

# CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体への含浸及び加熱

三田村 孝・林 伸彦・小林秀彦

埼玉大学工学部応用化学科, 338浦和市下大久保255

## Impregnation and Firing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compact with CrO<sub>3</sub> Saturated Solution

Takashi MITAMURA, Nobuhiko HAYASHI and Hidehiko KOBAYASHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received July 6, 1990; Accepted October 26, 1990]

**Conditions of the operation (impregnation method) of the impregnation-dehydration-heating (under 800°C) of the CrO<sub>3</sub> saturated aqueous solution to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compacts and the filling process of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the basic materials have been investigated utilizing DTA-TG, XRD, SEM, and a Vickers hardness meter. In the heating operation of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compacts to which CrO<sub>3</sub> is impregnated, CrO<sub>3</sub> has produced only finely-powdered Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) at a temperature of more than 500°C and the said fine powders of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has caused increase of the filling weight to the compacts. In case of more than the number of the times of impregnation where the filling weight or Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the fired bodies is almost saturated, a densification layer of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was formed in the vicinity of the surface of the fired bodies. The densification layer in question exerts remarkable influence upon the hardness values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fired body surface, and the fired body surface hardness has been determined in accordance with the degree of densification layer.**

**Key-words :** Impregnation method, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Vickers hardness

### 1. 緒 言

セラミックス成形体（あるいは焼成体）に液体、ゾル又はスラリーを含浸するプロセスは、多成分セラミックス材料の調製法の一つとなりつつある。この含浸プロセスでは、まず適切な含浸物質を選び、次いでこの溶液を成形体（あるいは焼成体）に含浸させて十分に乾燥させた後、加熱を行う含浸-乾燥-加熱操作を含み、母材に新たな相を付加した複合体が作製できる。この際の含浸物質には、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>, CrO<sub>3</sub><sup>2)~7)</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1),2),8)</sup>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O<sup>9)</sup>, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sup>10),11)</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>12)</sup> 及びケイ酸塩<sup>13),14)</sup>が利用されている。これらの含浸物質の中でも CrO<sub>3</sub> は、その飽和水溶液を用いてセラミックス母材に含浸-乾燥操作を行った後、600°C程度の比較的低温で加熱することにより Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として母材中に分散され、母材の機械的特性<sup>1)~3),8)</sup>, 耐腐食性<sup>2),6),7)</sup>, 耐熱性<sup>4)</sup>及び寸法安定性<sup>3)</sup>などが向上することが知られている。しかしながら、その反面、CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液を使用した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体への含浸-乾燥-加熱 (500°~700°C程度) 操作に限定した場合においても、そ

の適切な操作条件あるいはメカニズムなどに不明な点が多い。

そこで本研究では、含浸物質に CrO<sub>3</sub> 粉末を選び、まず CrO<sub>3</sub> の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への熱分解挙動、次いで CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体への含浸-乾燥-加熱操作の回数（含浸回数）と成形体への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の充填過程の関係を検討した。

### 2. 実験方法

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体は、造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末（昭和電工、2%PVA）を一軸加圧（500 kg/cm<sup>2</sup>）で 50×4×3 mm に金型成形した後、ラバープレス（1 t/cm<sup>2</sup>）で成形し、大気中、1 K/min の昇温速度で 500°C、24 時間脱脂したものを使用した。この際の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体の相対密度は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密度を 3.98 g/cm<sup>3</sup> とすると、57% 程度であった。また、含浸溶液は含浸物質の CrO<sub>3</sub> 粉末を 2 回蒸留水に溶解し、飽和水溶液に調製したものを使用した。

含浸-乾燥-加熱操作としては、CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体に含浸させ、デシケータ中で十分に乾燥させた後、5 K/min の昇温速度で、300°~800°C、30 分間加熱した。含浸溶液はこの操作を 1~11 回繰り返して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼成体（以下、含浸回数複数回ものを焼成体とする）を作製した。

