— 論 文 —

(日本化学会誌, 1981, (4), p. 509~515)

© 1981 The Chemical Society of Japan

アルミナ-クロミア系固溶体の焼結性と機械的性質¹⁾²⁾

(1980年7月26日受理)

篠崎和夫・植松敬三・水谷惟恭・加藤誠軌*

種々の組成の酸化アルミニウム(アルミナ)-酸化クロム(Ⅲ)(クロミア)系固溶体を、低酸素分圧下および空気中で、1400~1700°Cの温度に種々の時間焼成した試料について、相対密度および曲げ強度の測定を行なった。実験はクロミアの蒸気圧を抑制した条件、すなわち低酸素分圧($P_{O_2} \approx 10^{-11}$ atm)下および蒸気圧の大きな条件(空气中)下で行なった。その結果、いずれの雰囲気下でもクロミアを少量固溶(5 mol%)した試料は純粋なアルミナにくらべて焼結性がいちじるしく低下する現象が認められた。一方、クロミアを大量に固溶(10~50 mol%)した試料は雰囲気によって異なる挙動を示し、低酸素分圧下ではクロミア濃度に依存して焼結性が向上した。空気中で1500および1600°Cの処理ではクロミア濃度が増すと焼結が阻害されたが、1700°Cでは焼結速度は全体的に速くなった。焼結体の曲げ強度と気孔率との間にはDuckworthの関係が成立し、空气中的焼結体では気孔率と曲げ強度の間に組成依存性が見られ、気孔率0に外挿したときの強度を比較するとクロミア20 mol%の試料が最大強度を示した。

1 緒 言

酸化アルミニウム(アルミナ)と酸化クロム(Ⅲ)(クロミア)は、ともに重要な耐火材料で、高温では組成の全域で完全に固溶する³⁾ことが知られている。実用的なセラミックス材料には多成分混合物や固溶体が多く、固溶体の研究に状態図的にもっとも単純な系であるアルミナ-クロミア系を採用することは妥当なことであると考えられる。

クロミアはアルミナと同様高融点の化合物であるが、高温では酸素分圧に対応して CrO 、 CrO_2 、 CrO_3 などの酸化物を生成するためかなり高い蒸気圧を示す^{4)~6)}。このため、クロミアの焼結^{7)~9)}は酸素分圧に大きく依存し、Ownbyら⁹⁾によるとクロミアと金属クロムの相境界付近の酸素分圧でもっともよく焼結するが、高い酸素圧(10^{-1} atm以上)では蒸気圧はとくに高く(CrO_3 の生成による)、空气中1600°Cで焼結したさいには2 wt%の減量があ

り、理論密度の63%程度までしか焼結しないという。Hench¹⁰⁾は空気中でのクロミアの焼結が気化凝縮と体積拡散の両方の機構で起こると述べている。

クロミアの蒸発はアルミナとクロミアの固溶体でも観察されており¹¹⁾¹²⁾、笹本ら¹²⁾は単結晶および多結晶ルビーの蒸発過程(1700~1950°C, 10^{-5} mmHg)を測定し、組成の全域で蒸発種はほぼ酸化クロムで、蒸気圧はRaoultの法則よりやや負の側に偏移することを報告している。したがって、アルミナ-クロミア系固溶体の焼結を研究するさいには雰囲気制御することが重要である。

アルミナにクロミアを微量添加した系の研究^{13)~15)}としては、Vendlら¹³⁾は1500°C、高真空中でごく微量(0.05 wt%)のクロミアの添加によって若干の密度の上昇が起こり強度の上昇が認められるが、それ以上加える(3 wt%まで)と焼結を阻害し強度が低下することを報告している。クロミアを大量に加えた場合の研究^{16)~20)}としては、Hennickeら¹⁶⁾¹⁷⁾は、1100~1500°C、真空中

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山

- 1) この報文を“セラミックス固溶体に関する研究(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), K. Shinozaki, Y. Ishikura, K. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato, *J. Mater. Sci.*, 15, 1314(1980).
- 3) E. N. Bunting, *Bur. Stands. J. Res.*, 6, 948(1931).
- 4) D. Caplan, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 438(1961).
- 5) R. T. Grimley, R. P. Burns, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 34, 664(1961).
- 6) H. C. Graham, H. H. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 89(1971).
- 7) W. C. Hagel, P. J. Jorgensen, D. S. Tomalin, *ibid.*, 49, 23(1966).
- 8) J. W. Halloran, H. U. Anderson, *ibid.*, 57, 150(1974).
- 9) P. D. Ownby, G. E. Jungquist, *ibid.*, 55, 433(1972).

