NaCl 単結晶の転位の運ぶ電流と応力緩和†

中 村 昭 一* 大 角 富 康* 竹 内 望**

Current Carried by Dislocations during Stress Relaxation of NaCl Single Crystals

by

Shoichi NAKAMURA, Tomiyasu OHGAKU and Nozomu TAKEUCHI

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

Electric current carried by edge dislocations during the stress relaxation of NaCl single crystal was measured at room temperature. It was found that the current was proportional to the stress relaxation rate if the sample was strained less than about 1.3%. The inverse of current increased linearly with time at the beginning of stress relaxation. This is in accord with the results obtained by Ohring *et al.* for LiF and KCl single crystals. The fraction of charged dislocations, f , moving in the direction of the observed current is considered to decrease for large strains.

(Received Apr. 26, 1982)

キー・ワード：応力緩和，転位，電流，NaCl 単結晶

1 緒 言

微量の 2 価不純物を含んだアルカリハライド単結晶の刃状転位は、室温では一般に負に帯電していることが知られている¹⁾。したがって塑性変形により刃状転位が結晶の側面に出現するとき、左右の両面でその濃度に差があれば、両面に電極をつけ導線で連絡すると電流が観測される。Ohring ら²⁾はこのような方法で KCl および LiF 単結晶の応力緩和の進行中に生じる電流を測定している。彼らの測定結果によると、電流と応力の時間微分との間には比例関係

$$i = -k \frac{d\sigma}{dt} \quad (1)$$

が存在している。ただし i は電流、 σ は応力、 k は比例定数である。彼らはさらに、この電流の減衰速度から、LiF 単結晶について転位速度-応力の指数 m^* を求め、 $m^* = 6 \sim 12$ を得ているが、この値はおおむね常識的であり、応力緩和と刃状転位の運動、とくに側面への出現との関連を示している。しかしながら彼らは、KCl 単結晶については m^* の決定に成功していない。この事実は、先に筆者らが行った KCl 単結晶の応力緩和の実験³⁾で m^* 値が決定できなかった結果と合致しており、その後の報告で考察したように、KCl 単結晶

では応力緩和中に移動転位密度や内部応力など構造に関するパラメータが急激に変化することが原因であると考えられる。

NaCl 単結晶に関しては Fishbach および Nowick⁶⁾が、試料に荷重を加えた状態でクリープに伴う電流の変化を測定しているが、応力緩和との関係は調べられていない。著者らの調べた限りでは、NaCl 単結晶の応力緩和と電流の関係の測定は、その他どこにも見当たらないようである。要するに応力緩和と転位の運ぶ電流の対応に関しては、上に述べた Ohring らの LiF と KCl とに限られており、しかも LiF と KCl とではその結果が著しく異っているため、他の種類のアルカリハライド単結晶を用いて同様の実験を行うことは意義があると考えられる。とくに NaCl は代表的なアルカリハライドであり、転位に関係した多くの実験が NaCl 単結晶で行われているので、応力緩和に伴う電流も NaCl 単結晶で測定しておく必要があると考え以下の実験を行った。

2 実 験

2・1 供試材料

実験に使用した NaCl 単結晶は堀場製作所(京都市)から購入したもので、先方より与えられた分析値は Table I のとおりである。なお、筆者らが行った試料の誘電損失の測定値から推定される 2 価不純物濃度は約 10 ppm であり、分析値とほぼ一致している。参考

† 原稿受理 昭和57年4月26日

* 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

Table I. Impurity levels in NaCl.

Element	Fe	Ba	Ca	Mg	As	Heavy metals (as Pb)
Concentration (weight %)	0.00004	0.0005	0.001	0.0002	0.0001	0.0001

までに NaCl 単結晶の物理定数について述べると, イオンの結合間隔 $\text{Na-Cl}=2.81 \text{ \AA}$, 比重 2.17, 融点 800°C である. また Table I と同程度の純度の NaCl 単結晶の m 値としては, ユッチピット観察により Padawer および Argon は $m=3.9$ を得ている. また Gupta および Li は応力緩和法によりひずみ量が 0 の外挿値に対して $m^*=4.3$ を得ている. なお彼らによると NaCl の m^* 値は LiF の場合と異り, ひずみ量の増大と共に増加する傾向を示している.

