

ステンレススチール上への耐熱性触媒用  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  コート膜の作製

小澤正邦\*・荒木健一\*

\*名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

\*日立金属(株)鳥取工場

〒689-1121 鳥取市南栄町1-2-1

Formation of thermally stable coated  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on steel substrate

Masakuni Ozawa\*, Ken-ichi Araki\*

\*Nagoya Institute of Technology, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan.

\*Hitachi Metals Co., Nan-ei-cho, Tottori, 689-1121, Japan.

## SYNOPSIS

Formation of catalytic alumina coating on stainless steel substrate was examined through a simple dipping-drawing process of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  slurry for the purpose of fabrication of a catalytic part which was used under heat condition. Thermal stability of coat layer on stainless steel was examined by the change about surface area, XRD, and SEM morphology in the temperature range of 500-1100°C. The surface area was 108m<sup>2</sup>/g and 96m<sup>2</sup>/g after heat treatment in air at 900°C and 1000°C, respectively. The coat layer was stable with porous structure on steel below the temperature of 1000°C. [Received February 10, Accepted February 24]

KEYWORDS: Alumina, Stainless steel, Thermal stability, Dip coating, Oxidation, Catalyst

## 1 序 論

自動車触媒コンバーター内には、セラミックスハニカム担体上に耐熱性のアルミナコート層が形成され広く用いられている。触媒を目的として $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の厚膜多孔質層をコートした状態で用いる技術は、自動車排ガス浄化触媒以外でも実用上重要な技術であり、今後とも環境浄化機器の需要増からその必要性が高まってゆくと予想される<sup>1-5)</sup>。排ガス処理のような高性能を要求する用途では多くの課題があるためさらなる研究が必要とされるのは当然であるが、これらの技術は汎用的に利用することも可能な広がりのあるものである。たとえば、ステンレス系部材上でセラミックス触媒層を容易に形成できるようになると、これら部材部品の触媒機能化が可能になる。部品の汎用性を考慮すると、成形の難しいセラミックス基材を用いるよりも、むしろ部材の形状自由度の大きい金属薄板上にセラミックスの多孔質を形成するほうが望ましい。材質上からも特殊合金組成でなく、一般的に広く用いられている耐熱金属材であるステンレススチー

ル(SUS)系に適用できれば設計上適用範囲が広がるためさらに有用であると思われる。本研究では、主としてSUS系基板上に耐熱性のある $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層コートを形成する場合の要因を検討した。

## 2 実 験

## 2.1 アルミナ粉末とスラリー調製

比表面積105m<sup>2</sup>/gの $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と耐熱性 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体粉末(住友化学株式会社製)を用い、蒸留水300mlに対してアルミナ粉末が所定量加わるように秤量し、スターラーで10分間攪拌混合した。その後10分間超音波分散し、さらに5分間減圧脱泡処理を行いその後アンモニア水でpH9に調整し、コート用スラリーを作製した。セラミックスの最適スラリー調整には、主として粘性調整と分散安定性保持のために有機物や無機系の分散調整剤が用いられる<sup>7)</sup>。一方、触媒用スラリーでもその状況は同様であるが、触媒の高活性をもたらすため初期組成に影響を与えないようなプロセス設計がさまざまに求められてい

る。本報ではこの点を考慮して不純物になりやすいこれら分散剤をまったく用いず、アルミナ粉末のみを用いてpH調整スラリーを作製した。

### 2.2 基板へのコート操作

基板へのコート層の作製は、引き上げ速度を調整できる自作装置を用いて行った。攪拌したスラリー中にSUS304ステンレス製薄板を浸し、自動引き上げ操作によりディップコートを行った。基板には厚み0.1mmまたは0.03mmの金属薄板を $3 \times 3\text{cm}^2$ 程度に加工して用いた。これらのコート基板を乾燥機中で $80^\circ\text{C}$ 一夜乾燥させた。さらに試料を空気中および窒素ガス中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で3時間保持する熱処理を行った。比較のためコートしないステンレス板とスラリーも同様に空気中で乾燥し熱処理した。

