ジルコニア結晶の強弾性ドメインスイッチングに及ぼす応力、温度の影響

木口賢紀・漆原 亘*・佐伯 淳・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*神戸製鋼所(株)材料研究所, 651-22 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5

Effect of Stress and Temperature on Ferroelastic Domain Switching of Partially Stabilized Zirconia Pseudo-Single Crystals

Takanori KIGUCHI, Wataru URUSHIHARA*, Atsushi SAIKI,
Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 5-5, Takatukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-22

The effect of temperature and applied stress on the ferroelastic behavior of partially stabilized zirconia pseudo-single crystals doped with 3 mol% yttria was studied using a uniaxial compression method at high temperature. X-ray diffraction patterns showed that the ferroelastic domains were rearranged to orthogonal two directions. The amount of domain switching increased with increasing applied stress but remained with loading time. The critical stress required to induce the ferroelastic domain switching decreased with increasing temperature; 200 MPa at 700°C, 160 MPa at 800°C, 125 MPa at 1000°C and 100 MPa at 1200°C. The activation energy of domain switching was calculated to be about 16 kJ/mol using critical stress vs. temperature plot. The model for explaining a domain switching mechanism was proposed on the basis of the displacement of ions.

[Received November 1, 1995; Accepted March 15, 1996]

Key-words : Ferroelastic domain switching, Partially stabilized zirconia, Activation energy, Critical stress, Oxygen ion

1. 緒 言

部分安定化ジルコニア (partially stabilized zirconia; PSZ) は、高靱性・高強度構造材料として注目されている。PSZ の高強度や高靱性化の機構には主に応力誘起変態強化、マイクロクラック強化、粒子架橋強化、亀裂迂回偏向強化、表面変態強化等が考えられている¹⁾。しかしながら正方晶から単斜晶への相転移が起こらないで、しかも上述のいずれの機構にも該当しないのに高靱性を示す場合が報告されている。例えば、PSZ において 700°C 以上では正方晶が他形よりも安定に存在できるので正方晶から単斜晶への応力誘起変態は起こりにくくなる。Michel らは、この条件下では応力印加後も単斜晶の存在が認められないが、この PSZ は安定化ジルコニアに比べて同じ温度での破壊靱性値が約 3 倍もの高い値を示したことを報告している²⁾。更にジルコニアは立方晶 (高対称相) が点群 $m\bar{3}m$ に、正方晶 (低対称相) は点群 $4/mmm$ に属しており、相津の記号では $m\bar{3}m F4/mmm$ という種 (species) に属する強弾性体であることを最初に認識した^{2),3)}。これらの結果を解析して、1986年に Virkar らが「正方晶ジルコニアにおいて、応力下で正方晶から単斜晶へ相転移せずに、ドメイン構造を持った正方晶格子の a 軸と c 軸が入れ替わって再配向する (強弾性ドメインスイッチング)」という現象を提唱した⁴⁾。強弾性という概念は、1960年代後半に相津^{3),5),6)}が強磁性及び強誘電性との類似現象として提案したものであり、「無応力下で複数種の配向状態 (ドメイン) を持ち、これらの状態間を適当な応力により遷移しようと

き強弾性と呼ぶ。ただし、これらの配向状態のどの二つも結晶構造に関して同一か鏡像的であり、無応力下での歪みテンソルに関して相異なるものとする」と定義されている^{4)~9)}。各配向状態 (ドメイン) は、無応力下において等価なエネルギー状態にあるが、応力が印加されることにより一方のドメインがエネルギー的に不安定になり、このドメインがドメイン間に存在する活性化状態を超えられたときドメインスイッチングが進行する。強弾性体の応力-歪み曲線はヒステリシスを示すことから、この強弾性ドメインスイッチングが破壊エネルギーを吸収する重要な靱性強化機構であると考えられている⁴⁾。