試料を約 $8.6 \times 8.0 \times 5.0 \text{ mm}^3$ の大きさにへき開した後, 720°C で 48 時間以上焼なまししたうえ, 室温まで約 $40^\circ\text{C}/\text{hour}$ の速度で炉中放冷を行った. ユッチピット観察による初期転位密度は約 $10^5 \text{ cm}/\text{cm}^3$ である.

2・2 測定方法

試料の圧縮には島津製のインストロン型万能試験機, オートグラフ DSS-500 を用いた. 試料の装着には特別に考案したジグを用いて機械の引張りを試料の圧縮へと変換した. 室温でまず試料の長軸方向から $10 \text{ mm}/\text{min}$ の速度で圧縮を行い, 適当なひずみ値に達したときクロスヘッドの運動を停止して, その後の応力値と, 結晶の両側面間とを流れる電流を測定した. このようにして約 100 秒間, 応力緩和と電流の減衰を観測した後, ジグ上にある同じ試料に再び圧縮変形を加えて, 前回と同様, 応力値と電流の減衰を測定した. このような操作を圧縮ひずみ量として, 0.8%, 1.3%, 1.6%, 2.0%, 2.4%, 2.7% の順に増加させて繰返して実験を行った.

電流測定には試料の側面 ($8.0 \times 8.6 \text{ mm}^2$ 面) にアークダックを中央部に約 $5.0 \times 5.0 \text{ mm}^2$ の広さに塗布し, その上に銀ペーストを塗り, 銅線により電流計 (タケダ研研 TR-8641) と連結した.

2・3 理論的背景

応力緩和の解析には主に Gupta-Li 法⁸⁾を用いたので, まずその概略を述べる.

試験機のクロスヘッドの運動を停止した後には, 試料の弾性ひずみ ε_e は次第に塑性ひずみ ε_p に置き換わるので

$$-\varepsilon_p = \dot{\varepsilon}_e = \frac{\sigma}{E} \quad (2)$$

が成立する. ここで E は試料のヤング率である. このようにして応力緩和が進行している期間中は運動転位密度 ρ および内部応力 σ_i が一定であると仮定し, さ

らに転位の平均運動速度 v と有効応力 $\sigma^* = \sigma - \sigma_i$ との間に Johnston および Gilman の関係⁹⁾

$$v = B(\sigma - \sigma_i)^{m^*} = B\sigma^{*m^*} \quad (3)$$

が成立しているときには, 式(1)および(2)を Orowan の関係式¹⁰⁾

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} \rho b v \quad (4)$$

と結びつけることにより

$$\frac{d\sigma}{dt} = -K'(\sigma - \sigma_i)^{m^*} \quad (5)$$

および

$$\sigma - \sigma_i = K(t+a)^{-1/(m^*-1)} \quad (6)$$

が導かれる. ここで b はバーガースペクトルであり, B, K, K' および a は定数である.

また K と K' との間には

$$K = [(m^*-1)K']^{-1/(m^*-1)} \quad (7)$$

の関係が存在している. また式(6)および(7)から

$$\log\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right) = \log(Km^*K') - \frac{m^*}{m^*-1} \log(t+a) \quad (8)$$

が導かれる. したがって a の値を適当に選ぶことにより, 応力緩和速度 $-d\sigma/dt$ 対 $t+a$ の両対数プロットは直線で表される. この直線のこう配を S とすると

$$m^* = \frac{S}{S+1} \quad (9)$$

と表される. なお式(6)で, 測定点より適当な 2 点 (σ_1, t_1), (σ_2, t_2) を選ぶことにより

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_i} = \left(\frac{t_2 + a}{t_1 + a}\right)^{1/(m^*-1)} \quad (10)$$

の関係が得られる.

