

KF 融解塩による高純度ムライト焼結体の腐食

三田村 孝・増田知之・小林秀彦・片山恵一*・秋葉徳二*

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

*秩父セメント(株)ファインセラミックス本部, 360 熊谷市三ヶ尻 5310

Corrosion of Sintered High-Purity Mullite in Molten KF Salt

Takashi MITAMURA, Tomoyuki MASUDA, Hidehiko KOBAYASHI, Keiichi KATAYAMA*
and Tokuji AKIBA*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

*Department of Fine Ceramics, Chichibu Cement Co., Ltd., 5310, Mikajiri, Kumagaya-shi 360

[Received November 29, 1991; Accepted April 23, 1992]

Corrosion behaviors of sintered mullite bodies (99% in RD) with spherical and columnar shapes fabricated from high-purity mullite powders synthesized using a sol-gel processing have been investigated at 900°C, 950°C and 1000°C for 5–180 min in KF melt. For both shapes, the reaction of the sintered mullite bodies with KF melt proceeded from the entire surface bodies towards the inner part uniformly at the interface. The thickness of corrosion layer formed at the interface increased relatively uniformly with increases in dipping temperature and time, and it was revealed that the corrosion proceeds parabolically. The corrosion layer acted as a protective layer against the corrosion reaction and suppressed the subsequent corrosion reaction. Using a geometrical shape-parameter depending on the initial sample shape, the process of corrosion progress could be expressed in terms of the diffusion controlled reaction rate equation based on the unreacted core model through the reaction layer.

Key-words : Mullite, KF molten salt, Corrosion, Unreacted core model, Diffusion controlled reaction rate equation

1. 緒 言

ゾル-ゲル法等により合成された高純度ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 粉末を用いて高密度なムライト焼結体の作製が可能となった¹⁾ことから, ムライトの高温構造材料としての研究・開発が進められている. 従来の研究は, 高純度で微細なムライト粉末の合成²⁾とムライト焼結体の機械的特性(特に, 破壊靱性値)の向上³⁾に大別される. しかしながら, ムライトの高温構造材料としての用途を考えると, 従来とは異なったより厳しい環境下での使用となり, ムライト焼結体の耐環境性の評価⁴⁾は重要なものとなる.

そこで著者らは, 高純度で高密度なムライト焼結体を用いて腐食性が極めて大きい各種フッ化物融解塩⁵⁾中でのムライト焼結体の腐食挙動の解明を試みることにした. その一環として, 本研究では高密度なムライト焼結体の KF 融解塩中での腐食試験を行い, 腐食挙動の速度論的な取り扱いを検討した. この際にはムライト焼結体の形状として球状と角柱状の2種類を用い, まず球状試験片で腐食反応

速度を調べ, 更に一般的に用いられる角柱状試験片にも適用できるようにした.

2. 実験方法

2.1 腐食試験

ゾル-ゲル法により合成した市販の高純度ムライト粉末(秩父セメント製, MP-21)を用いて1650°Cで3h焼成して相対密度99%の焼結体を作製した. 図1に実験に用いた焼結体表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す. 腐食試験用焼結体は角柱状(5×4×15 mm)と球状(直径14 mm)の2種類の形状のものを試験片として用いた.

試験片は鏡面研磨, 超音波洗浄して十分に乾燥させた後にアルミナるつぼに入れ, 試験片が完全に埋没する一定量のKF粉末(和光純薬工業製, 特級)で覆った. このアルミナるつぼをタンマン炉に入れ, 10°C/minの速度で所定温度(900°C, 950°C, 1000°C)まで昇温して5~180 min保持した後, るつぼを炉外へ取り出して空気中で急冷した.

2.2 腐食試験片の評価

(1+1)HCl水溶液で試験片に付着している残留塩を取り除き十分に水洗後乾燥させ, 腐食量を試験前後の重量及び寸法差から求めた. 腐食試験前後の試験片の表面及び内部観察にはSEMを, 結晶相の同定にはX線回折試験を, 試験片破断面の成分元素分析にはEPMAをそれぞれ用いた.

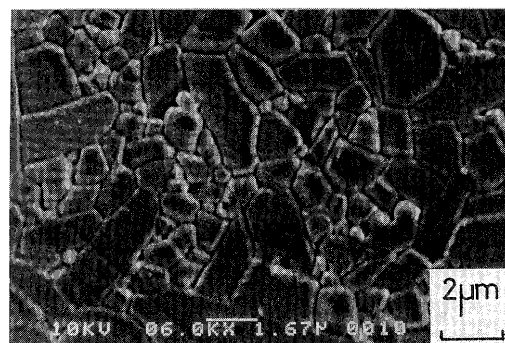


Fig. 1. SEM photograph of the surface of mullite sintered at 1650°C for 3h in air.

