多結晶セラミックスの粒界すべりに関するレオロジー

—クリープと応力緩和—

武藤浩行・逆井基次

豊橋技術科学大学物質工学科, 441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

Rheological Considerations on the Grain-Boundary Sliding of Polycrystalline Ceramics
—Creep and Stress Relaxation—

Hiroyuki MUTO and Mototsugu SAKAI

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi 441

The grain-boundary sliding and interlocking of polycrystalline ceramics are investigated by means of the model arrays, i.e., two-dimensional arrays of square or hexagonal elastic grains embedded in a contiguous grain-boundary melt. A nonlinear Maxwell type constitutive equation is derived in an universal manner by considering two fundamental processes associated with elastic deformation of grains and squeezing-in/out of a viscous fluid between adjacent grains. The equation applied to creep deformation and stress relaxation yields several important predictions for the nonlinear viscoelastic behavior of polycrystalline ceramics with grain-boundary phase.

[Received September 5, 1996; Accepted January 22, 1997]

Key-words : Grain-boundary sliding, Grain interlocking, Rheology, Viscoelastic deformation and flow, Creep, Stress relaxation

1. 緒 言

Nabarro¹⁾, Herring²⁾, そして Coble³⁾ は金属及びセラミックスの高温クリープ変形に関する重要な論文を後世に残した。彼らは高温下における多結晶体の変形に対して、原子レベルでのミクロな熱拡散機構とマクロな変形を結び付け今日の高温クリープ理論の体系化に大きく貢献した。しかしながら彼らの理論は完全流体中の原子/分子の拡散を記述する Fick の法則に基づいているため粘弾性体として振舞う固体の変形において弾性場を無視する結果となり粘性項のみが関与するニュートン粘性流体の構成方程式に帰結される。その後における彼らの理論の拡張も、弾性場を無視しているため、高々、非ニュートン粘性類似の歪速度 $\dot{\epsilon}$ と負荷応力 σ に関する構成方程式⁴⁾ ($\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$, n : 応力指数) しか与えていない。したがって、これらの理論を実験結果へ適用するにはすべての遅延機構が解放され、粘性流動のみが発現する定常クリープ域における歪速度と応力の関係を n を用いて議論するしかない。このことが、高温での変形、流動の研究において定常クリープ試験万能、応力指数万能の風潮を生み出し、この分野においての更なる革新的進歩をもたらすことなく現在に至っている。また多くの多結晶体のクリープ試験では「見掛けの」定常域において粒界における空孔の生成、成長、合体が観察され、やがてクリープ破壊に至る。この事実は「真の」定常流動が存在しないことを意味している。したがって「定常」クリープ試験から拡散/転位機構を議論する上で、変形中に粒界空孔の生成が皆無であることが保証されない限り応力指数 n の適用には多大な危険を伴う。

多結晶体の高温変形/流動に関する研究の歴史と現状の課題を整理し、この分野に革新をもたらすためには、定常域における過去の議論に加え、クリープ変形の遷移領域に見られる時間依存型の変形/流動に焦点を当てた研究が急務である。この領域では比較的短時間で緩和/遅延機構が終了してしまうために、これまで詳細な研究報告は皆無に近い。しかし多結晶体の高温レオロジーの構築のためには極めて重要な研究分野である。クリープを例に、高温下での多結晶セラミックスに見られる一連の変形素過程を図 1 に示す。まず、Zener 型の粒界せん断応力

Fig. 1. Fundamental deformation and flow processes in polycrystalline ceramics with grain-boundary melt.

の緩和⁵⁾が起り、これに引き続き粒界法線方向の変形に伴う粒界液相の流出/流入⁶⁾ (squeezing-in/out) を含む粒界すべり (grain-boundary sliding) が生じる。粒界すべりはやがて粒間拘束 (grain interlocking) により平衡歪^{6),7)} (平衡クリープコンプライアンス) を与える。もし、粒界空孔の生成が起らないならば、粒間拘束による接触粒子間において不均一な弾性応力場が形成され、これが変形の駆動力となることで拡散⁸⁾, 転位⁹⁾, 溶解-析出¹⁰⁾等のエネルギー散逸過程が発現し、定常状態 (流動) へと導く。本研究では粒界すべり、粒間拘束に起因した時間依存型非定常応答を理論的に考察し多結晶体の高温構成方程式を導き、これをクリープ及び、応力緩和現象に適用する。

2. 粒界における変形と流動の素過程

多結晶セラミックスにおける微構造の最大の特徴は焼結粒子間に存在する粒界相であり、時にはセラミックスに極めて個性

Fig. 2. Two fundamental processes associated with (a) lubricated grain-boundary sliding and (b) squeezing-in/out of viscous fluid.

