

## 酸化マグネシウムの降伏強度

Yield Strength of Magnesium Oxides

前田 敏彦\*\*・小泉 大 一\*・鈴木 敬 愛\*

Toshihiko MAEDA, Hirokazu KOIZUMI and Takayoshi SUZUKI

## 1. ま え が き

金属酸化物の多くは融点が高く、かつ強度が大きいため耐熱材料として用いられ、また種々のセラミック材料の母材となる。酸化マグネシウム MgO も融点 2800°C、室温での降伏応力(臨界分解剪断応力)が通常入手し得る結晶の場合、10 MPa (~1 kg/mm<sup>2</sup>) 以上である。<sup>1)</sup> MgO は 2 価の NaCl 型構造をとるイオン結晶であるが、同じ結晶構造をとる NaCl や KCl 等のアルカリ・ハライドより若干共有結合性が大きい。<sup>2)</sup> NaCl 型アルカリ・ハライドの降伏応力は室温で 1 MPa (~100 g/mm<sup>2</sup>) 以下であるから<sup>3)</sup> MgO は NaCl 型イオン結晶としては著しく硬いといえる。このように MgO が硬い(降伏応力が高い)のは転位が動きにくいことを意味するが、その迂回系は {110} 面 <110> 方向で NaCl 型アルカリ・ハライドと同じである。<sup>4)</sup>

MgO が硬い理由の一つとして、Peierls 力が大きい可能性がある。Peierls 力は転位が絶対零度で完全結晶中を動くのに必要な応力で、それぞれの結晶で固有の大きさを持つ。MgO の Peierls 力の大きさは正確には知られていないが、Singh ら<sup>5)</sup> は転位の易動度の測定から刃状転位に対して約 60 MPa と推定し、Woo ら<sup>6)</sup> は計算機シミュレーションにより同じく刃状転位に対して 69 MPa を得ている。これらの値は NaCl 型アルカリ・ハライド、たとえば KCl の約 30 MPa<sup>3)</sup> と比べて 2 倍程度に過ぎない。

一方 MgO は他の多くの金属酸化物と同様純度を上げるのが困難であり、通常の市販品で 3 N 以下、特に純度の良い場合でも 4 N 程度である。不純物の中で特に転位の運動の障害となると考えられるのは、Fe (3 価)、Al、Si のような Mg より多価の元素で、これらの不純物、特に Fe<sup>3+</sup> の降伏応力に対する効果の研究も多い。<sup>7)~11)</sup>

結晶の塑性変形機構を理解するためには、転位の運動に対して最も強い抵抗となる障害の種類とその性質を知

る必要があり、一般に極低温までの広い温度範囲で変形実験が行われるが、MgO に関する従来の研究は液体窒素温度 (77 K) 以上に限られてきた。本研究では、液体ヘリウム温度 (4.2 K) から約 900 K までの温度範囲で純度の異なる 2 種類の MgO 単結晶の圧縮変形試験を行い降伏応力を測定した。

## 2. 実験方法

本研究に用いた MgO 単結晶は、Norton 社 (USA) と W. C. Spicer 社 (England) によって作られたものである。Norton 社の MgO は薄くグリーンに着色しており、Spicer 社の MgO は無色透明であった。二つの結晶中に含まれる主な多価金属不純物の原子吸光分析による分析結果を表 1 に示す。Norton 社の結晶は Spicer 社の結晶に比べてこれらの不純物を多く含み、特に Si、Al が多い。

圧縮試験に用いた試料は {100} 面のへき開によって作り、大きさ約 2.5×2.5×8 mm<sup>3</sup> である。圧縮変形はインストロン型材料試験機に低温用恒温槽または電気炉を取り付けて行ったが、その詳細は文献 12) に記述してある。試験温度は 4.2~約 900 K の範囲である。圧縮は <100> 方向に歪速度 1.0×10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup> を標準として行った。

MgO 中の不純物 Fe はさまざまな熱処理によって 2 価の Fe<sup>2+</sup>、3 価の Fe<sup>3+</sup> あるいは MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> としての析出物等の形になり得るが、<sup>13)~15)</sup> 適当な還元処理によって大部分の Fe を 2 価の Fe<sup>2+</sup> にすれば降伏応力が低下することが知られている。<sup>11,16)</sup> そのために、さまざまな還元方法が採られているが、本研究では、CO 雰囲気 (1 気圧) 中で 1400°C に 24 時間加熱した後、700°C 近くまで約 100°C/min の速さで急冷した。急冷は冷却中の

