

9.  $ZrO_2$ の圧力誘起相転移に及ぼす結晶子の大きさの影響

川崎 晋 司

$ZrO_2$  (ジルコニア) を室温で加圧すると、1 気圧で安定な空間群  $P2_1/c$  に属する単斜晶相から約 4 GPa で空間群  $Pbcm$  に属する斜方晶相へ、さらに約 12 GPa で空間群  $Pnma$  に属する斜方晶相へ相転移する。これら 2 つの高圧相のうち、低圧側で出現する空間群  $Pbcm$  の斜方晶相 (以下、斜方晶相と略す) の室温 1 気圧下への凍結は、従来困難であるとされてきた。これに対して、Suyama らは結晶子径約 30 nm の超微粒子を用いることで、この相の凍結が可能なことを示した。しかし、その後、この結晶子径効果について十分な実験はなされていない。本研究は、結晶子径が  $ZrO_2$  の圧力誘起相転移に及ぼす効果を明かにすることを目的とする。

まず、斜方晶相の高圧合成実験を行い、斜方晶相凍結の可能性と結晶子径との関係を調べた。出発試料として結晶子径が約 29, 45, 50, 62 nm の 4 種類を用意した。高圧相の凍結は、わずかな実験条件の違いが結果に大きな影響を与えるため、同一試料について 3 回以上合成実験を繰り返し行った。実験の結果、結晶子径が 29, 45, 50 nm の 3 試料については斜方晶相が単一相として、室温 1 気圧下へ凍結された。一方、結晶子径が 62 nm の試料については 3 回の実験のいずれにおいても、約 60 % が単斜晶相へ逆転移し、斜方晶の単一相は得られなかった。この結果から、ジルコニアの斜方晶相の凍結は、結晶子径が約 50 nm 以下のもののみ可能であることがわかった。

次に、結晶子径が相転移に及ぼす効果について調べるため、ダイヤモンドアンビルを用いた粉末 X 線回折により加圧にともなう相転移過程をその場観察した。試料として、結晶子径約 29, 62, 89 nm の 3 種類の超微粒子、及びフラックス法により合成した単結晶を粉碎した粗粒を用いた。この粗粒試料の結晶子径は、数  $\mu m$  以上であった。各試料に対して約 10 GPa までの圧力領域で、圧力を変えながら回折図形を観測し、相転移量の圧力変化を調べた。その結果、(1) 相転移を開始する圧力は結晶子径が小さい程高圧側へずれる (2) 結晶子径が 29, 62, 89 nm の試料については、単結晶を粉碎した試料に比べて、広い圧力領域にわたって低圧相である単斜晶相と高圧相である斜方晶相とが共存することがわかった。