### 2.3 分析

試料の結晶相について粉末X線回折装置 (XRD, RIGAKU-rint2000) で調べた。熱処理後のスラリーとコート層アルミナの比表面積を、 $77\text{K}$ での窒素吸着によるBET法 (Shibata-Kagaku, SA-1100) から測定した。コート前後のステンレス基板について熱処理前後の重量変化を測定した。コート層の断面、微構造について走査電子顕微鏡 (SEM, JEOL-JSM6100) で観察した。

## 3 結果と考察

### 3.1 スラリー調製とコート形成

本研究で用いた $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の水中の等電点を超音波振動電位法で測定したところ、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末で8.5、耐熱性担体粉末で8.8であった。したがって、 $\text{pH}=9$ 付近の条件では、ゼータ電位による分散性の観点からみるとスラリー調整条件としてはかならずしも最適でないと推測される。しかし、実際のスラリーでは攪拌後の放置によってもしばらく粉末は沈降しなかったため、攪拌後すぐに行うようなディップコート操作は可能であった。また、目視でも膜の均一性が十分に保たれているようであった。ただしスラリーに加えるアルミナの体積分率が上昇するとともに、粘性が著しく上がり、コート操作が困難となったので、以降の実験では調整操作がしやすいよう固体濃度4.8vol%で行った。作製した装置での引き上げ速度と基板保持等の再現性からみて引き上げ速度 $4 \times 10^{-3}\text{m}/\text{sec}$ とした。この条件で得られるアルミナコート層厚みは乾燥後で約 $20\mu\text{m}$ であった。乾燥によるコート層の剥離はなく、微細構造観察においてもクラック等はみられなかった。

### 3.2 アルミナコートSUS基板の酸化挙動

高温熱処理では金属基板の酸化とそれにおよぼすコート層の影響が考えられたので、厚み0.1mmの基板を用いた場合の酸化増量を試料面積( $\text{cm}^2$ )当たりの重量変化

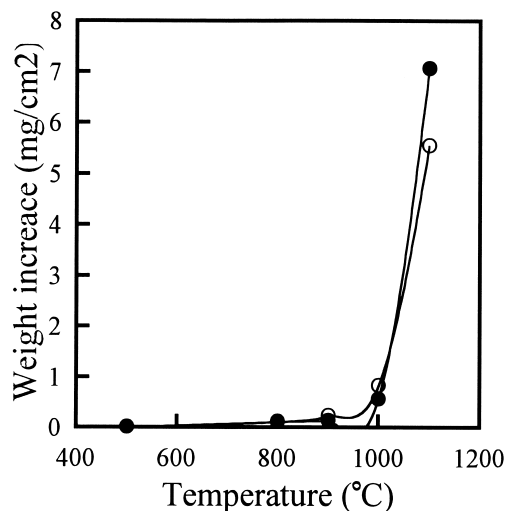


Fig. 1 Weight increase per unit area of SUS substrate (O) and alumina-coated SUS substrate (●) after heat treatment in air at  $500 \sim 1100^\circ\text{C}$  for 3h.

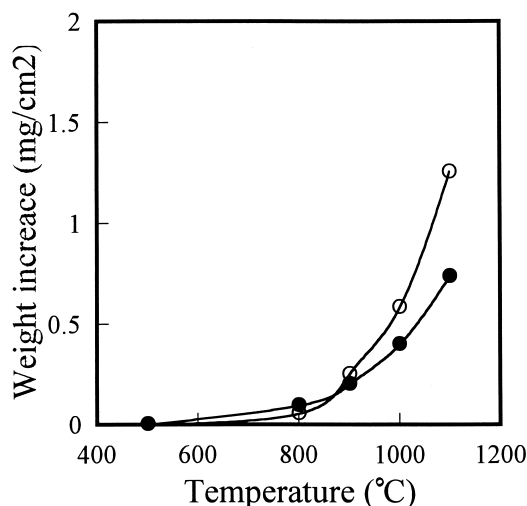


Fig. 2 Weight increase per unit area of SUS substrate (O) and alumina-coated SUS substrate (●) after heat treatment in nitrogen at  $500 \sim 1100^\circ\text{C}$  for 3h.

