

解 説

YSZ 多結晶体の熱伝導特性へ与える欠陥構造の影響

佐々木 一哉

東海大学工学部動力機械工学科

(受取日：2013年2月7日，受理日：2013年2月28日)

Influence of Defect Structure on the Thermal Conduction Characteristic of YSZ Polycrystalline

Kazuya Sasaki

^aDepartment of Prime Mover Engineering School of Engineering, Tokai University
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

(Received Feb. 7, 2013; Accepted Feb. 28, 2013)

Based on author's research data obtained by using microstructure-controlled sintered dense yttria-stabilized zirconia (YSZ) pellets and porous YSZ pellets, influence of defect structure on the thermal conduction characteristic of dense YSZ polycrystalline and porous YSZ polycrystalline is explained. The difference in the specific heat capacity between 3YSZ ($Y_2O_3/ZrO_2 = 3/97$ (mol)) and 8YSZ ($Y_2O_3/ZrO_2 = 8/92$ (mol)) is discussed from the point of view of the number of lattice defects introduced to YSZ by doping Y_2O_3 . Thermal diffusivity in a high temperature region and a low temperature region is explained separately, respectively. Contributions of phonon diffusion and photon heat radiation in YSZ grain and pore to temperature dependency of the thermal diffusivity of 3YSZ and 8YSZ are clarified. In order to interpret their contributions, porosity, pore size, and grain-boundary concentration are used as a key factor.

Keywords: specific heat capacity, thermal diffusivity, thermal conductivity, lattice defect, microstructure, yttria-stabilized zirconia



佐々木 一哉
Kazuya Sasaki
E-mail: k_sasaki@tokai-u.jp

1. はじめに

ジルコニア (ZrO_2) は、 Zr^{4+} と O^{2-} からなるイオン性結晶である。 O^{2-} と Zr^{4+} のイオン半径比は 1.75 (1.40 nm/0.80 nm) であり、 Zr^{4+} は酸素 8 配位 (螢石構造) をとるには小さすぎるが酸素 6 配位 (ルチル構造) をとるには大きすぎる。そのため、 ZrO_2 は室温では酸素 7 配位に対応する単斜晶構造をとる。酸素 7 配位とは、酸素八面体 (6 配位) の 1 つの面 (三角形) の中心に酸素を 1 つ加えたものである。しかし、高温になるにしたがい、熱振動によりアニオンとカチオンのイオン半径は見かけ上いずれも大きくなり、見かけ上のイオン半径比が小さくなる。その結果、(低温) 単斜晶 → 正方晶 → 立方晶 (高温) と転移する。¹⁻⁷⁾ 単斜晶から正方晶への相転移は 1440 K、正方晶から立方晶への相転移は 2640 K で生ずる。その後、2983 K で液相となる。

ジルコニアは、高融点、高強度、および良耐食性を有する。しかし、上述の相転移は体積変化を伴うため、相転移温度を挟む温度変化は、 ZrO_2 焼結体を破壊する。特に、1440 K で生ずる単斜晶から正方晶への変化では約 4 % の体積収縮を生じる³⁾ので、 ZrO_2 焼結体は容易に破壊に至る。つまり、ジルコニアを断熱材料として使用するには、大きな温度変化においても相転移が生じないように結晶構造を安定化させることが必要である。結晶構造を安定化させるには、CaO, MgO, あるいは Y_2O_3 といった低原子価の金属の酸化物を安定化剤として固溶させることが有効である。安定化剤を添加すると、高温で安定な立方晶 (螢石構造) (Fig.1) を低温まで安定化させることができる。

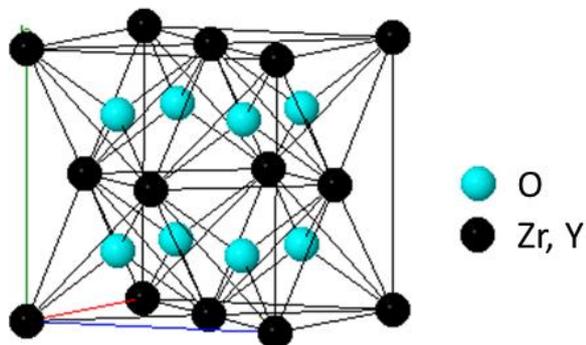


Fig.1 Crystal structure of cubic yttria-stabilized zirconia. Structure type; CaF_2 , Pearson symbol; cF12, Space group; $Fm\bar{3}m$, No.; 225.

