

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 3 KCl: Sr²⁺ 単結晶中で転位が不純物から離脱するのに 必要な活性化エンタルピーについて

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part III Activation enthalpy for the breakaway of the dislocation
from the impurity in KCl: Sr²⁺ single crystal

Yohichi KOHZUKI

Abstract

The strain-rate cycling tests during the Blaha effect measurement were carried out for KCl: Sr²⁺ single crystals at 80 to 240K. Activation enthalpy, H , for the breakaway of the dislocation from the impurity was obtained by using the $(\Delta \tau' / \Delta \ln \dot{\epsilon})_P$, which is given by the difference between strain-rate sensitivity at first plateau place and at second one on the relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement. As a result, $H(T_C)$ was found to be 0.63eV on the assumption that the interaction between a dislocation and the impurity is approximated by the Fleischer's model. T_C is the critical temperature, at which the effective stress is zero.

Key words: moving dislocation, strain-rate sensitivity due to impurities, activation enthalpy

1. 緒言

Blaha効果の原理はこれまで試料の温度上昇[1,2]、運動転位密度の急激な増加[3]、内部応力の減少[4-6]、応力重畳機構[7-12]によって解釈されてきた。本実験では、変形応力に影響を与えるほど温度上昇は高くない。また、振動付加後に運動転位密度が急速に増加することは現実的ではない。もしBlaha効果がそれ自身によって説明されるのであれば、振動付加後に運動転位密度は10倍あるいは100倍増加しなければならない。内部応力の減少は、転位の再配向が生じるような内部構造の変化が起きるほど応力振幅が大きいとい

う特殊な場合にのみあてはまるだろう。応力重畳機構はBlaha効果の原理を説明するのによく用いられてきた、ところが、振動付加による内部摩擦は無視されており、振幅依存領域の内部摩擦 Q_H^{-1} は考慮されていない。Lebedevら[6, 13]は、振幅に依存する内部摩擦の測定を行ったとき、超音波振動付加による応力減少 $\Delta \tau$ が生じると報告した。また、大角と竹内[14]は、NaClとKCl単結晶について小さな応力振幅では $\Delta \tau$ は Q_H^{-1} に比例することを得た。図1は、大角と竹内によって調べた $\ln \Delta \tau$ と $\ln Q_H^{-1}$ との関係図である。この図はKCl, NaCl, NaBrそしてKBr単結晶の実験結果に基づい

*一般科目

て作成されている。その関係図はI, II, IIIによって示された3つの領域に分類されている。さらにHikataら[15]は、内部摩擦の測定を行ったとき転位片の平均長さが長くなることを発見した。従って転位が熱活性の助けて運動するとき、アルカリハライドの $\Delta\tau$ は転位の運動に関する活性化体積の増加によって起こると考えられた[14, 16]。なぜなら、その活性化体積 v の増加は、以下の式のように転位片の平均長さ L の増加によるからである

$$v = bLd \quad (1)$$

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。

その $\Delta\tau$ は応力振幅や歪速度 $\dot{\epsilon}$ の増加とともに大きくなる[16]。 $\Delta\tau$ と歪速度との関係から歪速度急変による応力変化は応力振幅や $\Delta\tau$ に依存する。そのとき、大角と竹内[16]は、振動付加下で歪速度急変試験を行った。

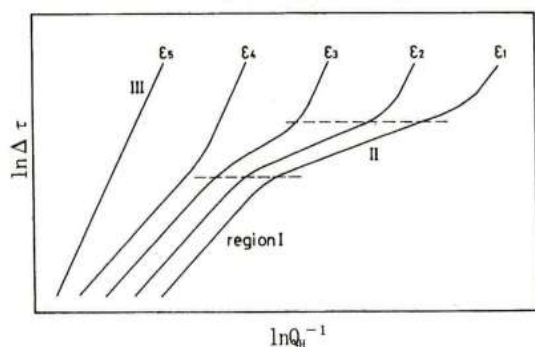


図1 $\ln \Delta\tau$ と $\ln Q_H^{-1}$ との概略関係. 歪 ϵ に付けた数字とともに ϵ は大きくなる ($\epsilon_1 < \epsilon_5$).

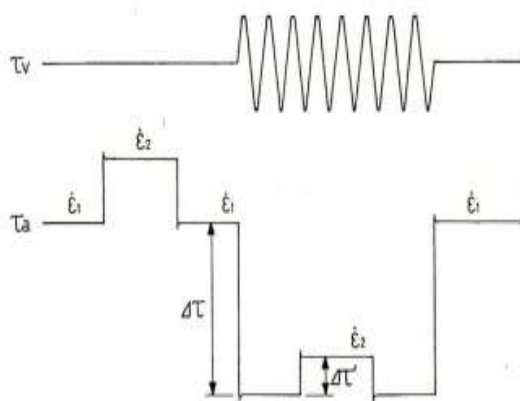


図2 超音波振動応力 τ_v 付加下での歪速度急変試験(歪速度 $\dot{\epsilon}_1$ と $\dot{\epsilon}_2$)中の変形応力 τ_a の変化.

