とが確認された。

次に、窒化反応から得られた Cr_2N 相の格子定数を測定した結果、 $a=4.767\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.442\pm0.003\text{ \AA}$ であり、これらの値は前報の値、 $a=4.765\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.441\pm0.003\text{ \AA}$ (窒化側), $a=4.765\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.440\pm0.002\text{ \AA}$ (脱窒素側)¹⁰⁾ とほぼ一致していた。

以上の結果をまとめると、窒素 1 気圧、 1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の等温断面 (図 9) は、四つの 3 相領域: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{Cr}_3\text{Si}+\text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si}+\text{液相}+\text{N}_2$, 液相+ $\text{Cr}_2\text{N}+\text{N}_2$ 及び一つの 2 相領域: 液相+ N_2 から成り、 $\text{Si-Cr}_5\text{Si}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Cr-Cr}_3\text{Si-液相-Cr}_2\text{N}$ で囲まれる領域内には化合物は存在しない。

4. 総 括

窒素 1 気圧、 1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の化合物間の反応のうち、窒化ケイ素に関してみると、クロム窒化物 (CrN , Cr_2N) 及び金属クロムは窒化ケイ素と反応してクロムケイ化物: Cr_3Si , Cr_5Si_3 を生成する。また、その等温断面は、四つの 3 相領域: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{Cr}_3\text{Si}+\text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si}+\text{液相}+\text{N}_2$, 液相+ $\text{Cr}_2\text{N}+\text{N}_2$ 及び一つの 2 相領域: 液相+ N_2 から成ることが明らかとなった。また、格子定数の値は、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に対して $a=7.605\pm0.005\text{ \AA}$, $c=2.912\pm0.005\text{ \AA}$ であり、 Cr_5Si_3 に対して、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と共存する場合 $a=9.169\pm$

$0.008\text{ \AA}$, $c=4.634\pm0.005\text{ \AA}$, Cr_3Si と共存する場合 $a=9.162\pm0.005\text{ \AA}$, $c=4.639\pm0.003\text{ \AA}$ であり、それら二つの固相間: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-Cr}_3\text{Si}$ には固溶関係はほとんどないものと考えられる。

謝 辞 本研究は昭和 53・54 年度文部省科学研究費試験研究 (2) No. 38197 の援助を得た。実験機材等に御協力をいただいた日本化学陶業 (株) に深く感謝する。

文 献

- 1) 田中広吉, “セラミックデーターブック”, (1979) p. 171-74.
- 2) 猪股吉三, セラミックス, **12**, 654-59 (1977).
- 3) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 267-70 (1974).
- 4) Y.A. Chang, *Trans. AIME*, **242**, 1509-15 (1968).
- 5) W. Moffatt, “The Hand Book of Binary Phase Diagrams”, Vol. 3. Nauka Moscow (1971) p. 135.
- 6) K. Schwerdtfeger, *Trans. AIME*, **239**, 1432-38 (1967).
- 7) 永野正光, 窯協, **86**, 166-69 (1978).
- 8) T. Mills, *J. Less-common Metals*, **22**, 373-81 (1970).
- 9) H. Nowotny, B. Lux and H. Kudielka, *Monatsh. Chem.*, **87**, 447-70 (1956).
- 10) 加藤哲郎, 平野真一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **88**, 345-52 (1980).
- 11) L.J. Gauckler, H.L. Lukas and T.Y. Tien, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 503-12 (1976).
- 12) E. Parthé, H. Nowotny and H. Schmid, *Monatsh. Chem.*, **86**, 385-96 (1955).