量(mg)によって、熱処理温度、雰囲気条件、試料ごとに比較した。SUS304基板を用いた結果をFig.1とFig.2に示す。アルミナコートした基板とコートしないSUS304基板について、各温度で空気中および窒素ガス中3時間保持したときの重量増加を示している。空気中でも $500 \sim 800^\circ\text{C}$ では重量増はほとんどないが、 $900^\circ\text{C}$ 以上の温度上昇によって重量増加をすることがわかる (Fig.1)。特に空気中で $1100^\circ\text{C}$ で熱処理するとコート無しの場合で7.3wt%，コート有りの場合で8.7wt%の大きい重量増加があり、空気中使用の場合 $1100^\circ\text{C}$ 付近の温度では基板そのもの耐熱性維持の観点からも制約されることを示唆している。また、アルミナコートは酸化をやや早めるという影響がみられた。一方、窒素中試験でもいくらかの酸素増加がみられ (Fig.2)、 $1000^\circ\text{C}$ までのデータでは、空気中、窒素中ともにほぼ同等な値を示してい

る。その増加は0.1mm厚み基板で0.7wt%以下であり、窒素中では1100°Cで空气中に比べ5分の1程度に減少した。またコート無しに比べてアルミナコートによって1100°Cの重量増加率は減少し低酸素分圧下での酸化ではコート層が酸化を抑制する効果がみられた。空气中だけでなく窒素中でも重量増がみられるのは用いた窒素ガス純度が99.9%で、高温では低い酸素濃度にもかかわらず酸化反応がきわめて速いためであると思われる。基板の保護膜の観点からみた場合に、ゾルゲル法によって緻密な膜を形成して耐酸化性を向上させる研究がある<sup>8,9)</sup>。本法のような微粉末のスラリーコートでは、粒子間の空

隙を完全になくすことはできず、酸化保護膜としての効果はさほど期待できない。しかし酸化物粉末のコートによって金属板の酸化が著しく促進されることもまたないことを確認した。

### 3.3 アルミナの比表面積

Fig. 3に乾燥したスラリーとSUS304上にコートした状態でのアルミナについて比表面積の熱処理温度依存性を示す。比表面積測定試料のスラリー乾燥体については熱処理後固まった状態で1mm程度に粉碎し、またコート層は基板よりはがしてできるだけ膜状のまま測定した。コート層アルミナでは800-900°Cでスラリー乾燥体よりも高い比表面積を保持していた。これはコートの際のディップ操作によってせん断力をうけた影響によるものと思われる。また両者の比表面積では1000°Cまではコート層アルミナのほうが高いかほぼ同等である。しかし1100°Cではスラリー乾燥体で82m<sup>2</sup>/gであるのに対しコート層で40m<sup>2</sup>/gとなり、コート層アルミナでの著しい比表面積低下がみられた。1200°Cではスラリーで10m<sup>2</sup>/g、コート層で8m<sup>2</sup>/gとなった。特に1100°C付近での温度での結果にはコート層に対する基板の影響が考えられる。