ZrO₂ のドメインスイッチングについてのいくつかの研究がなされてきたが、そのほとんどがドメインスイッチング現象の確認だけに終わっている^{10)~16)}。したがってドメインスイッチングと応力や温度などとの関係を明らかにし、ドメインスイッチングの機構を解明することは非常に重要である。

本研究においては、粒界の影響を除くためフローティングゾーン (FZ) 法で育成した Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂ 結晶を用いて、温度及び印加応力とスイッチング量との関係を定量的に測定し、ドメインスイッチングに及ぼす影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料結晶の作製

本研究で用いた 3 mol% イットリア部分安定化ジルコニ

ア (3Y-PSZ) の結晶は、アークイメージ FZ 法による既報の方法で作製した¹⁷⁾。育成した結晶棒の径は約3.2 mmφであった。結晶方位は背面反射ラウエ法によって決定した。育成した結晶棒を約5 mm ずつ切り出し、切断面である(100)(010)(001)面をそれぞれ #1500までダイヤモンドディスクで鏡面研磨した。FZ 法で育成した Y-PSZ 結晶は育成方向に正方晶の c 軸が配向しやすい傾向がある。そこで育成方向に垂直な面を(001)面、他の2面をそれぞれ(010)(100)面と定義した。切断面の法線方向は結晶方位から最大で約6°の傾斜が見られた。これは結晶育成や研磨の際に生じた傾きであると考えられ、この程度の誤差は実験上制御できなかった。

2.2 高温一軸圧縮装置

本実験では、応力印加のためにオートグラフ (島津製作所製, DSS-500型) の試料加圧部を図1のように改良して高温測定が行えるようにした。1000°Cまでの加熱には電気炉のみを用い、1000°C以上の加熱にはこれを補助炉として使用し、ZrO₂ 結晶自体に直流を流して自己発熱による方法を用いた。目的の温度に達したところで5×10⁻³ mm/min の荷重速度で応力を印加した。1個の測定点について3回ないし4回の測定を行った。試料のセットは、押し棒-アルミナ-電極 (ステンレス)-白金板-試料電極 (Y-PSZ 結晶, 1.5 mm 厚, 試料大)-試料-試料電極-白金板-電極-アルミナ-試料台の順で組み合わせた。炉の中央に穴を開け、赤外線放射温度計で試料温度を測定した。ZrO₂ 結晶の放射率は佐伯の結果から0.43とした¹⁸⁾。

2.3 極点図形による c 軸配向度の測定

極点図形測定装置 (Philips 社製 PW-1078/50) を用いて¹⁹⁾、試料の方向に対する特定の配向をステレオ投影し、極の配向とともに極の密度の測定を行った。測定は反射法により試料の(100)極の方向 (ψ, ϕ) を知り、その方向での(002)(200)ピーク強度を測定した (θ - 2θ 測定)。測定した(002)(200)の回折ピークをプログラム (profile

fit Philips PW-1078/50) により分離し、ピーク強度を比で表した。(002)ピーク比率として、 c 軸配向度 $F = I(002)/[I(002)+I(200)]$ (F 値: F -value) を用いた。本論文ではドメインスイッチングの発生量を c 軸配向度の変化量で表すことにする。配向度の測定は各試料について応力印加の前と後で行った。

3. 結果と考察

3.1 ドメインスイッチングの確認

図2に800°Cで(001)面に応力を印加したときの、(100)(010)(001)の各面について測定した(002)(200)ピークのX線回折図形を示す。初期状態は結晶棒ごとにほぼ等しかった。またこの結果から単斜晶の(002)ピークが観察された。そこで単斜晶の極方向を極点回折によって調べ、その方向での θ - 2θ 測定を行った結果、単斜晶ピークは正方晶のバックグラウンドに隠れるほど小さいが存在することが分かった。(001)面では(002)ピークの減少と(200)ピークの増加、(010)と(100)面では(002)ピークの増加と(200)ピークの減少が見られたことから、応力方向に対して c 軸から a 軸への変換すなわちドメインスイッチングが起こっていることが確認された。応力が大きいほどこの変化の割合が大きく、ドメインスイッチング量は応力に依存していることが分かる。また、800°Cにおいては160 MPa未達の応力ではピーク強度に変化が見られず、試料は弾性的な挙動を示しドメインスイッチングは起こっていないと考えられる。このような挙動から800°Cにおけるドメインスイッチングの開始応力 (以下臨界応力と呼ぶ) を160 MPaとした。圧縮後の試料において単斜晶の(002)ピークの増加は見られなかった。このことから一軸圧縮したと