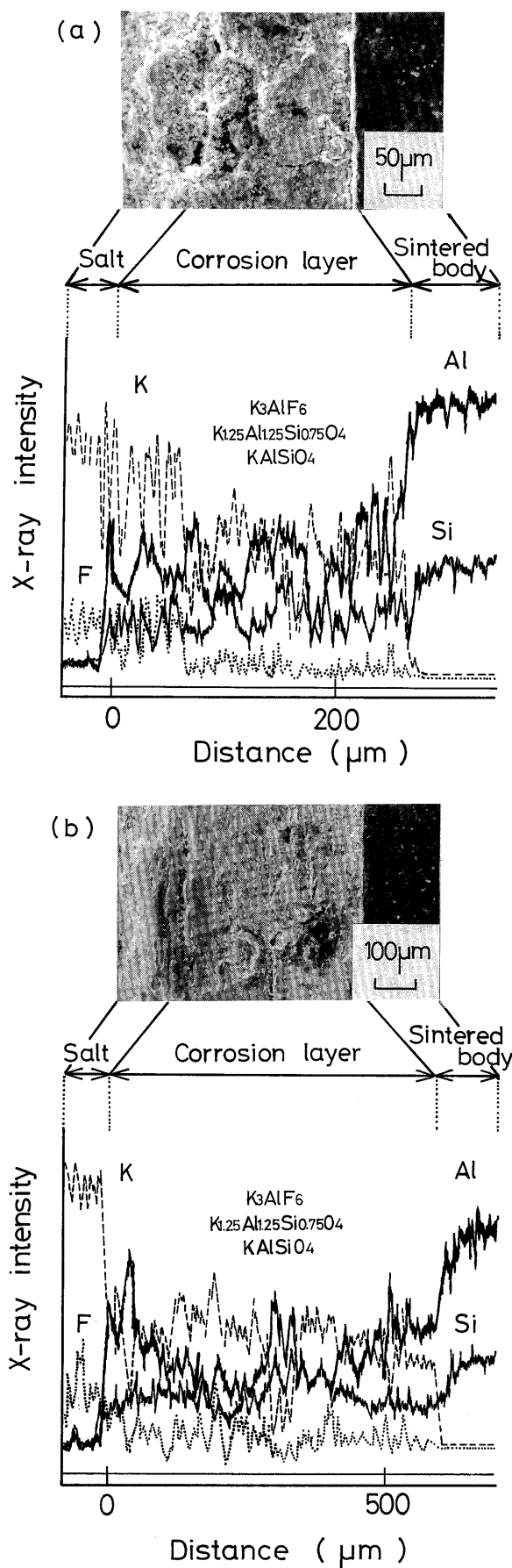


Fig. 2. SEM images and X-ray line profiles of the spherical mullite specimens after corrosion test at 1000°C for (a) 30min and (b) 180min in KF melt.

3. 結果及び考察

3.1 ムライト球状焼結体と KF 融解塩の反応性

900°C, 950°C, 1000°Cにおける KF 融解塩中でのムライト球状焼結体の重量減少率と浸漬時間の関係を調べたところ、ムライト球状焼結体の重量減少率は浸漬温度及び時間の増加とともに大きくなり、腐食の進行過程は放物線的であることが分かった。これらの浸漬温度及び時間では、(1+1)HCl 水溶液で試験片に付着している残留塩を取り除いた球状試験片表面には局所的な腐食で生じるピット、層状の割れやひび等は認められず、また試験前の試験片に見られた光沢は消失していたが、この試験片表面の結晶相は X 線回折試験によりムライト単相であることが分かった。

