

# 転位と不純物との相互作用に関する研究

## その1 様々なKCl単結晶について

上月 陽一\*

### Study on the interaction between a dislocation and impurities Part I Various KCl single crystals

Yohichi KOHZUKI

#### Abstract

Strain-rate cycling tests during the Blaha effect measurement were carried out at 77 to 220K for three kinds of single crystals: KCl, KCl doped with  $\text{Sr}^{2+}$ , KCl doped with various impurities. The plots of the strain-rate sensitivity of flow stress and stress decrement had two bending points and two plateau places only for KCl: $\text{Sr}^{2+}$ . The relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement was considered to reflect the influence of ultrasonic oscillation on the dislocation motion on the slip plane containing many weak obstacles and a few strong ones, during plastic deformation.

Key words: moving dislocation, plastic deformation, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation

#### 1. 緒言

転位の運動に対して様々な障害物がある、例えば、林転位、溶質原子、析出物、孤立した点欠陥やそのクラスターなどである。多くの場合、それらの障害物は運動転位に対して短距離障害物として働く。その障害物と転位との相互作用はこれまで降伏応力[1-7]、耐力[8, 9]、微小硬さ[10-14]、転位の直接観察[15-21]、内部摩擦[22-27]あるいは応力緩和[28, 29]などによって調べられてきた。降伏応力と温度との関係、歪速度と変形応力との関係、そして応力緩和を基にして変形応力を不純物による有効応力と内部応力に分けることによって、多くの研究が行われてきた。しかし、これらの方法から塑性変形中の転位と不純物との相互作用を調べるのは困難である。なぜならば降伏応力は転位速度、転位密度や、転位の増殖[30]に依存するため、降伏応力から塑性変形中の転位と不純物との相互作用を調べるのは困難である。耐

力は降伏応力を評価する方法として用いられている。一方、微小硬さにおよぼす熱処理の影響は、試料中の不純物原子の大きさの変化にはほとんど鈍感である。直接観察はどうかと言えば、電子顕微鏡による観察は薄い試料には有用であるが、バルク材には無用である。さらに、光散乱法は透明な試料にのみ有用である。X線トポグラフィは写真の解像力に欠けるため、転位密度が  $10^4\text{cm}^{-2}$  以下の試料に限られる。内部摩擦(あるいは内耗)による測定は、林転位の間にある弱い障害物を振動によって乗り越える転位の運動に関するもので(Granato-Lücke理論[31])、塑性変形中に林転位のような強い障害物と不純物のような弱い障害物を乗り越える転位の運動とは異なる。また、応力緩和による試験は、試験中に結晶の内部構造は変化しない、すなわち転位密度や内部応力は一定であるという仮定のもとで行われている。ところが、KClに $\text{Br}^-$ もしくは $\text{I}^-$ を混入した単結晶を用いて

Blaha効果中に歪速度急変試験を行うと、塑性変形中の転位とその1価の不純物との相互作用について、研究可能であることがわかってきた[32]。

ここで、Blaha効果について述べる。1955年にBlahaとLangeneckerがZn単結晶の塑性変形中に800kHzの超音波振動を付加したところ、静的変形応力が著しく減少することを発見した。この現象を最初に報告した名に因んでBlaha効果と呼ばれている。彼らの実験結果[33]の例として、図1に超音波振動付加による応力-歪曲線を示す。超音波振動を断続的に加えた場合を実線で、連続付加の場合を破線で表している。

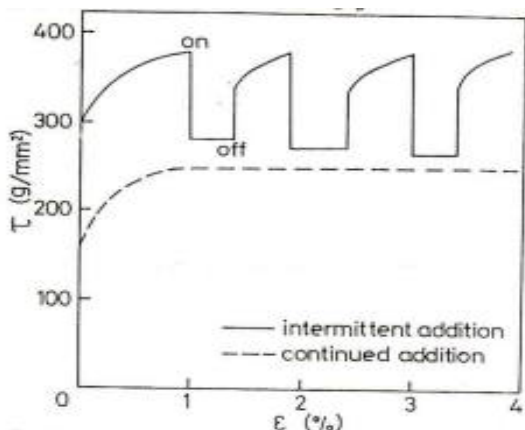


図1 超音波振動付加によるZn単結晶の応力-歪曲線。

超音波振動を付加させることによって変形応力は減少している。このようなBlaha効果はほとんどすべての実用金属で確認されている[34-36]。そして、線引き、深絞りや、圧延などの塑性加工を容易にするために、この現象は現在でも広く利用されている[37-46]。Blaha効果は、これまで応力重畳機構によって解釈されてきた[47]。しかし、大角と竹内[48]は応力重畳機構によって解釈できない現象があり、その現象の原因は、振動を加えることによって転位片の平均長さが長くなることによるためと考えた。彼らはまた、Blaha効果中に歪速度急変試験を行うと、運動転位に関する情報を得ることができると報告した。このことを本研究では、3種類の単結晶を用いてBlaha効果中に歪速度急変試験を行って調べてみる。

