

フッ化物融解塩中における ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体の耐食性

小暮英治・平塚浩義・野口力・森利之*

野口文雄・飯田武揚・三田村孝

(埼玉大学 工学部 応用化学科)
(* 東洋曹達工業(株) 新材料研究所)

Corrosion-Resistance for ZTA-Cr₂O₃ Sintered Bodies in Molten Fluoride Salts

Eiji KOGURE, Hiroyoshi HIRATSUKA, Chikara NOGUCHI, Toshiyuki MORI*,

Fumio NOGUCHI, Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University)

Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

(* Present address : Advanced Materials Research Laboratory, Toyo Soda Mfg. Co., Ltd.)

The stability of tetragonal ZrO₂ in ZTA-Cr₂O₃ sintered bodies fabricated by an impregnation method was investigated in NaF, KF, Na₂SiF₆ and K₂SiF₆ at 900° and 1000°C. ZTA-Cr₂O₃ having relative density above 99%, flexural strength of about 450 MPa and hardness of about 1600 kg/mm² at R.T. was used for the corrosion test. ZTA-Cr₂O₃ exhibited higher corrosion-resistance in carbonate and sulfate salts than in fluoride salts. The corrosion-resistance of ZTA-Cr₂O₃ in molten fluoride salts increased with an increase in the addition of ZrO₂ to Al₂O₃. ZTA-Cr₂O₃ formed a reaction layer (on the sintered body) in molten fluoride salts. The reaction layer formed in KF consisted of K₂AlF₆ and Al₂O₃-Cr₂O₃ solid solution, and protected the t-ZrO₂ phase beneath the reaction layer. The stability of t-ZrO₂ phase was dependent on the thickness of the reaction layer. Three mol% Y₂O₃-ZTA-Cr₂O₃ was superior to the other ZTA with respect to the corrosion-resistance in molten fluoride salts.

[Received February 16, 1987; Accepted June 16, 1987]

Key-words : ZTA, Impregnation method, Corrosion test, Tetragonal ZrO₂, 3 Y-ZTA-Cr₂O₃, K₂AlF₆

1. 緒 言

最近、ジルコニア（以下 ZrO₂ とする）の相変態を利用した高強度、高韌性セラミックスが注目されており、Claussen¹⁾によってアルミナ（以下 Al₂O₃ とする）に ZrO₂ 粒子を分散させた焼結体である ZrO₂ 強化 Al₂O₃ (Zirconia-Toughened-Alumina; 以下 ZTA とする) が

初めて研究された。その後 ZrO₂ 粒子を微細かつ均一に分散させる²⁾ことにより常温で準安定な正方晶 ZrO₂（以下 t-ZrO₂ とする）を保持することが可能となり、この正方晶相（以下 t 相とする）は応力誘起変態により单斜晶相（以下 m 相とする）に相転移し³⁾、ZTA の韌性、強度の向上につながること⁴⁾が分かった。

この ZTA の t-ZrO₂ が腐食環境下で安定に存在するかどうかを検討することは意義があると思われる。著者らは、前報でフッ化物系融解塩中、ZrO₂ が t 相から m 相へ相転移することを見いだした。また含浸法により酸化クロム（以下 Cr₂O₃ とする）を ZrO₂ 中に均一に分散させて調製した ZrO₂-Cr₂O₃ 系焼結体が相転移を抑え、良好な耐食性を示すことを報告した⁵⁾。

本研究では ZTA 焼結体に未安定化 ZrO₂（以下 0 Y-ZrO₂ とする）と、t 相の安定性が高く、機械特性においても優れている、3 mol% Y₂O₃ を含有する ZrO₂（以下

3 Y-ZrO₂ とする）を分散させたものを用いた。含浸法により ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体を合成して、これら焼結体を最も激しい腐食環境とされるフッ化物融解塩中に浸せきして加速実験を行い、焼結体中の t-ZrO₂ の安定性について検討したので報告する。

2. 実験方法

腐食試験に用いた試料は市販の ZTA 焼結体（呉羽化學工業製、相対密度 98% 以上、機械的強度 500~800 MPa, 5~15 wt % ZrO₂ 含有）と分散 ZrO₂ に 0 Y-ZrO₂, 3 Y-ZrO₂ の 2 種類の粉末を用いて合成した ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体（15 mol% Cr₂O₃ 含有、相対密度 99% 以上、機械的強度 400~500 MPa）である。また、Cr₂O₃ 添加の有無による耐食性を比較するため Cr₂O₃ 無添加 ZTA (3 Y-ZrO₂ 粉末を 10 wt % 含有、相対密度 99% 以上、機械的強度 500~600 MPa) を作製した。同様に ZrO₂ 添加の有無による比較のため ZrO₂ 無添加の Al₂O₃-Cr₂O₃ (15 mol% 含有、相対密度 99%，機械的強度 300~350 MPa) も併せて作製した。

ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体を以下によって作製した。Al₂O₃ 粉末（住友アルミニウム工業製、純度 99.9%，粒径 1 μm 以下）、3 Y-ZrO₂ 粉末（東洋曹達工業製、純度 99.9%，

粒径 0.2~0.3 μm) 及び 0 Y-ZrO₂ 粉末(東洋曹達工業製, 純度 99.9 %, 粒径 0.2~0.3 μm)を各々精秤し, エタノール中ボールミルで 24 h 湿式混合してそれぞれ 3 Y-ZTA, 0 Y-ZTA 粉末とした. この粉末を乾燥器で十分乾燥した後再びボールミルで 5 h 乾式混合し凝集した粉末を粉碎した. こうして得た粉末をラバープレス (1 t/cm²) により成形し, これから試験片 (4×5×50 mm) を切り出してクロム酸溶液を含浸させた. 含浸焼成処理は前報⁵⁾と同じ方法で行い, 含浸及び焼成工程はそれぞれ 3 回とした.

