応力緩和によるアルカリハライドおよび MgO 単結晶の塑性変形機構の研究*

富 田 修** 大 角 富 康***
竹 内 望**** 米 谷 茂****

A Study on the Mechanism of Plastic Deformation of Alkali Halide and MgO Single Crystals by Stress Relaxation

by

Osamu TOMITA

(Faculty of General Education, Osaka Industrial University, Daito)

Tomiyasu OHGAKU, Nozomu TAKEUCHI and Sigeru YONETANI

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

Load relaxation experiments were performed on single crystals of NaCl (at -30°C and 100°C), KCl (at room temperature and 60°C) and MgO (at room temperature). The resulting $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ curves were convex upward for NaCl (at 100°C) and KCl (at room temperature and 60°C). It was slightly convex downward for MgO (at room temperature). The curvature for NaCl (at -30°C) could not be determined owing to the experimental difficulty in keeping temperature constant for a long duration. All the $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ curves for a given sample (examined for NaCl at 100°C and KCl at room temperature and 60°C) were superimposed by a translation along a straight line of slope μ .

These behaviors indicate that Hart model is satisfactorily applicable to these materials. The reason why the Gupta-Li analysis was not successful for KCl at room temperature in our previous experiment was also discussed.

(Received May 15, 1980)

キー・ワード：応力緩和，Hart模型，NaCl，KCl，MgO

1 緒 言

結晶性物質の塑性変形は、一般に転位の運動が原因であり応力緩和やクリープの実験、変形電流の測定等によって広汎な研究が行われている。しかしながら多数の転位が相互に複雑に作用している実際の結晶においては、その実験結果を定量的にうまく表すには至っていない。アルカリハライド単結晶に限っていうならば KCl 等のように転位密度が比較的高く、またやわらかい結晶において Gupta-Li の応力緩和解析法を用いた場合、その有効応力指数 (m^* 値) は負の値を取り物理的に不合理なことが報告されている。³⁾ Li は応力緩和中の微視的構造変化が問題であると述べているが、成立しない原因については明確な解決を与えるには至っていない。他方、金属等に適用されてかなりの成功をおさめている Hart のモデルをアルカリハライ

ド単結晶に適用し解析を行った報告があり、定量的にも良い結果を得ている。我々はこの Hart のモデルをさらに広い範囲に適用し、NaCl, KCl, MgO 単結晶の応力緩和現象を研究した。また、この適用から KCl 単結晶については Gupta-Li 法の成立しない原因についても検討を加えた。(MgO はアルカリハライドではないが他の代表的なイオン結晶であるため参考のため加えた。)

2 実験材料

実験に用いた純粋な MgO 単結晶はタテホ化学 K. K. より購入したものを使用し、また純粋な NaCl および KCl 単結晶は Kyropoulos 法により作成した。試料寸法は治具からの寸法の制約、および応力緩和では緩和荷重をより多く得たいことや寸法効果、座屈等を考慮して約 $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ とした。これらはいずれも単結晶からその {100} 面へき開により切り出して作られたもので、へき開後 $0.9T_m$ (T_m : 融点) 以上の温度で24時間以上焼なましを行った後、約 40°C/hr の冷却速度で炉冷したものである。なお著者らが行った誘電

