

## 高純度ジルコン焼結体の熔融アルカリガラスに対する反応性

森 利之・山田容久・山村 博・小林秀彦\*・三田村 孝\*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

\*埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市内大久保 255

Reactivity of High-Purity ZrSiO<sub>4</sub> Sintered Bodies for Alkaline Glass MeltsToshiyuki MORI, Yoshiyasu YAMADA, Hiroshi YAMAMURA,  
Hidehiko KOBAYASHI\* and Takashi MITAMURA\*

Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

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

[Received July 18, 1991; Accepted December 19, 1991]

An experiment was conducted with reactivity of ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies fabricated from synthesized high-purity ZrSiO<sub>4</sub> powders for alkaline glass (2Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>) melts and change of their microstructure at 900°-1400°C. As evaluation of corrosion, comparison of the change of the weight loss and the corrosion depth of the ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies with high-purity was made with zircon sand sintered bodies and ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies with which treatment was performed by means of HIP. The corrosion reaction of three kinds of sintered bodies was liable to be governed by the melt-erosion mechanism, and it was known that the corrosion rate was dependent upon both purity and density of the ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies. From the result of the comparison of TZP bodies with mullite sintered bodies, it was explained that the TZP bodies were corroded very hard. With respect to the mullite sintered bodies, 2Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub> melts severely dissolved them. It was ascertained that it was very important to heighten the density of the ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies and to lower the reactivity with 2Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub> melts in order to heighten the stability in the 2Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub> melts. It was ascertained that it was likewise very important to heighten the stability of the ZrSiO<sub>4</sub> at high temperatures by augmenting the purity of the ZrSiO<sub>4</sub>.

**Key-words:** ZrSiO<sub>4</sub> sintered body, ZrSiO<sub>4</sub> powder, Alkaline glass, Corrosion resistance, Zircon sand sintered body, Mullite sintered body, TZP sintered body

## 1. 緒 言

ジルコン (ZrSiO<sub>4</sub>) 焼結体は、熱膨張係数及び熱伝導率が小さい<sup>1)</sup>ことから、主に耐火物としての応用が検討されており<sup>2)~4)</sup>、ムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) 焼結体同様、高温における用途開発が期待されている。ジルコンの熔融アルカリガラスに対する耐食性に関する研究の対象は全気孔率10%以上のジルコン煉瓦が主で、腐食機構はジルコン煉瓦中の気孔率に依存し<sup>5),6)</sup>、その腐食反応は熔融ガラス中のアルカリ成分の添加量の増加とともに加速する<sup>7)</sup>ことが知られている。しかし、高密度で微細組織を有するジルコン焼結体については調べられていない。

著者らは、これまでに高純度ジルコン微粉末の合成につ

いての研究を行い、焼結に適した高純度ジルコン微粉末の合成に成功した<sup>8)~11)</sup>。更に、この微粉末を出発原料として、従来緻密化に必要であった酸化剤を使用せずにジルコン焼結体を緻密化し、その焼結体については、高温特性が優れていることを報告した<sup>12),13)</sup>。本研究では、合成したジルコン粉末からの高純度、高密度ジルコン焼結体を用いて熔融アルカリガラスによる腐食の因子を整理するために、次の3項目について調査した。

## ① 焼結体の緻密化度及び粉末の純度の影響

焼結体の緻密化度及びジルコン粉末の純度の違いが熔融アルカリガラスとの反応性にどのように影響するかを調べる目的で、ジルコンサンド粉末、合成ジルコン粉末を用いた常圧焼結体及び常圧焼結体をHIP処理したジルコン焼結体をそれぞれ作製し、焼結体の緻密化度の違いによる影響を考察した。

② ZrO<sub>2</sub> 含有化合物との比較

ジルコン煉瓦の熔融アルカリガラス中での腐食においては、(1)式のようなジルコンのアルカリ成分による分解反応が腐食を促進させる因子として考えられている<sup>7)</sup>。



ここで、M<sub>x</sub>O はガラス中のアルカリ成分を表す。(1)式に従ったジルコンの分解反応により、ZrO<sub>2</sub>成分が熔融アルカリガラス中に溶解する現象が生じる。また、ジルコンの腐食では(1)式のジルコンの分解反応が腐食反応の律速段階となるのに対し、ZrO<sub>2</sub>煉瓦では熔融アルカリガラス中へのZrO<sub>2</sub>成分の溶解が律速段階である<sup>7)</sup>ことから、ジルコン煉瓦はZrO<sub>2</sub>煉瓦に比して浸食量も大きく、腐食も進行しやすくなると報告<sup>7)</sup>されている。

そこで、本研究では、高純度、高密度化させたジルコン焼結体と熔融ガラス中において最も正方晶の安定性が高いとされているイットリア-ジルコニア系焼結体<sup>14)</sup>の腐食挙動を比較し、焼結体と煉瓦材料との腐食機構の相違及び腐食を進行させている因子について検討した。

## ③ シリケート焼結体の安定性の比較

シリケート化合物の中で、合成ムライト焼結体は1000°C以上の高温領域においても室温の性質が保持されることが知られている<sup>15),16)</sup>。合成ジルコン焼結体と合成

ムライト焼結体は、共に高純度で高密度であることから、上記①に関しては同じ条件下にある。この2種類の焼結体の熔融アルカリガラスとの反応性を比較することにより、腐食の因子を探ることとした。

以上の項目を調査することにより、熔融アルカリガラスによるジルコン焼結体の腐食反応の因子を整理し、ジルコン焼結体の安定性向上の方法について考察したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 各種焼結体の作製

#### 2.1.1 高純度ジルコン粉末の合成法及び焼結法

高純度ジルコン粉末は以下のようにして合成した。オキシ塩化ジルコニウム八水塩（東ソー製）とコロイダルシリカ（日産化学工業製、濃度20 wt%）を各0.4 M 秤量して混合し、所定時間、加熱還流下において加水分解した。得られた粉末を乾燥させた後、20°C/minの昇温速度で1350°Cまで昇温し8 h 仮焼してジルコン単相粉末を得た。また、ジルコン粉末の化学分析としてはZrはアルカリ融解による重量法により、Fe, Y, Ti, Ca, Mg, V, Cr, P, Ni, MnはICP発光法により、Naは四ホウ酸リチウム融解による原子吸光法により、Alは四ホウ酸リチウム融解による黒鉛原子吸光法により、SiはSiO<sub>2</sub>として赤外吸収を利用して定量した。一方、ジルコンサンド粉末（オーストラリア産）、ムライト粉末（東ソー製）、3 mol% イットリアを含むジルコニア粉末（東ソー製、以下3Y-TZPという）は市販品を用いた。