こうして得た 0 Y-ZTA-Cr₂O₃ 及び 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼成体の相組成を X 線回折試験により測定した.

各系の焼成体を同組成の粉末で覆い, ケラマックス炉(西村工業製)を用いて昇温速度 4°C/min で 1600°C まで昇温し, 2 h 保持して焼結体を作製した. 得られた試験片は焼成体と同様に相組成を, アルキメデス法によりかさ密度を, マイクロビッカース硬度計により硬度を, 3 点曲げ試験 (スパン 30 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min) により機械的強度を測定した. また, 腐食試験後の塩の分析は蛍光 X 線装置(理学電機工業製, Sys 3370 E)を用いた.

Al₂O₃ に分散した t-ZrO₂ のフッ化物融解塩中の安定性を調べるために腐食試験は以下のとおり行った. 各種焼結体をアルミナるつぼ(日本化学陶業製, SSA-S, C-3 型, 容量 50 ml, Al₂O₃ 含有率 99.5%) に収め各種の塩で覆った. 使用した塩は, フッ化リチウム (LiF), フッ化ナトリウム (NaF), フッ化カリウム (KF), フッ化ルビジウム (RbF), フッ化セシウム (CsF), ケイフッ化ナトリウム (Na₂SiF₆), ケイフッ化カリウム (K₂SiF₆) と言った塩であるが, 比較のために炭酸ナトリウム (Na₂CO₃), 硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) などのフッ化物以外の塩も用いた.

塩で覆った試験片の入ったアルミナるつぼを室温から 10°C/min の昇温速度で所定温度 (900°~1000°C) まで昇温した. 所定時間保持した後, るつぼを炉外へ取り出し, 融解塩を取り除いて空気中で冷却した. 空冷による熱衝撃の影響を見るため, 塩を用いないブランク試験も併せて行った.

試験後の試験片は X 線回折試験により焼結体表面の m-ZrO₂ の割合を調査し, Garvie, Nicolson の式⁶⁾ と虎谷の式^{7), 8)} を用いて体積分率とした. また, 焼結体表面を研磨しながら X 線回折試験により m 相の割合を調べ, 試験前の試験片の表面組成になった点を腐食深さと定義した. 更に, 腐食状況を調査するため EPMA-SEM により試験片断面の表面観察及び元素分析を行った.

3. 結果及び考察

3.1 合成焼結体の機械的性質

合成した ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体のち密化による加熱収縮は, 1300°C 付近から確認され 1600°C では 10 % とはほぼ一定となった. 通常の Al₂O₃ 系セラミックスの収縮率が 20 % 前後であることから寸法安定性は高いといえる. 相対的に 0 Y 系焼結体の方が 3 Y 系に比べ収縮率が小さかった. なお, ZrO₂ 添加量の差による収縮率の変化はみられなかった.

X 線回折試験の結果, 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体表面の相組成は, α-Al₂O₃ と Cr₂O₃ の固溶体, (Al, Cr)₂O₃ と t-ZrO₂ のみであった. 一方, 0 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体表面の相組成は, 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系と同様に (Al, Cr)₂O₃ 固溶体が認められ, そのほかに m-ZrO₂ と t-ZrO₂ の 2 相の ZrO₂ が存在していた.

いずれの系においても ZrO₂ 添加量の増加に伴い焼結体の相対密度は僅かに減少する傾向がみられた. しかし, ZrO₂ 添加量 5~15 wt% の範囲において, 焼結体の相対密度は添加量にかかわらず 99% 以上の高密度体となつた. 1600°C, 2 h 焼成で得られた 0 Y-ZTA-Cr₂O₃ 及び 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体のビッカース硬度は ZrO₂ 添加量によりわずかに異なるが, 前者の平均値は 1500 kg/cm², 後者のそれは 1600 kg/cm² であった. 一方, 曲げ強度はそれぞれ平均 470 MPa と平均 430 MPa の値が得られ, これらの値は市販の 0 Y-ZTA 焼結体の曲げ強度(呉羽化学工業製, 10 wt% ZrO₂ 含有, 500~570 MPa) とほぼ同じで, 十分評価できる曲げ強度値と考えられる.

3.2 フッ化物以外の融解塩中の正方晶 ZrO₂ の安定性

フッ化物以外の融解塩中において合成した焼結体の安定性を調査した. 保持温度は 900°C である.“ムーンライト計画”の高温腐食基準に用いられる Na₂SO₄+25 mol% NaCl に 48 h 浸せきした結果, 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体では腐食表面に 95% 以上の t 相が保持され, 腐食深さは最大 5 μm と極めて浅かった. 同様に Na₂SO₄ や Na₂CO₃ などの塩にもほとんど腐食されず, フッ化物以外の融解塩において耐食性は極めて優れていた.