焼成体のかさ密度は蒸留水を使用した Archimedes 法に準拠して求めた。また、焼成体の硬度は Vickers 硬度計（明石製作所, AVA-K, ダイヤモンド圧子）を使用し、1 kg の荷重で測定した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の粒子径の測定には、造粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を脱脂した後に遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所, SA-CP3L）を使用した。また、CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末を用いて熱分解挙動を DTA-TG 装置（理学電機, TAS-200）、焼成体中のクロム酸化物とその分布状態を XRD, PSPC（理学電機, RAD-C, PSPC/MDG）及び走査型電子顕微鏡（SEM; 日立製作所, SEM S-800）によりそれぞれ調べた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の熱分解挙動

CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体へ含浸させた後の加熱操作における加熱温度条件を検討するために、空気中での

CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の熱分解挙動を 5~20 k/min の昇温速度で調べた. 図 1 と図 2 に, CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の DTA と TG 曲線を示す. ここで, CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の測定は, CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液の含浸-乾燥-加熱操作を複数回繰り返すことから, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在下における CrO<sub>3</sub> の熱分解挙動を調べるために行った. CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の DTA-TG 曲線の形状は昇温速度の影響をほとんど受けず, 200°C 付近の CrO<sub>3</sub> の融解を示す吸熱ピーク以外の吸熱・

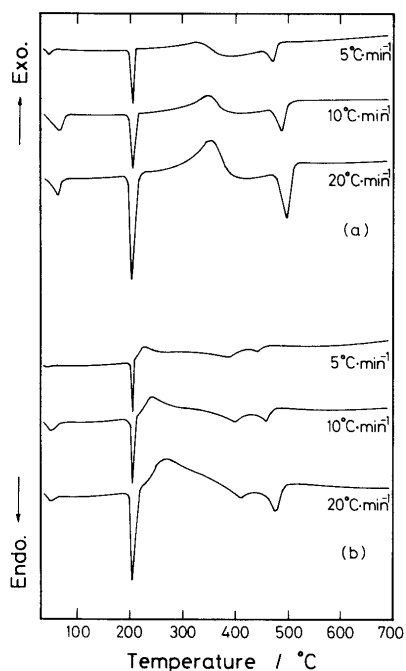


Fig. 1. DTA curves of (a) CrO<sub>3</sub> powder and (b) CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder.

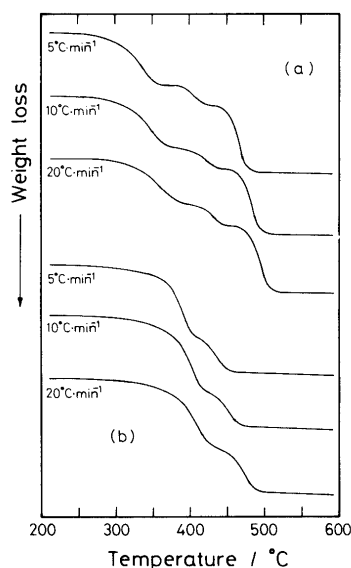


Fig. 2. TG curves of (a) CrO<sub>3</sub> powder and (b) CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder.

発熱ピーク及び TG の重量変化をそれぞれ示す温度が昇温速度の増加とともに少しずつ高温側に移行しているにすぎないことが分かった. CrO<sub>3</sub> 粉末, CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末とも 200°C 付近から 300°C 付近まで重量変化がほとんどみられず, より高温側での熱分解生成物が発泡のこん跡がみられる塊状の凝集体となっていたことから, この温度範囲では液相が存在する<sup>15)</sup>ものと考えられる. 更に温度が上昇すると, 熱分解反応は段階的に起こり, CrO<sub>3</sub> 粉末の場合には清水ら<sup>15)</sup>が約 390~440°C の間で Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と CrO<sub>2</sub> が生成すると指摘した 3 段階の曲線形状とよく一致している. これに対して, CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末では 2 段階の重量減少がみられ, 400°C で CrO<sub>2</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成がみられた. また, 両者とも約 500°C で分解生成物は昇温速度に関係なく Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみとなっていることを XRD 試験で確認した.