各種粉末を500 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備プレスを行った後、ラバープレスにより2 t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、200°C/hの昇温速度により3Y-TZPは1500°C、2 h、ムライト、ジルコンサンド及び合成ジルコンは1700°C、4 h 焼成して焼結体を作製した。得られた焼結体のかさ密度は3Y-TZPでは6.06 g/cm<sup>3</sup>（相対密度99%）、ムライトでは3.25 g/cm<sup>3</sup>（相対密度98%）、ジルコンサンドでは4.30 g/cm<sup>3</sup>（相対密度91%）及び合成ジルコンでは4.64 g/cm<sup>3</sup>（相対密度98%）であった。焼結体表面は、研削し表面粗さをR<sub>max</sub>=1 μm以下とした。

#### 2.2 熔融アルカリガラスに対する反応性の評価

各種焼結体と熔融アルカリガラスとの反応性を評価するための腐食加速試験塩として、2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>を用いた。実験条件をそろえるために、アルミナるつぽに焼結体表面積(A)とガラス成分の体積比(V)がV/A=10 cmとなるように<sup>17)</sup> 2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>を充填し、所定温度(900°~1400°C)まで2 hで昇温し所定時間(15 min~2 h)保持することにより、各種焼結体と熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>との反応性を調べた。

反応性の評価としては、腐食による焼結体の重量減少量及びガラス成分の焼結体内部への侵入深さ(腐食深さとした)を調べた。この腐食深さについては、ジルコンサンド、合成ジルコン及び3Y-TZP焼結体では、熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>中に溶出した部分については焼結体の腐食試験前後

の寸法をマイクロメーターを用いて測定した。また焼結体内部については、EDSにより焼結体断面を表面側から中心方向にむかって熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>成分の元素分析を行い、その存在が認められなくなる所までの深さを測定した。腐食深さは両者の値の和とした。一方、ムライト焼結体では、腐食成分が焼結体内部へほとんど侵入しないことから、腐食試験前後の焼結体寸法をマイクロメーターにより測定して腐食深さとした。

ジルコンサンド焼結体、ジルコン焼結体及びHIP処理を施したジルコン焼結体の熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>との腐食反応性を比較する場合には、腐食による重量減少量から腐食初期の見掛けの活性化エネルギーを算出して評価した。焼結体内部へのガラス成分の侵入の様子はX線マイクロアナライザー(EPMA)及びエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いて観察し、腐食生成物の同定は粉末X線回折試験により行い、併せて腐食表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ジルコン焼結体の緻密化度及びジルコン粉末の純度の影響

#### 3.1.1 熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>との反応による焼結体の重量減少量と温度の関係

図1に本研究で用いたジルコンサンド(図1(a))及びジルコン焼結体(図1(b))表面のSEM写真を示す。ジルコンサンド焼結体表面の気孔径は10 μm以上であるが、ジルコン焼結体では1 μm以下であった。

図2に熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>と900°~1400°Cで1 h反応させた場合のジルコンサンド(図中●印)及びジルコン(図中○印)焼結体についての反応温度と重量減少量の関係を示す。各焼結体共重量減少は温度の上昇に伴い著しくなった。1400°Cにおいては、両サンプルとも完全に熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>中に溶解していた。1300°Cを越えた時点から焼結体の急激な重量減少が生じ熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>中への溶解に至ったことから、腐食の機構は1300°Cを境に異なるものと推察される。

また本研究では、焼結体の重量減少量が腐食温度の上昇に伴い直線的に増加する1100°Cまでを腐食の初期、腐食温度に対する重量減少量の増加割合が減少する1100°~1300°Cまでを腐食の中期、更に熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>中への溶解が著しい1300°Cを越えた温度を腐食の終期と位置付

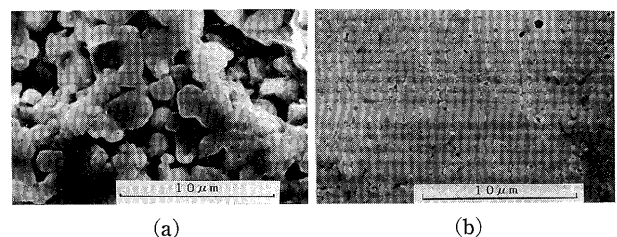


Fig. 1. SEM images of uncorroded sample. (a) zirconsand, (b) zircon.

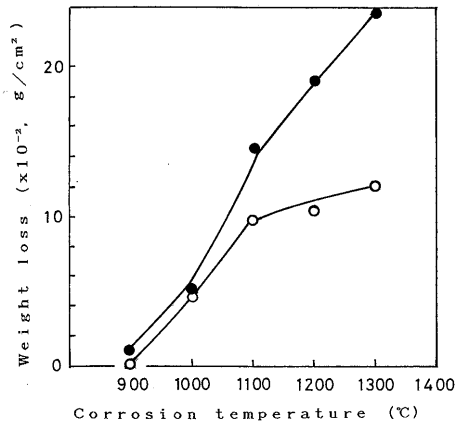


Fig. 2. Weight loss as a function of corrosion temperature.  
● zirconosand, ○ zircon. Holding time : 1 h.