- 10) L. L. Hench, Thesis, Ohio State Univ., 1964; *Brit. Ceram. Abstr.*, 65, 110A(1966).
- 11) 笹本 忠, 佐多敏之, 工化, 74, 578(1971).
- 12) 笹本 忠, 佐多敏之, 工化, 74, 832(1971).
- 13) A. Vendl, W. Wruß, G. Dufek, R. Kieffer, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 53, 247(1976).
- 14) G. W. Hollenberg, R. S. Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 140(1973).
- 15) M. O. Warman, D. W. Budworth, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, 253(1967).
- 16) H. W. Hennicke, H. H. Sturhahn, *Tonind.-Ztg.*, 95, 99(1971).
- 17) H. W. Hennicke, H. H. Sturhahn, *ibid.*, 95, 127(1971).
- 18) B. B. Ghate, W. C. Smith, C. H. Kim, D. P. H. Hasselman, G. E. Kane, *Ceram. Bull.*, 54, 210(1975).
- 19) R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 54(1967).
- 20) L. R. Rossi, W. G. Lawrence, *ibid.*, 53, 604(1970).

(10^{-4} Torr) ではクロミアを固溶すると焼結性が悪くなり、純粋なアルミナ以上には焼結することなく、 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、低酸素分圧 (アルゴン: 水素=93.5:6.5) 下では、クロミアを 0.25~4 mol% 添加した試料が、純粋なアルミナあるいはクロミア濃度のより高い固溶体にくらべて多少焼結速度が速いことなどを報告している。

アルミナ-クロミア系固溶体の機械的性質については、曲げ強度¹⁸⁾、硬度²⁾¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾、弾性率²⁰⁾などが報告されているが、いずれもホットプレスなどの方法で高密度化した試料について測定したものである。クロミアの濃度を広範囲に変化させた固溶体について、クロミアの蒸気圧を考慮しながら焼結の挙動を詳細に研究した例は報告されていない。

本研究は典型的なセラミックス固溶体であるアルミナ-クロミア系固溶体 (0, 5, 10, 20, 50 mol% Cr_2O_3) について、焼結の挙動を $1400\sim 1700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、クロミアの蒸発を抑制した条件下と蒸発のいちじるしい空気中とで実験を行ない、相対密度と曲げ強度の測定から焼結性を検討した。

2 実験方法

2.1 アルミナ-クロミア固溶体の合成

焼結性のよい活性な固溶体の粉末を得るためアルミニウムおよびクロムのアンモニウムミョウバンの混合物を熱分解する方法を採用した。すなわち、硫酸アンモニウムアルミニウム十二水和物 (和光純薬製、試薬特級) と硫酸アンモニウムクロム十二水和物 (関東化学製、鹿特級) とを、クロミアが 0, 5, 10, 20 および 50 mol% になるように秤量し、混合する²¹⁾。これを磁製ビーカー中で徐々に加熱すると結晶水が分離して半融状態になるので、ときどきかきまぜながら約 500°C まで昇温加熱し、その温度で5時間加熱したのち冷却する。これをアルミナ製ボールミルで粉碎したのち、アルミナルツボ中で 950°C に 15 時間加熱して分解させる。このようにして得た試料は X 線的にかなり幅広い γ -アルミナとコランダム型クロミアのピークを示すが、この試料をさらに 1200°C で 5 時間焼成してコランダム構造の鋭い X 線回折ピークを与える固溶体を得た。

1200°C で焼成した固溶体粉末中のアルミナとクロミアの濃度および不純物の含有量を表 1 および表 2 に示す。固溶体の組成は設定値にはば一致し、不純物としてはナトリウムとケイ素が比較的多く含まれていることがわかる。固溶体粉末の透過型電子顕微鏡観察によると、粉末の形状はいずれも球状ないし、まゆ状で、0% 試料では粒径が $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 、5% 試料では $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 、50% 試料では $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ で、粒径にはそれほど大きな差はない。したがって組成と焼結特性との相関関係を調べるための試料として使用できると考えられる。