論 文・Paper

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 系セラミックスのち密化

山 口 明 良

(名古屋工業大学 無機材料工学科)

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 粉末成形体を焼結によってち密化するための研究を行った。

Cr_2O_3 粉末 ($0.2\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の粒径) と ZrSiO_4 粉末 ($1\sim75\text{ }\mu\text{m}$) を混合し、成形体を作り、その成形体を空気ふん囲気中と炭素粉末中とで $1200^\circ\sim1500^\circ\text{C}$ で焼成した。空気ふん囲気中焼成では、 1500°C であってもほとんど収縮しないのに対し、炭素粉末中焼成では 1250°C ほどの低温から収縮を生じ、20 wt% 以上に Cr_2O_3 を含有する試料では、 1500°C の焼成で真密度の 95% 以上にち密に焼結した。このような炭素粉末中での焼結によるち密化は Cr_2O_3 によってもたらされ、ち密化機構は Cr_2O_3 単味の場合と同じであるとみられた。得られたち密質 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 素地の熱膨張係数は、素地中の ZrSiO_4 量の増加とともに小さくなった。

(1980 年 8 月 28 日受付)

Densification of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ Ceramics

Akira YAMAGUCHI

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology)
(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

Densification of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 powder compacts by sintering were studied. Powder mixtures of Cr_2O_3 (0.2 to 1 μm) and ZrSiO_4 (1 to 75 μm) were pressed to form compacts. The compacts were heated in air or in carbon powder at 1200° to 1500°C. The compacts hardly shrank in air even at 1500°C. On the other hand, in carbon powder shrinkage of the compacts occurred at temperatures as low as 1250°C. The compacts containing above 20 wt% Cr_2O_3 were sintered to densities >95% of true at 1500°C. Densification mechanism of the compacts were seemed to be the same as that of Cr_2O_3 only. Linear thermal expansion coefficients of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 bodies were decreased with increase of the amount of ZrSiO_4 in the bodies.

[Received August 28, 1980]

Key-words: Chromium sesquioxide, Zircon, Sintering in carbon powder, Densification

1. 緒 言

Cr_2O_3 を主成分とする焼結体は、主として E ガラス溶融炉材として使用されている。しかし、 Cr_2O_3 の熱膨張率が高いことのため、あるいは TiO_2 など他成分の添加による焼結で粒界の結合が比較的弱いため、熱衝撃抵抗性に劣る。更に高温での使用中に Cr_2O_3 が蒸発しやすいことの欠点を有する。

著者は、これらの欠点を改良する一つとして、 Cr_2O_3 を他成分を添加することなく、理論密度近くまで焼結することを行った¹⁾。しかし、 Cr_2O_3 の熱膨張率が高いため熱衝撃抵抗性はなお劣る。この欠点を改良するには、熱膨張率が低く、 Cr_2O_3 と反応せず化合物も作らない、そして耐火物成分として優れた特性を有するジルコンを混合して焼結体の熱膨張率を下げるのが考えられる。しかし、従来 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合成形体をち密に焼結させるのは困難であり、そのため両者を混合した耐火物は製造されず、わずかに Cr_2O_3 が少量添加されたジルコン耐火物が製造されているのにすぎなかった。したがって本研究では、耐侵食性に優れ、更に熱衝撃抵抗性にも優れたものを得るため、 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系の混合粉末成形体をち密に焼結することを試みた。

一方、ジルコン焼結体からみれば、ジルコンは高温でジルコニアとシリカに解離するため、高温焼成によってち密化することが困難であり、他成分の添加が必要である。しかしながら、多くの場合添加された他成分は、例えば耐火物としての使用からみれば、高温での使用に良い結果を与えない。だが、 Cr_2O_3 の添加のみは、耐侵食性を向上させることが明らかにされている^{2), 3)}。しかしこの場合にはち密化焼結が困難であった。

本研究で、前報¹⁾の Cr_2O_3 のみのち密化焼結の方法を応用することによって、 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系に他成分を添加することなく、しかも 1500°C という比較的低温で容易な方法で真密度近くまでち密に焼結できるようになったので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び試料

Cr_2O_3 粉末：特級試薬緑色粉末で、0.2~1 μm (平均

0.5 μm) の粒子からなる。

ZrSiO_4 粉末：試薬粉末で、角ばった 1~75 μm の種々の大きさの粒子からなる。

Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系混合粉末成形体試料：上記の Cr_2O_3 粉末と ZrSiO_4 粉末とを種々の比率で混合し、アセトンを入れて混合し、そして乾燥後の混合粉末を成形機で 800 kg/cm² の圧力で加圧成形し、20×20×(10~15) mm の圧粉体としたもの。