## 2. 実験方法

試料にはKCl, KCl:Sr<sup>2+</sup> (0.050mol% Sr仕込み濃度), 様々な不純物(Na, Ca, Mn, Ni, Sr, Ag, Cs, Ba, TlそしてPbをそれぞれ0.050mol%仕込み濃度)を混入したKClの3種類の単結晶を用いた。

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、40Kh<sup>-1</sup>で室温まで徐冷した。さらに、その試料を673Kで30分間保持後、室温まで水冷した。このような熱処理をした試料に20kHzの超音波振動を圧縮方向<100>に付加させながら歪速度急変試験を行った。超音波振動応力付加による静的変形応力の低下量を $\Delta\tau$ 、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変形応力の増加量を $\Delta\tau'$ とする。それに基づいて、全ての試料の $\Delta\tau$ とstrain-rate sensitivityである $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$  ( $=\Delta\tau'/1.609$ )との関係について調べた。

## 3. 実験結果

図2と3はKClのstrain-rate sensitivityと振動による応力減少量 $\Delta\tau$ との関係である。strain-rate sensitivityは最初に $\Delta\tau$ の増加とともに減少し、ある屈曲点を境界に $\Delta\tau$ の大きさに依存せず一定になっている。その屈曲点の $\Delta\tau$ の値は温度の減少とともに増大傾向である。

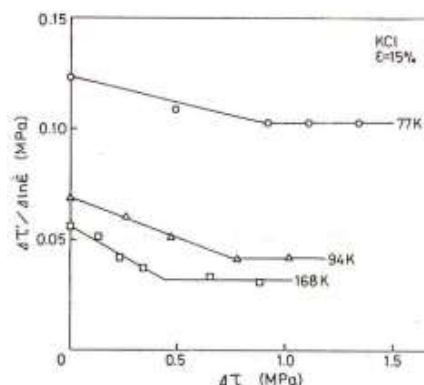


図2 様々な温度  $T$  での KCl の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係.  $T$ : (○) 77K, (△) 94K, (□) 168K.

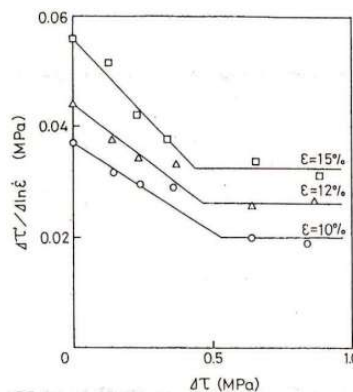


図3 168KでのKClのstrain-rate sensitivityと $\Delta\tau$ との関係. 歪 $\epsilon$ : (○) 10%, (△) 12%, (□) 15%.

様々な不純物を混入した KCl 単結晶の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係を図 4 に示す。strain-rate sensitivity は  $\Delta\tau$  の増加とともに減少するだけで、屈曲点は全く見られない。

KCl: Sr<sup>2+</sup> ( 0.050mol% ) の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係を図 5 に示す。この図から、それぞれの曲線には 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  $\tau_{p1}$  以下にあり、そして次の平坦部は第 2 の屈曲点  $\tau_{p2}$  から高い  $\Delta\tau$  側までおよんでいる。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。そして、その曲線は歪の増加とともに全体的に上へ移動している。

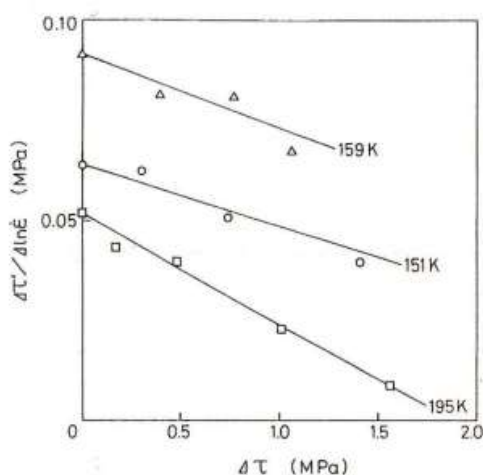


図 4 様々な不純物を混入した KCl の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係.  $T$ : (○) 151K, (△) 159K, (□) 195K.

