ほう酸アルミニウムで結合したアルミニウム溶湯用 アルミナ質ろ過材へのシリカ添加効果

山川 治*・白川 浩**
橋場 稔***・櫻田 修***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 2 (2010), pp. 55-60

Effects of addition of SiO_2 on fabrication of alumina filter bound by aluminum borate for molten aluminum

Osamu YAMAKAWA*, Hiroshi SHIRAKAWA**
Minoru HASHIBA*** and Osamu SAKURADA***

The quality of molten aluminum is dependent on the methods used for its treatment, and the rigid media tube filter (RMF) is the most reliable means of removing inclusions from molten aluminum. In the present study, we examined the effects of adding SiO_2 to alumina filters bound by aluminum borate ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : 9\text{A2B}$) to improve the penetration of molten aluminum into the filter. With the addition of SiO_2 , although the amount of 9A2B crystal was decreased by formation of borosilicate glass and 9A2B crystal shape became short and small, the penetration ratio for adding 10 mass% SiO_2 was substantially improved and the amount of Si outflow and corrosion resistance were reduced. The degrees of thermal expansion of alumina filters with 10 mass% SiO_2 were similar to those of non- SiO_2 -bound filters. In conclusion, alumina filters with bound 9A2B crystals including 10 mass% SiO_2 showed improved penetration of molten aluminum and reduced both Si outflow and corrosion resistance. As the thermal expansion of the filter was similar to that of filters containing no SiO_2 , this material is suitable for bonding of RMF heated to 800°C under restriction.

(Received June 5, 2009 Accepted October 13, 2009)

Keywords: aluminum borate, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, rigid media tube filter, RMF, SiO_2

1. 緒 言

非鉄金属材料は日用品からハイテク製品まで幅広く使用されている。特に、金属アルミニウムはリサイクル性に優れ再生時のエネルギーが小さく省エネルギー効果が大きいことから飲料用缶材、軽量性の面から自動車などの輸送機材の部品への適用が拡大している。これらの用途に適合するためにアルミニウム溶湯品質を維持・改善することが必要で各種の溶湯処理が行われている。アルミニウム溶湯中の非金属介在物を除去する方法のうち、セラミックの粗骨材原料を無機質結合材で結合させたチューブ状ろ過材を複数本組合せたチューブフィルタ (Rigid Media tube Filter: RMF) が介在物除去性能に優れていると言われている^{1)~3)}。RMFの介在物ろ過機構はろ過材表面での表面ろ過と表面に生成したケーキ層によるケーキろ過が一般的であり、微細な介在物はろ過材内部でも捕集されると言われている^{1),4)}。ろ過材の寿命は主にチューブ表面近傍の気孔を介在物が閉塞することにより支配される。さらに、使用後RMFの詳細な観察において、ろ過材へのアルミニウム溶湯の含浸が不十分で所定の処理量を処理できずに寿命に至るものの存在が認められた。

これまでに我々は、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (以下「9A2B」と略す) 結晶を結合材としたアルミナ質ろ過材が、アルミニウム溶湯に対して耐食性に優れ、高温まで強度を維持し、熱膨張率が骨材原料の Al_2O_3 より小さくなることと、9A2B結晶生成機構に関しては、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系3成分フリット単体では9A2B結晶は生成せず、1100°C以上で Al_2O_3 成分と反応して結晶生成し、その後の冷却過程でも結晶成長が認められることを報告した⁵⁾。また、9A2B結晶生成量の増加を目的に、Sibaの結果⁶⁾をもとにフリット成分中のCaOをMgOに置換した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系3成分フリットを評価した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系3成分フリットからは9A2B結晶が生成しやすく、その結晶生成量は焼成時の熱負荷に依存し、結晶生成量が多い試料はアルミニウム溶湯との耐食性に優れ、熱膨張率が更に小さくなり、より高温まで強度を維持することを見出した。しかしながら、9A2B結晶生成量が多い試料は、アルミニウム溶湯が含浸しにくく完全含浸しないことも確認した⁷⁾。