Zr^{4+} サイトを Ca^{2+} , Mg^{2+} あるいは Y^{3+} が置換することで生じた電荷の不均衡は、 O^{2-} が欠損して酸化物イオン空孔が導入されることで補償される。空孔の数は、安定化剤の濃度と価数に比例する。3 価の酸化物である Y_2O_3 の固溶により安定化した場合 (Y_2O_3 安定化ジルコニア; YSZ) の酸化物イオン生成反応を Kröger-Vink 表記で示すと式(1)である。



ここで、 Y'_{Zr} は Zr^{4+} サイトを置換した Y^{3+} (正 1 価) であり、 $V_{O}^{\cdot\cdot}$ は酸素空孔 (負 2 価)、そして O_O^{\times} は酸素サイトに生成した O^{2-} (電気的に中性) である。酸化物イオン空孔は O^{2-} の見かけのイオン半径を小さくする。また、 Ca^{2+} , Mg^{2+} および Y^{3+} はいずれも Zr^{4+} よりもイオン半径が大きい。これらはいずれも、イオン半径比を低下させることにより、広い温度域で立方晶を安定化させる。YSZ では、Fig.2 に示すように、 Y_2O_3 を 9 mol% (Zr の 18 mol%) 以上置換固溶さ

せると、融点以下の全温度域で立方晶を安定化させることが可能である。⁷⁾

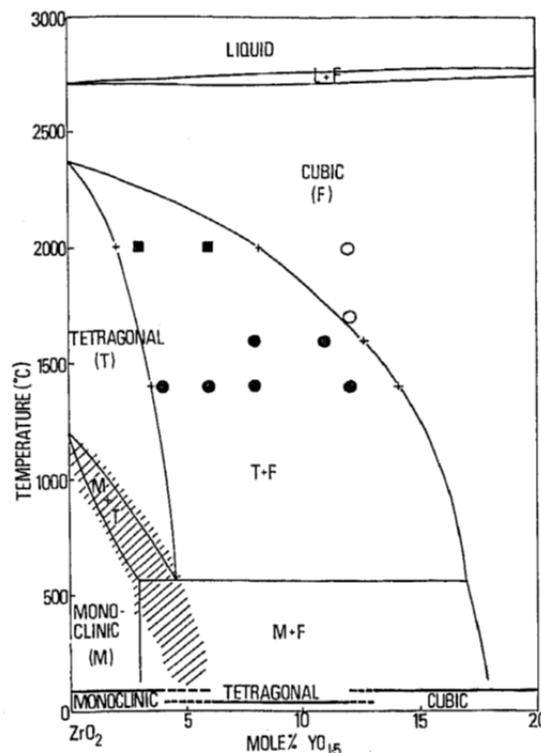


Fig.2 Phase diagram for the zirconia rich portion of the zirconia-yttria system.

これに対し、安定化剤の添加量を抑制し、中温域では立方晶と正方晶の 2 相混合状態が安定で、低温域では立方晶と単斜晶の 2 相混合状態が安定である組成では、優れた破壊じん性も実現される。通常、このような組成では、室温では単斜晶と立方晶の混合物となり機械的強度は小さくなる。しかし、このような組成においても、安定化剤の添加量や焼成温度を適切に制御することで、室温付近の低温でも準安定相である正方晶をも分散析出させることができる。⁸⁻¹³⁾ 通常これらを、部分安定化ジルコニアと呼ぶ。部分安定化ジルコニアでは、外力によりクラックが発生しても、正方晶の結晶粒が単斜晶に相転移して体積膨張することでクラックを押しつぶす。その結果、クラックの伝播は止まり、破壊に至らなくなる。

これらの種々の優れた特性を有する安定化ジルコニアおよび部分安定化ジルコニアは、熱伝導率も小さいことから、優れた断熱材料として期待され、研究・開発が進んでいる。最近の約 10 年間で、ガスタービンの断熱被膜用として、YSZ 膜の熱物性と原料粉末や成膜方法との関係が多くの研究により報告されてきた。¹⁴⁻¹⁶⁾ さらに、YSZ の熱中性子吸収断面積は、中性子データベース (Japanese Evaluated Nuclear Data Library-3.3, Japan Atomic Energy Agency) をもとに計算すると 3YSZ で 7.7 cm^{-1} , 8YSZ で 10.8 cm^{-1} であるように、高温で使用可能な代表的ステンレス鋼である SUS304 や SUS316 の 268 cm^{-1} や 272 cm^{-1} と比べて遥かに小さい。したがって、中性子経済性の点でも YSZ は好ましく、原子炉用の断熱材料としても有望である。

YSZ の比熱、熱拡散率および熱伝導率などの熱物性は、微細構造と安定化剤の量により異なる。しかし、安定化剤の量の影響については、Yang *et al.*¹⁵⁾ は Y_2O_3 濃度に依存しないと報告しているが、Bisson *et al.*¹⁷⁾ は Y_2O_3 濃度に強く