Fig. 4に1100°Cで熱処理したSUS304基板とアルミナコートしたもののXRD図形を示す。Fig. 4の(a)と(b)を比較するとまず基板の酸化によるクロム鉄酸化物の生成がみられ、とくにアルミナコートSUS基板では $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が著しいことがわかる。一般にアルミナの高温での比表面積低下では高温域で準安定相からコランダム型の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への相転移にともなう粒子の粗大化がもっとも重要な因子である<sup>10,11)</sup>。本アルミナの場合コートしないアルミナ粉末やスラリー乾燥体では1100°Cで $\theta$ 相を主体とするアルミナとなり $\alpha$ 相の生成は少ない<sup>9)</sup>。しかしFig.4 (b)から $\gamma$ や $\theta$ 相によるXRD強度はほとんどなくなり $\alpha$ 相転移が進んでいることがわかる。SUS上にコートされると下地の遷移金属酸化物のため $\alpha$ 相転移が促進され比表面積低下が起きたものと考えられる。転移性アルミナの $\alpha$ 相への転移温度は、遷移金属酸化物の共存によって低温側に変化することがすでに報告されている<sup>12,13)</sup>。前節で示したようにSUS基板の酸化重量増加は1000°Cから1100°Cに温度上昇する間で著しく進む。このことからある温度範囲でコート層と基板の界面に酸化鉄等が生成しコート層アルミナと接触することが想定される。これらの金属基板から酸化生成した酸化物が $\alpha$ 相転移を促進する影響をもたらし1100°Cでの比表面積低下につながったものと推考えられる。

### 3.4 形態変化

Fig. 5に、窒素中で900°C、1000°Cで3時間熱処理したアルミナコートSUS304基板の表面および断面のSEM写真を示す。表面形態としては約1 $\mu$ mの凹凸がまず観察されるが、これはアルミナの水中での2次凝集粒子の大きさに相当するものと思われる。アルミナコート層は

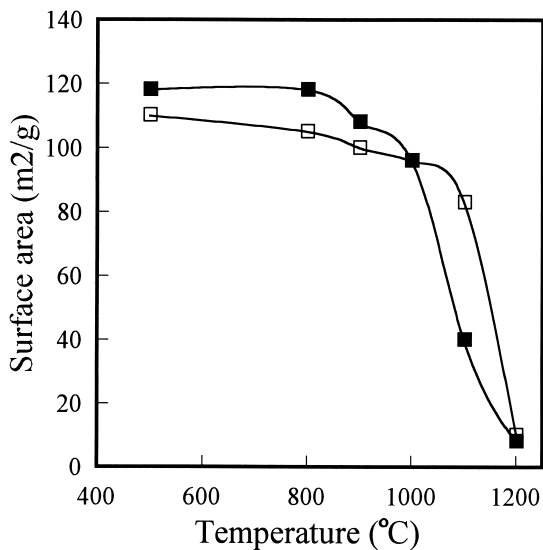


Fig. 3 Surface area of dried alumina slurry (□) and alumina coat layer (■) after heat treatment in air at 500-1100°C for 3h.

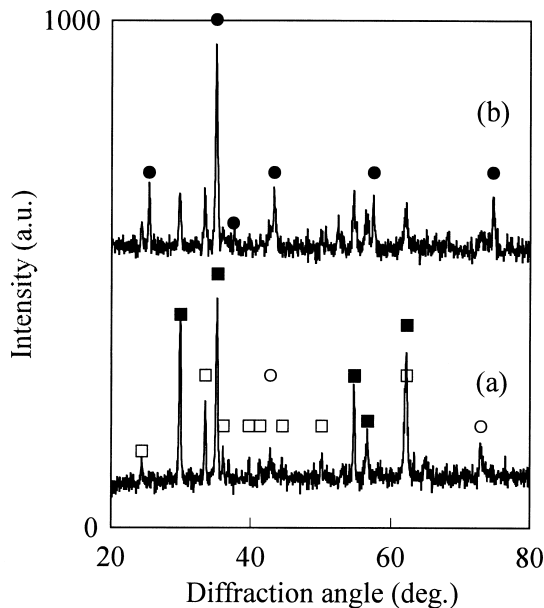


Fig. 4 XRD patterns for SUS (a) and alumina-coated SUS (b) substrates after heat treatment in nitrogen at 1100°C for 3h. ●  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, □ (Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ○ SUS304.