CrO<sub>3</sub> の融解温度以上での CrO<sub>3</sub> 粉末と CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の熱分解生成物及び重量減少曲線の形状の相違は, CrO<sub>3</sub> の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への熱分解過程における中間生成物の Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の生成温度の違いによるものと考えられる.

表 1 に, これまでの報告<sup>15),16)</sup>と本研究で得られた CrO<sub>3</sub> 粉末及び CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の DTA-TG の結果をまとめて示す. CrO<sub>3</sub> 粉末, CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末とも昇温速度 ≤ 20 K/min では約 500°C で最終熱分解生成物である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみとなった. また, CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末では CrO<sub>3</sub> の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への熱分解過程で, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共存により CrO<sub>3</sub> の融解と同時に Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を生成し, かつ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成温度をわずかに低下させている. このことから, CrO<sub>3</sub> 飽和水溶液を用いた成形体への含浸-乾燥-加熱操作におい

Table 1. DTA and TG data for CrO<sub>3</sub> powder and CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder.

(a) CrO<sub>3</sub> powder

Authors	rate(°C/min)	DTA(°C)	TG(°C)	Products
M.A. Khillia et.al. <sup>16)</sup>	10	200(endo)	330, 370	Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
		270-370(exo)		Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Cr <sub>6</sub> O <sub>12</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		420(exo)	420	CrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		470(endo)	470	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		860(exo)		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
T. Shimizu et.al. <sup>15)</sup>	20	200(endo)		Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
		347(exo)	358	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CrO <sub>2</sub>
		489(endo)	489	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
This work	10	204(endo)		
		343(exo)	352, 377	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		475(endo)	482	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
This work	20	204(endo)		
		359(exo)	367	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		497(endo)	497	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

(b) CrO<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder

Authors	rate(°C/min)	DTA(°C)	TG(°C)	Products
This work	10	202(endo)		
		239(exo)		
		398(endo)	396	CrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		457(endo)	457	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
This work	20	203(endo)		
		266(exo)		
		413(endo)	412	CrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		475(endo)	475	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

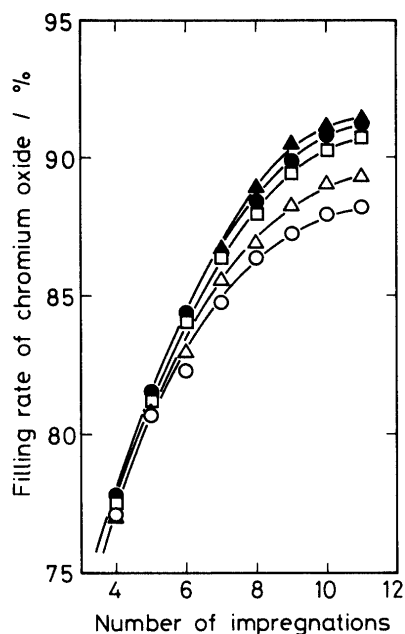


Fig. 3. Relation between number of impregnations and filling rate of chromium oxide.

○: 400°C, △: 500°C, □: 600°C, ●: 700°C, ▲: 800°C.

て、生成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は成形体への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填に影響を及ぼさないものと考えられる。更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体中に含浸された  $\text{CrO}_3$  の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  への熱分解条件（加熱条件）としては、昇温速度  $\leq 20$  K/min, 加熱温度は  $500^\circ\text{C}$  以上が適当であることが分かった。