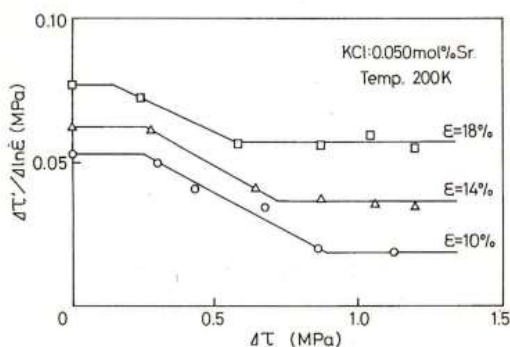


図 5 200K での KCl: Sr<sup>2+</sup> ( 0.050mol% ) の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係. 歪  $\epsilon$ : (○) 10%, (△) 14%, (□) 18%.

#### 4. 考察

KCl: Sr<sup>2+</sup> の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係のみ、2 つの屈曲点と 2 つの平坦部がある。strain-rate sensitivity とは以下の式で与えら

れるように、活性化体積  $v$  すなわち、転位片の平均長さ  $L$  に関係している

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

$k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $b$  はバーガースベクトルの大きさ、そして  $d$  は活性化距離である。さらに、塑性変形中に室温で超音波振動応力を加えると、転位片の長さは増加し strain-rate sensitivity は減少すると報告されている[49]。従って、最初の平坦部では転位片の平均長さが一定であることを示している。換言すれば、小さな応力振幅の振動では、転位片の平均長さに影響を与えることができないことを意味していると考えられる。

塑性変形中に付加応力によって多くの弱い障害物にピン止めされた転位が少しの強い障害物の間で張り出している様子を想定してみる。応力振幅が大きくなるとその強い障害物の間にある弱い障害物から振動によって転位は離脱し始める、そのとき転位の平均長さは長くなり始める。strain-rate sensitivity は最初の屈曲点  $\tau_{p1}$  の応力減少量で減少し始める。よって図 2 から 5 は、塑性変形中に少しの強い障害物 (林転位) と多くの弱い障害物 (不純物、すなわち Sr<sup>2+</sup>) を含んでいるすべり面上を運動する転位におよぼす超音波振動の影響を表しているものと思われる。特に、図 5 に示した現象は転位とただ 1 種類の弱い障害物との相互作用によるものと思われる。従って  $\tau_{p1}$  は転位線上にある弱い障害物による有効応力であると考えられる。

図 4 の様々な不純物を含んだ KCl 単結晶の strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係は、それぞれの不純物によるその曲線を重ね合わせたものと思われる、よって屈曲点や平坦部は不明瞭となっているようである。

KCl 単結晶は特級試薬の粉末を用いて作製されているにもかかわらず、その試薬に様々な不純物を微量に含んでいる。その結果、KCl の場合には、図 2 と 3 に示すように最初の屈曲点は見られない。

#### 5. 結言

Blaha 効果中に歪速度急変試験を行うと、様々な試料について strain-rate sensitivity と  $\Delta\tau$  との関係調べることができる。1 種類の不純物 (Sr<sup>2+</sup>) を混入した KCl 単結晶の場合には、2 つの屈曲点と 2 つの平坦部がある。得られたその

strain-rate sensitivityと $\Delta\tau$ との関係図は、塑性変形中に林転位と不純物を含んでいるすべり面上を運動する転位におよぼす超音波振動の影響を表しているものと考えられる。