依存すると報告しているように、未だ見解が統一されていない。これは、研究用試料の微細構造も熱物性に複雑に影響していることが原因である。特に、これまでは YSZ の熱物性は単結晶¹⁷⁻¹⁹⁾ や気孔率が小さい焼結体²⁰⁻²²⁾ について研究されてきたが、原子炉用断熱材料として使用されるようなバルク多孔質焼結体に至っては、微細構造や組成の熱拡散率や熱伝導率への影響に関する研究自体があまり実施されていなかった。そこで著者らは、原子炉用断熱材として適切な YSZ のバルク多孔質焼結体の微細構造を制御する方法を確立し、²³⁾ この方法により精緻に制御された微細構造を有するバルク状の多孔質 YSZ 焼結体を用いて、安定化剤の量や微細構造の熱物性への影響を研究してきた。^{24,25)}

本論文では、著者らが行ったこれらの研究成果を中心に、安定化剤の添加や多孔質化により導入される欠陥構造とバルク多孔質 YSZ 焼結体の熱伝導特性との関係を解説する。第 2 章では、安定化剤として添加する Y₂O₃ の量が異なる緻密な YSZ 焼結体について、比熱容量、熱拡散率、および熱伝導率への格子欠陥などの影響を解説する。第 3 章では、熱拡散率へ与える YSZ の結晶粒径、結晶粒界密度、気孔率、気孔径、あるいは Y₂O₃ 添加量などによる熱拡散率への影響を、低温域と高温域に分けて解説する。本解説で用いるデータは、著者らの研究²³⁾ による微細構造制御技術により作製した試料に基づいており、その詳細は既報^{24,25)} を参照してほしい。基本的に、これらの試料においては、YSZ 結晶粒径は焼結温度により、気孔径は添加する造孔材 (polymethyl methacrylate, PMMA) の粒子直径により、さらに気孔率は焼結温度と造孔材の添加量により制御される。

2. 安定化剤固溶により導入される格子欠陥の影響

2.1 比熱容量

3YSZ (Y₂O₃/ZrO₂ = 3/97 (mol)) および 8YSZ (Y₂O₃/ZrO₂ = 8/92 (mol)) の比熱容量を、温度の関数として Fig.3 に示す。ただし、比熱容量は、原子数に依存するので、式 2 を用いて原子数比を合わせるように規格化した値である。

$$C_p^* = 3(3+2x)^{-1}C_p \quad (2)$$

ここで、 x は YSZ 中の Y₂O₃ のモル%, C_p^* は原子数で規格化した比熱容量である。 C_p^* は、全温度域で 3YSZ の方が 8YSZ よりも大きい。また、3YSZ と 8YSZ の C_p^* の比は、Fig.4 に示すように、573 K から 1273 K の全温度域では、温度上昇に伴い直線的に増大する。そして、最終的に高温では、Dulong-Petit の法則に従い、概ね 1 に収束する。

Fig.5 には、3YSZ および 8YSZ 中の立方晶の含有率の比 (=8YSZ 中の立方晶の割合 / 3YSZ 中の立方晶の割合) に対する、3YSZ と 8YSZ の C_p^* の比を示す。873 K 以上の立方晶と正方晶の混晶領域では、2 相の割合とともに C_p^* の比が変化する。しかし、873 K より低温の立方晶と単斜晶との混晶領域では、8YSZ 中の立方晶含有率と 3YSZ 中の立方晶含有率の比が一定であるにもかかわらず、3YSZ と 8YSZ の C_p^* の比は測定温度によって異なる。この結果から、少なくとも、3YSZ と 8YSZ の C_p^* の比が温度や組成によって異なる混晶中の立方晶、正方晶あるいは単斜晶の含有率だけに依存するのではないことは明確である。

YSZ の C_p^* が異なる原因としては、著者が調査した範囲では、酸素空孔や Zr⁴⁺ イオンサイトを置換している Y³⁺ イオンなどの格子欠陥の量の違い^{26,27)} あるいは結晶構造の違い²¹⁾ を指摘する報告などがあるが、そのメカニズムはまだ解明されていない。すなわち、YSZ の比熱容量は Y₂O₃ 含

有量に依存するが、そのメカニズムを理解するには更なる実験的および理論的研究が必要である。

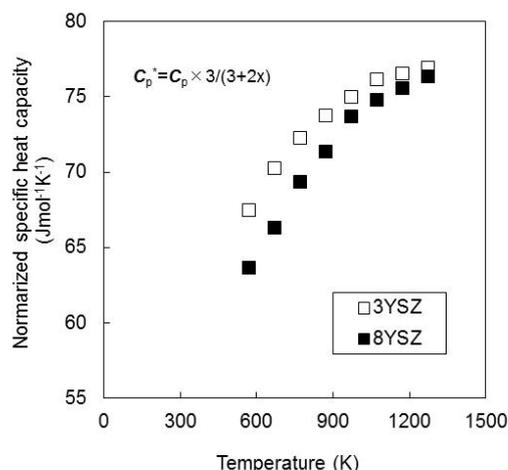


Fig.3 Normalized specific heat capacities of the 3 yttria-stabilized zirconia (YSZ) and 8YSZ.

