

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560908

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Corrosion Resistance of Metal Oxide Coating on Molten Aluminum Filter

研究代表者

櫻田 修 (Sakurada, Osamu)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：10235228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：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(9A1203・2B203; 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ために利用されているが、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(Y2Ti207; 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。

研究成果の概要(英文)：Rigid Media Tube Filters (RMF) bonded to coarse-grained alumina by aluminum borate reaction bond layer (9A1203 2B203; 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 (Y2Ti207; YT) coating using YT aqueous precursor solution. As results of the corrosion resistance evaluation of the filters in the molten aluminum, a 9A2B bond layer of the coarse alumina was corroded about 2 weeks, but that 5 coats of YT remained for over 4 weeks.

研究分野：無機工業化学

キーワード：アルミニウムろ過フィルター 溶融アルミニウム 介在物除去 チタン酸イットリウム 多孔質フィルター 含浸試験 耐食性

## 1. 研究開始当初の背景

アルミニウム 1 トンを生産する精錬行程で 13,000~14,000kWh と大量の電力が必要なことからアルミニウムは電気の缶詰とも呼ばれている。そのため、アルミニウム地金は海外からの輸入に頼っているのが現状である[1]。輸入されたアルミニウム地金は溶解炉で溶解され、保持炉で保持された後に铸造前に溶解アルミニウムの清浄化を目的に溶湯処理が行われる。製品化されたアルミニウム製品が市場へ出荷され、使用・消費されると多くのものは回収されてリサイクルされる。特に飲料用缶材の場合、日本のアルミニウム缶のリサイクル率は 90% を超えており、缶材への再利用率は約 60% である[2]。アルミニウムをリサイクルする際に必要なエネルギーはアルミニウムの融点が 660°C と低いことから新地金製造時の約 3% で済み、省エネ効果が大きい[3]。

このリサイクルの再利用の際にアルミニウムの品質を向上させる上でも、溶解アルミニウムの清浄化を目的に溶湯処理がますます重要な課題となっている。特に溶解アルミニウム中の非金属介在物を除去するろ過材のうち、介在物捕集性能が高いと言われている「チューブフィルター」(Rigid Media Tube Filter, RMF) を何本かを組にしてインライン処理することが箔や缶材に用いる圧延素材の製造には必要不可欠となっている。缶材や箔材などのアルミニウム圧延品の品質は製造工程ラインの中で行われる溶湯処理の一種である RMF に依存するところが大きい。申請者らは、これまでにこの RMF の結合材組成を検討することにより結合材の耐食性向上、有害成分の溶出の抑制、高温特性及び溶解アルミニウムのフィルター材への含浸性の改善を行ってきた。ろ過性能の評価については溶解アルミニウムの代りに水系懸濁液を用いた簡易方法を確認し、その簡易方法を用いてろ過性能の評価を行ってきた[4-8]。特に RMF はアルミナ質の骨材となる粗大粒子の結合材として、高い融点で針状の結晶となるホウ酸アルミニウム  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  (以下『9A2B』と略す) を用いることで、従来の硼珪酸ガラスを結合材としたフィルター材に比較して、溶解アルミニウムに対して優れた耐食性を有し、有害成分の溶出もなく、高温特性に優れていることを明らかにした。9A2B 結晶の結合材にさらに  $SiO_2$  を添加することにより溶解アルミニウムの含浸性を改善することができ、ろ過性能の安定化に繋がることを見出した。

一方、申請者らはファインセラミックスセンターの北岡らのグループと共同研究で、チタン酸アルミニウムに加えて、酸化イットリウムおよび酸化イットリウムとチタンの複酸化物である  $Y_2Ti_2O_7$  が溶解アルミニウムと反応しにくく、溶解アルミニウムとの濡れ性も低いことから、アルミニウム溶湯を取り扱う際の容器、樋などの材料として利用できる

ことを見出した[9-10]。これは、酸化イットリウムがアルミニウムなどの金属よりも還元性に優れていることによると考えている。特に、申請者らは酸化イットリウムの前駆体となる水溶液を見出し、これにはハロゲン、窒素、イオウなどの加熱時に環境に悪影響となる物質を一切含まないことから、製造プロセスの低環境負荷が期待される。

本申請では、アルミニウム溶湯の介在物の除去処理に用いる RMF の製造で、後者の酸化イットリウム前駆体ならびに酸化アルミニウム前駆体の水溶液を用いてコーティングを行い、RMF の耐久性向上を目指す。さらに、アルミナ質の骨材を結合する結合材に後者の酸化イットリウム系の化合物を適用の可能性を検討した。

