日本金属学会誌 第 50 巻 第 12 号 (1986) 1101-1108

Y₂O₃ 添加部分安定化 ZrO₂ の状態図と組織

吉 川 昇* 須 藤 一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 12 (1986), pp. 1101-1108

Phase Diagram and Microstructures of Yttria Partially Stabilized Zirconia

Noboru Yoshikawa* and Hajime Suto*

Although the properties of Y₂O₃-ZrO₂ alloys have been extensively investigated for high strength ceramics, solid electrolyte and so on, the phase diagram of this alloy system in the temperature range over 1600°C (1873 K) has not been determined experimentally. In the present paper, the phase diagram of yttria partially stabilized zirconia (Y-PSZ) is proposed. The shapes of cubic-tetragonal (c-t) phase boundaries are like those in the diagrams of Co-Cu and several iron-base binary alloy systems in which Curie-point lines intersect miscibility gaps. The reason can be explained in the considerations that the c-t transition for pure ZrO₂ is para-ferroelastic type and that the lattice parameter of t-ZrO₂ changes with Y₂O₃ content continuously to that of c-ZrO₂.

Then the formation mechanisms of complex microstructures of Y-PSZ, for examples, {100} type ferro-elastic domain, spinodally decomposed {111} type modulated structure, lath- or lenticular-tetragonal martensite and herring-bone structure, are discussed by using presumed free energy-composition curves.

(Received April 30, 1986)

Keywords : free energy-composition curve, ferroelastic transition, martensitic transformation, microstructure, modulated structure, partially stabilized zirconia, phase diagram, yttria, zirconia ceramics

I. 緒 言

純 ZrO₂ には高温から CaF₂ 型立方晶(c 相), 正方晶(t 相), 単斜晶(m 相)の多形がある。これに Y₂O₃ や CaO を若干添加すると室温で準安定な t 相を含む部分安定化ジルコニア (PSZ) となり, 10% 程度添加すると c 相, つまり安定化ジルコニア (FSZ) となる。前者は強靱性セラミックスとして⁽¹⁾, 後者は固体電解質などとして多くの研究がある。これらの研究の出発点になる状態図も種々提案されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁶⁾が, 互いに違いのみでなく, 1600°C (1873 K) 以上のデータは極めて乏しく, もっともよく引用される Scott の状態図⁽¹⁰⁾でも推定線が引かれている。このため著者らは 1800°C (2073 K) までの温度域の (t+c) 相境界線を求めたところ, これまでの状態図とかなり相違するらしいことが分かった⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

そこで本報では 1800°C (2073 K) 以上の温度域の (c+t) 相境界組成を実測し, これから状態図を決定し, これに基づいて c 相から冷却したときに得られる複雑な組織の成因について考察した結果を報告する。

II. 試料および実験方法

前報⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾同様に東洋ソーダ社製共沈粉末を原料とし

た。とくに 2.5Y (2.5 mol% Y₂O₃), 3Y (3.0 mol% Y₂O₃) 試料を用いた結果を中心に述べる。圧粉, 1100°C (1373 K)・1 h の予備焼結, 1300°C・1 h (1573 K・3.6 ks) の本焼結により得られた外径約 6.4 mm, 長さ約 10 mm の円柱状試料の端面を研磨し, これをジルコニア保護管に納め, Fig. 1 に示す黒鉛のつぼを発熱体として高周波加熱を行った。加熱温度はつぼの蓋の中央の孔から内部をのぞいて光高温計で測定したが, Pt-40 Rh-Pt-20 Rh 熱電対による 1650°C (1923 K) までの検定の結果, 黒鉛のつぼ内部は完全黒体とみなして差支えないことを確めた。1800°C (2073 K) では 4 h (14.4 ks), 1900°C (2173 K) では 1 h (3.6 ks), 2000°C (2273 K) では 30 min (1.8 ks) 加熱後, 保護管ごと水中に投入した。試料が完全に黒化するまでに 2~3 s を要した。ジルコニアは代表的な固体電解質であり, 保護管内の空気中の O₂ が管壁を通して黒鉛のつぼ中に入ることは予測したが, 還元雰囲気中に試料がさらされることはないと考えて, 当初は Fig. 1, A のように保護管上部を開放しておいた。しかし, 焼入試料は僅かに灰色を呈しており, 試料中の O が若干不足したことが危ぶまれたので, 以後は B のように上部からポンペ O₂ を供給しながら加熱した。この試料は純白を呈し, 化学量論組成の O を含んでいるものと判断した。

焼入試料の予め研磨しておいた自由表面と切断面の

* 東北大学工学部材料加工学科 (Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Fig.1 Furnace for heat treatment.

