

Title	斜方晶の対称をもつジルコニア多形の合成と相平衡
Author(s)	大高, 理
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/930
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	おお 大	たか 高	おさむ 理
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8 6 9 6	号
学位授与の日付	平成元年3月24日		
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	斜方晶の対称をもつジルコニア多形の合成と相平衡		
論文審査委員	(主査) 教授 久米 昭一		
	(副査) 教授 朝山 邦輔 教授 遠藤 将一 助教授 山中 高光		

論 文 内 容 の 要 旨

ジルコニアは5種類の多形を持つことが知られている。このうち高温多形は高温材料およびイオン伝導体の機能向上に加え、相転移に伴う高靱性化機構解明のため数多くの研究がなされている。高圧多形については斜方晶系に属する2種の相の存在が報告されているが、実験上の困難さからその安定領域等については未知な問題が多く残されている。一方高靱性をもたらす相転移に高圧相が関係するとの報告もあり、高圧多形の安定性並びに多形間の結晶構造の関連性を明確にすることは材料科学の問題として大きい意義をもつようになった。

本研究では上記2種類の斜方晶相（低圧側を斜方晶I，高圧側を斜方晶IIとする）と他の多形との関係を明らかにするため、 ZrO_2 単味および Y_2O_3 , MgO により安定化されたジルコニアを用いて高圧合成実験を行い、合成条件並びに生成領域を求めた。さらに合成された高圧試料を用いて反応熱測定を行い熱力学データを得た。これらの結果より圧力-温度平衡状態図を決定し、高温多形も含めた多相間の関係の検討を行った。新たに得られた結果は次の通りである。

- (1) 斜方晶Iは圧力5 GPa以上，温度約600°C以下で出発物質に粒径約60 nm以下の微粒子を用いて合成し，1気圧下に凍結可能な試料について粒子径と表面エネルギーとの関係を考察して，単斜晶-斜方晶I間のエネルギー差を求めた。
- (2) 添加物により安定化された高温相は斜方晶Iとの密度差が僅少なため斜方晶Iには相転移しないことが明らかとなった。
- (3) 中性子線回折法により斜方晶Iの属する空間群が従来報告されているPbcmではなく，これより対称が低い可能性のあることを示した。

- (4) 相平衡実験により生成相図並びに斜方晶Ⅰと斜方晶Ⅱとの平衡共存点を求めた。立方晶単結晶を用いた合成実験により斜方晶Ⅱがマルテンサイト型ではなく拡散による核生成とその成長の機構で起こることを実証した。
- (5) $1300^{\circ}\text{C} \cdot 18\text{GPa}$ までの高温高压下での試料の電気抵抗変化の測定により、斜方晶Ⅱとその高温相との相境界を決定した。
- (6) Calvet型双子微小熱量計を用いて単斜晶、斜方晶Ⅰ、斜方晶Ⅱ間の相転移エンタルピーの測定を行い、求められた相転移エンタルピーと合成実験結果を組み合わせ、平衡点より相転移エントロピー並びに相境界の傾きを算出した。得られた全ての実験をまとめ、単斜-正方-立方-斜方Ⅰ、Ⅱ各相の高温高压下における安定領域の概略を決定した。

論文の審査結果の要旨

ZrO_2 はジルコニアとして知られ、高硬度・高靱性材料として広く利用されているセラミックである。この物質には5種類の多形が存在するがこのうちの2種の高圧多形については合成が困難なため、それらの詳細は不明の点が多い。本論文はこれらの相の合成条件・安定領域の決定を目的として行なわれた研究をまとめたものであり、新たに得た知見は次のとおりである。

1. ZrO_2 (無添加) および Y_2O_3 , CaO 添加の試料を $600^{\circ}\text{C} \cdot 6\text{GPa}$ までの条件で処理し、斜方晶Ⅰ相の合成をX線回折、電子線回折およびラマン分光により確認した。同時に試料の粒径と相転移発生圧との関係を求めた。また生成相の分析により、斜方晶Ⅰ相に移るのは単斜晶相のみであり、正方晶相は斜方晶Ⅰ相には転移しないことを見出した。
2. 同じ試料を $1100^{\circ}\text{C} \cdot 20\text{GPa}$ までの条件で処理し、無添加・添加の別なくすべて斜方晶Ⅱ相に変わることを認め、この相の生成領域図を作成した。
3. 無添加 ZrO_2 斜方晶Ⅰ相の中性子回折を実施した。解析の結果、これまで考えられてきた空間群が再検討される余地のあることを指摘した。
4. 斜方晶Ⅰ・Ⅱ相の生成エンタルピーを熱量計により測定し、圧縮率・熱膨張率の熱力学データを加味し、さらに合成実験結果の2相共存平衡条件から求められるエントロピーを総合して、両相の安定領域を熱力学的に決定した。
5. 高温高压下における電気伝導度の測定結果から、立方晶相と斜方晶Ⅱ相間の相境界を決定した。

以上のとおり、本論文に示された研究内容はジルコニア高圧相の安定領域を合成実験、電気伝導度変化および熱力学的手法により決定したものであって、セラミックス物性の分野における貢献が著しく、学位論文として価値あるものと認める。