3.3 フッ化物融解塩中の正方晶 ZrO₂ の安定性

図 1 は種々の ZTA 焼結体をアルカリ金属フッ化物融解塩に浸せきした際の腐食深さとアルカリ金属陽イオン半径についてまとめたものである. 図 1 から腐食深さと陽イオン半径の間には Cr₂O₃ 添加の有無によらず比例関係がみられた. 半径の最も小さい Li イオンのフッ化物に浸せきした場合, 市販の 0 Y-ZTA 焼結体で 1200 μm 以上の腐食深さに達した. 一方, 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体では腐食深さ 170 μm と極めて浅く, Cr₂O₃ 無添加の 3 Y-ZTA 焼結体では 200 μm となつた. 0 Y 及び 3 Y 系のいずれにおいても Cr₂O₃ 添加により腐食深さは

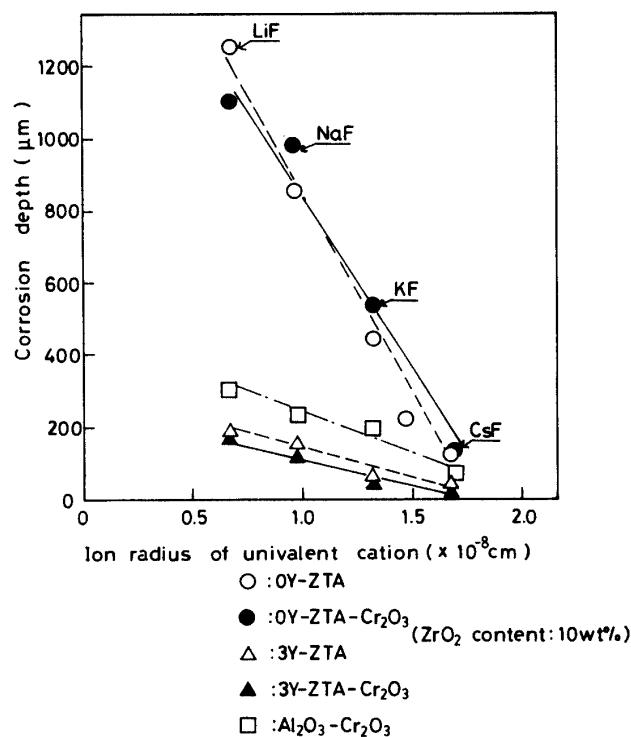


Fig. 1. Effect of ion radius of univalent cations on corrosion depth for various sintered bodies.
Holding temperature, 1000°C; Dipping time, 30 min

小さくなる傾向がみられた。それにもかかわらず、Cr₂O₃添加の有無によらず0Y系が3Y系焼結体と比べ腐食深さが大きいのは、次の理由によると推察される。すなわち、0Y系焼結体はAl₂O₃マトリックス粒子の拘束力によりZrO₂粒子をt相に保持しているため、Al₂O₃粒子が腐食されると拘束力が低下しZrO₂粒子は容易に

相転移する。また、焼結後冷却中におこるZrO₂のt相からm相への相転移に伴って生ずる多数のマイクロクラック¹⁾が更に腐食を促進させる。これは、ZrO₂無添加のAl₂O₃-Cr₂O₃焼結体が0Y系焼結体に比べて腐食深さが浅いことからも示唆される。

図2は各種焼結体をKFに浸せきした際の腐食試験前後の様子を示している。Al₂O₃-Cr₂O₃焼結体では試験後表面が緑色を帯び、クロム成分の溶出が著しいのに対し、3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体では表面がやや変色する程度で全く寸法変化はなかった。一方Cr₂O₃無添加の3Y-ZTA焼結体では、肉眼でも明らかに顕著な寸法変化を伴っていた。すなわちフッ化物に対し、ZrO₂の添加により耐食性は向上する(図1参照)がCr₂O₃含浸によって更に焼結体を化学的に安定にする効果があった。このことは、0Y系焼結体をフッ化物に浸せきした場合特に顕著であり、Cr₂O₃無添加の0Y-ZTAは著しい溶出を伴い激しい腐食を受けたが、0Y-ZTA-Cr₂O₃焼結体では腐食深さは大きいものの寸法変化はみられなかった。

図3は、3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をKFに浸せきした際の浸せき時間と腐食深さの関係をZrO₂添加量を変えて示す。ZrO₂添加量の増加に伴い、腐食深さは浅くなっている。これは、粒界からの塩の侵入に対し、粒間に分散しているZrO₂粒子そのものの耐食性の効果が加味されたためと考えられる。こうした挙動は他のフッ化物においても同様に見られた。

3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をKFに浸せきする前後の焼結体表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図4に示す。

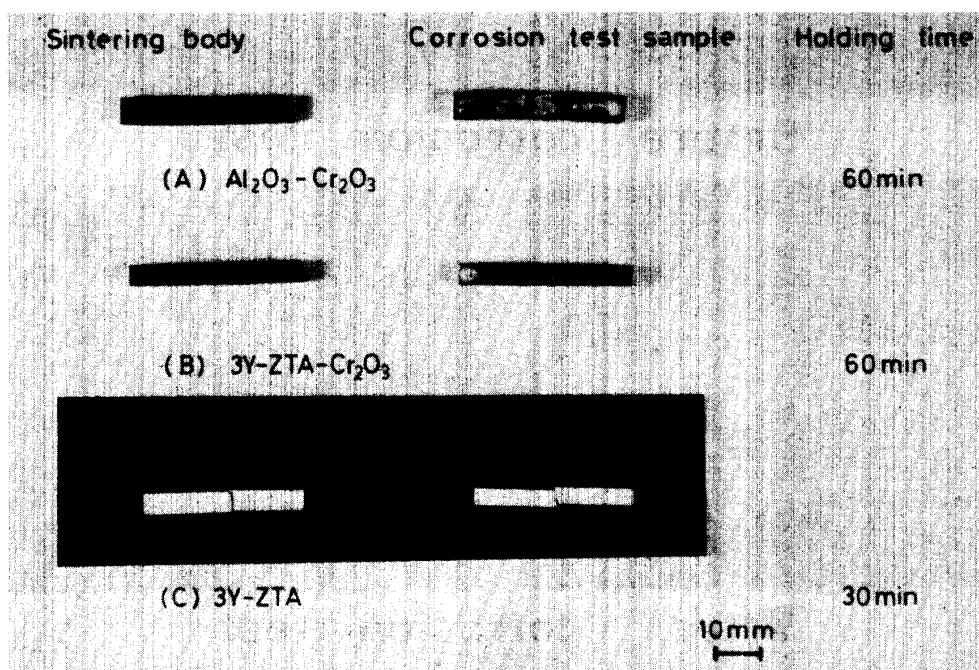


Fig. 2. Photographs of Al₂O₃-Cr₂O₃, 3Y-ZTA and 3Y-ZTA-Cr₂O₃ before and after corrosion tests in KF.
Holding temperature: 1000°C, ZrO₂ content: 10 wt%

