

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 8 臨界温度 T_c に及ぼす不純物 (2 価陽イオン) サイズの影響

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities Part VIII Influence of an impurity (divalent cation) size on critical temperature T_c

Yohichi KOHZUKI

Abstract

Strain-rate cycling tests associated with supersonic oscillation were carried out at 77–254K for four kinds of single crystals: KCl doped with Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} or Ba^{2+} as a weak obstacles. It was found that the critical temperature, at which the effective stress is zero, increases when the divalent ionic size approaches increasingly that of the K^+ ion.

Key words: moving dislocation, plastic deformation, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation, force-distance profile between a dislocation and an impurity, critical temperature

1. 緒言

アルカリハライド結晶に混入した 2 価陽イオンの不純物は、1 価陽イオン不純物の場合よりも固溶硬化に寄与することはよく知られている。その原因は不純物のまわりに形成される歪場の違いによる。2 価不純物のまわりには正方晶な歪場を、1 価不純物には立方晶な歪場を形成する。アルカリハライドを用いてこのことは確かめられてきた[1–3]。その 2 価陽イオンのサイズが固溶硬化に大きく影響するかどうかを調べるために、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} または Ba^{2+} をそれぞれ混入した 4 種類の KCl 単結晶を用いて、これまで述べてきた実験方法から転位とその様々な 2 価不純物との相互作用について検討する。ここでは、臨界温度 T_c (不純物による有効応力がゼロになる温度) に及ぼすその 2 価不純物の影響について調べる。

2. 実験方法

本研究で使用した試料は $KCl:Mg^{2+}$ (0.035 mol% 仕込み濃度)、 $KCl:Ca^{2+}$ (0.035, 0.065 mol% 仕込み濃度)、 $KCl:Sr^{2+}$ (0.035, 0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度)、そして $KCl:Ba^{2+}$ (0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度) の 4 種類の単結晶を用いた。 $5 \times 5 \times 15 \text{mm}^3$ の大きさにへき開した試料を 973K で 24 時間アニールし、その後 40Kh^{-1} で室温まで徐冷した。さらに、その試料中の不純物を分散させるために、試験直前に 673K で 30 分間保持後、室温まで水冷により焼き入れした。その 4 種類の試料は、 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って圧縮変形させ、その圧縮と同じ方向に 20kHz の超音波振動が加えられた。

塑性変形中に超音波振動を付加させることによって、静的変形応力が減少する、この現象は Blaha 効果と呼ばれている。本実験では、その Blaha 効果中での歪速度急変試験を温度範囲 77 から 254 K で行った。塑性変形中に行うその試験について

は、論文[4]の中で詳細に述べられている。

3. 実験結果と考察

3.1 有効応力 τ_{p1} と温度との関係

図 1a-d に 4 種類の試料 (KCl:Mg²⁺, KCl:Ca²⁺, KCl:Sr²⁺, KCl:Ba²⁺) の不純物による有効応力 τ_{p1} と温度との関係が示されている。

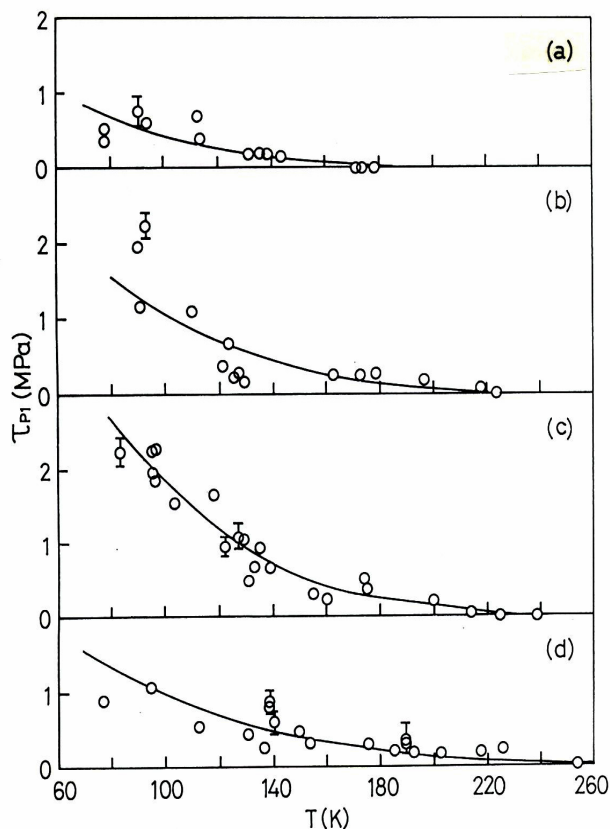


図 1 τ_{p1} と温度 T との関係. (a) KCl:Mg²⁺ (0.035 mol%), (b) KCl:Ca²⁺ (0.065 mol%), (c) KCl:Sr²⁺ (0.050 mol%), (d) KCl:Ba²⁺ (0.065 mol%) .