そこで、KF 融解塩中でのムライト焼結体の腐食状態を調べるために、1000°Cにおける浸漬時間30 min と180 min の場合について腐食試験後の残留塩が付着した球状試験片破断面の SEM 観察及び EPMA による成分元素分析を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 の(a)及び(b)の SEM 写真からは未侵食のムライト質層と残留塩層の明瞭な界面が認められ、更に残留塩層にはムライトと KF 融解塩の反応により生成した腐食層と融解塩層の界面が存在していた。また、SEM 写真に対応した腐食層内の元素分布状態を EPMA により調べたところ、融解塩成分は界面まで認められ、F は K と比べると局所的に分布していたがムライト質層内部へは侵入していなかった。これに対して、ムライト成分の Al と Si の強度はムライト質層内部より腐食層内で低下しているものの全面的に分布していたが、融解塩中には認められなかった。この腐食層内の反応生成物を X 線回折試験で調べたところ、 K_3AlF_6 、 $K_{1.25}Al_{1.25}Si_{0.75}O_4$ 及び $KAlSiO_4$ が同定された。

図 3 に900°C, 950°C, 1000°Cにおける KF 融解塩中でのムライト球状焼結体の腐食層厚さと浸漬時間の関係を示

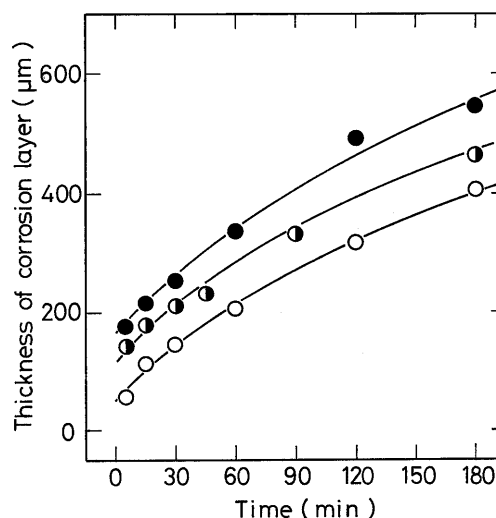


Fig. 3. Thickness of corrosion layer for the spherical mullite specimens as a function of time in KF melt.
○: 900°C, ◐: 950°C, ●: 1000°C

す。ムライト球状焼結体の腐食層厚さは浸漬温度及び時間の増加とともに大きくなり、腐食の進行過程は放物線的であった。

以上のことから、作製した高純度で高密度なムライト球状焼結体と KF 融解塩の反応は焼結体と融解塩の界面で進行し、この界面に反応生成物が腐食層を形成する。この腐食層は浸漬温度及び時間の増加とともに厚くなり、腐食反応に対して保護層の働きを持ち、結果として引き続き起こる腐食反応を抑制すると推察される。

3.2 球状試験片の腐食過程

900°C, 950°C, 1000°Cにおける KF 融解塩中でのムライト球状焼結体の各浸漬時間での重量減少量 (ΔW) 及び直径減少量 ($\Delta 2r$) を調べたところ、図 4 に示すように重量減少量と直径減少量は浸漬温度及び時間の影響を受けずに、本実験条件下では ΔW vs. $\Delta 2r$ が直線となった。このことは腐食反応が試験片全表面から内部に向かって均一に、かつ焼結体の粒界及び粒内を問わず全面で進行するとともに 900°C~1000°C での腐食反応過程が同様であることを示唆している。

そこで、KF 融解塩中でのムライト球状試験片の腐食量について重量減少率 ($\Delta W/W$)、試験片の初期表面積当たりの重量減少量 (g/cm^2) 及び体積減少率 ($1-(r/r_0)^3$) の関係を調べた。その結果を図 5 に示す。なお、 W は試験片の初期重量、 r_0 , r は試験前後の試験片の半径である。KF 融解塩中での 900°C, 950°C, 1000°C で 5~180 min のムライト球状焼結体の腐食試験では、重量減少率と体積減少率には傾き 1 の直線で表される対応関係が、また試験片の初期表面積当たりの重量減少量と体積減少率にも直線関係がそれぞれ成立した。この関係を利用すれば、反応速度式中の反応率の評価には試験片の重量減少率、初期表面積当たりの重量減少量及び体積減少率のいずれも使用できることになる。

3.3 球状及び角柱状試験片の腐食反応過程

球状と角柱状の形状の異なる試験片を用いた場合の

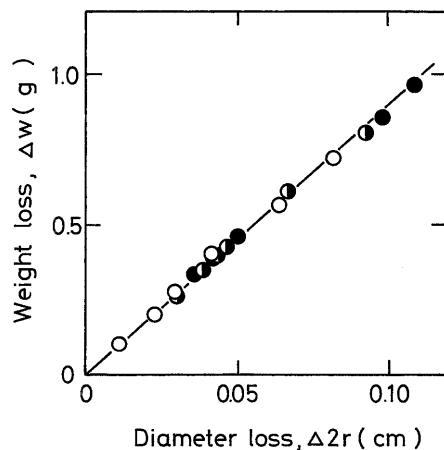


Fig. 4. Relationship between diameter loss and weight loss of the spherical mullite specimens in KF melt.
○: 900°C, ●: 950°C, ●: 1000°C