EPMA 分析を行った。この条件は下記のとおりである。

加速電圧：20 kV，試料電流：30 mA，X線取り出し角：52.5°，計測特性線：ZrK α および YK α 。

電子顕微鏡用薄膜は、まず試料をダイヤモンドワイヤーソーで切断し、湿式エメリー研磨、ディンプルグラインダー研磨の後、イオンミリングにより研磨した。このさいの加速電圧は 5 kV，試料電流は 5 mA であった。

III. 実験結果と考察

1. 状態図の構成

保護管に O₂ を送入せず、大気に開放したまま 1900°C (2173 K) に加熱した後急冷した 3Y 試料の断面の EPMA 測定の結果を Fig.2 に示す。これから、この試料は 1900°C (2173 K) で単相であったことが分かる。ところが、O₂ を送入しながら同様に加熱した試料の断面は、Fig.3 のように、明らかに 2 相であったことを示している。Ackermann ら⁽¹⁹⁾ は O 不足の ZrO_{2-x} の c 相が安定化することを報告しているので、Fig.2 の結果は O 不足のためと思われる。ところが、Fig.3 の試料の断面の組織を調べたところ、Fig.4 に示したように、表面の 1 結晶粒だけが著しく粗大化しており、単相となっていた。この断面を表面近くから内部に向かって EPMA 測定を行った結果が Fig.5 である。すなわち表面 1 結晶粒に相当する 10 μ m の深さまでが、試料の平均組成である 3.0 mol% Y₂O₃ であり、これに続く約 30 μ m の深さまでは、濃度差のある 2 相となり、40 μ m 以上深くなると芯部と同等な約 3.5 mol% および 2.0 mol% Y₂O₃ の 2 相状態となっている (Ca 安定化 ZrO₂ 中の Zr⁴⁺

Fig.2 An EPMA chart of a 3Y-specimen heated at 1900°C (2173 K) without O₂ blowing and quenched.

Fig.3 An EPMA chart of the cross-section of a 3Y-specimen heated at 1900°C (2173 K) in oxidizing atmosphere and quenched.

Fig.4 An optical microphotograph of the cross-section of a 3Y-specimen heated at 1900°C (2173 K) in oxidizing atmosphere and quenched, showing a single phase grain layer at the free surface.

の 1800°C (2073 K) における拡散係数は 10^{-11} cm²/s である。これから $\sqrt{Dt}$ を t が 3600 s として計算すると 19 μ m となる)。

2.5Y 試料を 1800°C (2073 K)，3Y 試料を 1900°C (2173 K) に加熱した自由表面の EPMA 測定結果を Fig.6 に示すが、これでも表面は単相であった。さらに、1850°C (2123 K) で 4 h (14.4 ks) 加熱した 3Y 試料を 1/25 の傾斜で研磨し、実際の深さで 10 μ m に当る位置を観測した。Fig.7 はその組織であり、この矢印の部分 EPMA により約 10 μ m の間隔で線分析した結果を Fig.8 に示すが、確かに単相であり、その組成は 3.0 mol% Y₂O₃ であった。

Fig.5 An EPMA chart showing the change in concentrations of Y and Zr from free surface to the centre of the cross-section of a 3Y-specimen heated at 1900°C (2173 K) in oxidizing atmosphere and then quenched.

Fig.6 EPMA charts showing homogenized free surface of 2.5Y- (top) and 3Y- (bottom) specimens heated in oxidizing atmosphere at 1800°C (2073 K) and 1900°C (2173 K) respectively.

表面層と内部の組織の不一致について次のことが考えられる。(イ)表面は拡散が起りやすい。(ロ)t-c 転移に伴う体積変化による内部応力が拡散クリープ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾によって解放されやすい。(ハ)試料を挿入した CaO 安定化 ZrO₂ 管から Ca²⁺ 蒸気が発生してこれが試料中に拡散し、表面層の c 相安定化が起った。これらのうち(ハ)に関しては EPMA によってこの効果が無視できないことが分かった。そこで ZrO₂ 管の外側には Ar を流し、内部に O₂ を送入したところ、Ca²⁺ の侵入を抑制できた。そして 1950°C に加熱したところ内部も単相となった。以上のすべての測定結果を用い、また液相線や固相線は従来の推定線⁽¹⁶⁾を用いて構成した状態図を Fig.9 に示す。なお参考のために最近報告されている Ruh ら⁽¹⁶⁾による状態図も挿入しておいた。これは 1600°C (1873 K) 以下の各温度に加熱後急冷した試料の組

Fig.7 An optical micrograph of the obliquely polished surface of a 3Y-specimen heated at 1850°C (2123 K) for 4 h (14.4 ks) in oxidizing atmosphere and then quenched.