2.2 焼 成

成形体試料をアルミナするつぼに入れ、試料周囲に十分炭素粉末を充てんして、るつぼにふたをした。そしてこのるつぼを電気炉に入れ、所定の温度で所定時間加熱した後冷却した（以下この焼成方法を炭素粉末中焼成という）。更に比較のために炭素を充てんしないで焼成することも行った（以下この焼成方法を空気ふん囲気中焼成という）。

2.3 測定及び顕微鏡観察

約 1450°C 以上で炭素粉末中焼成を行った後の焼結体試料表面には 1 mm 以下の内部とは異質の多孔質な層が形成されていた。この場合には、この層を除去した後、かさ密度及び真密度を測定した。そして焼結体の微構造を、破断面の走査型電子顕微鏡観察と、研磨面の反射顕微鏡観察とによって調べた。

3. 実験結果

3.1 焼結に及ぼす焼成ふん囲気の影響

Cr_2O_3 と ZrSiO_4 とが種々の比率からなる成形体試料を 1500°C で 2 時間炭素粉末中焼成した場合、得られた焼結体表面付近には、内部とは異質の 1 mm 以下の層が形成されていた。この層は、 Cr_2O_3 が 10 wt% 以下の試料においては白色の多孔質な層であり、X 線分析ではジルコニアとジルコンが同定された。更に Cr_2O_3 が多くなるとともに、灰色、緑色を呈した灰色、そして黒色に変化し、それとともに比較的硬い、容易にはく離しやすい層に変化した。この層の X 線分析では、 Cr_7C_3 とジルコニア及びジルコンが同定された。そして Cr_2O_3 の多い試料ほど Cr_7C_3 が多く生成していた。しかし SiO_2 のいかなる結晶の回折線も認められなかった。一方、内部の

ち密に焼結された部分のX線分析では、いずれの試料においても Cr_2O_3 と ZrSiO_4 以外の回折線は認められなかった。内部のみのかさ密度と真密度との値から求めた相対密度は、図1のように、 Cr_2O_3 が 20 wt% 以上の試料で 95% 以上となり、40 wt% 以上では 97% 以上となった。これに反して、空気ふん囲気中焼成では、図1に 1500°C で2時間焼成した結果で示されるように、

Fig. 1. Relative density of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 bodies sintered at 1500°C for 2 h in carbon powder or in air.

いずれの組成においても収縮はほとんど認められず、60% 前後の相対密度であった。 ZrSiO_4 のみではほとんど収縮せず、焼成ふん囲気によって差異が認められなかった。

3.2 焼結体の微構造

図2は、1500°C で2時間種々の混合比の成形体試料を炭素粉末中焼成して得られた焼結体の研磨面の反射顕微鏡写真である。 ZrSiO_4 は濃灰色に、 Cr_2O_3 は薄灰色に観察され、両者を明りように識別できる。そしてところどころ白く光って少量の $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ ⁴⁾ が観察できる。 ZrSiO_4 粒の大きさは、出発粉末粒子とほぼ同じ 1~75 μm である。微構造は、 ZrSiO_4 粒が Cr_2O_3 中に埋め込まれたような、あるいは ZrSiO_4 粒が骨材で Cr_2O_3 がマトリックスであり、 ZrSiO_4 粒が Cr_2O_3 によって結合されているがごとき状態を示している。

図3は上述した焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。この写真では、 Cr_2O_3 粒と ZrSiO_4 粒とを識別することは困難であるが、いずれもち密に焼結されている。 Cr_2O_3 単体を焼結した場合には、 Cr_2O_3 粒は 20~70 μm に大きく成長し、その粒内に 3 μm 以下の球状の気孔が認められる(図3A)。これに対して ZrSiO_4 を混合した場合には、この粒内気孔は認められなくなり、図

Fig. 2. Photomicrographs of polished sections of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 bodies sintered in carbon powder at 1500°C for 2 h.

A: 90, B: 70, C: 50, D: 30, E: 10 wt% Cr_2O_3

Fig. 3. SEM of fractured surfaces of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 bodies sintered in carbon powder at 1500°C for 2 h.