一方, 応力緩和中に試料の両側面に塗布した電極間を流れる電流 i は, Ohring ら²⁾により

$$i = Af\rho qv \quad (11)$$

と表されている. ここで A は転位の単位長さ当りの電荷数であり, f は電流に寄与する転位の割合, 言い換えると, 結晶の側面へ出現する刃状転位濃度の差を和で除した数である. また q は電子の素電荷である.

式(4)を式(11)に代入すると

$$i = \frac{2Afq\dot{\varepsilon}_p}{b} \quad (12)$$

を得る. また式(3)を式(11)に代入すると

$$i = Af\rho qB\sigma^{*m^*} \quad (13)$$

を得る. これから

$$\frac{di}{dt} = \frac{im^*}{\sigma^*} \frac{d\sigma^*}{dt} + i \frac{d \ln \rho}{dt} + i \frac{d \ln (Af)}{dt} \quad (14)$$

が導かれる。ただし移動転位密度 ρ が一定のときには右辺第2項は0である。

式(2)と式(12)とを結びつけると、

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{Ebi}{2Afq} \quad (15)$$

を得る。式(14)で ρ および Af が一定の場合には

$$\frac{di}{dt} = \frac{im^*}{\sigma^*} \frac{d\sigma^*}{dt} \quad (16)$$

となるが、これを式(15)に代入することにより

$$\frac{di}{dt} = -\frac{m^*bEi^2}{2Afq\sigma^*} \quad (17)$$

を得る。なお式(17)で右辺の i^2 の係数が時間に関して一定とみなせるならば、積分により

$$\frac{1}{i} - \frac{1}{i_0} = \frac{m^*bEt}{2Afq\sigma^*} \quad (18)$$

を得る。(以上、電流に関しては Ohring らの導いた理論の概要である。)

2・4 測定結果

Fig. 1 は室温において0.8%の圧縮変形を加えた試料に対する実験結果である。曲線 a は応力緩和速度 $-d\sigma/dt$ を、また曲線 b は電流 i をそれぞれ時間の関数として両対数グラフ上に示した。時間はクロスヘッドの運動を停止したときを $t=0$ とした。図からわかるように曲線はいずれも、測定の初期にはかなり著しく上に凸の形状を示している。

Fig. 1. Experimental results for 0.8% deformed NaCl single crystal. a : Stress relaxation rate against time. b : Observed current during the stress relaxation. The time when cross-head was stopped was taken $t=0$.

これに対して Fig. 2, a では、式(8)にしたがい適当な a の値を選ぶことにより $\log(-d\sigma/dt)$ 対 $\log(t+a)$ の直線関係を求めたものである。図では $a=2.7$ (秒) に対して測定点はほぼ一直線に並ぶが、このときの直線のこう配は $S=-1.25$ であり、これから $m_\sigma^*=5.0$ が決定される。Fig. 2, b はこの場合の電流の変化に対して同様に $a=2.7$ (秒) を用いて両対数表示を行っ

Fig. 2. Linear representation of stress rate and current against time, $t+a$, where a is a proper constant. a : Stress rate, and b : current.

たものである。このとき得られる直線のこう配は $S=-1.32$ であり、電流と応力の緩和速度とは、かなり良く対応していることを示している。すなわち式(15)の右辺で i の係数は、応力緩和測定の期間中はほぼ一定に保たれていることがわかる。(なお、この直線のこう配より $m_i^*=4.1$ が得られる。)式(15)で i の係数に使用されている記号の内、 E , b , q は元来、内容的に定数であるので、とくに Af がこの期間中ほぼ一定であることが強調される。

Fig. 3 は内部応力 σ_i を決定する目的で、応力 σ の時間的变化を直接示したものである。曲線上の任意の2点を選ぶことにより、式(10)を用いて内部応力の決定ができる。このとき m^* 値としては先に式(8)を利用して両対数グラフ上の $-d\sigma/dt$ 対 $t+a$ のこう配より決定した値を使用した。第2回以降の変形でもここでを行った過程を繰返して m_σ^* , m_i^* , σ_i などのパラメータ値を求めたが、その結果はまとめて Table II に示した。(なお m^* の添字 σ および i は m^* を求めた方法を示している。) Table II からわかるように、変形の回数が増加すると内部応力が増大している。この原因は結晶の内部に自由に運動することのできない転位が、変形の回数の増加と共に次第に蓄積されて行く結果、

Fig. 3. Stress relaxation in NaCl single crystal

Table II. Parameters obtained by successive deformation of NaCl single crystal.