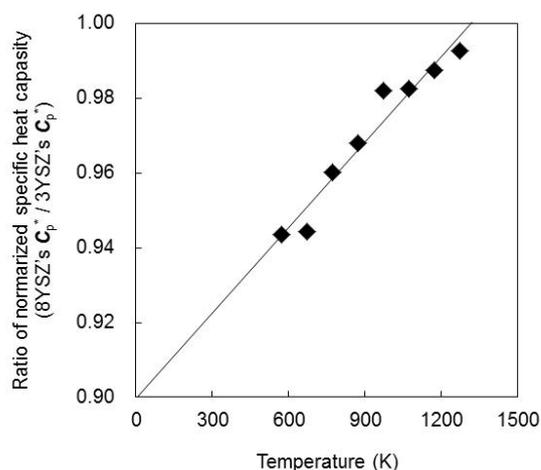


Fig.4 Ratios of the normalized specific heat capacities between the 8 yttria-stabilized zirconia (YSZ) and 3YSZ (8YSZ's C_p^* / 3YSZ's C_p^*).

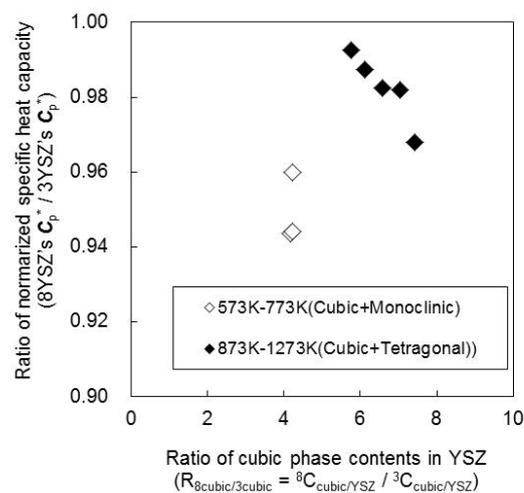


Fig.5 Ratios of the normalized specific heat capacities between the 8 yttria-stabilized zirconia (YSZ) and 3YSZ (8YSZ's C_p^* / 3YSZ's C_p^*) as a function of the ratios of the cubic-phase contents in the YSZ.

2.2 緻密 YSZ 多孔質体内の熱伝導

2.2.1 緻密 YSZ 多結晶体の低温域 (~873 K) における熱拡散率

緻密な YSZ 焼結体の熱拡散率の温度依存性は、Fig.6 に示すような変化をする。873 K 以下の低温域では安定化剤濃度が小さい 3YSZ の熱拡散率は、高濃度に安定化剤を含有する 8YSZ の熱拡散率よりも大きい。熱拡散率は式 3 で与えられる。

$$\alpha = v_L l_L \quad (3)$$

ここで、 α 、 v_L および l_L は、それぞれ、熱拡散率、フォノンの群速度およびフォノンの平均自由行程である。YSZ 中の v_L は安定化剤の濃度によらずほぼ一定である。Fig.6 からわかるように、低温域では、安定化剤濃度が小さい 3YSZ においては温度の低下に伴い熱拡散率が增大する。これは、温度の低下とともにフォノン散乱の頻度が減少して、フォノンの平均自由行程が増大することに起因する。なお、フォノン散乱頻度の減少は、Debye 温度以上の温度域での Umlapp 過程と同様に、温度低下に伴うフォノン-フォノン相互作用の減少に起因する。これに対し、安定化剤濃度が高い 8YSZ では、広い温度範囲でほぼ一定の熱拡散率を示す。これは、8YSZ 中に高濃度に存在する Y^{3+} や酸素空孔などの格子欠陥がフォノンの散乱中心となることで、低温域でもフォノンの平均自由行程が増大しないことによる。

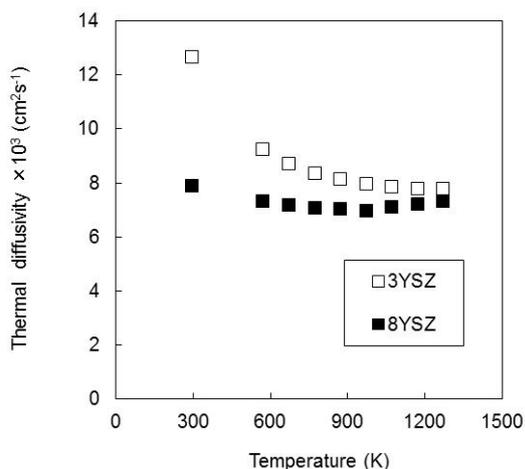


Fig.6 Thermal diffusivities of the yttria-stabilized zirconias with a 100% relative density.