的な特性を発現させ各種の機能性材料として工業化されている。しかしながら高温構造材料としてセラミックスを捉えた場合、粒界相の存在は、その残存量、性質によって耐クリープ性を低下させてしまう。多くの多結晶セラミックスは共有結合、イオン結合により形成され、構成原子またイオンの粒内/粒界熱拡散や粒内転位の移動は容易ではない。このため粒界非晶質相の軟化がはじまる1000°C付近の温度域においては、粒界軟化現象が巨視的変形を支配すると考えられる。この粒界軟化に伴う粒界すべりはクリープ変形においては1次クリープと呼ばれる遷移的な領域において時間依存型粘弾性変形挙動として観察される。

二つの基本的な粒界相の変形モードを図2に示す。焼結粒子間で溶融した非晶質粒界物質（せん断粘度 η ）が潤滑剤の働きをすることにより粒界に沿ったせん断応力を緩和させる潤滑粒界すべり¹¹⁾ (lubricated sliding) と粒界法線応力に駆動される粒界粘性物質の圧縮領域からの流出と引張領域への流入に関する squeezing-in/out 機構が示されている。これらの機構における歪速度は潤滑粒界すべりに対して、

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{H}{L} \right) \sigma_s \quad (1)$$

流入/流出に対して、

$$\dot{\epsilon}_L = \frac{1}{\eta} \left(\frac{H}{L} \right)^3 \sigma_L \quad (2)$$

と表される。 σ_s , σ_L はそれぞれのモードに対するせん断応力と法線応力を表す。 $2H$, $2L$ はそれぞれ粘性液体相の厚さ、粒子一片の長さで、現実の多結晶セラミックスでは $H/L \ll 1$ が成り立つ。ここで両者の歪速度に関する構成方程式がそれぞれ (H/L) , $(H/L)^3$ に比例していることに注目し、通常のセラミックスにたいする H/L 値が0.1以下であることを考慮すると粒界物質流入/流出機構での歪速度が潤滑粒界すべりの歪速度に対し1/200以下となることが分かる。以上の考察より、通常多結晶セラミックスでは変形の極初期で観察される潤滑粒界すべりに起因した Zener 型粒界応力緩和現象を除くと、粒界物質流入/流出過程が高温変形を支配すると結論づけられる。したがって本研究においては多結晶の高温レオロジー構成方程式の導出に当たって、微視的変形素過程として焼結粒の粒界面法線方向の「弾性変形」と上で述べた粒界粘性物質の流入/流出による「粘性変形」のみを考慮する。

3. 粒界構造のモデル化

多結晶体では粒界構造に起因する局所的非均質性、非等方性のため、巨視的な応力/歪場と微視的な応力/歪場の間に affine

Fig. 3. Schematics of two-phase materials: (a) Model A, two-dimensional array of square grains, (b) Model B, two-dimensional array of hexagonal grains.

変換¹²⁾ (一様均質変換) が成立しない。このため微構造と関連付けた構成方程式論では粒界構造のモデル化が必要となる。Drucker¹³⁾ は粘性粒界物質の流入/流出の機構を均一な厚さを有する粒界液相に囲まれた六角形粒子を用いて考察した。Dryden⁶⁾ らはこの理論を拡張し粒間拘束に起因した平衡歪を有するクリープ挙動を論じた。更に著者らは Dryden らの理論に基づき純せん断変形下での2相系ガラスセラミックのクリープ実験を行い粒界すべりと粒間拘束に関する重要な知見を得た⁷⁾。しかしながら、これらのモデルにおいて焼結粒子はすべて剛体として扱われており粒界相の粘性流動のみがクリープ変形に寄与すると仮定されている。本論文においては剛体粒子を弾性粒子へ置き換えることで粒界すべりと粒間拘束に関する粘弾性構成方程式の導出を行う。図3に示す正方形あるいは正六角形焼結粒子が均一厚みの粒界相に埋め込まれている2種類 (モデルA, B) の2次元モデルが仮定される。図に示す剛性率 G の弾性粒子の一片の長さを $2L$ 、応力が負荷されていない初期粒界相厚さを $2H_0$ 、粒界液相のせん断粘度を η とする。