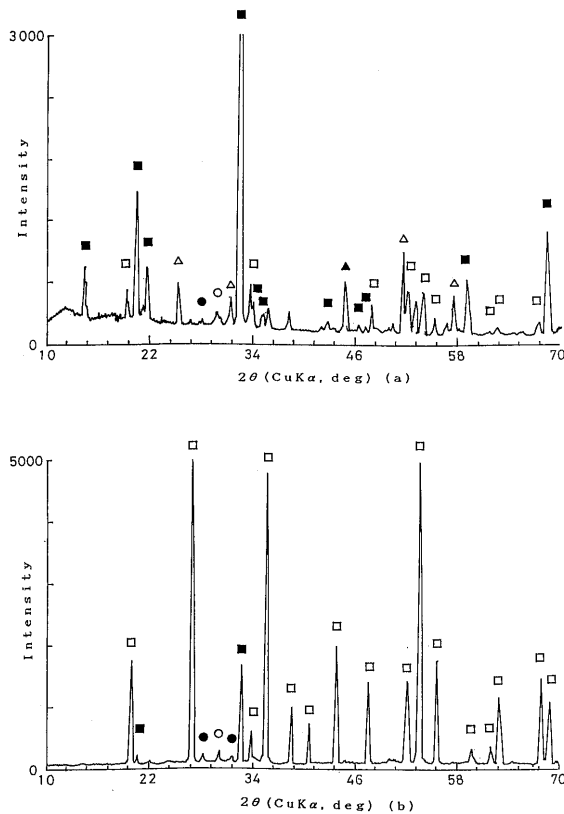


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of corroded sample.  
(a) zirconosand, (b) zircon.

Corrosion temperature : 1100°C, Holding time : 1 h.

○: t-ZrO<sub>2</sub>, ●: m-ZrO<sub>2</sub>, □: zircon, ■: Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, △: Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ▲: unknown peak.

け、焼結体の腐食が比較的少ない、900°~1300°Cの範囲の腐食の初期~中期について主に検討を加えることとした。

図3に1100°Cで1h反応させた場合のジルコンサンド(a)及びジルコン(b)焼結体表面の腐食生成物のX線回折パターンを示す。ジルコンサンド焼結体の表面には主にジルコンと熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>が反応して生成したNa<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>の結晶相がみられた。しかし、ジルコン焼結体では

Table 1. Chemical analysis value of zirconosand and zircon powder.

As-received zirconosand powder (wt%)						
ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	S
66.0	32.9	0.10	0.07	<0.005	<0.002	<0.02
Mn	V	Na	Cr	P	Al	loss
0.001	<0.001	-	<0.003	0.04	0.26	0.7
Synthesized zircon powder (wt%)						
ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	S
65.4	32.0	<0.01	0.006	<0.005	<0.002	-
Mn	V	Na	Cr	P	Al	loss
<0.001	<0.001	0.044	-	-	0.03	2.0

この反応相の生成はわずかであった。ジルコン焼結体は、熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>と反応するサイト数の減少により、ジルコン相が分解せずに保持されたものと考えられる。ジルコンは高純度化することにより、分解温度が高まることが知られている<sup>18)</sup>ことから、表1に示すように合成ジルコン中の不純物量の減少により、ジルコン自身の分解も抑えられたことが腐食によるNa<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>の生成を抑制し、重量減少量も低下したものと推察される。また、熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>中には、結晶化した物質は認められなかった。これは焼結体表面から焼結体成分が熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>中に溶解したためであると考えられる。

次に、腐食反応の機構を調べるために、本研究において腐食反応の初期と位置付けた950°~1100°Cにおけるジルコンサンド及びジルコン焼結体の重量減少量の保持時間による影響を調べた結果を図4(a),(b)に示す。熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>との反応性については各焼結体とも、反応時間とともに重量減少量も増加し、比較的短時間のうちに重量変化は飽和する傾向を示した。またいずれの焼結体も重量減少量の経時変化曲線が同様な傾向を示すことから、腐食反応の機構も同じであると推測される。

そこで、腐食機構の調査と腐食環境下でのジルコン焼結体の安定性の向上を目的として、高密度ジルコン焼結体にHIP処理を施して更に高密度化した焼結体についても重量減少量と腐食温度の関係を調査することとした。

1600°C, 1hアルゴンガス中においてHIP処理を施し、相対密度99.9%まで緻密化した焼結体を作製し、熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>による溶解侵食の割合を低下させることを試みた結果を図5(a),(b)に示す。図5(a)には1100°C, 1h反応させた場合の腐食試験片表面のX線回折パターンを、図5(b)には熔融2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>による腐食に対する焼結体の重量減少量の結果を示す。HIP処理を施した焼結体表面には常圧焼結ジルコン焼結体同様Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>が確認されたがピーク強度は小さいものであり、また図5(b)から腐食による重量減少量はHIP処理以前の値(図4(b))に比して十分に小さく、その経時変化も同様の傾向を示した。

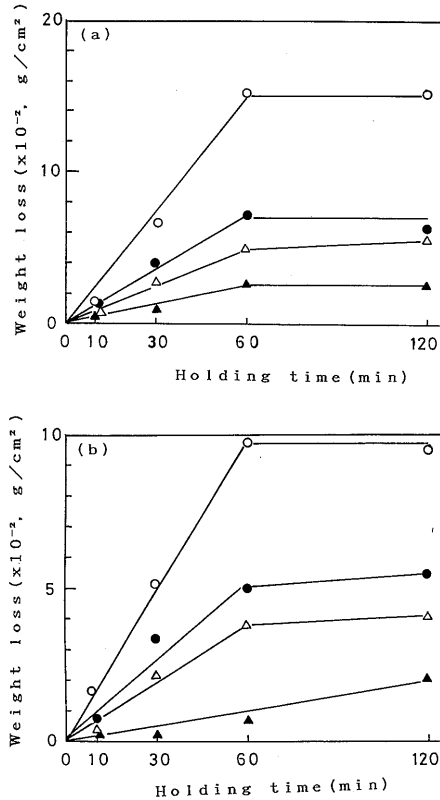


Fig. 4. Weight loss as a function of holding time. (a) zirconsand, (b) zircon. ▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

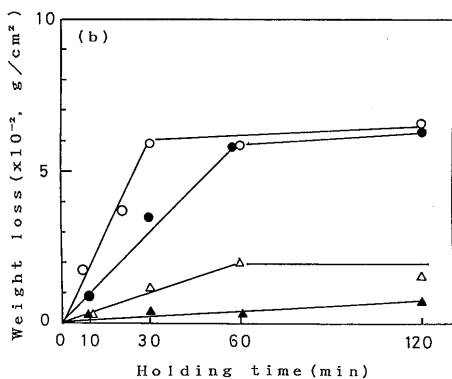
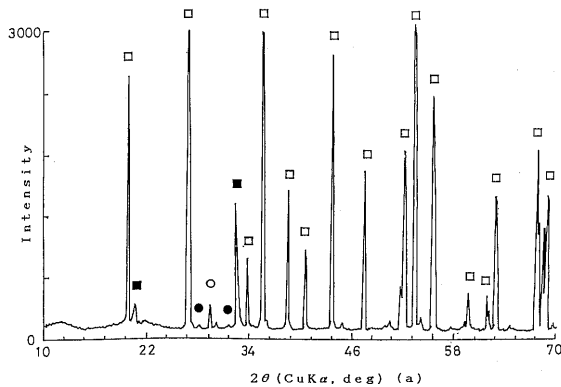


Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns of corroded HIP zircon. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 1 h. ○:  $t\text{-ZrO}_2$ , ●:  $m\text{-ZrO}_2$ , □: zircon, ■:  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$ . (b) Weight loss as a function of holding time for HIP zircon. ▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

重量減少量が反応時間と比例関係にある範囲では、ジルコン煉瓦などの耐火物の腐食による侵食速度 ( $v$ ) は耐火物の気孔率 ( $p$ ) との間に以下の経験式が提案されている<sup>5),6)</sup>.

$$v = v_0 / (1 - np * 10^{-2}) \quad (2)$$

ここで、 $v_0$  は気孔率が 0 である場合の侵食速度であり、 $n$  は定数である。  $n=1$  の場合の腐食機構は溶解侵食型であり、耐火物表面から直接腐食物質中へ溶解する場合はこれに相当する。また、 $n>1$  の場合の腐食機構は融液侵入変質型であり、物理的な剥離などにより腐食が進行する場合はこれに相当する。本研究では、上記二つの腐食機構を明確に区別して位置付けることは難しいが定性的には次のように考えられる。林ら<sup>19)</sup>は  $v_0=1$  として、 $n>1$  と  $n=1$  の場合について気孔率と侵食量の関係をプロットし、 $n>1$  の融液侵入変質型の場合は気孔率の増大に伴って侵食量が急増する傾向を示すこと、ならびに  $n=1$  の溶解侵食型の場合には、気孔率の増大に伴って侵食量が単調に増加することを示している。

図 6 に熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  の腐食に対するジルコンサンド、ジルコン及び HIP 処理を施したジルコン焼結体の 3 種類の焼結体について、焼結体の相対密度と 1100°C, 1 h 熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  と反応させたときの重量減少量の関係を示す。焼結体の相対密度の増大に伴い重量減少量が単調に減少する傾向が認められることから、3 種類のジルコン焼結体の腐食反応の機構は (2) 式の  $n=1$  に相当した溶解侵食型と推察される。また図 7 に、ジルコンサンド、ジルコン及び HIP 処理を施したジルコン焼結体について図 4 及び図 5 (b) の結果を用いてアレニウスプロットしたものを示す。熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による溶解侵食反応初期における見掛けの活性化エネルギーを算出したところ、ジルコンサンド焼結体では 154 kJ/mol、ジルコン焼結体では 187 kJ/mol、HIP 処理を施したジルコン焼結体では 326 kJ/mol であった。このことから、高密度化することによりジルコンの熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による溶解侵食の反応性は低下することが分かり、HIP 処理を施したジルコン

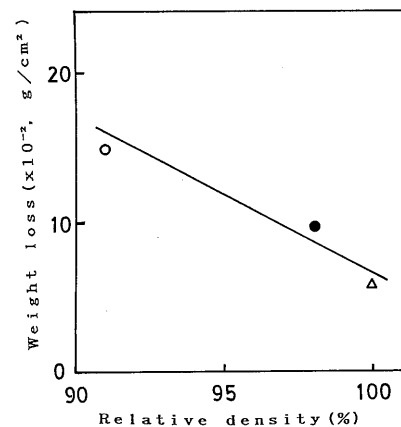


Fig. 6. Weight loss as a function of relative density. ○: zirconsand, ●: zircon, △: HIP zircon. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 1 h.

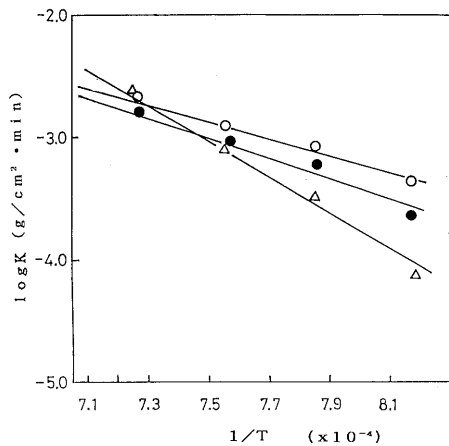


Fig. 7. Log  $K$  as a function of  $1/T$ .  
○: zircon sand, ●: zircon, △: HIP zircon.

焼結体はジルコンサンド焼結体に対して、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応の見掛けの活性化エネルギー値は2倍となることが分かった。

一方、重量減少量が飽和する理由は、焼結体表面から直接熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中へ溶解する溶解侵食型反応 ((2) 式中の  $n=1$  の場合) が支配的であることと、溶解した焼結体成分が焼結体近傍に残存し、焼結体成分の熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中へのさらなる溶解反応を妨げるために、見掛け上、重量減少量は飽和する傾向を示したものと推察される。

### 3.1.2 熔融 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ との反応による腐食深さの変化

熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  と焼結体の反応性を評価するために、図4と同じ条件の下で熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  の焼結体内部への進行の程度を調査した結果を図8にまとめて示す。図8の(a),(b)及び(c)には、それぞれジルコンサンド、ジルコン及びHIP処理したジルコン焼結体についての結果を示した。

焼結体内部への腐食深さはジルコンサンド焼結体>ジル

コン焼結体>HIP処理を施したジルコン焼結体の順序で小さくなり、焼結体の熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応性はジルコンを高純度化し、かつ高密度化することにより、小さくなることが分かった。特に、HIP処理を施した場合には、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による腐食深さは  $1100^\circ\text{C}$ , 2h においても  $34 \mu\text{m}$  と小さかった。この腐食深さの値はジルコンサンド焼結体に比して約1/7と十分に小さいものであることが分かった。また、図9に  $1100^\circ\text{C}$ , 2h 腐食反応を行った後の焼結体表面のSEM写真を示す。図9の(a),(b)及び(c)はそれぞれジルコンサンド、ジルコン及びHIP処理したジルコン焼結体である。ジルコンサンド焼結体では表面が激しく腐食されているのに対し、ジルコン焼結体場合には腐食のない焼成面も観察され、HIP処理したジルコン焼結体では熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による腐食の程度がわずかであることが伺われ、図8の結果に対応していた。

