

東京工業大学  
 科学技術庁無機材質研究所  
 東京工業大学

右京良雄  
 工博. 猪股吉三  
 工博. Ph.D. 後藤和弘

1. 緒言. 最近高温材料として注目されているSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の電導度を800~1300℃の範囲で測定し, またその結晶構造, イオン半径などからこの系はイオン電導性を有することが, 予想されるので, 直流分極実験, 電気分解実験を行ないこのことを確かめた. さらに, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の固体電解質, 及び製鉄, 製鋼用耐火物としての適用性についても考察した.

2 実験方法

Siを窒化して得たSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>必要に応じてSiO<sub>2</sub>, AlNを加えよく混合した後, 内径10mmのBNを塗布した黒鉛製タイスに入れ, 窒素気流中, 温度1750℃, 圧力200kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間焼結した. 電導度の測定は, 試料の表面を研磨した後, 白金を蒸着し, 白金板を電極とした交流二端子法で行った. 雰囲気は窒素である. 直流分極実験は, 一定の直流電流を通過した時の試料の両端の電位差を時間の関数として記録した. 電気分解実験は30μA/cm<sup>2</sup>の電流を約30時間通電した後, 陰極付近のSi, Alの濃度分布をE.P.M.Aを用いて分析した.

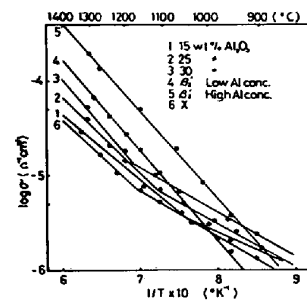


図1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の電導度と温度の関係

3 実験結果

- (1) 図1に示すように, 電導度は800~1300℃の範囲で10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 見かけの活性化エネルギーは1000℃以上で約45 kcal/molである. また, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が増加すると電導度も上昇する.
- (2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の電導を支配するのは, 1000℃以上ではβ'相, それ以下ではα相のようなガラス相, 及びFeのような不純物である.
- (3) β相を高温で電気分解すると, 陰極付近には図2に示すようにSiとAlの濃度勾配ができる. このことから, β相はSi<sup>4+</sup>とAl<sup>3+</sup>の相互拡散によるイオン電導性を有していることがわかった.
- (4) 直流分極実験を行う. たら, 試料の両端の電位差は図3に示すように時間と共に変化し, また時間の平方根に対してプロットすると直線になった. このことから, イオン電導性を有していることがわかった.
- (5) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体を固体電解質として使用するには, 電導度が小さいこと, カチオン電導であることから考えて難しいと思われる. また耐火物として使用すると, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の分解が起こるが表面が酸化皮膜でおおわれてしまうので, 十分に使用出来るものと思われる.

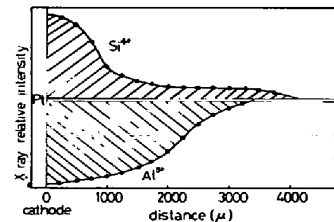


図2 電気分解による陰極付近のAlとSiの濃度変化

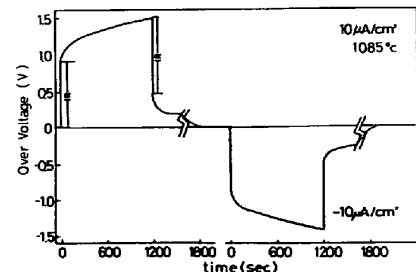


図3. 直流分極による電位変化