4. 粒界すべりと粒間拘束を記述する粘弾性構成方程式

焼結粒の粒界法線方向弾性変形、及び粒界を経路とした粒界粘性物質の流入/流出による微構造の再配置の二つを変形と流動の素過程とし、モデル多結晶体に誘起される微視的な応力と歪を巨視的なそれらに結びつけることによって厳密解とし、任意の平面歪状態における粘弾性構成方程式を導出する。以下の議論では簡単のために焼結粒、粒界液相ともに非圧縮性を仮定しておく。

一般に焼結粒 (弾性体) の変形、あるいは粒界液相 (粘性体) の流動において応力 σ_{ij} と歪 ϵ_{ij} 、あるいは歪速度 $\dot{\epsilon}_{ij}$ との間には以下の関係がある。

$$\sigma_{ij} = -p' \delta_{ij} + 2G \epsilon_{ij} \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + 2\eta \dot{\epsilon}_{ij} \quad (4)$$

ここで、 G , η は、それぞれ、せん断弾性率及びせん断粘度を、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタを、 p' , p は静水圧を表す。添字 ij はテンソルの慣例表記に従う。また、幅 $2H$ 、長さ $2L$ の平行な粒界経路から粘性物質を流出/流入させるために必要な粒界法線力 F と粒界粘性物質の粘度 η を用いると粒界液相の流入/流出に伴う粒界幅の変化速度 $\dot{H}$ は次式で表される⁹⁾。

$$2\dot{H} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{H}{L} \right)^3 (F + 2Lp) \quad (5)$$

ここで、 p は、例えば六角形モデル (Bモデル) においては、粒界3重点での静水圧である。2次元モデルを仮定しているため、法線力 F はモデル物質の単位厚さ当たりの力 $[N/m]$ を表している。また、一片が $2L$ の正多角形粒子の一片に働く力 F と、この弾性粒子の径方向変形速度 $\dot{L}$ との間には(3)式より

Table 1. Constitutive Equations and Parameters Defined in Eqs. (7)–(11)

	loading mode	$\dot{e}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\hat{\eta}} + \frac{\dot{\sigma}_{ij}}{k}$		A	B	C	D
		$\hat{\eta}$	k				
Model A	uniaxial $\sigma_{11} > 0$	$2\bar{\eta}_0 \frac{(1+2\varepsilon)^3 + (1-2\varepsilon)^3}{(1+2\varepsilon)^3(1-2\varepsilon)^3}$	$4\bar{G}$	2	4	1	$\frac{1}{2}$
	uniaxial $\sigma_{11} < 0$						$-\frac{1}{2}$
Model B	uniaxial $\sigma_{11} > 0$	$\frac{4}{3}\bar{\eta}_0 \frac{(1+2\varepsilon)^3 + 2(1-\varepsilon)^3}{(1+2\varepsilon)^3(1-\varepsilon)^3}$	$4\bar{G}$	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1
	uniaxial $\sigma_{11} < 0$						$-\frac{1}{2}$
	shear σ_{12}	$2\bar{\eta}_0 \frac{1}{(1-\sqrt{3}\varepsilon)^3}$	$2\bar{G}$				$\frac{1}{\sqrt{3}}$

(ε is defined by $(e_{ij})_q/f$)

次式の近似が成立する。

$$\dot{L} = \frac{1}{4G} (\dot{F} + 2L\dot{p}') \quad (6)$$

図3のA, Bモデルに対して, (3)~(6)式により最終的に(7)式で表される非線形 Maxwell 型の1次元表記構成方程式を得る(詳細は付録参照)。

$$\dot{e}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\hat{\eta}} + \frac{\dot{\sigma}_{ij}}{k} \quad (7)$$

各モデル(A, B), 負荷応力(単軸, 単純せん断)に対し, 粘性変形に関する項 $\hat{\eta}$, 弾性変形に関する項 k は表1にまとめて示されている。(7)式の詳細な導出はモデルBに対して付録に与えられている。(7)式中の f は粒界相の体積分率で, 初期粒界幅, すなわち変形前粒界幅, H_0 を用いて

$$f = A \cdot \frac{H_0}{L} \quad (8)$$

また, 後に示すが各モデル多結晶体において, 多結晶体の粘度は粒界液相の流入/流出に関わる内部粘性歪依存性を示す。零歪せん断粘度を $\bar{\eta}_0$ とすると, $\bar{\eta}_0$ は粒界液相固有の粘度 η を用いて

