

# イットリア安定化正方晶ジルコニアの低温劣化： 粒界偏析誘起相変態の影響

松 井 光 二\*<sup>1</sup>

## Low Temperature Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia: Influence of Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation

Koji MATSUI

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystal (Y-TZP) is known to be an excellent structural material with high strength and toughness. However, this material undergoes an inherent tetragonal-to-monoclinic (T → M) phase transformation in humid air at 150–400 °C or in hot water, which leads to premature failure called low-temperature degradation (LTD). The LTD in Y-TZP is strongly dependent on the microstructure formed by the grain boundary segregation-induced phase transformation (GBSIPT) during sintering. At temperatures higher than that of the GBSIPT (approximately 1300 °C), Y<sup>3+</sup> ions are redistributed to produce the cubic phase in grain interiors, resulting in the decrease of the Y<sup>3+</sup> ion concentration in the tetragonal phase regions. Because the tetragonal phase in Y-TZP becomes unstable at low Y<sup>3+</sup> ion concentration, the T → M phase transformation occurs easily in humid air or hot water. At a sintering temperature less than that of the GBSIPT, therefore, it is advantageous to elevate the resistance of Y-TZP because the Y<sup>3+</sup> ion distribution in the grain interiors is homogeneous. This paper demonstrates that LTD of Y-TZP can be greatly suppressed by controlling Y<sup>3+</sup> ion's distribution. Nanocrystalline Y-TZP doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub> which consists of tetragonal grains with homogeneously distributed Y<sup>3+</sup> ions exhibits almost no LTD for more than 4 years in hot water at 140 °C, whereas in conventional Y-TZP, 70% of the tetragonal phase transforms to the monoclinic phase within only 15 hours. This innovative Y-TZP can be fabricated by pressureless sintering at 1200 °C that is far below the sintering temperature for conventional Y-TZP. The excellent LTD resistance in the created material will further expand the application of TZP ceramics to many engineering fields.

### 1. 緒 言

Garvie ら<sup>1)</sup> が部分安定化 ZrO<sub>2</sub> の相変態強化を発見して以来、ジルコニアセラミックスはエンジニアリング用途で実用化されてきている。その中でも、室温力学特性（強度，靱性）に優れる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化正方晶 ZrO<sub>2</sub> 多結晶体（Y-TZP）は、光ファイバー接続部品、粉碎メディア、精密部品及び歯科用等の用途で最も幅広く商品化されている<sup>2)-4)</sup>。ジルコニアセラミックスの力学特性は、外部応力下で発生する約 4% の体積膨

張を伴う応力誘起正方晶→単斜晶（T→M）相変態<sup>5)</sup>、即ち、準安定相の正方晶から安定相の単斜晶へ相変態することによってクラックの進展が抑制される変態強化機構で理解されている。一方で、この Y-TZP を高温大気（150～400 °C）や熱水（>～100 °C）中の厳しい環境下に長時間放置すると、外部応力なしで T→M 相変態が自発的に進行するため、体積膨張によって生じたクラックの進展により力学特性が低下することが知られている<sup>6)-11)</sup>。この低温劣化（LTD）現象は、Y-TZP の本質的な弱点であり、用途を制限している最大の要因でもある。

LTD の詳細なメカニズムは未だ明らかにされてい

\* 1 無機材料研究所 セラミックスグループ

ないが、 $H_2O$  分子の Y-TZP への直接浸透が LTD の要因であり<sup>7)-11)</sup>、焼結体の結晶粒径が小さくなると、あるいは、 $Y_2O_3$  濃度が高くなると、LTD が抑制されることが報告されている<sup>12)-18)</sup>。故に、焼結過程での Y-TZP の微細組織制御は、LTD を克服するための重要な鍵となる。

$ZrO_2$ - $Y_2O_3$  系の相図によれば<sup>19)</sup>、Y-TZP の微細組織は、温度増加とともに  $Y^{3+}$  濃度の低い正方晶と  $Y^{3+}$  濃度の高い立方晶に相分離して二相組織となる。最近、著者を含む共同研究グループでは、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 及び走査型透過型電子顕微鏡 (STEM)-ナノプローブ X 線エネルギー分散分光法 (EDS) を用いて、3mol% Y-TZP (3Y) の微細組織を詳細に調べ、焼結過程で  $Y^{3+}$  拡散が直接関与する正方晶→立方晶 (T→C) 相変態が以下のように理解できることを報告した<sup>20)-23)</sup>。