900°C, 950°C, 1000°Cにおける KF 融解塩中でのムライト焼結体の重量減少率と浸漬時間の関係を図 6 に示す。いずれの試験片の重量減少率も浸漬温度及び時間の増加とともに大きくなり、腐食の進行は放物線的であった。そこで、ムライト焼結体の腐食量を重量減少率でなく、試験片の初期形状を考慮した幾何学的表面積(球状の場合には $4\pi r_0^2$ 、角柱状の場合には $2(ab+bc+ca)$)を用いて、初期表面積当たりの重量減少量 (g/cm^2) として取り扱ったところ、その経時変化は試験片の形状に関係なく一致しており、腐食反応過程は同様であることが確認できた。なお、 a , b , c は角柱状試験片の各辺の長さである。

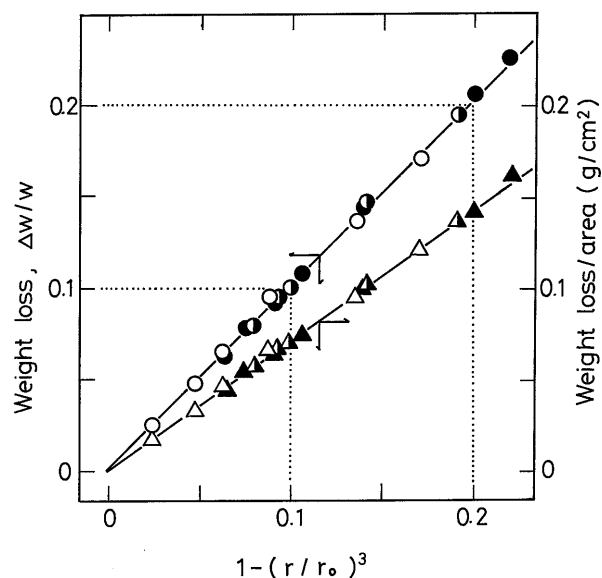


Fig. 5. Relationship between weight change and $1-(r/r_0)^3$ for the spherical mullite specimens in KF melt.
Weight loss; ○: 900°C, ●: 950°C, ●: 1000°C
Weight loss/area; △: 900°C, ▲: 950°C, ▲: 1000°C

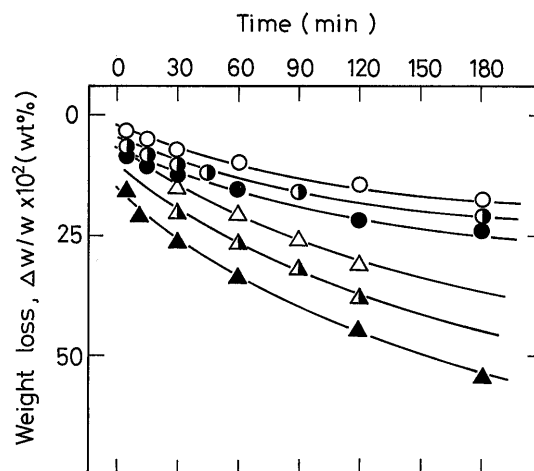


Fig. 6. Weight loss of the spherical and columnar mullite specimens as a function of time in KF melt.
Spherical specimen; ○: 900°C, ●: 950°C, ●: 1000°C
Columnar specimen; △: 900°C, ▲: 950°C, ▲: 1000°C

このことから、角柱状試験片を用いた場合の腐食反応速度式は試験片の初期形状に対応した幾何学的な形状パラメータ R_0' ($=V/S$, ここで V, S は試験片の体積と表面積である) を用いる⁶⁾と、球状試験片の場合と同様に取り扱えると推察される。この形状パラメータは球状試験片では $R_0'=r_0/3$, 角柱状試験片では $R_0'=abc/(2(ab+bc+ca))$ となる。

そこで、KF 融解塩中での高純度で高密度なムライトの球状及び角柱状焼結体の腐食反応に未反応芯モデル^{7)~10)}が適用できると仮定して、境界内拡散律速式、反応層内拡散律速式及び表面反応律速式を用いて調べた^{6), 11)}ところ、図7に示すようにいずれの試験片を用いた場合でも腐食反応は(1)式で表される未反応芯モデルの反応層内拡散律速式でまとめることができた。