織から相境界を推定したものであるが、これらの実験データそれ自体は今回の状態図と矛盾しない。Fig.9 に示した状態図の形はキュリー一点曲線と 2 相分離曲線が交差する Co-Cu 系や多くの Fe 基 2 元系状態図の形と似ている(文献(30), (31)参照)。

2. 急冷組織と状態図による説明

Aldebert と Traverse⁽²²⁾によると、純 ZrO₂ の t 相の軸比 c/a は 1800°C (2073 K) まではほとんど変わらないが、それ以上で減少し、2300°C (2573 K) で 1 となり、格子定数 c, a の値は共に c 相の a の値に一致する。Scott⁽¹⁰⁾は t 相の

Fig. 8 EPMA line analysis of the obliquely polished surface (cf. arrow mark in Fig. 7) of a 3Y-specimen heated at 1850°C (2123 K).

Fig. 9 ZrO_2 - Y_2O_3 phase diagram. Solid marks; $t \rightleftharpoons m$ trans. temp. shown in the previous paper⁽¹⁷⁾. Open marks; max. and min. values of Y_2O_3 determined by EPMA. Cross marks; single phase was observed.

c 軸の値は Y_2O_3 濃度とともに直線的に減少し, a 軸の値は逆に直線的に増加して, 9 mol% Y_2O_3 とともに c 相の格子定数に一致する. 著者らの研究室でもこのことが確認されている. つまり c-t 転移は温度的にも組成的にも連続であり得る. Aizu⁽²³⁾は強磁性, 強誘電性, 強弾性 (ferroelastic) と結晶構造の関係を論じているが, これを引用して Michel ら⁽²⁴⁾は純 ZrO_2 の $c \rightleftharpoons t$ 転移が para-ferroelastic タイプであり, アーク溶解した 3 mol% Y_2O_3 -

ZrO_2 中に見られるドメイン構造は上記の相転移によって形成されたものであると説明した. そして Rouanet⁽²⁵⁾は 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 の t-c 転移点 T_c が 2000°C であると報告している.

結晶幾何学によれば⁽²⁶⁾, AX_2 型イオン結晶の場合, A イオンの周囲に 8 個の X イオンが配置される CaF_2 型構造が安定であるためには, 両者のイオン半径比 r_A/r_X が 0.73 以上でなければならない. $r_A/r_X < 0.73$ になると, 正六面体を構成する 8 個の X イオンの中央の空間が A イオンにとって広すぎる. そしてたとえば r_A/r_X が 0.6 程度になると A イオンの周りに 6 個の X イオンが配位する TiO_2 型構造ができる⁽²⁶⁾. この観点から ZrO_2 の構造を考えると, $r(\text{Zr}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.66$ であるから, c 相は本来安定でなく, O^{2-} イオンの配置が正六面体から基だひずんだ t 相や m 相のほうが Zr^{4+} イオンの入る空間を狭くなるので具合がよい. 還元雰囲気に加熱されて O^{2-} が不足したり, CeO_2 添加のように Zr^{4+} より大きいイオン半径の Ce^{4+} を添加すると c 相が安定化することも上の理由で説明できる. さらに Zr^{4+} より大きなカチオン半径の CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 などを添加すると O^{2-} 空孔密度も同時に増すので, FSZ をつくりやすい. 公表されている ZrO_2 基 2 元系状態図はすべてこの考えで説明できる.

このようにして安定化された FSZ はしばしば規則構造を示す⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾. これらの多くは O^{2-} 副格子における O^{2-} 空孔の規則配列と一般に考えられている (Y_2O_3 の結晶は c- ZrO_2 構造の O^{2-} イオンが規則的に抜けた構造である.). ところで, 規則格子合金のうちにはスピノーダル分解するものがある. 異種原子が引き合うときに規則格子が形成され, 互に反発し合うときに相分離が起るといふ常識からすれば, 規則格子形成型合金系のスピノーダル分解はあり得ないように思われるが, この現象は規則格子を構成している 1 つの副格子内に限って相分離が起るといふ理論の説明⁽³⁰⁾や, 磁区や規則格子が形成されると, 自由エネルギー: 組成曲線 (G-X 曲線) に下に凸の膨らみができるので, 規則格子形成合金系でもスピノーダル分解が起り得るといふ説明もなされている⁽³¹⁾⁽³²⁾.