τ_{p1} は温度の増加とともに減少している。その曲線が横軸と交わって τ_{p1} がゼロになる T 切片の臨界温度 T_C は、KCl:Mg²⁺ では 180K、KCl:Ca²⁺ では 220K、KCl:Sr²⁺ では 230K、KCl:Ba²⁺ では 260K

付近である。2 価陽イオンを混入したアルカリハライド結晶を高温から焼き入れすると、その結晶中の 2 価陽イオンは電気的中性を維持するために陽イオン空格子点と強く結びつき[5]、ダイポールとしてペアを組むことが予想される。そのとき、そのペアのまわりには正方晶な格子歪場を形成する。すべり面上を運動している転位が、そのすべり面の 1 原子間隔の範囲内にあるそれらの欠陥とだけ強く相互作用するとき、有効応力と温度との関係は次の方程式によって近似することができる[6]

$$(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{1/2} = 1 - (T / T_C)^{1/2} \quad (1)$$

τ_{p0} は原子の熱振動の助けを受けないときの弱い障害物 (不純物) による有効応力である。 τ_{p1} と温度との関係を表す直線を温度 0K へ外挿することによって、 τ_{p0} の値を得ることができる。

温度と τ_{p1} との関係は転位とその弱い障害物との相互作用のモデル、つまり転位がその障害物を乗り越えるモデルを表す。そのモデルとは、このシリーズその 2 の論文[7]の図 3(b)で述べたように、転位と短距離障害物 (弱い障害物) との間の力対距離関係図の形を意味している。

3.2 臨界温度

図 2a-d は、それぞれの試料について τ_{p1} と温度との関係が方程式 (1) を満足していることを示している。その方程式 (1) は Fleischer[6]のモデルである。これらの図に基づいて、 τ_{p1} と温度との関係直線と横軸 $T^{1/2}$ との交点から臨界温度 T_C を決めることができる。 T_C は、その弱い障害物が運動する転位に対して障害として働かなくなる温度である。得られた T_C の値が表 1 にまとめられている。

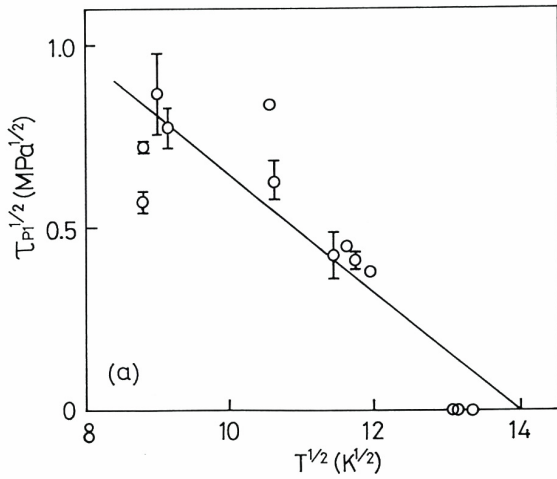


図 2 (a) $\tau_{P1}^{1/2}$ と $T^{1/2}$ との直線関係.
KCl:Mg²⁺ (○) 0.035 mol%.

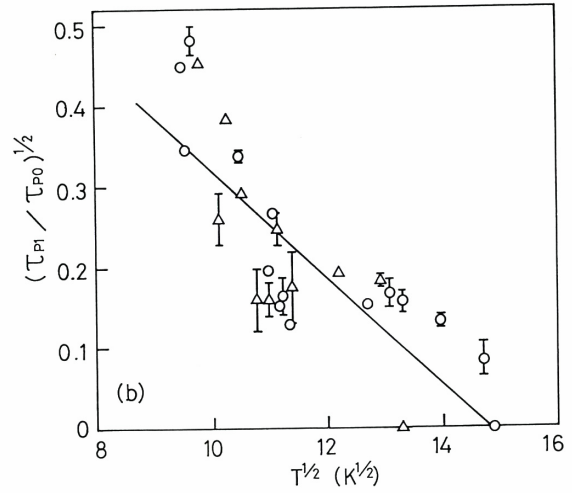


図 2 (b) $(\tau_{P1}/\tau_{P0})^{1/2}$ と $T^{1/2}$ との直線関係.
KCl:Ca²⁺ (△) 0.035 mol%, (○) 0.065 mol%.