2.2.2 緻密 YSZ 多結晶体の高温域 (873 K~) における熱拡散率

高温では、 l_L はフォノン-フォノン相互作用により決定されるため、安定化剤の濃度によらずほぼ一定の小さな値である。したがって、フォノン拡散による熱拡散は小さな一定値となる。ところで、873 K 以上の高温域における熱伝導は、フォノン拡散に加えフォトン輻射の効果が顕著となる。これは、Stefan-Boltzman の式 (式 4) に従ってフォトン輻射が温度の 4 乗で増大するからである。

$$E_\lambda = \varepsilon \sigma T^4 \quad (4)$$

ここで、 E_λ 、 ε 、 σ 、および T は、それぞれ、YSZ 結晶粒の単位表面積からの射出能、射出率、Stefan-Boltzman 定数、および温度である。

8YSZ の緻密焼結体の熱拡散率は、温度上昇とともにわずかに増大する (Fig.6)。これは、高温域の 8YSZ では、上

述したようにフォノンの平均自由行程が短いためフォノン拡散が小さく、このような状況においてフォトン輻射の影響が増大するからである。

一方、3YSZ においては依然として温度上昇とともに熱拡散率が減少し続ける。これは、3YSZ では格子欠陥が少ないため高温域でもフォノンの平均自由行程が長く、フォノン拡散が熱拡散の主体であり続けるからである。

2.2.3 緻密 YSZ 多孔質体の熱伝導率

3YSZ と 8YSZ の緻密な焼結体の熱伝導率は、式 5 により算出され、Fig.7 の関係を示す。

$$\lambda (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}) = \alpha (\text{m}^2\text{s}^{-1}) C_p (\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}) \rho (\text{gm}^{-3}) \quad (5)$$

ここで、 λ 、 α 、 C_p および ρ は、それぞれ、熱伝導率、熱拡散率、比熱容量および密度である。

3YSZ の熱伝導率は、熱拡散率が大きな温度依存性を有するにも関わらず、広い温度範囲でほぼ一定である。一方で、8YSZ においては、熱拡散率がほぼ一定であるにも関わらず、熱伝導率は温度上昇とともに増大する。これらは、温度上昇とともに増大する比熱容量と温度上昇に伴い減少する熱拡散率との、相反する温度特性を有する 2 つの因子の積により熱伝導率が決まることに起因する。しかし、相対的にフォノン拡散の寄与が減少してフォトン輻射の影響が増大する温度域、すなわち高温域においては、3YSZ と 8YSZ とではほぼ同等の熱伝導率に収束する。

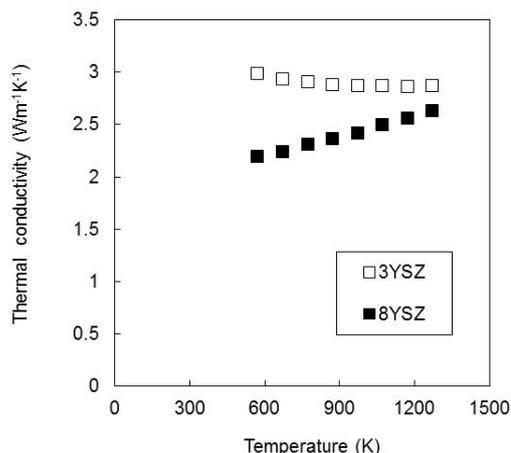


Fig.7 Thermal conductivities of the yttria-stabilized zirconias with a 100% relative density.