$$\bar{\eta}_0 = B \cdot \frac{\eta}{f^3} \quad (9)$$

と表される。同様に多結晶集合体のせん断弾性率 $\bar{G}$ は焼結粒子のせん断剛性率 G を用いて

$$\bar{G} = C \cdot G \quad (10)$$

で表現される。粒間拘束により到達する平衡クリープ歪, $(e_{ij})_e$, は粒界相の体積分率 f を用いて

$$(e_{ij})_e = D \cdot f \quad (11)$$

で与えられる。図3で示した, 二つのモデル(A, Bモデル)の定数A, B, C, Dを表1にまとめて示す。

著者らにより指摘されてきたが^{14), 15)}, 変形中に体積変化を伴わない単純せん断変形(simple shear deformation)は高温変形の定量的な議論の上で極めて重要な変形様式である。一例として, モデルBの単純せん断変形に対する構成方程式は工学せん断歪速度 $\dot{\gamma} (= 2\dot{e}_{12})$, せん断応力 σ_{12} 及びその時間微分 $\dot{\sigma}_{12}$ を用いると次式で表される(付録参照)。

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma_{12}}{\hat{\eta}} + \frac{\dot{\sigma}_{12}}{\bar{G}} \quad (12)$$

(12)式において $\bar{\eta}$, $\bar{G}$ はモデル焼結体のせん断粘度, せん断弾性率を表し, それぞれ

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{\eta}_0}{(1 - \sqrt{3} \gamma_n / 2f)^3} \quad (13)$$

及び

$$\bar{G} = \frac{1}{2} G \quad (14)$$

で与えられる。(13)式の γ_n は内部粘性によるせん断歪(内部せん断歪)を表し, 詳細は付録に与えられている。(13)式の零せん断粘度 $\bar{\eta}_0$ は $\bar{\eta}_0 = (2/3)(\eta/f^3)$ で与えられ((19)式, 表1参照), (14)式の G は焼結粒のせん断弾性率である。(12)式は(13)式で表される歪(γ_n)依存性を有する粘性体から成るダッシュポットをバネ定数が $\bar{G}$ ((14)式)であるバネに直列結合させた非線形 Maxwell 構成方程式となっている。

5. クリープ変形

ここでは, 前述の構成方程式論に従い図3で示した2種のモデル多結晶体(A, B)のクリープ変形を考察する。クリープ変形の初期条件[時間 $t \geq 0$ で $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^0$ (一定値)]を(7)式に適用すると

$$\dot{e}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^0}{\hat{\eta}} \quad (15)$$

または(15)式の積分表現として

$$\frac{\sigma_{ij}^0}{\bar{\eta}_0 f} \cdot t = I \left(\frac{e_{ij}}{f} \right) \quad (16)$$

を得る。ただし, (15), (16)式とも(7)式同様, 1次元表記で与えられている。クリープ変形では内部粘性歪 $(e_{ij})_n$ が公称歪 e_{ij} に等しくなる事実を用いている。関数 $I(e_{ij}/f)$ は図4(a), (b)中に与えられている。モデルA, Bに対するクリープ曲線を無次元時間 $\sigma_{ij}^0 t / \bar{\eta}_0 f$ と粒界ガラス相の体積分率で規格化したクリープ歪量 e_{ij}/f ($\equiv \varepsilon$)の関係として図4(a), 4(b)に示す。これらのグラフから長時間域($\sigma_{ij}^0 t / \bar{\eta}_0 f \rightarrow \infty$)においてそれぞれのクリープ曲線は負荷様式(単軸圧縮, 引張, せん断)に依存する粒間拘束に起因した平衡クリープ歪((11)式, 表1参照)へ到達していく様子が分かる。

モデル多結晶体(モデルB)の単純せん断変形に対する構成方程式, (12)式, から工学歪を用いたクリープ歪速度として,

Fig. 4. (a) Normalized creep curves of Model A under uniaxial tension compression (■). (b) Normalized creep curves of Model B under uniaxial tension (■), uniaxial compression (●), and simple shear (▲).