No. of deformation	Strain (%)	m_σ^*	m_i^*	σ_i (MPa)	σ_0 (MPa)	$\sigma_0^* = \sigma_0 - \sigma_i$ (MPa)	σ_i/σ_0 (%)
1	0.8	5.0	4.1	2.64	3.16	0.52	84
2	1.3	5.0	6.0	3.23	3.75	0.52	86
3	1.6	7.3	12.1	3.42	4.02	0.60	85
4	2.0	7.3	10.1	3.95	4.55	0.60	87
5	2.4	6.6	-3.0	4.34	4.93	0.63	88
6	2.7	9.0	-4.0	4.35	5.13	0.79	85

その次の変形で新しく生じた転位の運動を妨害するためであろうと考えられる。またさらに、Table II では、第5回および第6回の変形で電流測定から得た指数値が $m_\sigma^* < 0$ となっている。これは明らかに異常な値であり、物理的に不合理である。これに対して応力緩和からは $m_\sigma^* = 6.6$ および 9.0 を得ており、これらはほぼ常識的な結果であると考えられる。このように変形回数の多い場合に、電流測定から得た指数値が異常を示す原因は、やはり上に述べたような理由で転位の運動（とくに結晶表面への刃状転位の脱出運動）が妨害されるためであると考えられる。したがって、逆に考えると、変形回数の増大に従って刃状転位が結晶の側面へ脱出する運動が妨害されるような状態が結晶内に生じたとき、応力緩和は何か別の方法により進行していることを示唆していると考えられる。この問題に関してはさらに詳しい研究が必要であるが、推測としては、らせん転位の運動が関係しているのではないかと考えられる。（こう考える理由は、電流は刃状転位で運ばれるが、らせん転位では運ばれないからである。）

Fig. 4 には電流と圧力緩和速度との相互関係を示したものである。図には簡単のため第1回目の変形と第5回目の変形の場合を示した。図からわかるように第

Fig. 4. Relation between current and stress relaxation rate.
 a : NaCl single crystal deformed 0.8% primarily.
 b : NaCl single crystal deformed five times. The accumulated strain is 2.4%.

1 回目の変形では i と $-d\sigma/dt$ とはほぼ正比例しており、その関係は原点を通る直線で近似できる。これに対して第5回目の変形ではこの直線のこう配が小さくなり、かつその延長線は原点を大きく外れている。このことは結晶の変形が進行すると、応力緩和速度と比較して、帯電した刃状転位が側面へ出現する割合が減少すること、すなわち変形によって刃状転位の表面への脱出運動が妨害されることを示していると考えられる。しかしこれはあくまでも応力緩和速度との比較であって絶対値の減少を意味するのではない。

Fig. 5 では式(8)の成立の程度を調べる目的で $1/i$ 対 t を応力緩和の初期部分についてプロットした。Fig. 3 から見られるように、初期の6秒間に有効応力 σ^* は初期値の75.5%まで減少しているが (Table II も参照のこと)、Fig. 5 に例として示した0.8, 1.6 お

Fig. 5. Reciprocal current vs. time.

Fig. 6. Af vs. strain.

よび 2.0 % の変形量のいずれに対してもほぼ直線を得た。このように変形量の増大と共に、緩和の初期では $1/i$ が減少する傾向は、Ohring らの KCl に対する結果と共通している。

Fig. 6 では式(4)の関係を利用して Af と変形量との関係を求めた。 Af は 2 % の変形で最大値を示し、その後は変形の増大と共に急激に減少している。