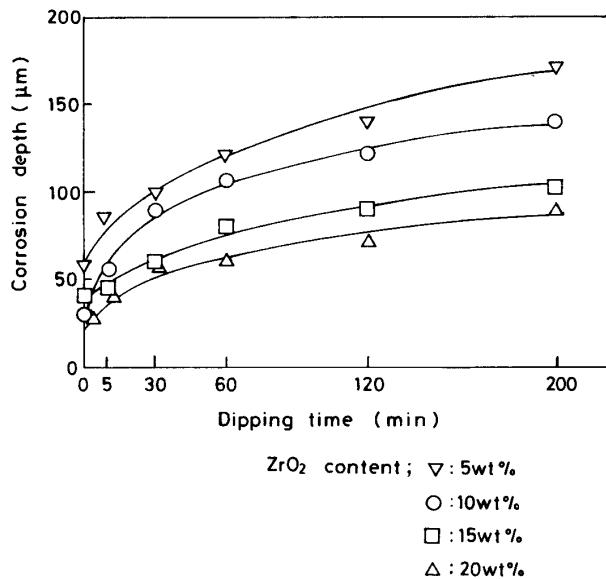


Fig. 3. Corrosion depth as a function of dipping time for 3 Y-ZTA-Cr₂O₃, 900°C, in KF

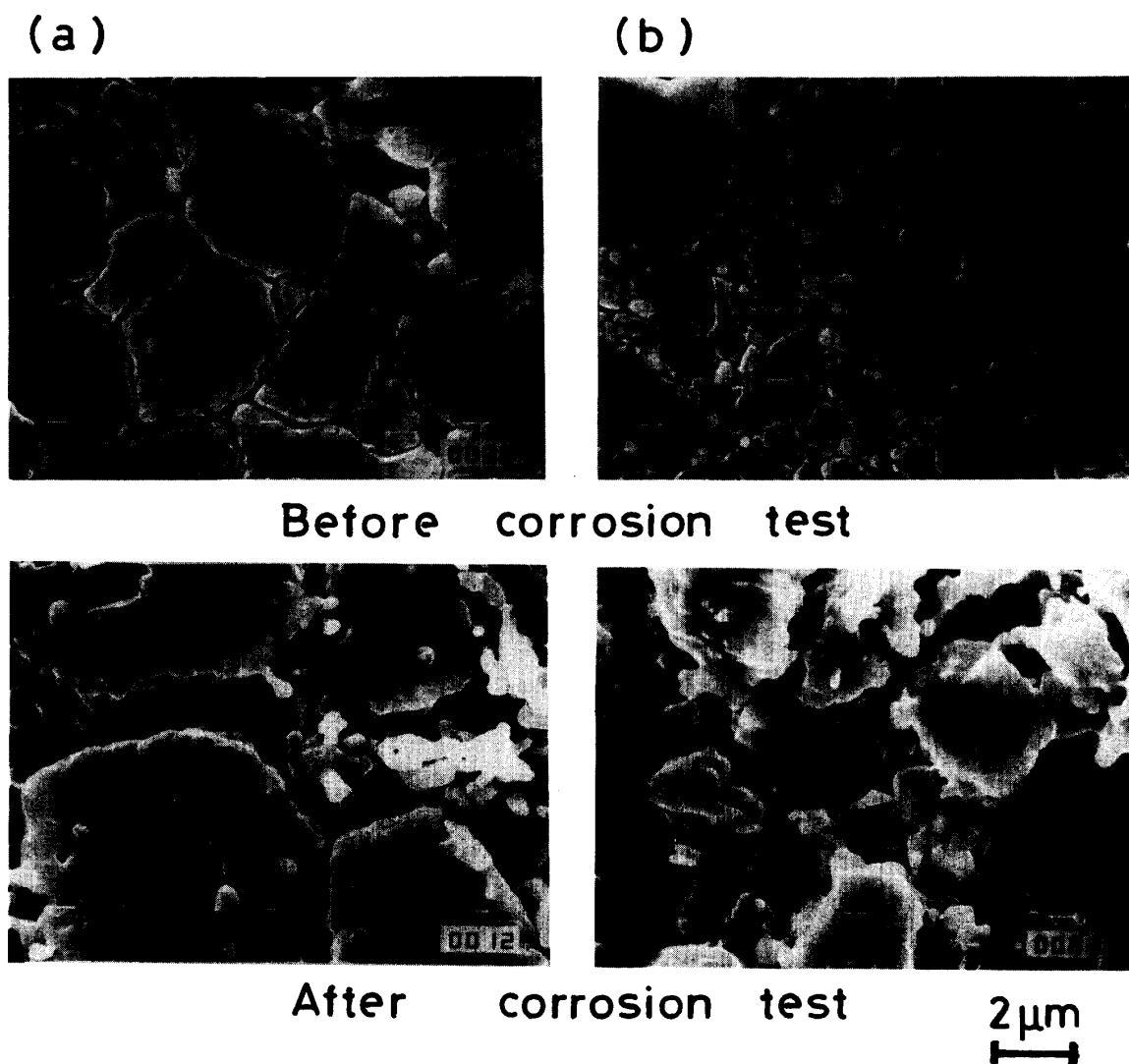


Fig. 4. Scanning electron micrographs of thermally etched surface of 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ before and after corrosion tests. ZrO₂ content: (a) 15 wt%, (b) 20 wt%; Corrosion test in KF at 900°C for 30 min.