そこで、本研究では9A2B結晶生成量が多い試料のアルミニウム溶湯の含浸性を改善することを目的に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系3成分フリットに、酸化物系および非酸化物系鉱物の

* NGK アドレック(株) (〒505-0112 岐阜県可児郡御嵩町美佐野 3040)。NGK ADREC CO., LTD. (3040 Mizano, Mitake-cho, Kani-gun, Gifu 505-0112)。

** 日本ガイシ(株) (名古屋市)。NGK INSULATORS, LTD. (Nagoya-shi, Aichi)。

*** 岐阜大学 (岐阜市)。Gifu University (Gifu-shi, Gifu)。

うち、比較的アルミニウム溶湯との接触角^{8)~13)}が小さく、標準自由エネルギー¹⁾の値の計算からアルミニウム溶湯により還元が期待されるシリカ (SiO_2) を添加した効果を確認した。 SiO_2 を添加した試料のアルミニウム溶湯の含浸性、9A2B 結晶生成とその結晶形態、ならびに SiO_2 を含有した 9A2B 結晶質のチューブフィルタ結合材への適用可否を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 使用原料

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系 3 成分フリットを調製するための出発原料は、前報^{5),7)}と同様に仮焼アルミナ (昭和電工製, A37)、無水ほう酸 (U.S. Borax and Chemical 製) と酸化マグネシウム (タテホ化学工業社製, #500) を使用した。結合材組成は 35 mass% Al_2O_3 、40 mass% B_2O_3 、25 mass% MgO の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系組成物を基準に、外配合で SiO_2 (エルケム社製 マイクロシリカ U-983) を最大 20 mass% まで添加した組成とした。フリットの調製は各種原料を所定組成になるように秤量、調合し、99.5 mass% Al_2O_3 質磁器をつばに入れて電気炉中で昇温、熔融を確認後に、15 分保持した後に水冷した。その後、100°C で 24 時間乾燥し、ボールミルで 149 μm 以下の粒子径に乾式粉碎した。骨材原料は前報⁵⁾ で使用した電融アルミナ原料を用いた。アルミニウム溶湯との反応性の評価には 5.4 mass% Mg 、0.4 mass% Fe 、0.3 mass% Si を含む JIS5056 アルミニウム合金 (Al-Mg 系合金) を用いた。

2.2 試料調製

骨材原料と結合材原料を重量比 85:15 で混合した粉体試料に対し、有機バインダとしてデキストリン 0.5 mass%、水 6 mass% とを添加して万能混合攪拌機 (関東混合機工業製 SS-501) を用いて混合・混練を行った。24 時間熟成後、金型を用いて 140×30×20 mm の試験片を 10 MPa の圧力で成形し、12 時間の自然乾燥後に乾燥器中で 100°C、12 時間乾燥した。得られた試験片をアルミナ質箱状容器の中に入れアルミナバブル (昭和電工社製、電融アルミナバブル、粒度 5~3 mm) で包埋して焼成した。焼成は電気炉を用いて大気雰囲気下で 50°C $\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で昇温し、1300°C で 5 時間保持した後に 50°C $\cdot\text{h}^{-1}$ で冷却した。

2.3 評価方法

組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製 JEOL JSM-5600, EDS; 日本電子製 JED-2140) と X 線マイクロアナライザ EPMA (日本電子製 JXA-8800) を、結晶化温度域の熱的検討には示差熱重量分析装置 (TG-DTA; Rigaku 製 TG8120) を用いた。室温における生成相の同定には X 線回折装置 (XRD; Rigaku 製 RINT X-ray Diffractometer) で $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。熱膨張率は試料を 50×10×10 mm に切出し、熱膨張率計 (真空理工製 DL-7000YH) を用いて、室温から 1000°C までを昇温速度 5°C $\cdot\text{min}^{-1}$ で測定した。抗折強度は室温、高温ともに 3 点曲げ法で行い、室温での測定はオートグラフ (島津製作所製 AGS-500 A) を、高温での測定は自作の高温抗折試験機を用いた。

