硫酸塩溶液の加熱加水分解による異形状 m-ZrO₂ 微結晶の生成機構

永井明博・平野正典・村瀬嘉夫*・小林雄一・加藤悦朗

愛知工業大学応用化学科, 470-03 愛知県豊田市八草町八千草 1247

*名古屋工業技術研究所, 462 名古屋市中区平手町 1-1

Formation Mechanism of Fine Anisotropically-Shaped m-ZrO₂ Crystals in Thermal Hydrolysis of Sulfate Solution

Akihiro NAGAI, Masanori HIRANO, Yoshio MURASE, Yuichi KOBAYASHI and Etsuro KATO

Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi 470-03

*National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received November 21, 1994; Accepted March 14, 1995]

A solution of dilute zirconium oxide sulfate was hydrothermally treated at 240°C for different times. Metastable pseudo-zirconium oxide sulfate (PZOS) was formed at first with a decrease in SO₄²⁻ ion concentration and then monoclinic ZrO₂ was formed with an increase in SO₄²⁻ ion concentration as a result of dissolution of PZOS. Monoclinic ZrO₂ particles had crystals with elongated c-axis: flaky single crystals and bundles of (100) twin crystals. It seemed that the formation of two crystal types depends on the difference of crystal nuclei formed by dissolution of PZOS. Monoclinic ZrO₂ particles formed from solutions of low Zr and high H₂SO₄ at ZS (0.01/0.3), which indicates the mixed solution of 0.01 mol/l zirconyl carbonate and 0.3 mol/l H₂SO₄, and ZS (0.01/0.4) were like chestnut buries. It was thought that the morphology change of monoclinic ZrO₂ formed hydrothermally was caused by formation and dissolution of metastable PZOS and ZOS, the type of Zr-O solute species, and nucleation and growth of monoclinic ZrO₂, which were affected by the concentration of sulfuric acid in the solution.

Key-words: Zirconium oxide sulfate, Monoclinic zirconia, Thermal hydrolysis, Formation mechanism, Concentration of sulfuric acid

1. 緒 言

硫酸ジルコニウムの水溶液を、200~250°Cの温度で水熱処理をすると、濃度及び時間に依存して、薄片状の含硫酸ジルコニア微結晶（化学式 Zr₃O₅SO₄·H₂O の組成を持つ層状化合物）及び異形状の単斜ジルコニア微結晶が、ゾル状で得られる^{1)~3)}。これらの微粒子は、溶液中に均一に分散し乾燥時に強い配向性を示すことから、耐熱コーティング材や、繊維状、フィルム状、及び配向性のセラミックス用原料粉末としての応用が期待される。

著者らは最近、Zr(SO₄)₂水溶液及びZr(SO₄)₂-Zr(OH)₄-H₂O系の一部について、加熱加水分解及び反応過程の詳細な研究を行い、その固体生成物は、母液の硫酸イオンの濃度が高い場合にはZrOSO₄·H₂O微結晶、希薄になるに従って順に、薄片状含硫酸ジルコニア微結晶(ZOS)、その結晶性の低いもの(PZOS)、更に希薄な母

液からは2種の薄片状及び繊維束状の異形状m-ZrO₂が生成すること、及びそれらの形態と生成領域について報告した⁴⁾。また、ZrOSO₄水溶液からの水熱処理固体生成物であるZOS及びPZOSの生成については、結晶生成プロセス及び生成メカニズムをかなり明確にした⁵⁾。しかし、異形状ジルコニアの生成については、SO₄²⁻イオンの濃度が、0.5 mol/l以下の希薄溶液中で薄片状及び繊維束状という、2種の異形状m-ZrO₂が生成することを報告した³⁾が、この2種類の成因、相互関係、その結晶化過程などは不明のままである。

本報では、SO₄²⁻イオンの濃度が0.5 mol/l以下の希薄領域に対し、異形状m-ZrO₂の形態とその生成機構をかなり明確にすることができたので報告する。

2. 実験方法

試料の調製は既報⁴⁾と同様な方法で次のようにして行った。炭酸ジルコニル (ZrO(OH)(CO₃)_{1/2}·nH₂O; Magnesium Electron 製) を硫酸に溶解し、所定の濃度になるように調製した。試料はZr⁴⁺とSO₄²⁻が同一モル濃度で、0.1~0.5 mol/lの範囲及びZr⁴⁺が0.01 mol/lでSO₄²⁻が0.1~0.4 mol/lの範囲の溶液について調製し、ステンレス容器に収めたテフロン容器に入れ、処理温度240°Cで各時間水熱処理した。各試料は出発原料のZr⁴⁺とSO₄²⁻の濃度で表し、例えばZr⁴⁺: 0.2 mol/l, SO₄²⁻: 0.2 mol/lのときZS(0.2/0.2)と表す。