表 1 MgO 結晶中の不純物濃度の原子吸光分析による分析結果 (wt. ppm)

	Si	Al	Fe	Cr	Mn
Norton	530	170	110	50	10
Spicer	120	10	80	15	3

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

\*\* 古河電気工業株式会社

MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の析出を抑えるためである。

結晶中の転位密度はエッチピット観察によれば, Spicer の MgO, Norton の MgO ともに, 入手した状態で約  $10^5 \text{cm}^{-2}$  であり, 上記の還元処理を施した後は若干減少したもののやはり約  $10^5 \text{cm}^{-2}$  であった。エッチピット液としては H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl 飽和水溶液の 1:1:5 混合液を用いた。

### 3. 実験結果

定速変形試験によって得られた MgO 単結晶の応力と歪の関係の記録例を図 1 に示す。試料は Spicer の還元処理を施したものであるが, 後述の降伏応力の温度依存性を測定したものはブロックが異なる。歪  $\epsilon$  は圧縮歪, 応力  $\tau$  は  $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$  向き系への分解せん断応力である。室温で約 10% の変形が可能であり (curve 1), 高温ではさらに大きな歪まで変形する。低温では, しばしば亀裂の発生ないし破壊を生じるが, あらかじめ室温付近で 0.2% 程度の予備的な変形を与えておけば 4.2K でも数%の変形が可能である。図 1 の curve 2 のように, 温度  $T$  を変えることによって同一試料における変形応力 (low stress) の温度変化を記録し, 歪硬化による応力上昇を差し引くことによって降伏応力 (臨界分解剪断応力, CRSS)  $\tau_c$  と温度  $T$  の関係を求めた。Norton と Spicer の結晶について得られた結果を図 2 と図 3 にそれぞれ示す。還元処理を施していない (as-received の) 状態で Norton の MgO は, 全温度範囲で Spicer の MgO より硬く, 特に低温で  $\tau_c$  は著しく上昇する。還元処理によって Norton の結晶は全温度範囲で軟化 ( $\tau_c$  の低下) を示し, 高温では Spicer の結晶と同程度の硬さになる。また Norton の結晶の  $\tau_c$  は高温でほとんど温度に依存しない一定値に近づく。Spicer の MgO も還元処理しない場合, 高温で  $\tau_c$  はほぼ一定の値である。還元処理によって Spicer の結晶の  $\tau_c$  はあまり大きく変化せず, 高温では軟化するが, 低温では逆にわずかな硬化を示す。

### 4. 考察

この節では, 上記の降伏応力の測定結果を結晶の塑性変形機構に関する二つの観点から考察する。その第一は Peierls 機構について, 第二は不純物による硬化と還元処理の効果についてである。

#### (1) Peierls 力と Peierls 機構

Peierls 力は絶対零度で転位を動かすのに必要な最小の力である。Peierls 力がある程度大きくて, 不純物による抵抗が相対的に小さい場合には, bcc 金属や NaCl 型のアルカリ・ハライドのように, 極低温で Peierls 機構が転位の運動, したがって変形速度を律速し, これによ

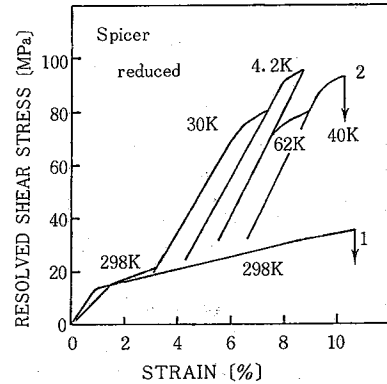


図 1 MgO 単結晶の応力-歪曲線; 応力  $\tau$  は  $\{110\}$  面  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向の分解せん断応力, 歪  $\epsilon$  は圧縮歪

