

転位と不純物との相互作用に関する研究

その9 活性化エネルギー $\Delta H(T_c)$ 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 IX Influence of an impurity (divalent cation) size on activation energy $\Delta H(T_c)$

Yohichi KOHZUKI

Abstract

The four kinds of specimens ($KCl:Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , or Ba^{2+}) were deformed by compression along the $\langle 100 \rangle$ axis at 77–254K and ultrasonic oscillatory stress was applied in the same direction as the compression. The activation energy for overcoming of the impurity by a dislocation was determined by examining the relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement due to the oscillation. The activation energy increases with the divalent ionic size. Fleischer's model attributes this to the difference of tetragonality around the divalent ion-vacancy dipole for each specimen.

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

1. 緒言

結晶のすべり変形は、転位の運動を介して進行する。その転位の運動のしかたには、以下の2つが主に上げられる。

1. 転位がすべり面上でほぼ同じ速度で運動している。この場合、障害となるものが原子間距離で分布している。結晶中で熱エネルギーの助けをかりてパイエルスポテンシャルを乗り越える転位の運動が典型的な例である。このような転位の運動を粘性運動(viscous motion)という。
2. 転位がすべり面上に分散した微細な障害物

にひっかかりながら前進する運動。この場合、転位がその障害物にピン止めされている時間は、障害物の間を運動するのにかかる時間に比してかなり長いのが特徴である。このような転位の運動を飛行運動(flight motion)またはfree flight motionもしくはspurt-like motionと呼ばれている。林転位や不純物のような局在的な歪場をもつ障害物との相互作用からくる抵抗が、結晶格子の地の有する抵抗をはるかに凌駕する場合には、このような運動をする。

本研究の温度範囲(77~254K)では、転位の

運動のしかたは後者に相当する。パイエルス力が温度に依存するため、せん断応力が低温になるにしたがい急激に上昇することが考えられる。しかし、パイエルス力が KCl 中の転位の運動を支配するのは数十 K 以下の温度である [1, 2] ため、ここではこの力を考慮する必要はないと思われる。

2. 実験方法

KCl:Mg²⁺ (0.035 mol% 仕込み濃度)、KCl:Ca²⁺ (0.035, 0.065 mol% 仕込み濃度)、KCl:Sr²⁺ (0.035, 0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度)、そして KCl:Ba²⁺ (0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度) の 4 種類の試料を 973K で 24 時間アニールし、その後 40Kh⁻¹ で室温まで徐冷した。試験直前にさらに 673K で 30 分間保持後、室温まで水冷により焼き入れした。それらの試料は、<100>方向に沿って圧縮変形させ、その圧縮と同じ方向に超音波振動が加えられた。塑性変形中に行うその試験については、論文[3]の中で詳細に述べられている。その超音波振動付加下での歪速度急変試験は温度範囲 77 から 254K で行われた。

3. 実験結果と考察

3.1 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ について

図 1 に示した $\Delta\tau$ と $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ (strain-rate sensitivity) との関係図について、最初と第 2 の平坦部との差を $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ (不純物による strain-rate sensitivity) とする。その理由は以下の 2 つの実験結果に基づく。

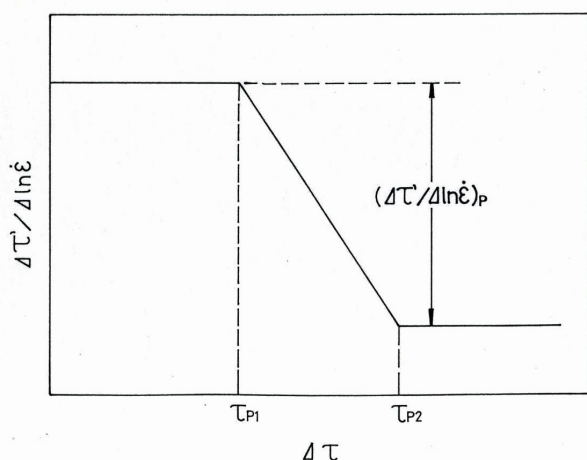


図 1 ある歪での strain-rate sensitivity と応力減少量との概略関係。

[実験結果 1]. 図 2 に strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係に及ぼす歪の影響を示す。

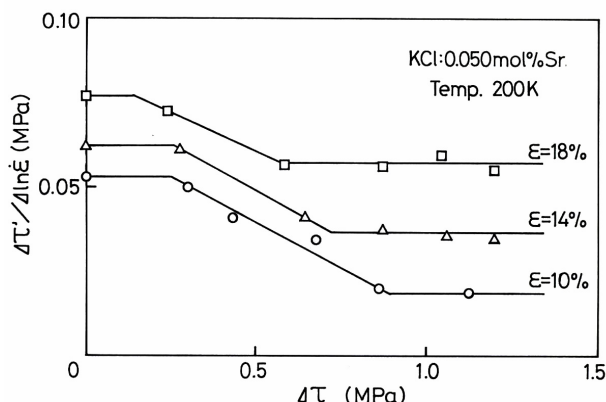


図 2 200K での KCl:Sr²⁺ (0.050 mol% 仕込み濃度) の strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係。歪 ϵ : (○) 10%, (△) 14%, (□) 18%。