固体生成量は最初に投入したZr量から溶液中に溶解しているZr量を差し引いて求めた。溶液中のSO₄²⁻濃度は水熱処理後の溶液にBaCl₂を添加し、沈殿させたBaSO₄を重量法で求めた。生成物は粉末X線回折装置により同定し、生成物の形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。

3. 結果と考察

3.1 ZrOSO₄水溶液の水熱過程

3.1.1 固体生成物

ZrOSO₄水溶液の加熱加水分解の速度は、ZrOCl₂水溶液⁶⁾やZr(SO₄)₂水溶液²⁾の場合と同様に溶液濃度が希薄な

ほど速い. 図 1 に示すように, 処理温度 240°C では, ZS(0.1/0.1) では 5h 処理, ZS(0.5/0.5) でも 72h 処理程度で Zr はすべて固体析出物となり溶液中にはほとんど存在しなくなる. 168 h 処理の固体生成物は ZS(0.1/0.1), ZS(0.2/0.2) では m-ZrO₂ のみ, ZS(0.3/0.3) では m-ZrO₂ とともに ZOS が混在し始め, ZS(0.5/0.5) ではほとんど ZOS で少量の m-ZrO₂ が共存する.

図 2 は, ZS(0.1/0.1) 及び ZS(0.2/0.2) の, 短時間処理生成物の粉末 XRD 及び, その時間変化を示した.

ZS(0.1/0.1) では 5h 処理で既に PZOS 中に少量の m-ZrO₂ の混在が認められ, 24h 処理で PZOS は消滅し, m-

Fig. 1. Yield of solid products with hydrothermally treated time at 240 °C.

Fig. 2. Changes of XRD patterns of hydrothermal products with run duration. (a) ZS(0.1/0.1) and (b) ZS(0.2/0.2).

ZrO₂ のみとなる. また ZS(0.2/0.2) では, 5h 処理で PZOS のみ, 72h 処理では m-ZrO₂ と少量の ZOS である. 以上, ZrOSO₄ 水溶液の水熱処理における一般的变化は, 少なくとも ZS(0.1/0.1)~ZS(0.5/0.5) 程度の濃度領域では, まず PZOS が生成し時間とともにこの PZOS が分解して m-ZrO₂ に結晶化することが明らかである.

3.1.2 溶液中の SO₄²⁻ イオンの濃度及び m-ZrO₂ の生成率

図 3 に各処理生成物の溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度を, 各処理時間ごとに直接測定した結果を示す. PZOS 又は ZOS は, モル比で Zr の約 3 分の 1 の SO₄²⁻ イオンを含有するので, ZrOSO₄ 水溶液の水熱処理により初期において PZOS が析出すると, その分だけ溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度が減少する. また析出した PZOS が再び分解して m-ZrO₂ 結晶に変化すれば当然溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度は再び増大するはずであり, この場合の増大は硫酸の濃度の増大となる. 特に Zr がすべて固体生成物となった時間以降 (図 3 中, 実線部分) では, 溶液中に Zr はほとんど存在しないので溶液部分は希硫酸であり, SO₄²⁻ イオンの濃度は H₂SO₄ の濃度を示している.

加水分解及び m-ZrO₂ の生成の相対的割合を示すため, 図 3 から換算して図 4 に, 出発溶液中の SO₄²⁻ イオンの濃度に対する加熱加水分解後の SO₄²⁻ イオンの濃度割合及び m-ZrO₂ の生成率の時間変化を示した. 図中の破線は溶液中の SO₄²⁻ イオン濃度の割合が 3 分の 2 のところであり, 液中の全 Zr が PZOS となって析出した場合に相当する. 液中の Zr がすべて固体生成物になった以降 (実線部分) では, 上述したように溶液部分はほとんど H₂SO₄ のみであり, 図の破線で示した濃度以上の SO₄²⁻ イオンの部分は m-ZrO₂ の生成に対応し, 直接 m-ZrO₂ の生成率に比例する. PZOS 又は ZOS が分解して m-ZrO₂ に変化するとモル比で Zr の約 3 分の 1 の SO₄²⁻ イオンを分離するとして, 図中で実線部分に対する m-ZrO₂ 生成率の尺度を図の右側に併記した.