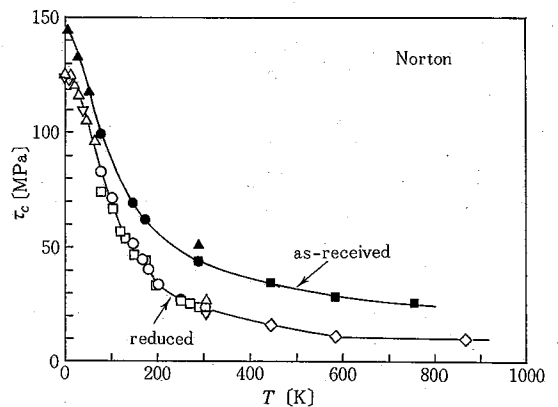


図 2 MgO (Norton) の降伏応力 (CRSS)  $\tau_c$  と温度  $T$  との関係

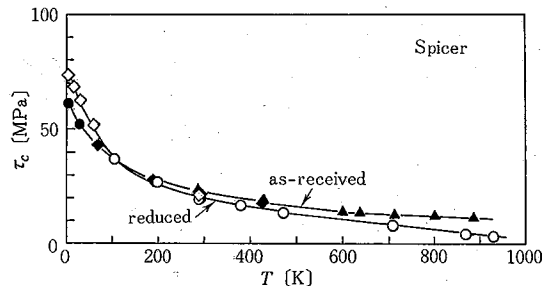


図 3 MgO (Spicer) の降伏応力 (CRSS)  $\tau_c$  と温度  $T$  との関係

て降伏応力と温度の関係が決まる。もし, MgO の場合にそのような温度領域があるとすれば, 降伏応力の低い Spicer の結晶においてである。

研究速報

Peierls 機構の理論<sup>17)</sup>によれば、降伏応力  $\tau_c$  と絶対温度  $T$  の間には次のような関係が成り立つ。

$$\tau_c / \tau_P \approx 1 - \sqrt{T/T_0}, \quad (1a)$$

$$T_0 \approx a \sqrt{ab E_T \tau_P} / ak. \quad (1b)$$

ここで、 $\tau_P$  は Peierls 応力、 $E_T$  は単位長さ当たりの転位のエネルギー、 $b$  は Burgers ベクトルの大きさ、 $a$  は Peierls ポテンシャルの周期 (転位線に垂直な方向の結晶格子の周期)、 $k$  は Boltzmann 定数、 $\alpha$  は約 30 程度の定数である。降伏応力  $\tau_c$  が Peierls 機構によって決まっているとすれば、 $\tau_c$  と絶対温度  $T$  の間に (1a)、(1b) 式の関係が期待される。図 4 は、Spicer の MgO の  $\tau_c$  と  $\sqrt{T}$  の関係であるが、低温で (1a) 式の関係に近い領域が存在する。外挿によって  $\tau_P \approx 65$  MPa、 $T_0 \approx 580$  K を得る。これらの値を使って (1b) 式から  $E_T$  の大きさを見積ることができる。MgO の  $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$  向きでは  $b = 0.30$  nm、変形を律速する転位が刃状転位ならば  $a = b$  で  $E_T \approx 1.1 \times 10^{-7}$  J/m となり、らせん転位ならば  $a = b/\sqrt{2}$  で  $E_T \approx 3.1 \times 10^{-7}$  J/m となる。ところで転位のエネルギーは剛性率 (向き面上、向き方向の) を  $\mu$  としたとき  $ub^2/2$  の程度でなければならない。MgO の  $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$  向きに対して  $u = 1.6 \times 10^5$  MPa、よって  $E \approx ub^2/2 \approx 7.0 \times 10^{-9}$  J/m である。実験から (1a)、(1b) 式に基づいて見積った前記の値は転位のエネルギーとしては大きすぎる。したがって Spicer の MgO においても極低温の変形は Peierls 機構によるものではない。また、Srinivasan<sup>18)</sup> が用いた MgO の降伏応力が、77 K においてではあるが、Spicer の結晶より低いことを考慮すれば、Peierls 力  $\tau_P$  は図 4 から得た 65 MPa よりさらに低いと考えられる。すなわち、MgO の  $\tau_P$  は NaCl 型イオン結晶として特に大きいわけではなく、bcc 金属の  $\tau_P$  より一桁程度小さい。

