チタン酸イットリウムコーティングによる 溶融アルミニウムろ過フィルターの耐食性向上の試み*

長坂真人**, 吉田道之***, 櫻田 修***, 田中 誠†, 北岡 諭†, 山川 治††

** 岐阜大学大学院 工学研究科

*** 岐阜大学 工学部

† 一般財団法人ファインセラミックセンター

†† 株式会社NGK アドレック

Corrosion Resistance of $Y_2Ti_2O_7$ Coating on Molten Aluminum Filter *

Masato Nagasaka **, Michiyuki Yoshida ***, Osamu Sakurada ***, Makoto Tanaka †, Satoshi Kitaoka † and Osamu Yamakawa ††

** Graduate School of Engineering, Gifu University

*** Faculty of Engineering, Gifu University

† Japan Fine Ceramics Center

†† NGK ADREC Co., Ltd

Rigid Media Tube Filters (RMF) bonded to coarse-grained alumina by aluminum borate reaction bond layer ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$; 9A2B) are used to remove solid impurities from the molten aluminum. Molten aluminum corrodes the 9A2B bond layer. To improve corrosion resistance of the RMF, we examined yttrium titanate ($Y_2Ti_2O_7$; YT) coating using YT aqueous precursor solution. As results of the corrosion resistance evaluation of the filters in the molten aluminum, 9A2B bond layer of the coarse alumina was corroded about 2 weeks, but that 5 coats of YT remained for over 4 weeks.

Key words : molten aluminum filtration filter, $Y_2Ti_2O_7$, aluminum borate, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, aqueous precursor solution, corrosion resistance

1. 緒 言

アルミニウム地金中に固体介在物が含まれていると、最終製品中の孔や亀裂の原因となり、品質劣化につながる。そこで、アルミニウム製品の製造プロセスではアルミニウムの清浄を目的として溶融アルミニウムをろ過することによって固体介在物の除去が行われている¹⁾。ろ過には骨材(粗粒の酸化アルミニウム)をフリット粉末(Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO - SiO_2 - CaO 系)と混合した後に熱処理を行い、骨材表面に生成する反応層($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$)によって骨材同士を接合して作製した酸化アルミニウム多孔質フィルター Rigid Media Tube Filter(RMF)が用いられている²⁾⁻⁵⁾。このフィルターにおいて、骨材表面の反応層が溶融アルミニウムの強い還元力によって腐食され、フィルター性能の劣化を引き起こすことが問題となっている。そこで、ろ過フィルターの性能劣化の防止、長寿命化を目的として、チタン酸イットリウム($Y_2Ti_2O_7$: 以後 YT と略)の耐還元性に着目した^{6),7)}。我々は有機酸を用いて YT を無色透明の前駆体水溶液の状態に安定化させ、その溶液の調製法について報告した⁶⁾。本研究で

は、YT 前駆体水溶液を用いてコーティング処理したろ過フィルターについて溶融アルミニウム含浸試験を行い、試験前後のフィルターについて骨材表面の反応層の厚さを測定することで溶融アルミニウムに対する耐食性について検討を行った。

2. 実 験

2.1 YT 前駆体水溶液の調製

既報⁶⁾に従って、硝酸イットリウム六水和物(関東化学)を水に溶解し、アンモニア水で pH9 に調整して $Y(OH)_3$ の沈殿を得た。この沈殿を複数回水で洗浄した後、ギ酸をイットリウムに対してモル比で 3 倍量加えて安定化させ無色透明の Y_2O_3 前駆体水溶液を調製した。また、チタネートラ-N-ブトキシド(関東化学)に L-乳酸(和光純薬)を加えると白濁するが、数日間攪拌すると無色透明になり、ブタノール相(上相)と水相(下相)の 2 相に分離する。この水相を分液漏斗で分取し TiO_2 前駆体水溶液とした^{8),9)}。得られた Y_2O_3 前駆体水溶液と TiO_2 前駆体水溶液を YT の化学量論比である物質質量比 $Y:Ti=1:1$ になるように混合して YT 前駆体水溶液を調製した。重量分析によって濃度は 0.5 mol/g であることがわかった。

2.2 ろ過フィルターの作製

既報²⁾に従って粗粒アルミナ(粒径約 1 mm)と Table 1 の組成から成る金属酸化物のフリット粉末を重量比 85:15 で量り取り、水(6 mass%)と有機バインダーのデキス

* 第 61 回材料と環境討論会(米子, 2014 年)で発表

,* 〒501-1193 岐阜市 柳戸 1 番 1(1-1, Yanagido, Gifu-shi, 501-1193 Japan)