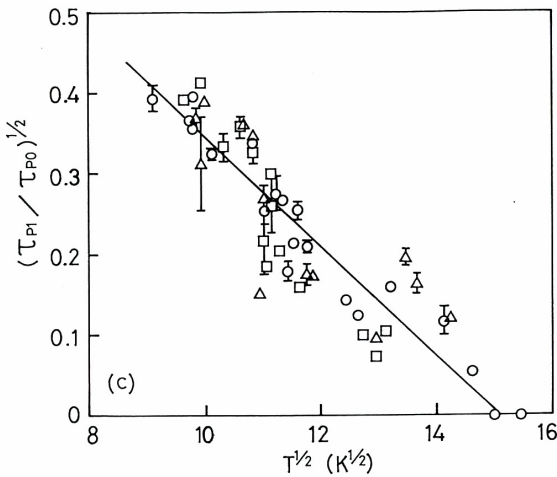


図 2 (c) $(\tau_{P1}/\tau_{P0})^{1/2}$ と $T^{1/2}$ との直線関係.
KCl:Sr²⁺ (△) 0.035 mol%, (○) 0.050 mol%,
(□) 0.065 mol%.

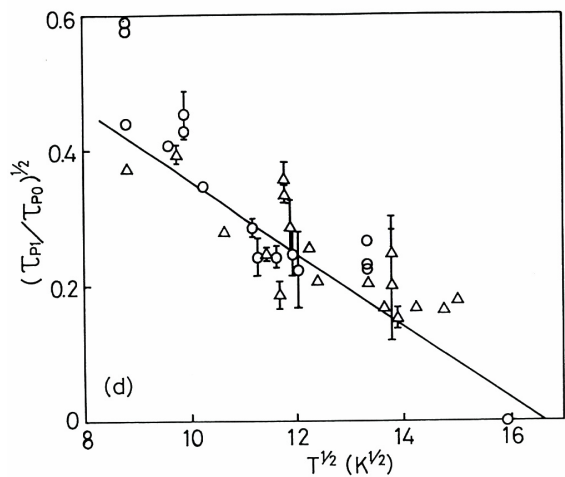


図 2 (d) $(\tau_{P1}/\tau_{P0})^{1/2}$ と $T^{1/2}$ との直線関係.
KCl:Ba²⁺ (○) 0.050 mol%, (△) 0.065 mol%.

2価陽イオンのサイズが母材K⁺イオンのそれに近づくとともに、 T_c は大きくなる傾向がある。

表 1 各試料の T_c 値

試料	T_c (K)
KCl:Mg ²⁺	191
KCl:Ca ²⁺	221
KCl:Sr ²⁺	227
KCl:Ba ²⁺	277

このことは以下の、方程式 (2) の Fleischer のモデル[6]と方程式 (3) に基づいて考えると、2価陽イオンのサイズが母材の K⁺イオンのそれに近づくにつれて $\Delta\varepsilon$ が大きくなることを意味していると考えられる。

$$F_0 = G\Delta\varepsilon b^2 / 3.86 \quad (2)$$

F_0 は温度 0K での転位と不純物との相互作用力、 G は剛性率、 $\Delta\varepsilon$ は I-V (Impurity-Vacancy)

dipole のまわりに形成される正方晶の歪場、 b はバーガースベクトルの大きさである。

$$T_C = F_0 b / \alpha k \quad (3)$$

α は定数、 k はボルツマン定数である。

4. 結言

図 2a-d に基づいて、Fleischer のモデルの力対距離関係を表す $T^{1/2}$ と $\tau_{PI}^{1/2}$ との直線関係から臨界温度 T_C が得られる。表 1 にそれぞれの試料について、その結果がまとめられている。2 価陽イオンのサイズが母材 K^+ イオンのそれに近づくとともに、 T_C の値は大きくなる傾向がある。このことは Fleischer のモデルに基づくと、2 価陽イオ

ンのサイズが母材の K^+ イオンのそれに近づくとつれて I-V dipole のまわりに形成される正方晶の歪場 $\Delta\varepsilon$ が大きくなることを意味していると考えられる。

参考文献

- [1] A. EDNER, *Z. Phys.* **73** (1932) 623.
- [2] H. SHOENFELD, *ibid.* **75** (1932) 442.
- [3] W. METAG, *ibid.* **78** (1932) 363.
- [4] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **118** (1990) 153.
- [5] H. PICK and H. WEBER, *Z. Phys.* **128** (1950) 409.
- [6] R.L.FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [7] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 100.