

正方晶ジルコニアのフッ化物融解塩中における安定性

森 利之・熊木孝夫・木暮英治・山根健二・荒川敏彦*・松本俣博*・
野口文雄・飯田武揚・三田村 孝

(埼玉大学 工学部 応用化学科)
(* 東洋曹達工業 (株) 新材料研究所)

Stability of Tetragonal Zirconia in Molten Fluoride Salts

Toshiyuki MORI, Takao KUMAKI, Eiji KOGURE, Kenji YAMANE, Toshihiko ARAKAWA*, Yoshihiro MATSUMOTO*, Fumio NOGUCHI, Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University)
255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338
* Advanced Materials Research Laboratory, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

The phase stability of tetragonal zirconia specimens in various molten salts was studied by a corrosion test. The corrosion test was examined using 3 mol% Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 (3 Y-PSZ) with high thermal phase stability. XRD results indicated that the phase transformation of 3 Y-PSZ from tetragonal (t) to monoclinic (m) phase (t→m transformation) was observed only in molten fluoride salts. When 3 Y-PSZ was dipped into molten Na_2SiF_6 salt, more than 90% tetragonal phase on the surface of 3 Y-PSZ transformed into monoclinic one in 5 min-dipping. The corrosion depth accompanied by the t→m transformation reached 300 μm for 200 min-dipping. From the results of corrosion tests with alkaline metal fluorides, the rate of t→m transformation on the surface of a sintered body and the rate of depth increase from surface to inside depended on the ionic radius of univalent cations. In the same test with PbF_2 , the sintered body was heavily attacked, but no remarkable t→m transformation was observed on the surface of the sintered body. Raman spectra for the surface of test samples gave dispersed bands characteristic of the tetragonal phase. The result indicated that Pb restrains tetragonal particles. The corrosion depth for 3 Y-PSZ- Al_2O_3 was the same as that for 3 Y-PSZ. EPMA results indicated that the region enriched with Si or Na was equivalent to the t→m transformation range over 90% by XRD analysis. Remarkable t→m transformation is considered to be influenced by these cations. The activation energy was measured to estimate the t→m transformation rate. The activation energies of 3 Y-PSZ, 3 Y-PSZ- Al_2O_3 and 3 Y-PSZ- Cr_2O_3 were 12, 44 and 154 kJ/mol, respectively. The t→m transformation depth of 3 Y-PSZ- Cr_2O_3 was the smallest among the three 3 Y-PSZ complexes. 3 Y-PSZ- Cr_2O_3 had high phase stability in molten fluoride salts.

[Received November 2, 1985]

Key-words : Corrosion test, Molten salt, Phase transformation, Tetragonal zirconia, 3 Y-PSZ, 3 Y-PSZ- Al_2O_3 , 3 Y-PSZ- Cr_2O_3

1. 緒 言

部分安定化ジルコニア (以下 PSZ とする) は高強度・高靱性という優れた機械的性質を示す¹⁾ことが示されて以来、今日まで強化機構が数多く研究されている。PSZ の中でもイットリア (以下 Y_2O_3 とする) を含む Y_2O_3 -PSZ 系についてはその機械的性質が詳しく調べられており、高強度なものが生み出されている。しかし、この Y_2O_3 -PSZ 系セラミックスには比較的低温で、長時間のアニールにより正方晶粒子の安定性が損なわれたり²⁾、熱水中において正方晶粒子が比較的容易に単斜晶粒子へ相転移することが知られている^{3),4)}。準安定相である正方晶粒子がなぜアニール中に単斜晶へ相転移するのかについても幾つかの研究が報告されている^{5)~7)}。ジルコニア (以下 ZrO_2 とする) の腐食に関しては、Wilson ら⁸⁾が Y_2O_3 -及び CaO-安定化 ZrO_2 を用いてリン酸やアルミニウムリン酸塩の安定化剤との間の反応性を調

べ、中島ら⁹⁾は Y_2O_3 系 PSZ の水溶液中での正方晶相の安定性について調べ、酸性及び塩基性水溶液のみならず蒸留水中においても相転移が確認されることを示し、島田ら¹⁰⁾はこうした熱水による脱安定化を防ぐためには CeO_2 を固溶させることが効果的であるとしている。また、渡辺ら¹¹⁾は安定化 ZrO_2 の耐高温腐食性の検討として Na_2SO_4 -25% $NaCl$ 融解塩中において Y_2O_3 -、CaO-、MgO-安定化 ZrO_2 粉末の高温腐食試験 (850°~1050°C、大気中) が行われ、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 は極めて良好な耐食性を有することが示された。また吉村ら¹²⁾は Y_2O_3 安定化 ZrO_2 単結晶について水熱条件下 (100 MPa, 600°C, 0~168 h) における腐食についての実験を行い塩基性溶液中でわずかに腐食を受けるとしている。また、Hamilton ら¹³⁾は安定化 ZrO_2 を用い酸化バナジウム融解塩中での脱安定化の様子をラマンスペクトルにより観察し、4 mol% $Na_2V_2O_5$ を含む融解塩中では 1.5 h 以内に

単斜晶が確認され、腐食深さは ZrO_2 の密度に大きく依存するとしている。

本研究では Y_2O_3 -PSZ 系の中でも正方晶相の安定性が高く、機械的性質についても優れているとされている 3 mol% Y_2O_3 (以下 3Y とする) を含む PSZ がどのような環境のもとで相転移するのかを融解塩を中心に調べた。更に、3Y-PSZ が腐食を受ける融解塩環境のもとで Al_2O_3 分散体や、従来行われていない含浸法により作製した 3Y-PSZ- Cr_2O_3 系焼結体がどのような安定性を示すかも併せて調査したので報告する。

2. 実験方法

腐食試験に用いた試料は市販の 3Y-PSZ (東洋曹達工業製、相対密度 99% 以上、機械的強度 1200 MPa) の焼結体と 3Y-PSZ- Al_2O_3 (3Y-PSZ に 20 wt% Al_2O_3 添加、HIP 処理体、相対密度 99% 以上、機械的強度 2000 MPa) 焼結体、本研究で合成した 3Y-PSZ- Cr_2O_3 系焼結体 (Cr_2O_3 20 mol% 及び 35 mol% 含むもので相対密度 93~94%、機械的強度 700~800 MPa)、更に Cr_2O_3 20 mol% 含む焼成体に B_2O_3 を 0.2 mol% 添加し相対密度を 98% に向上させた焼結体である。正方晶ジルコニアのフッ化物融解塩中における安定性を調べるための腐食試験は次のように行った。3点曲げ試験用に切り出した各種焼結体をアルミナるつぼにおさめ各種の塩で覆った。使用した塩は 900°C でチタニアと反応する炭酸ナトリウム、「ムーンライト計画」の高温腐食基準に用いられる¹⁴⁾硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) + 25 mol% 塩化ナトリウム ($NaCl$)、 Al_2O_3 を溶鉱炉の炉材として用いた場合に腐食の原因¹⁵⁾と考えられる一方、MHD 発電のシード物質¹⁶⁾である硫酸カリウム (K_2SO_4)、アルミニウム金属の融剤として用いられているケイフッ化ナトリウム (Na_2SiF_6) + 塩化ナトリウム ($NaCl$) + 塩化カリウム (KCl) の等モル混合塩、その成分である Na_2SiF_6 を用いた。

