ジルコニアセラミックスの 相転移と状態図

八 島 正 知* 吉 村 昌 弘**

1. は じ め に

ジルコニア (ZrO_2) に Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO などの金属酸化物(ドーパント)を添加して作製されるジルコニアセラミックスは、優れた機械的性質、電気的性質、熱的・化学的安定性、光学的性質、精密加工性を有し、高靱性セラミックス、固体電解質、酸素センサー、耐火物、光ファイバー用フェルールなど様々な用途に用いられている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。これらの諸特性は結晶構造、ドーパントの濃度、組織に強く依存するので、ジルコニア系材料の作製と使用にあたっては相転移と状態図に関する知識が重要になる⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら既往のジルコニア基状態図は互いに矛盾していたり、間違いがあるなど混乱が見られる⁽⁷⁾。例えば、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系における既往の状態図の間には特に低温で著しい不一致が見られる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾(図1(a)⁽⁷⁾)。このような混乱の原因としては、まず(1)ジルコニアにおける陽イオンの拡散が極めて遅く平衡に達するには極めて時間がかかり、一般に低温においては有限時間内に平衡が達成されないこと⁽⁷⁾⁽⁸⁾があげられる(図1(b)⁽⁸⁾)。また、(2)立方晶-正方晶間、正方晶-単斜晶間(注1)などに無拡散相転移が生じるが、これが既往の状態図の研究者に必ずしも認識されていないことが状態図を混乱させている原因となっている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。Yoshimura⁽⁷⁾は以上の考察から合理的な安定-準安定状態図を提案した。しかしながら立方晶-正方晶無拡散相転移が生じる温度とその機構は分かっておらず、既往の研究で観察された固溶限に関する実験結果の差異についても十分に解釈されてはいない。これらの問題点を解決し、

さらに一連のジルコニア系においてより妥当な状態図を作成するために著者らは研究を行ってきた。本報告では均一な試料を用いて調べた一連の研究を総括的に解説し、ジルコニア含有系における状態図と相転移に対する新しい観点を提案したい。

2. 組成が均一なジルコニア固溶体試料の作製

ジルコニアの相転移や相安定性のドーパント濃度依存性を調べるためには組成が均一な試料が必要である。ジルコニア系実用材料は一般に粉末を焼成することによって合成されるが、「(1)固相反応の不均一さ」や「(2)正方晶相と立方晶相への2相分離」のためにドーパントの組成が不均一になりやすい。そこで $\text{ZrO}_2\text{-RO}_{1.5}$ 系の試料を主として融解法により合成した(R: 希土類元素)⁽¹⁰⁾。得られた試料の格子定数はドーパント $\text{RO}_{1.5}$ の濃度とともに連続的に変化し(図2)、その変化率はドーパント R のイオン半径の増加とともに直線的に増加した⁽¹⁰⁾。これは組成が均一な置換型固溶体試料 $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x^{3+}\text{O}_{2-x/2}(\text{V}\ddot{\text{O}})_{x/2} = (\text{ZrO}_2)_{1-x} - (\text{RO}_{1.5})_x$ が作製されたことを示している⁽¹⁰⁾。ここでは+4 価の Zr イオンサイトに価数が+3 価のイオン R が置換し、電荷の中性を保つように酸素イオンサイトに酸素イオン欠陥($\text{V}\ddot{\text{O}}$)が生成することを示している。実際、これらの試料の単位胞体積は置換型の固溶を仮定したイオン充填モデルにより半定量的に説明できる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。このモデルは従来のモデルと異なり酸素イオン欠陥が格子定数や局所構造に及ぼす影響を直接考慮しており、酸素欠陥の存在により単位胞体積が収縮することを考慮

* 1994年度日本金属学会奨励賞受賞者・東京工業大学助手；工業材料研究所(〒226 横浜市緑区長津田町4259)

** 東京工業大学教授；工業材料研究所

Phase Transitions and Phase Diagram of Zirconia Ceramics; Masatomo Yashima*, Masahiro Yoshimura** (Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: *diffusionless phase transition, martensitic transformation, phase diagram, zirconia, ceria, yttria, tetragonal phase, ceramics, neutron diffraction, Raman scattering*

1995年2月3日受理

注1) monoclinic (phase), tetragonal (phase), cubic (phase)は直訳すると単斜(相), 正方(相), 立方(相)となるが、本稿では単斜晶(相), 正方晶(相), 立方晶(相)とした。

図1 (a)種々のジルコニア-イットリア系状態図⁽⁷⁾および(b)各イオンが体拡散により3 μm 移動するのに要する時間⁽⁸⁾.