A : 100, B : 90, C : 70, D : 50, E : 30, F : 10 wt% Cr_2O_3

z : ZrSiO_4

Fig. 4. SEM of fractured surface of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 (30 wt% Cr_2O_3) body sintered in air at 1500°C for 2 h.

3 B~F でみられるように、粒も Cr_2O_3 単体の場合のように大きくない。

一方、空気ふん囲気中焼成での変化は、炭素粉末中焼

成の場合とかなり相異していた。図 4 はその一例であり、(30 wt% Cr_2O_3 +70 wt% ZrSiO_4) 成形体試料を 1500°C で 2 時間空気ふん囲気中焼成した焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。焼成前の試料と比較して、 ZrSiO_4 粒子には変化がなく、 Cr_2O_3 粒子がやや成長した程度の変化であり、ち密化はほとんど進んでいない。他の混合比の試料もこれに類似した微構造を示した。

3.3 炭素粉末中焼成での焼結に及ぼす温度の影響

Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との等重量混合成形体試料を 1200°C ~ 1500°C の種々の温度で炭素粉末中で 2 時間焼成した。 1450°C と 1500°C での焼結体表面には、約 0.5 mm の異質の層が形成されていた。 1200°C での焼成ではほとんど収縮がなく、 1250°C 以上で収縮が生じた。そして相対密度は、図 5 で示されるように、 1250°C 以上で温度とともにほぼ直線的に増大し、 1500°C では 97~98% に達した。

図 6 は、種々の温度で焼成された等重量混合試料焼結

体の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。 Cr_2O_3 粒子が温度とともに成長して、 1400°C で $1\sim 3\ \mu\text{m}$ となっている。そして 1450°C になると微構造的に大きな変化を生じ、 Cr_2O_3 の顕著な粒成長がみられ、 1400°C 以下の試料と比較して $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は急激に少なくなっ

ている。更に、 1500°C になると $3\ \mu\text{m}$ 以下の球状粒子は認められなくなっており、 ZrSiO_4 粒との識別は困難となっている。

3.4 ち密焼結体の熱膨張

1500°C の炭素粉末中で2時間焼成された Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系ち密焼結体は、いずれの組成の試料でも温度に対してほぼ直線的に膨張した。そして常温から 1000°C までの平均線膨張係数は、図7のように、 ZrSiO_4 単味の $4.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ から Cr_2O_3 単味の $7.1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ まで、 Cr_2O_3 量の増大とともにほぼ直線的に増大した。

4. 考 察

4.1 炭素粉末中焼成でのち密化焼結機構

Cr_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 3成分系についてまだ十分に研究されておらず、共融点などについても明らかにされていない。しかし、 Cr_2O_3 - ZrO_2 系と Cr_2O_3 - SiO_2 系には化合物がなく、 ZrO_2 - SiO_2 系に唯一の化合物 ZrSiO_4 があるのみであり、更に Cr_2O_3 - ZrO_2 系の共融点が $2090^\circ\text{C}^{(5)}$ であり、 Cr_2O_3 - SiO_2 系の共融点が $1720^\circ\text{C}^{(9)}$ であることな

Fig. 5. Relative density of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 (equivalent) bodies sintered in carbon powder at various temperatures for 2 h.

Fig. 6. SEM of fractured surfaces of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 (equivalent) bodies sintered in carbon powder at various temperatures for 2 h.
A: 1250°C , B: 1350°C , C: 1400°C ,
D: 1450°C , E: 1500°C

Fig. 7. Linear thermal expansion coefficient of Cr_2O_3 - ZrSiO_4 bodies sintered in carbon powder at 1500°C for 2 h.