比較のために、このほかの塩としてフッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化鉛 (PbF_2) といった塩も用いて腐食試験を行った。

塩で覆われた試験片をおさめたアルミナるつぼは室温から 10 K/min の昇温速度で所定温度 (900°~1050°C) まで加熱し、所定時間保持した後るつぼを炉外へ取り出し、融解塩を十分に取除いて空気中にて冷却した。このような空気中での冷却を行う際の温度差により生じる熱応力の影響を調べるために塩を用いずに試験片をアルミナるつぼに入れ、900°C、所定時間保持した後炉外へ取り出すというブランクテストも併せて行った。

腐食試験後の試験片は X 線回折試験により焼結体表面の単斜晶の割合を虎谷らの式^{17), 18)}を用いて体積分率と

して表し、また腐食の割合を調査するため、焼結体表面での相転移の活性化エネルギーを算出し⁹⁾、併せて焼結体表面を研磨しながら X 線回折試験により単斜晶の割合を調べることで腐食深さについても検討した。また腐食深さはマイクロメーターにより測定した。一方、微小部 X 線回折装置 (理学電機製、PSPC/MDG システム) により焼結体表面におけるイットリウムを含む化合物の生成の有無を調べた。更に腐食の進行状況を調査するために EPMA-SEM により、試験片断面の表面観察及び元素分析を行った。

X 線回折試験により試験片の相転移を調査する一方、ラマンスペクトルによる相転移の調査も併せて行った。ラマンスペクトルは日本分光工業製 (NR-1000) レーザーラマン分光装置を使用し、波長 5145 Å、出力 200~350 mW のアルゴンイオン・レーザーを光源として測定した。

正方晶ジルコニアの融解塩中での安定性を向上させるために、3Y-PSZ- Cr_2O_3 系焼結体を以下の方法により作製した。図 1 にはこの実験方法を簡単なフローチャートにして示してある。3Y-PSZ 粉末 (東洋曹達工業製、粒径 0.2~0.3 μm) をラバープレス (1 t/cm²) により成形 (50×40×5 mm) し、クロム酸水溶液を含浸させた。クロム酸水溶液は市販の無水クロム酸 (関東化学製、純度 98%) の飽和水溶液を用いた。この成形体にクロム酸飽和水溶液を常圧において 10 min 含浸させた後、1 h デシケーター中で乾燥させ、表面上に付着した余分なクロム酸水溶液を除去した。乾燥させた試験片はるつぼ炉 (山田電機製、口径 200 mm φ) を用いて 10 K/min の昇温速度で 500°C まで昇温した。この温度で 20 min 保持した後に、炉内においてゆるやかに降温し、100°C 以下になった後に試験片を取り出し室温まで冷却した。これから 4×5×50 mm の試験片を切り出し、以後含浸及び焼成の操作を所定回数繰り返した。

こうして得られた 3Y-PSZ- Cr_2O_3 焼成体は X 線回折

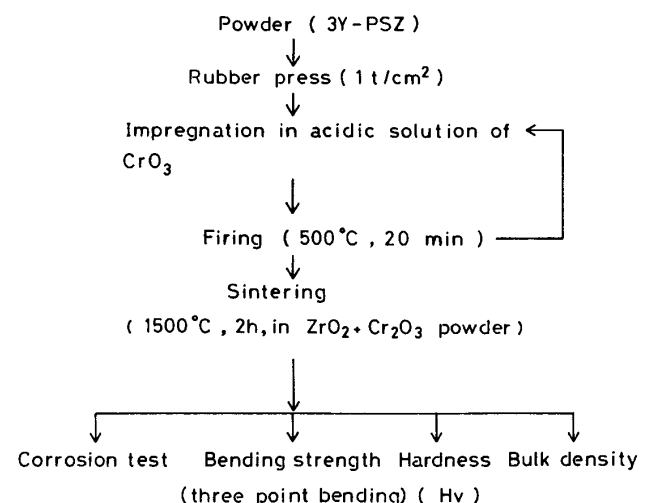


Fig. 1. The flowchart of an experimental procedure.

試験により相組成を、アルキメデス法によりかさ密度を、マイクロビッカース硬度計により硬度を、スパン 30 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の 3 点曲げ試験により機械的強度を測定した。

3 Y-PSZ-Cr₂O₃ 焼結体は引き続きケラマックス炉（西村工業製）を用いて昇温速度 4 K/min で 1500°C まで昇温し 2 h 保持して焼結体を作製した。焼結は ZrO₂ と Cr₂O₃ 混合粉末中にて行い、得られた試験片は焼成体同様、相組成、密度、硬度、機械的強度、融解塩中での安定性を調べた。

3. 結果及び考察

3 Y-PSZ 焼結体の腐食試験を各種融解塩中で行い、焼結体表面の正方晶から単斜晶への相転移の様子を調べた結果を図 2 に示す。この図から分かるように、Na₂CO₃, Na₂SO₄+NaCl, K₂SO₄ などの融解塩に対しては浸漬時間 1 h では焼結体表面の単斜晶への相転移は全く見られなかった。また、ブランク試験においても相転移は認められなかった。しかし、Na₂SiF₆ や Na₂SiF₆+NaCl+KCl といった融解塩環境下においては浸漬時間 5 min にして焼結体表面に 90% 以上の相転移が認められた。また、NaCl+KCl の融解塩環境下でも相転移は生じないことから 3 Y-PSZ 焼結体表面は Na₂SiF₆ というフッ化物系融解塩によって激しく腐食を受けることが示唆される。

次に、焼結体表面に生じたこの相転移がどれほど焼結体内部へ進行しているかを調べるために、焼結体表面を慎重に研磨しながら X 線回折試験を行い、単斜晶への相転移について調べた。図 3 に Na₂SiF₆ 融解塩環境下