3. 微細構造に起因する欠陥の影響

3.1 多孔質 YSZ 焼結体の熱伝導

3.2.1 多孔質 YSZ 焼結体の低温域での熱伝導

293 K の低温における多孔質 YSZ 焼結体では、熱拡散率と焼結密度は Fig.8 に示す関係にある。Fig.8 は、8YSZ について示してある。Fig.8 中のシンボルの違いは、焼結温度や造孔材を用いて導入された気孔の直径の違い (1.5 μm と 2.8 μm) と、焼結温度の違いによる YSZ 結晶粒径の違いに対応する。Fig.8 には、造孔材を添加せず微細な気孔のみを含有する場合の結果も併せて示している。SEM 観察等によれば、YSZ の結晶粒径および粒子間ネックの太さは、焼結温度が等しければほぼ同一であり、焼結温度の上昇とともに増大する。気孔径は PMMA の粒子直径にほぼ等しい。ところで、上述したようにフォトン輻射は高温でのみ顕著となる。つまり、Fig.8 は YSZ 結晶粒内のフォノン拡散による熱拡散率の違いを示している。

Fig.8 からわかるように、焼結温度が等しければ熱拡散率の焼結密度依存性は同一直線上に乗り、気孔径に依存しない。焼結温度が変化すれば、別の直線関係に移る。つまり、多孔質 YSZ 焼結体の低温域での熱拡散率の主体である YSZ 結晶粒内のフォノン拡散は YSZ 結晶粒の体積分率と粒径のみで決定される。

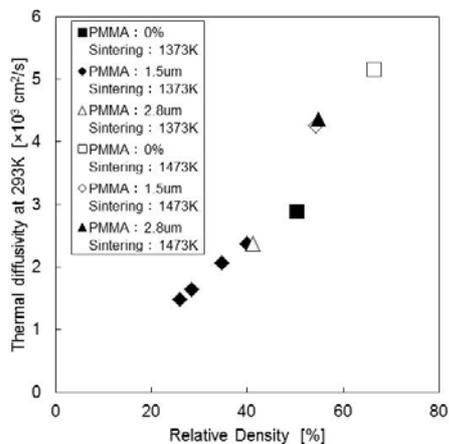


Fig.8 Thermal diffusivities at low temperature (293 K) of sintered porous 8 yttria-stabilized zirconia (YSZ) pellets as a function of relative density. Pellets were prepared using polymethyl methacrylate (PMMA) powder particles with diameter of 1.5 and 2.8 μm at volume ratios of 0–67% 8YSZ.

YSZ 結晶粒内のフォノン拡散への YSZ 結晶粒サイズによる影響は、以下のようなものである。焼結温度のみを変えて作製した多孔質 3YSZ 焼結体の熱拡散率を Fig.9 に示す。Fig.9 では、各温度における熱拡散率の値を 1273 K での値で規格化して示してある。

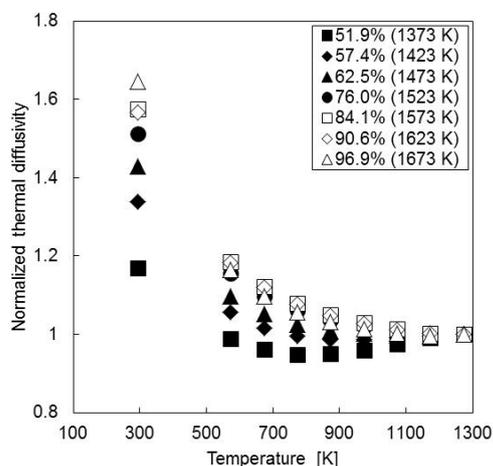


Fig.9 Normalized thermal diffusivities (calculated as ratios of the thermal diffusivities at each temperature to the thermal diffusivity at 1273 K) as a function of the measuring temperatures. 3 yttria-stabilized zirconia ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=3/97$ (mol)).

熱拡散率は温度上昇に伴い減少する。この熱拡散率の 293 K から 573 K への減少率を式 6 により算出し、平均粒径等から算出した多孔質焼結体内の結晶粒界密度に対してプロットすると、Fig.10 に示す直線関係が成立する。

$$\Delta D^*_{573-293} = (D^*_{573} - D^*_{293}) / 300 \quad (6)$$

ここで、 D^*_{573} と D^*_{293} および $\Delta D^*_{573-293}$ は、それぞれ、573 K と 293 K における規格化した熱拡散率および 573 K と 293 K との間の規格化した熱拡散率の変化率である。いずれの結晶粒界密度においても、熱拡散率の変化率は負の値である。また、それらは結晶粒界密度と直線関係にあり、焼結温度が高いほど熱拡散率の温度変化率が大きな負の値となる。この関係は、多孔質 YSZ 焼結体の低温域での温度上昇による熱拡散率の減少が結晶粒界におけるフォノン散乱の増大によるフォノンの平均自由行程に起因する、ことを示している。

