

研究紹介

Cr₂O₃-Al₂O₃系セラミックスの高温電気抵抗率

1 緒言

酸化雰囲気中で操業する溶融型のごみ処理施設の内張り用耐火物に広く採用されているAl₂O₃-Cr₂O₃系耐火物は、低塩基度スラグに対する耐食性、低い熱膨張率、さらに耐熱・耐構造スポーリング性に優れた性質を有する。放射性廃棄物のガラス固化設備における溶融炉は長期にわたり安全で安定した操業が必須で、耐火物にAl₂O₃-Cr₂O₃電鍍煉瓦が採用されている。ガラス溶融は電流印加による通電加熱で行われるため、溶融プロセスにおける耐火物の電気抵抗は重要なファクターのひとつである。したがって、耐火物の導電性を制御することはガラス溶融のプロセス設計に寄与する。制御する方法のひとつとして気孔、粒径、粒界など組織形態が考えられる。制御された組織形態と使用される高温域での電気抵抗率を検討することは重要な検討課題である。そこで電鍍耐火物の模擬試料としてCr₂O₃-Al₂O₃系セラミックスを作製した。

Cr₂O₃-Al₂O₃系セラミックスの特徴としてCr₂O₃とAl₂O₃は1473K以上で全率固溶体を形成する。本報では、まずCr₂O₃-Al₂O₃系固溶体のセラミックスを還元雰囲気中の常圧焼結で作製し、Cr₂O₃とAl₂O₃の重量比率と高温電気抵抗率の関係について検討した。これより得られる重量比率にもとづいてCr₂O₃-Al₂O₃系セラミックスを放電プラズマ焼結（SPS）で作製し、その焼結過程を変化させることによって固溶体の気孔、粒界および粒径の組織制御を試みた。作製した試料の電気抵抗率を測定し、組織形態の影響を検討した。

2 実験方法

2.1. Cr₂O₃-Al₂O₃常圧焼結体の作製

酸化クロム（III）（96%以上、45 μm）および酸化アルミニウム（99.9%、0.2 μm）を4種類の所定比率で秤量し、エタノール中の湿式ボールミルにより均一に混合した。混合粉体は383Kで12時間乾燥させた。乾燥粉体をφ30mm×h50mmに予備成形し、さらに100MPaの冷間等方静水圧プレスで成形した。成形体を1873K（昇温速度：10Kmin⁻¹）で1時間、還元雰囲気（炭素粉末埋設下）で焼成した。

2.2. SPSによるCr₂O₃-Al₂O₃焼結体の作製

酸化クロム（III）（96%以上、45 μm）および酸化アルミニウム（99.9%、0.2 μm）を重量比率1:1でエタノール中のボールミルで均一に混合した。混合粉体は383Kで12時間乾燥させた。乾燥粉体をφ50mmのカーボン型に充填し、SPS（Fig. 1 参照）をもちいて1573K（昇温速度：30Kmin⁻¹）、30MPaの一軸加圧、減圧雰囲気下で焼結させた。焼結体の相対密度（気孔率）は1573Kでの焼結時間を変えて制御した。SPSで作製した焼結体は1773K（昇

温速度：10Kmin⁻¹）の大气中でアニール処理した。



Fig.1 Apparatus of spark plasma sintering.

2.3. 焼結体の評価

焼結体の相対密度はケロシンをもちいたアルキメデス法で測定したかさ密度およびヘリウムガス法で測定した真密度から算出した。電気抵抗率はFig. 2に示す機作にて組み上げた装置構成をもちいて、大気雰囲気下で673Kから1773K（常圧焼結体は1473K）まで100Kごとに四端子法で測定される電圧値および電流値から算出した。測定は試料内部の分極あるいはイオン伝導の寄与を除くため交流をもちいて実施した。焼結体のX線回折パターンは、2θ=10-70°の範囲をスキャンスピード4°min⁻¹で測定した。



Fig.2 Schematic measurements of hot electrical resistivity.

3 結果と考察

3.1. Cr₂O₃-Al₂O₃常圧焼結体の高温電気抵抗率とCr₂O₃/Al₂O₃の組成比

常圧焼結体は相対密度91.5±1.5%、開気孔率2.0±0.5%、閉気孔率6.7±2.0%といずれも同等の緻密性をもつ試料が作製された。鋳物相はいずれもCr₂O₃-Al₂O₃固溶体の単相であった。焼結体の電気抵抗率をFig. 3に示す。電気抵抗率はCr₂O₃含有量に関わらず温度上昇とともに減少した。この傾向は焼結体が半導体的導電性をもつことを示している。Cr₂O₃含有量に対する電気抵抗率は全温度域で50mass%のとき最小となることがわかった。この結果を基にSPSで作製する焼結体のCr₂O₃/Al₂O₃の組成比を決定した。

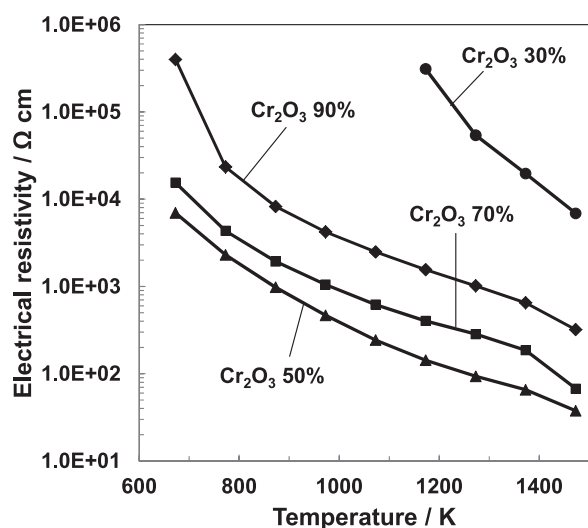


Fig.3 Hot electrical resistivity of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system ceramics fabricated by pressureless sintering.