図2 融解急冷により作製したZrO₂-RO_{1.5}固溶体の格子定数の希土類酸化物濃度依存性⁽¹⁰⁾(室温); +: R=Nd, $\times$: Sm, $\diamond$: Er, $\square$: Yb, $\circ$: Sc.

している。試料中の組成の均一性は分析電子顕微鏡によっても確認されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。SmO_{1.5}を6 mol%添加した融解試料の微構造はYO_{1.5}を添加した試料と類似している⁽¹⁵⁾。焼結した試料の組成が不均一であることが一つの原因で得られていなかった正方晶相の安定性のドーパント濃度依存性⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾、状態図⁽¹⁷⁾、劣化現象⁽¹⁸⁾、正方晶-単斜晶相転移⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、正方晶-立方晶相転移⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾などにおける諸問題を、融解法によって合成した組成が比較的均一な試料を用いて解決することができた。なお、融解法が万能なわけではなく、ドーパントがCeO₂, CaO, MgOなどの場合には錯体

重合法や共沈法などのケミカルプロセス⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾、あるいは重ね焼きなどの手間を要するが固相反応法⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾が有効である。以下ではこのような均一な試料を用いて得られた無拡散相転移と低温での平衡状態図について記述し、準安定および安定な状態図を構築することを試みる。

3. ジルコニア固溶体の立方晶-正方晶無拡散相転移

ジルコニアセラミックスにおける相変化では平衡状態図に描かれる平衡相境界の他に、無拡散相転移が重要な役割を担っている。これらの相変化を理解するために、図3に示す自由エネルギー-組成図の模式図と準安定-安定状態図の模式図を提案する⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。本報告で対象にする結晶相は立方晶系の蛍石型構造とそれが歪んだ正方晶相および単斜晶相である(図3(c))⁽⁸⁾。正方晶相は便宜上3種類に分類する⁽²¹⁾⁽³¹⁾⁽³⁴⁾。1つは平衡状態図に現れる正方晶相で t -form あるいは t -phase と呼ばれる。例えば図3の温度 $T=T_1$ におけるA1-E1あるいは析出したE1が t -form である。一方、高温の立方晶相W0を相分離が起きない程度に急冷すると正方晶相への無拡散相転移(W1 $\rightarrow$ Y1)が生じる。この正方晶相Y1は正方晶+立方晶(E1+H1)の2相に分離した平衡状態に比べて高いエネルギーを有した準安定状態であるので、平衡状態の t -form と区別するために、度々 t' -form あるいは t' -phase と呼ばれる。 t -form と t' -form では c 軸の長さが a 軸より長くなっており(軸率 $c/a > 1$)、酸素イオンが c 軸方向に互い違いに変位している(図3(c))⁽⁸⁾。 t' -form と立方晶相の間には軸率が殆ど1であるが、酸素が変位しているために立方晶相における $\langle 111 \rangle$ 方向の3回回転軸が消失して対称性が正方晶系になっている t'' -form が存在すると考えている。この t'' -form は Sugiyama と Kubo⁽³⁵⁾により提案

図3 ジルコニア含有系における(a)準安定-安定相図の模式図、(b)自由エネルギー-組成図の模式図、(c)各相およびformの結晶構造の模式図⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²⁷⁾⁻⁽³⁴⁾；●：陽イオン，○：陰イオン。

