

転位と不純物との相互作用に関する研究

その2 KClにSr²⁺を混入した単結晶について

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities Part II KCl single crystals doped with Sr²⁺

Yohichi KOHZUKI

Abstract

Combination method of strain-rate cycling test and ultrasonic oscillation was carried out for KCl doped with Sr²⁺. The plots of strain-rate sensitivity of flow stress and stress decrement due to oscillation, which can be obtained through the combination method, had two bending points and two plateau places at various temperatures. The force-distance profile between a dislocation and an impurity was investigated on the basis of the temperature dependence of first bending point τ_{p1} . Then, the critical temperature, T_c , for the specimen was found to be about 227K.

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

1. 緒言

原子が規則正しく配列している理想的な結晶を完全結晶という。これは、ひげ結晶のような微小な結晶（直径は数 μm で、長さはせいぜい数 mm 程度）しか実在しない。実際には、結晶中には何らかの規則性の乱れ（これを格子欠陥または結晶欠陥という）があり、点欠陥（約 10^{-10}m の大きさ）・線欠陥（約 $10^{-9}\sim 10^{-5}\text{m}$ の大きさ）・面欠陥（約 $10^{-8}\sim 10^{-2}\text{m}$ の大きさ）・体積欠陥（約 $10^{-4}\sim 10^0\text{m}$ の大きさ）に分類されている。例えば、点欠陥には原子空孔、格子間原子、不純物原子などがあり、線欠陥には転位や点欠陥の線状配列、面欠陥には結晶粒界、双晶境界、積層欠陥、逆位相境界、界面、結晶表面、磁壁などがある。体積欠陥には析出物、第2相、ボイド、き裂、割れなどがある。

結晶材料の力学的性質は、結晶中に含まれるこ

のような様々な欠陥の存在状態に強く依存するため、構造敏感な性質と呼ばれている。

Cuのひげ結晶に外力を加えて、室温で変形させたとき（引張り変形速度 10^{-2}s^{-1} ）、降伏点におけるせん断応力 τ_y は約 $2.0 \times 10^3 \text{MPa}$ [1, 2]である。しかし、Cu結晶中に欠陥を含む τ_y は約 0.25MPa [3]であり（完全結晶のその $1/8000$ ）、きわめて小さい力で変形を始める。これは、結晶中の原子配列の乱れが、すべり面上を移動することによって、比較的小さな応力で変形できることを意味している。つまり、すべり面に沿って線欠陥である転位線が動いていくことによって、小さな力で結晶は容易に変形することができる。結晶中に含まれる転位の密度は、変形を加えていない金属では $10^3\sim 10^6\text{cm}^{-2}$ 程度、加工された金属では変形中に転位の増殖が起こるため $10^9\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 程度になる[4]。

*一般科目

転位の運動に対して、すべり面には多くの弱い障害物と少しの強い障害物を含んでいる。弱い障害物とは短距離障害物（大きさが約 10 原子よりも小さい歪場をもつ障害物）のことで、不純物原子、孤立した点欠陥またはそのクラスター、小さな析出物や、すべり面に交接する林転位などの局所的な障害物などをさす。強い障害物とは長距離障害物（大きさが約 10 原子以上の歪場をもつ障害物）で、複雑にからんだ林転位、大きな析出物や第 2 相、結晶粒界などがある。図 1 は、転位がこれらの障害物を乗り越えるのに必要な応力 τ と運動する転位の位置 X との概略図を示している。

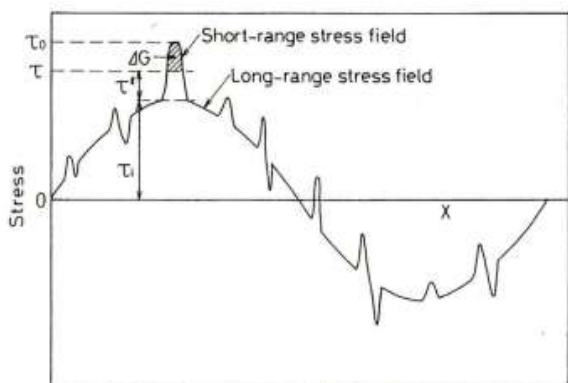


図 1 任意の瞬時に於ける、転位の運動に対する抵抗応力のすべり面上での場所的変動。

転位が弱い障害物を乗り越えるとき、0K以上の温度では原子の熱振動の助けをかりる。従って、この弱い障害物を熱的障害物ともいう。そのときその熱振動によって供給された活性化エネルギー ΔG は、図 1 の斜線部分によって表される。よって 0Kの温度での有効応力 τ_0 以下の応力 τ で転位はこの弱い障害物を乗り越えることになる。しかし長距離障害物（非熱的障害物ともいう）については、そのエネルギー障壁が非常に高いため、そのようなことは期待できない。それら両方の障害物が同時に運動転位に作用すると、その変形応力は熱的成分（不純物による有効応力） τ^* と非熱的成分（内部応力） τ_i とで表される。つまり、

