

転位と不純物との相互作用に関する研究

その7 2価不純物を混入したKCl単結晶の strain-rate sensitivity と超音波振動による応力減少量との関係

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part VII Relation between the strain-rate sensitivity and the stress decrement due to superposition of oscillatory stress for KCl single crystals doped with divalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

Strain-rate cycling tests during the ultrasonic oscillation were carried out at 77–254K for four kinds of single crystals: KCl:Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ or Ba²⁺. The plots of the strain-rate sensitivity of flow stress and stress decrement due to oscillation had two bending points and two plateau places. First bending point τ_{p1} becomes smaller with decreasing temperature.

Key words: plastic deformation, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation, effective stress due to divalent cations

1. 緒言

転位線に沿って並んでいる不純物の平均間隔 l_p が、すべり面上にある不純物の間隔にほぼ等しいと仮定すると、不純物濃度 c は次のようになる

$$c \propto \frac{1}{l_p^2} \quad (1)$$

不純物イオン半径が 2 Å で不純物濃度が 100ppm のとき、式(1)を参考にして l_p は 400 Å であることがわかる。結晶中の転位密度 ρ が 10^9 cm^{-2} だとす

ると、林転位によってピン止めされた転位片の平均長さ l_f は 3200 Å である。転位密度 ρ が 10^{10} cm^{-2} の場合は、 l_f は 1000 Å となり減少する。従って ρ が 10^9 cm^{-2} では、林転位の間にある多くの不純物によって転位はピン止めされるようにイメージできる。図 1a にその様子が示されている、実線が転位、黒丸印が不純物、白丸印が林転位をそれぞれ表している。転位密度が 10^{10} cm^{-2} の場合は、その2種類の障害物によってピン止めされた転位の様子が図 1b に示されている。林転位の間でほんのわずかな不純物が運動する転位の障害となっている。

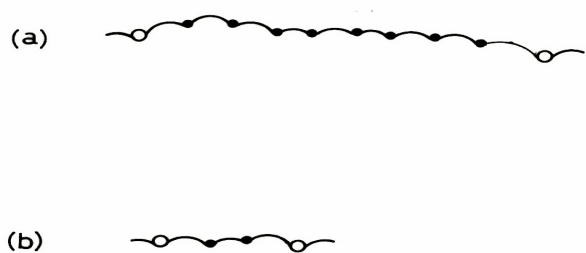


図1 (a) 転位密度が 10^9 cm^{-2} 、(b) 転位密度が 10^{10} cm^{-2} それぞれの場合について、林転位 (○) 及びその間にある不純物 (●) によってピン止めされた転位の様子。

転位の運動に対する局所的な障害の種類がただ1つの場合 (ここでは不純物)、歪速度 $\dot{\epsilon}$ は以下の方程式によって与えられる

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-\Delta G/kT) \quad (2)$$

ただし $\dot{\epsilon}_0 = \rho_m b^2 v_D / 2$ 、 ρ_m は運動転位密度、 b はバーガースベクトルの大きさ、 v_D はデバイ振動数、 ΔG は活性化の自由エネルギー、 k はボルツマン定数、そして T は絶対温度である。方程式 (2) は温度 $T \leq T_C$ (T_C は、不純物による有効応力 τ_{eff} がゼロになる温度) のとき有効である。

つまり、その温度範囲では転位が結晶中に散在する不純物にひっかかり熱活性的に乗り越しながら前進する運動が律速過程となる。 T_C より高い温度領域では異なった過程が転位の運動を支配するようになる。本研究では方程式 (2) を用いて議論するので、試料の転位密度が 10^{10} cm^{-2} 以下で実験を行うのがふさわしいようである。本実験直前の試料のエッチピットから、(100) 面上の転位密度は約 $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。よく熱処理された純粋な単結晶では、転位密度は $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$ にまで小さくできる。結晶中の転位密度の値は、その結晶がつくられた過程や、それがつくられた後に受けた処理に著しく依存する。結晶に荷重を加え塑性変形させると転位密度の値は著しく増大する。変形後の転位密度は変形量、変形速度、変形温度、変形方法に依存し、変形量が大きいと転位密度は

$10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度にも達する。最終的に破壊歪を生ずるのに必要なその値は、金属の場合では、最初の転位密度よりも数桁大きいのが普通とされている [1]。

ここでは、strain-rate sensitivity と振動による応力減少量との関係曲線に基づいて、転位と様々な2価不純物との相互作用を調べる。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究で使用した単結晶はKClに2価不純物として Mg^{2+} (0.035 mol% 仕込み濃度)、 Ca^{2+} (0.035, 0.065 mol% 仕込み濃度)、 Sr^{2+} (0.035, 0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度)、あるいは Ba^{2+} (0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度) を混入した4種類の試料を用いた。それらはすべて空气中でKyropoulos法により作製した。その単結晶のインゴットを $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ の結晶ブロックにへき開し、その結晶中の転位をできるだけ取り除くために973Kで24時間アニールし、室温まで 40 K h^{-1} で徐冷した。さらに、試験直前に673Kで30分間保持し、室温まで水冷により焼き入れした。この熱処理の目的は、試料中の不純物を分散させるためである。