されたもので、Zhou ら⁽³⁶⁾も類似の相を観察して c' と呼んだ。この t'' -form の空間群が立方晶相の空間群 $Fm3m$ の部分群であると仮定し、かつ t' -form の空間群 $P4_2/nmc$ が t'' -form の部分群であると仮定することにより t'' -form は $P4_2/nmc$ に属することが示される⁽³⁴⁾。

ZrO_2 -rich な低温領域には単斜晶相がある。正方晶ジルコニア多結晶体や部分安定化ジルコニアでは、亀裂先端における正方晶→単斜晶マルテンサイト変態(図3の $Y3 \rightarrow Z3$)により靱性が向上する。ジルコニアセラミックスに含まれる正方晶相は単斜晶相より不安定で準安定であるため準安定正方晶相と呼ばれるが、この単斜晶相 $Z3$ も(単斜晶+立方晶)の2相共存状態 ($B3+H3$) に比べて準安定な状態である。以下、このような準安定-安定状態図や自由エネルギー-組成図と関連づけながら実験結果を説明する。

最初に t'' -form の存在を支持する実験結果を示す。14 mol% の $\text{ErO}_{1.5}$ を添加した超急冷試料の X 線回折プロファイルにおいて擬螢石型格子の400反射は分裂の無い1本のピークであるが、電子回折では螢石型構造に対して禁制である112反射が試料のあらゆる部分で観察される⁽²¹⁾⁽³⁰⁾。また、ラマン散乱測定を行ったところ正方晶相に特有なバンドが観察される⁽³⁷⁾。よってこの試料は軸率が殆ど1である正方晶相(t'' -form)であると解釈される。この t'' -form を加熱すると400反射がブロードになり、 t'' -form の一部が t' -form に変化していると解釈される。すなわち、 t'' -form と t' -form は共存し、不連続に変化するので両者の間にはエネルギー障壁があるものと考えられる(図4)。そのため t'' -form と t' -form は同じ空間群を有するが便宜上異なる form であると区別して自由エネルギー-組成図に描かれており、温度 $T=T_2$ および T_3 では $G_t = G_{t'}$ となる組成(F)において $dG_t/dX \neq dG_{t'}/dX$ となるように描いた。このような t'' -form と t' -form の共存は、2270 K で焼結後急冷した14 mol% $\text{YO}_{1.5}$ 試料(図5)⁽³⁴⁾や $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 融解急冷試料⁽¹³⁾⁽²¹⁾においても観察される。 $\text{YO}_{1.5}$ を添加した場合、室温で X 線回折により見積もられた軸率 c/a は $\text{YO}_{1.5}$ 濃度の増加とともに減少し、14 mol% の試料で不連続に c/a が1になる(図5)。そのため Scott⁽³⁸⁾をはじめ多くの既往の研究では14 mol%以上の組成域で立方晶相であると考えられていた。ところが酸素の散乱能が比較的高い中性子回折データ(室温)のリートベルト解析によって得られた酸素の変位は $\text{YO}_{1.5}$ 濃度の増加とともに減少するが、酸素変位が消失するのは20 mol%付近の組成である(図5)⁽³⁴⁾。よって、 $\text{YO}_{1.5}$ 濃度が16~18 mol%付近の試料は t'' -form であると解釈される⁽³⁴⁾。また、酸素の分極率が高いことに着目してラマン散乱が正方晶-立方晶相境界を見積もる有効な手段であることを示した⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。すなわち、正方晶相に特有な 470 cm^{-1} 付近のバンドの強度は $\text{YO}_{1.5}$ 濃度の増加とともに減少し、18-20 mol%付近の組成で消失する(図5)⁽⁴¹⁾。同様に多くのジルコニア系でラマン散乱により相境界を見積もった⁽³¹⁾⁽³⁷⁾。一般に多くのセラミックスは重い原子(陽イオン)と軽い原子(陰イオン)の複合系である。セラミックスの分析によく用いら

図4 $\text{ZrO}_2^{(46)}$ (Δ) および融解した ZrO_2 - $X \text{ mol}\% \text{ErO}_{1.5}$ 固溶体 ($X=12^{(22)}$ ($\circ$) および $14^{(21)}$ ($\bullet$)) の軸率の温度依存性。