### 3.2 $\text{ZrO}_2$ 含有化合物との比較

本節では、熔融アルカリガラスに対する、ジルコン煉瓦及びジルコニア煉瓦と3Y-TZP焼結体についての腐食機構の相違を検討し、腐食を進行させる因子について検討することとした。

図10には、3Y-TZP焼結体について図2と同様に、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  と  $900^\circ\text{C}$  ~  $1400^\circ\text{C}$  で1h、反応させた場合の反応温度と重量減少量の関係を示す。3Y-TZP焼結体の場合も  $1400^\circ\text{C}$  では、完全に熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中へ溶解する結果となった。熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による3Y-TZP焼結体の重量減少量は、図2に示したジルコン焼結体の結果と比較すると少なくなっていた。

図11に  $1100^\circ\text{C}$ , 2h 腐食反応試験を行った焼結体の断面について表面より  $20 \mu\text{m}$  程度内部の領域をEDSを用いて元素分析を行った結果を示す。焼結体の表面近傍には熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  の成分であるSiが現れており、腐食により熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分が焼結体内部に侵入したことが分かる。そこで、図12(a),(b)に3Y-TZP焼結体の中心付近のSEM像とEPMAによるSiの面分析結果を示す。図12(a)は腐食試験前の焼結体、図12(b)は  $1100^\circ\text{C}$ , 2hの腐食試験後の焼結体である。腐食試験後の焼結体(図12(b))ではSi成分は中心付近まで侵入していることが分かった。また、Siの強度が弱く見える部分においても特性X線の

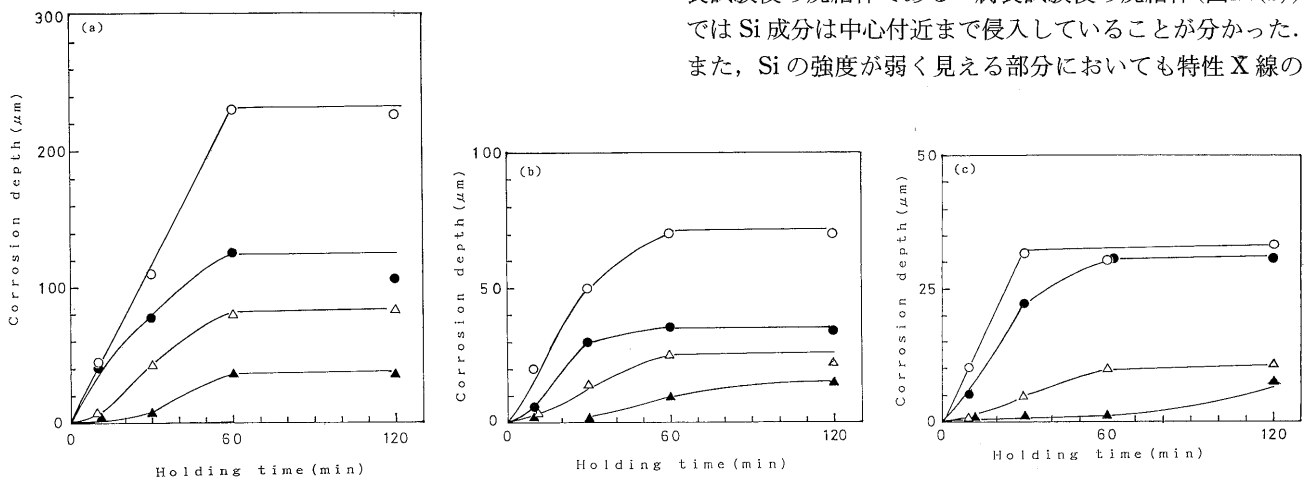
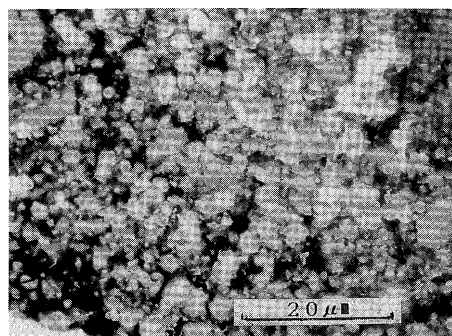
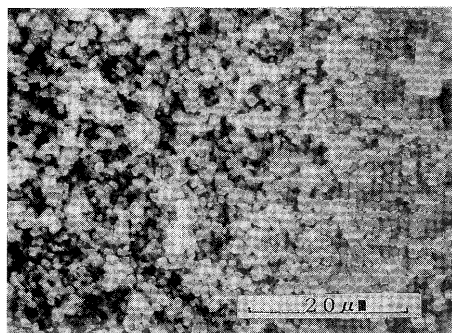


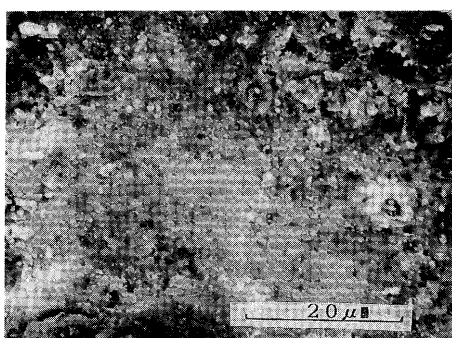
Fig. 8. Corrosion depth as a function of holding time. (a) zircon sand, (b) zircon, (c) HIP zircon.  
▲:  $950^\circ\text{C}$ , △:  $1000^\circ\text{C}$ , ●:  $1050^\circ\text{C}$ , ○:  $1100^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. SEM images of corroded sample.  
(a) zirconsand, (b) zircon, (c) HIP zircon.  
Corrosion temperature : 1100°C, Holding time : 2 h.

