

# 転位と不純物との相互作用に関する研究

## その5 KCl:Sr<sup>2+</sup>単結晶中の不純物による有効応力に及ぼす

### 不純物の状態の影響

上月 陽一\*

#### Study on the interaction between a dislocation and impurities Part V Influence of the state of impurities on effective stress due to impurities in KCl:Sr<sup>2+</sup> single crystals

Yohichi KOHZUKI

#### Abstract

Strain-rate cycling tests associated with the oscillation were carried out at 80 to 240K for two kinds of single crystals: quenched and annealed specimens of KCl:Sr<sup>2+</sup> (0.050 mol% in the melt). By examining the plots of the strain-rate sensitivity of flow stress and stress decrement, it was found that the effective stress,  $\tau_{pl}$ , due to impurities became obviously smaller at low temperature when I-V dipoles turned into the aggregates. The reason for a decrease in the effective stress was described in terms of the Fleischer's model.

Key words: moving dislocation, plastic deformation, effective stress due to impurities, heat treatment, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation

#### 1. 緒言

結晶中の不純物の状態が硬さに影響を及ぼすことはよく知られている。Green と Zydzyk ら[1] は、ヌーブダイヤモンド圧子を用いて KCl:Sr<sup>2+</sup>単結晶の微小硬度試験を行い以下の結果を得た。その結晶中の不純物 Sr<sup>2+</sup> は孤立した I-V (Impurity-vacancy) dipole を形成し、その濃度が最も高いとき、最大硬さを生じる。その不純物が凝集し析出するとき、硬さは減少する。Dryden ら[2]は、アルカリハライドに不純物(2価陽イオン)を混入した結晶(NaCl:Ca<sup>2+</sup>, NaCl:Mn<sup>2+</sup>, KCl:Sr<sup>2+</sup>, KCl:Ba<sup>2+</sup>, LiF:Mg<sup>2+</sup>)について、その母材中の微量な量の不純物が拡散あるいは凝集する

とき、その不純物の状態が転位の運動する抵抗に強く影響すると報告している。

本論文では、試料中の不純物の状態を明らかにし、それが不純物による有効応力にどのように影響を及ぼすのかをより詳細に調べている。

#### 2. 実験方法

本研究で使用した結晶は Sr<sup>2+</sup> (0.050 mol% 仕込み濃度)を混入した KCl である。5×5×15mm<sup>3</sup>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 40K h<sup>-1</sup> 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

\*一般科目

冷により焼き入れした。これを本論文では、焼き入れした試料と名付ける。その焼き入れした試料を 370K で 500 時間保持後、室温まで炉冷した。これは、試料中の不純物を凝集させるためである [3]。このようにして得た試料を本論文ではアニールした試料と名付ける。その 2 種類の試料 (焼き入れした試料とアニールした試料) 中の I-Vdipole の濃度は、誘電損失測定によって温度 393K で測定した。その 2 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 [4] の中で詳細に述べられている。その Blaha 効果中での歪速度急変試験は温度範囲 80 から 240K で行われた。

### 3. 実験結果と議論

#### 3.1 熱処理による試料中の不純物の状態

I-Vdipole は誘電吸収を引き起こすので、損失係数  $\tan \delta$  と振動数との関係曲線でピークが生じる。I-Vdipole の濃度とそのピーク高さとの関係式は以下の式 [5] によって表されている

$$\tan \delta = 2 \frac{e^2 c}{3 a k T} \quad (\text{maximum}) \quad (1)$$

$e$  は電気素量、 $c$  は I-Vdipole の濃度、 $a$  は母材の誘電率、 $a$  は格子定数、 $k$  はボルツマン定数、そして  $T$  は絶対温度である。

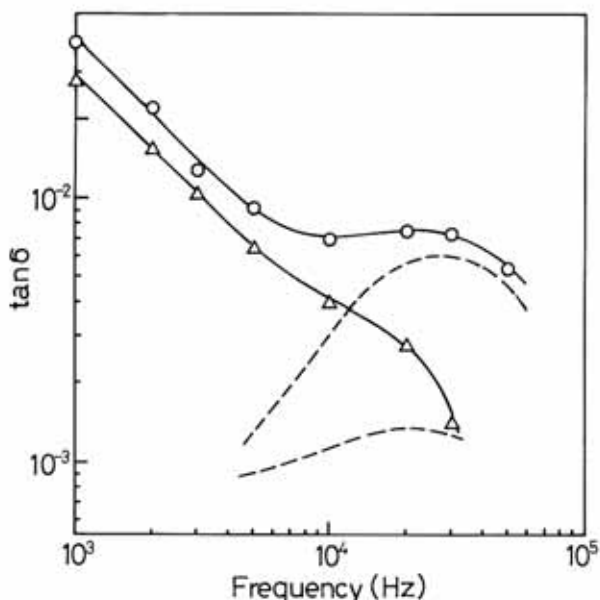


図 1 (○) 焼入れした試料と (△) アニールした試料の誘電損失 (測定温度 393K)。(---) : その dipole から生じたその損失。

図 1 は、393K での  $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$  (0.050 mol% 仕込み濃度) 単結晶の  $\tan \delta$  と振動数との関係曲線に及ぼすその熱処理の影響を示している。