れる X 線回折では陰イオンに関する情報を得にくい場合も多い。陰イオンの寄与を含めた構造解析は中性子回折によって行われる場合が多いが、原子炉等大規模な設備が無ければ実施できない。これに対してラマン分光装置は実験室レベルの機器であり陰イオンに関連した情報を得るのに有効であると考えられる⁽⁹⁾⁽⁴⁰⁾。

次に高温 X 線回折の実験結果を説明する。立方晶-正方晶無拡散相転移の既往の研究は数多い。しかし高温から急冷して得られた試料の室温での観察結果に基づいて議論がなされており⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁵⁾、「(1)温度-組成状態図における相転移点の位置」および「(2)相転移機構にとって重要な結晶構造の温度依存性」が分かっていないことが問題であった。そこで我々は高温 X 線回折により正方晶-立方晶相転移のその場観察を行った⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽³⁰⁾。相転移の挙動はドーパントの濃度に依存している。Aldebert らの高温中性子回折のデータ⁽⁴⁶⁾によれば、ドーパントを添加していない純ジルコニアでは軸率 c/a が転移点付近まであまり変化せず、不連続に t' -form または立方晶相に転移するように見える(図4)。我々の高温 X 線回折の結果では 12 mol% の $\text{ErO}_{1.5}$ あるいは $\text{YO}_{1.5}$ を固溶した ZrO_2 の融解超急冷試料(t' -form)を加熱すると 1300 K 付近から温度の上昇とともに軸率は連続的に減少して約 1660 K で 1 になる(図4)⁽²²⁾⁽³⁰⁾。すなわち t' -form から t'' -form または立方晶相への転移温度は約 1660 K である。12 mol% の試料では転移点で $dG_t/dT \sim dG_{t'}/dT$ または $dG_t/dT \sim dG_c/dT$ となっていると考えられる。一方、14 mol% の試料では t'' -form と t' -form が共存し、両 form 間に不連続な転移が見られた⁽²¹⁾⁽³⁰⁾。すなわち 14 mol% の超急冷試料は t'' -form であるが、加熱時に一部が t' -form に除々に転移した後、さらに昇温すると逆にこの t' -form が t'' -form または立方晶相へ転移し、約 1330 K で完全に t'' -form また

図5 ZrO_2 - $\text{YO}_{1.5}$ 固溶体における軸率 $c/a^{(34)}$ 、酸素変位⁽³⁴⁾、ラマン散乱のピーク高さ比⁽⁴¹⁾の $\text{YO}_{1.5}$ 濃度依存性(室温)。

は立方晶相になる。これを冷却すると t'' -form または立方晶相の一部が t' -form に転移した。14 mol% の試料では t' -form と t'' -form (または立方晶相) が共存し、等温で効している間に転移量が増加するので転移点で $dG_t/dT \neq dG_{t'}/dT$ または $dG_t/dT \neq dG_c/dT$ となっていると考えられる。高温 X 線回折測定により得られた $t' \rightarrow t''$ (立方晶) 相転移温度は図6⁽³⁰⁾ および図7⁽²²⁾ に示すように(正方晶+立方晶) 2 相共存領域内における立方晶相の固溶限付近に位置していることが特徴となっている。既往の研究では正方晶-立方晶相転移温度は状態図上に殆ど記述されていないか、あるいは描かれている場合でも状態図の 2 相共存域の中心付近に模式的に描かれているだけであった。計算状態図(CALPHAD)で得られる正方晶-立方晶相平衡温度も状態図の 2 相共存域の中心付近であると計算されるが、これは転移点が立方晶相の固溶限に極めて近いという本実験結果に反している。我々はこの転移点の位置を説明するために ZrO_2 - CeO_2 系において正方晶-立方晶相間の相転移を 2 次相転移であると仮定してラン

図6 $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系の準安定-安定状態図⁽³⁰⁾⁽³⁴⁾. 実線: 平衡相境界(確定), 破線: 平衡相境界(推定), 一点鎖線: 準安定相境界. 高温の液相や立方晶相を急冷した際, あるいは均一な前駆体を熱処理した際に室温で生成する準安定相を下部に示す. 各記号は実験データを示す. $\times$: 液相線, $\bullet$: 正方晶/(正方晶+立方晶)相境界, $\circ$: (正方晶+立方晶)/立方晶相境界, $\square$: T_0^{t-m} , $\blacksquare$: $T_0^{t-t'}$ または T_0^{t-c} .