クリープ変形では上述したように $\gamma(t) = \gamma(t)$ なる事実より

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\sigma_{12}^0}{\eta_0} \left[1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\gamma(t)}{f} \right]^3 \quad (17)$$

が得られる。(17)式は用いたモデル多結晶体がクリープ変形に対して歪依存性の非ニュートン粘性流体として振舞うことを意味している。その粘度 η (13式) は変形初期 ($\gamma(t) \ll 1$) では η_0 であるが、クリープ変形により $\gamma(t)$ が増大すると急激に増大し、粒間拘束の完了 ($\gamma(t) = \gamma_e \equiv 2(e_{12})_e \equiv 2(f/\sqrt{3})$) により無限大に発散する。すなわち $\gamma(t)$ が平衡歪 γ_e に近づくときクリープ歪速度 $\dot{\gamma}(t)$ はゼロとなり、クリープ変形は停止する。図5には β -spodumene の単純せん断クリープ試験結果

Fig. 5. The dependence of strain rate on the shear strain of β -spodumene in creep tests at 1060°C. Eq. (17) results in the solid line.

(測定温度: 1060°C, σ_{12}^0 : 0.15~0.3 MPa) を示す⁷⁾。図中の実線は(17)式で $\eta_0 = 8.0 \times 10^{10}$ Pa·s, $f = 0.01$ とおいた理論曲線である。解析の詳細は他⁷⁾に譲るが、上記の理論は実験結果を定量的に記述するとともに、実験結果から多結晶体の高温レオロジーに関する各種の知見を得るうえでの極めて有効な手法を与えてくれる。

6. 応力緩和

粘弾性材料に時間 $t \geq 0$ で一定歪 γ_0 を付加すると時間の経過とともに応力の緩和現象が観察される。この応力緩和に着目した粘弾性解析はクリープ試験とならび広く用いられてきた。しかし、セラミックスのような高弾性体における応力緩和試験では評価試験機系の弾性歪が緩和試験中に徐々に解放してしまうために歪 γ_0 を一定に保つことが困難となりさまざまな解析的^{14),15)}、試験的¹⁶⁾な補正を要する。一方、高弾性体であるということは換言すれば微小歪でも十分な応力が発生することを意味しており、この点で応力緩和試験はクリープ試験で直面する粒界空孔の生成に伴う困難を回避できる優れた試験法である。

モデル B の単純せん断変形を記述する非線形 Maxwell 型粘弾性構成方程式 ((12)式) に $t \geq 0$ で $\gamma(t) = \gamma_0$ を適用すると

$$\frac{d\{\sigma_{12}(t)\}}{\sigma_{12}(t)} = -\frac{dt}{\bar{\tau}} \quad (18)$$

を得る。ここで、 $\bar{\tau}$ はモデル焼結体の緩和時間であり(13)式、(14)式で定義される $\bar{\eta}$, $\bar{G}$ により $\bar{\tau} = \bar{\eta}/\bar{G}$ と定義される。 $\bar{\tau}$ は零歪せん断粘度 $\bar{\eta}_0$ により定義される零歪せん断緩和時間 $\bar{\tau}_0$ ($\equiv \bar{\eta}_0/\bar{G}$) と平衡クリープ歪 $\gamma_e = 2f/\sqrt{3}$ を用いて

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\tau}_0}{\left(1 - \frac{\sqrt{3} \cdot \gamma_0}{2f}\right)^3} = \frac{\bar{\tau}_0}{(1 - \gamma_0/\gamma_e)^3} \quad (19)$$

と表される。用いた構成方程式、(12)式、が Maxwell 型であることに留意すると(19)式は $\sigma_{12}(t)/\sigma_{12}(0)$ によって定義する規格化された応力緩和 $\sigma_N(t)$ を用いて(20)式のように書き換えられる。

$$\bar{\tau}(t) = \frac{\bar{\tau}_0}{[1 - (\gamma_0/\gamma_e) \cdot \{1 - \sigma_N(t)\}]^3} \quad (20)$$

(20)式を(18)式に代入することで次式を得る。

$$\frac{d\{\sigma_N(t)\}}{\sigma_N(t)[1 - (\gamma_0/\gamma_e) \cdot \{1 - \sigma_N(t)\}]^3} = -\frac{dt}{\bar{\tau}_0} \quad (21)$$

更に、(21)式において左辺を $\sigma_N(t)$ 、右辺を時間 t についてそれぞれ積分すると

$$\begin{aligned} -\frac{t}{\bar{\tau}_0} &= \frac{1}{2(1 - \gamma_0/\gamma_e)} \\ &\times \frac{(\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}[2 - (\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}]}{[1 - (\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}]^2} \\ &+ \frac{1}{(1 - \gamma_0/\gamma_e)^2} \frac{(\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}}{[1 - (\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}]} \\ &- \frac{1}{(1 - \gamma_0/\gamma_e)^3} \ln \left| \frac{1 - (\gamma_0/\gamma_e)\{1 - \sigma_N(t)\}}{\sigma_N(t)} \right| \end{aligned} \quad (22)$$