1700°C で 2 時間焼成した試料について測定した組成と格子定数との関係を図 1 に示す。アルミナ-クロミア固溶体の格子定数についてはかなりの数の報告^{11)16)20)22)~25)}がある。それらの結果

Table 1 Specimen compositions of alumina-chromia solid solution powders

Specimen (chromia mol%)	Analyzed composition (mol%)	
	Al_2O_3	Cr_2O_3
5	95.3	4.7
10	89.7	10.3
20	80.0	20.0
50	50.4	49.6

Error in the analyses: $\pm 0.5\%$

Table 2 Impurities in alumina-chromia solid solution powders (wt%)

	Specimen (chromia mol%)	
	0	20
Si	0.04	0.08
Ca	0.002	0.008
Mg	0.001	0.001
Na	0.09	0.03
Fe	0.004	0.004
Ga	0.01	0.009
Pb	0.0003	0.0008
Mn	0.0004	0.0006

Analyzed spectrographically.

Fig. 1 Change of lattice parameters with composition

は完全には一致していないが、本実験の結果は Rossi²⁰⁾、Wilde²²⁾、笹本¹¹⁾らの報告と同様、格子定数とクロミア濃度との間によい直線性が認められ、アルミナとクロミアは完全に固溶していると認められる。

2.2 試料の焼結

固溶体の焼結性は以下の方法で焼成した錠剤のかさ密度 (外形寸法と重量から求めた) と理論密度 (組成と格子定数から求めた) との比から求めた相対密度で評価した。これは焼結が最高 1700°C の高温で、しかも試料を同組成の粉末中に埋める必要があること、酸素分圧の制御を必要とするなどのためディラトメーターの使用が困難であることによる。

固溶体の粉末を $200\ \text{kg/cm}^2$ の成形圧力で $3\times 4\times 50\ \text{mm}^3$ の棒および直径 10 mm、厚さ 3 mm の錠剤に予備成形したのち、 $250\ \text{kg/cm}^2$ の圧力で静水圧プレスした。このさいのグリーン密度は相対密度値で 35% (0% Cr_2O_3) から 48% (50% Cr_2O_3) 程度を

25) H. E. V. Steinwehr, *Z. Kristallographie*, 125, 377(1967).

21) 以後、試料の組成はクロミアのモル組成比 (%) で表わすこととする。

22) W. T. Wilde, W. J. Rees, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 42, 123(1943).

23) E. Thilo, J. Jander, H. Seemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 279, 2(1955).

24) J. Graham, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 18(1960).

Fig. 2 Change of relative densities with sintering time

 $P_{O_2} = 10^{-11}$ atm

Temp. (°C);

(a): 1400, (b): 1500, (c): 1600

Chromia (mol%);

□: 0, ○: 5, △: 10, ●: 20, ▲: 50

示し、クロミア濃度に対して直線的に変化する。

焼成のさいにクロミアの蒸発によって試料の表面の組成が不均一になるのを防ぐため、成形した試料を試料と同じ組成の粉末中に埋めこんで、空気中および低酸素分圧 (10^{-11} atm 程度) 下で焼成を行なった。空気中での焼成にはケラマックス炉を用い、1000°C に保持した炉中に試料を挿入して毎時 200°C の速度で所定の温度まで昇温したのち、その温度で種々の時間焼成した。

低酸素分圧下での焼成には雰囲気調整できる SiC 炉を用い、タングステンのバスケットに入れた試料を炉の上部にセットし、30 分間雰囲気ガスの置換を行なったのち、所定の温度に保持した炉中に挿入して種々の時間焼成を行なった。低酸素分圧雰囲気は室温で水蒸気を飽和した水素ガス (酸素分圧は 1400°C で 10^{-12} atm, 1600°C で 5×10^{-11} atm で、実験中はジルコニア酸素濃度電池の起電力を連続監視した) を流して雰囲気を制御した。このさい得られる酸素分圧はクロミアの焼結において密度のもっとも高い焼結体と得られると報告されている値⁹⁾である。

2.3 曲げ強度の測定

曲げ強度は焼結性を評価するための手段として採用した。測定は自作の三点式曲げ試験機を用い室温下で行なった。試験機はスパン長が 10 mm で、その中央部に一定速度 (3 kg-w/min) で荷重を加え試料が破壊したときの荷重から破壊強度を求めた。測定は 6~10 本の試料片について行ない、平均値 (まれに起こる異常破壊した試料のデータは除いた) から曲げ強度および標準偏差を算出した。