* 原稿受理 昭和55年5月15日

** 正会員 大阪産業大学教養部 大東市中垣内

*** 金沢大学工学部 金沢市小立野

**** 正会員 金沢大学工学部 金沢市小立野

損失の測定によれば Kyrophorous 法で作成した単結晶試料片の 2 価不純物含有量は約 1 ppm 以下程度であった。

3 応力緩和試験

3.1 応力緩和試験方法

アルカリハライド単結晶の塑性変形機構を解析するために応力緩和試験を行った。この解析のために応力緩和法を用いるのは緩和中の塑性ひずみが微小で、巨視的な構造変化が熱回復が起らない程度の低温 ($T < 0.5T_m$) では無視でき、よって緩和中は巨視的には一定の構造関係にあるという仮定より塑性変形機構解析が可能になる。試料の圧縮は特別に製作した治具をインストロン型材料試験機に装着して、機械の引張を圧縮へ変換して行った。一定温度で試料を単軸等速圧縮し、所定のひずみに達したときクロスヘッドの運動を停止して応力の時間変化を記録した。この同一試料で再度圧縮と緩和を繰返し、ひずみの増大に伴う緩和現象の相違を観察した。室温以上の実験には治具の回りにカンタル線電気炉を装着して、所定温度で24時間以上保持した後、定常状態で高温実験を行った。この結果、緩和中における温度変化は $\pm 0.25^\circ\text{C}$ 以下であった。純粋な KCl 単結晶では 60°C 、純粋な NaCl 単結晶では 100°C で応力緩和高温実験を行った。なお、試料と治具の間の摩擦の影響を極力小さくする目的で、その接触面には二硫化モリブデンを塗布してタル型変形をおさえた。

3.2 Hart による状態方程式の概略⁵⁾

一般に変形の状態は大きく分類すると(a)粒界すべりと単結晶内での流動の効果の分離、(b)回復するひずみと回復しないひずみの分離である。我々の実験は比較的低温 ($T < 0.5T_m$) で行い、粒界すべりの効果は無視できる程度の微量であると仮定することにより応力緩和中は基本的には一定の構造関係にあると考えられる。したがって塑性変形式は一般に述べられている応力 (σ)、塑性ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$)、温度 (T) に加えて、実験に用いた試料の構造状態を示す構造パラメータ (σ^*) によって表される。また変形機構は二つの並列に接続された部分より成立していて、 $T < 0.3T_m$ の低温側 (Low temp. branch) ではすべり摩擦によって転位の運動が制限され、塑性ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) と応力 (σ) の関係は

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^* \left(\frac{\sigma_f}{m} \right)^M = B \sigma_f^M \quad (1)$$

で表される。 $\dot{\epsilon}^*$ は温度に依存した変数、 σ_f は有効応力、 m は係数、 M は定数である。温度が十分に低いときはこの低温側の機構のみが作用し

$$\sigma_f \simeq \sigma - \sigma^* \quad (2)$$

と近似できる。この場合の応力 (σ)-ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$)

両対数プロットは下に凸の曲線形状となる。 $0.3T_m < T < 0.5T_m$ の高温側 (High temp. branch) では熱活性性により変形が進行し、

$$\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_a} \right) = \left(\frac{\dot{\epsilon}^*}{\dot{\alpha}} \right)^\lambda \quad (3)$$

で表される。ここで $\dot{\epsilon}^*$ は温度に依存した変数、 $\dot{\alpha}$ は回復しない塑性ひずみ速度、 λ は定数である。この場合の応力-ひずみ速度両対数プロットは上に凸の曲線形状を示す。また、この式中にあらわれる σ_a は

$$\sigma_a = \sigma - \sigma_f \quad (4)$$

である。回復がほとんど無視できる場合には、回復する塑性ひずみ速度 $\dot{\alpha} \simeq 0$ となるので

$$\dot{\epsilon} \simeq \dot{\alpha} \quad (5)$$

である。変数 $\dot{\epsilon}^*$ は

$$\dot{\epsilon}^* = \left(\frac{\sigma^*}{G} \right)^m f \exp \left[- \left(\frac{Q}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

で表される。ここで G はせん断係数、 f は振動数因子、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。二つの機構が作用している中間温度範囲 (試料の融点温度により変化する) では(1)、(3)式より

$$\sigma = m \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\alpha}^*} \right)^{1/M} + \sigma^* \exp \left[- \left(\frac{\dot{\epsilon}^*}{\dot{\alpha}} \right)^\lambda \right] \quad (7)$$

となる。

4 実験結果

応力 (σ)-塑性ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) データは荷重 (P)-時間 (t) データより次式の 5 点法で近似微分計算を行って求めた。

$$\dot{\epsilon}_3 = \frac{\sigma_3}{E} = \frac{\sigma_1 - 8\sigma_2 + 8\sigma_4 - \sigma_5}{12h} \quad (8)$$

ここで E は試料と機械の縦弾性率、 σ_i はそれぞれの時間 (t_i) における応力値、 h はデータ読み取り点の時間間隔である。5 ~ 8 時間の緩和によるデータ読み取り点は精度上からも 200 点以上を用いたが、図には簡略して示した。(1)、(3)式中のそれぞれのパラメータ B , M , $\dot{\epsilon}^*$, λ の最良値は計算機を用いて最小二乗近似法により求めた。この結果は総括して Table I に載せてある。

Table I. Parameters obtained by least-square fitting of data to equation (8) at various conditions.