を得る。特別な場合として微小付加歪 $\gamma_0 (\ll \gamma_e)$ では(22)式は通常の単純 Maxwell 型の応力緩和

$$\sigma_N(t) = \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}_0}\right) \quad (23)$$

を与える。(22)式の応力緩和曲線、 $\sigma_N(t)$ vs. $t/\bar{\tau}_0$ を平衡歪で規格化した付加歪 γ_0/γ_e (0~2.0) をパラメーターとして図6に示す。 $\gamma_0/\gamma_e < 1.0$ の範囲、すなわち粒間拘束が生じない範囲、では応力の完全緩和 ($\sigma_N(t) \rightarrow 0$) が生じ、かつ付加歪 γ_0

Fig. 6. Normalized stress relaxation curves for various ratios of γ_0/γ_e .

Fig. 7. The dependence of the normalized relaxation time τ/τ_0 on the normalized internal strain γ_η/γ_e .

の増大とともにこの緩和が完了するのに要する時間は増加する。一方、 $\gamma_0/\gamma_e > 1.0$ ，すなわち応力緩和過程に粒間拘束が関与する場合には，(19)式あるいは(20)式に示すように緩和過程の途中で $\bar{\tau}(t) \uparrow \infty$ となるため，完全な応力緩和は生じず， $t \uparrow \infty$ で粒間拘束に付随した有限の残留応力を示す。

(19)式によって示される緩和時間 $\bar{\tau}/\tau_0$ と規格化内部歪 γ_η/γ_e の関係を図7に示す。緩和時間は内部歪 γ_η が γ_e に向かって増大するとともに急激に上昇し，粒間拘束に対する平衡歪 $\gamma_\eta/\gamma_e = 1$ で無限大に発散する。上記の応力緩和現象に関する理論の実験結果への適用はほかに報告する¹⁷⁾。

7. 結 論

多結晶セラミックスの高温変形と流動で本質的な役割を果たす粒界すべり (grain-boundary sliding) と粒間拘束 (grain interlocking) を理論的に考察した。(a) 焼結粒子の粒界法線方向への弾性変形，及び(b) 粒界液相の粒界流出/流入 (squeezing-in/out) のみを変形と流動の素過程と仮定し，一様な厚みの粒界液相を含むモデル多結晶体の任意の平面歪状態での粘弾性挙動を記述する構成方程式を導出した。この構成方程式は線形弾性スプリングと内部粘性歪依存性を持つ非線形ダッシュポットが直列結合した非線形 Maxwell 型となっている。導出した構成方程式をクリープ変形，応力緩和現象に適用し，粒界すべりと粒間拘束に関する種々の重要な知見を得た。

付録 構成方程式の導出 (モデル B)

粒界すべりと粒間拘束の現象を粒界液相の粘性流動と弾性焼結粒子の変形に基づく粘弾性として扱い二つのモデル多結晶体にたいして一般的な形で構成方程式を導いた。ここでは一例としてモデル B の単軸あるいは単純せん断負荷における構成方程式の導出を述べる。図3に示す正六角形粒子 (一片 $2L$) が均等な粒界厚さ $2H_0$ を有する液相に囲まれていると考える。 H_0 は変形により一つ

の粒子の中心から隣接した粒子の中心までの並進ベクトル (A, B, C) に対応した粒界厚さ H_A, H_B, H_C (図3) へと変化する。各粒界幅の変化速度 $\dot{H}_i (i=A, B, C)$ は(5)式で与えられる。また弾性粒子の径方向変形速度 $\dot{L}$ は(3)式と各粒界にかかる応力 $\sigma = F/2L$ から(6)式となる。(5)，(6)式が変形の基本式となりその和が巨視的変形として現れ，それぞれの粒界に対して

$$\begin{aligned} 2\dot{H}_A + 2\sqrt{3}\dot{L} &= 2\sqrt{3}\dot{L}\dot{e}_{11} \\ 2\dot{H}_B + 2\sqrt{3}\dot{L} &= \sqrt{3}\dot{L}(\sqrt{3}\dot{e}_{12} - \dot{e}_{11}) \\ 2\dot{H}_C + 2\sqrt{3}\dot{L} &= -\sqrt{3}\dot{L}(\sqrt{3}\dot{e}_{12} + \dot{e}_{11}) \end{aligned} \quad (A1)$$