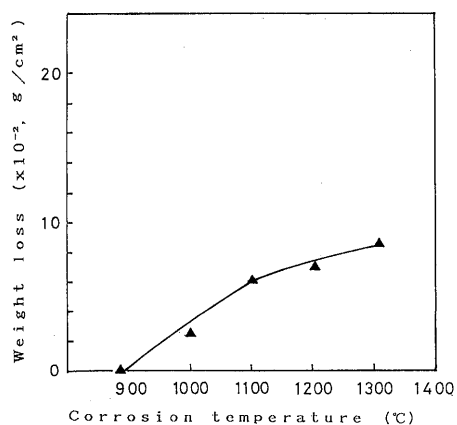


Fig. 10. Weight loss as a function of corrosion temperature for 3Y-TZP sintered body. Holding time : 1 h.

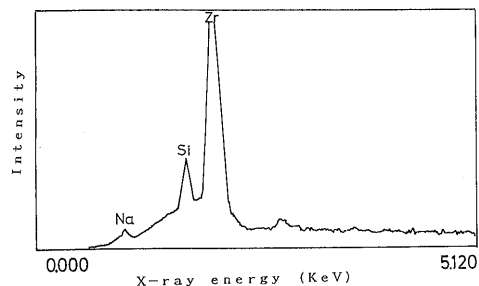
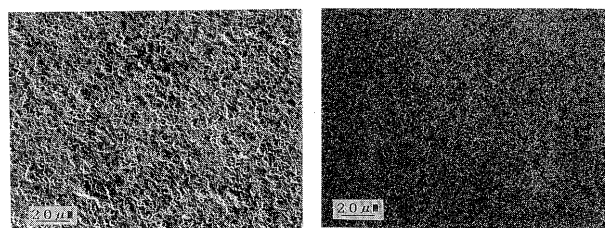
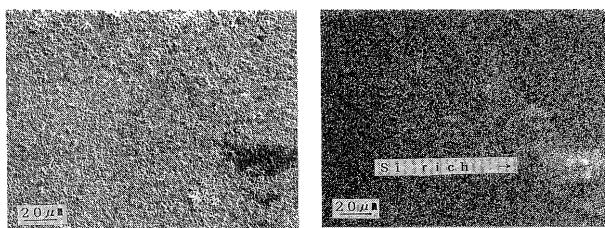


Fig. 11. EDS analysis of corroded sample for 3Y-TZP sintered body. Corrosion temperature : 1100°C, Holding time : 2 h.



(a)



(b)

Fig. 12. EPMA analysis of corroded 3Y-TZP sintered body.  
(a) SEM image and Si K $\alpha$  mapping of before corrosion.  
(b) SEM image and Si K $\alpha$  mapping of after corrosion.  
Corrosion temperature : 1100°C, Holding time : 2 h.

強度変化から、腐食していない試験片に比して Si の強度が大きくなっていることを確認した。

そこで、ジルコン焼結体と同様に、重量減少量及び腐食深さと腐食温度の関係を調査した。図13 (a)には重量減少量と保持時間の関係を、図13 (b)には腐食深さと保持時間の関係を示す。3Y-TZP 焼結体では、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による重量減少量は少ないにもかかわらず、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分の焼結体内部への拡散が著しいことが分かる。また図14(a)には熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中で1100°Cで1 h, 腐食試験を行った際の焼結体表面の X 線回折パターンを、図14(b)には熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中で1100°Cで2 hの腐食試験前後の焼結体表面の SEM 写真を示す。焼結体表面には  $\text{ZrO}_2$  の結晶相が確認されるものの、焼結体表面は激しく腐食を受けていた。このように、3Y-TZP 焼結体の腐食では、Na と  $\text{ZrO}_2$  の化合物の生成及び  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の反応によるジルコン相の生成はほとんど認められないことから、 $\text{ZrO}_2$  煉瓦の場合と腐食反応機構は異なり、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中への  $\text{ZrO}_2$  の溶解ではなく、主に熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分である Si が焼結体の粒界を通して内

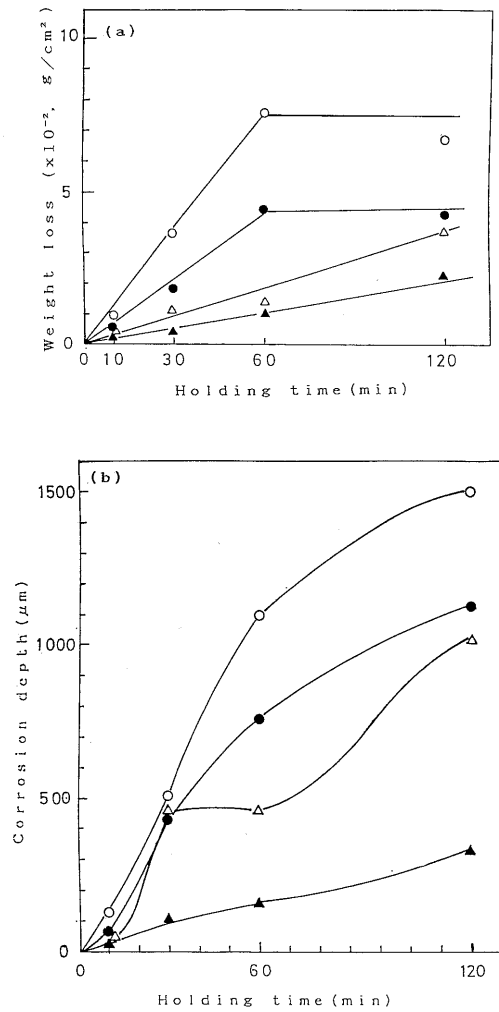


Fig. 13(a) Weight loss as a function of holding time for corroded 3Y-TZP sintered body.

▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

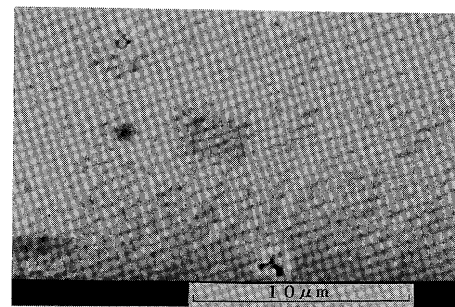
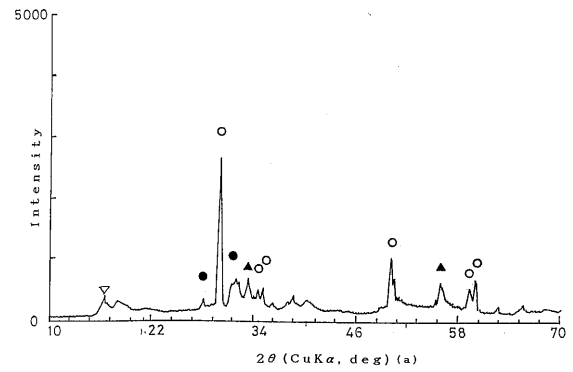
(b) Corrosion depth as a function of holding time for corroded 3Y-TZP sintered body.

▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

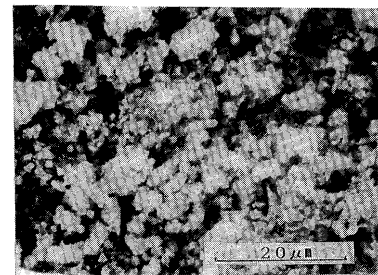
部へ拡散して行くことで浸食が進行するものと考えられる。

### 3.3 シリケート焼結体の安定性の比較

1000°C以上の高温領域においても、室温の性質が保持される合成ムライト焼結体について、ジルコン焼結体と同様の腐食試験を行い比較した。図15(a)には重量減少量と腐食温度の関係、図15(b)には重量減少量と保持時間の関係、図15(c)には腐食深さと保持時間の関係、図15(d)には1100°C、1 hで腐食試験を行った際の焼結体表面のX線回折パターン及び図15(e)には腐食試験前及び1100°C、2 hの腐食試験後の焼結体表面のSEM写真を示す。また、図15(f)には、1100°Cで2 h腐食反応試験を行った後の焼結体断面について、表面より20 μm程度内部の領域をEDSを用いて元素分析を行った結果を示す。EDSの分析結果では熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>であるNaの存在は確認されなかったことから、ムライト焼結体の腐食深さは、腐食試験前後の焼結体寸法をマイクロメーターにより測定



before corrosion



after corrosion

(b)

Fig. 14.(a) X-ray diffraction pattern of corroded 3Y-TZP sintered body. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 1 h. ○: t-ZrO<sub>2</sub>, ●: m-ZrO<sub>2</sub>, ▽: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, ▲: unknown peak.

(b) SEM images of uncorroded and corroded 3Y-TZP sintered body. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 2 h.

して求めた。

図15(a)の重量減少量と腐食温度の関係及び図15(b)の各腐食温度での重量減少量の保持時間の変化はそれぞれ図2及び図4(b)のジルコン焼結体の結果と比較するといずれも小さくなったが、ムライトの真比重 (3.3 g/cm<sup>3</sup>) とジルコンの真比重 (4.7 g/cm<sup>3</sup>) が異なるために、これらの焼結体の腐食の程度を比較するのに、重量減少量でなく、腐食深さをを用いることとした。ムライト焼結体では図8(b)及び図15(c)よりジルコン焼結体に比して、腐食温度の上昇に伴い腐食深さは大きいものとなった。ムライト焼結体は、ジルコン焼結体と同様、高温領域においても安定であるため、3Y-TZP焼結体に見られたような焼結体内部への熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>成分の著しい侵入は認められなかった。本研究で用いたムライト焼結体は高純度で高密度であることから、熔融2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>との反応によるムライト