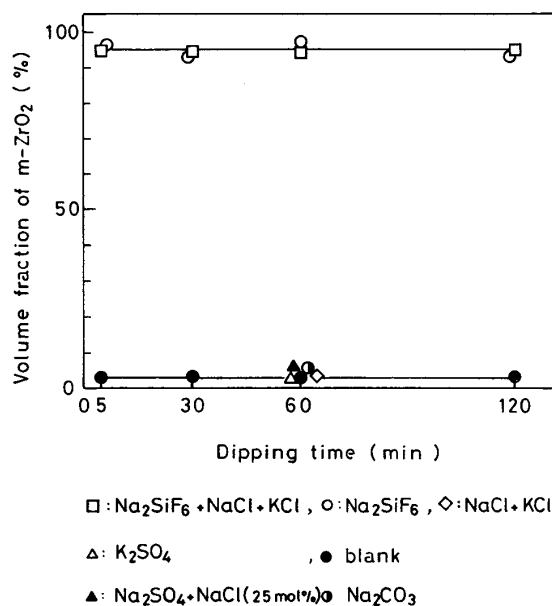


Fig. 2. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of the dipping time for 3 mol% Y₂O₃ partially stabilized ZrO₂ (3 Y-PSZ) in various molten salts. Holding temperature : 900°C

での浸漬時間に対する腐食深さをプロットした。浸漬時間 5 min から 200 min へと経過するにつれ相転移による腐食は次第に焼結体内部へ進行していき、浸漬 5 min では 90 μm, 200 min では 300 μm 程度にまで及んでいた。

図 4 に腐食を受けた焼結体断面の SEM 像とこれに対応した面についての EPMA による元素の面分析の結果を示す。EPMA と SEM の結果、表面でのイットリウム元素の引き抜きは認められず、微小部 X 線回折装置による試験でもイットリウム系の化合物は確認できなかった。このことから、相転移は固溶しているイットリウムイオンが反応しているのではないと思われる。また、前述の X 線回折試験の結果からも相転移を伴う腐食は表面より 300 μm ほど焼結体内部へ進行していることから、3 Y-PSZ 焼結体に見られるこの著しい相転移は塩の成分である負イオンの F 及び陽イオンの Si 及び Na によるものであると思われる。

そこで、アルカリ金属フッ化物の陽イオンの影響を調べる目的で LiF, NaF, KF, CsF を選び 900°C, 200 min で腐食試験を行った結果を図 5 (a) に示す(ただし、NaF は 900°C では融解しないため 1000°C で調べた)。図 5 (b) は、この結果を陽イオンのイオン半径についてまとめたものである。この二つの図より、陽イオンのイオン半径の小さいものほど、焼結体表面の相転移の割合は大きく、腐食深さもイオン半径に依存していることが分かった。

KF 中で腐食試験後の 3 Y-PSZ 焼結体は X 線回折試験によって相転移が確認されたが、そのラマンスペクトルを図 6 (a) に示す。図から分かるように、単斜晶特有の散乱バンド (118 及び 119 cm⁻¹) が現れている。一方、この図 6 (b), (c), 及び (d) はそれぞれ KCl, KBr, KI 中で腐食試験を行った場合のラマンスペクトルである。これらには単斜晶特有の散乱バンドは見られず、正

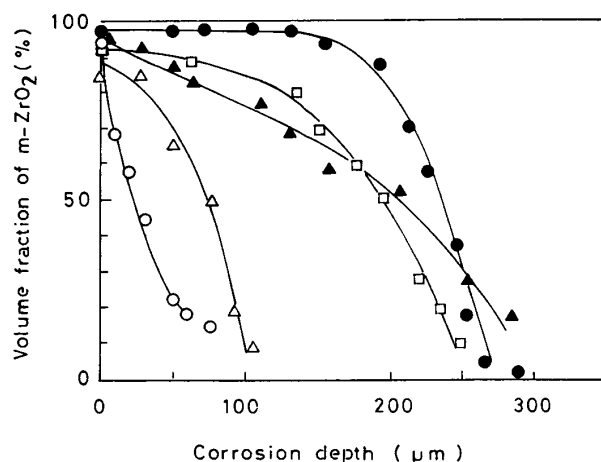


Fig. 3. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of the corrosion depth for 3 Y-PSZ in Na₂SiF₆. Holding temperature : 900°C