(2) 還元処理と不純物による硬化

Spicer の MgO においても Peierls 機構による変形が起こらないとすれば、より降伏応力の高い Norton の結晶では Peierls 力の影響は無視でき、転位の運動に対する不純物の抵抗が降伏応力を与える。分析結果が示すように、結晶はいろいろな種類の不純物元素を含んでいるので、その一つ一つが降伏応力に対してどのような効果をもたらすかを区別することは容易ではない。ここでは、相対的に不純物を多く含み、還元処理の効果がより明瞭な Norton の MgO について、Spicer の結晶と比較しながら定性的な考察を行う。

Norton の MgO のきわ立った特徴は、 $\tau_c$  が低温で鋭く増大すること、高温ではほとんど温度に依存しないことである。通常、降伏応力  $\tau_c$  から高温の温度依存しない応力 (athermal stress)  $\tau_\mu$  を差し引いた残りの応力を有

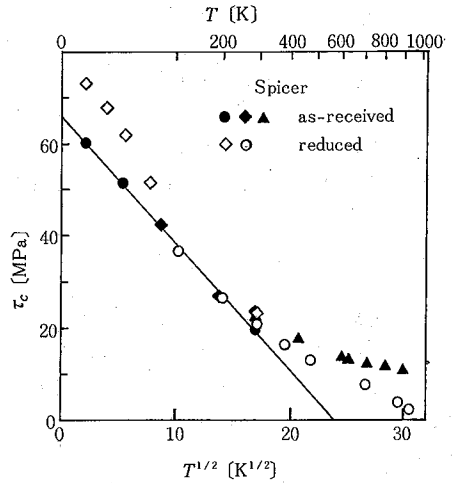


図4 MgO (Spicer) の  $\tau_c$  と  $\sqrt{T}$  の関係

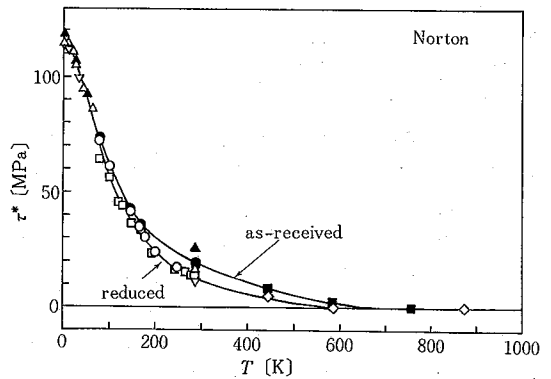


図5 MgO (Norton) の降伏応力の有効応力成分  $\tau^*$  と温度  $T$  との関係

効応力 (effective stress,  $\tau^*$ ) と呼ぶ。すなわち、

$$\tau^*(T) = \tau_c(T) - \tau_\mu \quad (2)$$

である。図 2 に見るように、Norton の MgO ではこの  $\tau_\mu$  が還元処理により約 1/3 に減少する。還元前に  $\tau_\mu = 25.5$  MPa、還元後に  $\tau_\mu = 10.1$  MPa として有効応力  $\tau^*$  を求めると図 5 のようになる。注目すべきことは約 150 K 以下の低温でも還元によって有効応力  $\tau^*$  に変化が現れないことである。この領域の降伏応力は、Spicer の結晶と比べて 2 倍以上高いことから、Spicer の結晶より著しく多い不純物で、かつ還元処理によって変化しない種類の不純物によって決まっていると考えられる。表 1 に示した分析結果より Si、あるいは Al によることになる。MgO 中の Mg は 2 価であり、Si は 4 価、Al は 3 価で存在するので、電荷補償のため  $Si^{4+}$  が 1 個、 $Al^{3+}$  が 2 個に対してそれぞれ Mg-site の空孔が一つ結びついて障害を形成すると考えられ、 $Si^{4+}$  に基づく障害は  $Al^{3+}$  に基

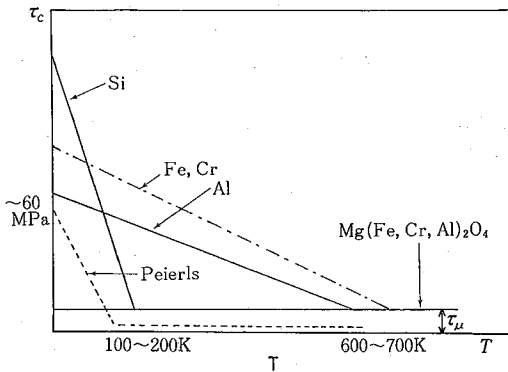


図6 MgOの降伏応力  $\tau_c$  と温度  $T$  との関係の模式図 (破線は十分高純度の場合)

