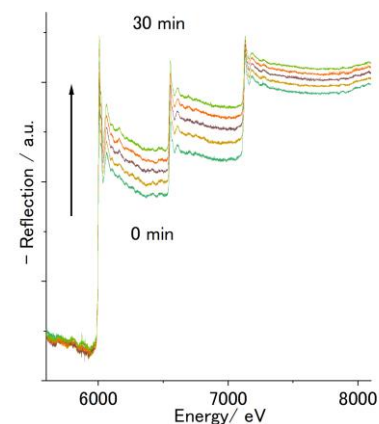


Figure 8. コートなしSUS304板を20%O₂/He中で加熱した時の30分間のin situ TREXS スペクトル経時変化。Grazing angle = 6.5 mrad.

Fig.9, Fig.10 にはそれぞれ SUS304_m にアルミナゾル CSA-310AD, CSA-110AD をコーティングした試料を大気中で昇温しながら Quick モードで測定した in situ TREXS スペクトルを示す。CSA-310AD をコーティングしたサンプルではアルミナゾルに添加されている Ce イオンの L_{III}, L_{II}-edge の吸収が観測された (Fig.9)。この Ce イオンによる吸収は 800°C 付近まで検出され、900°C になると Ce の吸収が消えるのと入れ替わりに Cr K-edge が顕著に表れてくることがわかった。しかしながら、934.05°C (設定温度は 940°C) に達した時点では Cr K-edge の吸収強度は Fe K-edge に比較して弱く、940°C で保持している間に、Cr および Mn の析出が進行し、Cr の寄与が Fe よりも強くなる。

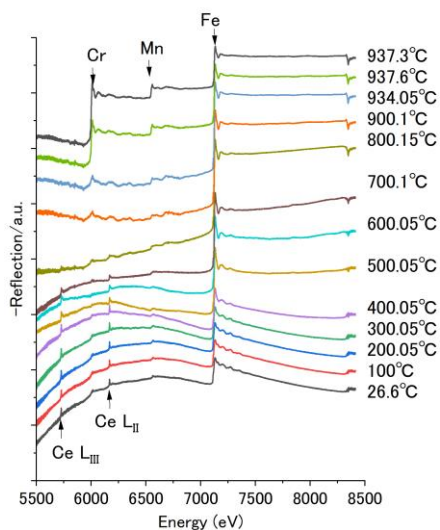


Figure 9. アルミナゾル CSA-310AD コート SUS304_m の大気下加熱昇温条件での Quick モード in situ TREXS スペクトル。Grazing angle = 9.95 mrad。

これに対して、Ce が添加されていない CSA-110AD をコーティングしたサンプルでは、500°C 付近より Cr K-edge による吸収が判別できるほどになる。その後 940°C 付近まで加熱した時点で、Cr K-edge は Fe K-edge に勝る吸収強度になる。また、Fe K-edge XANES より高いエネルギー領域では反射率が著しく低下し、微細構造が判別できなくなった。これも、高温酸化により試料表面の組成、構造が変化し、全反射条件から外れてしまったためではないかと推定している。

試料の温度を連続的に変化させながら Quick スキャンモードで TREXS 測定する場合は、スペクトルの測定中にサンプル温度が変化してしまうという難点があるが、Dispersive モードに比較して、1 点当たりの測定時間が長くなるので、スペクトルの見た目はノイズが軽減し、微細なシグナルを得ることが可能になり、Ce L_{III}, L_{II}-edge の吸収が検出できたものと推定している。

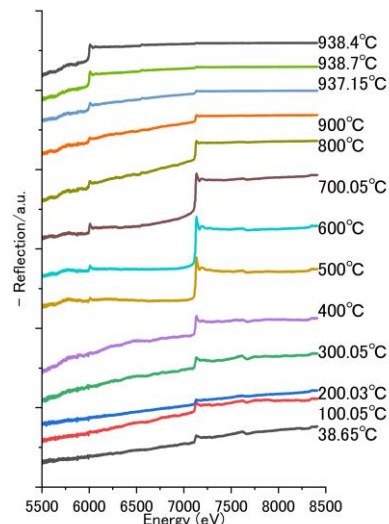


Figure 10. アルミナゾル CSA-110AD コート SUS304_m の大気下加熱昇温条件での Quick モード in situ TREXS スペクトル。Grazing angle = 7.24 mrad。

2 種類のアルミナゾルをコーティングした SUS304 の in situ TREXS の結果より、表面をコーティングしない SUS304 と比較して、加熱処理前のサンプルにおいては、Fe K-edge が Cr K-edge に比べて、著しく強く表れた。表面をコーティングしない SUS304 では Cr K-edge が Fe K-edge の 1/3 程度の強度で検出されるのに比較すると、大きな違いである。アルミナゾルをコーティングすることにより、SUS304 表面に存在していた Cr が、コーティング層に分散した可能性もあるのではないかと考えている。

4 まとめ

SUS304 の大気中での高温酸化を抑制するため開発されたアルミナゾルコーティング剤の耐高温酸化性発現機構解明を目指して、加熱昇温条件下での in situ TREXS 測定を実施した。鏡面仕上げした SUS304_m 板を試料として使用することにより Dispersive モードでアルミナゾルをコーティングした表面での TREXS 測定に成功した。Quick モードで測定した in situ TREXS により、コーティングをしない SUS304 では 800°C (測定された温度、実際の試料は約 760°C 程度と推定される) で、表面に Cr, Mn の析出が顕著に見られたのに対し、アルミナゾルをコーティングした SUS304 では、800°C での Cr, Mn の析出は抑制された。Ce, Zr のイオンを添加していないアルミナゾル (CSA-110AD) でコーティングした SUS304 は、940°C (設定温度) に到達した時点で Cr の析出が顕著になり、反射強度の著しい低下がみられた。

アルミナゾルに Ce, Zr イオンを添加した CSA-310AD をコートした SUS304 では、800°C まで表面には Ce の存在が確認され、900°C で Ce の消失といれかわりに Cr の析出がみられたことから、Ce が Cr の析出を抑制する機能を持っていたことが推定される。

謝辞

本研究は触媒科学計測共同研究拠点共同利用・共同研究に基づき実施された（課題番号 25DS0852）。本研究で用いたコーティング剤は川研ファインケミカル株式会社 永井直文博士、伊野庸介氏よりご提供いただいた。

参考文献

- [1] A. Sayano, et al., *J. Ceramic. Soc. Jpn.*, 124 (2016) 448.
- [2] 特開 2021-116466.
- [3] K. Bando, et al., *PF Activity Report 2024*, 42 (2025).
- [4] H. Abe, et al., *J. Phys. Conference Series*, 502 (2014)012035.
- [5] H. Abe, et al., *J. J. Appl. Phys.*, 55, 062401 (2016).
- [6] H. Abe, et al., *AIP conference Proceedings*, 2054, 040016 (2019).
- [7] K. K. Bando, et al., *PF Activity Report 2022*, 40 (2023).
- [8] D.-Y. Kim, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 144, (2022)14140.
- [9] B. Lu, et al., *J. Phys. Chem. C*, 125, (2021) 12424.
- [10] T. Matsushita, et al., *Appl. Phys. Lett*, 92, 024103 (2008).
- [11]https://www.kawakenfc.co.jp/fine/products/search/performance-chemicals/alumina-sol/item_102
- [12]https://www.kawakenfc.co.jp/fine/products/search/performance-chemicals/alumina-sol/item_103

* kkbando@post.kek.jp, kk.bando@aist.go.jp