## 2. 研究の目的

アルミニウムはリサイクルの優等生とも言われており、資源の有効活用に適した金属である。今後リサイクルが進み、回収されたアルミニウムの再利用率が高くなることが予想され、ますますアルミニウムを再溶解した時に介在物の除去が重要な課題となる。アルミニウムの製造の際に溶解したアルミニウムの介在物を除去するために「チューブフィルター」(RMF) が利用されている。この RMF は粗粒の酸化アルミニウムを骨材として用い、その表面に 9A2B の反応層を形成させ、その反応層である 9A2B で骨材である酸化アルミニウム粒子同士を結合させた構造となっている。しかし、9A2B の反応層が溶解アルミニウムによって腐食されてしまうため、RMF の寿命が 1 週間ほどと短いことが問題点となっている。そこでチタン酸イットリウム( $Y_2Ti_2O_7$ : 以後 YT と略す)に着目した。YT は耐食性、化学的安定性、高融点などの特性を有している。本研究では YT をろ過フィルター RMF にコーティングすることで溶解アルミニウムによる腐食を防ぐことを目的とした。既に申請者らが報告した酸化アルミニウムおよび酸化イットリウム系化合物前駆体水溶液を用いて表面処理を行うことによる耐久性改善の検討を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

## (1) YT 前駆体水溶液の調製

既報[9-10]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 pH 9 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、チタンテトラ-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。この水相を分益漏斗で分取し  $TiO_2$  前駆体水溶液とした[11]。得られた  $Y_2O_3$  前駆

体水溶液と TiO<sub>2</sub> 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無色透明な YT 前駆体水溶液を調製した。得られた YT 前駆体水溶液中の YT の濃度は重量分析によって決定し、濃度は 0.5 mol/g であることがわかった。

#### (2) ろ過フィルターの作製

既報[4]に従って粗粒アルミナ(粒径約 1 mm)とフリット粉末(組成: 39.6 mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 37.0 mass% SiO<sub>2</sub>, 13.2 mass% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.9 mass% CaO, 4.3 mass% MgO)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、室温と恒温乾燥器(110 °C)でそれぞれ 12 h 乾燥した後、ペレットを熱処理し(1300 °C、保持 5 h)、ろ過フィルターを作製した。

#### (3) YT 前駆体水溶液のコーティング

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 °C で 1 h 乾燥した後、YT を結晶化させるために熱処理(800 °C、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-Kα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。

#### (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)をるつぼ中で溶かし(800 °C、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: EMAX EX-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。

### 4. 研究成果

#### (1) YT コーティングしたろ過フィルター

ろ過フィルターの XRD 結果を図 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(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)とホウ酸アルミニウム(9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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。

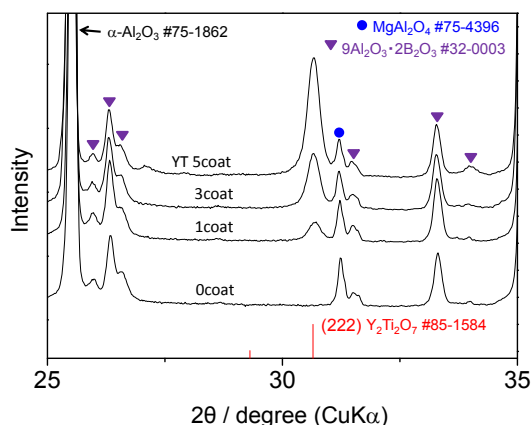


図 1 種々回数 YT コーティングを行ったフィルター材料の XRD 測定結果

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から、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。

#### (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。図 2 (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。図 2 (a)の YT をコーティングしていないフィルターは図 2 (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。

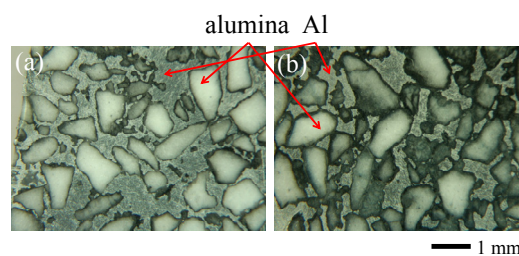


図 2 2 週間溶融アルミニウムに含浸試験を行ったフィルターの断面 SEM 写真;(a) YT コーティングなし、(b) YT を 5 回コーティング

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(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)が骨材と反応層界面に生成することを報告した[4]。そこで、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。図 3 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 週間含浸試験後の(c) 断面 SEM 像、(d)

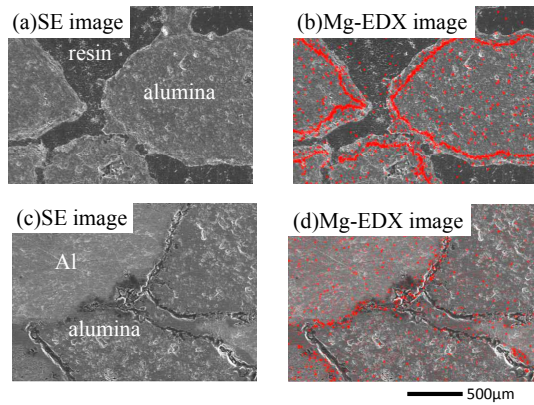


図3 YT コーティングなしのフィルターの2週間溶融アルミニウム含浸試験前(a), (b)と後(c), (d)の断面 SEM 像と元素分析

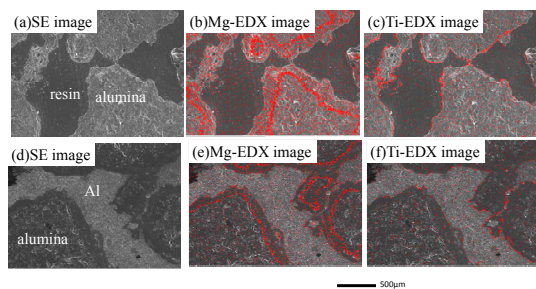


図4 YT を5回コーティングしたフィルターの4週間溶融アルミニウム含浸試験前(a), (b), (c)と後(d), (e), (f)の断面 SEM 像と元素分析