ダウの現象論を適用した⁽⁴⁷⁾. Sakuma と Hillert⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁸⁾ は $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系において正方晶-立方晶相間の相転移を2次相転移であると仮定して副格子モデルを適用している.

$\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系で報告されているスピノーダル分解⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾ も, 図3(b)の自由エネルギー-組成曲線により説明できる. すなわち, 正方晶相(t -form および t' -form)の自由エネルギー曲線が極大を有するように描かれている. また, この自由エネルギー曲線は溶解熱測定によって得られた混合のエンタピーの組成依存性⁽⁵¹⁾と整合する⁽⁵²⁾.

4. ジルコニア含有系準安定-安定状態図

陽イオンの拡散が非常に遅いためジルコニア系状態図では(単斜晶+正方晶)の2相分離あるいは[正方晶 $\rightleftharpoons$ (単斜晶+立方晶)]の共析反応を確かめた例は殆どなかった. 加えて単斜晶 $\rightleftharpoons$ 正方晶マルテンサイト変態(注2)や立方晶 $\rightleftharpoons$ 正方晶無

注2) 本稿では「変態」と「転移」を同義語として用いている.

図7 $\text{ZrO}_2\text{-ErO}_{1.5}$ 系の準安定-安定状態図⁽¹⁷⁾⁽²²⁾. 実線: 平衡相境界(確定), 破線: 平衡相境界(推定), 一点鎖線: 準安定相境界. 高温の液相や立方晶相を急冷した際, あるいは均一な前駆体を熱処理した際に室温で生成する準安定相を下部に示す. 各記号は実験データを示す. $\circ$: 正方晶, $\bullet$: (正方晶+立方晶), $\square$: 立方晶, ∇ : T_0^{t-m} , $\blacksquare$: $T_0^{t-t'}$ または T_0^{t-c} .

拡散相転移が生成相を複雑にしている.

$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 系の平衡状態図をフラックスを用いることによって確かめた⁽³²⁾⁽³³⁾. その結果は Tani ら⁽⁵³⁾が水熱法を用いて決定した状態図と良く一致した⁽³²⁾⁽⁵⁴⁾. しかしながら, Duran ら⁽⁵⁵⁾が比較的最近提案した状態図では冷却時の正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶マルテンサイト変態開始点を(単斜晶+正方晶)2相共存領域と正方晶単相領域の相境界とみなしている(図8(b)). しかし, 正方晶 $\rightleftharpoons$ 単斜晶相転移は前にも記述したように準安定相間の無拡散相転移であるので安定相境界として記すべきではない⁽⁷⁾. 著者らは正方晶相と単斜晶相の相平衡温度 T_0^{t-m} を加熱時の単斜晶 $\rightarrow$ 正方晶相転移開始温度 A_s と冷却時における逆変態の開始温度 M_s の平均値に等しいと仮定し, 得られた T_0^{t-m} を準安定相境界としてプロットしている(図8(a)の $\times$)⁽³²⁾⁽³³⁾. この近似は厳密には正しくないが, 研究者間の一致は比較的良い⁽³²⁾⁽³³⁾⁽⁵⁶⁾. この近似に類した記述は Yoshikawa ら⁽⁵⁷⁾や Yoshimura⁽⁷⁾によっても為された. フラックス法を用いてこの系で初めて(単斜晶+正方晶)2相共存領域を確認することに成功した⁽³²⁾. フラックス法により見積もられた(正方晶+立方晶)2相共存領域や(単斜晶+立方晶)2相共存領域は水熱法や固相法で得られている結果とほぼ一致しており, 用いたフラックスがアニールした