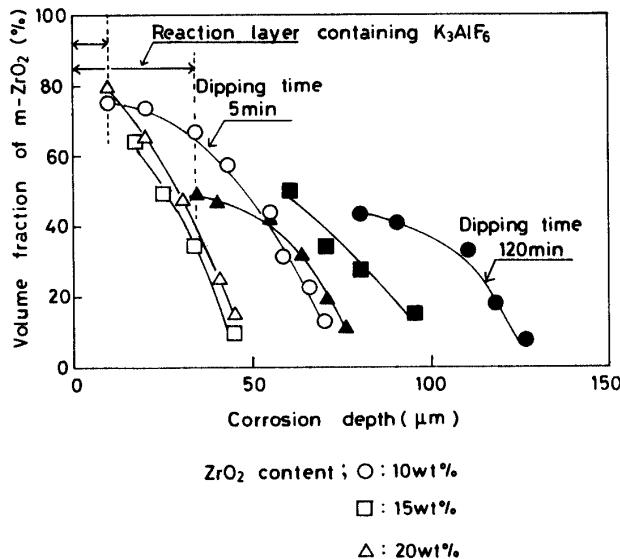


Fig. 5. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of corrosion depth for 3 Y-ZTA-Cr₂O₃, 900°C, in KF

あった。反応層の部分には ZrO₂ は確認されず、反応層のなくなる点から ZrO₂ の相転移は確認された。このことは図 3 の腐食試験後の焼結体表面に ZrO₂ 粒子が確認されなかった事実と一致する。浸せき時間を 5 min から 120 min にすると反応層の厚さは増加し、ZrO₂ の相転移が始まる点は単斜晶約 80% から 50% へと減少した。すなわち相転移の割合は反応層の厚さに依存しており、ZrO₂ の安定性は反応層の形成により維持されていると思われる。また浸せき時間 120 min では、ZrO₂ の添加量によらず単斜晶約 50% の点から ZrO₂ の相転移が開始し、腐食深さの増加に伴い反応層の厚さも増加した。

図 6 は 0 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体を KF に浸せきした試片の切断面の SEM 像とこれに対応した EPMA による線分析の結果を示す。図 6 の線分析の結果、Zr のピークは焼結体深さ方向 170 μm 程度まで低い。これは、ZrO₂ が塩の成分中に溶出したためと考えられ、この深さまで反応層が形成されていた。このことは、図 5 において腐食表面に ZrO₂ が確認されなかったことと一致する。なお、ZrO₂ の塩成分中への溶出は、残塩の蛍光 X 線の定量分析で確認できた。また、Cr のピークは焼結体内部に比べて表面近傍で高いため、焼結体内部から溶出したものと思われる。塩の成分である K は焼結体内部まで深く侵入しており、部分的に高いピークがあることから、塩の成分は局所的に集中していると推察される。

3 Y-ZTA-Cr₂O₃ 系焼結体を K₂SiF₆ に浸せきした際の表面からの深さとその深さにおける相転移の割合を浸せき時間を使って図 7 に示す。KF に浸せきした場合と同様に焼結体表面には反応層が生じ、その反応層は X 線回折試験による定性分析の結果 K₃AlF₆ と Al₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体であった。浸せき時間の増加に伴って反応層の厚さも増加し、その厚さに依存して反応層の内側にある t

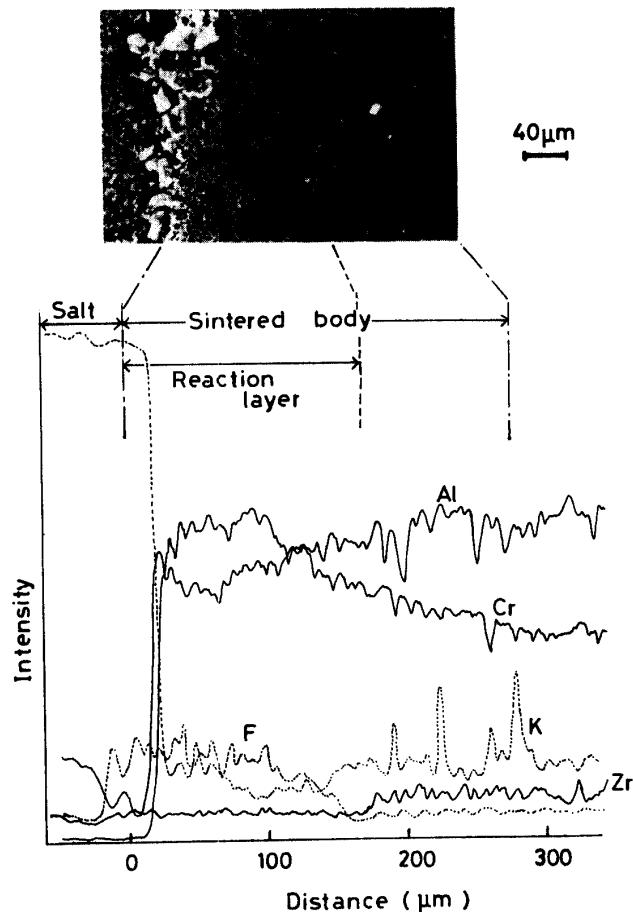
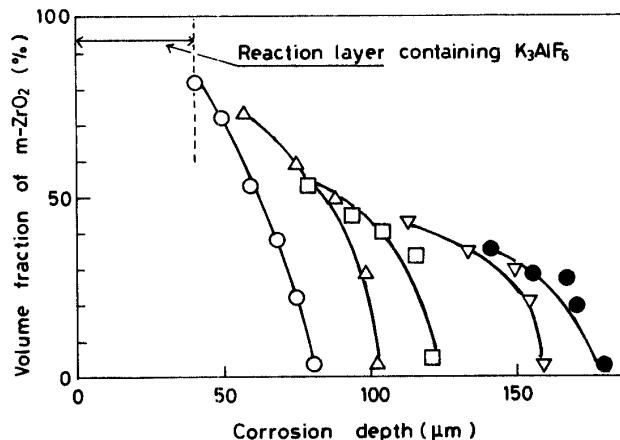