2.2 歪速度急変試験

試料を $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って20kHzの超音波振動を付加させながら圧縮変形させ、歪速度急変試験 ($\dot{\epsilon}_1 = 1.1 \times 10^{-5}$ と $\dot{\epsilon}_2 = 5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) を行った。そのとき、応力振幅は一定に保たれている。この実験の温度範囲は、77から254Kである。試料に加えている応力の変化が図2に概略的に示されている。

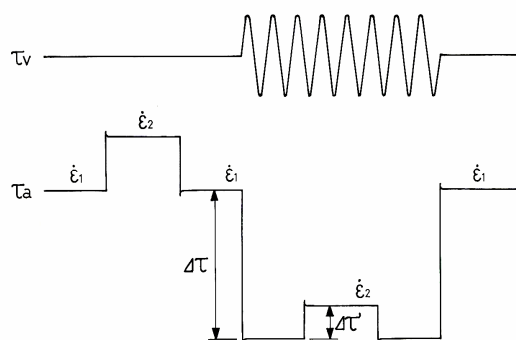


図2 超音波振動応力 τ_v 付加下での歪速度急変試験 ($\dot{\epsilon}_1$ と $\dot{\epsilon}_2$) 中の変形応力 τ_a の変化 [2]。

塑性変形中に超音波振動応力付加による応力減少量を $\Delta\tau$ 、応力振幅を一定に保ちながら歪速度急変試験を行ったときの応力増加量を $\Delta\tau'$ とした。この $\Delta\tau'$ の値から strain-rate sensitivity

($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) を得た。 $\Delta\tau$ と $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ との関係図に基づいて、転位と不純物 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) との相互作用について調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 strain-rate sensitivity と応力減少量との関係

図3は200Kでの KCl: Sr²⁺ (0.050 mol% 仕込み濃度) の歪 ϵ に対する strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ の関係を示している[2]。試料に加えている超音波振動 20kHz の応力振幅を変化させることによって、strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ の変化を表している。

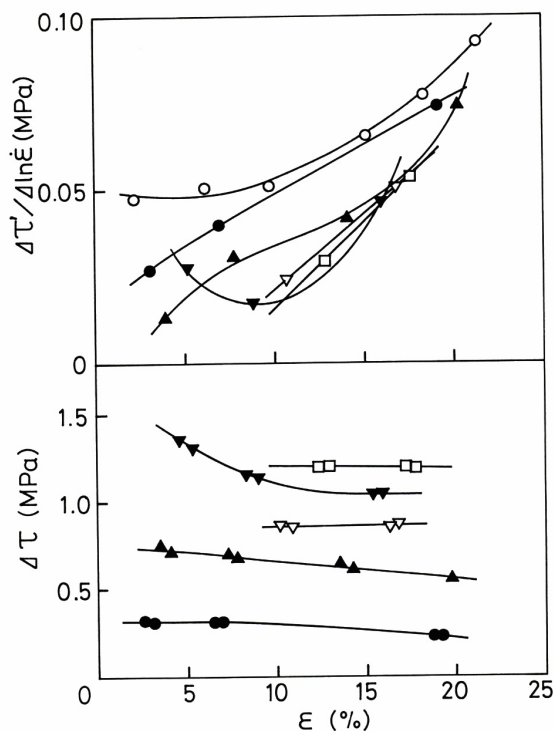


図3 歪と strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) および $\Delta\tau$ との関係 [2]。試料は 200K での KCl: Sr²⁺ (0.050 mol%) である。応力振幅 τ_v (arb. units) : (○) 0, (●) 10, (▲) 25, (▽) 35, (▼) 45, (□) 50。

この図から得られる歪が 10%での各応力振幅の strain-rate sensitivity を縦軸に $\Delta\tau$ を横軸にしたその関係が、図4の四角 (□) 印のプロットによって示されている。

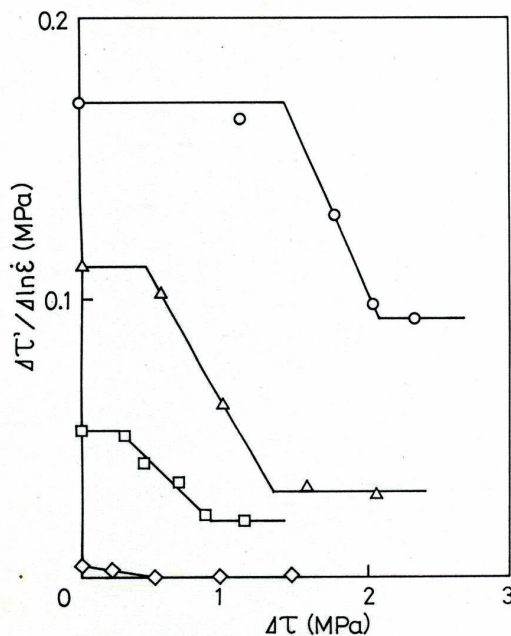


図4 せん断歪 10%での KCl: Sr²⁺ の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係。温度 T : (○) 103K, (△) 133K, (□) 200K, (◇) 225K。