Fig. 1. The apparatus for measurement of stress-strain curve at high temperature.

Fig. 2. (002)(200) diffraction pattern change by compressive stress (800°C, 200 MPa) (a) (001) face, (b) (100) and (010) faces.

き、正方晶から単斜晶への相転移が起こらないことが確認できた。

3.2 ドメインスイッチングの特徴

3.2.1 応力印加時間

PZT において試料全体にわたるドメインスイッチングに要する時間が数秒である²⁰⁾という報告があることから、ドメインスイッチングは臨界値を超す応力を印加すると瞬時的に起こると考えられる。一定の歪み速度の下での応力印加にはこれよりも長い時間を要するので時間依存性は観測されないと考えられるが、その後も応力を印加し続けた場合、緩和的に軸変換量が変化するかどうかを調べるため、応力印加時間を 2 min, 60 min, 240 min とし (001) 面に 800°C で 200 MPa の応力を印加した。結果を図 3 に示す。軸変換量は応力印加時間に依存せず一定値を示した。この結果から、以下の試験では応力保持時間を 2 min で統一してもよいと判断した。

3.2.2 印加応力によるスイッチング量の変化

温度を変化させて、各温度で軸変換の応力依存性について調べた。700, 800, 900, 1200°C での応力と (002) ピーク比率の関係をそれぞれ図 4 (a)~(d) に示した。なお加熱

Fig. 3. Change of F -value with loading time.

Fig. 4. Change of F -value with applied stress and temperature. (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C.

法として電気炉の使用とジルコニアの自己発熱の利用の場合での (002) ピーク比率には両者にほとんど差異は認められなかった。

図 4 から臨界応力を超しても応力- c 軸配向度曲線は緩和的な挙動を示しながら減少しており、スイッチングは一気には進まず臨界応力より 100 MPa 程度高い応力まで続いて起こっていることが分かる。圧縮応力が大きくなるとピーク比率の変化が小さくなって行き、温度によって決った一定値に落ちつく。これには次のような二つの理由が考えられる。圧縮応力増加に伴いドメインスイッチングが進行して行くと、スイッチング済みのドメインが増加する。このようなドメインに圧縮応力が印加されても弾性変形しかできないので、ドメインスイッチングに関与しない弾性エネルギーが増加する。したがって、スイッチングが進行するにつれてスイッチングに要するエネルギーを与える応力が大きくなる。一方、隣接するドメイン間にはドメインウォールと呼ばれる領域が存在し、その移動によってドメインスイッチングが進行する。ドメインスイッチングの進行に伴って収縮するドメインを挟む一対のドメインウォール同士が接近するが、これらは互いに反発し合う²¹⁾。特に小さくなったドメインにおいて顕著である。このような理由から、応力増加に伴って印加した弾性エネルギーがドメインスイッチングを引き起こす効率が低下し、またドメインウォール間の反発エネルギーが増加したため、ドメインスイッチングの進行が次第に緩慢になって行ったものと考えられる。

3.2.3 スwitching後の配向性

図 4 の 700, 1200°C でのグラフから、一軸圧縮によるドメインスイッチングでは、応力印加面に垂直な 2 方向のうちの 1 方向だけにスイッチングが進むのではなく、2 方向に同程度スイッチングしている。1 方向だけにスイッチ