Fig. 6. SEM photograph and X-ray line analysis of 0 Y-ZTA-Cr₂O₃ after corrosion test in KF. Holding temperature : 1000°C, Dipping time : 30 min, ZrO₂ content : 15 wt%



Dipping time : ○: 0 min, △: 5 min, □: 30 min, ▽: 60 min, ●: 120 min
ZrO₂ content : 5 wt%

Fig. 7. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of corrosion depth for 3 Y-ZTA-Cr₂O₃, 900°C, in K₂SiF₆

相が保持されていた。すなわち、K 系フッ化物による腐食は反応層である K₃AlF₆ と Al₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体の形成及び Cr 成分の焼結体表面近傍への溶出によって塩の成分の侵入が抑えられたと考えられる。

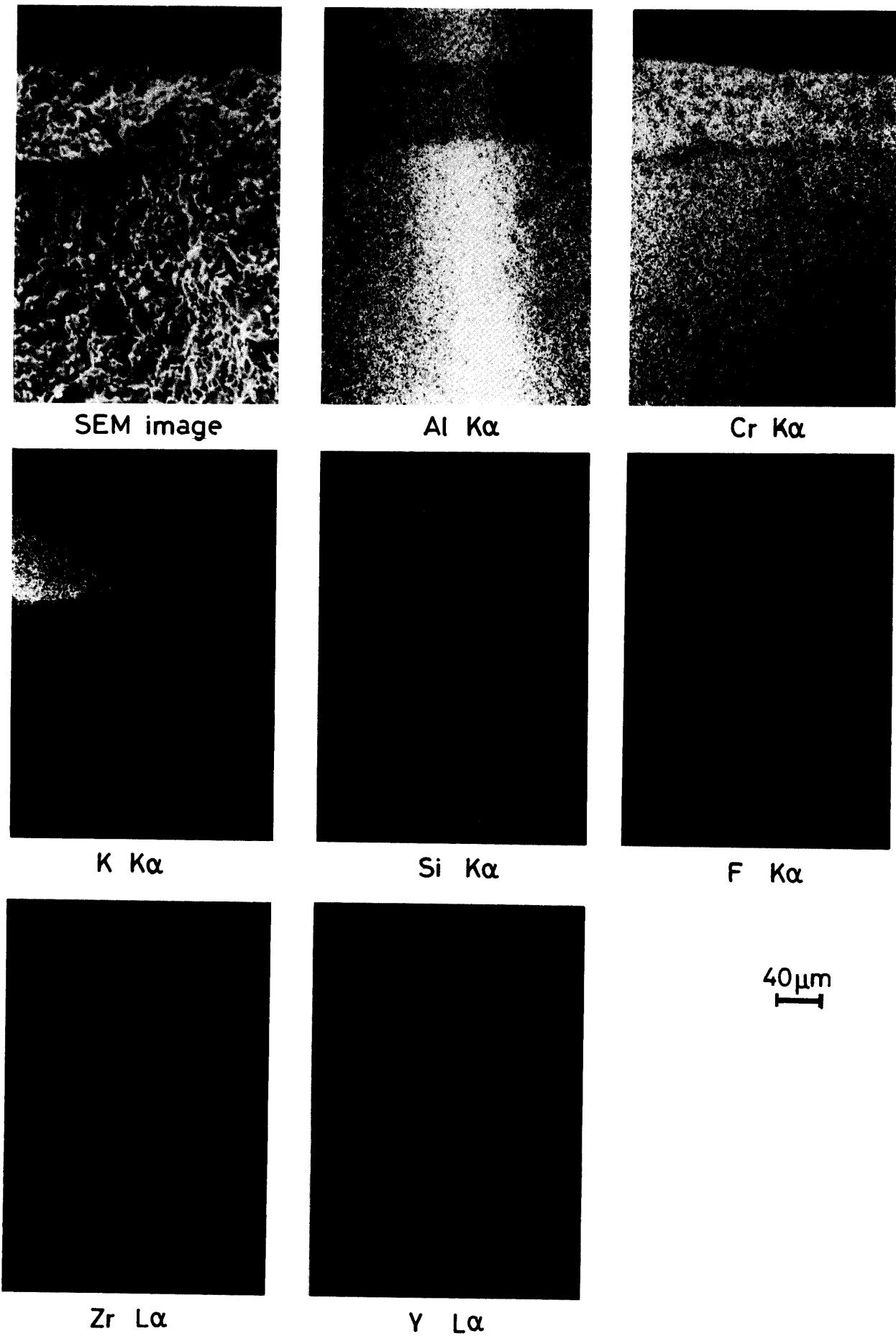


Fig. 8. Scanning electron micrograph and electron probe microanalyses of 3 Y-ZTA-Cr₂O₃ in K₂SiF₆. ZrO₂ content : 15 wt%, Holding temperature : 1000°C, Dipping time : 30 min