どから推察して、 Cr_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 3成分系化合物はなく、3成分共融点も 1500°C よりもかなり高いであろうことが推察される。本実験においても、 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合粉末成形体を 1500°C の空気ふん囲気中で2時間焼成した場合に、図4でみられるように、 Cr_2O_3 の粒成長がみられる程度の変化のみで、 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 とが反応したような状態がみられないこと、更に 1500°C の炭素粉末中焼成で2時間焼成した場合にも、図2のように、 ZrSiO_4 粒が出発粉末粒子とほぼ同じ大きさで角ばった形状をしており、また Cr_2O_3 粒と ZrSiO_4 粒とが明りょうに区別される微構造からみて、 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 とが共融したとは考えられない。

しかしながら、炭素粉末中焼成で比較的低温の 1500°C で Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合成形体が共融もせず、また他成分の添加もなく真密度近くまで密に焼結されるのは、次のように考えられる。

図1にみられるように、 ZrSiO_4 単味の 1500°C 以下における焼結では、焼成ふん囲気の影響を受けず、いずれの焼成ふん囲気でもほとんど収縮せずち密化は進まない。これに対して、 Cr_2O_3 単味の場合には¹⁾、焼成ふん囲気によって著しい変化を受け、空气中焼成ではほとんど収縮しないのに対して、炭素粉末中焼成では急激な収縮を生じ、真密度近くまでち密化する。そして混合成形体試料の場合には、図1に示されるように、 ZrSiO_4 に Cr_2O_3 を混合していくことによって、焼成ふん囲気によるち密化の度が異なる現象が現れ、 Cr_2O_3 混合量が約 20 wt% 以上では顕著となっており、 Cr_2O_3 が炭素粉末中焼成でのち密化焼結に重要な役割をなしていることが分る。更に図6で示されるように、 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系混合成形体の炭素粉末中での焼成温度に対する微構造変化では、 ZrSiO_4 粒の大きさや形状にほとんど変化が認められないのに対して、 Cr_2O_3 粒に顕著な変化が認められ

ることから推察して、混合成形体といえども、主として Cr_2O_3 によってち密化がもたらされるものと考えられる。 Cr_2O_3 単味の炭素粉末中焼成におけるち密化機構については前報¹⁾で論じたので省略するが、この Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系の焼結も Cr_2O_3 単味の場合と同様に焼結初期に Cr_2O_3 表面に形成される不安定相（前報¹⁾で記述したのと同じ意味であり、液相と考えてもよい）の液相的な作用によってち密化が進んだものと考えられる。しかしながら、 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系では更に Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との間で何らかの相互作用のあることが考えられるが、本実験からはその作用は明らかでない。しかし、 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 が密に組み合わさって焼結されていることからみて、上述の Cr_2O_3 表面に生成する不安定相が、 Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との結合剤の役割をなし、ち密化に寄与していることも考えられる。

4.2 表面反応層の形成

炭素粉末中焼成の場合に、炭素粉末に直接接触する試料表面付近には内部とは異質の 1 mm 以下の多孔質な層が形成され、 Cr_2O_3 の少ない時には ZrO_2 と ZrSiO_4 とからなり、 Cr_2O_3 の多い試料では ZrO_2 、 ZrSiO_4 及び Cr_7C_3 から構成されていた。しかし SiO_2 の結晶は同定されなかった。また ZrSiO_4 単味の場合は、ざらざらした表面で、 ZrO_2 は検出されるものの、 SiO_2 の結晶は検出されなかった。以上のことからみて、 ZrSiO_4 が炭素と接触している場合、 ZrSiO_4 は炭素によって ZrO_2 と酸化ケイ素に分解されたと考えられる。そしてこの時、石英やクリストバライトのような SiO_2 の結晶が生成されずに多孔質な層になっていたことは、 $\text{ZrSiO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO} + \text{CO}$ の反応を生じ、酸化ケイ素が SiO のような形で気化したことによるものと推定される。

更に Cr_7C_3 が表面層で検出されるものの、内部では検出されないことからみて、 Cr_7C_3 は、 Cr_2O_3 と炭素との直接接触によって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO}$ の反応を起こし生成したものと考えられる。

4.3 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系ち密焼結体の特性

本研究によって Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合粉末成形体をち密に焼結できた。この焼結体の物性については今後詳細に研究を進めていくことにしているが、今までに得られた実験データの結果に基づいて考えれば、次のような特性を有すると期待される。例えば、耐火物としての使用を考えた場合、 Cr_2O_3 がスラグなどの融液にぬれにくいというに溶解しにくく、特に耐侵食性に優れる特性を有する²⁾が、熱膨張率の大きいことなどにより熱衝撃抵抗性に劣る欠点がある。そして現在製造されているクロミア耐火物は、 Cr_2O_3 単味の焼結の困難さから、 TiO_2 などの他成分が添加されて焼結されている。添加成分は、主として Cr_2O_3 粒界に集積するとみられ、例えば図8に示されるように、2種類の市販クロミア耐火物の

Fig. 8. SEM of fractured surfaces of commercial chromia refractories.