となる⁶⁾。(A1)式中の右辺において $H_0 \ll L$ と仮定しているため， $L + H \approx L$ ，また非圧縮性の仮定から， $e_{22} = -e_{11}$ を用いている。各粒界にかかる力 $F_i (i=A, B, C)$ と σ_{ij} の間には

$$\begin{aligned} F_A &= 2L \left(\frac{3}{2} \sigma_{11} - \frac{1}{2} \sigma_{22} \right) \\ F_B &= 2L (\sigma_{22} + \sqrt{3} \sigma_{12}) \\ F_C &= 2L (\sigma_{22} - \sqrt{3} \sigma_{12}) \end{aligned} \quad (A2)$$

が成立する⁶⁾。したがって(5)，(6)，(A2)式を(A1)式に代入するとモデル B に対する弾性粒子の変形と粒界液相の流動を考慮した構成方程式を得る。

$$\begin{aligned} \dot{e}_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}\eta} \left(\frac{H_A}{L} \right)^3 \left(\frac{3}{2} \sigma_{11} - \frac{1}{2} \sigma_{22} + p \right) \\ &\quad + \frac{1}{2G} \left(\frac{3}{2} \dot{\sigma}_{11} - \frac{1}{2} \dot{\sigma}_{22} + \dot{p}' \right) \\ \sqrt{3}\dot{e}_{12} - \dot{e}_{11} &= \frac{2}{\sqrt{3}\eta} \left(\frac{H_B}{L} \right)^3 (\sigma_{22} + \sqrt{3}\sigma_{12} + p) \\ &\quad + \frac{1}{G} (\dot{\sigma}_{22} + \sqrt{3}\dot{\sigma}_{12} + \dot{p}') \\ \sqrt{3}\dot{e}_{12} + \dot{e}_{11} &= \frac{2}{\sqrt{3}\eta} \left(\frac{H_C}{L} \right)^3 (-\sigma_{22} + \sqrt{3}\sigma_{12} - p) \\ &\quad + \frac{1}{G} (-\dot{\sigma}_{22} + \sqrt{3}\dot{\sigma}_{12} + \dot{p}') \end{aligned} \quad (A3)$$

(A3)式の特別な場合として，変形初期，すなわち， $H_A = H_B = H_C = H_0$ (H_0 : 初期粒界幅) の単軸モード ($\sigma_{11} \neq 0, \sigma_{22} = 0 = \sigma_{12}$) では(A4)式；

$$\dot{e}_{11} = \frac{1}{\sqrt{3}\eta} \left(\frac{H_0}{L} \right)^3 \sigma_{11} + \frac{1}{2G} \dot{\sigma}_{11} \quad (A4)$$

単純せん断モード ($\sigma_{12} \neq 0, \sigma_{11} = 0 = \sigma_{22}$) では

$$\dot{e}_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}\eta} \left(\frac{H_0}{L} \right)^3 \sigma_{12} + \frac{1}{G} \dot{\sigma}_{12} \quad (A5)$$

を得る。また，(3)式及び(4)式より単軸モードでは $\sigma_{11} = 4\bar{\eta}_0 \dot{e}_{11}$ ， $\sigma_{11} = 4\bar{G}_0 \dot{e}_{11}$ を，単純せん断モードでは $\sigma_{12} = 2\bar{\eta}_0 \dot{e}_{12}$ ， $\sigma_{12} = 2\bar{G}_0 \dot{e}_{12}$ が得られる。これらの関係を(A4)，及び(A5)式と比較することによりモデル B における $\bar{\eta}_0, \bar{G}$ は

$$\bar{\eta}_0 = \frac{2}{3} \frac{\eta}{f^3} \quad (A6)$$

$$\bar{G} = \frac{1}{2} G \quad (A7)$$

となる。(A6)式の誘導において (H_0/L) は，モデルの幾何形状からその液相体積分率 $f (\equiv 2H_0/\sqrt{3}L)$ に置換されている。