上側の実線と点線は、焼き入れした試料を、下側のそれらはアニールした試料の曲線である。その点線の曲線は、低振動数領域の実線の直線部分を高振動数領域へ外挿することによって得られる直線部分を実線の曲線から差し引くことによって求められている。その点線の曲線ピークの高さの値を、方程式 (1) の  $\tan \delta$  へ代入することによって、試料中の孤立した dipole の濃度を計算している。その結果、焼き入れした試料中の孤立した I-Vdipole 濃度は 98.3p.p.m. であり、アニールした試料中には 21.8p.p.m. であることが分かった。一方、原子吸光分析から焼き入れした試料中に含まれている  $\text{Sr}^{2+}$  濃度は 121.7p.p.m. であり、アニールした試料中には 96.2p.p.m. であった。従って、この熱処理 (370K で 500 時間保持後、室温まで炉冷) によって  $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$  単結晶中の 71.9% の I-Vdipole が凝集体に変化したと考えられる。また、その凝集体は少なくとも三量体 [3] を形成していると推察される。その三量体の構造は、Cook と Dryden ら [3] が述べているように 3 つの dipole が (111) 面上に六角形に配列しているようである。その三量体の構造 ( $\text{Sr}^{2+}$  - vacancy -  $\text{Sr}^{2+}$  - vacancy -  $\text{Sr}^{2+}$  - vacancy) が、図 2 に示されている。

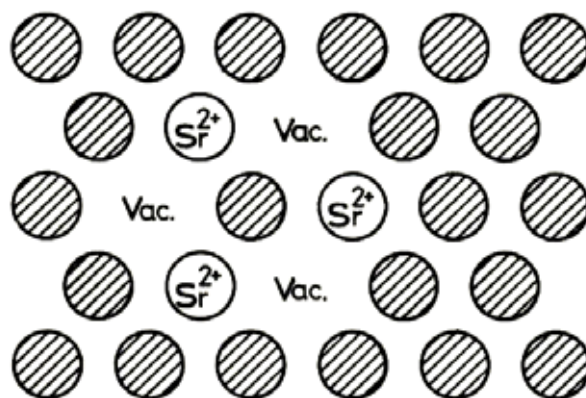


図 2 J.S.Cook と J.S.Dryden によって報告された三量体の構造。  $\text{Sr}^{2+}$  を含んだ  $\text{KCl}$  の (111) 面の断面。

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

図 3 は、アニールした試料 (温度は 125K、せ

ん断歪は 8%) の、応力減少量 ( $\Delta\tau$ ) とともに変化する strain-rate sensitivity ( $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ ) の様子である。

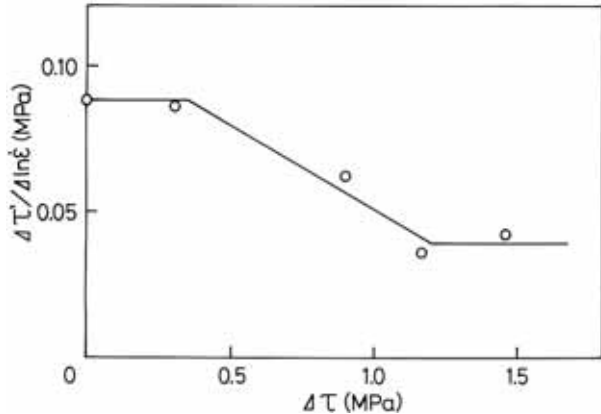


図 3 アニールした試料 (温度 125K、せん断歪 8%) の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係。

$\Delta\tau$  が  $\tau_{p1}$  と  $\tau_{p2}$  において 2 つの屈曲点と、2 つの平坦部があり、strain-rate sensitivity はその 2 屈曲点間で応力減少量の増加とともに減少している。焼き入れした試料 (温度は 200K、せん断歪は 10, 14, 18%) の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係が図 4 に示されている。図 3 と同じ現象が、図 4 に見られるように焼き入れした試料でも観察されている [6]。

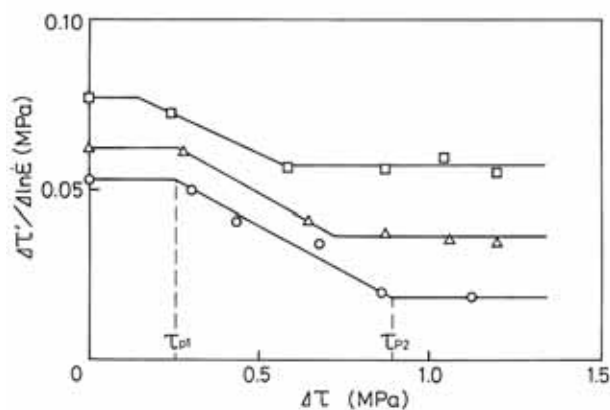


図 4 焼き入れした試料の温度 200K での strain-rate sensitivity と応力減少量との関係。せん断歪: ( ) 10%, ( ) 14%, ( ) 18%。