3. 2. SPSで組織制御した $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の高温電気抵抗率

SPSの焼結条件を制御することによって作製した焼結体の相対密度、開気孔率および閉気孔率をFig. 4に示す。相対密度は焼結条件を工夫して75.8%~96.4%の範囲に制御した。相対密度の増加とともに開気孔率は低下し、相対密度93%以上ではほぼゼロとなった。一方、閉気孔率は開気孔率がゼロになるとともに約7%に増加したが、さらに相対密度が増加すると低下した。この現象はセラミックスの一般的な緻密化挙動に一致している。

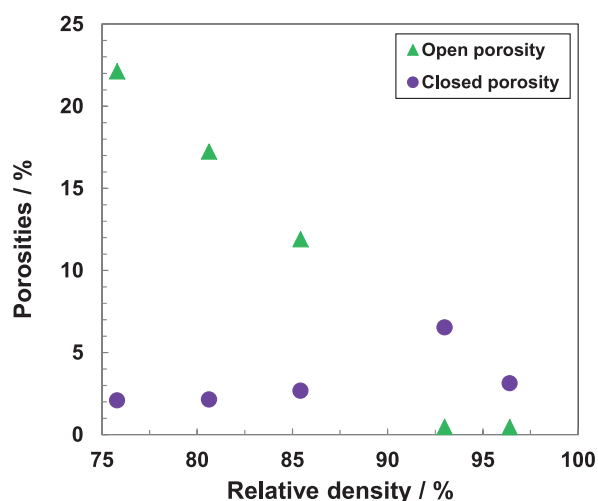


Fig.4 Relative density, open and closed porosities of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system ceramics sintered by SPS technique.

Fig. 5に各焼結体の高温電気抵抗率を示す。(a)は(b)と(c)に比べてやや高くなった。これらの開気孔率は10~25%と幅広いが、電気抵抗率に大きく影響しなかった。一方で、相対密度が増加(d:93%)すると電気抵抗率が全温度域で大きく増加した。しかしながら、さら

に高密度化(e:96.4%)すると電気抵抗率が(d)に比べて減少した。(d)および(e)の開気孔率はほぼゼロで、両者の挙動に違いが出た要因は閉気孔率の差によると思われる。これらの結果から、電気抵抗率を急激に変化させる相対密度に閾値が存在し、それは約90%であると考えている。

相対密度90%以下の場合、開気孔の増減は電気抵抗率を大きく変化させなかった。一方、90%以上の場合、開気孔がほぼ消失すると電気抵抗率が増加する傾向を示した。よって、開気孔率を無くすことは電気抵抗率を増加させる必要な条件であろう。つぎに(d)および(e)から明らかのように、閉気孔の影響は相対密度90%以上で現れた。閉気孔率を制御すれば電気抵抗率を制御できる可能性が示された。以上の結果は、焼結にともなう高密度化の過程で開気孔の消失および閉気孔の生成が通電経路の障壁となっていることが考えられる。一方、粒界あるいは粒成長が電子移動の自由行程に影響している可能性も目下検討中である。

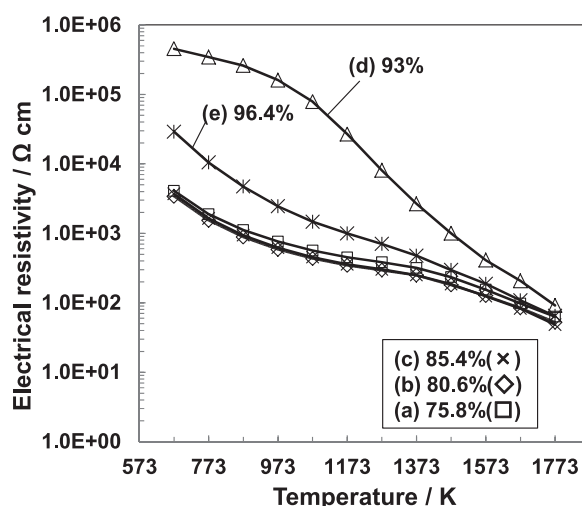


Fig.5 Hot electrical resistivity of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system ceramics sintered by SPS technique.

参考文献

- ・山口明良, “クロム系材料—現状と今後—”, 岡山セラミックス技術振興財団, pp. 53, (2006).
- ・小坂哲生, 富永節夫, サイクル機構技報, 28, 35-39, (2005).
- ・西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸, 村田雅俊, 耐火物, 68, 67-71, (2016).

補遺

本研究成果の一部は、耐火物技術協会第75回原料専門委員会、日本セラミックス協会第55回セラミックス基礎科学討論会および第22回通電焼結研究会でそれぞれ発表した。

(主任研究員 西川 智洋)