一方流動に伴う， A, B, C の方向への粒界幅， H_A, H_B 及び H_C の変化は(A3)式から p, p' を消去することで，単軸及び単純せん断に対してそれぞれ

$$\dot{e}_{11} = \frac{3}{\sqrt{3}\eta} \frac{1}{L^3} \frac{H_A^3 \cdot H_B^3}{H_A^3 + 2H_B^3} \sigma_{11} + \frac{1}{2G} \dot{\sigma}_{11} \quad (A8)$$

$$\dot{e}_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}\eta} \frac{1}{L^3} \frac{H_B^3 \sigma_{12}}{H_B^3} + \frac{1}{G} \dot{\sigma}_{12} \quad (A9)$$

で与えられる。(A8)式中の H_A, H_B は，粒界液相の流入/流出に関わる内部粘性歪 (e_{11}) _{η} を用いると，それぞれ，

$$\begin{aligned} H_A &= H_0 [1 + 2(e_{11})_\eta / f] \\ H_B &= H_0 [1 - (e_{11})_\eta / f] \end{aligned} \quad (A10)$$

(A9)式中の H_B は内部粘性歪 $(e_{12})_n$ を用い

$$H_B = H_0 [1 - \sqrt{3} (e_{12})_n / f] \quad (\text{A11})$$

により表される⁶⁾。これらの関係を(A8)式、(A9)式に代入することにより、一般的な表現式として(7)式に示す Maxwell 型の構成方程式を得る。例えば単純せん断変形に対しては(A9)と(A11)式から本文中の(12)～(14)式を得る。

誘導の基本式、(5)及び(6)式、が粒界法線力 F のみを考慮していることより明らかであるが、(A7)式は多結晶体に応力が負荷された場合の粒界すべりに起因する Zener 型の粒界緩和を示しており、多結晶体のせん断弾性率 $\bar{G}$ は粒界すべりによる粒界でのせん断応力の解放、すなわち粒界せん断応力の存在しない集合体モデルであるため、粒子固有のせん断弾性率 G の 1/2 に低下することを意味している。Zener 型粒界緩和現象は古くから議論され⁵⁾、さまざまな $\bar{G}/G$ 値^{5), 8), 18), 19)} が報告されている。非圧縮性の場合についてこれらの結果を表 2 にまとめておく。本研究によって導かれた値、0.5 は最近の報告^{18), 19)} と良い一致を示す。

Table 2. $\bar{G}/G$ -Values for Incompressible Aggregates

	$\bar{G}/G$	Reference
Zener	0.76	5) eq. (18)
Raj - Ashby	0.78	8) eq. (8)
Ghahremani	0.48	18) eq. (45)
Shibata et al.	0.59	19) eq. (77)
Present work	0.5	eq. (A7)

文 献

- 1) F. R. N. Nabarro, "Conference of the Strength of Solids-1947," Physical Society, London, U. K. (1948) pp. 75-90.
- 2) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 437-45 (1950).
- 3) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1679-82 (1963).
- 4) A. K. Mukherjee and J. E. Bird and J. E. Dorn, *Trans. ASME*, **62**, 155-79 (1969).
- 5) C. Zener, *Phys. Rev.*, **60**, 906-08 (1941).
- 6) J. R. Dryden, D. Kucеровsky, D. S. Wilkinson and D. F. Watt, *Acta Metall.*, **37**, 2007-15 (1989).
- 7) H. Muto and M. Sakai, submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- 8) R. Raj and M. F. Ashby, *Metal. Trans.*, **2**, 1113-27 (1971).
- 9) J. Weertman, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1213-17 (1955).
- 10) R. Raj and C. K. Chyung, *Acta Metall.*, **29**, 159-66 (1980).
- 11) G. M. Pharr and M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **31**, 129-38 (1983).
- 12) I. H. Shames and F. A. Cozzarelli, "Elastic and Inelastic Stress Analysis," Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1992) Ch. 3.
- 13) D. C. Drucker, "High Strength Materials," Ed. by V. F. Zackay, Wiley, New York (1964) pp. 795-833.
- 14) 逆井基次, 武藤浩行, 材料, **44**, 727-32 (1995).
- 15) M. Sakai, H. Muto and M. Haga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 449-54 (1996).
- 16) D. Lee and E. W. Hart, *Metall. Trans.*, **2**, 1245-48 (1971).
- 17) M. Sakai, H. Muto and M. Haga, submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- 18) F. Ghahremani, *Int. J. Solids and Structures*, **16**, 825-45 (1980).
- 19) S. Shibata, I. Jasiuk, T. Mori and T. Mura, *Mech. Mater.*, **9**, 229-43 (1990).