- ① 1100℃で焼結された 3Y は、粒界近傍に  $Y^{3+}$  が固溶偏析し始めており、焼結温度の増加とともにその偏析量は増大する。
- ② 焼結温度が 1300℃になると、 $Y^{3+}$  濃度の高い粒界領域は正方晶から立方晶へ相変態する。このときの粒界の  $Y^{3+}$  濃度は  $Y_2O_3$  換算 6mol% である。
- ③ 1500℃では、粒界で形成された立方晶領域は、拡散促進のために結晶粒内へ広がり、粒内は正方晶と立方晶からなる二相組織となる。

このように焼結の緻密化過程で起こる T→C 相変態は、粒界偏析した  $Y^{3+}$  が密接に関係した新しいメカニズムであり、粒界偏析誘起相変態 (GBSIPT) と名付けられている<sup>20)</sup>。GBSIPT 温度 (~1300℃) よりも高い温度域では、 $Y^{3+}$  の再分配 (T→C 相変態) により立方晶が形成されるため、その結果として正方晶領域の  $Y^{3+}$  濃度は減少する。この減少は正方晶を不安定にさせるため、高温大気や熱水中では容易に安定相の単斜晶へ相変態する。このことから、GBSIPT 温度よりも低い焼結温度での高密度化は、LTD 耐性の改良に効果的であると推察されるが、これまで商業プロセスで製造された原料粉末を用いて 1300℃以下の常圧焼結で高密度化させることは困難であった。

最近、当社は、1300℃以下の常圧焼結で高密度に到達する、0.3mol%  $Al_2O_3$  を含有する 3mol% Y-TZP (3Y-A) 粉末の開発に成功した<sup>24)</sup>。この 3Y-A 粉末は、最新の加水分解プロセスで製造されており<sup>25)</sup>、後述するように 0.3mol%  $GeO_2$  添加で 3Y-A 粉末の緻密化がより促進される。本研究では、1200℃の常圧焼結で得られた高密度のナノ結晶  $GeO_2$  ドープ 3Y-A (3Y-AG) の LTD 耐性を調べた。

## 2. 実験方法

### [1] 試料調製

出発粉末は、加水分解法で製造された 3Y (東ソー製, TZ-3Y) と 3Y-A (東ソー製, TZ-PX-172)、 $GeO_2$  (関東化学製, 純度 99.99%) を用いた。3Y 及び 3Y-A の BET 比表面積は、それぞれ 15 及び 17m<sup>2</sup>/g である。0.3mol%  $GeO_2$  ドープ 3Y-A (3Y-AG) は、振動ミルで 3Y-A と  $GeO_2$  の粉末を湿式混合して乾燥することにより調製した。これらの粉末を 50MPa の一軸プレス圧で予備成形した後に、200MPa の圧力で冷間静水圧加圧 (CIP) 成形を行った。得られた成形体を、大気中、昇温速度 100℃/h、1000 ~ 1500℃で 2h 焼成して焼結体を作製した。焼結体の密度は、アルキメデス法で求めた。相対密度が 80% 以下の場合には、焼結体の重量とサイズを測定して密度を算出した。

### [2] LTD 挙動解析

LTD 加速劣化試験は、熱水 140℃で行った。焼結体を蒸留水の入っているテフロン容器に入れた後、その容器をステンレス製の密閉容器に入れ、それを高温オーブン (エスベック社製, PVH-111) に入れて加熱した。LTD 挙動は、X 線回折 (XRD) 法で試料表面上の単斜晶率 ( $f_m$ ) を測定することで調べた。XRD (Rigaku 社製, RINT Ultima III) 測定は、CuK $\alpha$  線を励起させ、スキャン速度 1°/min, ステップ幅 0.02°, 2 $\theta$  範囲 26 ~ 33°の条件で測定した。回折線の形状は、Pearson VII 関数<sup>26)</sup> を用いてフィッティングを行い、 $f_m$  は下式を用いて求めた。

$$f_m(\%) = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_t(101) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

ここで、I は積分強度、添え字 m, t 及び c はそれぞれ単斜晶、正方晶及び立方晶を表す。

### [3] 微構造解析

焼結体の結晶粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-7600F 型) を用いて観察した。SEM 測定用試料は、1  $\mu$ m ダイヤモンドスラリーで鏡面研磨し、焼結温度より 50℃低い温度で 1h 熱エッチング処理したものを用いた。結晶粒径は、プラニメトリック法により求めた<sup>27)</sup>。