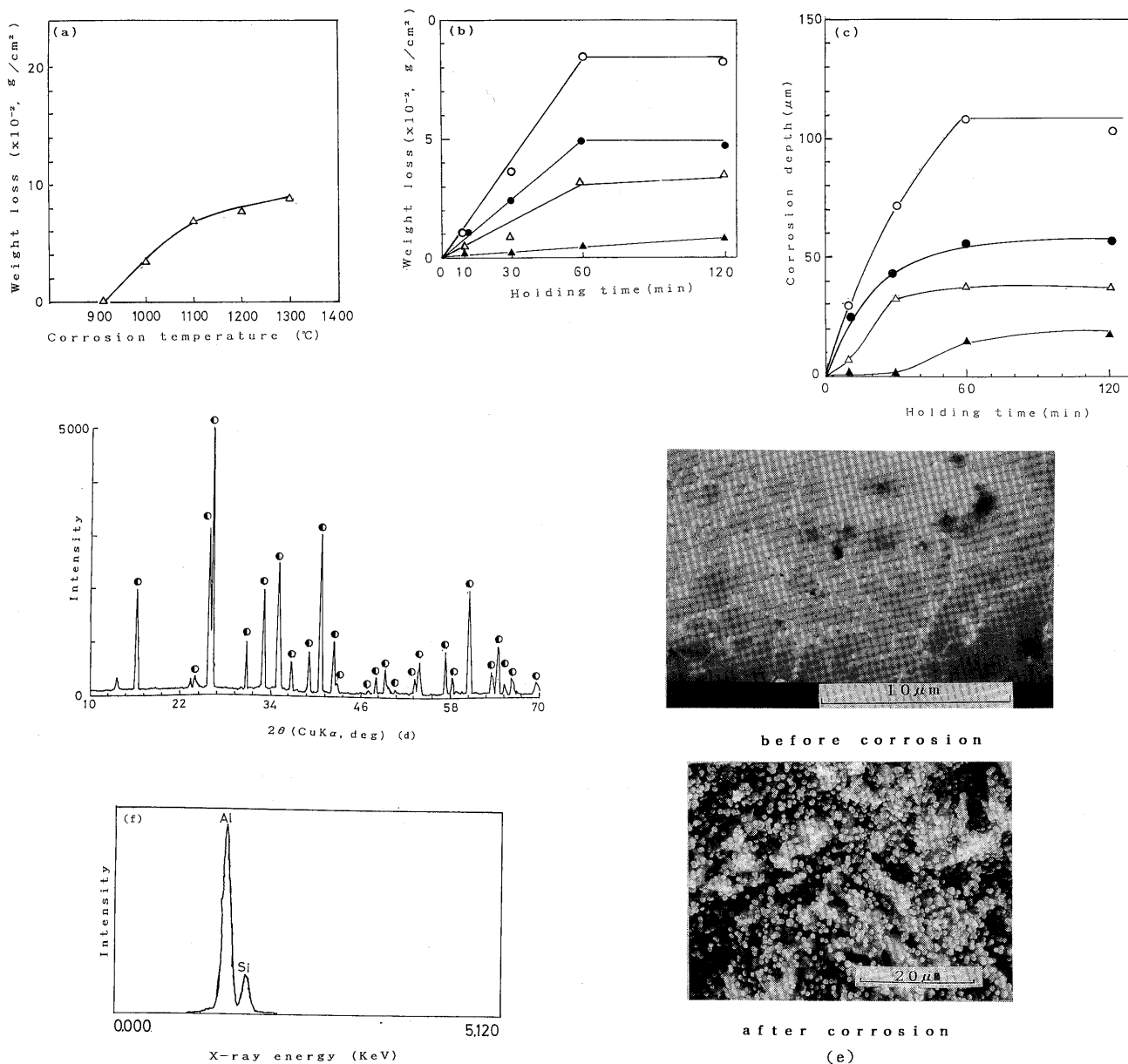


Fig. 15. (a) Weight loss as a function of corrosion temperature for mullite.

(b) Weight loss as a function of holding time for mullite.

▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

(c) Corrosion depth as a function of holding time for mullite.

▲: 950°C, △: 1000°C, ●: 1050°C, ○: 1100°C.

(d) X-ray diffraction pattern of corroded mullite. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 1 h, ●: mullite.

(e) SEM images of uncorroded and corroded mullite. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 2 h.

(f) EDS analysis of corroded sample for mullite. Corrosion temperature: 1100°C, Holding time: 2 h.

相の分解は少なく、図15(d)に示したように焼結体表面にもムライト結晶相が保持されていた。しかし、図15(e)のSEM写真からも明らかなように、ムライト焼結体表面は他の焼結体表面の観察結果(図9及び図14(b))に比して特に激しい溶解の様子が観察される。したがって、ムライト焼結体の溶融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中への溶融が温度の上昇に伴い急速に進むために、ジルコン焼結体に比して、腐食深

さが大きい結果となったものと推察される。

#### 4. 結言

ジルコン焼結体の溶融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  に対する安定性を、①ジルコン焼結体の緻密化度及びジルコン粉末の純度の影響、② $\text{ZrO}_2$ 含有化合物との比較、③シリケート焼結体との安定性の比較、の三つの観点から検討した。



(1) ジルコン焼結体の熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応では、溶解侵食機構が支配的であると考えられ、溶解侵食の割合はジルコン粉末の純度と焼結体の密度に依存することが分かった。ジルコン粉末の高純度化により、ジルコン自身の分解温度が上昇するとともに、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応性は低下した。

また、ジルコン焼結体を高密度化することによっても熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応性は低下した。特に高密度ジルコン焼結体に HIP 処理を施し、ほぼ気孔率を 0 としたジルコン焼結体の熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による侵食反応の深さは、ジルコンサンド焼結体の値の 1/7 となり、高純度化及び高密度化の相乗効果により、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  に対する反応性が十分に低くなることが分かった。

更に、密度の異なる 3 種類の焼結体、ジルコンサンド、高密度ジルコン及び HIP 処理を施したジルコンの熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  による溶解侵食反応初期における見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ 154 kJ/mol, 187 kJ/mol 及び 326 kJ/mol であった。

(2) 3Y-TZP 焼結体では、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中への  $\text{ZrO}_2$  成分の溶解は少ないものの熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分は、焼結体内の中心付近まで侵入し、腐食深さは  $1100^\circ\text{C}$ , 2 h の腐食反応試験では、ジルコン焼結体の 6 倍の腐食深さに達していた。この侵食は、主に熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分の焼結体粒界を通しての拡散によるもので、3Y-TZP 焼結体の高温における安定性の低いことにも基因すると推察される。

(3) ムライト焼結体では、3Y-TZP 焼結体のように熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  成分の焼結体内部への侵入はほとんど認められなかった。しかし、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中へのムライト焼結体の溶解が著しく、ジルコン焼結体に比して、腐食深さは深いものとなった。このことから、熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中ではジルコン焼結体の方がムライト焼結体に比し

て安定性が高いものと考えられる。

(4) ジルコン焼結体の熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  中での安定性を高めるためには、(a)ジルコン焼結体の高密度化により熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  との反応性を低下させる。(b)ジルコン自身の高純度化により、ジルコンの高温における分解を抑制し、ジルコン自身が有する高温における安定性をさらに向上させることが重要であることが分かった。

## 文 献

- 1) 元井操一郎, セラミックス, 7, 162-68 (1972).
- 2) 檀原 雅, セラミックス, 23, 960-62 (1988).
- 3) 各務嘉矩, 耐火物, 39, 510-12 (1987).
- 4) 市川健治, 塚本 昇, “ジルコン (科学と技術)”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 229-42.
- 5) 若林 滋, 浜野健也, 耐火物, 26, 266-80 (1974).
- 6) 滑石直幸, 大町富雄, 松村竜雄, 耐火物, 19, 431-34 (1986).
- 7) K. Kato, N. Araki, *J. Non-Cryst. Solids*, 80, 681-87 (1986).
- 8) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 567-72 (1990).
- 9) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 1109-13 (1990).
- 10) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 99, 42-46 (1991).
- 11) 森 利之, 星野浩邦, 石川芳光, 山口禎二, 山村 博, 小林秀彦, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 99, 227-32 (1991).
- 12) 森 利之, 星野浩邦, 山村 博, 小林秀彦, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 1017-22 (1990).
- 13) 森 利之, 山村 博, 小林秀彦, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 99, 1098-02 (1991).
- 14) K. Aratani, S. Hasegawa, T. Kawakami and Y. Kadota, *Inter-ceram. Special Issue*, 61-64 (1986).
- 15) K. S. Mazdiyasi and L. M. Brown, *J. Am Ceram. Soc.*, 55, 548-52 (1972).
- 16) 神崎修三, 田端英世, “新素材シリーズムライト”, 内田老鶴圃 (1985) pp. 51-61.
- 17) 吉尾哲夫, 小田耕平, 小田喜一, 窯協, 95, 435-41 (1987).
- 18) 菅野善則, 鈴木 正, 材料, 37, 1372-5 (1988).
- 19) 林 國郎, “ジルコン (科学と技術)”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 267-77.