2.4 アルミニウム溶湯との反応性評価

アルミニウム溶湯との反応性について、アルミニウム溶湯の含浸性、成分溶出と耐食性を評価した。すなわち、アルミニウム溶湯の含浸性評価は、試料重量 300 g に対しアルミニ

ウム 15 kg を溶解し 750°C にて保持し、一定時間おきに試料をつばより取出し、冷却した。その後、ダイヤモンドカッタを用いて切断し、JIS R 2205¹⁴⁾ に従って見掛気孔率を測定した。含浸前の見掛気孔率との差からアルミニウム含浸率を求めた。成分溶出試験は、同じ装置で試料にアルミニウム溶湯が完全含浸してから 150 時間保持した後にアルミニウム溶湯をよく攪拌し、アルミニウム溶湯を採取し、アルカリ融解した後にモリブデン青吸光度法でけい素の含有量を求めた。 SiC 質をつばからの溶出量を確認するためにブランクでの試験も行い、分析値の差を試料からの溶出量とした。耐食性評価は、溶出試験で 150 時間浸漬した試料を切断・研磨加工し SEM による組織観察を行った。また、金属アルミニウムを塩酸処理にて除去した後に 750°C における抗折強度 (3 点曲げ) を測定した。

3. 結果および考察

3.1 SiO_2 添加が結晶化に及ぼす影響

前報に示した通り、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系フリットは 800°C から CaO を含有する $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ が生成し、1100°C で消失、その後に 9A2B 結晶が生成した⁵⁾。それに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系フリットは MgO が B_2O_3 と反応しにくいとため、 MgO を含有する MgAl_2O_4 スピネルが生成する前に B_2O_3 が Al_2O_3 と反応し 9A2B が生成したために、9A2B 結晶生成量が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系フリットに比較し増加したものと考えた。9A2B 結晶生成量は焼成時の温度や最高温度での保持時間とともに増加した⁷⁾。この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系組成物に外配合にて SiO_2 を 0~20 mass% 添加した結合材で作製した試料の微細構造を Fig. 1 に示す。9A2B の結晶形態は SiO_2 の添加量とともに変化している。すなわち、9A2B の結晶は、 SiO_2 添加量が少な

Fig. 1 SEM images of RMF samples fired at 1300°C with various amounts of SiO_2 .

いほど長く太く、 SiO_2 添加量の増加に伴い、短く細くなっている。10mass% SiO_2 添加試料の 9A2B 針状結晶が最もアスペクト比が大きく、しかも表面に対し平行に析出している。20mass% SiO_2 添加試料の 9A2B 針状結晶は短く、結晶端部は白色に見られる部分が認められる。この結晶端部の EDS 分析結果から、B, O, Si が検出されたため白色部はほうけい酸ガラスと推測される。 SiO_2 添加量の増加に伴い 9A2B 針状結晶が短くなるのは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系組成物は 9A2B 結晶が生成しやすい⁷⁾ もの、 SiO_2 添加により上述のほうけい酸ガラスが生成し 9A2B の結晶化が抑制されたためと考えられる。10mass% SiO_2 添加試料の 9A2B 結晶が表面に対し平行に析出しているのは、結合材が溶融し平滑な表面となり、その表面に 9A2B 結晶が析出したためと考えられる。