Material name	Temp. (°C)	Strain (%)	σ^* (kg/mm ²)	$\dot{\epsilon}^*$ (1/s)	λ
NaCl	100	11.6	1.679	0.195 E-13	0.099
		14.2	2.023	0.814 E-13	0.100
		17.6	2.792	0.542 E-13	0.099
		21.8	3.264	0.452 E-12	0.100
KCl	20	5.0	0.624	0.798 E-14	0.095
		7.1	0.898	0.999 E-14	0.096
		9.2	1.130	0.325 E-13	0.118
	60	13.5	1.445	0.573 E-13	0.120
		15.4	1.560	0.995 E-13	0.120
		17.5	1.708	0.486 E-12	0.120

4・1 純粋な KCl 単結晶

高温 ($T=60^\circ\text{C}=0.32T_m$) における $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ の結果は Fig. 1 に示されるように上に凸の曲線形状となり, (3)式で示される高温側の变形機構によって支配されていると考えられる. 事実, Fig. 1 中の実線はそれぞれひずみ値の異るときの緩和データを用いて最小二乗近似法によりそれぞれのパラメータを求め, その値を(3)式に代入して描いた曲線であり, データ点と良好な一致をみている.

また, 所定のひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) についてみると, 一つの曲線から上の曲線へ移る場合, すなわちひずみを増加させたときの曲線ではその曲線の傾き

$$\nu = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}_e \quad (9)$$

は増加しており, それぞれの曲線は傾き μ の直線にそって平行移動することにより相互に重ね合わせることができる⁹⁾. Fig. 2 はこのことを示しており $\mu=0.08$ の直線にそってひずみ値 15.4(%) の曲線に重ね合わせ

Fig. 1. Logarithm of stress versus logarithm of strain rate. Data are taken for KCl at several strain levels.

Fig. 2. Master log stress-log strain rate curve for KCl, generated by translating the three hardness curves in Fig. 1 along a line of slope $\mu=0.08$. The solid curve was obtained from a least-squares fit of the data to equation (8).

た場合である. 曲線の接線の傾きが等しい点, すなわち同一の構造状態にあると仮定される点を結んだ線が傾き μ の直線となっており, それぞれの曲線はどの点においてもその直線にそって重ね合わせることから, それぞれの曲線は時間的差異はあってもある一定の機構に従い順次微細構造変化が結晶内で起ることを示唆していると考えられる.

データより求められた(3)式中のパラメータ群を両対数プロットしたものが Fig. 3 であり, このときの直線の傾きの逆数 ($1/\mu$) は(6)式よりわかるように m 値を示しており, 約12.8であった. 次に最小二乗近似法により求められたパラメータ λ は応力を増加させて構造パラメータ (σ^*) を変化させても, その値はほとんど変わらず $\lambda=0.12$ でこの値は KI での $\lambda=0.13$ ⁸⁾ や金属での $\lambda=0.15$ ⁵⁾¹⁰⁾ に近い値を取っている.

Fig. 3. Natural logarithm of σ^* versus natural logarithm of ϵ^* for KCl. The plastic strain level is noted by each data point.

室温 ($T=20^\circ\text{C}=0.28T_m$) における $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ 曲線は Fig. 4 に示されるように, (7)式における高温側の寄与が大きく上に凸の曲線形状となっている. 高温の場合 ($T=60^\circ\text{C}$, Fig. 1) と同様に図中の直線 ($\mu=0.31$) にそって, それぞれの曲線は重ね合わせることができ, $m=3.2$ である. 以上のことより純粋な KCl 単結晶では, 室温またはそれ以上の温度においては变形機構は(3)式であらわされるような高温側の寄与が大きくなっていると考えられる.