### 3.2 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 充填量に及ぼす含浸回数と加熱温度の影響

$\text{CrO}_3$  飽和水溶液を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体中含浸-乾燥-加熱させた際の  $400^\circ\text{C}$  ~  $800^\circ\text{C}$  に対する 4 回以上の含浸回数と焼成体中へのクロム酸化物の充填率の関係を図 3 に示す。充填率は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の理想的な充填を仮定して算出した。また、ここでのクロム酸化物とは、 $\text{CrO}_3$  から  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  への熱分解温度（ $500^\circ\text{C}$  以上）を考慮し  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のほかに  $\text{CrO}_2$  あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  も含めているためである。焼成体中のクロム酸化物の充填率はどの加熱温度においても含浸回数の増加とともに増加し、焼成体中への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填が進行していることが分かる。含浸回数 8 回以上では、クロム酸化物の充填率はどの加熱温度でも含浸回数に対して緩やかな増加傾向を示しており、加熱温度の上昇とともに増加し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填率に対する加熱温度の影響がみられた。このことから、焼成体中へのクロム酸化物の充填率は高温ほど増加することが分かった。

図 4 に、含浸-乾燥-加熱操作を 11 回繰り返して作製した焼成体の X 線回折図形を示す。焼成体中含浸されたクロム酸化物の形態は、 $400^\circ\text{C}$  以下では  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  あるいは  $\text{CrO}_2$  であり、 $500^\circ\text{C}$  以上では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のみとなっており、 $\text{CrO}_3$  粉末及び  $\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  混合粉末の熱分析の結果と同様であった。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  混合粉末を  $500^\circ\text{C}$  ~  $800^\circ\text{C}$  で仮焼し、XRD により格子定数を測定して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶体形成<sup>17),18)</sup>を調べた。その結果、 $800^\circ\text{C}$  以下

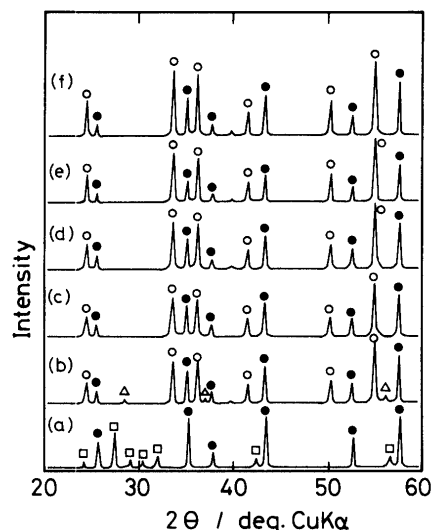


Fig. 4. XRD patterns of fired bodies in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  system obtained by heating in air.

(a)  $300^\circ\text{C}$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , (c)  $500^\circ\text{C}$ , (d)  $600^\circ\text{C}$ , (e)  $700^\circ\text{C}$ , (f)  $800^\circ\text{C}$ , ○:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , △:  $\text{CrO}_2$ , □:  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ , ●:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

の仮焼では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  はほとんど固溶体を形成していない<sup>3)</sup>ことが確認された。

一方、焼成体表面及び破断面の SEM 観察の際にみられた微粉末 ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末のメジアン径が  $0.95 \mu\text{m}$  であったことから、 $\text{CrO}_3$  の熱分解により生成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であると考えられる。熱分解時に発泡現象を伴う<sup>15)</sup>ために、熱分解生成物の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は微粉末になったものと思われる。したがって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は焼成体中に比較的均一に分散され、焼成体中への充填率が増加するものと推察した。