図8 (a)我々が提案するジルコニア-セリア系の準安定-安定状態図⁽³¹⁾⁽³²⁾および(b)Duranら⁽⁵⁵⁾が提案したジルコニア-セリア系の状態図. 高温の立方晶相を相分離が生じないように急冷して、かつ酸素欠陥および3価のCeが生じないようにアニールした際、あるいは均一な前駆体を熱処理した際に室温で生成する準安定相を(a)の下部に示す. (a)では○:固相法や融解法, ○:フラックス法⁽³²⁾, ▲:水熱法⁽⁵³⁾により得られた相境界; ×: T_0^{t-m} , +: $T_0^{t-t'}$ または T_0^{t-c} の実験データを示す. (b)については文献⁽⁵⁵⁾を参照のこと.

ときに得られる安定状態を殆ど変えることなく反応速度を加速する役割を果たしたことを示している⁽⁷⁾⁽³²⁾. また、正方晶-立方晶準安定相境界をアニール後急冷した試料のX線回折やラマン散乱により明らかにした⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾⁽³¹⁾(図8(a)). 一方、既往の状態図の中には図8(b)⁽⁵⁵⁾のように化合物相 ϕ ($Zr_3Ce_2O_{10}$)が示唆されているものもある. この ϕ 相はX線粉末回折データから推測された空間群 $P4_21_2$ を仮定して解析されていたが⁽⁵⁸⁾, R(信頼度)因子は18%であるうえに観測されない202および113反射が計算上生成することが問題である. 一方、著者らはこの相が準安定な t' -formであるとすればすべてのピークを説明でき、余分な反射が生成しない上にR因子が9%まで向上することを示した⁽²⁸⁾. したがって、この化合物相は存在せず、彼らが観測した相は t' -

formである. Duranら⁽⁵⁵⁾がなぜ t' -formを含む試料を得たのかも立方晶 $\rightarrow t'$ -form $\rightarrow$ (正方晶+立方晶)2相分離に関するTTT図により説明される⁽²⁸⁾. さらに、フラックス法や水熱法により得られた低温でのデータに重みをかけた ZrO_2 - CeO_2 系の計算状態図も作成した⁽³³⁾⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁹⁾.

ZrO_2 - $YO_{1.5}$ 系⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁶³⁾や ZrO_2 - $ErO_{1.5}$ 系⁽⁶⁴⁾の既往の状態図においても(1)無拡散正方晶 $\rightleftharpoons$ 単斜晶相転移を正方晶 $\rightleftharpoons$ (正方晶+単斜晶) $\rightleftharpoons$ 単斜晶の相分離であると間違って解釈していたり、無拡散正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶変態開始温度が下限となる組成を正方晶 $\rightleftharpoons$ (単斜晶+立方晶)の共析点であると誤っている場合も多い. (2)1273 K以下の低温まで未確認の相境界を実線であたかも確定しているかのように描いてある. (3)立方晶-正方晶-単斜晶相間の準安定相境界線が無い. などの問題点があった. 図6~8に示すように我々はまず(1)信頼性の高いデータをプロットし、(2)それに基づいて確定した平衡相境界線を実線で描いた. (3)さらに単斜晶-正方晶と正方晶-立方晶準安定相境界線を実験データに基づいてプロットした. そして(4)1473 K以下の低温領域の平衡相境界は高温からの外挿線により推定した. なお単斜晶+正方晶2相共存領域の間に T_0^m が入るように、単斜晶+正方晶2相共存領域が推定されている. これら推定した相境界は波線で描き、確定した実線の相境界線と区別されている. また、準安定な相境界線は一点鎖線により記入して平衡相境界と区別されている. このようにして構築されたジルコニア系における準安定-安定状態図を用いるべきである⁽²²⁾⁽³⁰⁾.