づく障害よりも小さく、転位がそれら乗り越えるのに必要な活性化エネルギーも小さい。すなわち 150 K 以下の降伏応力は  $\text{Si}^{4+}$  によって決まっていると考えるのが妥当である。150 K~700 K の範囲では、有効応力  $\tau^*$  は還元処理によって減少する。これは  $\text{Al}^{3+}$  と同様に空孔を伴っていた  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  に還元され、 $\tau^*$  にほとんど寄与しなくなったためと考えられる。すなわち、この領域では、3 価の不純物が降伏応力を決定し、還元前は  $\text{Fe}^{3+}$  あるいは  $\text{Cr}^{3+}$ 、還元後は  $\text{Al}^{3+}$  によることになる。また  $\tau_\mu$  が還元処理によって減少するのは、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  等の大きな析出物が熱処理によって減少したためであろう。

以上のような MgO の降伏応力に対する不純物の効果を模式的に示すと図 6 のようになる。MgO の Peierls 力は 60 MPa 以下で、NaCl 型イオン結晶としては普通の大きさであろうから、4 N 以上の純度の結晶が得られても 100 K 以下の温度領域でしか Peierls 機構による変形は起こらないであろう(図 6 の一点鎖線)。もし、Fe, Al, Si 等の不純物を 10 ppm 程度まで減らすことができれば、100 K 以上の温度で降伏応力は 1 MPa 程度まで低下し、NaCl や KCl と同じような軟さになると予想される。現在入手し得る MgO 結晶の降伏強度は、図 6 のように温度によって異なった寄与をする種々の不純物の効果

が重り合って決まっているものである。しかし、それぞれの硬化機構については、不純物を制御した実験を行う等さらに詳細な研究が必要である。

謝 辞

本所計測技術開発センター早野研究室の吉田章一郎氏に、MgO 結晶の分析について助言をいただき、また試験的分析を行っていただきました。実験に用いた試料の分析はタテホ化学工業の能美 茂氏によって行われました。物性研究所の竹内 伸教授には多くの有益な助言をいただきました。本所第 1 部の丸谷聖一技官には実験を手伝っていただきました。これらの諸氏に感謝いたします。(1983 年 3 月 28 日受理)

参 考 文 献

- 1) M. Srinivasan and T. G. Stoebe : J. Mat. Sci. 9 (1974) 121
- 2) J. C. Phillips : Rev. mod. Phys. 42 (1970) 317
- 3) 鈴木敬愛 : 応用物理 45 (1976) 447
- 4) S. M. Copley and J. A. Pask : J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 139
- 5) R. N. Singh and R. L. Coble : J. appl. Phys. 45 (1974) 981
- 6) C. H. Woo and M. P. Puls : Phil. Mag. 35 (1977) 1641
- 7) R. L. Moon and P. L. Pratt : Proc. Brit. Ceram. Soc. 15 (1970) 203
- 8) M. Srinivasan and T. G. Stoebe : J. appl. Phys. 41 (1970) 3726
- 9) R. N. Singh and R. L. Coble : J. appl. Phys. 45 (1974) 990
- 10) R. N. Singh and R. L. Coble : J. appl. Phys. 45 (1974) 5129
- 11) B. Reppich : Mat. Sci. Eng. 19 (1975) 51
- 12) 前田敏彦 : 修士論文 (東京大学工学系金属工学, 1982)
- 13) R. J. Stokes : J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 39
- 14) G. D. Miles, F. J. P. Clarke, B. Henderson and R. D. King : Proc. Brit. Ceram. Soc. 6 (1966) 325
- 15) N. R. Alybaera, G. V. Berezkhova and V. G. Govorkov : Kristall and Technik 12 (1977) 315
- 16) R. W. Davidge : J. Mat. Sci. 2 (1967) 339
- 17) V. Celli, M. Kabler, T. Ninomiya and R. Thomson : Phys. Rev. 131 (1963) 58