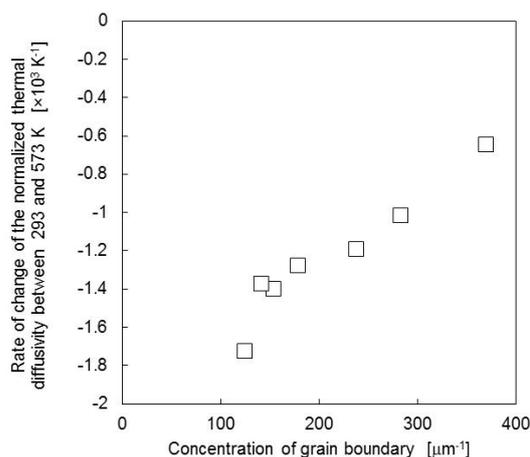


Fig.10 Rates of change of the normalized thermal diffusivity with grain-boundary concentration. The measuring temperatures are selected between 293 and 573 K to show a rough indication of the temperature dependence of the phonon diffusivity in the YSZ grain calculated using Eq. 6 and based on the normalized thermal diffusivity shown in Fig.9. 3 yttria-stabilized zirconia ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=3/97$ (mol)).

3.2.2 多孔質 YSZ 焼結体の高温域での熱伝導

Fig.9 の 1073 K–1273 K の高温域における傾きを焼結密度に対して示すと、Fig.11 となる。焼結密度が 85%–90% において負の値の極小値をとる。負の値をとるのは、この焼結密度では YSZ 結晶粒内のフォノン–フォノン相互作用が温度上昇とともに増大してフォノンの平均自由行程が減少し、熱拡散率が減少するからである。これに対し、より焼結密度が低い場合と焼結密度が高い場合のいずれにおいても、傾きは増大する。つまり、温度上昇とともに熱拡散率を減少させる因子（フォノン拡散）の他に、温度上昇とともに熱拡散率を増大させる因子も存在することを暗示している。高温域では、温度の 4 乗の関数である Stefan–Boltzman の関係（式 4）に従って、フォトン輻射が増大する。フォトン輻射には、気孔内のフォトン輻射と YSZ 結晶粒内のフォトン輻射の 2 種類がある。つまり、多孔質 YSZ 焼結体の 1073 K–1273 K の高温域における温度上昇に伴う熱拡散率の増大は、焼結密度が 85%–90% より大きい場合は YSZ 結晶粒内のフォトン輻射の増大に起因し、焼結密度が 85%–90% より小さい場合は気孔内のフォトン輻射の増大に起因している。

Fig.12 には、造孔材添加により直径が 1.5 μm と 2.8 μm の気孔を含有させた多孔質 8YSZ 焼結体の、1073 K–1273 K の高温域での熱拡散の温度係数を、焼結密度に対して示す。図中には、造孔材 (PMMA 粒子) を添加せずに微細な気孔のみを導入した多孔質 8YSZ 焼結体の値も併せて示す。いずれの試料も 1373 K の同一条件下による焼結で作製されており、YSZ の結晶粒径は同等である。また、焼結密度は、

28%から 50%と小さい。この焼結密度・温度条件（低密度・高温）での熱拡散率の温度係数は気孔内のフォトン輻射が主体である。したがって、**Fig.12** からは、気孔内のフォトン輻射による熱拡散率の気孔径による寄与が読み取れる。気孔径が異なってもすべてのプロットは同一直線状に乗っている。これは、気孔内のフォトン輻射は、気孔径には依存せず、気孔率のみで決定されることを意味する。

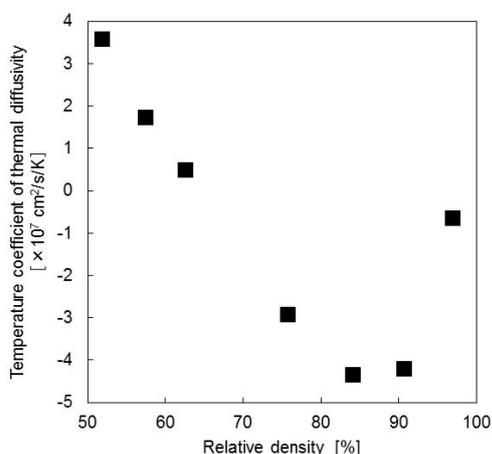


Fig.11 Temperature coefficient of the thermal diffusivity as a function of the relative density. This is in the high-temperature region of 1073–1273 K (obtained as the slope of the plot in **Fig.9**).