### 3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 焼成体の Vickers 硬度と加熱温度の関係

図 5 に、含浸-乾燥-加熱回数 11 回における各加熱温度と焼成体の Vickers 硬度の関係を示す。なお、図中には

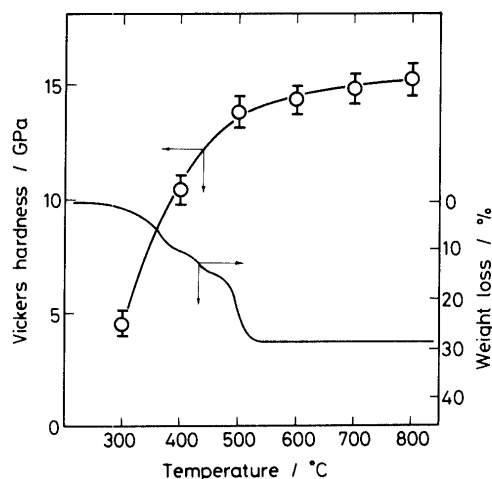


Fig. 5. Change in Vickers hardness and weight loss of TG with temperature.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の TG 曲線も併せて示してある。焼成体の Vickers 硬度値は加熱温度の上昇とともに増加し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解で生成する低次のクロム酸化物の化学形態の変化に伴った重量減少と対応関係があることが分かる。特に、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主生成物となる 400°C では急激な焼成体の Vickers 硬度値の増加がみられる。そして Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成がほぼ完了する 500°C 以上では、焼成体の Vickers 硬度値は緩やかな増加傾向を示し、800°C で 15 GPa 程度となった。このような加熱温度に対する Vickers 硬度値は、含浸物質の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解生成物である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の物性ならびに図 3 に示した焼成体中への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の充填率の違いを反映したためであると考えられる。

そこで、焼成体内部の Vickers 硬度値を調べてみた。一例として、図 6 に 600°C、含浸回数 11 回で作製した焼成体のそれぞれの硬度を示す。焼成体の表面を順次研磨した場合の研磨面硬度値と焼成体の断面硬度値はほぼ一致してい

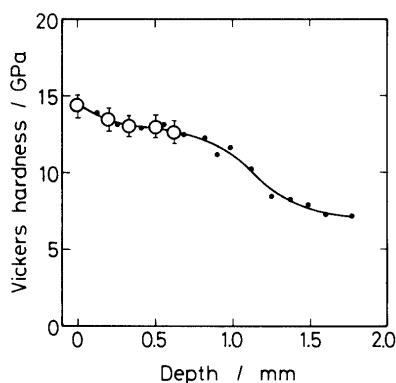


Fig. 6. Change in Vickers hardness in direction of depth for fired bodies obtained by heating at 600°C. Number of impregnations: 11  
○: surface, ●: cross-section.

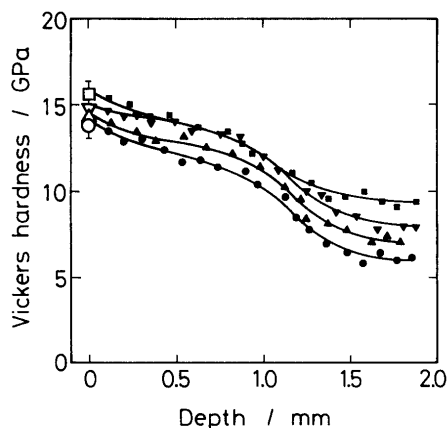


Fig. 7. Change in Vickers hardness in direction of depth for fired bodies obtained by heating at various temperatures. Number of impregnations: 11  
○, △, ▽, □: surface, ●, ▲, ▼, ■: cross-section,  
○: 500°C, △: 600°C, ▽: 700°C, □: 800°C.

ることから、各加熱温度における焼成体内部の硬度評価に断面硬度の測定を使用することにした。ただし、焼成体の断面硬度値も表面硬度値と同様に、測定場所により測定値の変動（表面硬度値と同程度）がみられたので、測定場所近傍の値の平均値を図中に示した。

図 7 に、500°~800°C、含浸回数 11 回で作製した焼成体断面の Vickers 硬度値（以下、断面硬度値と略記する）と焼成体表面からの深さの関係を示す。焼成体表面から内部に至る断面硬度値は加熱温度の上昇とともに大きくなる傾向を示しており、特に焼成体内部での硬度値には加熱温度の効果が顕著に現れている。どの加熱温度においても焼成体の断面硬度値の曲線形状は類似しており、焼成体中への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の充填の状態が同様であることが分かる。