焼結体の微細組織は、電界放射型透過電子顕微鏡 (TEM; トプコン社製, 002BF) を用いて観察した。TEM 測定用試料は、約 0.1 mm の厚みになるまで機械研磨を行い、ディンプレーを用いて試料中央部の厚み

を約  $10 \mu\text{m}$  とし、次いでイオンミリング法で薄片化処理したものをを用いた。粒界近傍の高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像は、 $0.17\text{nm}$  の点分解能を有する TEM (トプコン社製, 002BF) を用いて測定した。ナノプローブ EDS 測定は、 $0.5\text{nm}$   $\phi$  のプローブサイズを有する Noran Voyager システム (Noran Instruments 社製) を取り付けた TEM を用いて、局所領域の化学組成を定量的に解析するために行った。3Y-AG の 5 個所の粒界を HRTEM-ナノプローブ EDS で詳細に解析した。EDS の測定誤差は  $\pm 0.3\text{mol}\%$  であった。STEM-ナノプローブ EDS 元素マッピングも、Noran Voyager システムを用いて行った。

LTD 加速試験後の微細組織は、SEM を用いて観察した。 $1 \mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨した焼結体を用いて LTD 加速試験を行った。焼結体表面から内部へ進展した単斜晶層を観察するために、試料表面を白金で被覆して、集束イオンビームシステム (SII 社製, SMI3050) を用いて焼結体断面を作製した。

### 3. 結 果

#### [1] 緻密化と粒成長

Fig. 1 に、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  で焼結させた開発品 3Y-A、3Y-AG 及び従来品 3Y の焼結温度と相対密度の関係を示す。3Y-A の相対密度は  $1250^\circ\text{C}$  で  $99.5\%$ 、3Y-AG は  $1200^\circ\text{C}$  で  $99.5\%$  に到達した。一方、3Y は  $1500^\circ\text{C}$  で同一密度に到達した。Y-TZP の緻密化は微量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{GeO}_2$  ドープで促進されており、初期焼結過程の速度論的解析によれば、Y-TZP 表面に存在する  $\text{Al}^{3+}$  又は  $\text{Ge}^{4+}$  がカチオン拡散 ( $\text{Zr}^{4+}$ ) を促進させていると報告されている<sup>28), 29)</sup>。本結果の 3Y-AG の挙動を考慮すると、単ドーピングよりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{GeO}_2$  の共ドーピングが緻密化に効果的であることが分かる。

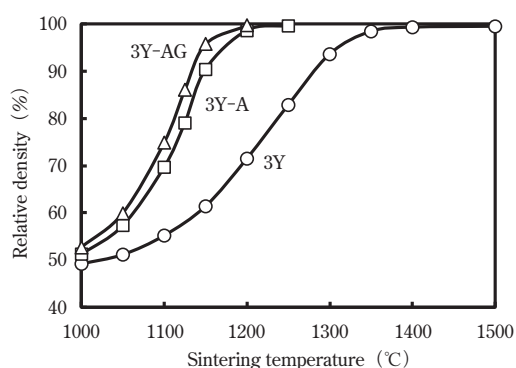


Fig. 1 Relative density of 3Y, 3Y-A, and 3Y-AG as a function of their sintering temperature.

Fig. 2 に  $1500^\circ\text{C}$  で焼結させた 3Y、 $1250^\circ\text{C}$  で焼結させた 3Y-A 及び  $1200^\circ\text{C}$  で焼結させた 3Y-AG の SEM 像を示す。Fig. 1 に示したように、いずれの試料も相対密度は  $99.5\%$  であるが、3Y-A 及び 3Y-AG の結晶粒径は 3Y よりもかなり小さく、3Y、3Y-A 及び 3Y-AG の結晶粒径はそれぞれ  $540$ 、 $170$ 、 $150\text{nm}$  であった。