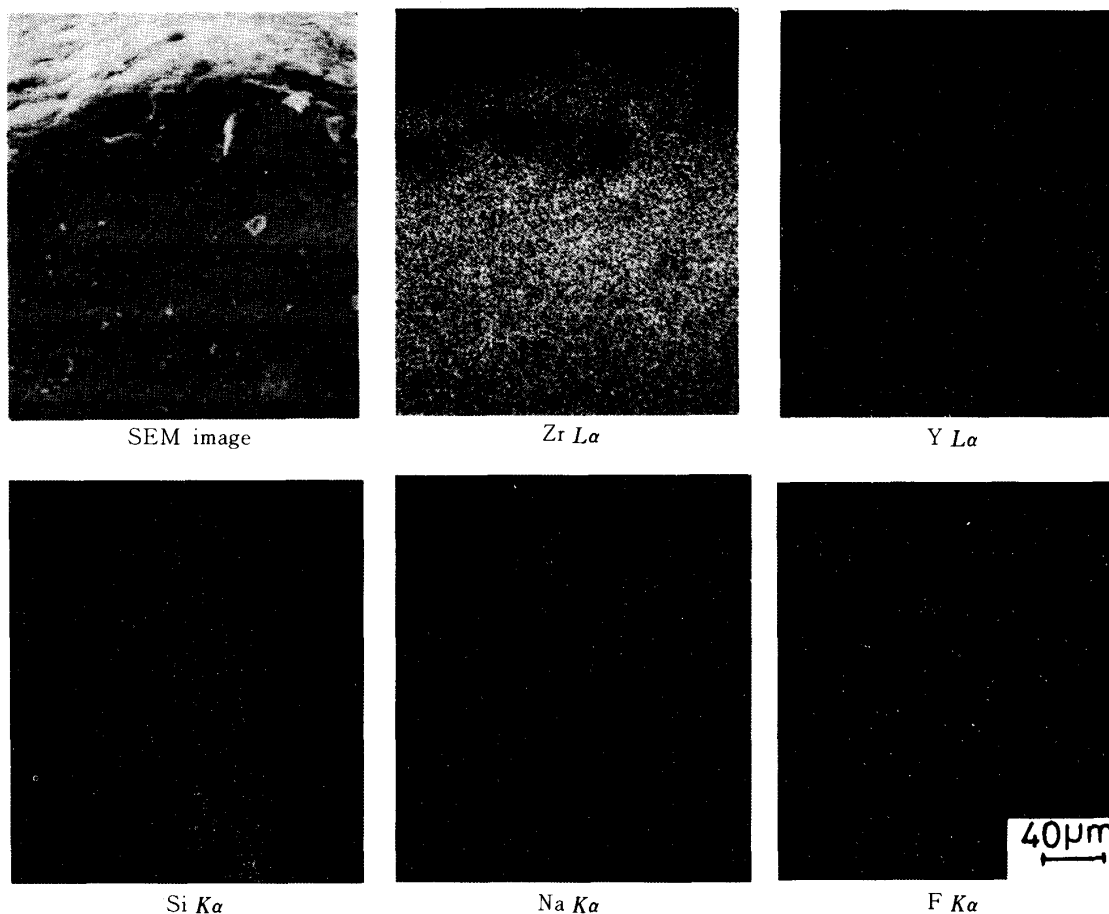


Fig. 4. Scanning electron micrographs and electron probe microanalyses of 3Y-PSZ dipped in Na_2SiF_6 . Holding temperature : 900°C , Holding time : 200 min

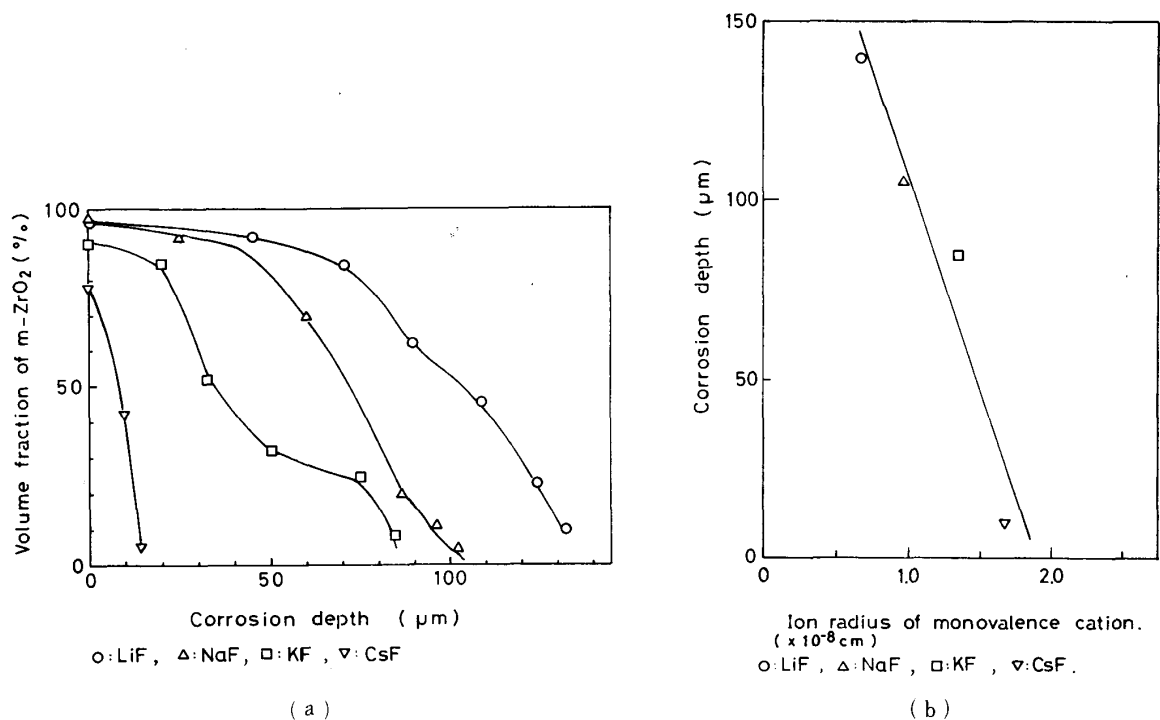


Fig. 5. Effect of alkaline fluoride on corrosion (a) and ion radius of univalent cations on the corrosion depth (b) of 3Y-PSZ.

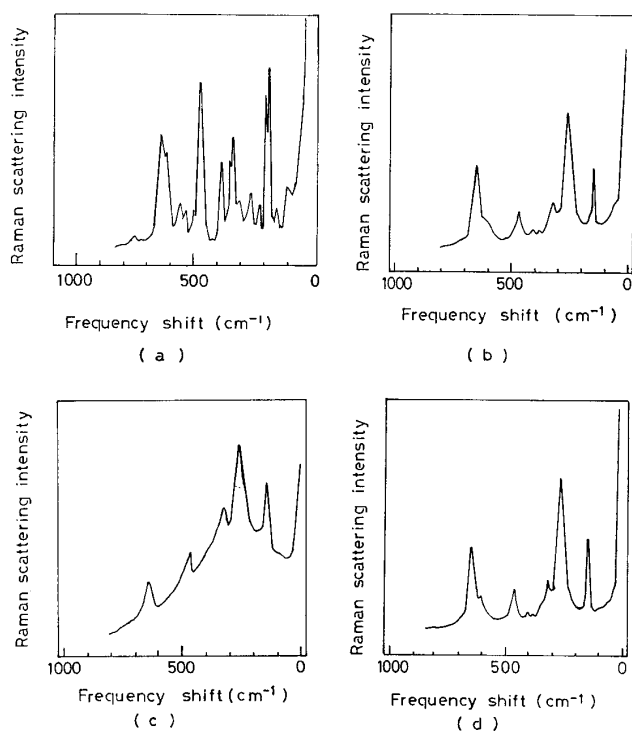


Fig. 6. Raman spectra of 3Y-PSZ.
 (a) 3Y-PSZ in KF, (b) 3Y-PSZ in KCl,
 (c) 3Y-PSZ in KBr, (d) 3Y-PSZ in KI.
 Holding temperature: 900°C, Holding time: 200 min