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt/R_0^2 \quad (1)$$

なお、 R_0 は球状試験片では r_0 , 角柱状試験片では $3abc/(2(ab+bc+ca))$ である。図7の直線の傾きより速度定数を求め、アレニウスプロットして得られた見掛けの活性化エネルギーは53 kJ/mol であった。

すなわち、反応層(腐食層)内をKF融解塩が拡散する過程が律速段階と考えられる。この考えは、融解塩中の成分元素のEPMAによる分析からKとF以外は検出できなかったことから妥当であると思われる。

以上のことから、900°C, 950°C, 1000°Cで5~180 min

のKF融解塩中でのムライト焼結体の腐食反応過程は、試験片の初期形状を考慮した幾何学的な形状パラメータ R_0 を用いることにより、試験片の形状に関係なく未反応芯モデルの反応層内拡散律速の場合の反応速度式(1)でまとめることができた。

4. 結 言

ゾル-ゲル法により合成した高純度ムライト粉末を用いて作製した高密度なムライト焼結体(相対密度99%)のKF融解塩中における900°C, 950°C, 1000°Cで5~180 minの腐食試験を行い、腐食挙動の速度論的な取り扱いを球状と角柱状試験片を用いて検討し、以下の結果を得た。

(1) ムライト焼結体とKF融解塩の反応は用いた試験片の形状に関係なく焼結体と融解塩の界面で試験片全表面から内部に向かって均一に、かつムライト焼結体の粒界及び粒内を問わず全面で進行し、浸漬温度及び時間の増加とともに反応生成物の形成する腐食層は比較的均一に厚くなり、腐食の進行過程は放物線的となった。この腐食層は腐食反応に対して保護層の働きを示し、引き続き起こる腐食反応を抑制した。

(2) KF融解塩中でのムライト焼結体の腐食反応過程は、試験片の初期形状を考慮した幾何学的な形状パラメータを用いることにより、試験片の形状に関係なく未反応芯モデルの反応層内拡散律速の場合の反応速度式でまとめることができた。

文 献

- 1) 宗宮重行編, “新素材シリーズ, ムライト2”, 内田老鶴圃(1987).
- 2) K. Okada, N. Otsuka and S. Sōmiya, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1633-40 (1991).
- 3) S. Sōmiya and Y. Hirata, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1624-32 (1991).
- 4) 吉尾哲夫, バウンダリー, No. 11, 21-25 (1989).
- 5) L. A. Lay 著, 井関孝善訳, “セラミックスの耐食性ハンドブック”, 共立出版(1985) pp. 67-69.
- 6) O. Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering”, John Wiley & Sons (1972) pp. 357-73.
- 7) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **99**, 514-19 (1991).
- 8) 佐藤次雄, 小池義昌, 遠藤 忠, 島田昌彦, 材料, **38**, 39-43 (1989).
- 9) 佐藤次雄, 菅野佳実, 遠藤 忠, 島田昌彦, 窯協, **94**, 123-28 (1986).
- 10) M. A. Carvalho, J. R. Frade and A. M. Segadaes, *Brit. Ceram. Trans. J.*, **86**, 74-76 (1974).
- 11) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編Ⅱ”, 丸善(1975) pp. 425-26.

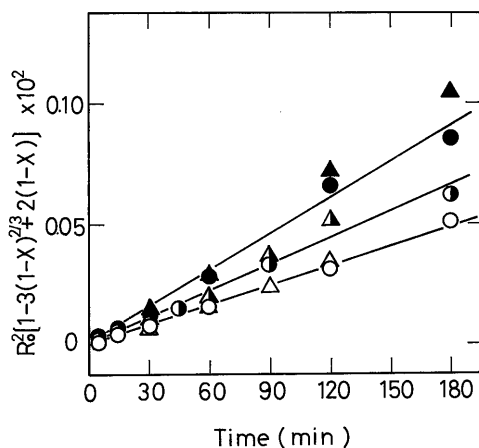


Fig. 7. Plot of time vs. $R_0^2[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ for the reaction of the spherical and columnar mullite specimens with KF melt.

Spherical specimen; ○: 900°C, ●: 950°C, ●: 1000°C
Columnar specimen; △: 900°C, ▲: 950°C, ▲: 1000°C