### 参考文献

- [1] M.SUSZYŃSKA, *Kristall. Technik.* **9** (1974) 1199.
- [2] J. S. DRYDEN, S. MORIMOTO and J. S. COOK, *Phil. Mag.* **12** (1965) 379.
- [3] N. S. STOLOFF, D. K. LEZIUS and T. L. JOHNSTON, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 3315.
- [4] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN, G. J. ZYDZIK and T. Y. KOMETANI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56** (1973) 369.
- [5] T. KATAOKA and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 1119.
- [6] Yu. S. BOYARSKAYA, R. P. ZHITARU and N. A. PALISTRANT, *Cryst. Res. Technol.* **25** (1990) 1469.
- [7] Idem, *Sov. Phys. Solid State* **32** (1990) 1989.
- [8] P. L. PRATT, R. P. HARRISON and C. W. A. NEWAY, *Disc. Faraday Soc.* **38** (1964) 211.
- [9] C. W. A. NEWAY, R. P. HARRISON and P. L. PRATT, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **6** (1966) 305.
- [10] G. Y. CHIN, L. G. van UITERT, M. L. GREEN and G. ZYDZIK, *Scripta Metall.* **6** (1972) 475.
- [11] M. L. GREEN and G. ZYDZIK, *ibid.* **6** (1972) 991.
- [12] G. A. ANDREEV and V. A. KLIMOV, *Sov. Phys. Solid State* **22** (1980) 2042.
- [13] M. G. BURAVLEVA, G. Kh. ROZENBERG, L. M. SOIFER and E. F. CHAIKOVSKII, *ibid.* **22** (1980) 150.
- [14] K. NARASIMHA REDDY and U. V. SUBBA RAO, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K73.
- [15] F. APPEL, U. MESSERSCHMIDT, E. M. NADGORNÝ and S. I. ZAITSEV, *Mater. Sci. Engng.* **52** (1982) 69.
- [16] H. STRUNK, *Phys. Status Solidi.* (a) **28** (1975) 119.
- [17] U. MESSERSCHMIDT and F. APPEL, *Phil. Mag.* **A51** (1985) 781.
- [18] T. KATAOKA, H. OHJI, H. MORISHITA, K. KISHIDA, K. AZUMA and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L697.
- [19] T. KATAOKA, H. OHJI, K. KISHIDA, K. AZUMA and T. YAMADA, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1317.
- [20] T. KATAOKA, *Butsuri* **47** (1992) 713 (in Japanese).
- [21] F. W. YOUNG, JR., in "Dislocation Dynamics", edited by A. R. Rosenfield, G. T. Hahn, A. L. Bement, Jr. and R. I. Jaffee (McGraw-Hill Book Co., New York, 1968) p.313.
- [22] D. C. PHILIPS and P. L. PRATT, *Phil. Mag.* **21** (1970) 217.
- [23] Idem, *ibid.* **22** (1970) 809.
- [24] V. I. IVANOV, A. B. LEBEDEV, B. K. KARDASHEV and S. P. NIKANOROV, *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 867.
- [25] V. L. INDENBOM and V. M. CHERNOV, *Phys. Status Solidi.* (a) **14** (1972) 347.
- [26] R. B. SCHWARZ and A. V. GRANATO, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1174.
- [27] T. KOSUGI and T. KINO, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **26** (1987) 881.
- [28] V. I. DOTSENKO, *Phys. Status Solidi.* (b) **93** (1979) 11.
- [29] I. GUPTA and J. C. M. LI, *Mater. Sci. Engng.* **6** (1970) 20.
- [30] W. G. JOHNSTON and J. J. GILMAN, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 129.
- [31] A. V. GRANATO and K. LÜCKE, *ibid.* **27** (1956) 583.
- [32] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi.* (a) **134** (1992) 397.
- [33] F. BLAHA and B. LANGENECKER, *Z. Naturwiss.* **20** (1955) 556.
- [34] B. LANGENECKER, *IEEE Trans. Sonic and Ultrasonic*, SU-13 (1966) 1.
- [35] G. E. NEVILL and F. R. BROTZEN, *Proc. ASTM* **57** (1957) 571.
- [36] O. IZUMI, K. OYAMA and Y. SUZUKI, *J. Japan Soc. for Tech. of Plasticity* **7** (1966) 59.
- [37] M. YAMAMOTO and S. FUJIMORI, *Kikai no Kenkyu* **22** (1970) 1129.
- [38] Idem, *ibid.* **22** (1970) 1229.
- [39] E. MORI, *J. Japan Soc. for Tech. of*

*Plasticity* **11** (1970) 257.

[40] M. YAMAMOTO, *ibid.* **11** (1970) 239.

[41] A. E. EVANS, A. W. SMITH, W. J. WATERHOUSE and D. H. SANSOME, *Ultrasonics* **13** (1975) 162.

[42] B. WEISS, *Aluminium* **48** (1972) 741.

[43] *Idem*, *ibid.* **48** (1972) 811.

[44] *Idem*, *ibid.* **49** (1973) 165.

[45] E. MORI, *J. Inst. Electronics & Communication Engineers of Japan* **58** (1975) 781.

[46] B. LANGENECKER, *Maschinenmarkt* **81** (1975) 781.

[47] T. ENDO, K. SUZUKI and M. ISHIKAWA, *Trans. Japan. Inst. Metals* **20** (1979) 706.

[48] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **102** (1987) 293.

[49] *Idem*, *ibid.* **118** (1990) 153.