また、焼成体中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の充填率と Vickers 硬度値に対して、焼成体中の気孔率と Vickers 硬度値の対応関係<sup>3)</sup> が同様に成り立つと仮定すると、焼成体の表面近傍の硬度値は、どの加熱温度においても、焼成体内部よりも大きいことから、焼成体の表面近傍には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の緻密層が形成されていると考えられる。更に、加熱温度が高いほど焼成体内部への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の充填量が増加するのに伴って、硬度値も増大しており、焼成体中での Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分散状態が改善されているものと考えられる。これは図 3 の傾向と一致したものとなっている。これらが、各加熱温度でのクロム酸化物の充填量の差となり、Vickers 硬度値に影響を与えることになる。これを確認するために、焼成体の表面近傍と中心部分について PSPC による X 線回折試験（スポット面積；0.1 mmφ, CrKα 線）を行い、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折ピーク強度を比較した。図 8 に PSPC による焼成体断面の X 線回折パターンの一例を示す。400°C 及び 600°C のいずれも、焼成体の表面近傍の A 点と C 点での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折ピーク強度の相対比 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が焼成体中心部の B 点よりもかなり大きな値となってい

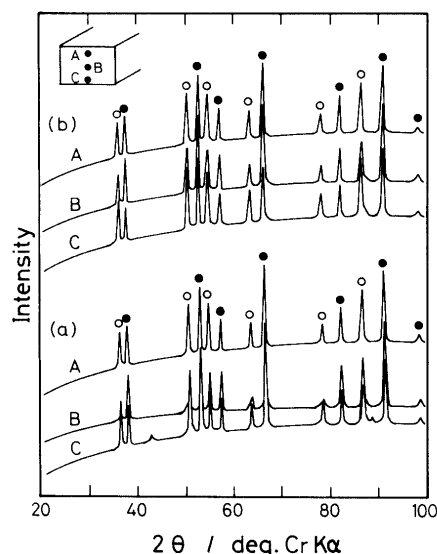


Fig. 8. PSPC patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fired bodies. (a) 400°C, (b) 600°C, ○: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ●: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

る。このことから、焼成体の表面近傍では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  がより多く充填されて緻密層を形成していることが支持された。

### 3.4 焼成体への $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の充填過程と硬度

加熱温度の選択により、図3及び図7に示したように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体中への充填率と焼成体表面近傍の充填量に相違が現れる。すなわち、 $500^\circ\sim 600^\circ\text{C}$  の場合には、焼成体内部よりも表面近傍に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  がより多く充填されている一方、 $800^\circ\text{C}$  の場合には、焼成体内部にもかなりの量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が含浸される傾向がみられた。このような加熱温度に対する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の焼成体中での分散状態の相違については、明確な説明はできなかった。

この焼成体中における  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填に及ぼす含浸回数の影響について、焼成体の断面硬度を各含浸回数ごとに測定することにより検討した。図9に、 $600^\circ\text{C}$  及び  $800^\circ\text{C}$  における各含浸回数ごとの焼成体の断面硬度値と焼成体表面からの深さの関係を示す。含浸回数の増加とともに断面硬度値は焼成体表面から内部に至るまで全般的に大きくなっている。また、図3に示したクロム酸化物の充填率と含浸回数との関係で、加熱温度に対して充填率に差が現れる含浸回数8回以上では、クロム酸化物の分布状態に偏りが現れ、含浸回数11回での断面硬度値は焼成体の表面近傍で大きく、充填された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が緻密層を形成している。この緻密層は、図9から明らかのように、含浸回数初回から形成されるのではなく、焼成体中への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填量がほぼ飽和に達する時点の含浸回数以上で形成されている。このことは、含浸-乾燥-加熱操作を用いて焼成体中へ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を十分に充填させる際には含浸物質の焼成体中での分散あるいは分布状態を厳密に制御するのは困難である<sup>13),14)</sup>ことを示唆している。