破断面の走査型電子顕微鏡観察によると、粒界に沿った面が比較的多くみられ、結合部分が割れやすいことを示している。このことから推察してクロミア耐火物の熱衝撃抵抗性に劣る欠点は、 Cr_2O_3 そのものの熱膨張率の大きいことと同時に、また Cr_2O_3 粒結合部分の弱さにもあると推察される。本研究の Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系統結体では ZrSiO_4 の多い試料を除いて、図2から分るように Cr_2O_3 が連続して連なり、その結合は他成分によるものでないので比較的強いと考えられる。そのうえに、本研究の Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系統結体の熱膨張係数は、図7でみられるように、 ZrSiO_4 の割合の増加とともに下がり、例えば等重量混合体のものでムライトと同程度の膨張率となる。以上のことから推察して、本 Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系統結体は、従来のクロミア耐火物に比較して熱衝撃抵抗性はかなり改良されているものと考えられる（定性的な結果であるが、本実験を通じて Cr_2O_3 単味の焼結体より ZrSiO_4 を混合した焼結体の方が、同一条件の急熱や急冷ではき裂の発生が少ないことが観察された）。

一方、ジルコン耐火物に基づいて考えてみる。 ZrSiO_4 は熱膨張係数が小さく、熱衝撃抵抗性に優れ、更に耐摩耗性に優れる長所を有する。しかし ZrSiO_4 が高温で ZrO_2 と SiO_2 とに解離するため高温焼成で ZrSiO_4 のみをち密に焼結することが困難であり、使用中に気孔内へのスラグなどの侵入によって解離が促進され、耐食性に劣る欠点を有する。

しかしながら、本研究で得られた Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系ち密焼結体では、耐侵食性の優れた Cr_2O_3 が ZrSiO_4 粒を取り囲むようにち密に焼結しており、使用時に ZrSiO_4

が他成分と接触する度合が減少し、ジルコン耐火物に比較して、耐侵食性がかなり優れたものになると考えられる。

5. 総 括

Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合粉末成形体を、他成分を添加することなく 1500°C 以下の温度でち密に焼結することを試み、次のことが明らかとなった。

(1) Cr_2O_3 と ZrSiO_4 との混合粉末成形体を炭素粉末中で焼成することによって真密度近くまでち密に焼結できる。しかし空気中・真空中焼成ではほとんど収縮せず、ち密に焼結できない。

(2) 炭素粉末中で焼成で、約 1250°C から収縮が生じ、 Cr_2O_3 を 20 wt% 以上含有する混合成形体では、 1500°C の焼成で 95% 以上の相対密度にち密化焼結できる。

(3) ち密化は、 Cr_2O_3 の炭素粉末中における易焼結性に依存するものであり、ち密化機構は Cr_2O_3 単味の場合と酷似している。

(4) Cr_2O_3 - ZrSiO_4 系ち密焼結体の線膨張率は、 ZrSiO_4 の割合にほぼ比例して小さくなる。

文 献

- 1) 山口明良, 窯協, **88**, 184-90 (1980).
- 2) 宮武和海, 仙波喜美雄, 細川周明, 耐火物, **20**, 417-19 (1968).
- 3) 小林弘旺, 尾山竹滋, 窯協, **81**, 358-68 (1973).
- 4) 山口明良, 窯協, **88**, 604-10 (1980).
- 5) I.S. Kainarski and E.V. Degtyareva, *Ogneupory*, [1] 42-46 (1977).
- 6) M.L. Keith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 490-96 (1954).
- 7) 山口明良, セラミックス, **15**, 254-62 (1980).