5. おわりに

ジルコニアセラミックスの相転移と状態図についての著者らの考え方を、主として最近の我々の研究成果に基づいて概説した. なお、正方晶-単斜晶相転移に関連した構造変化⁽⁶⁵⁾, 転移エンタルピー⁽⁵⁶⁾, 相転移の挙動⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾などの最近の結果は紙面の都合上割愛した. ジルコニアセラミックスの相転移と状態図は金属材料におけるそれと類似性があり大変面白い. 今後ますますジルコニアセラミックスの科学と技術が発展するように期待したい.

ここで紹介した内容は多くの方々との共同研究です. 東京工業大学の垣花眞人, 石沢伸夫, 佐々木 聡, 東京農工大学の野間竜男, 東北大学の嵐 治夫, 山口泰男, 名古屋工業大学の虎谷秀穂, 無機材質研究所の三橋武文, 鳥取大学の早川元造, 岡 宗雄, 日本原子力研究所の片野 進, 新日本製鐵(株)の杉山昌章, 久保 紘, 西東京科学大学の宗宮重行, 中国中南工科大学のYong DU, 九州大学名誉教授の江口鐵男, 神奈川工科大学の伊熊泰郎, 明治大学の鈴木康雄の各先生方, また森本健司, 高階啓幸, 大竹勝也, 広瀬輝男, 小浦寿晃をはじめとする研究室の諸氏にこの場を借りて御礼申し上げます.