歪の増加とともにこの曲線は上へ移動している。これは林転位のような強い障害物による strain-rate sensitivity が、歪の増加とともに増

しているためである。一方、 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は歪に依存せず一定であるのが観察される。このことは論文[4, 5]の中でも述べられている。

[実験結果 2]. strain-rate sensitivity とは以下の式で与えられるように、転位片の平均長さ L に関係している

$$\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon} = \frac{kT}{bLd} \quad (1)$$

k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 b はバークスベクトルの大きさ、そして d は活性化距離である。不純物による有効応力の値が高いと転位は近接した障害物を片端からつないで、その結果、転位片の長さはすべり面上での障害物の平均間隔にほぼ等しくなる。障害物が正方格子状に並んでいるとすると、不純物濃度 c (体積 ppm) は次の方程式によって与えられる

$$c = \frac{b^2}{L^2} \times 10^6 \quad (2)$$

もし $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ が不純物による strain-rate sensitivity であれば、方程式 (1) と (2) から次のようになる

$$(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p \propto c^{1/2} \quad (3)$$

実験データから得られた $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ と $c^{1/2}$ との関係を図3に示す。不純物濃度は誘電損失測定によって測定している。

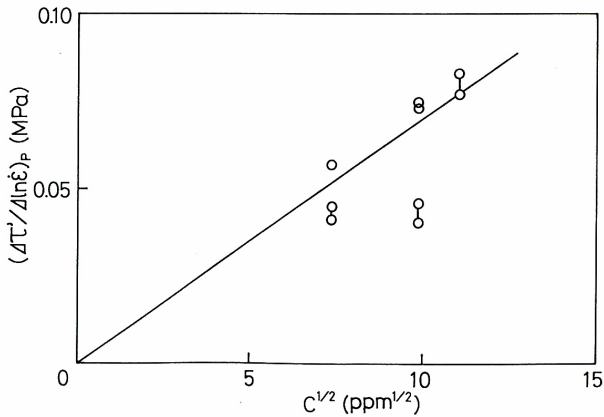


図3 120 から 130K での KCl: Sr²⁺ の不純物による strain-rate sensitivity と不純物濃度との関係。

図3の結果は方程式(3)をほぼ満たしており、一定な温度で $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は不純物(I-V dipole)濃度 $c^{1/2}$ に正比例しているようである。

上記の2つの実験結果より、 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ を不純物による strain-rate sensitivity と考えられる。

3.2 転位と2価不純物との相互作用に関する活性化エネルギー

転位がすべり面上に散在するただ1種類の局在的な障害物にひかかり、それらを熱活性的に乗り越える転位の運動が、2価不純物を混入したKClのその温度範囲内での塑性変形の律速メカニズム

である[6]。そのとき低温での歪速度 $\dot{\epsilon}$ は、アレニウス(Arrhenius)型の方程式によって与えられると仮定されている[7]、つまり

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (4)$$

ΔG は活性化の自由エネルギー、そして $\dot{\epsilon}_0$ は $\Delta G = 0$ の場合の歪速度である。もし障害物乗り

越しにともなう系のエントロピーの変化を無視できるならば、 ΔG はエンタルピーの変化 ΔH によって置き換えられるかもしれない。そのとき、方程式(4)から、その活性化エネルギーは以下のように表される

$$\Delta H = \alpha kT \quad (5)$$

α は定数である。弱い障害物を転位が熱振動の助けで乗り越えるとき、活性化エネルギーは次の式によって与えられる[8]

$$\Delta H = -kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau}\right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right) \quad (6)$$