また、焼成体の Vickers 硬度の測定から、焼成体表面の硬度値は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  による焼成体表面近傍の緻密層に顕著に影響され、この緻密層の度合により焼成体表面硬度が決定されることが明らかとなった。

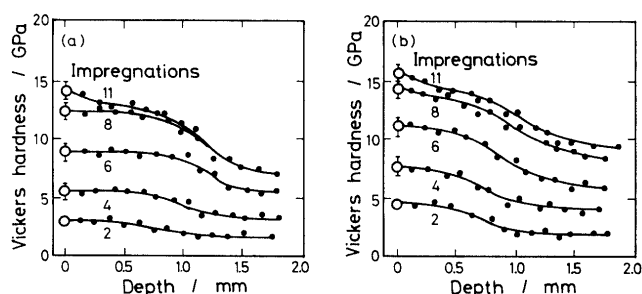


Fig. 9. Influence of number of impregnations on Vickers hardness in direction of depth for fired bodies obtained by heating at (a)  $600^\circ\text{C}$  and (b)  $800^\circ\text{C}$ .

○: surface, ●: cross-section.

## 4. 結 言

含浸物質に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末を選び、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末及び  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  混合粉末の熱分解挙動、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  飽和水溶液の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体への含浸-乾燥-加熱操作の回数（含浸回数）と成形体への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填過程の関係を調べたところ、次のようなことが明らかとなった。

(1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含浸させた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体の加熱操作では、含浸された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $500^\circ\text{C}$  以上の熱分解で微粉末 ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  だけを生成し、この微粉末の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が成形体への充填量を増加させていた。

(2) 焼成体への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の充填量がほぼ飽和になる含浸回数以上では、焼成体の表面近傍に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の緻密層が形成された。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  焼成体表面の硬度値は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  による焼成体表面近傍の緻密層に顕著に影響され、この緻密層の度合により焼成体表面硬度が決定された。

(1989年5月日本セラミックス協会年會にて一部発表)

謝 辞 本研究は旭硝子工業技術奨励会の研究助成を受けたものであることを付記します。

## 文 献

- H. P. Kirchner and R. M. Gruver, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 330-33 (1966).
- 丸山正明, *Nikkei Mechanical*, No.176, 73-79 (1984).
- Y. Hamano, J. I. Mueller and R. C. Bradt, *Ceram. Int.*, **15**, 7-13 (1989).
- 塩田 亘, 田上 滋, 山口博志, 公開特許公報, 昭和62-234903.
- 松本修二, 小浜 一, 公開特許公報, 昭和62-292681.
- 森 利之, 熊木孝夫, 小暮英治, 山根健二, 荒川敏彦, 松本叔博, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯協, **94**, 961-69 (1986).
- 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, 窯協, **95**, 1023-30 (1987).
- 村上勇一郎, 山本博一, 小野修二, 角田英雄, 公開特許公報, 昭和63-117949.
- S. J. Glass and D. J. Green, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 129-31 (1987).
- 松井 明, 石黒智明, 高林外広, 日本セラミックス協会年會講演予稿集 (1988) p. 442.
- 浅海順治, 吉田秀人, 宮田 昇, 上赤日出人, 山岸千丈, *セラミックス論文誌*, **98**, 49-55 (1990).
- 中根堅次, 浜 正明, 日本セラミックス協会年會講演予稿集 (1989) p. 313.
- B. R. Marple and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C471-73 (1988).
- B. R. Marple and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2043-48 (1989).
- 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **84**, 298-303 (1976).
- M. A. Khilli, Z. M. Hanafi and A. K. Mohamed, *Thermochimica Acta*, **59**, 139-47 (1982).
- 堀内達郎, 杉山豊彦, 高嶋慶夫, *セラミックス論文誌*, **96**, 881-84 (1988).
- L. R. Rossi and W. G. Lawrence, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 604-08 (1970).