高温側の寄与が増大するということは, 低温では不純物群等の障害によって阻止されている転位が熱活性により障害を飛びこえ, その結果内部の構造変化が大きくなることを意味すると考えられる. このことより純粋な KCl 単結晶は, 同一温度においては純粋な NaCl, LiF 単結晶等よりも内部構造が変化しやすい状態にあるといえる. 純粋な KCl 単結晶を用いた場合 Gupta-Li 法より求めてきた有効応力指数が室温で負の値を取り, 物理的に不合理な結果を生み出す原因として, 緩和の初期より内部構造変化が起りやすい状態にあり, 解析に際しての Gupta-Li 法の仮定が満た

Fig. 4. Logarithm of stress versus logarithm of strain rate for KCl at several plastic strain levels at room temperature. The solid lines were obtained by least squares fit of the data to equation (8).

されないことにあると推定される。

4・2 純粋な NaCl 単結晶

高温 ($T=100^{\circ}\text{C}=0.35T_m$) の緩和結果は Fig. 5 に示され、上に凸の曲線形状となっている。高温 KCl 単結晶の結果と同様に、傾き $\mu=0.21$ の直線にそって平行移動することにより重ね合わせることができる。Fig. 6 にそのことを示す。最小二乗近似法により求めてきたパラメータ群の関係をプロットした図が Fig. 7 で直線の傾きの逆数より $m=4.7$ という値を得た。こ

Fig. 5. Logarithm of stress versus logarithm of strain rate data for NaCl at several plastic strain levels at 100°C . The data were translated along the line of slope $\mu=0.2$ to yield the master curve. The solid lines were obtained by least-square method.

Fig. 6. Master curve for NaCl, generated by translating the four hardness curves in Fig. 5.

Fig. 7. Natural logarithm of σ^* versus natural logarithm of ϵ^* for NaCl. The plastic strain level is noted by each data point.

のパラメータを式に代入した実線曲線とデータは良好な一致を見ており、室温では(7)式で示されるような中間温度の曲線形状になると報告されているものの、 $T=100^{\circ}\text{C}$ においては(3)式であらわされるような高温側の寄与が大きいという結果を得た。

低温 ($T=-30^{\circ}\text{C}=0.21T_m$) での応力緩和実験では所定温度を $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内の範囲で一定に保持することが困難であり、温度変化に伴う緩和応力量の誤差の拡大を考慮に入れて緩和時間 (t) は 100 秒以内とした。この結果、ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) の狭い範囲でしか得られないデータを式にあてはめてパラメータ群を求めることは精度上の問題も多く、また低温においては緩和初期時間は構造変化はほとんど無視できて一定と仮定することにより Gupta-Li 法を適用して解析を行った。Fig. 8 は所定のひずみ (ϵ) における応力率 ($-\dot{\sigma}$) 対緩和時間 (t) の両対数プロットであり、その直線の傾きから求められる有効応力指数は $m^*=4.9$ であった。ひずみ値を変化させた場合の有効応力指数の値は Fig. 9 に示される。

4・3 純粋な MgO 単結晶

室温 ($T=20^{\circ}\text{C}=0.09T_m$) における純粋な MgO 単結晶の $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ 曲線は Fig. 10 に示されている。

Fig. 8. Stress relaxation shown as the logarithm of stress rate versus the logarithm of time for NaCl at low temperature (-30°C).

Fig. 9. Velocity-stress exponent for NaCl as a function of strain at two temperature levels ($+20^{\circ}\text{C}$ and -30°C).

Fig. 10. Logarithm of stress versus logarithm of strain rate data for MgO at room temperature.

純粋な MgO 単結晶においてはひずみ $\epsilon=1.4$ (%) の値は高応力値に属し、応力-ひずみ曲線では stage II から stage III に移行する部分にあたる。この高応力値においてはひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) の大きいところではわずかに下に凸の形状となるものの、ひずみ速度の小さいところではほとんど直線形状を示している。これは中間温度の曲線形状であり、(7)式において解析できる