Mg の面分析像をそれぞれ示す。図3 (b)で存在したスピネル層が図3 (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。

同様に図4 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週間含浸試験後の図4 (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。図4 (e), (f)から YT を5回コーティングしたフィルターでは4週間後も反応層と YT 膜が残存していることがわかった。

図3 と図4 の SEM-EDX 像から測定した骨材表面の反応層の厚さを図5 に示す。図5 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無しの場合は 10 µm と減少し、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週間後も反応相厚さは 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。

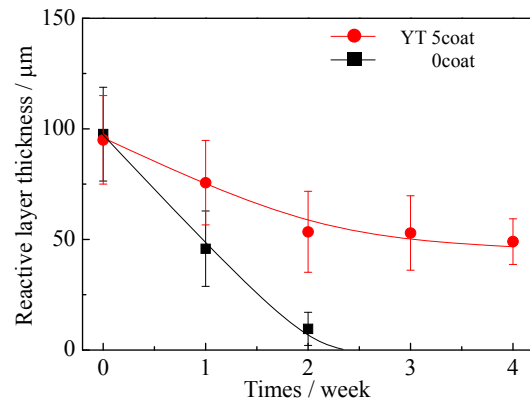


図5 YT コーティングの有無によるフィルター表面の反応層厚さの溶融アルミニウム浸漬時間依存性

### (3) まとめ

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2weeks 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が、YT を5回コーティングしたフィルターでは4週間含浸試験経過後も酸化アルミニウム骨材表面の反応層、YT 膜共に残存していることがわかった。今回の YT のコーティング回数ではコーティングの有無でろ過速度に影響がないことをモデル実験で確認することができた。以上の結果から、YT のコーティングが溶融アルミニウムろ過フィルターの長寿命化に期待できることが示唆された。

### <引用文献>

- 1) アルミニウム：日本アルミニウム協会, (2007), 175.
- 2) Japan Aluminum Can Recycling Association's Annual Reports, 2006.
- 3) 宇都秀之, 安藤哲也, 住友軽金属技報, 48, 112-118 (2007).
- 4) 山川 治, 白川 浩, 櫻田 修, 橋場 稔, 軽金属, 59, 284-289 (2009).
- 5) 山川 治, 白川 浩, 橋場 稔, 櫻田 修, 軽金属, 60, 55-60 (2010).
- 6) 山川 治, 白川 浩, 櫻田 修, 橋場 稔, 軽金属, 60, 321-326 (2010).
- 7) 山川 治, 白川 浩, 櫻田 修, 橋場 稔, 軽金属, 60, 505-510 (2010).
- 8) O. Yamakawa, H. Shirakawa, M. Hashiba and O. Sakurada, Ceram. Int., 36, 863-870 (2010).

- 9) 櫻田 修, 大山紘史, 吉田道之, 大矢 豊, 田中 誠, 北岡 諭, 特許: 特開 2013-10652 (2013).
- 10) 田中 誠, 松平恒昭, 和田匡史, 北岡 諭, 吉田道之, 櫻田 修, 香川 豊, 材料, Vol. 65 (6), 印刷中.
- 11) O.Sakurada, M.Saito, T.Ohya, M.Hashiba and Y.Takahashi, Journal of the Ceramic Society of Japan, 115, 846-849 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 長坂真人, 吉田道之, 櫻田 修, 田中 誠, 北岡 諭, 山川 治, チタン酸イットリウムコーティングによる溶融ろ過フィルターの耐食性向上の試み, 材料と環境, 査読有, Vol. 64, 2015, 印刷中.
- ② S. Obata, S. Kawai, M. Yoshida, O. Sakurada, and K. Kido, Fabrication of flake-kike boehmite/ceria or zinc oxide composites for UV shield coating, Ceramic Transaction, 査読有, Vol. 243, 2014, pp. 131-139.

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 長坂真人, 吉田道之, 櫻田 修, 田中 誠, 北岡 諭, 山川 治, 腐食防食学会・2014 年度秋期講演大会・第 61 回材料と環境討論会 (鳥取県米子市), 2014 年 11 月 26 日~28 日. (「若手講演奨励賞」を受賞).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~mp3/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

櫻田 修 (SAKURADA, Osamu)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 10235228

### (2) 研究分担者

吉田 道之 (YOSHIDA, Michiyuki)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 70431989

### (3) 研究協力者

橋場 稔 (HASHIBA, Minoru)

岐阜大学・名誉教授

研究者番号: 90021617

尾畑 成造 (OBATA, Seizo)

岐阜県セラミックス研究所・研究員

研究者番号: 80733667

山川 治 (YAMAKAWA, Osamu)

NGK アドレック株式会社・取締役技術部長