2.4 その他の測定

格子定数の精密測定には粉末 X 線回折計 (フィリップス社製, APD-10) を用いた。測定には $CuK\alpha$ 線を用い、 2θ で 80° 以上の高角度側のピークを使用し、角度の補正には NBS 標準ケイ素 No. 640 を用いた。

出発粒子の観察には透過型電子顕微鏡 (日立製作所製, HS-7S) を、試料の破断面の観察には走査型電子顕微鏡 (日立製作所製, HSM-2) を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 低酸素分圧下での焼結性と曲げ強度

クロミアの蒸気圧がもっとも低くなる酸素分圧 ($P_{O_2} \approx 10^{-12}$ atm) 下で焼結実験を行ない、焼結体の曲げ強度を測定した。各温度で焼成した試料について測定した相対密度と焼成時間との関係を図 2 に、焼成時間をパラメーターとして焼結体の相対密度と組成の関係を表わしたものを図 3 に示す。

これらの図から、焼結性におよぼすクロミア濃度の影響はいずれの温度でもほぼ同様でアルミナにクロミアを添加すると急激に焼結性が低下して 5% の添加量で最低となり、これ以上添加すると焼結性はふたたび増大する傾向がある。1400°C では 5% 試料では焼結はほとんど進行しないが、10% および 20% の試料では焼結速度はいくぶん速い。1500°C でも同様にいずれの焼成時間でも 5% の試料の焼結性が最低でほとんど焼結しないが、10%

Fig. 3 Change of relative densities with composition

 $P_{O_2} = 10^{-11}$ atm

Temp. (°C);

(a): 1500, (b): 1600

Firing time (h);

(1): 0.17, (2): 1.7, (3): 17

Fig. 4 Change of bending strength with sintering time

 $P_{O_2} = 10^{-11}$ atm

Temp. (°C) ;

(a) : 1400, (b) : 1500, (c) : 1600

Symbols : See Fig. 2

および 20% の試料では焼結速度はかなり大きく、20% の試料は純粋なアルミナよりも相対密度が大きくなる。50% の試料では焼結時間とともに相対密度が急激に上昇し、長時間焼成した場合には 20% の試料の値よりも大きくなる。1600°C では、クロミヤを固溶した試料の焼結性は 5% および 10% の試料では純粋なアルミナと同等程度であるが 20% および 50% の試料ではかなり向上している。

クロミヤ濃度の異なるそれぞれの固溶体について、各温度で焼結した試料について測定した曲げ強度と焼成時間との関係を図 4 に示す。1400°C における図 2 (a) と図 4 (a) および 1500°C における図 2 (b) と図 4 (b) にはよい相関関係があり、焼結による気孔の減少と曲げ強度値の上昇がよく対応している。一方、1600°C では 5% および 10% の試料では強度の変化に極大値が現われており、図 2 (c) とは対応しない。そこで試料の微構造を調べるため破面の電顕観察を行なった。

図 5 は 10% 試料を 1600°C で焼成したときの破面を示したもので、焼成時間の増加とともに粒子の成長と焼結が進行 (図 5 (a), (b)) しているが、長時間焼成したとき (図 5 (c)) では粒子が

Fig. 5 SEM micrographs of fractured surfaces

 $P_{O_2} = 10^{-11}$ atm

Temp. (°C) : 1600°C

Sintering time (h) ;

(a) : 0.17, (b) : 1.7, (c) : 17

150 μm 程度に異常成長しており、気孔が粒子内に取り残されたようすが見られる。また、前者では破壊はすべて粒界で起こっていたが、異常粒成長した試料のそれは粒内破壊であった。20% お

Fig. 6 Change of relative densities with sintering time

In air

Temp. (°C) ;

(a) : 1500, (b) : 1600, (c) : 1700

Symbols : See Fig. 2

Fig. 7 Change of relative densities with composition

In air

Temp. (°C);

(a): 1600, (b): 1700

Firing time (h);

(1): 2, (2): 10, (3): 48, (4): 100

および 50% 試料でもこの異常粒成長が観察されたが、5% および 10% 試料に認められた曲げ強度が山形に変化する現象は観察できず、強度はほぼ一定ないしは上昇した。