Fig. 2 に、各試料の XRD 結果から得られた 9A2B 結晶の $2\theta=16.494^\circ$ のピーク (JCPDS No. 32-0003) 高さ I_{9A2B} と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の $2\theta=35.152^\circ$ (JCPDS No. 46-1212) のピーク高さ $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の比 $I_{9A2B}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と、 SiO_2 添加量の関係を示す。0mass% SiO_2 の試料ではピーク高さ比は 1 以上であるが SiO_2 添加に伴い、ほぼ直線的に減少し、20mass% SiO_2 では 0.23 まで減少している。9A2B 結晶生成量は SiO_2 添加量に依存し、 SiO_2 添加量増大とともにほうけい酸ガラスが増加し 9A2B 結晶量が減少することがわかる。

Fig. 3 に SiO_2 添加量と常温および 750°C での高温抗折強度の測定結果を示す。図からわかるように常温強度は SiO_2 添加量に関係なく約 10MPa の強度を示しているが、 750°C での抗折強度は SiO_2 添加量 10mass% までは低下は認められないものの 15mass% 以上で低下しはじめ、20mass% では著しく低下する。これは Fig. 2 で示した通り SiO_2 添加量に伴い、 1400°C 以上の高い融点^{15)~18)} を有する 9A2B 結晶生成量が減少し、ほうけい酸ガラスの生成量が増加するためと考えられる。すなわち、常温ではそのガラス成分が固化しているため強度は維持されるものの 750°C ではガラス成分が軟化し、 SiO_2 添加量 15mass% 以上で強度が低下したものと考えられる。

0mass%, 10mass%, 20mass% SiO_2 添加した試料の 1000°C までの熱膨張率の測定を行った。 1000°C での熱膨張率は 0mass% 試料で 0.47%, 10mass% 試料で 0.49%, 20mass% 試料では 0.56% であった。 SiO_2 添加量とともに熱膨張率が大き

Fig. 2 XRD peak height intensity ratio ($I_{9A2B}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) between 9A2B ($2\theta=16.494^\circ$) and Al_2O_3 ($2\theta=35.152^\circ$) as a function of amount of SiO_2 added.

くなっている。これは 1000°C における Al_2O_3 の熱膨張率が 0.85%¹⁹⁾ であるのに対し 9A2B の熱膨張率が 0.42%⁶⁾ と小さいため、9A2B 結晶生成量が少ないほど熱膨張率が大きくなるためである。しかし、10mass% 試料の熱膨張率は 0mass% SiO_2 添加試料と比較し顕著な違いは認められなかった。

以上の結果より、10mass% SiO_2 添加試料の 9A2B 結晶はアスペクト比が最も大きく、 750°C での抗折強度の低下も認められず、熱膨張率は 0mass% SiO_2 添加試料と大差ないため、10mass% SiO_2 添加が最適添加量であることがわかった。

3.2 アルミニウム溶湯との反応性

結合材中の SiO_2 量とアルミニウム溶湯との反応性を検討するために、アルミニウム溶湯の試料への含浸性と Si 溶出量を評価した。アルミニウム溶湯中に試料を浸漬し、試料の見掛け孔率がゼロとなる完全含浸までの浸漬時間と、完全含浸後から 150 時間浸漬させたアルミニウム溶湯中の Si 溶出量の測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は横軸に SiO_2 添加量を、第一縦軸 (左側) に Si 溶出量、第二縦軸 (右側) に完全含浸までの時間を示している。アルミニウム含浸性は SiO_2 量 2mass% では差が認められず含浸時間は 30 時間以上であるのに対し、5mass% では含浸時間は約 20 時間まで短くなり、添

Fig. 3 Bending strengths at room temperature and 750°C of Al_2O_3 porous bodies as a function of amount of SiO_2 added.

Fig. 4 Amount of Si dissolved in molten aluminum and impregnation time of molten aluminum as a function of SiO_2 added.