図 4 では, 少なくとも ZS(0.2/0.2) 及び ZS(0.3/0.3)

Fig. 3. Changes of SO₄²⁻ ion concentration in solutions with run duration.

Fig. 4. Changes of the ratio of SO_4^{2-} ion concentration in solutions to concentration in initial solutions and yield of m-ZrO₂ with run duration.

において、 SO_4^{2-} イオン濃度が全体の 3 分の 2 の点 (図中破線) で反転しており、PZOS の析出がほぼ完了した後、m-ZrO₂ の結晶化が起こっていることを示している。なお、ZS(0.1/0.1) では 0~5h, ZS(0.4/0.4) では 5~24h, ZS(0.5/0.5) では 24~72h の、それぞれの時間の間にこの反転が起こると考えられるが、これらの場合、PZOS の析出の完了前に m-ZrO₂ の結晶化の開始があったか否かについては確認を行わなかった。

3.1.3 生成物の形態

水熱処理により生成する PZOS 及び m-ZrO₂ 粒子の形状の時間的变化を、図 5 に示した。ZS(0.1/0.1) では、PZOS の分解速度は極めて速く、m-ZrO₂ の核が多発し、m-ZrO₂ の十分な成長を見る前に PZOS の分解が完了して Zr の供給が停止されるので、結果的に生成する m-ZrO₂ は比較的微結晶で 24h 処理と 168h 処理とではほとんど大

Fig. 5. TEM photographs of hydrothermal products. (a) ZS(0.1/0.1), (b) ZS(0.2/0.2), (c) ZS(0.3/0.3), (d) ZS(0.4/0.4) and (e) ZS(0.5/0.5).

きさに変化が認められない。

ZS(0.2/0.2) は、5h 処理ではまだ PZOS のみであるが、初め球形の雲状であった粒子が多数の薄層に分裂し始めているように見える。この 1 枚 1 枚は薄い層状構造である ZOS 類似構造と考えることができる。24h 及び 72h 処理の写真に見られるように、この水熱処理では、PZOS の分解と $m\text{-ZrO}_2$ の生成とがゆっくりと同時的に進行する。そして PZOS の分解による Zr のゆっくりとした供給は新しい核を生成するよりも、 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の成長に寄与するようになる。結果として、168h 処理物では比較的大きい異方形状の $m\text{-ZrO}_2$ 結晶のみが観察される。この成長した異方形状 $m\text{-ZrO}_2$ には 2 種類があり³⁾、両者はいずれも $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の c 軸方向に伸長した形状で、一方は長方形の薄片状であり、他方は繊維束状で両端は筆先のようにばらばらに広がっている。

溶液が濃厚になると ZOS の安定性⁴⁾は次第に増大し、ZS(0.3/0.3) 及び ZS(0.4/0.4) では 168h 処理生成物中に、成長した異方形状の $m\text{-ZrO}_2$ 結晶とともに、小さくばらばらに分かれた ZOS が観察される。しかし、2 種類の異方形状 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の生成状況には、特別な変化は認められず、薄片状粒子と繊維束状粒子は常におおよそ同じような長さを持ち、また常に混在して認められる。

3.1.4 反応容器の回転と静置

上記水熱反応では、 c 軸方向に伸長した 2 種の $m\text{-ZrO}_2$ 結晶は常に混在して認められたが、これは反応中、容器を回転して生成物を混合した実験方法が原因となる可能性もある。反応析出時での容器内の局所的相連を観察するため、反応容器を静置した実験を ZS(0.2/0.2) 及び ZS(0.3/0.3) について追加した。この場合には、水熱処理生成物は、すべて沈降しており、その上層部と底部との生成物の TEM 写真を比較したところ、位置によってほとんど差異は認められず、いずれも薄片状と繊維束状の 2 種の $m\text{-ZrO}_2$ 微結晶は常に混在して認められた。

これらの結果は、2 種の $m\text{-ZrO}_2$ 微結晶の生成は成長時の溶液条件によるものではなく、主に PZOS が分解して形成される $m\text{-ZrO}_2$ 結晶核の相連に基づくものであることを示す。