図8は、3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をK₂SiF₆に浸せきした際の焼結体断面のSEM像とこれに対応した面のEPMAによる元素の面分析の結果を示す。焼結体表面から深さ50μm程度まで反応層が形成されており、面分析の結果この部分にCr濃度が高いことが分かる。また、反応層と焼結体組織との界面において塩の成分であるKの侵入が抑えられており、Si及びFはその界面より内部にはほとんど存在していなかった。すなわち、この腐食はFのみならずKが主な駆動力であり、反応層が塩の侵入を抑制していることが分かる。図9は、0Y及び3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をNaFに浸せきした際の表面からの深さとZrO₂の相転移の割合を浸せき時間を使って示したものである。焼結体表面からZrO₂の相転移が確認され、塩との反応物も検出された。反応物はX線回折試験の定性分析の結果NaAl₁₀O₁₁であった。0Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体では浸せき時間5minで430μmもの腐食深さに達したのに対して、3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体では120minでも220μmと浅かった。また、3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体では浸せき時間0minから120minにすると腐食表面の相転移の割合もm相90%から65%へと減少した。これもまた反応物と固溶体相からなる反応層による効果と考えられる。以上のことから、3Y系焼結体ではもともと安定(t相を保持している)であるZrO₂粒子が粒間に存在しているため、融解塩の粒界からの腐食に対するZrO₂そのものの耐食性の効果とCr₂O₃含浸により形成される反応層の効果によって耐食性が向上したと考えられる。

0Y及び3Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をNa₂SiF₆に浸せきした場合もまた腐食表面からZrO₂の相転移が確認され、反応物が検出された。反応物はX線回折試験の定性分析の結果、Na₄Al₂Si₂O₉とNa₃AlF₆であった。

腐食試験後の破断面のSEM像による観察では、塩の成分の違いによって破断組織がまったく異なっていた。焼結体をKFに1000°C、30min浸せきした場合、0Y-

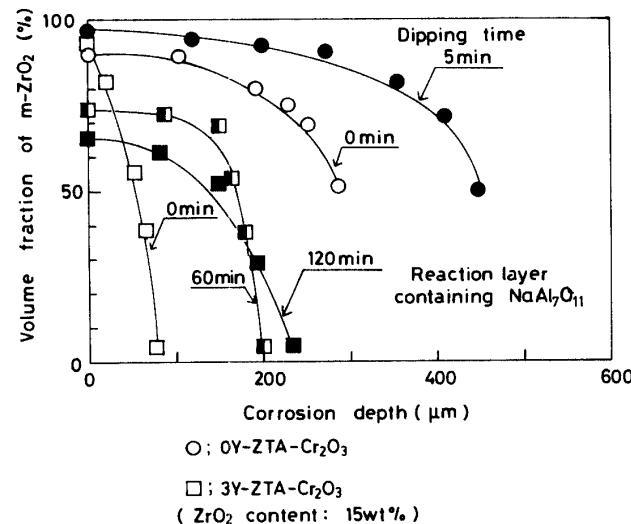


Fig. 9. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of corrosion depth for 3Y-ZTA-Cr₂O₃ and 0Y-ZTA-Cr₂O₃, 1000°C, in NaF

ZTA-Cr₂O₃系では腐食表面から60μmまで焼結体組織が破壊されているのに対し、3Y-ZTA-Cr₂O₃系の組織の破壊は15μm程度と小さかった。一方、0Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をNaFに浸せきした場合、1200μm以上の腐食を受けたがそれほど内部組織は破壊されていなかった。

0Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体をNaFに浸せきした場合、試験片断面のEPMAの線分析の結果からNaは反応層の部分まで深く侵入しており、Zrの位置とほぼ重なっていることから融解塩は粒間に存在するZrO₂の空げきに集中しながら拡散していくと考えられる。KFの場合と異なり腐食表面からのZrの溶出はそれほど顕著でなかった。また、Fは焼結体内部にはほとんど存在していないかった。

3.4 腐食試験後の残塩

腐食試験後の残塩を蛍光X線分析装置で調査することにより、焼結体表面成分の溶出を調べた。結果を表1

Table 1. Chemical analysis of residual salts after corrosion test.

Component (wt%)	3Y-ZTA-Cr ₂ O ₃ (dipped in NaF)	0Y-ZTA-Cr ₂ O ₃ (dipped in NaF)	3Y-ZTA-Cr ₂ O ₃ (dipped in Na ₂ SiF ₆)	0Y-ZTA-Cr ₂ O ₃ (dipped in Na ₂ SiF ₆)
Na	54.8 (54.8)	54.8 (54.8)	44.7 (44.7)	42.4 (44.7)
Si	—	—	0.56 (0.62)	0.92 (0.62)
F	44.9 (44.8)	44.9 (44.8)	43.9 (43.0)	41.5 (43.0)
Al ₂ O ₃	0.19 (0.18)	0.20 (0.18)	10.7 (11.6)	15.0 (11.6)
Cr ₂ O ₃	0.022 (—)	0.050 (—)	0.061 (—)	0.069 (—)
ZrO ₂	0.010 (—)	0.020 (—)	0.053 (—)	0.059 (—)
Y ₂ O ₃	0.0028 (—)	—	0.0059 (—)	—