文 献

(1) *Advances in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirco-*

- nia, Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio., (1981).
- (2) *Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio., (1984).
- (3) *Advances in Ceramics Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio., (1989).
- (4) *Science and Technology of ZIRCONIA V*, Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania., (1993).
- (5) 吉村昌弘, 宗宮重行: ファインセラミックス辞典, 技報堂, 東京, (1987), 207.
- (6) 八島正知, 吉村昌弘: 新素材, **6**(1995), 52.
- (7) M. Yoshimura: Am. Ceram. Soc. Bull., **67**(1988), 1950; 吉村昌弘, ジルコニアセラミックス Vol. 11, 宗宮重行, 吉村昌弘, 正木孝樹編, 内田老鶴圃, 東京, (1991), 1.
- (8) 八島正知, 垣花眞人, 吉村昌弘: 耐火物, **46**(1994), 91.
- (9) 八島正知, 垣花眞人, 吉村昌弘: 耐火物, **46**(1994), 150.
- (10) M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma, S. Sōmiya, J. Mater. Sci., **25**(1990), 2011; 八島正知, 吉村昌弘: ジルコニアセラミックス12, 正木孝樹, 吉村昌弘, 宗宮重行編, 内田老鶴圃, 東京, (1992), 21.
- (11) M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 1541.
- (12) M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 1550.
- (13) T. Noma, M. Yoshimura, M. Kato, M. Shibata and H. Seto: Ref. (3), 377.
- (14) M. Yashima, T. Noma, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 3011.
- (15) M. Hayakawa, Y. Onda, M. Oka, M. Yoshimura and M. Yashima: J. Mater. Sci., **28**(1993), 6066.
- (16) M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma and S. Sōmiya: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L1757.
- (17) M. Yashima, N. Ishizawa, T. Noma and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 510.
- (18) 八島正知, 永留朝郎, 鈴木康雄, 野間竜男, 石澤伸夫, 吉村昌弘: 1991年日本セラミックス協会年會要旨集, (1991), 152.; M. Yashima, T. Nagatome, T. Noma, N. Ishizawa, Y. Suzuki and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., submitted.
- (19) 八島正知, 石澤伸夫, 野間竜男, 吉村昌弘: セラミックス學術論文誌, **101**(1993), 871.
- (20) 八島正知, 吉村昌弘, セラミックス學術論文誌, **103**(1995), 388.
- (21) M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 641.
- (22) M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 649.
- (23) K. Ohtake, M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura: *Advanced Materials '93, I/A: Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing, Transactions of Material Research Society of Japan Vol. 14A*, Ed. by N. Mizutani et al., Elsevier Science Pub., Amsterdam., (1994), 717.
- (24) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 2773.
- (25) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Mater. Sci. Letters, **13**(1994), 1564.
- (26) M. Yoshikawa, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa and R. Shikata: Brit. Ceram. Trans., **93**(1994), 234.
- (27) M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa and M. Yoshimura: Ref. (4), 108.
- (28) M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 1745.
- (29) M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 2865.
- (30) M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura: Ref. (4), 125.
- (31) M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 106.
- (32) M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 1869.
- (33) M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana and M. Yoshimura: Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Number **19**(1994), 41.
- (34) M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi and M. Yoshimura: Acta Crystallogr., **B50**(1994), 663.
- (35) M. Sugiyama and H. Kubo: J. Ceram. Soc. Jpn., **94**(1986), 726.
- (36) Y. Zhou, T. C. Lei and T. Sakuma: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 633.
- (37) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi and M. Yoshimura: submitted; 大竹勝也, 八島正知, 嵐 治夫, 垣花眞人, 吉村昌弘: セラミックス基礎科学討論會要旨集, 日本セラミックス協会, 東京, (1994), 302.
- (38) H. G. Scott: J. Mater. Sci., **10**(1975), 1527.
- (39) M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Appl. Phys., **74**(1993), 7603.
- (40) M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura, L. Börjesson and M. Käll: Trends in Applied Spectroscopy, **1**(1993), 261.
- (41) 八島正知, 山口泰男, 佐々木 聡, 大竹勝也, 嵐 治夫, 垣花眞人, 吉村昌弘: 日本金属学会春期講演大会概要, (1993), 59.
- (42) M. Hayakawa, M. Tada, H. Okamoto and M. Oka: Trans. JIM, **27**(1986), 750.
- (43) M. Shibata-Yanagisawa, M. Kato, H. Seto, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 503.
- (44) A. H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri: Acta Metall., **35**(1987), 661.
- (45) T. Sakuma: in Ref. (4), 86.
- (46) P. Aldebert and J-P. Traverse: J. Am. Ceram. Soc., **68**(1981), 34.
- (47) M. Yashima and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), L1614.
- (48) M. Hillert and T. Sakuma: Acta Metall. Mater., **39**(1991), 1111.
- (49) T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto: J. Mater. Sci., **21**(1986), 1436.
- (50) M. Doi and T. Miyazaki: Phil. Mag. B, **68**(1993), 305.
- (51) T. Mitsushashi, T. Ikegami, A. Watanabe and S. Matsuda: in Proceedings of the First International Conference on Intelligent Materials. Ed. by T. Takagi, K. Takahashi, M. Aizawa and S. Miyata, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania., (1992), 155.
- (52) 八島正知, 三橋武文, 池上隆康, 垣花眞人, 吉村昌弘: 日本金属学会秋期講演大会概要, (1992), 126.
- (53) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya: J. Am. Ceram. Soc., **66**(1983), 506.
- (54) Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana and M. Yoshimura: Scripta Metallurgica et Materialia, **31**(1994), 327.
- (55) P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurdo and C. Pascual: J. Mater. Sci., **25**(1990), 5001.
- (56) M. Yashima, T. Mitsushashi, H. Takashina, T. Ikegami, M. Kakihana and M. Yoshimura: submitted.
- (57) 吉川 昇, 江田浩之, 須藤 一: 日本金属学会誌, **50**(1986), 113.
- (58) V. Longo and D. Minichelli: J. Am. Ceram. Soc., **56**(1970), 600.
- (59) Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana and M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 2783.
- (60) F. F. Lange: J. Mater. Sci., **17**(1982), 240.
- (61) V. Srikanth and E. C. Subbarao: J. Mater. Sci., **29**(1994), 3363.
- (62) C. Pascual and P. Duran: J. Am. Ceram. Soc., **66**(1983), 23.
- (63) K. K. Sribastava, R. N. Patil, C. B. Choudhary and E. C. Subbarao: Trans. J. Br. Ceram. Soc., **73**(1974), 85.
- (64) P. Duran: J. Am. Ceram. Soc., **60**(1977), 510.
- (65) M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana and M. Yoshimura: Phys. Rev. B, **51**(1995) in press.