### 3.3 KCl:Sr<sup>2+</sup>単結晶の $\tau_{p1}$ 及び $\tau_{p2}$ と温度との関係におよぼす不純物の状態の影響

焼き入れした試料の  $\tau_{p1}$  及び  $\tau_{p2}$  と温度との関係が図 5a に示されている。アニールした試料のそれは図 5b である。

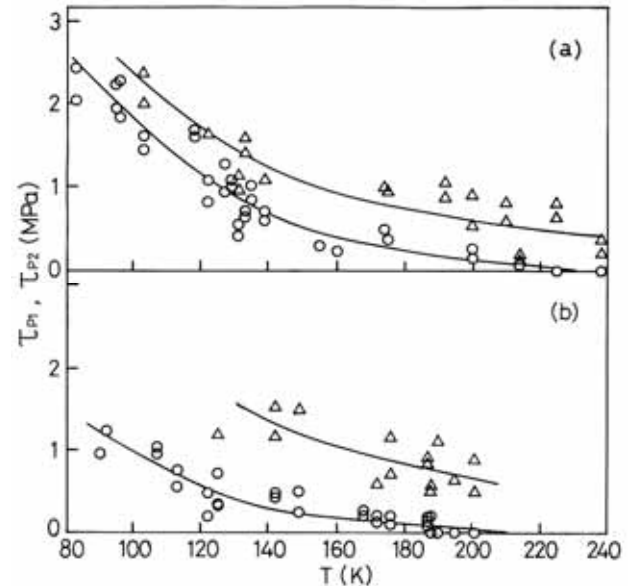


図 5 (a) 焼き入れした試料と (b) アニールした試料の ( )  $\tau_{p1}$  及び ( )  $\tau_{p2}$  と温度との関係。

この図から、I-Vdipole が凝集すると  $\tau_{p1}$  が小さくなっているのが、低温側で明らかである。これは、I-Vdipole が凝集すると転位に沿って横たわっているその弱い障害物 (Sr<sup>2+</sup>) の間隔がより広くなるためと考えられる。なぜならば、転位の運動に対する抵抗応力の大きさ  $\tau$  は以下の式によって定義されているからである [7]

$$\tau = \frac{F}{lb} \quad (2)$$

$F$  は転位と弱い障害物 (この場合は、凝集体) との間の相互作用力、 $l$  は転位の長さ (つまり、転位に横たわっている弱い障害物の間隔) そして  $b$  は転位のバーガース・ベクトルの大きさである。さらに、I-Vdipole の凝集による  $\tau_{p1}$  の減少、すなわち軟化は、Chin ら [8] が述べているように Fleischer のモデルに関して述べるとその弱い障害物のまわりの正方晶な歪場  $\Delta\epsilon$  が減少したことから、I-Vdipole の数の減少が原因しているとも考えられる。というのは、温度 0K での変形応力  $\tau_0$  は

次のように表されているためである[9]

$$\tau_0 = \mu \Delta \varepsilon^{1/2} / 3.3 \quad (3)$$

$\mu$  は剛性率、 $c$  は I-Vdipole の濃度である。図 5a,b から、アニールした試料について、高温側で  $p_1$  がゼロになる臨界温度  $T_c$  (その凝集体が、運動する転位に対する障害として働かなくなる温度) は約 210 K で、焼き入れた試料のそれと比較してやや小さくなっている。 $p_2$  については、それら 2 種類の試料の間で違いは見られないようである。従って、I-Vdipole が凝集すると、ある温度での  $p_1$  と  $p_2$  との差がより大きくなっている。このことは、その I-Vdipole の凝集の結果、転位に横たわっているその障害物の間隔の分布が大きくなることを示していると考えられる。

#### 4. 結言

KCl:Sr<sup>2+</sup>単結晶中の I-Vdipole が凝集すると、有効応力  $\tau_{p1}$  は低温側で明らかに小さくなる。

これは、転位に横たわっている弱い障害物の間隔がより大きくなるためである。さらに Fleischer のモデルに関して述べると、I-Vdipole が凝集した

結果生じた正方晶の歪場  $\Delta \varepsilon$  の減少と I-Vdipole の数の減少によるものと思われる。

#### 参考文献

- [1] M. L. GREEN and G. ZYDZIK, *Scripta Metall.* **6** (1972) 991.
- [2] J. S. DRYDEN, S. MORIMOTO and J. S. COOK, *Phil. Mag.* **12** (1965) 379.
- [3] J.S.COOK and J.S.DRYDEN, *Proc. Phys. Soc.* **80** (1962) 479.
- [4] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi.* (a) **118** (1990) 153.
- [5] A.B.LIDIARD, *Handbuch der Physik*, Vol. 20 (Springer, Berlin, 1957) p.246.
- [6] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 40 号 (2007) 93.
- [7] K.SUMINO, *Jpn. Inst. Metals* **10** (1971) 817 (in Japanese).
- [8] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN, G. J. ZYDZIK and T. Y. KOMETANI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56** (1973) 369.
- [9] R.L.FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.