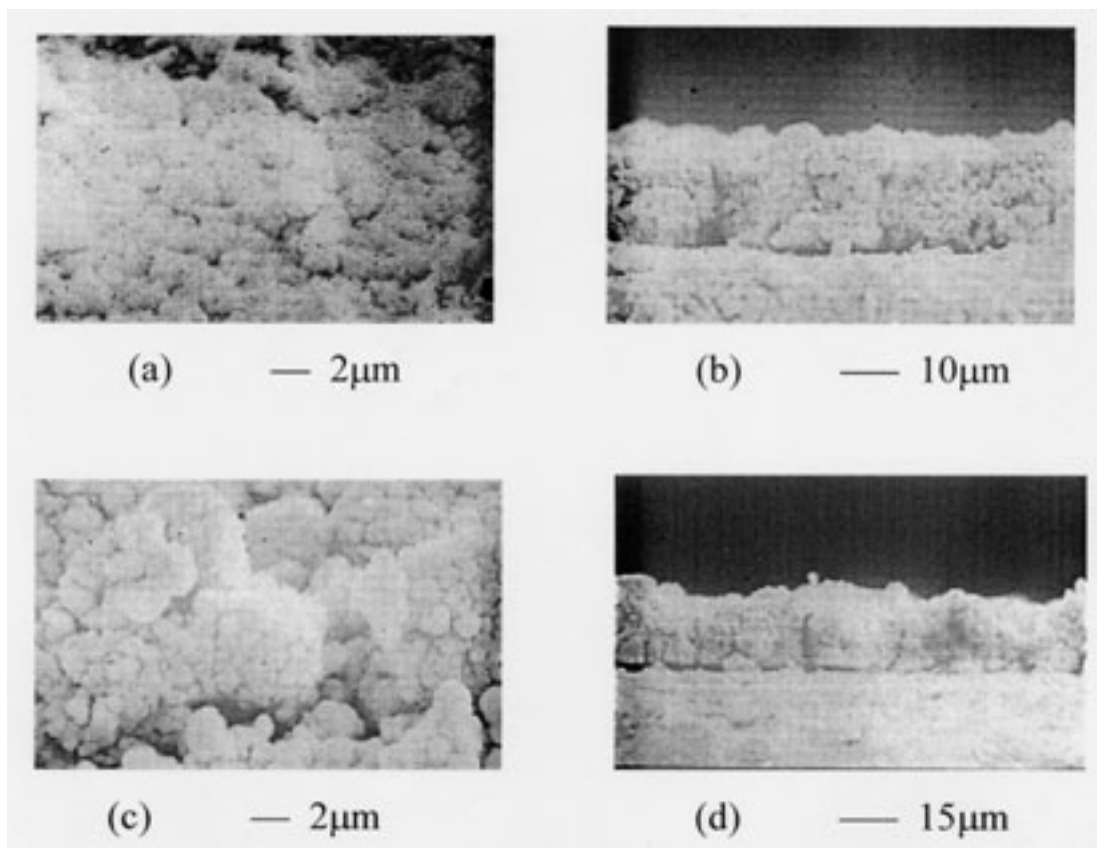


Fig. 5 SEM photograph of alumina coat layers on SUS substrate heated at 900-1100°C for 3h in nitrogen. (a) Surface, 900°C, (b) Cross-section, 900°C, (c) Surface, 1000°C, (d) Cross-section, 1000°C.

このような粒子の集合よりなり断面においてもこれらの粒子の集合状態とその空隙が観察される。SEM観察の倍率では界面での別の層などは観察されなかった。1000°C熱処理後のコート層表面を900°Cのものと比較すると細かいクラックが部分的に観察されているのがわかる。900°Cと1000°Cでのアルミナの比表面積低下率は500°Cのときに比べ、それぞれ8.5%と18.6%であり、コート層の収縮が大きくなると層内の粒子間の結合が弱いためクラックが生成しはじめるものと思われる。SUS304基板とアルミナ層の熱膨張率は大きく異なると考えられるので、高い温度からの冷却ともなう収縮のためクラックの進展が進むと考えられる。あとで示すように1100°C熱処理後の表面では全体に開いたクラックが観察された。さらに目視でも剥離した部分がみうけられた。1100°Cでのアルミナ層の収縮率は66.1%であり相転移ともなう一次粒子の粗大化が組織の破壊をもたらしたものと考えられる。以上の観察から900°Cの温度ではコート層にほとんど変化がなく、また全体に剥離もみられなかったことから、SUS上コートアルミナ層の耐熱性は少なくとも900°Cまではきわめて良好であると考えることができる。また形態上からは1000°Cにおいてもコート層は維持されると考えられる。