加量 10mass% 以上では約 10 時間でほぼ一定である。これは SiO_2 添加により 9A2B 結晶生成が抑制されて針状結晶が小さく短くなったことと、アルミニウム溶湯と反応し濡れやすい SiO_2 の存在で含浸しやすくなったためと考えられる。一方、Si 溶出量は SiO_2 添加量とともに増加し 10mass% では 6ppm であるが、15mass% では大幅に増加し 25ppm となっている。 SiO_2 添加量が 10mass% 以上で Si 溶出量が急激に増大することがわかる。これは、 SiO_2 添加量が 10mass% 以下では 9A2B 結晶により被覆され Si 溶出が抑えられているものの、 SiO_2 添加量が多い条件では、Fig. 1 の微細構造観察結果に見られるように、9A2B 針状結晶の端部にほうけい酸ガラスが形成されることにより、このほうけい酸ガラスがアルミニウム溶湯と反応し Si 溶出量が増加したものと考えられる。また、溶出試験後の各試料について、アルミニウムを塩酸処理により除去し、750°C での抗折強度を測定した結果を Fig. 5 に示す。 SiO_2 添加量の増加に伴い浸漬後の抗折強度は浸漬前に比べて低下し、10mass% SiO_2 以下であれば強度低下が 5% 以下と少ないものの 15mass% SiO_2 では 16%、20mass% SiO_2 では 27% と大幅に強度低下する。 SiO_2 添加量が多いほど強度低下率が大きくなるのは、前述の通り、 SiO_2 添加量の増加に伴い 9A2B 結晶生成量が減少し、ほうけい酸ガラスが増加するためアルミニウム溶湯と反応しやすくなるためである。20mass% SiO_2 添加試料では Si 溶出量が多く、浸漬後の強度低下も大きいことから、骨材原料を結合させている結合材は減耗しているものと推測される。 SiO_2 添加量 10mass% 以下であればアルミニウム溶湯に対する耐食性は十分に確保されていることがわかる。

以上の結果より、我々は前報⁷⁾で、9A2B 結晶量が多くなると、高温特性とアルミニウム溶湯との耐食性に優れるものの、アルミニウム溶湯の試料への含浸性が悪くなることを確認したが、本研究において、結合材に SiO_2 を添加することによりアルミニウム溶湯の含浸性が改善できることを明らかにした。一方で、 SiO_2 添加により Si 溶出量は増加、耐食性は低下することも判明した。含浸性の改善が認められ、Si 溶出を少なく抑え、耐食性も維持できる SiO_2 添加量は 10mass% であることがわかった。

3.3 10mass% SiO_2 添加試料の評価

10mass% SiO_2 添加試料の 9A2B 結晶化における熱的特性を

Fig. 5 Bending strength of samples with SiO_2 measured at 750°C before and after dipping into molten aluminum.

検討するために TG-DTA 測定を行った。試料は 0mass% SiO_2 、10mass% SiO_2 添加の結合材と、骨材原料である電融アルミナに替えて仮焼アルミナ（昭和電工製、A37）とを等量混合したものとした。Fig. 6 は、0mass% SiO_2 添加試料は 1350°C まで、10mass% SiO_2 添加試料は 1260°C までの昇温過程と各々 700°C までの降温過程の TG-DTA 測定結果である。重量変化は 0mass% SiO_2 試料、10mass% SiO_2 試料ともに 900°C 付近から重量減少が始まり、1000°C 以上で大幅な重量減少が認められる。この重量減少は成田らの結果¹⁶⁾と Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO の蒸気圧より、 B_2O_3 が揮散したものと推測される。降温過程の重量変化は 0mass% SiO_2 試料で 1300°C まで、10mass% SiO_2 試料で 1200°C まで、重量減少が認められている。0mass% SiO_2 、10mass% SiO_2 添加試料ともに 900°C 付近から重量減少を示していることから、試料の溶け始め温度に大差は認められない。1000°C 以上の昇温過程での重量減少率はわずかに 10mass% SiO_2 試料の方が大きい。これは 0mass% SiO_2 試料が昇温過程から多くの 9A2B が生成するため結合材表層からの B_2O_3 揮散が抑えられたのに対し、10mass% SiO_2 試料はほうけい酸ガラスが生成するため 9A2B 結晶生成が抑えられ B_2O_3 揮散量が多くなったためと考えられる。10mass% SiO_2 試料の降温過程での重量減少が認められなくなる温度が 0mass% SiO_2 試料より低いのは、結合材中にほうけい酸ガラスを含有するため溶融物の凝固点が低下したためと考えられる。熱量変化では 0mass% SiO_2 試料、10mass% SiO_2 試料ともに 850~900°C 付近で発熱が認められる。0mass% SiO_2 結合材と仮焼アルミナ等量混合物の高温における XRD 結果から得られた温度と生成鉱物の X 線回折ピーク高さの関係を Fig. 7 に示す。800°C から Al_2O_3 ピーク高さの減少とともに 9A2B 結晶が生成し、温度上昇とともに 9A2B 結晶量は増加し