$$\tau = \tau^*(T, \dot{\epsilon}) + \tau_i \quad (1)$$

τ^* は温度や歪速度に依存する。図 2 は温度と変形応力との関係を概略的に示したものである。 τ^* は温度の増加とともに減少し、 T_0 以上の温度でゼロになる。歪速度が速くなると τ^* は大きくなる。このことは、臨界温度 T_0 の値を決定するのに影響される。 τ_i は歪速度や温度にわずかに依存

するがそれらに対してほぼ一定である。

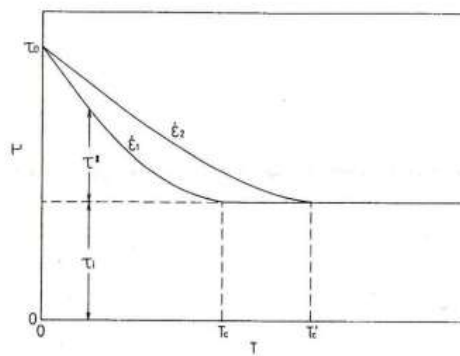


図 2 異なる歪速度 ($\epsilon_1 < \epsilon_2$) での、温度と変形応力との関係。

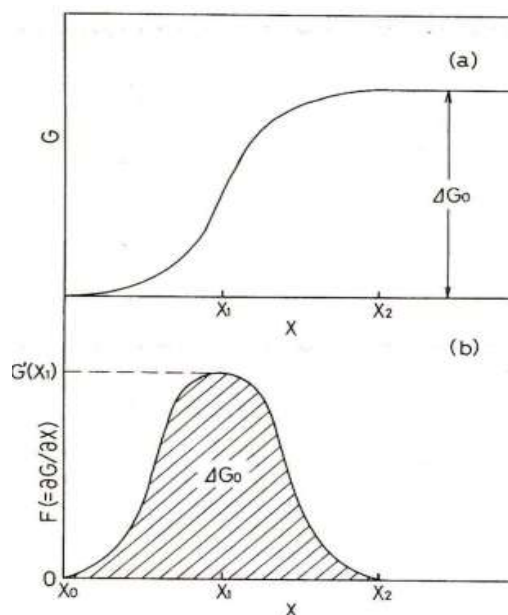


図 3 転位が熱活性化によって短距離障害物を乗り越す過程 (a) 転位の運動距離対ギブスの自由エネルギー (b) 転位の運動距離対転位に働いた力。

図 3 は典型的な熱的障害物を表したものである。図 3 a に示すように、自由エネルギー G は転位とその障害物との間の距離とともに変化している。転位が短距離障害物を乗り越えるとき、その自由エネルギーは付加応力によってなされた仕事のため高くなる。そのとき転位の運動に対する抵抗力 $F (= \partial G / \partial X)$ は、図 3 b のように表される。図 3 b は短距離障害物の典型的な力対距離関係である。この関係図の形 ($F(X)$) は、転位がその障害物を乗り越えるモデルを意味する。図 3 b の斜線部分 ΔG_0 は、付加応力なしで転位がその障害

物を乗り越えるのに必要なギブスの自由エネルギーである。

本研究では、KCl:Sr²⁺単結晶中の不純物(Sr²⁺)による有効応力と温度との関係から転位と不純物との力対距離関係を、さらに臨界温度T_cについて調べられている。

2. 実験方法

空气中でKyropoulos法により作製したKCl:Sr²⁺ (0.035, 0.050, 0.065mol% Sr仕込み濃度) 単結晶の結晶ブロックを5×5×15mm³にへき開したものを試料とした。試料内部の転位除去のため973Kで24時間保持後、室温まで40Kh⁻¹の降温処理を行った。さらに、結晶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、室温まで焼き入れ処理を行った。その試料に20kHzの超音波振動応力を<100>方向に付加さ

せながら歪速度急変試験 (歪速度 $\dot{\epsilon}$ は 1.1×10^{-5} と $5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である) を77から220Kの温度範囲で行った。超音波振動応力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。ある歪での $\Delta\tau$ とstrain-rate sensitivityである $\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon}$ ($= \Delta\tau'/1.609$) との関係に基づいて、転位と不純物との相互作用について調べた。