#### [2] 微構造解析

STEM-ナノプローブ EDS 元素マッピング及び HRTEM-ナノプローブ EDS を用いて、 $1200^\circ\text{C}$  で焼結した 3Y-AG の微細組織を調べた。Fig. 3 に、Zr-K  $\alpha$ 、Y-K  $\alpha$ 、Al-K  $\alpha$  及び Ge-K  $\alpha$  の典型的な STEM 像及びそれに対応する元素マッピング像を示す。Y-K  $\alpha$  像から明らかのように、全ての結晶粒子で  $\text{Y}^{3+}$  が検出され、 $\text{Y}^{3+}$  濃度の高い領域は、粒界近傍の局在領域で観察された。一方、これとは対照的に、 $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ge}^{4+}$  は、粒界に沿って明瞭に偏析していた。これらの結果から、粒界には  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ge}^{4+}$  が偏析しており、3Y-AG の緻密化促進は、粒界に共偏析している  $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ge}^{4+}$  によって引き起こされていることが分かった。Fig. 4 に粒界の典型的な HRTEM 像を示す。粒界構造を直接観察するために、粒界を電子線に対して平行に設定 (edge-on 条件) して測定した。粒界には、アモルファス又は第 2 相は観察されず、結晶粒子が直接接合していることが分かる。Fig. 5 に、粒界近傍での  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ge}^{4+}$  の濃度プロファイルを示す。 $\text{Y}^{3+}$  は粒界に  $15 \sim 20\text{nm}$  の幅で偏析しており、粒界の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  濃度

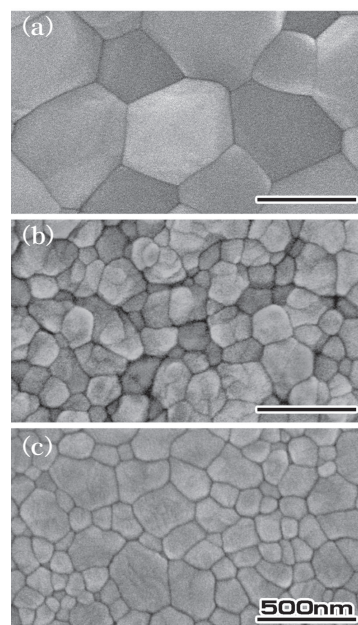


Fig. 2 SEM images of (a) 3Y sintered at  $1500^\circ\text{C}$ , (b) 3Y-A sintered at  $1250^\circ\text{C}$ , and (c) 3Y-AG sintered at  $1200^\circ\text{C}$ .

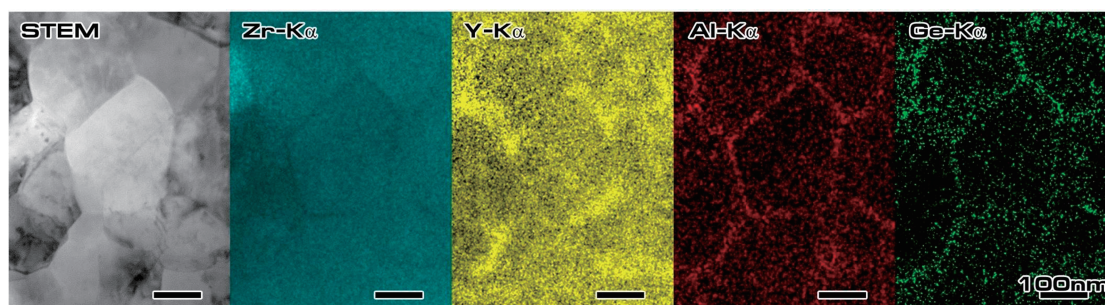


Fig. 3 STEM image of 3Y-AG sintered at 1200°C and corresponding element map for Zr-K $\alpha$ , Y-K $\alpha$ , Al-K $\alpha$ , and Ge-K $\alpha$  acquired by the STEM-nanoprobe EDS technique.

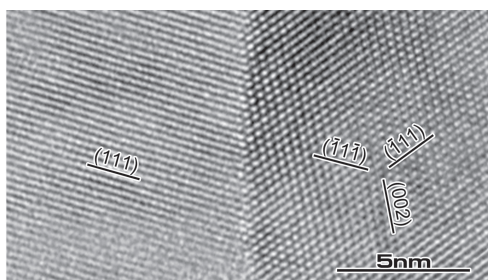


Fig. 4 HRTEM image of a T-T grain boundary in 3Y-AG sintered at 1200°C.