その曲線には、2つの屈曲点と2つの平坦部がある。最初の平坦部は最初の屈曲点以下の $\Delta\tau$ であり、次の平坦部は第2の屈曲点から高い $\Delta\tau$ 側におよんでいる。2つの屈曲点の間では、strain-rate sensitivity は $\Delta\tau$ とともに減少している。この実験結果の解釈は既にこのシリーズその1の論文[3]に述べた。図4は KCl: Sr²⁺ (0.050 mol% 仕込み濃度) の strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係に及ぼす温度の影響が示されている。温度が高くなると最初の屈曲点が $\Delta\tau$ の小さい側へ移動し、225K ではその屈曲点は観察できなくなる。最初の平坦部は、その領域で転位の平均長さが一定のままであることを示している[4, 5]。従ってこの図から、200K 以下の低温では小さな応力振幅の振動を加えても転位の平均長さには影響を与えることができない、しかし、225K の温度では小さな応力振幅を加えただけでその長さに影響を与えることができると考えられる。この考察は、

strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) は以下の方程式によって与えられることによる

$$\frac{\Delta\tau'}{\Delta\ln\dot{\epsilon}} = \frac{kT}{bLd} \quad (3)$$

L は転位片の平均長さ、そして d は活性化距離である。strain-rate sensitivity とは、転位片の平均長さの逆数に関係している。さらに、室温で塑性変形中に超音波振動応力を加えると、その振動によって転位が障害物から離脱し、その結果、転位片の長さは増加し strain-rate sensitivity は減少するという報告もされている [6]。

図 4 のような実験結果は、他の試料 ($\text{KCl}:\text{Mg}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Ca}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$) でも観察することができる。この図は塑性変形中に、多くの不純物のような弱い障害物と少しの林転位のような強い障害物を含んだすべり面上を動く転位に及ぼす超音波振動の影響を表していると思われる。つまり、その strain-rate sensitivity と応力減少量 $\Delta\tau$ との関係は転位と不純物との相互作用に関する情報を与えると推察される。

ある一定な歪での strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) と振動による応力減少量 $\Delta\tau$ との一般的な関係が図 5 に概略的に示されている。

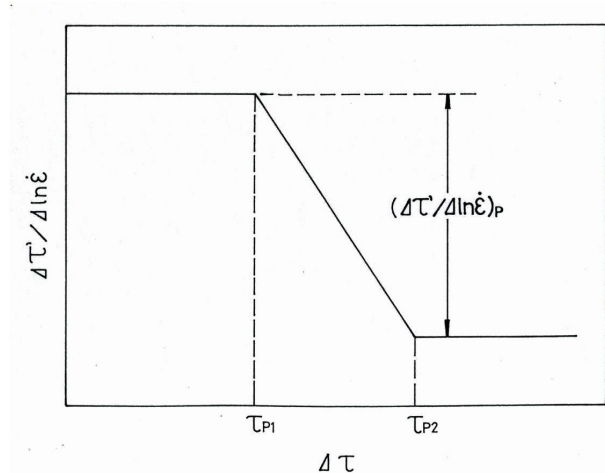


図 5 ある歪での strain-rate sensitivity と応力減少量との概略関係。

転位が振動の助けで前進運動するとき、その転位に沿って位置している弱い障害物（不純物）による有効応力が τ_{p1} と考える。この応力を用いて、次のシリーズその 8 で転位と不純物との相互作用

についてさらに考察する。不純物による strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$)_p は、図 5 に示すように定義されている。その理由は、このシリーズその 9 で述べることにする。

4. 結言

4 種類の試料 ($\text{KCl}:\text{Mg}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Ca}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$) について、strain-rate sensitivity と振動による応力減少量 $\Delta\tau$ との関係には 2 つの屈曲点と 2 つの平坦部があり、その 2 屈曲点間では strain-rate sensitivity は $\Delta\tau$ の増加とともに減少する。温度の増加とともに最初の屈曲点は $\Delta\tau$ の小さい側へ移動し、やがて観察できなくなる。これは温度が上がると、小さな応力振幅を加えただけで転位の平均長さが長くなる、つまり転位が不純物 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) から小さな応力振幅の振動の助けで離脱することができると考えられる。

参考文献

[1] 大塚穎三、生嶋明, 材料科学入門 III 機械的性質 (岩波書店 1967) p.81.
 [2] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 105.
 [3] Idem, ibid. 第 39 号 (2006) 95.
 [4] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **134** (1992) 397.
 [5] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.
 [6] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **118** (1990) 153.