方晶特有の散乱バンド (148 及び 264 cm^{-1}) が見られることから、相転移はフッ化物によって生ずることが分かる。

しかし、フッ化物でも PbF_2 中での腐食後の結果は特異なものであった。まず、腐食実験前後の 3Y-PSZ 焼結体の写真を図 7 (a) に示す。左は試験前の、右は試験後の焼結体であり激しく腐食を受けた様子がうかがわれる。図 7 (b) には腐食を受けた焼結体断面の SEM 像とこれに対応した面についての EPMA による元素の面分析の結果を示す。この図からもイットリウム元素の引き抜きは見られず、Pb, F イオンが焼結体内部へ深く侵入している様子が分かる。このように激しい腐食を受けた焼結体の X 線回折試験の結果からは、相転移は確認されなかった。そこで、表面付近の相転移の有無をラマンスペクトルで調べたところ、図 7 (c) に示すように正方晶特有の散乱バンドが現れていた。以上示したように Pb, F 両イオンとも焼結体内部へ深く侵入しているにもかかわらず、相転移を生じない理由は、焼結体内部へ侵入した Pb が正方晶に対して強い拘束を与えているためであると思われる。また、この PbF_2 についての実験結果は相転移が F の存在のみに依存するのではないという先の考えを裏付けるものと思われる。更に比較のために 3Y-PSZ に Al_2O_3 を 20 wt% 添加した後 HIP 処理を施した 3Y-PSZ- Al_2O_3 系焼結体についても同様な腐食試験を行った結果、浸漬時間約 200 min で同程度の深さまで転移層が広がっていた。

図 8 (a) には腐食を受けた 3Y-PSZ- Al_2O_3 焼結体断面の SEM 像とこれに対応した面についての EPMA による元素の面分析の結果を示す。3Y-PSZ 同様イットリウム元素の反応や引き抜きは確認できなかったが、面分析の結果 F 元素が焼結体内部深くまで侵入しているにもかかわらず Na, Si などの元素は表面近傍に見られる破壊を受けている部分に集中していることが分かる。また、微小部 X 線回折装置による試験ではイットリウム系化合物は確認できなかった。図 8 (b) に示した X 線回折試験の結果からも、この集中している部分に、激しい相転移が確認された範囲が対応しており、F 元素以外に陽イオンの影響が大きいことが分かる。

更に、この相転移の割合をおさえ相転移の焼結体内部への進行を防ぐために 3Y-PSZ- Al_2O_3 系焼結体を用いて腐食試験を行った。

ここで、3Y-PSZ へのクロム酸水溶液の含浸回数に対する焼成体及び焼結体の相対密度の変化を図 9 に示す。焼結体の密度測定は、アルキメデス法によりかさ密度を測定し、理論密度は X 線密度とその組成より計算により求め、その比として算出した。その結果、含浸回数の増加に伴い焼成体密度は次第に向上していき、含浸回数 9 回 (Cr_2O_3 35 mol%) で最大に達し、以後一定となった。また、焼結体密度は Cr_2O_3 の増加に伴い次第に低下していくものの、 Cr_2O_3 35 mol% 含まれる含浸 9 回のものでは相対密度 94% となった。 Cr_2O_3 粉末 35 mol% と 3Y-PSZ 粉末をエタノール中において湿式混合し、エタノールを十分に揮発させた後、ラバープレス ($3\text{t}/\text{cm}^2$) で成形したものは、1500°C、2h 空気中において焼結を行っても相対密度は 60% にしかならず焼結がほとんど進行していなかった。一般に ZrO_2 - Cr_2O_3 系の焼結は難しく、常圧焼結では炭素粉末中での焼結¹⁹⁾やホットプレスを用いた研究報告²⁰⁾がある。

本研究で用いた含浸法はこのような特殊な焼結法を用いず 3Y-PSZ- Cr_2O_3 系焼結体を高密度化するのに適している。図 10 には焼結体の長軸切断面の SEM 像とこの面についての EPMA (島津製作所製) による $\text{CrK}\alpha$ 線を用いた面分析の結果を示す。クロム酸含浸という方法をとることにより焼結体中に Cr_2O_3 が均一に分散していることが分かる。こうして得られた焼結体の機械的強度と含浸回数の関係を図 11 に示す。この図より分かるとおり強度は含浸回数によらずほぼ一定となりその値は 700~800 MPa であった。またビッカース硬度も同様に含浸回数によらず一定の値をとり、その値は 15000 MPa であった。このようにして合成した 3Y-PSZ- Cr_2O_3 はそのままでは焼結体密度が十分高くないため同様な環境において激しく腐食を受けた。そこで、焼成体にホウ酸の飽和溶液を含浸させ、 H_2BO_3 が B_2O_3 になる温度の 400°C において焼成し、 B_2O_3 を 0.2 mol% 以下