Fig. 6 TG-DTA for equiweight mixture of Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO frit with calcined alumina and (a) 0mass% and (b) 10mass% SiO_2 .

Fig. 7 XRD peak height intensities of 9A2B ($2\theta=16.494^\circ$), Al_2O_3 ($2\theta=35.152^\circ$), and MgAl_2O_4 ($2\theta=36.852^\circ$) of the mixture of Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO frit as a function of heating temperature.

Fig. 8 Results of EPMA mapping analysis and line analysis for RMF sample with 10 mass% SiO_2 .

1200°Cで極大となっている。 MgAl_2O_4 スピネルは、1100°Cでは認められないものの1200°Cでは生成している。1300°Cでの9A2B結晶の減少は MgAl_2O_4 スピネルの増加が影響していることも考えられる。これらの結果から、Fig. 6における850~900°Cの発熱は9A2B結晶生成によるものであると考えられる。1200°C付近の発熱ピークは MgAl_2O_4 スピネル結晶生成によるものであると考えられる。10 mass% SiO_2 試料の850~900°Cの発熱量が0 mass% SiO_2 試料に比較し少ないのは、前述したように9A2B結晶生成量が0 mass% SiO_2 試料に比較し少ないためと考えられる。降温過程の800°C付近にもピークが認められるものの高温XRDの結果からは特に鉱物変化は認められなかった。

10 mass% SiO_2 添加試料の骨材原料を含んだ結合材の断面のEPMA分析を実施し、B, Mg, AlおよびSiのX線の面分析結果と各成分のライン分析の結果をFig. 8に示す。結合材表

Fig. 9 Cross-section SEM images of RMF samples with 10 mass% SiO_2 before and after dipping into molten aluminum for 150 h.

層部分にBとAl成分が均一に存在していることから、表層部分に9A2B結晶が存在し、その9A2B結晶層にSiが局部的に偏在している。 SiO_2 が9A2B結晶層中に存在し、さらに、結合材の表層部分に存在しているためアルミニウム溶湯との濡れ性改善に効果があるものと考えられる。結合材内層部でAlが多い部分にMgも存在していることから MgAl_2O_4 スピネルが生成していると推測される。結合材最内層部にはMgが多く存在しているので、 MgAl_2O_4 スピネル生成に寄与しなかった余剰のMgOが存在していると考えられる。

10 mass% SiO_2 添加試料の成分溶出試験後の試料切断面を研磨しSEMによる組織観察を行った結果をFig. 9に示す。試験前の結合材厚みは70~90 μm、試験後の結合材厚みは65~85 μmであり、わずかに減耗しているだけである。この減耗は結合材表層に存在する9A2B結晶と SiO_2 を含有するほうけい酸ガラスのうち、標準自由エネルギーよりMgやAlに還元されやすい SiO_2 を含有するほうけい酸ガラスが浸食されていると考えられる。結合材内層部に存在する MgAl_2O_4 スピネルは9A2Bよりも還元されやすいものの、表層部分に9A2B結晶が被覆するように存在しているため浸食されていないものと推測される。以上の結果から、 SiO_2 添加量が10 mass%であれば、結合材のアルミニウム溶湯に対する耐食性は大きく劣化しないことが明らかとなった。