ングして単一のドメインに成長するよりも、2方向にスイッチングして新たなドメイン構造を形成する方が、隣接するドメイン同士が互いに歪みを打ち消し合い、新たなドメイン構造形成に伴う歪みエネルギー増加を最小限に押さえることができる。したがってスイッチングの際により多くの歪みエネルギーを解放することができるので、応力印加方向に垂直な2方向に c 軸を持つドメイン構造が形成されると考えられる。

3.3 臨界応力の温度変化

図4からスイッチングの臨界応力は、700°Cで200 MPa, 800°Cで160 MPa, 1000°Cで125 MPa, 1200°Cで100 MPaとなり、温度が高いほどスイッチングの臨界応力が小さくなっていることが分かる。

一般に温度の上昇に伴ってイオンの熱振動が激しくなり、各イオン間の結合距離が増加する。結合距離が長くなるほどイオンの結合力は弱くなるから、高温になるほどイオンの変位が容易になる²²⁾。正方晶 ZrO_2 の格子定数は c 軸の方が a 軸よりも長く、したがって c 軸方向のイオン間結合距離が a 軸方向よりも弱い。また、熱膨張が異方性を示し、 c 軸方向の方が a 軸方向よりも大きな熱膨張率になっており、例えば3Y-TZPの熱膨張係数は c 軸方向の値が a 軸方向の約1.2倍の大きさである^{23)~25)}。したがって、高温になるにつれて特に c 軸方向の結合力が a 軸方向と比較して弱まるため、より低い c 軸方向への圧縮応力で c 軸から a 軸への軸変換つまりドメインスイッチングが起こるようになったと考えられる。

このようにドメインスイッチングは熱活性化過程であるので、活性化エネルギーが存在すると考えられる。そこで次に示す歪み速度と応力の間に成り立つ関係式((1)式)を用いてドメインスイッチングの見掛けの活性化エネルギーを求めた²⁶⁾。

$$\sigma = A\dot{\epsilon} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (1)$$

ただし σ は臨界応力(スイッチング開始応力)、 A は定数、 $\dot{\epsilon}$ は歪み速度(本実験では一定)、 ΔE は歪み速度一定の下でのドメインスイッチングの見掛けの活性化エネルギー、 T は絶対温度、 R は気体定数である。実際は歪み速度は一定ではなかったが、その変化は最大でも0.3%未満であったので一定であるとみなした。この式は高温クリープ変形に対して成り立つ式であるが、クリープと比較するとドメインスイッチングは原子の移動距離にこそ違いがあるが、原子の移動によって起こり、熱によって活性化され、歪み速度にも依存するという点でいずれの現象も応力が関係した熱活性化過程であると考え、ドメインスイッチングに対してこの式の適用を試みた。この式の両辺の対数をとった(2)式

$$\ln \sigma = \frac{\Delta E}{RT} + \ln A\dot{\epsilon} \quad (2)$$

は $\ln \sigma$ が $1/T$ に比例することを示している。そこで図4から得られたデータから $\ln \sigma$ 対 $1/T$ プロットを行うと図5のように両者の関係は直線となり、その傾きから3

Fig. 5. $\ln \sigma$ vs. T^{-1} plot. σ : critical stress.