† 〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 (2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi, 456-8587 Japan)

†† 〒505-0112 可児郡御嵩町美佐野 3040(3040, Mizano, Mikake-cho, Kani-gun, 505-0112 Japan)

Table 1 Chemical composition of the frit binder.

composition	mass%
Al ₂ O ₃	39.6
B ₂ O ₃	13.2
CaO	5.9
SiO ₂	37.0
MgO	4.3

トリン(0.5 mass%)を加え混合した。混合粉末を1日熟成させた後、一軸加圧プレス(10 MPa)により直径2.5 cm 厚さ1 cm のペレットに成形し、室温と恒温乾燥器(110℃)でそれぞれ12 h 乾燥を行った後、ペレットを熱処理し(1300℃, 保持時間5 h), ろ過フィルターを作製した。

2.3 YT 前駆体水溶液を用いたろ過フィルターのコーティング

作製したフィルター試料をYT 前駆体水溶液に浸漬し、真空デシケーターに入れ、減圧することで水溶液をフィルター内部まで含浸させた。水溶液を含浸させたフィルターについて吸引ろ過を行い、フィルター内部の余剰の水溶液を取り除いた。このフィルターを150℃で1 h 乾燥した後、YT を結晶化させるために熱処理(800℃, 5 h)を行い、1回のコーティングプロセスとした。このコーティングプロセスを複数回繰り返した。コーティング前後で見た目では顕著な変化は認められなかった。コーティング処理前後のフィルター試料についてX線回折測定(MiniFlex600, Cu-K α 線, リガク製), 水を溶媒としてアルキメデス法で密度および開気孔率の測定を行った。

2.4 溶融アルミニウム含浸試験

ろ過フィルターの溶融アルミニウムに対する耐食性を検討するため、アルミニウム合金(ADC12)をろつば中で溶かし(800℃, アルゴン気流中1 L/min), 溶かしたアルミニウム合金溶湯中にフィルター片を入れ、種々時間保持した。試験後のフィルターについて走査型電子顕微鏡(SEM:S-4300 日立ハイテク製)とエネルギー分散型X線分光装置(EDX:EMAXEX-220 堀場製作所製)を用いて断面観察を行い、骨材表面の反応層の厚さを測定した。

Fig. 1 XRD patterns of the mixture of samples as a function of number of coats.

3. 実験結果及び考察

3.1 YT をコーティングしたろ過フィルター

ろ過フィルターのXRD 結果をFig. 1に示す。Fig. 1から、YTのコーティング回数が増すにしたがってフィルター由来の結晶相であるスピネル(MgAl₂O₄)とホウ酸アルミニウム(9Al₂O₃ · 2B₂O₃)のX線回折強度が低くなり、それに対してYTの回折強度が高くなった。また、アルキメデス法によるろ過フィルターの密度、開気孔率の測定結果をFig. 2に示す。YTをコーティングすることによる密度や開気孔率の顕著な変化は認められなかった。

3.2 溶融アルミニウム含浸試験前後の反応層測定結果

YTをコーティングしていないフィルターと5回コーティングしたフィルターについて溶融アルミニウム含浸試験を行った。Fig. 3(a)(b)に2週間溶融アルミニウムに含浸させたYTをコーティングしていないフィルターと5回コーティングしたフィルターの断面写真をそれぞれ示す。Fig. 3(a)のYTをコーティングしていないフィルターはFig. 3(b)の5回コーティングを行ったものと比べ骨材表面の黒色の層が少なく骨材が露出していることが認められた。この結果からYTコーティングを行っていないフィルターは骨材表面の反応層が腐食されていることが考えられる。

試験前後のフィルター断面についてそれぞれSEM-EDX観察を行った。我々はMgを含むスピネル(MgAl₂O₄)が骨材と反応層界面に生成することを報告した²⁾。そこ

Fig. 2 Density and open porosity of samples as a function of number of coats.

Fig. 3 Cross-sections of filters after molten aluminum impregnation for 2 weeks. (a) without YT coating and (b) with 5 coats of YT.

で、骨材表面の反応層厚さを測定する際に Mg の面分析の結果を反応層厚さを測定する基準として用いた。Fig. 4 に YT をコーティングしていないフィルターの溶融アルミニウム含浸試験前の (a) 断面 SEM 像、(b) Mg の面分析像と、2 週間試験後の (c) 断面 SEM 像、(d) Mg の面

Fig. 4 Cross-sections of filters without YT coating. (a) SE image and (b) Mg mapping before molten aluminum impregnation for 2 weeks. (c) SE image and (d) Mg mapping after the test.