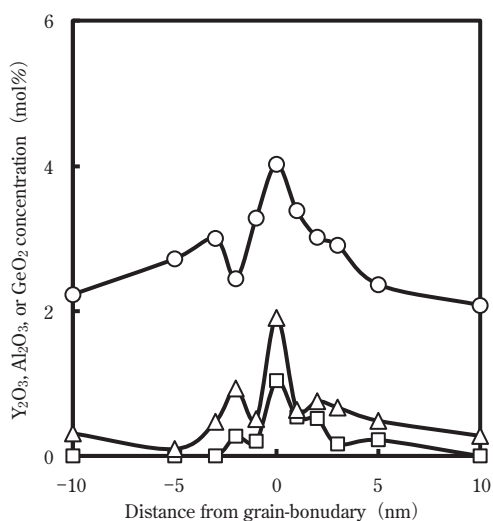


Fig. 5 The corresponding chemical compositions of Y, Al, and Ge across the T-T grain boundary in 3Y-AG sintered at 1200°C.

は 4mol%、粒内は 2～3mol% であった。粒内の  $Y_2O_3$  濃度は正方晶に対応しているので<sup>20)-23)</sup>、 $Y^{3+}$  は正方晶粒と正方晶粒からなる粒界 (T-T 粒界) に偏析していることになる。 $Al^{3+}$  及び  $Ge^{4+}$  も粒界にそれぞれ約 6nm 及び 10nm の幅で偏析していた。このように Fig. 5 のナノプローブ EDS データは、Fig. 3 の元素マッピング像とよく一致していることが分かる。1200°C×2h で焼結させた 3Y の解析結果によれば<sup>21)</sup>、 $Y^{3+}$  は T

-T 粒界に約 10nm の幅で偏析しており、粒界の  $Y_2O_3$  濃度は 4mol% であった。このことから 3Y-AG の  $Y^{3+}$  偏析は、1200°C で焼結させた 3Y と近い濃度プロファイルである。

GBSIPT メカニズムによれば<sup>20)-23)</sup>、1300°C 以上の温度で焼結された 3Y の粒界近傍では、 $Y^{3+}$  が偏析しており、 $Y_2O_3$  換算 6mol% の  $Y^{3+}$  濃度を有する粒界から T→C 相変態が起こる。これに対し 3Y-AG の粒界  $Y_2O_3$  濃度は 6mol% よりも小さい 4mol% なので、GBSIPT による T→C 相変態は生じていないことになる。低温焼結のために  $Y^{3+}$  の粒界偏析が制限されており、結晶粒内の  $Y^{3+}$  濃度は正方晶と同じ 2～3mol% に維持されている。このことから、1200°C で焼結された 3Y-AG は、粒界近傍を除いて均一な  $Y^{3+}$  分布を有する正方晶粒から構成されていることが分かった。

### [3] LTD 加速試験

1500°C で焼結した 3Y、1250°C で焼結した 3Y-A 及び 1200°C で焼結した 3Y-AG について熱水 140°C で LTD 加速試験を行った。Fig. 6 に、種々のエージング時間で LTD 処理された 3Y 及び 3Y-AG の XRD プロファイルを示す。LTD 試験前 (0h) の 3Y の XRD プロファイルでは、正方晶の 101 及びそれに重なる立方晶の 111 反射が 30.1° で観察された。エージング 3h (0.13 day) 処理後の 3Y では、単斜晶  $11\bar{1}$  及び 111 反射がそれぞれ 28.2° 及び 31.4° に明瞭に観察されており、 $f_m$  を見積ると 35% であった。T→M 相変態は断面 SEM 観察でも確認され、例えば 3h 処理後の 3Y では、表面から 1700nm 程度の深さまで単斜晶が進展していた (Fig. 7)。単斜晶の反射強度はエージング時間の増加に伴って増大し、15h (0.63 day) で単斜晶及び立方晶の反射のみとなった。この結果はエージング 15h で表面から X 線透過域内 (5000nm 程度<sup>10),17)</sup> に存在する正方晶のほぼ全てが単斜晶へ相変態したことを示しており、この熱水中での急速な T→M 相変態は一