3.2 空気中での焼結性と曲げ強度

アルミナ-クロミア固溶体を空気中で焼結するさいには、クロミアの蒸発を無視することができない。各温度で焼成した試料について測定した相対密度と焼成時間との関係を図 6 に、焼成時間をパラメーターとして焼成体の相対密度と組成の関係を表わしたものを図 7 に示す。

1500°C では、純粋なアルミナがもっともよく焼結するが、クロミアの固容量の増加とともに焼結性がいじりしく低下し、図には示していないが 50% の試料では密度の増加がほとんど認められなかった。1600°C でも 1500°C と同様クロミアの添加によって焼結が阻害されるが、10 時間以上焼結すると密度が急激に増加する傾向が認められた。1700°C では、多くの試料が 1 時間の焼成で相対密度が 90% 程度に達し、50% 試料でも 100 時間の焼成で他の試料とほぼ等しい相対密度にまで焼結し、焼成時間をさらに増大することによって、より高密度の焼結体が期待される。

クロミア濃度の異なるそれぞれの固溶体について、各温度で焼

Fig. 9 Relation between bending strength and porosity for various specimens fired in air

Symbols: See Fig. 2

結した試料について測定した曲げ強度と焼成時間との関係を図 8 に示す。1500 および 1600°C では、密度の変化と曲げ強度の変化とはよく対応しているが、0% 試料では 1600°C、1 時間を過ぎると強度の減少が見られる。1700°C では、0.5 および 10% 試料では 30 分間の焼成ですでに最高密度にまで焼結が進行して焼結体の強度もすでに極大値を過ぎて焼成時間の増加とともに強度が減少している。20% および 50% 試料では、強度の発現がかなり遅れて起こっている。50% 試料では 100 時間の焼結でかなり高密度化しているが曲げ強度はあまり高くない。破面の観察から、長時間の焼成では 20% までの試料は低酸素分圧下の場合と同様異常粒成長を起こしているが、50% 試料では比較的微細な気孔が破面全体に分布しており異常粒成長は観察されなかった。

焼結体の強度を、気孔率の影響を除いて評価するため、図 6 および図 8 の結果をまとめて、固溶体の組成をパラメーターとして曲げ強度の対数と気孔率の関係を表わしたものが図 9 である。図で純粋なアルミナの測定値がばらついていて、この温度範囲で試料がかなり過焼成になっているためである。図から各クロミア濃度の試料の曲げ強度の対数は気孔率に対して直線的に変化し、アルミナ焼結体などで成立する Duckworth の関係²⁶⁾

Fig. 8 Change of bending strength with sintering time

In air

Temp. (°C);

(a): 1500, (b): 1600, (c): 1700

Symbols: See Fig. 2

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

σ , σ_0 はそれぞれ気孔率 P および 0 のときの強度, b は定数.

が本実験においても成立することがわかる。図から, 気孔率と強度の間には組成依存性が認められ, 各濃度の直線を気孔率 0 まで外挿して求めた強度 (すなわち σ_0) は濃度によって若干の差があり, 20% 試料が最高値を示した。

3.3 雰囲気による焼結性の差

アルミナ-クロミア系固溶体の焼結の挙動は, 焼成雰囲気によって焼結性がそれほど影響を受けない領域 (クロミア 5mol% 以下) と, 影響を受ける領域 (クロミア 10mol% 以上) とにわけて考えることができる。

クロミアを 5% 添加した試料は, 焼成雰囲気には関係なく, 純粋なアルミナにくらべて焼結性がいちじるしく劣化する。この現象は 1400°C と 1500°C の焼成のさいにいちじるしい (図 2(a), (b) および図 7(a) 参照)。Vendl ら¹⁹⁾は, アルミナにクロミアを少量添加 (3 wt% まで) して, 1500°C, 高真空中で焼成したさいにクロミアの増加とともに焼結が阻害されることを報告しており, これは本研究の結果とよく対応している。また, 低酸素分圧下と空気中での焼結の挙動に大きな差がないのは, クロミア添加量の少ない領域ではクロミアの蒸気分圧が相対的に低く, クロミアの蒸発による効果が顕著に現われないことによると推定される。