mol% Y_2O_3 - ZrO_2 のドメインスイッチングの見掛けの活性化エネルギーは約16 kJ/molとなった。 ZrO_2 における酸素イオンの拡散の活性化エネルギー約120 kJ/mol、ジルコニウムイオンの拡散の活性化エネルギー約440 kJ/mol²⁷⁾、圧縮試験による超塑性変形の活性化エネルギー約380 kJ/mol²⁶⁾と比べてドメインスイッチングの活性化エネルギーの値は1けた小さいものとなっている。一般に拡散における活性化エネルギーはイオン間の結合の切断に要するエネルギー、移動の際に周囲のイオンから受ける反発に打ち勝つためのエネルギー(以上イオンの移動に要するエネルギー)と移動先のサイトに空孔を作るためのエネルギーの和であると考えられている。拡散や超塑性変形においてはイオンが結合を切断してその結合距離(0.1 nm オーダー)あるいはそれ以上を移動する必要があるのに対して、ドメインスイッチングではイオンは結合を切断することなく結合距離をわずかに伸縮し、単一格子内で格子定数の10%未満(0.01 nm オーダー)の距離だけ変位すればよく、隣接するサイトに空孔を生成させる必要もない。このことから、ドメインスイッチングにおける活性化エネルギーは、主にイオン間の結合距離に微小な伸縮に要するエネルギーとイオンの変位の際に周囲のイオンから受ける反発に打ち勝つためのエネルギーから構成されていると考えられる。更にこの二つのエネルギーはそれぞれイオン間の結合の切断に要するエネルギー、隣接するイオンサイトへの移動の際に周囲のイオンから受ける反発に打ち勝つためのエネルギーに比べて十分に小さいと予想され、ドメインスイッチングの活性化エネルギーの値が拡散や超塑性変形の活性化エネルギーよりもはるかに小さい値であったことは妥当であると考えられる。

一般に結晶の強弾性相転移における、自発歪みの発生に関連したエネルギー変化は6 kJ/mol程度である²¹⁾。3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 の立方晶から正方晶への相転移温度は約2000°Cであり²⁸⁾、1000°C付近までは軸比が単調に増加して1.7%程度の増加が見られる²²⁾。1000°Cから室温にかけて軸比はわずかに減少するが、最初の状態に比べると1.5から1.7%程度増加している²²⁾。この軸比を用いて相津の定義²⁹⁾から自発歪みの大きさを計算すると、1000°C付近では1.4%程度の自発歪みが生じていることになる。この自発歪みに伴うエネルギーは6~7 kJ/molに達する。したがって正方晶の c 軸方向への圧縮によって立方対称の状

態へ変形させるには、6~7 kJ/mol 程度の弾性エネルギーを要する。これが活性化エネルギーになると考えられるが、実験結果の約16 kJ/mol よりも小さい。両者の差の理由は現在のところ分からないが、可能性のある原因としてドメインウォール間の相互作用やドメインウォールと格子欠陥との相互作用が考えられる。ドメインウォール同士は相互作用して反発し合っているためドメインウォールの移動を妨げ、このドメインウォール間の相互作用により見掛けの活性化エネルギーが増加する。更に結晶中に存在している格子欠陥、例えば点欠陥や転位、が周囲に応力場を生じているため³⁰⁾、格子欠陥とドメインウォールとの相互作用によって見掛けの活性化エネルギーが増加する。したがって本実験から得られたドメインスイッチングの見掛けの活性化エネルギーは、純粋に格子が正方晶から立方晶へ歪むのに要するエネルギーよりも大きな値になったと考えられるが、それでも拡散などに比べると十分に小さい値である。

3.4 ドメインスイッチング機構

ドメインスイッチングはドメインウォールの移動によるドメインの消長であることは上述したが、ドメインウォールの移動に伴う原子の変位については触れていない。ここではこの点について考える。

図4から、印加応力がスイッチングの起こる臨界応力の大きさに達するまでは格子の変形（イオンの変位）が弾性的に行われ、印加応力を除荷すると応力印加前の状態に回復することが分かる。またドメインスイッチングには活性化エネルギーが存在することから、活性化状態が存在すると考えられる。これらの結果からドメインスイッチングにおけるイオンの変位モデルを考え、図6に示す。図6(a)はスイッチングの立体的な変化を示し、(b)は分かりやすくするために(a)をx軸方向からyz平面上に正射影して簡略化したものである。以下(b)を基に説明する。まず印加応力が臨界応力に満たない間はスイッチング前の配向状態（配向状態1）と活性化状態との間で、正方晶から立方晶的に格子が弾性的に歪むようにイオンが変位し、理想的な螢石構造に近づく。応力を除荷すると各イオンが初めての配向状態の正方晶のサイトに戻る。印加応力が臨界応力以上になると、ドメインスイッチングの活性化状態に達する。この状態ではジルコニウムイオンの周囲の酸素イオンが過密になっておりエネルギー的に不安定であるので、初めとは異なる配向状態へ強弾性的に各イオンが変位して格子が歪み、エネルギー的により安定なスイッチング後の配向状態（配向状態2）になる。このとき歪みの方向（c軸方向）が初期の配向とほぼ90°をなす方向（初期状態におけるa軸方向）に配向しており、応力を除荷しても再び活性化状態を超えられないためこの配向状態が維持される。