### 3.5 耐熱担体の検討

1100°Cでの利用可能性を検討するため、耐熱担体によるスラリーコートを検討した。耐熱性アルミナ担体は一般にランタン等の希土類を適切に添加した状態で用いられる。本研究では、きわめて高い耐熱性を示すアルミナを使用した。Fig.6に、窒素中1100°Cで熱処理したコート層の表面から見た観察例を示す。耐熱担体のコート条件は先の場合とほぼ同じであるが詳細に検討した結果から最適条件とはややずれると判断された（これについては別報で記載する）。写真からは1100°Cにおいて通常のアルミナでは膜中の大きな亀裂がみられるが、耐熱アルミナを利用した場合には割れはほとんどなく膜形状を維持するという相違が明瞭である。組織変化の詳細については今後の課題であるが、表面積低下の大幅な抑制に起因すると推察される。比表面積の低下現象は粒成長をともなう局所的な焼結現象であり膜の収縮は不均一に促進される。高温でも比表面積の低下が少ない耐熱性アルミナ膜では膜全体にわたって収縮が少なく大きな割れを生じない範囲の焼結が起こったと考えられる。スラリー調整についてはさらに検討が必要であるが、耐熱性アルミナ担体を用いると1100°Cでもクラックのないコートができる可能性を見出した。



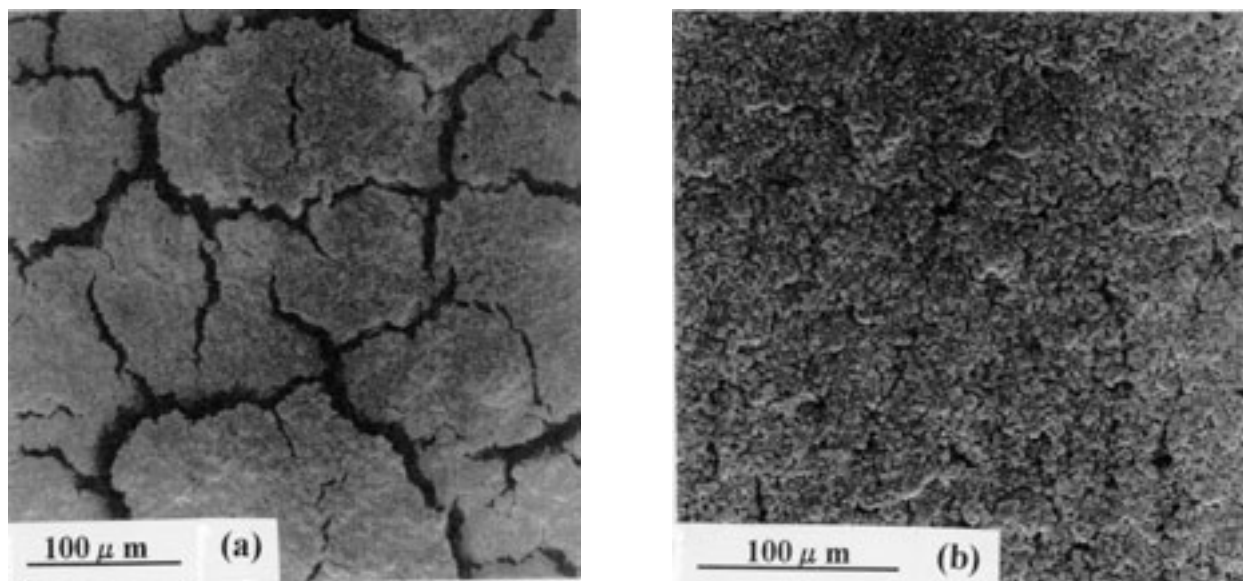


Fig. 6 SEM photograph of the surface morphology of the coated layers from (a) pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b) La-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  subjected to heat-treatment at  $1100^\circ\text{C}$  for 3h in air.