4. 結 言

Al_2O_3 - B_2O_3 - MgO 系結合材にアルミニウム溶湯との接触角が比較的小さく、還元されやすい SiO_2 （シリカ）を添加し、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ （「9A2B」と略す）結晶形態や機械的、熱的特性およびアルミニウム溶湯との反応性を評価した。得られた結果は次のように要約できる。

(1) SiO_2 添加量に伴いほうけい酸ガラス生成量が増加し、9A2B結晶形態は小さく細くなり、結晶生成量は減少する。10 mass% SiO_2 で9A2B結晶のアスペクト比が最も大きくなる。 SiO_2 添加により常温強度は低下しないものの、750°Cでの高温強度は15 mass% SiO_2 以上で低下が認められた。

(2) 10 mass% SiO_2 添加によって、アルミニウム溶湯の含浸性が改善され、Si溶出が抑制される。熱膨張率も SiO_2 無添加に比較しわずかに大きいだけで、アルミニウム溶湯に対する耐食性も SiO_2 無添加と遜色ないレベルであった。

(3) 添加した SiO_2 は、結合材中の表層部分の9A2B結晶層中に存在しているために、アルミニウム溶湯との反応性に影響を及ぼすことがわかった。

以上の結果より $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系結合材に SiO_2 を 10mass% 添加したアルミナ質チューブフィルタは、アルミニウム溶湯の含浸性が改善され、Si 溶出による溶湯組成変化が少なく、耐食性も維持されていることがわかった。

謝 辞

TG-DTA の測定にご協力いただいた岐阜県セラミックス研究所専門研究員の尾畑成造博士に深謝する。

参 考 文 献

- 1) 大瀧光弘：軽金属, **58** (2008), 167-178.
- 2) 犬丸 晋：Al-ある, Feb. (1984), 6-12.
- 3) 谷本繁美：Al-ある, Aug. (1986), 17-27.
- 4) 梅沢一誠, 塗 嘉夫：鉄と鋼, **10** (1989), 15-24.
- 5) 山川 治, 白川 浩, 櫻田 修, 橋場 稔：軽金属, **59** (2009), 284-289.
- 6) Siba P. Ray: Journal of American Ceramic Society, **75** (1992), 2605-2609.
- 7) O. Yamakawa, H. Shirakawa, M. Hashiba and O. Sakurada: Ceramics International, in press.
- 8) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊：日本金属学会誌, **52** (1988), 1179-1186.
- 9) W. Koehler: Aluminium, **51** (1975), 443-447.
- 10) J. J. Brennan, J. A. Pask: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), 569-573.
- 11) 森 信幸, 空野博明, 北原 晃, 大城桂作, 松田公扶：日本金属学会誌, **47** (1983), 1132-1139.
- 12) 森 信幸, 宮原広郁, 古閑正明, 大城桂作, 松田公扶：日本金属学会誌, **55** (1991), 444-451.
- 13) M. Naka, M. Kubo and I. Okamoto: J. Mater. Sci. Lett., **6** (1987), 965-966.
- 14) JIS R2205 (1992).
- 15) P. J. M. Gielisse and W. R. Foster: Nature, **195** (1962), 69-70.
- 16) 成田 毅, 飯塚建興：J. Ceram. Soc. Jpn, 106 (1998), 402-409.
- 17) 井原将昌, 今井寛治, 福永二郎, 吉田直次郎：窯業協会誌, **88** (1962), 77-84.
- 18) 窯業工学ハンドブック (第2刷), 技報堂出版, (1984), 2050.
- 19) セラミック工学ハンドブック [基礎・資料], 技報堂出版, (2002), 459.