3.1.5 生成物の結晶方位

既に報告³⁾したように、長方形の薄片状粒子の結晶方位は伸長方向が c 軸、それに直角の幅方向が b 軸に対応し、その制限視野電子線回折は図 6 (a) に示すように電子線が a 軸方向に入射した $m\text{-ZrO}_2$ 単結晶図形を示す。また、繊維束状粒子は伸長方向はやはり c 軸方向であるが、その電子線回折図形は図 6 (b) に示すように ZrOCl_2 水溶液の加熱加水分解により生成する $m\text{-ZrO}_2$ 凝集粒子について報告した^{6),7)}ものと同じである。すなわち、多数の微小結晶が (100) 双晶の関係を保つように集合した粒子に b 軸方向から電子線を入射した場合に得られる図形と同一である。これに対応する結晶組織は前記薄片状粒子を伸長方向軸の回りに 90° 回転して紙面に垂直に立て、それらの (100) 面を互いに接触させて横方向に積層すると得られる。

Fig. 6. TEM photographs and SAD patterns of (a) flaky and (b) fibrous-bundled $m\text{-ZrO}_2$ particles.

これらの結果は、薄片状粒子と繊維束状粒子が基本的には同一のものであることを意味する。後で詳細に考察するが、結晶核が薄い単結晶状の場合には、 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶は薄片状に成長し、同時に双晶状の核も形成され、この結晶核からは繊維束状粒子が成長するものと考えられる。薄片状 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶は、当然 c 軸及び b 軸に平行方向に配向しやすく、TEM 写真では薄片面が多く観察される。また繊維束状の $m\text{-ZrO}_2$ は末端が筆状に開いたものも多く、TEM 写真では薄片面に垂直な面が多く観察されやすい。繊維束状の末端の開きは、角度がおおよそ (001) 双晶に相当し、 c 軸方向の成長過程で (001) 双晶が形成されるためと考えられる。

3.2 Zr 希薄溶液の水熱過程

PZOS の安定性は、 ZrOSO_4 水溶液の水熱処理の場合には、3.1.2 項に述べたように、主として溶液中の SO_4^{2-} イオンの濃度に依存することが明らかである。 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の成長挙動を更に詳細に比較するため、硫酸母液に対し Zr の濃度を極めて薄くした、ZS(0.01/0.1)、ZS(0.01/0.2)、ZS(0.01/0.3) 及び ZS(0.01/0.4) について、240°C、各時間処理物の水熱処理固体生成物の TEM 写真を比較した。その結果をまとめて図 7 に示す。

ZS(0.01/0.1) では 24h 処理で薄片状 $m\text{-ZrO}_2$ が認められ、これが時間とともに成長する。ZS(0.01/0.2) では、 H_2SO_4 の濃度が少し高く、 $m\text{-ZrO}_2$ の生成、成長は遅れるが、生成物の形状は ZS(0.01/0.1) の場合とほぼ同一で、いくらか細いだけである。

また ZS(0.01/0.3) 及び ZS(0.01/0.4) は、 $m\text{-ZrO}_2$ が

Fig. 7. TEM photographs of hydrothermal products formed from Zr^{4+} dilute solutions. (a) $\text{ZS}(0.01/0.1)$, (b) $\text{ZS}(0.01/0.2)$, (c) $\text{ZS}(0.01/0.3)$ and (d) $\text{ZS}(0.01/0.4)$.

核生成する前に既に H_2SO_4 の濃度が $0.3 \sim 0.4 \text{ mol/l}$ 付近にあり, H_2SO_4 の濃度の高い場合の加水分解に相当し, ZrOSO_4 水溶液 $\text{ZS}(0.3/0.3)$ 及び $\text{ZS}(0.4/0.4)$ とは生成物の形態が全く異なる. この生成物は結晶成長した $m\text{-ZrO}_2$ の形状が, 栗いが状であり, 非常に異なった形状の $m\text{-ZrO}_2$ 微粒子からなっている. 伸長方向はやはり c 軸方向であるので, $m\text{-ZrO}_2$ の多結晶集合体から種々な方向に c 軸が伸長したもののように見える.