3. 実験結果

3.1 Strain-rate sensitivity と振動による応力低下量 $\Delta\tau$ との関係

得られたある歪での $\Delta\tau$ とstrain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon}$) との関係には、図4に示すように2つの平坦部と2つの屈曲点が存在する。最初の平坦部は、低い $\Delta\tau$ にある最初の屈曲点 τ_{p1} 以下で表われ、そして第二の平坦部は次の屈曲点 τ_{p2} よりも大きな $\Delta\tau$ で観察される。 τ_{p1} と τ_{p2} の間では、strain-rate sensitivityは $\Delta\tau$ とともに減少している。図4は様々な温度でのstrain-rate sensitivityと $\Delta\tau$ との関係である。温度が低くなると τ_{p1} は大きくなっている。

図5a-cは、KCl:Sr²⁺ (0.035, 0.050, 0.065mol%) の τ_{p1} 及び τ_{p2} の温度依存性を示している。

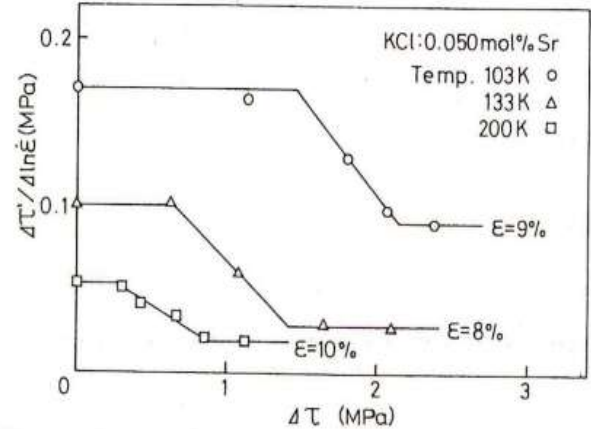


図4 KCl:Sr²⁺ (0.050mol%) のstrain-rate sensitivityと $\Delta\tau$ との関係. (○)103K, $\epsilon = 9\%$; (△)133K, $\epsilon = 8\%$; (□)200K, $\epsilon = 10\%$.

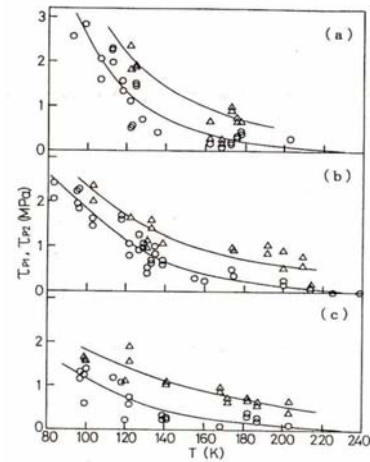


図5a-c KCl:Sr²⁺ ((a)0.065, (b)0.050, (c)0.035mol%) の(○) τ_{p1} 及び(△) τ_{p2} と温度との関係.

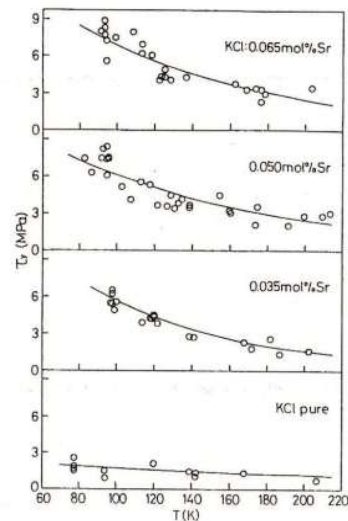


図6 KCl:Sr²⁺とKClの降伏応力 τ_y と温度との関係.

温度減少とともに τ_{p1} と τ_{p2} は増加傾向である。さらに、 τ_{p1} と τ_{p2} はある一定な温度で不純物(Sr^{2+})濃度が高くなるとともに増加している。これらは図6に示すように、降伏応力と温度との関係と同様である。また図5a-cから τ_{p1} がゼロになる臨界温度 T_c は、不純物濃度に依存せず一定であるように思われる。

3.2 τ_{p1} と τ_{p2} の不純物(Sr^{2+})濃度依存性

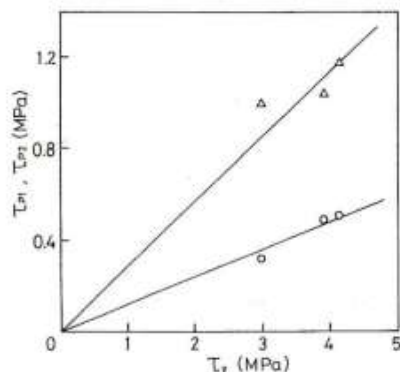


図7 150KでのKCl:Sr²⁺の(○) τ_{p1} 及び(△) τ_{p2} と降伏応力 σ_y との関係。不純物濃度は左から右へ0.035, 0.050, 0.065mol%(Sr²⁺仕込み濃度)である。