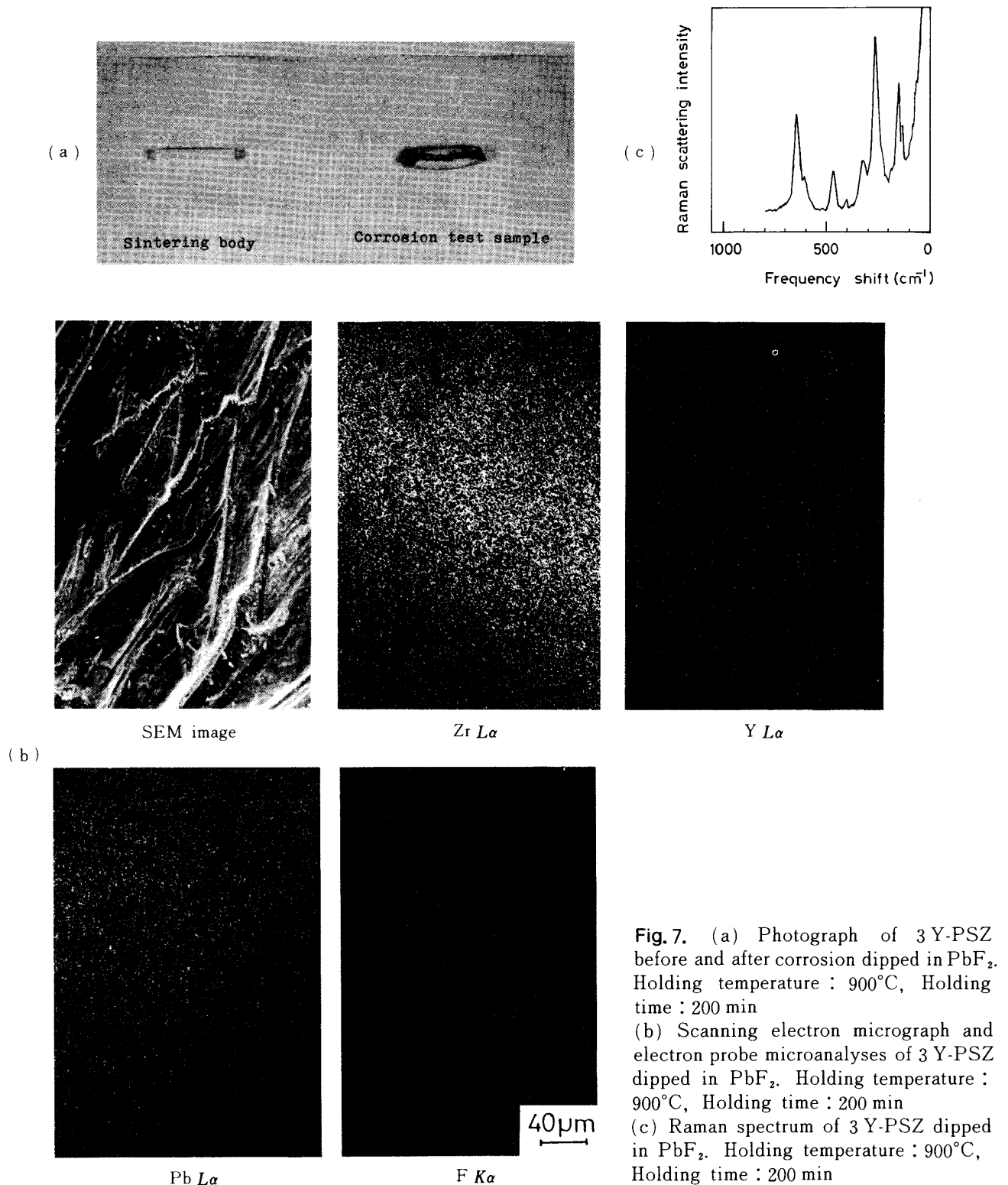


Fig. 7. (a) Photograph of 3Y-PSZ before and after corrosion dipped in PbF_2 . Holding temperature: 900°C , Holding time: 200 min

(b) Scanning electron micrograph and electron probe microanalyses of 3Y-PSZ dipped in PbF_2 . Holding temperature: 900°C , Holding time: 200 min

(c) Raman spectrum of 3Y-PSZ dipped in PbF_2 . Holding temperature: 900°C , Holding time: 200 min

含む焼成体を作製し、引き続き混合粉末中 1500°C , 2 h 焼結を行ったところ相対密度は 98% にまで高密度化した。この焼結体の機械的強度は $600\sim 700\text{ MPa}$ であったが、腐食試験を行ったところ、図 12 に示すように表面の相転移の速度は遅く、腐食深さも $200\mu\text{m}$ と比較的浅いものとなった。これは、 Cr_2O_3 と B_2O_3 により化学的に耐腐食性を向上させたためであると思われる。

3Y-PSZ- Cr_2O_3 焼結体についても上記の Al_2O_3 分散体同様にイットリウム元素の引き抜きや反応生成物は確

認できなかったが、元素の面分析の結果 F 元素が焼結体内部深くまで侵入しているにもかかわらず Na, Si といった元素は表面近傍の破壊をうけている部分に集中していることから、F 元素のほかの陽イオンの影響がここでも考えられる。

以上の結果より、著しい相転移は焼結体内へ侵入する F 元素によってマトリックスの拘束力が弱められ、これに伴い陽イオンが侵入し、拘束力を更に弱めて準安定な正方晶を完全に単斜晶へと相転移させるものと思われる。

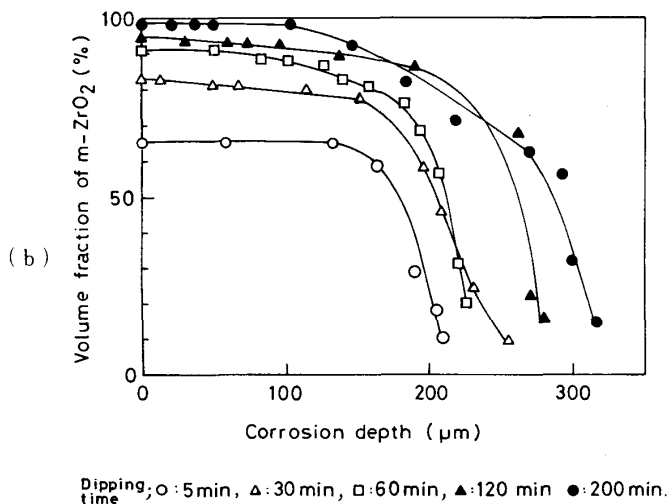
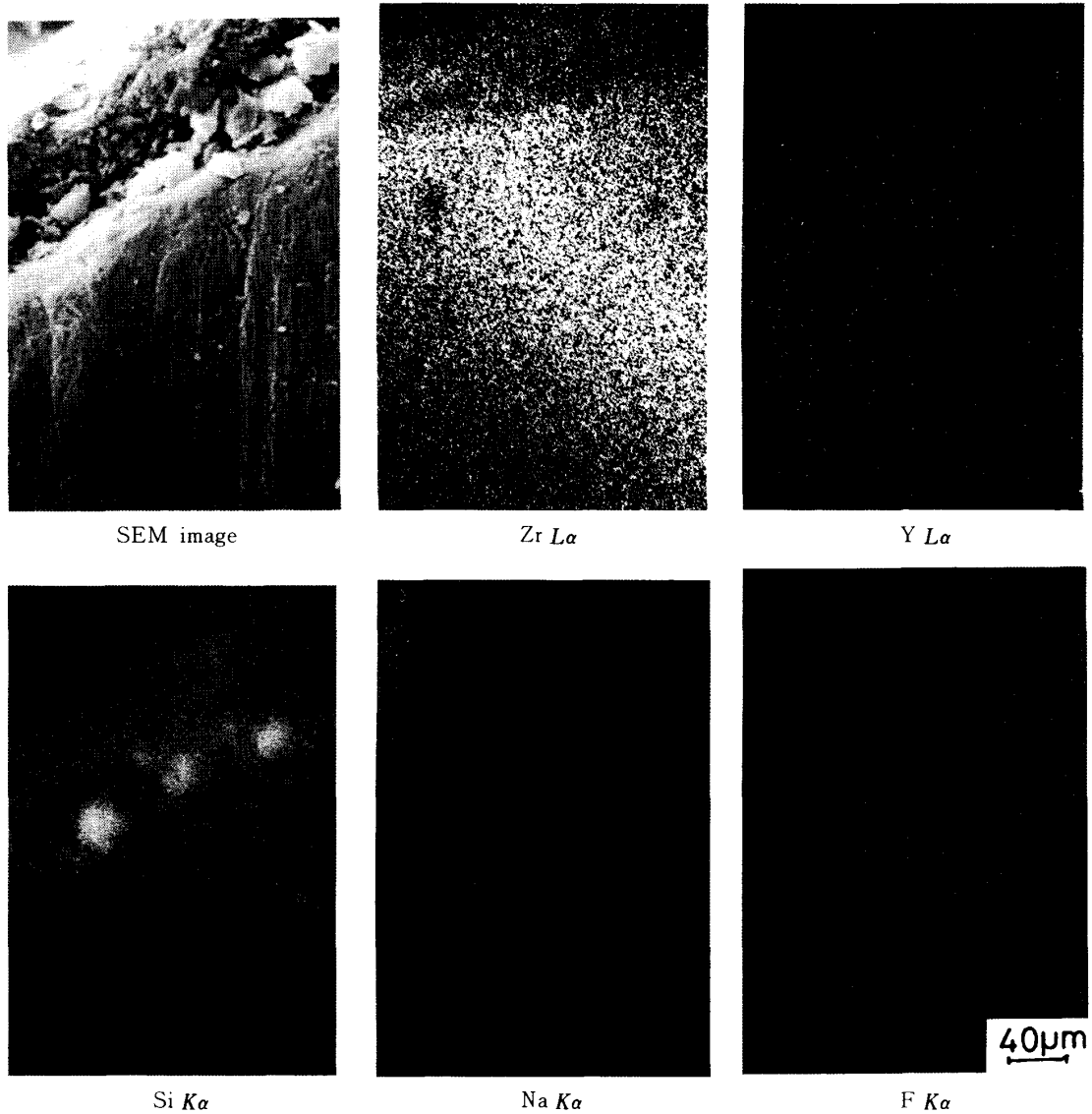