一般に強弾性体を初めとするフェロ結晶（ferroic crystal）のうち変位型の相転移を行うものは、ドメインスイッチングの際に相転移に逆らう方向つまりフェロ相（ferroic phase）から原型相（prototype）と呼ばれるより

Fig. 6. Schematic diagram of displacement behavior of O^{2-} and Zr^{4+} ions on ferroelastic domain switching.

(a) Stereograph of ion displacement of O^{2-} and Zr^{4+} ions on ferroelastic domain switching.

(b) Projective view of picture (a) from x-axis direction. Each step in Figs. (a) and (b) on domain switching is corresponded. Arrow in oxygen ions represent the displacement direction of them.

高対称な相へ対称性が増加し、その高対称相の対称性を持つ状態を通過すると考えられている^{31),32)}。そして、ドメインウォールの中では一方のドメインにおける歪み方向から他方のドメインにおける歪み方向へ歪みが連続的に変化していると考えられている²¹⁾。ジルコニアのように正方晶結晶のドメインスイッチングの場合、ドメインウォールの通過により格子が正方晶からより対称性の高い立方晶へ相転移に逆らうように歪み、立方対称の状態を通過することによって進行する²¹⁾。実際に Foitzik らは δ 相の格子像観察によりドメインウォールは約5 nmの幅を持つ立方晶的な領域であることを見いだしている³³⁾。つまりドメインウォール中の立方対称の格子はドメインスイッチングの活性化状態にあり、ドメインウォールの通過は図6のようなイオンの変位に対応している。

次にこのモデルとドメインスイッチングの活性化エネルギーの定性的な対応を考える。図6から分かるように、ジルコニアのドメインスイッチングは酸素イオンの変位によるところが大きい。図6を基にドメインスイッチングにおける活性化状態に達するまでの酸素イオン変位の大きさを計算すると0.03 nm程度であり、拡散における活性化状態に達するまでの酸素イオンの移動距離（平均で約0.15 nm）よりも1けた小さい。この0.15 nmという値は、正方晶ジルコニアに存在する2種類の酸素イオン間距離の平均値の半分として見積もったものである。このようなわずかなイオン変位は、ドメインスイッチングの際、まず第一に酸素-ジルコニウム結合を切断する必要がないこと、そして第二に酸素イオンが最もジルコニウムイオンの接近した位置に近づく必要のないこと、つまり酸素イオ

ンの周囲のジルコニウムイオンをほとんど押し広げずに済むことを表している。またすべてのイオンに対してスイッチング後の行き先が必ず存在しており空孔を作る必要がない。したがってドメインスイッチングの活性化エネルギーが拡散のそれよりも十分小さいと考えられる。

4. 結 論

3 mol%Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂ 結晶を温度、応力を変えて高温一軸圧縮を行い、以下の結果を得た。

(1) 試料を臨界値以上の応力で一軸圧縮すると、正方晶格子の軸変換（応力方向に *c* 軸→*a* 軸）が起こり、正方晶→単斜晶転移を伴わないことが確認された。

(2) ドメインスイッチングの発生量の目安として、X線回折図より(002)(200)ピーク強度比をとることによって調べた。その結果、3 mol%Y₂O₃-ZrO₂ の強弾性ドメインスイッチングにおいて、臨界応力以上の一軸圧縮では印加応力の増加に伴ってドメインスイッチング量が増加したが、その変化は次第に緩慢になった。また本実験の範囲では、同一条件の下でスイッチング量は応力印加時間に依存しないことが確認された。