以上のことを考慮して, Fig. 9 に示した状態図に矛盾しないように G-X 曲線を Fig. 10 のように想定した. まず c 相の自由エネルギー, G^c が高 Y_2O_3 側で下に膨らんでいるのは O^{2-} 副格子における短範囲規則格子⁽³³⁾を配慮したためである. c $\rightarrow$ t 変態によるエネルギー減少量 $\Delta G^{c \rightarrow t}$ は 2300°C (2573 K) 以下で問題となり, 低温になるほど大きくなるが, Y_2O_3 量とともに, t 相の軸比 c/a が 1 に近づくことを考慮して次第に小さくなるように画いてある.

ところで佐久間らはアーク溶解によって約 1 mass% O が不足している Y_2O_3 添加 PSZ について次のことを観測している⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾. (イ) c 相中に形成された t 相の晶癖面は $\{110\}_c$ である. これを $\{110\}$ 型 t 相ということにする.

Fig.10 Presumed free energy-concentration curves for ZrO₂-Y₂O₃ alloy system.

する c, t 相, herring-bone 組織内に同じように形成される。なお, Chaim ら⁽³⁷⁾は佐久間らの herring-bone 組織と類似の組織が双晶をもつ t 相であるとしている。

Michel ら⁽²⁴⁾はアーク溶解した試料中に {001}_e を晶癖面とする微細組織を見出し, これは強弾性体のドメイン構造と述べている。これを {100} 型ドメインと呼ぶ。

さて, 1900°C (2173 K) から急冷した試料の組織の一例を Fig.11 に示す。(A) と (B) は電子線入射方向を異にする写真で, 矢印 P は同一位置に相当することを示している。微細組織の縞目の方位から, (A) 上部には {111} 型変調構造が, また下部と (B) の上部に {100} 型ドメイン構造が形成されていると思われる。前者のほうが微細である。

Fig.12 も同様の試料の組織で, 縞の方位から {110} 型 t 相のコロニー⁽³⁷⁾か {111} 型変調構造と思われるが, その方向はかなり大きく揺れている。

Fig.13 は 2000°C (2273 K) より徐冷した 3Y 試料の組織である。〈231〉に平行な縞は {111} 型変調構造のトレースと思われるが, これに交差する〈331〉に平行な縞は {111} 型変調構造のトレースとは一致せず, {110} を晶癖

Fig.11 TEM photographs of nearly the same field in a 3Y-specimen quenched from 1900°C (2173 K). The P-point in (A) corresponds to that in (B). The direction of electron beam is parallel to <100> for (A) and <211> for (B).

(ロ) マルテンサイト変態により, レンズ状の t 相とともに herring-bone 組織が得られる。これは微細双晶を含む t 相とも思われるが, また菱面体晶 (r 相) の可能性がある。屈曲する組織の界面は {110}_e に平行である。これを {110} 型 herring-bone 界面という。(ハ) マルテンサイト変態したレンズ状の t 相や herring-bone 組織を含む c 相を約 1500°C (1773 K) に加熱すると, スピノーダル分解によると思われる変調構造ができる。その縞目は 〈111〉_e に直交するので, これを {111} 型変調構造と呼ぶ。これは共存

面としているように思われる。この縞の方向は位置の移動とともに連続的に変っている。なおこの電子回折像は m 相であることを示しているが, 冷却過程に形成された上記微細組織は最後に m 相にマルテンサイト変態した後も引き継がれるものと思われる。純 ZrO₂ m 相に特徴的な粗い双晶はみられない。

Fig.14 は 1900°C (2173 K) から急冷した 3Y 試料の組織写真である。(A) 中 (a) の t 相の晶癖面は {110} 型であるが, (b) 部のそれは {110} より傾いており, (B) 中 (b) の

Fig.12 A TEM photograph and the ED pattern of a 3Y-specimen quenched from 1900°C (2173 K). Modulated structure is nearly parallel to $\langle 011 \rangle$.