Fig. 8. (a) Scanning electron micrographs and electron probe microanalyses of 3 Y-PSZ- Al_2O_3 dipped in Na_2SiF_6 . Holding temperature: 900°C , Holding time: 200 min
(b) Volume fraction of m- ZrO_2 as a function of the corrosion depth for 3 Y-PSZ- Al_2O_3 dipped in Na_2SiF_6 . Holding temperature: 900°C

る。

図 13 に上記 3 種の焼結体の腐食深さをまとめて示した。この図から本研究で合成した含浸法による焼結体は腐食の進行を抑える効果があると思われる。

図 14 には、 900° 、 950° 、 1000° 及び 1050°C における 3 種の焼結体表面の相転移の速さを比較して示した。こ

の結果より、3 Y-PSZ 及び、3 Y-PSZ- Al_2O_3 の相転移に要する活性化エネルギーは 12 kJ/mol 及び、 44 kJ/mol であるのに対し 3 Y-PSZ- Cr_2O_3 では 152 kJ/mol となった。

以上の結果より、 Cr_2O_3 分散体は融解塩中での正方晶の安定性が高いことが分かった。

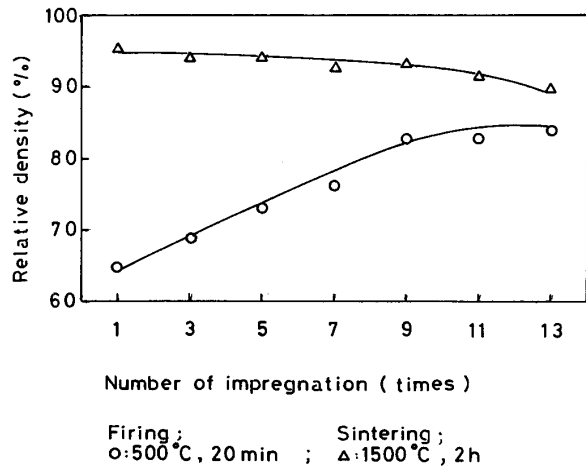


Fig. 9. Relative density as a function of the number of impregnation for 3 Y-PSZ-Cr₂O₃ system. Sintering temperature and time: 1500°C, 2 h. Firing temperature and time: 500°C, 20 min

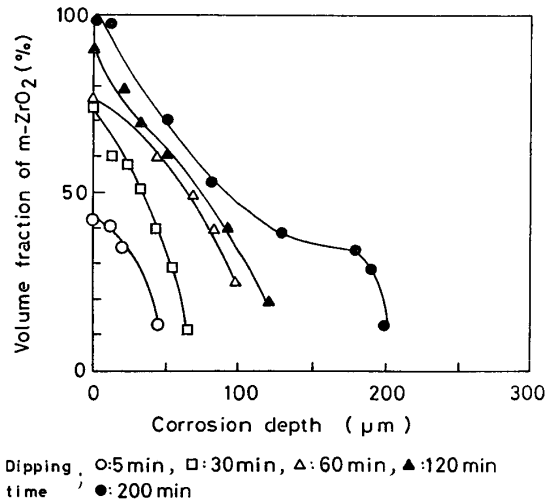


Fig. 12. Volume fraction of m-ZrO₂ as a function of corrosion depth for 3 Y-PSZ dipped in Na₂SiF₆. Holding temperature: 900°C

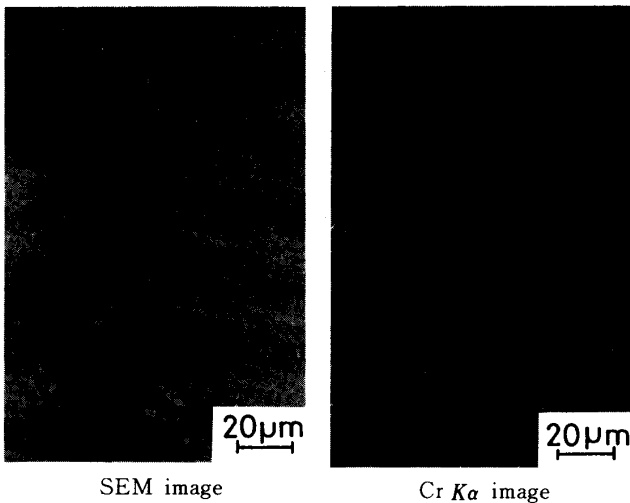


Fig. 10. Scanning electron micrograph and electron probe microanalyses of 3 Y-PSZ-Cr₂O₃ sintering body.