これらの結果を図5と比較すると, 溶液中の SO_4^{2-} イオンよりむしろ H_2SO_4 としての濃度の方が $m\text{-ZrO}_2$ の形状に重要な影響を及ぼしていることは明らかである. $\text{ZS}(0.01/0.1) \sim \text{ZS}(0.01/0.4)$ では Zr が微量であるので, SO_4^{2-} イオンの濃度はほぼ H_2SO_4 の濃度である. しかし, $\text{ZS}(0.1/0.1) \sim \text{ZS}(0.5/0.5)$ では, 図3に見られるように $m\text{-ZrO}_2$ が結晶化する前に PZOS が生成し, その完了時では H_2SO_4 の濃度は出発状態の SO_4^{2-} イオンの濃度より低くなる. したがって, $m\text{-ZrO}_2$ の十分な成長を待たずに PZOS からの結晶化が完了してしまう $\text{ZS}(0.1/0.1)$ の場合を除き, 168h 後, 生成する $m\text{-ZrO}_2$ の薄片状微結晶の幅の広さは $\text{ZS}(0.2/0.2) > \text{ZS}(0.01/0.1) > \text{ZS}(0.01/0.2)$ の順となり, $m\text{-ZrO}_2$ の結晶化が H_2SO_4 の濃度の低い点で開始されるほど大きい.

3.3 $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の生成機構

以上の実験結果を総括すると, 硫酸酸性溶液中からの $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の析出過程は, 一般にまず PZOS 又は ZOS が準安定状態で析出し, 次いで $m\text{-ZrO}_2$ の結晶核が生成し, PZOS 又は ZOS が消滅し, これとともに $m\text{-ZrO}_2$ の結晶の成長が起こる. この場合, 結果として得られる $m\text{-ZrO}_2$ 結晶の大きさ及び形状は, 基本的に二つの因子, すなわち第一に, 最初に生成する準安定な PZOS 又は ZOS の結晶性状, 第二に ZrO_2 の核形成及び成長時の周囲溶液の硫酸の濃度によって決定されると考えられる.

PZOS 又は ZOS の結晶性状は, 当然出発溶液の組成と水熱処理条件によって決定され, これらは硫酸の濃度が低いほど不安定である^{4),5)}. ZOS の結晶構造は, 2層の酸素六方網平面, 1層の Zr 六方網平面, 2層の酸素六方網平面, 1層の Zr 六方網平面, 2層の酸素六方網平面, が互いにずれて重なった層状構造で, 層面の両側は歪んだ SO_4 四面体で安定化されている. 2層の Zr-O 網平面は立方晶 ZrO_2 の (111) 面と類似した原子配置であり, SO_4^{2-} イオンの解離によって容易に ZrO_2 の結晶核を形成する⁸⁾と考えられる.

溶液の硫酸濃度が低い場合には, 一時的に生成する準安定 PZOS 又は ZOS から SO_4^{2-} イオンが離脱しやすい.

PZOS 又は ZOS から SO_4^{2-} イオンが解離すると直ちに、もしくはその数枚が重なって薄片状の ZrO_2 の結晶核が PZOS 又は ZOS に隣接した付近で生成する。薄片状の ZrO_2 核の幅は、元の PZOS 又は ZOS の結晶性の良いほど、また共存溶液の硫酸濃度が低いほど広くなり、硫酸濃度が高くなるに従ってこの幅は狭くなると考えられる。この薄片状の単結晶的な核から薄片状 m-ZrO_2 微粒子が成長する。

ZS(0.1/0.1) では、 ZrO_2 の核が多発し、生成する m-ZrO_2 は微結晶のままであるが、ZS(0.2/0.2) 以上の濃度の ZrOSO_4 水溶液の水熱処理では、図 5 の TEM 写真に見られるように、いまだ分裂途中の集合状態の PZOS から SO_4^{2-} イオンが離脱するので、幅の狭い、比較的厚い薄層が表裏幾つか重なった双晶の核も形成される。核の生成に伴い、溶液中の硫酸濃度はわずかに増大し、次なる PZOS 又は ZOS の分解は次第に ZrO_2 核形成よりも、溶解析出による m-ZrO_2 結晶の成長に寄与するようになる。結晶成長に寄与する溶液中の Zr-O 溶質分子がどのようなものであるか必ずしも明らかではないが、PZOS 又は ZOS の層状構造⁸⁾の影響を受け、Zr が多数連結した薄片状分子と考えられ、成長過程でも双晶を生成しやすいと考えられる。また溶液中の Zr-O 溶質分子は溶液の H_2SO_4 の濃度が高くなるに従って小さいものとなるであろう。また、ZS(0.01/0.1) では最初から 0.1 mol/l 程度の硫酸濃度 (0.2 mol/l 程度の H_3O^+ イオン濃度) があり、PZOS 又は ZOS の分解並びに ZrO_2 の核生成が抑制され、いくらか長い薄片状及び繊維束状粒子が生成したとして説明できる。