Fig.13 A TEM photograph and the ED pattern of a 3Y-specimen furnace-cooled from 2000°C (2273 K), showing modulated structure and monoclinic phase.

t 相の晶癖面は $\{110\}$ 型であり得ず, $\{111\}$ の可能性が高い. これらの例のように, 今回の試料中の微細構造の方位は従来の報告に大体一致するものが多かったが, 揺ぎがあり, 異なる例も少なくなかった.

これらの複雑な冷却組織の成因を, Fig.9 の状態図や Fig.10 の G-X 図を引用して考えてみる.

$\{100\}$ 型ドメインも $\{111\}$ 型 t 相も c 相域からの冷却中に無拡散的に形成されるが, その駆動力は ΔG^{t-c} であり, Fig.10 のように変化する. 冷却速度が大きく, O^{2-} 空孔濃度の高いアーク溶解試料中に $\{100\}$ 型ドメイン構造が見出されず, 今回の試料には見出されたことは, これが $\{111\}$ 型 t 相より高温で, 小さい ΔG^{c-t} で形成され, レンズ状 t 相はさらに過冷された状態で, 大きい ΔG^{c-t} を駆動力として形成されたのであろう. herring-bone 組織は O が不足し, 急冷された試料中にレンズ状 t 相とともに大きな集団となって見出されたが, 今回の試料中ではほとんどみられなかった. このことから, herring-bone 組織はレンズ状 t 相よりもさらに過冷された状態で形成されたのであろう. Fig.15 は今回の試料中に見出された組織で, B, C で示した縞の方位は herring-bone 組織の一つの特徴である $\{110\}$ 界面のトレースに一致するけれども, A, D の方位はこれと異なり, herring-bone 組織になり得なかった中間の組織ではなかろうか.

Fig.10 で, 母相が t 相のときは変曲点 r と s の間で, c 相のときは r' と s' の間でスピノーダル分解が起り得る. 冷却速度が十分大きくなかった今回の試料中に $\{111\}$ 型変調構造がしばしばみられたことから, これがスピノーダル分解によるものと思われる. これは拡散によって進行するので, Fig.11 に示したように $\{100\}$ 型ドメインより波長の短い組織となったのであろう. Kandil ら⁽³⁸⁾によると, c 相の $c_{44}/2(c_{11}-c_{12})$ は 0.4 程度であり, $\langle 111 \rangle$ 方向がもっとも弾性的に軟らかい. スピノーダル分解の進行に伴う局所的な比容の揺ぎによるひずみエネルギーを緩和するために $\langle 111 \rangle$ に直交する変調構造になったに違いない. 一方 c 相中の相隣る O^{2-} イオンが交互に $\langle 001 \rangle$, $\langle 00\bar{1} \rangle$ 方向に僅かずつ変位して t 相に無拡散的に転移したものが $\{100\}$ 型ドメイン組織であらう.

Fig.14 TEM photographs and ED patterns of a 3Y-specimen quenched from 1900°C (2173 K), showing lenticular tetragonal phase and fine structure.

Fig.15 A TEM photograph and the ED pattern of a 3Y-specimen quenched from 1900°C (2173 K).

t 相の c/a が温度と組成によって連続的に変化することは、t 相の成長に対する拘束条件が冷却条件によって変わることを意味する。このために t 相の成長方向に揺ぎが起ったのであろう。佐久間らの実験⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾のように等温時効処理をすれば拘束条件が定まり、方位の揺ぎの少ない {111} 型変調構造が得られたものと思われる。

IV. 結 言

雰囲気に着意して実験的に ZrO₂ 側 ZrO₂-Y₂O₃ 系状態図

を構成した。この状態図に矛盾しないように、また、t 相の軸比 c/a が昇温や Y₂O₃ 濃度の増加により 1 に近づくこと、さらに c-ZrO₂ 中の O²⁻ 空格子点が規則配列する性質のあることを考慮して、本系の自由エネルギー・組成曲線を想定した。そしてこれに基づき、c 相領域から冷却、あるいはこれを時効したときに現われる複雑な組織変化を考察した。