図7に、温度150KにおけるKCl:Sr²⁺の降伏応力 σ_y と τ_{p1} 及び τ_{p2} との関係を示す。その図中の○印は τ_{p1} を△印は τ_{p2} を表し、それぞれ左から右へSr²⁺仕込み濃度が0.035, 0.050, 0.065mol%のデータである。この図から、 τ_{p1} と τ_{p2} はほぼ降伏応力に比例しているのがわかる。図6でもわかるように、降伏応力は不純物濃度の増加とともに大きくなることはよく知られている[5-9]。よって、 τ_{p1} と τ_{p2} は不純物濃度に依存しながら大きくなっている。

4. 考察

strain-rate sensitivityは活性化体積 v (= bLd 、 b はバーガースベクトルの大きさ、 L は転位片の平均長さ、 d は活性化距離である)、すなわち転位片の平均長さに関係している。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する、その結果、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[10]。KCl:Sr²⁺のstrain-rate sensitivityと $\Delta\tau$ との関係図で、230Kほどの比較的高温では τ_{p1} 以下の最初の平坦部は現れなくなり、それよりも低温では τ_{p1} まで

平坦になっている。これは、応力振幅が小さいと転位が弱い障害物から離脱せず平均転位長さが変わらないためであると考えられる。図4, 5, 7で観察されるように τ_{p1} は温度や不純物濃度に依存していることから、 τ_{p1} は不純物による有効応力であると推察される。従って、 τ_{p1} では転位が不純物によるピン止めから振動応力によって離脱し始める時の応力と思われる。

τ_{p1} を観察することによって、転位と不純物との相互作用に関する情報を得ることができるとも考えられる。そこで、 τ_{p1} と温度との関係から転位と不純物との相互作用を表す力対距離関係を調べる。2価陽イオンを混入したアルカリハライドの硬化は、これまでFleischerのモデル[11]を用いてきた。そのとき、不純物による有効応力と温度との関係は以下の式によって近似できる

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

τ_{p0} は、0Kの温度での τ_{p1} の値である。

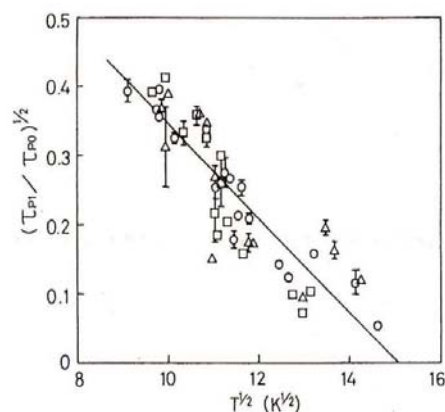


図8 KCl:Sr²⁺ ((△)0.035, (○)0.050, (□)0.065mol%)の $(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{1/2}$ と $T^{1/2}$ との直線関係。

KCl:Sr²⁺の τ_{p1} と温度との関係が方程式(2)を満足しているのを、図8は示している。そのとき、この図の直線を $(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{1/2} = 0$ へ外挿することによって、 T_c の値は約227Kであることがわかる。

5. 結言

KCl:Sr²⁺単結晶の塑性変形中に、超音波振動応力付加下での歪速度急変試験を行うことによって、以下のことが得られた。

1. KCl:Sr²⁺のstrain-rate sensitivityと振動による応力減少量 $\Delta\tau$ との関係には、図4に示す

ように2つの屈曲点と2つの平坦部が存在している。

2. 最初の屈曲点 τ_{p1} は、不純物による有効応力と推察される。
3. 図8に示すように τ_{p1} と温度との関係から、転位と不純物との力対距離関係はFleischerのモデルに一致している。そのとき、臨界温度 T_c は約 227Kである。

参考文献

- [1] K. YOSHIDA, Y. GOTOH, and M. YAMAMOTO, *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966) 825.
- [2] 角野浩二、結晶の塑性 (丸善 1977) p.140.
- [3] 鈴木平、日本物理学会編 “金属の物理的性質” 第15章 (裳華房、1968) .
- [4] 角野浩二、結晶の塑性 (丸善 1977) p.255.
- [5] M. SUSZYŃSKA, *Kristall. Technik.* **9** (1974) 1199.
- [6] J. B. DRYDEN, S. MORIMOTO and J. S. COOK, *Phil. Mag.* **12** (1965) 379.
- [7] N. S. STOLOFF, D. K. LEZIUS, and T. L. JOHNSTON, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 3315.
- [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] T. KATAOKA and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 1119.
- [10] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **118** (1990) 153.
- [11] R. L. FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.