Fig. 5 Cross-sections of filters with 5 coats of YT. (a) SE image, (b) Mg mapping and (c) Ti mapping before molten aluminum impregnation for 4 weeks. (d) SE image, (e) Mg mapping and (f) Ti mapping after the test.

Fig. 6 Reactive layer thickness of samples with and without YT coating as a function of molten aluminum impregnation times.

分析像をそれぞれ示す。Fig. 4(b) で存在したスピネル層が Fig. 4(d) には認められなかった。このことから、YT のコーティングを行っていないフィルターは 2 週間で骨材表面の反応層が腐食されてしまうことが考えられる。

同様に Fig. 5 に YT を 5 回コーティングしたフィルターの溶融アルミニウム含浸試験前の (a) 断面 SEM 像、(b) Mg の面分析像、(c) Ti の面分析像と 4 weeks 試験後の Fig. 5(d) 断面 SEM 像、(e) Mg の面分析像、(f) Ti の面分析像を示す。また、Ti の面分析像を YT 膜の検出のために用いた。Fig. 5(e), (f) から YT を 5 回コーティングしたフィルターでは 4 weeks 後も反応層と YT 膜が残存していることがわかった。

Fig. 4 と Fig. 5 の SEM-EDX 像から測定した骨材表面の反応層の厚さを Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、試験前の反応層厚さが約 100 μm であるのに対し、2 週間アルミニウムに含浸させたフィルターの反応層はコーティングなしの場合は 10 μm とほとんどが腐食されてしまったことがわかった。一方、5 回コーティングした場合は 4 週間後も反応層の厚さは 60 μm であり、YT 膜も残存していた。このことから YT をコーティングすることにより反応層の腐食を抑えられることがわかった。今後は YT のコーティング膜の表面状態や、YT をコーティングすることによるろ過フィルターのろ過性能への影響などを評価していきたいと考えている。

4. 結 言

溶融アルミニウムろ過フィルターに YT 前駆体水溶液をコーティングした結果、コーティング回数が増すごとに XRD 結果において YT の X 線回折強度が高くなることがわかった。コーティング前後のフィルターについて溶融アルミニウム含浸試験を行った結果、YT をコーティングしていないフィルターは 2 weeks でフィルターの骨材表面の反応層が腐食されてしまったのに対し、YT を 5 回コーティングしたフィルターは 4 weeks 経っても反応層、YT 膜共に残存していることがわかった。

謝辞

本研究は平成 24–26 年度科学研究費基盤研究 (C) 「酸化物被覆による溶融アルミニウム用フィルタの耐食性の

向上」(課題番号 24560908)ならびに JST-ALCA(先端的低炭素技術開発事業)の一環として実施したものである。

参 考 文 献

- 1) Y. Watanabe, *Sumitomo Keikinzoku Technical Reports*, **43**, 152(2002).
- 2) O. Yamakawa, H. Shirakawa, O. Sakurada and M. Hashiba, *Keikinzoku*, **59**, 284(2009).
- 3) K. Kakimoto, E. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Yoshida and O. Yagishita, *Light Metals*, 1021(1993).
- 4) Y. Cheng, H. Xiao, C. Shuguang and B. Tang, *Physica B*, **404**, 1230(2009).
- 5) Siba. P. Ray, *Journal of the American Ceramics Society*, **75**, 2605(1992).
- 6) M. Tanaka, S. Kitaoka, N. Kawashima, K. Kashiwagi, Y. Ohya and O. Sakurada, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2011207730(2011).
- 7) B. Michel, A. Janson, D. David and A. Bourque, *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 725(2009).
- 8) T. Ohya, M. Ito, K. Yamada, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **30**, 71(2004).
- 9) O. Sakurada, M. Saito, T. Ohya, M. Hashiba and Y. Takahashi, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**, 846(2007).

(Manuscript received December 26, 2014;
in final form March 12, 2015)

要 旨

Rigid Media Tube Filter(RMF)は粗粒のアルミナをホウ酸アルミニウムの結合層($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 9A2B)によって接合させたチューブ状ろ過材で、溶融アルミニウムから介在物を除去するのに用いられている。しかし、溶融アルミニウムが9A2Bの結合層を腐食する。RMFの耐食性を向上させるため、チタン酸イットリウム($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; YT)前駆体水溶液を用いてYTコーティングを行った。溶融アルミニウム含浸試験による耐食性評価の結果から、9A2B結合層は2週間で腐食されてしまったのに対し、YTによるコーティングを5回行ったフィルターは4週間経っても結合層が残存していることがわかった。

キーワード 溶融アルミニウムろ過フィルター, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ホウ酸アルミニウム, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 前駆体水溶液, 耐食性