3 考 察

Lerner¹¹⁾ らは KI, LiF, NaCl, NaF などのアルカリハライド単結晶の応力緩和実験を行い、その結果を Hart¹²⁾ の模型に従って解析を行っている。彼らの結果によると NaCl 単結晶は室温では Hart 模型で、 $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ 曲線が変形量に応じて、上に凹から下に凹へとその曲線形を転換する分岐点に存在している。彼らのデータと対比するために、われわれの得た応力緩和曲線から Hart 模型にしたがって $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ の対応を求め、これを Lerner らのグラフの中に書き入れたのが Fig. 7 である。(Lerner らの原著には測定点が記入されているが、Fig. 7 では簡単のためそれらの表す曲線を示した。) 図から明らかなように、われわれの実験結果は Lerner らの結果と較べて、低応力かつ低ひずみ速度の領域内にある。さらにわれわれの $\log \sigma$ - $\log \dot{\epsilon}$ 曲線はほとんどすべてが互いに平行な直線である。したがって Hart の理論によれば、試料の変形量の増大と共に Gupta および Li の m^* 値(転位速度-応力の指数)および σ^* (有効応力)の急激な増大が予想される領域である。Table II の結果は一応その予想が実現しているものと考えられる。

Fig. 7. Log stress vs. log strain rate of the present experiment compared with those of Lerner *et al.* for NaCl single crystal. Present results are shown by dashed lines.

応力緩和中に試料の両側面間を流れる電流についてはおおむね Ohring らが LiF および KCl 単結晶について得た結果と同様である。しかしながら電流 i と応力緩和速度 $-d\sigma/dt$ との比例関係は、Fig. 4 で見たように変形量の少ない場合にだけ成立している。したがって、電流の減衰から m^* 値を定めるためには、変形を約 1.3 % 程度以下に抑える必要がある。変形量が大きの場合に電流と応力緩和速度とが比例しない原因は、変形温度は異なるが、おそらく Poirier や Pontikis¹³⁾ が観測しているように転位のからみ合いあるいは網目構造の発達に関係があると考えられる。

Fig. 5 では $1/i$ の時間的な変化を調べたが、応力緩和の極めて初期部分で直線を得た。この事実は式(4)が近似的にでも成立していることを意味している。 (σ^*) の変化が当然存在するが、この変化の方向は i の変化の方向と同じであるので、影響はある程度相殺されると考えられる。(式(3)参照のこと。)したがって応力緩和の初期では積 Af は定数と見なし得る。Fig. 6 では式(4)を利用して Af と変形量との関係を示したが、図からわかるように、これは約 2 % までは増加しその後の変形では急激に減少している。このように一旦増加し最大値を経て減少する現象は、Ohring らも観察しているが、その原因はおそらく彼らの述べている通り、 A は単調に増大するが、 f はある程度ひずみが増大すると減少するためであろうと考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. W. Whitworth, *Adv. Phys.*, **24**, 203 (1975).
- 2) M. Ohring, K. L. Tai and E. S. Machlin, *Mater. Sci. Eng.*, **4**, 252 (1969).
- 3) 竹内 望, 寺田邦彦, 米谷 茂, *材料*, **27**, 176 (1978).
- 4) 富田 修, 大角富康, 竹内 望, 米谷 茂, *材料*, **30**, 152 (1981).
- 5) N. Takeuchi, T. Ohgaku and O. Tomita, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2619 (1981).
- 6) A. S. Nowick and D. B. Fischbach, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 302 (1958).
- 7) G. E. Padawer and A. S. Argon, *Plastic Deformation in Sodium Chloride*, Ph. D. Thesis, G. E. Padawer, M. I. T., Dec. (1966).
- 8) I. Gupta and J. C. M. Li, *Mater. Sci. Eng.*, **6**, 19 (1970).
- 9) W. G. Johnston and J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959).
- 10) E. Orowan, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **52**, 8 (1940).
- 11) I. Lerner, S.-W. Chiang and D. L. Kohlstedt, *Acta Metall.*, **27**, 1187 (1979).
- 12) E. W. Hart, *Trans. A. S. M. E., J. Eng. Mat. Tech.*, **98H**, 193 (1976).
- 13) J. P. Poirier, *Phil. Mag.*, **26**, 713 (1972).
- 14) V. Pontikis, *Acta Metall.*, **25**, 847 (1977).