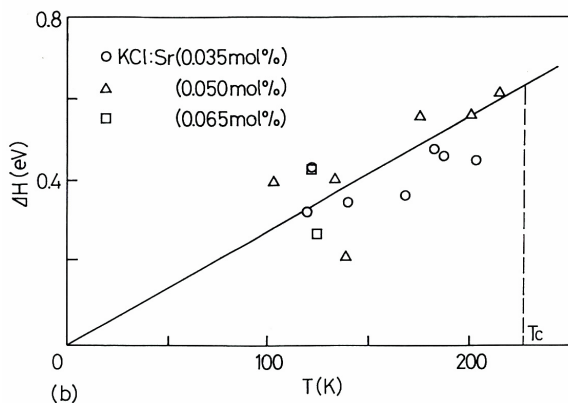
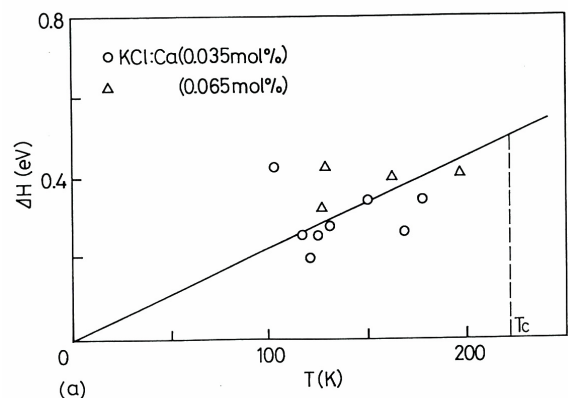
$(\partial \tau / \partial T)$ はFleischerのモデル[9]の方程式(7)を微分することによって得られる

$$\left(\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p0}}\right)^{1/2} = 1 - (T/T_C)^{1/2} \quad (7)$$

τ_{p0} は0Kの温度での有効応力 τ_{p1} の値、 T_C は τ_{p1} がゼロのときの臨界温度である。つまり、

$$\frac{\partial \tau_{p1}}{\partial T} = \{1 - (T/T_C)^{-1/2}\} \tau_{p0} / T_C \quad (8)$$

方程式(6)の $(\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau)$ は、 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ の逆数によって求めた。方程式(6)から求めたエネルギーの値が温度に対して図4a-cに示されている。



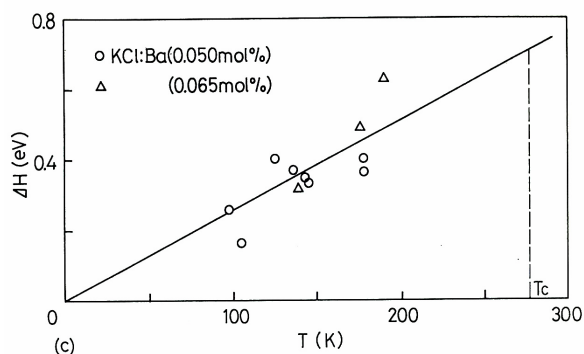


図 4 温度と活性化エネルギーとの関係. (a) KCl:Ca²⁺ (○) 0.035 mol%, (△) 0.065 mol%, (b) KCl:Sr²⁺ (○) 0.035 mol%, (△) 0.050 mol%, (□) 0.065 mol%, (c) KCl:Ba²⁺ (○) 0.050 mol%, (△) 0.065 mol%.

これらの図から、温度と活性化エネルギーとの関係は方程式 (5) を満足している。図 4a-c から得られる $\Delta H(T_c)$ の値は、転位が 0K でその不純物を乗り越えるのに必要なエネルギーに相当する。その値はそれぞれ、KCl:Ca²⁺では 0.50eV、KCl:Sr²⁺では 0.63eV、KCl:Ba²⁺では 0.71eVである。KCl:Mg²⁺については、図 1 の第 2 の屈曲点 τ_{P2} が観察できるだけの大きな応力振幅を試料に加えることができなかったため、活性化エネルギーを求めることはできなかった。2価陽イオンのサイズが増すと、 $\Delta H(T_c)$ は大きくなっている。このことは以下の方程式 (9) と (10) の Fleischer のモデル[9]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。

$$\Delta H(T_c) = F_0 b \{1 - (\tau / \tau_0)^{1/2}\}^2 \quad (9)$$

F_0 は温度 0K での転位と不純物との相互作用力、 τ_0 は 0K での有効応力 τ の値である。

$$F_0 = G \Delta \varepsilon b^2 / 3.86 \quad (10)$$

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である。

4. 結言

図 4a-c から転位と不純物との相互作用の活性化エネルギー $\Delta H(T_c)$ は、KCl:Ca²⁺では 0.50eV、KCl:Sr²⁺では 0.63eV、KCl:Ba²⁺では 0.71eVである。この結果は Fleischer のモデルに基づくと、I-V dipole のまわりに形成される正方晶の歪場 $\Delta\varepsilon$ が Ca²⁺→Sr²⁺→Ba²⁺の順に大きくなるものと考えられる。

参考文献

- [1] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.
- [2] T. SUZUKI, *Oyo Buturi* **45** (1976) 447 (in Japanese).
- [3] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **118** (1990) 153.
- [4] Idem, *ibid.* **134** (1992) 397.
- [5] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.
- [6] F. Guiu and T. G. LANGDON, *Philos. Mag.* **30** (1974) 145.
- [7] J. W. CHRISTIAN and B. C. MASTERS, *Proc. R. Soc. A* **281** (1964) 240.
- [8] H. CONRAD, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.
- [9] R.L. FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.