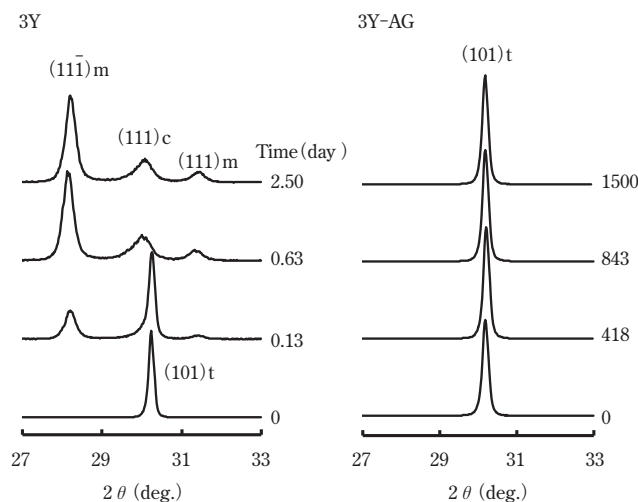


Fig. 6 XRD profiles of 3Y (sintered at 1500°C) and 3Y-AG (sintered at 1200°C) treated for various aging times in water at 140°C.

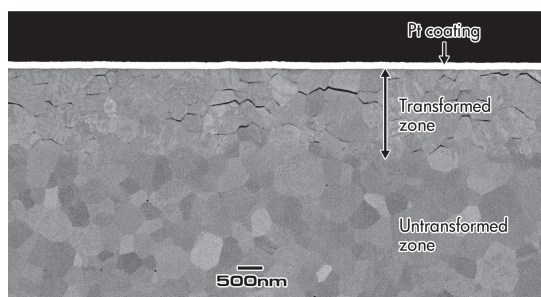


Fig. 7 Backscattered SEM image of cross section in 3Y after the LTD test conducted for 0.13 days. The surface layer with a bright contrast was platinum coating.

一般的な Y-TZP の相変態の結果と一致した<sup>10),14-18)</sup>。3Y とは対照的に、3Y-AG では Fig. 6 の結果から分かるように、単斜晶率は 1500 日間エージング処理してもほとんど観察されなかった。

Fig. 8 (a) に、3Y、3Y-A 及び 3Y-AG の  $f_m$  とエージング時間の関係を示す。3Y の  $f_m$  は、拡大図に示すように、エージング時間の増加に伴って増大し、T → M 相変態は 1 日以内で完了した。一方、3Y-A 及び 3Y-AG の  $f_m$  は、1500 日 (4 年超) 処理でそれぞれ 3 及び 2% であった。3Y-A の 1500 日処理後の焼結体を Fig. 8 (b) に示すが、健全であることが分かる。このように、3Y-A 及び 3Y-AG は熱水中で 1500 日エージング処理しても劣化しない、これまでの Y-TZP の概念を覆すほどの注目すべき結果が得られた。

#### 4. 考 察

3Y の微細粒化は、T → M 相変態を抑制することがよく知られている<sup>12),14),15),18)</sup>。一方で、正方晶の相安定性は、結晶粒径だけでなく、結晶粒内の  $Y^{3+}$  の濃度

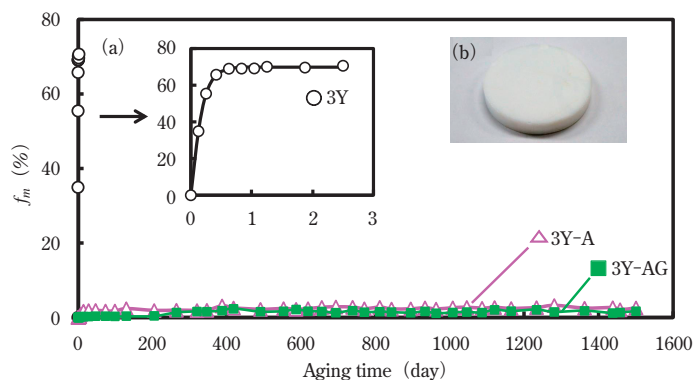


Fig. 8 (a) Plots of monoclinic phase fraction formed during LTD test in 3Y (sintered at 1500°C), 3Y-A (sintered at 1250°C), and 3Y-AG (sintered at 1200°C) as a function of the aging time. A magnified plot for 3Y is inset. (b) Photograph of 3Y-AG after LTD test for 1500 days.