ZrO₂ content: 15wt%, Holding temperature: 1000°C

Holding time: 30min (): Blank test results

に示す。なおセラミックス成分は、すべて酸化物として定量した。試料は0Y及び3Y系焼結体をNaFとNa₂SiF₆に浸せきしたもので、残塩をめのう乳鉢で粉碎し十分混合したものを用いた。また、腐食試験はアルミニウムのつぼの中で行っているため、つぼ成分の溶出も考えられるので、ブランク試験として塩のみをつぼに収めて同様に試験を行い、残塩を取り出してブランク値とした。ZTA-Cr₂O₃系焼結体では、各種フッ化物に対して腐食表面に反応物が検出された。しかしCr₂O₃と塩との化合物ではなく、すべてAl₂O₃と塩との化合物であった。表1よりCr及びZr成分の溶出がみられることから、融解状態で塩成分のイオン的拡散によりCr及びZr成分が溶出し、Crが脱落した組織的に不安定なAl₂O₃粒子と塩が反応すると思われる。このことは、腐食試験後のセラミックスの格子定数（結晶系；hexagonal, 变数a₀, b₀, c₀で表記する）を測定した結果、試験前a₀=b₀=4.811 Å, c₀=13.128 Åであるのに対し、試験後はa₀=b₀=4.816 Å, c₀=13.138 Åでありややひずんでいることからも示唆される。

相対的に3Y-ZTA-Cr₂O₃系の方が0Y-ZTA-Cr₂O₃系焼結体に比べ溶出量が少なく化学的に安定であった。0Y系焼結体は著しい腐食を受けたが試験前後において寸法変化は見られず、顕著な溶出もないことからCr₂O₃

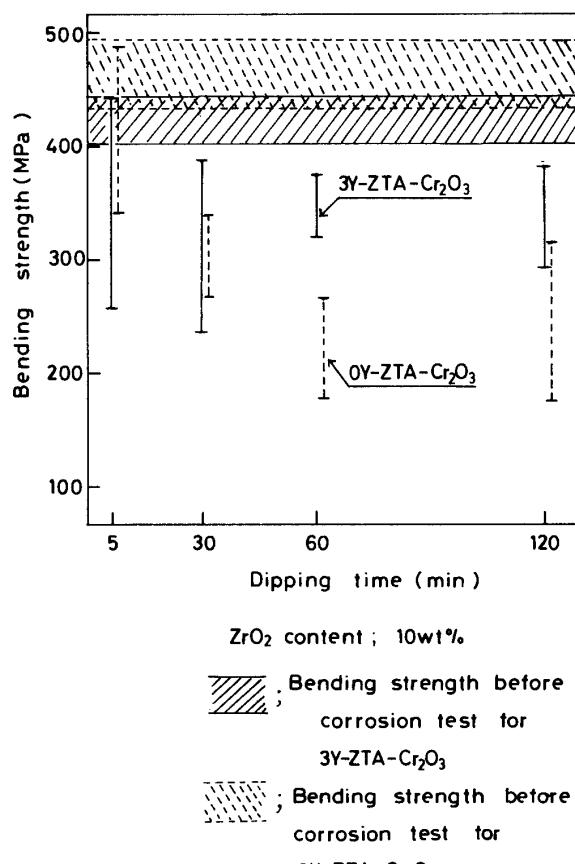


Fig. 10. Bending strength for 0Y- and 3Y-ZTA-Cr₂O₃, showing decrease in bending strength with dipping time. Holding temperature: 900°C

含浸により焼結体組織は保護されたと考えられる。また、Na₂SiF₆に浸せきしたものはAl₂O₃の分析値が大きな値を示したが、ブランク値からつぼ成分の溶出によるものであり焼結体からの溶出は少ないと分かった。

3.5 腐食試験後の曲げ強度評価

腐食試験後、3点曲げ強度試験でサンプルを評価した。結果を図10に示す。サンプル数が少ないため強度値にかなりのばらつきがみられるが、腐食試験前の曲げ強度値は0Y系で平均470 MPaであり、3Y系焼結体の平均430 MPaに比べ優れているが、試験後では浸せき時間120 minでほぼ半分の平均250 MPaとなった。3Y系では腐食試験前後においてそれほど強度劣化はなく、試験後空気中に取り出すという熱衝撃の影響を考慮すると構造部材としてかなり有望と思われる。

4. 結 言

本研究では、含浸法という独自の方法によりCr₂O₃を均一に分散したZTA-Cr₂O₃高密度体を合成し、フッ化物融解塩中でのt-ZrO₂の安定性について検討した。結果を以下にまとめる。

(1) フッ化物以外の融解塩に対し、ZTA-Cr₂O₃焼結体はZTAより化学的に極めて安定である。

(2) フッ化物融解塩中においてZTA系セラミックスではZrO₂の添加量が5から20 wt %へと増加するに従って耐食性は向上した。

(3) Cr₂O₃を含浸した焼結体ではK系フッ化物により、K₃AlF₆とAl₂O₃-Cr₂O₃固溶体から成る反応層の形成によって、反応層より内側に存在するt-ZrO₂は比較的安定に存在した。また、反応層の厚さは浸せき時間及びZrO₂添加量に依存した。

(4) 3Y-ZTA-Cr₂O₃高密度体(R.D. 99%以上)はフッ化物に対し、他のZTA焼結体の中で最も耐食性に優れていた。

謝 辞 蛍光X線分析測定に御協力頂いた理学電機工業(株)分析グループの古沢衛一氏に深く感謝の意を表します。また、0Y-ZTA焼結体の試料を提供して頂いた呉羽化学工業(株)の堀三郎氏に深く感謝いたします。

文 献

- N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 49-51 (1976).
- F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 247-54 (1982).
- N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 85-86 (1978).
- P. F. Becher, *ibid.*, 64, 37-39 (1981).
- 森利之, 熊木孝夫, 木暮英治, 山根健二, 荒川敏彦, 松本俊博, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村孝, 窯協, 94, 961-69 (1986).
- R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 303-05 (1972).
- H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C119-21 (1984).
- H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C183-84 (1984).