最後に今回の実績に協力された鈴木光雄工学士の労に謝意を表す。

文 献

- (1) 須藤 一, 佐久間健人: 日本金属学会会報 **22** (1983), 887.
- (2) R. C. Garvie, R. R. Huggan and R. T. Pascoe: Nature, **258** (1975), 703.
- (3) N. Claussen and G. Petzow: Proc. 4th Int. Meeting on the Modern Cer. Tech., Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, Oxford, N. Y., (1980), 680.
- (4) F. F. Lange: J. Mat. Sci., **17** (1982), 235.
- (5) R. M. McMeeking and A. G. Evans: J. Amer. Cer. Soc., **65** (1982), 242.
- (6) P. Duwez, F. H. Brown Jr. and F. Odell: J. Electrochem. Soc., **98** (1951), 365.
- (7) F. Fan, A. K. Kuznetsov and E. K. Keller: Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1962), No. 7, 1141.
- (8) D. K. Smith: J. Amer. Cer. Soc., **49** (1966), 625.
- (9) K. K. Srivastava, R. N. Datil, C. B. Chaudhary, K. V. Gokhale and E. C. Subbarao: Trans. J. Brit. Cer. Soc., **73** (1974), 85.
- (10) H. G. Scott: J. Mat. Sci., **10** (1975), 1527.
- (11) S. P. Ray and V. S. Stubican: Mat. Res. Bull., **12** (1977), 549.
- (12) S. P. Ray, V. S. Stubican and D. E. Cox: Mat. Res. Bull., **15** (1980), 1419.

- (13) H.G.Scott : Acta Cryst., **B33**(1977), 281.
(14) V.S.Stubican, R.C.Hink and S.P.Ray : J.Amer. Cer.Soc., **61**(1978), 17.
(15) C.Pascual and P.Duran : J.Amer. Cer. Soc., **66**(1983), 23.
(16) R. Ruh, K. S. Mazdiasni, P. G. Valentine and H.O.Bielstein : Comm. Amer. Cer. Soc.,(1984), Sep., C190.
(17) 吉川 昇, 須藤 一 : 日本金属学会誌, **50**(1986), 108.
(18) 吉川 昇, 江田浩之, 須藤 一 : 日本金属学会誌, **50**(1986), 113.
(19) R. J. Ackermann, S. P. Garg and G. Orange : J. Amer. Cer. Soc., **60**(1977), 341.
(20) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann : *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, N.Y., London, Sydney Toronto, (1975), 748.
(21) F.R.N.Nabarro : Rep. Conf. Strength of Solids, Univ. of Bristol, Bristol, Eng., (1947), 75 ; C. Herring : J. Appl. Phys., **21**(1950), 437.
(22) P.Aldebert, J. and P.Traverse: J. Amer. Cer.Soc., **68**(1985), 34.
(23) K.Aizu : Phys.Rev., **B2**(1970), 754.
(24) D.Michel, L.Mazerolles, M.Perez and Y.Jorba: J. Mat. Sci., **18**(1983), 2618.
(25) A.Rouanet: Rev.Int.Htes Temp.Réfract., **8**(1971), 161.
(26) 柴田栄一 : 無機化学原論, 結晶化学編, 養賢堂, (1939), 52.
(27) R.N.Patil and E.C.Subbarao : Acta Cryst., **A26**(1970), 535.
(28) S.C.Farmer, L.H.Shoenlein and A.H.Heuer : J.Amer. Cer.Soc., **14**(1975), 229.
(29) M.R.Thorner, D.J.M.Bevan and J.Graham : J. Solid State Chem., **1**(1970), 545.
(30) 久保 紘 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 83.
(31) 西沢泰二 : 日本金属学会会報, **17**(1978), 790.
(32) T.Nishizawa, M.Hasebe and M.Ko : Acta Met., **27**(1979), 817.
(33) R.Chaim and D.G.Brandon : Short Range Order Phenomena in ZrO_2 Solid Solutions, Advances in Ceramics, **8**(1984), 86. Sci. and Technology of Zirconia II, Ed.by N.Claussen, M.Rühle and A.H.Heuer, Amer. Cer. Soc., Columbus, OH.
(34) T.Sakuma, Y.Yoshizawa and H.Suto : J.Mat. Sci., **20**(1985), 1085.
(35) T.Sakuma, Y.Yoshizawa and H.Suto : J.Mat. Sci., Lett., **4**(1985), 25.
(36) T.Sakuma, Y.Yoshizawa and H.Suto : J.Mat. Sci., **20**(1985), 2399.
(37) R.Chaim, M. Rühle and A. H. Heuer : J.Amer. Cer.Soc., **68**(1985), 427.
(38) H.M. Kandil, J.D. Greiner and J.F.Smith : J. Amer. Cer.Soc., **67**(1984), 341.