#### 4 結 論

触媒および触媒担体として有用な $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートした環境用部材の開発の一環として、一般的に広く用いられている耐熱金属材であるSUS（ステンレススチール）系薄板に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ をコートした場合の高温挙動について検討した。固体濃度4.8vol%，pH=9に調整したスラリーから調製したアルミナコート層が作製できた。コート層アルミナの比表面積は $900^\circ\text{C}$ では $108\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ では $96\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ では $40\text{m}^2/\text{g}$ であり触媒担体として十分な表面積を保持した。コート層の表面と断面の形態からは $900^\circ\text{C}$ までは安定したコート状態を維持することがわかった。また耐熱性アルミナ担体を用いると $1100^\circ\text{C}$ でもクラックのないコートができる可能性を見出した。以上のように、本研究ではSUS系部材上にコートしたアルミナ層の耐熱性を明らかにしステンレススチールを用いた触媒機能化コート層形成技術の可能性を示した。

#### 文 献

1. K.C. Taylor: "Automotive catalytic converters", pp.120-170 in Catalysis science and technology, vol.8, Edited by J.R. Anderson and M.Boudart, Springer-Verlag, Berlin-NY (1984)
2. B.J. Cooper, W.D.J. Evans, and B. Harrison, "Aspect of automotive catalyst preparation, performance and durability", pp.117-141 in Catalysis and Automotive Pollution Control, Edited by A. Crucq and A. Frennet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987)
3. N.Miyoshi, S.Matsumoto, M.Ozawa, M.Kimura, "Development of thermal resistant three-way catalyst", SAE Technical paper No. 891970 (Soc.Automotive Engn., 1989) 1-8
4. M. Ozawa, S. Suzuki, H. Toda, "High temperature automotive catalytic NOx reduction over  $\text{Cu-La-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc. 80(1997)1951964
5. M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, "The deposition of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts", Catalysis Today 69 (2001) 307-314
6. M. Ozawa, "Effect of lanthanum modification on thermal stability of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers fabricated by suspension-dip process", J. Powder Powd. Metallurgy Jpn. (粉体および粉末冶金) 51 (2004) 81-85
7. 「成形用有機添加剤」, (株)ティーアイシー (TIC) (1993)
8. K. Miyazaki, K. Suzuki, M-Y. Wey, "Microstructure and oxidation resistant property of sol-gel derived  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  films on austenitic stainless steel substrates", J. Am. Ceram. Soc. 78(1995) 347-355
9. S. Ono, Y. Nishi, S. Hirano, "Cromium-free corrosion resistance of metals by ceramic coating", J. Am. Ceram. Soc. 84(2001) 3054-56
10. M. Ozawa, M. Kimura, and A. Isogai, "Thermal stability and characterization of gamma alumina modified with rare earths", J. Less-

- Common Met. 162(1990) 297: idem, "Alumina catalyst support", Unite State Patent No.4722920 (1988)
11. 小澤正邦, 木村希夫, "Ce添加  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の熱安定性", 粉体および粉末冶金37(1990) 466-473
12. M. Ozawa, O. Kato, S. Suzuki, Y. Hattori, M. Yamamura, "Sintering and phase evolution of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with transition-metals addition at around  $\alpha$ -transition temperature", J. Mater. Sci. Lett. 15(1996) 564-567
13. M. Ozawa, H. Toda, O. Kato, S. Suzuki, "Solid-state thermal behavior of copper-modified alumina toward lean-burn exhaust NO removal catalyst", Appl. Catal. B 8(1996) 122-140