も関与していることが報告されている<sup>16)</sup>。その報告によれば、3Yを1350°Cで0～10hの範囲で焼結させると、結晶粒径は290nm程度とほぼ同じであるにもかかわらず、T→M相変態速度は焼結時間の増加に伴って増大する。リートベルト解析の結果では、焼結時間の増加に伴って、正方晶のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が減少し、立方晶率が増加することが示されている。この結果は、以下に記述されるように、焼結過程のY<sup>3+</sup>の再分配で理解することができる。3mol%のY-TZP粉末のY<sup>3+</sup>分布は均一であるが<sup>30)</sup>、1300°C(即ち、GBSIPTよりも高い温度)でT→C相変態が始まり、Y<sup>3+</sup>濃度が高い立方晶領域(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算6～8mol%)とY<sup>3+</sup>濃度の低い正方晶領域(約2mol%)が結晶粒内に形成される<sup>21),22)</sup>。その結果、正方晶領域のY<sup>3+</sup>濃度はY-TZP粉末よりも低くなり相安定性が低下して、LTDを引き起こし易くなる。

このように正方晶のY<sup>3+</sup>濃度は、正方晶の相安定性を支配する重要な因子であり、Y<sup>3+</sup>濃度を増大させることでT→M相変態を抑制することができる<sup>16)</sup>。Y-TZPのLTD耐性を向上させるためには、焼結過程でのGBSIPTを抑制して結晶粒内のY<sup>3+</sup>濃度をY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算2～3mol%程度に維持すべきである。それゆえ、低温焼結はY-TZPのLTD耐性を高めるのに有利であり、3Y-AGの優れたLTD耐性は、正方晶の高Y<sup>3+</sup>濃度による相安定性の効果で理解することができる。Fig. 8 (a)に示されているように、3Y-AGのLTD耐性は3Y-Aよりも僅かに優れており、この要因は3Y-Aよりも50°C低い1200°Cで焼結させたことによる正方晶の相安定性効果で理解することができる。

## 5. 結 論

本研究では、大気中、1200°Cの常圧焼結で微量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>ドープY-TZPのナノ結晶を作製した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びGeO<sub>2</sub>の共添加により、低温度域でのY-TZPの緻密化が大幅に促進され、平均粒径150nm及び粒内にY<sup>3+</sup>が均一に分布した正方晶粒からなる高密度焼結体が得られた。この焼結体についてLTD加速試験を行うと、熱水140°Cで1500日間処理してもf<sub>m</sub>がわずか2%と、LTD耐性に極めて優れているY-TZPであることが実証された。このLTDを克服した超高耐久性ジルコニアの創出により、厳しい環境下での用途創出の期待が高まっている。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、ジルコニア微細組織の測定と解析は、東京大学 幾原雄一教授、物質・材料研究機構 吉田英弘先生にご指導を賜りました。深く感謝し、御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature* 258, 703 (1975).
- 2) I. Birkby and R. Stevens, *Key. Eng. Mater.*, 122 - 124, 527 (1996).
- 3) C. Piconi and G. Maccauro, *Biomater.*, 20, 1 (1999).
- 4) J. R. Kelly and I. Denry, *Dent. Mater.*, 24, 289 (2008).
- 5) T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, 13, 1464 (1978).
- 6) K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Masaki, *Solid State Ionics*, 3/4, 489 (1981).
- 7) M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, and S. Sōmiya, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 465 (1987).
- 8) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 356 (1985).
- 9) F. F. Lange, G. L. Dunlop, and B. I. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 237 (1986).
- 10) J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2150 (1999).
- 11) X. Guo and T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 746 (2004).
- 12) T. Sato and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, 20, 3988 (1985).
- 13) J. F. Jue, J. Chen, and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1811 (1991).
- 14) J. F. Li and R. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2687 (1998).
- 15) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui, and M. Ohgai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 128 (1999).
- 16) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui, and M. Ohgai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 820 (1999).
- 17) L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville, and G. Fantozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3483 (2004).
- 18) A. Paul, B. Vaidhyanathan, and Jon G. P. Binner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 2146 (2011).
- 19) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527 (1975).

- 20) K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1401 (2003).
- 21) K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 114, 230 (2006).
- 22) K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *Acta Mater.*, 56, 1315 (2008).
- 23) K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 467 (2009).
- 24) H. Yoshida, K. Matsui, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 1701 (2012).
- 25) K. Matsui, *Ceram. Jpn.*, 48, 13 (2013).
- 26) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, 19, 440 (1986).
- 27) T. Yamaguchi, *Ceram. Jpn.*, 19, 520 (1984).
- 28) K. Matsui and J. Hojo, *J. Mater. Sci.*, 43, 852 (2008).
- 29) K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, and J. Hojo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1888 (2008).
- 30) S. Ii, H. Yoshida, K. Matsui, N. Ohmichi, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2952 (2006).