クロミアを多量に添加した試料は, 低酸素分圧下ではクロミアの濃度が増加するほどよく焼結している (図 3 参照) が, これはその条件下ではクロミアの蒸発が抑制されて焼結が固相拡散機構で進行することを示唆している。空気中での焼結の挙動はかなり複雑で, 1500 および 1600°C の焼成ではクロミア濃度の増加とともに焼結性が悪くなる (図 7(a), 図 8(a) 参照) が, 1700°C の焼成ではクロミア濃度の高い試料でも焼結がすみやかに進行する (図 7(c), 図 8(c) 参照)。クロミア濃度の増加とともに焼結が

阻害される現象は, 焼結が固相拡散機構に加えて気化凝縮過程がかなり関与した機構で進行することを示唆している。高温で焼結性がよくなる原因については, はっきりしていない。

3.4 焼結性と強度の関係

焼結体の強度については, 相対密度の上昇 (気孔率の減少) に対応して強度が増加する領域と, 高密度化して過焼成による強度減少が認められる領域とにわけて考えることができる。前者の領域では気孔率と強度の間には Duckworth の関係が成立し, 空気中で焼成したさいには強度と気孔率の間に組成依存性が認められた。これは等しい気孔率をもつ試料でも組成によって強度が異なることを示すもので, 焼結体の微構造の相違, 粒間の結合力の差などに原因するものと考えられ, たとえばクロミア濃度 50mol% の試料の破断面は, クロミア濃度の低い試料とかなり異なっている。

後者の領域では, ある焼成時間を過ぎると高密度化した試料の強度が急激に低下する現象が認められたが, 電子顕微鏡観察によればこれらの試料ではいずれも粒子の異常な成長 (100~200 μm 程度) が起こっており, 強度の低下を生じた原因は異常成長した粒程度の大きさのき裂が試料中に存在するためであると考えられる。

本実験では, 異常粒成長の現象が焼結性と強度との相関関係を複雑なものにしていたわけであるが, マグネシアを微量添加することによって異常粒成長を抑制できることがわかった²⁷⁾ので, 本研究と比較することによって的確に現象を理解把握できると考えられる。

試料の分析についての便宜をはかっていただいた住友金属鉱山株式会社中央研究所御手洗征明博士, および透過型および走査型電子顕微鏡写真の撮影を担当していただいた本学大木二郎技官に感謝します。

27) 篠崎和夫, 石倉靖久, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 昭和 54 年窯業協会年会講演予稿集, p. 115(1979).

26) W. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 192(1956).

The Sintering Behavior and Mechanical Properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Solid Solution

Kazuo SHINOZAKI, Keizo UEMATSU, Nobuyasu MIZUTANI
and Masanori KATO

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology; O-okayama, Meguro-ku,
Tokyo 152 Japan

The sintering behavior and mechanical properties of the alumina-chromia solid solution (chromia concentration: 0~50 mol%) were studied at low partial pressure of oxygen ($P_{\text{O}_2} = 10^{-11}$ atm) and in air in the temperature range from 1400 to 1700°C. The sintering behavior was strongly affected by the chromia concentration in the solid solution and also by the partial pressure of oxygen. The sintering characteristics were affected by the addition of small amount of chromia (5 mol%) at both atmospheres. This suggests that the additions of small amount of chromia to the alumina inhibits sintering. At the higher chromia concentration (10~50 mol%), the sintering behavior was complicated. At low oxygen pressure, the higher the chromia concentration, the higher the relative density. In air, the higher the chromia

concentration, the lower the final density at 1500 and 1600°C. In contrast, at 1700°C in air the whole sintering processes were accelerated, and the behavior was similar to that found in sintering at low oxygen pressure. These results suggest that the solid-state mechanism(s) (volume diffusion or/and grain boundary diffusion) occurs dominantly at low oxygen pressure and that both the solid-state mechanism(s) and the evaporation condensation mechanism concurrently occur in air. The bending strength of the sintered body changed with its relative density. The relation between strength and porosity obtained for the specimens fired in air satisfied the Duckworth equation for each composition. Hypothetical strengthes of specimens without pore were estimated by extrapolation. Among the estimated strength the highest value was found for the specimen with 20 mol% chromia. When the firing temperature and sintering time were increased, the abnormal grain growth occurred and bending strength decreased.

† Study on Solid Solution Ceramics. II.