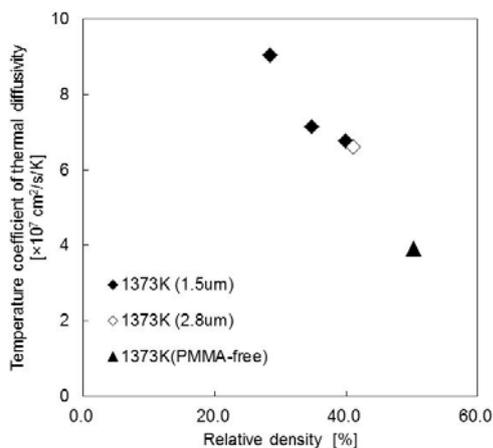


Fig.12 Temperature coefficient of the thermal diffusivities of highly porous 8YSZ pellets plotted against relative densities. 8YSZ, yttria-stabilized zirconia ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=8/92$ (mol)); PMMA, polymethyl methacrylate.

4. おわりに

Y_2O_3 を固溶したジルコニア (YSZ) などの安定化ジルコニアは、高融点、高強度、良耐食性、および広い温度範囲での優れた結晶構造安定性を有し、多様な用途での使用が検討され、また実際に用いられている。基本的には熱伝導率も小さいことから、近年は、優れた断熱材料としての期待も大きい。広い温度範囲での熱伝導率を自在に制御することができれば、高性能な断熱材料としての実用化が近づく。

安定化ジルコニアの熱伝導率は、結晶構造を安定化させるための安定化剤の固溶により導入される格子欠陥や、多孔質化の結果として導入される結晶粒界や気孔などの欠陥

構造により、複雑かつ大きな影響を受ける。

本稿では、著者らが研究で明らかにした知見を中心に、これらの多様な欠陥が比熱容量、熱拡散率、および熱伝導率へ与える影響を解説した。

文 献

- 1) G. Teufer, *Acta Crystallogr.* **15**, 1187–1188 (1962).
- 2) D. K. Smith and H. W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* **18**, 983–991 (1965).
- 3) W. M. Kriven, W. L. Fraser, and S. W. Kennedy, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia 3*, eds., A. H. Heuer and L. W. Hobbs. 82–97 (1981), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- 4) J. W. Adams, H. H. Nakamura, R. P. Ingel, and R. W. Rice, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [9], C228–C231 (1985).
- 5) R. J. Ackermann, S. P. Garg, and E. G. Rauh, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** [7–8], 341–345 (1977).
- 6) D. K. Smith and C. F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 249–250 (1962).
- 7) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.* **10**, 1527–1535 (1975).
- 8) R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature* (London), **258**, 703–704 (1975).
- 9) T. K. Gupta, ed., R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, and F. F. Lange, *Plenum Press*, 877 (1987), New York.
- 10) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.* **17**, 240–246 (1982).
- 11) M. Matsui, T. Soma, and I. Oda, *Advances in Ceramics 12, Science and Technology of Zirconia II*, eds., N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, 371–381 (1984) The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- 12) A. H. Heuer and M. Ruhle, *Acta Metall* **33**, 2101–2112 (1985).
- 13) M. Matsui, T. Soma, and I. Oda, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 198–202 (1986).
- 14) P. Morrel and R. Taylor, *High Temp.–High Press.* **17**, 79–88 (1985).
- 15) H. S. Yang, G. R. Bai, L. J. Thompson, and J. A. Eastman, *Acta Mater.* **50**, 2309–2317 (2002).
- 16) B. K. Jang and H. Matsubara, *Scr. Mater.* **54**, 1655–1659 (2006).
- 17) J. F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, and R. Mevrel, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [8], 1993–1998 (2000).
- 18) G. E. Youngblood, R. W. Rice, and R. I. Ingel, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [4], 255–260 (1988).
- 19) R. Mevrel, J. C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, and D. Demange, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 3081–3089 (2004).
- 20) D. P. H. Haselman, L. F. Johnson, L. D. Bentsen, R. Syed, H. L. Lee, and M. V. Swain, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** [5], 799–806 (1987).
- 21) J. Spisiak, M. Hartmanova, G. G. Knab, and S. Krcho, *J. Eur. Ceram. Soc.* **11**, 509–514 (1993).
- 22) S. Raghavan, H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, and M.J. Mayo, *Scr. Mater.* **39** [8], 1119–1125 (1998).
- 23) K. Sasaki, A. Suzuki, and T. Terai, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **6**[3], 362–372 (2009).
- 24) K. Sasaki, T. Terai, A. Suzuki, and N. Akasaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **7**[4], 518–527 (2010).
- 25) K. Sasaki, A. Suzuki, N. Akasaka, and T. Terai, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**[2], 455–466 (2011).
- 26) T. Tojo, T. Atake, T. Shirakami, T. Mori, and H. Yamamura, *Solid State Ionics*, **86–88**, 89–92 (1996).
- 27) T. Tojo, H. Kawaji, and T. Atake, *Solid State Ionics* **118**, 349–353 (1999).
- 28) F. R. Charvat and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **40** 306–315 (1957).