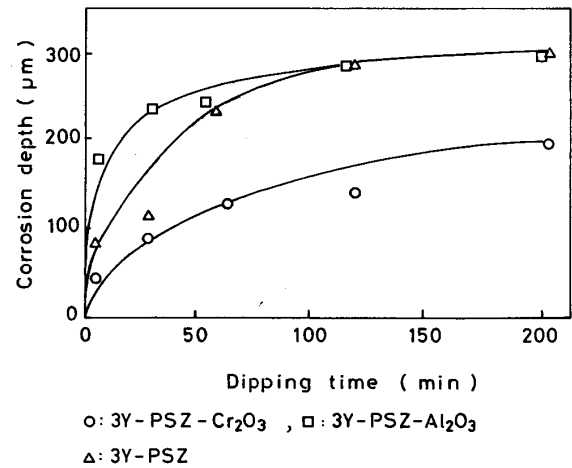


Fig. 13. Corrosion depth as a function dipping time for 3 Y-PSZ, 3 Y-PSZ-Al₂O₃, and 3 Y-PSZ-Cr₂O₃ system dipped in Na₂SiF₆ for 200 min. Holding temperature: 900°C

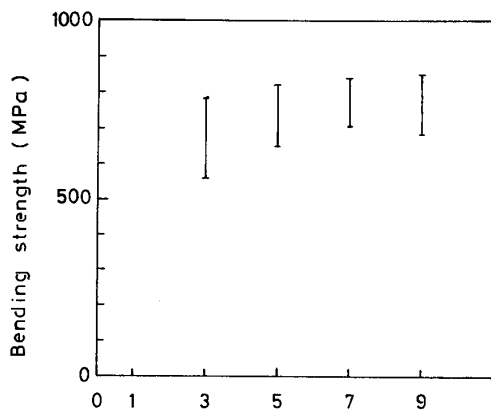


Fig. 11. Bending strength as a function of the number of impregnation for 3 Y-PSZ-Cr₂O₃ system.

4. 結 言

本研究では、正方晶ジルコニア焼結体の各種融解塩中における安定性を調べるために、3 Y-PSZ 焼結体を中心に腐食試験を行った。その結果を以下にまとめる。

(1) 腐食は、各種融解塩中フッ化物系でのみ著しく

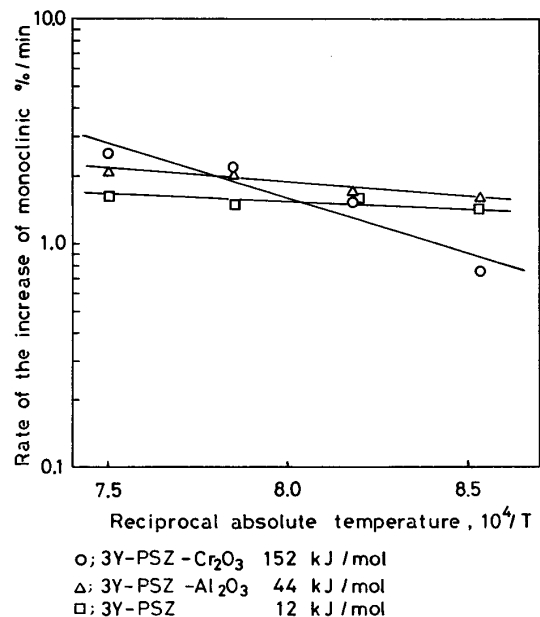


Fig. 14. Rate of an increase of monoclinic phase vs. reciprocal absolute temperature dipped in Na₂SiF₆.

起こり、焼結体表面には浸漬時間 5 min において 90% 以上の正方晶から単斜晶への相転移を引き起こした。

(2) 腐食の際の著しい相転移は、F イオンが陽イオンを伴って侵入することによりマトリックスの拘束力が著しく弱められるためであると思われる。

(3) フッ化物融解塩による相転移の割合と焼結体内部への相転移深さは、アルカリ金属のフッ化物では陽イオンのイオン半径に依存する。

(4) フッ化物系の塩の中でも PbF_2 は、激しい腐食を与えるにもかかわらず、焼結体表面に著しい相転移を生じさせない。これは、焼結体中に侵入した Pb が正方晶を拘束しているためであると推察される。またこの結果は、著しい相転移が単に F イオンの存在のもとで起こるのではないという上記 (2) の内容を裏付けるものと思われる。

(5) 融解塩中における正方晶の安定性を調べるために 3Y-PSZ, 3Y-PSZ- Al_2O_3 焼結体表面の相転移に要する活性化エネルギーを算出した結果、それぞれ 12 kJ/mol, 44 kJ/mol であった。この相転移の速度を更に遅くするために含浸法による 3Y-PSZ- Cr_2O_3 系焼結体を用いたところ相転移に要する活性化エネルギーは 152 kJ/mol となり焼結体表面の相転移の速度を低下させ、また、相転移の深さも 900°C では十分浅いものとなることが分かった。

謝 辞 ラマンスペクトル測定に御協力頂いた日本分光工業(株) 応用研究室の池田照樹、湯本政昭両氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小林啓佑, 正木孝樹, セラミックス, 17, 427-33 (1982).
- 2) 津久間孝次, 窪田吉孝, 延谷宏吉, 窯協, 92, 233-41 (1984).
- 3) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-212 (1984).
- 4) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 356-59 (1985).
- 5) 沖中秀行, 鳥井秀雄, 宮沢俊彦, 満田宏通, “ジルコニアセラミックス 3”, 内田老鶴圃 (1984) p. 45-60.
- 6) M. Watanabe, S. Iio and I. Fukuma, “Science and Technology of Zirconia”, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A. Heuer, “Advance in Ceramics 12”, The Am. Ceram. Soc. (1983) p. 391-98.
- 7) K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, *ibid.* (1983) p. 382-90.
- 8) H. Wilson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 455-58 (1978).
- 9) K. Nakajima, K. Kobayashi and Y. Murata, “Science and Technology of Zirconia”, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A. Heuer, “Advance in Ceramics 12”, The Am. Ceram. Soc. (1983) p. 399-407.
- 10) T. Sato and M. Shimada, 第 23 回窯業基礎討論会講演予稿集, 88 (1985).
- 11) 渡辺 宏, 近崎充夫, 窯協, 92, 308-13 (1984).
- 12) 吉村昌弘, 日向健裕, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス 2”, 内田老鶴圃 (1984) p. 137-47.
- 13) J. Hamilton and A. Nagelberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 686-90 (1984).
- 14) 山崎道夫, 日本金属学会報, 18, 256-61 (1979).
- 15) E. Criado, J. Moya and S. De Aza, *Int. J. Ceram.*, 7, 19-21 (1981).
- 16) 田中政直, 伊藤昭夫, 応用物理学会誌, 41, 51-58 (1972).
- 17) R. Garvie and P. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 303-05 (1972).
- 18) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-119 (1984).
- 19) A. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C-67 (1981).
- 20) M. Jayaratna, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯業協会昭和 59 年年会講演予稿集, 121-22 (1984).