と考えられるのであるが現在 Gupta-Li 法を適用して m^* 値を求めると約12である。

5 考 察

5・1 Hart のモデルとの比較

金属等に適用され、かなりの成功をおさめてきたモデルを KCl, NaCl, MgO 単結晶の応力緩和解析に応用しようと試みたわけである。実験条件は物質の種類と緩和する時点の応力値、および測定温度を変化させたが、4章での結果よりもわかるようにそれぞれ適用できる式が異なっている。具体的に述べれば純粋な KCl 単結晶では室温以上では Hart のモデルでいうところの高温側の变形機構を表す式と定量的に良く一致した結果を得ている。また純粋な NaCl 単結晶では I. Lerner らの結果より室温では(7)式であらわされるような低温側と高温側の二つの变形機構が作用している中間温度の曲線形状であることが判明しており、我々の行った高温実験 (100°C) では高温側の式と定量的に一致している結果を得た。低温においては Gupta-Li 法で解析しているものの、Hart のモデルでの低温側の式と等価であり構造変化が室温等に比べ低温では熱活性化しにくく微小であると仮定して得られた有効応力指数は妥当な値であると考えられる。さらに純粋な MgO 単結晶では室温において低応力値での緩和データはまだ得られていないものの、高応力値 (stage III 付近) では室温の NaCl 単結晶の結果と同様に二つの变形機構が作用していることがわかった。

これらを総合すると実験領域は部分的であるけれどもアルカリハライド単結晶の応力緩和は(7)式で示されるような二つの变形機構から成立していると考えられ実験条件の違い (温度や緩和応力値等の変化) から、どちらの式の寄与が大きいかで(1)式あるいは(3)式を近似的に用いたわけであるが定量的に良く一致した結果を得た。このように実験条件が異なると、特に温度を変化させると適用できる式が異なってくるということから、变形機構は大きく別けて二つあり、(A)転位が小さなエネルギー障壁をこえてすべる場合の抵抗により变形機構が支配される場合と(B)転位が不純物群等の比較的大きなエネルギー障壁を熱活性で飛びこえる場合の抵抗により变形機構が支配される場合とが考えられる。よって KCl 単結晶では、室温以上では前記の (B) で表される機構が支配的であり、NaCl 単結晶では室温付近を境として低温では(A)の寄与が大きく、高温では(B)の寄与が大きくなり、室温付近は二つの機構が作用していると判断される。

5・2 Gupta-Li 法について

転位の運動に抵抗を与えるものとして、前に述べたように2種類(A), (B)の抵抗が考えられたがこの中で(B)にあらわされるような強力な不純物群等による障害の

効果は Gupta-Li 法では不変のものと仮定して解析を行った。しかし純粋な KCl 単結晶の場合、解析結果が出てくる有効応力指数は負の値を取り、物理的に不合理である。本論文の結果より、純粋な KCl 単結晶においては Hart のモデルが適用でき、このことから緩和中の熱活性化により (B) で表される強力な障害を転位は飛び越えることができると考えられる。これにより KCl 単結晶のような転位密度が比較的高い、やわらか結晶では応力緩和中、内部構造が変化するため Gupta-Li 法の解析に際しての内部応力が緩和中変化しないという仮定は成立しえないと考えられる。ただし、低温において (B) の寄与が無視できるほど小さければ、構造変化は起りにくく、Gupta-Li 解析法は適用できると思われる。

参 考 文 献

- 1) Ohring, M., K.L. Tai, and E.S. Machlin, *Mater. Sci. Eng.*, **4**, 253 (1969).
- 2) Gupta, I., and J.C.M. Li, *Mater. Sci. Eng.*, **6**, 20 (1970).
- 3) 竹内 望, 寺田邦彦, 米谷 茂, *材料*, **27**, 176 (1978).
- 4) Balasubramanian, N., J.C.M. Li, and M. Geuser, *Mater. Sci. Eng.*, **14**, 37 (1974).
- 5) Hart, E.W., *Trans. ASME*, **98H**, 193 (1976).
- 6) Hart, E.W., *Acta. Met.*, **15**, 1545 (1967).
- 7) Hart, E.W., and H.D. Solomon, *Acta Met.*, **21**, 295 (1973).
- 8) Lerner, I., S.W. Chiang, and D.L. Kohlstedt, *Acta Met.*, **27**, 1187 (1979).
- 9) Argon, A.S., "Constitutive Equations in Plasticity". p.149 (1975) MIT, Press, Cambridge, Mass.
- 10) Huang, F. H., F. V. Ellis, and C. Y. Li, *Metall. Trans.*, **8A**, 699 (1977).
- 11) Tangri, K., and D.J. Lloyd, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4268 (1974).
- 12) Srinivasan, M., H.L. Fotedar, T.G. Stoebe, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **17**, 257 (1973).