(3) 一軸圧縮によるドメインスイッチングでは、スイッチングに伴う歪みを緩和するように加圧方向と垂直な2方向へスイッチングして、新たなドメイン構造を形成する。スイッチング量は2方向ともに同程度であった。

(4) ドメインスイッチングの開始応力（臨界応力）は温度の上昇とともに小さくなった。この結果から、歪み速度一定の条件の下での3 mol%Y₂O₃-ZrO₂ の強弾性ドメインスイッチングの活性化エネルギーは約16 kJ/mol であった。

(5) ドメインスイッチングにおけるイオン変位モデルを提案した。このモデルは、本実験から得られたドメインスイッチングの活性化エネルギーの大きさから考えて妥当なものであった。

文 献

- 堀 三郎, “強靱ジルコニア タフなセラミックス”, 内田老鶴圃 (1990) pp. 2-53.
- D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez and Y. Jorba, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2618-28 (1983).
- K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 387-96 (1969).
- A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C224-26 (1986).
- 相津敬一郎, 応用物理, **38**, 825-32 (1969).
- 相津敬一郎, 日本物理学会誌, **28**, 339-51 (1973).
- 石橋善弘, 沢田昭勝, 高木 豊, 日本結晶学会誌, **18**, 307-15 (1976).
- 城石芳博, 沢田正三, 日本物理学会誌, **31**, 128-31 (1976).
- 沢田昭勝, 鉱物学雑誌, **14**, 304-18 (1980).
- J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3650-57 (1990).
- C.-J. Chan, F. F. Lange, M. Rühle, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 807-13 (1991).
- K. M. Prettyman, J.-F. Jue and A. V. Virkar, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4167-74 (1992).
- G. V. Srinivasan, J.-F. Jue, S.-Y. Kuo and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2098-103 (1989).
- M. G. Cain and M. H. Lewis, *Mater. Lett.*, **9**, 309-12 (1990).
- M. G. Cain, S. M. Bennington, M. H. Lewis and S. Hull, *Philosophical Magazine B*, **69**, 499-507 (1994).
- A. V. Virkar, J.-F. Jue, P. Smith, K. Mehta and K. Prettyman, *Phase Transitions*, **35**, 27-46 (1991).
- N. Ishizawa, A. Saiki, N. Mizutani and M. Kato, “Advances in Ceramics, Vol. 24”, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1988) pp. 479-84.
- 佐伯 淳, 東京工業大学学位論文 (1989).
- 佐伯 淳, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 287-91 (1992).
- K. Mehta and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 567-74 (1990).
- E. K. H. Salje, “Phase Transition in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals”, Cambridge University Press (1990) pp. 48-49, 90-104.
- T. S. Shue, T. Y. Tien and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1108-16 (1992).
- H. Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 270-71 (1986).
- H. Schubert and G. Petzow, “Advances in Ceramics, Vol. 24”, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1988) pp. 21-28.
- P. Li and I.-W. Chen, *Phys. Rev. B*, **48**, 10063-73 (1993).
- 若井史博, 阪口修司, 加藤英純, 窯協, **94**, 721-25 (1986).
- 若井史博, 阪口修司, 松野外男, “ジルコニア セラミックス6”, 内田老鶴圃 (1986) pp. 79-89.
- D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez and Y. Jorba, “Advances in Ceramics, Vol. 12”, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984) pp. 131-38.
- K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 706-16 (1970).
- J. Weertman and J. R. Weertman, “Elementary Dislocation Theory”, Macmillan Company (1964) pp. 167-76.
- V. K. Wadhawan, *Phase Transitions*, **3**, 3-103 (1982).
- S. C. Abrahams, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 881-90 (1971).
- A. Foitzik, M. Stadtwald-Klenke and M. Rühle, *Z. Metallkd.*, **84**, 397-404 (1993).