ZS(0.01/0.3) 及び ZS(0.01/0.4) の比較的濃厚な硫酸溶液中では、PZOS の分解は益々遅く、分解生成物は非常に小さな Zr-O 溶質分子となり、初めの PZOS の影響をあまり受けなくなると考えられる。したがって PZOS の分解つまり PZOS の表面から SO_4^{2-} イオンが離脱してそれが直接 ZrO_2 の核になるのではなく、PZOS から離れた溶液中で、 ZrO_2 の核生成が起こるようになると考えられる。ZS(0.01/0.3) 及び ZS(0.01/0.4) のほかとはかなり異なった栗いが状の粒子は、 Zr-O 溶質分子が非常に小さく、その供給も遅いので、液中生成する ZrO_2 核は極めて微細で ZrOCl_2 溶液の加熱加水分解⁶⁾のように、互いに集合して凝集粒子となる。更にその後、PZOS の分解により供給される非常に小さい Zr-O 溶質分子により各種の方向を向いた c 軸方向に結晶成長が起こったものとして説明することができる。

4. 結 論

SO_4^{2-} イオン濃度が 0.5 mol/l 以下の Zr の硫酸塩希薄溶液について、240°C で種々の時間水熱処理し、固体生成物の種類、形態、生成量について調べ、溶液組成と異形状の m-ZrO_2 の形態の相互関係、及びそれらの生成機構について検討した。

(1) ZrOSO_4 の水熱処理では、最初に PZOS が生成して、溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度が減少し、次いで PZOS の分解及び m-ZrO_2 の生成により硫酸が生成して SO_4^{2-} イオン濃度は再び増加する。

(2) 硫酸の濃度の低い ZS(0.1/0.1) では、 m-ZrO_2 の生成が短時間で完了し粒子の大きさは小さい。硫酸濃度の増大とともに m-ZrO_2 の生成速度は遅くなり、生成完了まで長時間を要するが、異形状粒子が大きく成長する。

(3) PZOS の分解の結果生成する m-ZrO_2 の形態は、いずれも c 軸に伸長した薄片状と繊維束状の 2 種類であり、薄片状 m-ZrO_2 は (100) 面が発達した単結晶粒子、繊維束状 m-ZrO_2 は (100) 双晶の束であり、(001) 双晶を形成し先端が筆状に開いている。これらは初期 PZOS の分解過程で生成する結晶核の差異によるものと考えられる。

(4) Zr の濃度が極めて薄い ZS(0.01/0.3) 及び ZS(0.01/0.4) の場合では、最初から硫酸の濃度が極めて高いため、栗いが状の m-ZrO_2 が発達した。

(5) 硫酸塩溶液の水熱処理により生成する m-ZrO_2 粒子の種々の形態は、溶液中の主として硫酸の濃度の影響を受け、準安定 PZOS 及び ZOS の生成と分解、溶液中の Zr-O 溶質種、及び m-ZrO_2 の核形成と成長などが変化する結果として説明できる。

文 献

- 1) 李 春廷, 加藤悦朗, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 窯協, 95, 509-14 (1987).
- 2) 李 春廷, 山井 巖, 加藤悦朗, セラミックス論文誌, 97, 113-18 (1989).
- 3) C.-T. Li, I. Yamai, Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1479-82 (1989).
- 4) 永井明博, 村瀬嘉夫, 小林雄一, 加藤悦朗, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 844-47 (1994).
- 5) A. Nagai, M. Hirano, Y. Kobayashi, E. Kato and Y. Murase, *J. Mater. Sci.*, 印刷中.
- 6) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 窯協, 84, 478-81 (1976).
- 7) Y. Murase and E. Kato, "Advances in Ceramics, Vol. 24", *Am. Ceram. Soc.* (1988) pp. 217-19.
- 8) 李 春廷, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, セラミックス論文誌, 96, 980-84 (1988).