図2に、Blaha効果中での歪速度急変試験の概略

を示す。塑性変形中に振動応力 τ_v 付加により応力減少 $\Delta\tau$ が生じる。応力振幅 τ_v を一定に保ちながら $\dot{\epsilon}_1$ と $\dot{\epsilon}_2$ で歪速度急変試験($\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon}_2$)を行うと、 $\Delta\tau'$ の応力が増加する。

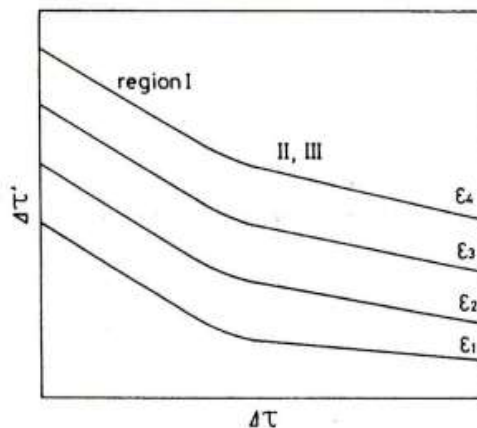


図3 室温での $\Delta\tau'$ と $\Delta\tau$ との概略関係. 歪 ϵ に付けた数字とともに ϵ は大きくなる ($\epsilon_1 < \epsilon_4$).

KCl, NaCl, NaBr, KBrといったアルカリハライド単結晶の室温での実験結果が図3に示されている。 $\Delta\tau'$ と $\Delta\tau$ との関係曲線は、臨界値 $\Delta\tau$ で曲がり、そして歪とともに上へ移動している。その臨界値の屈曲点 $\Delta\tau$ は図1のregion IとIIを区分する点に一致している。彼らはまた図3の小さな $\Delta\tau$ と大きな $\Delta\tau$ の領域が図1のregion Iとregion II, IIIにそれぞれ一致しているとみなした。 $\Delta\tau'$ と $\Delta\tau$ との関係と同様に $\Delta\tau$ と Q_H^{-1} の間には、本質的に2つの領域に分けられ、異なったメカニズムによって支配されていると考えた。 $\Delta\tau'$ は次の式によって表される

$$\Delta\tau' = \Delta\tau'_i + \Delta\tau'_p + \Delta\tau'_s \quad (2)$$

方程式(2)右辺の $\Delta\tau'$ に付けたi, P, Sはそれぞれ内部応力、不純物による有効応力、歪に依存する応力を意味する。彼らは、方程式(2)から図3を次のように解釈した。図3で $\Delta\tau'_p$ はregion Iの変化を支配し、 $\Delta\tau$ がゼロの $\Delta\tau'$ 値とregion IとIIを区分する屈曲点の $\Delta\tau'$ 値との差によって与えられる。 $\Delta\tau'_s$ はregion IIとIIIを支配しており、そこでは $\Delta\tau'_p$ はゼロである。

$\Delta\tau'_s$ は歪や転位密度の増加とともに大きくなる。

$\Delta\tau'_i$ に関しては、計算[17]から振動付加下でのその歪速度急変試験中の内部応力の変化は無視できると考えられた。従って、Blaha 効果中のその歪速度急変試験によって、塑性変形中の転位と不純物との相互作用について研究することができるものと思われている。

2. 実験方法

本研究で用いた単結晶はSr²⁺(0.035, 0.050, 0.065mol% Sr仕込み濃度)を混入したKClである。約 $5 \times 5 \times 15 \text{mm}^3$ の大きさにへき開した試料を973Kで24時間保持後、室温まで $40 \text{K} \text{h}^{-1}$ で冷却した。この熱処理は試料中の転位密度をできるだけ取り除くためのものである。さらに試験直前に試料を673Kで30分間保持後水冷した。この目的は、試料中で不純物を分散させることである。その試料を77Kから室温までの温度範囲で $\langle 100 \rangle$ 軸にそって圧縮変形させ、20kHzの超音波振動応力を圧縮と同方向に1分から2分間断続的に付加された。その試験例が図2に示されている。 $\dot{\epsilon}_1$ と $\dot{\epsilon}_2$ はそれぞれ 1.1×10^{-5} と $5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。

3. 実験結果及び考察

3.1 不純物による strain-rate sensitivity

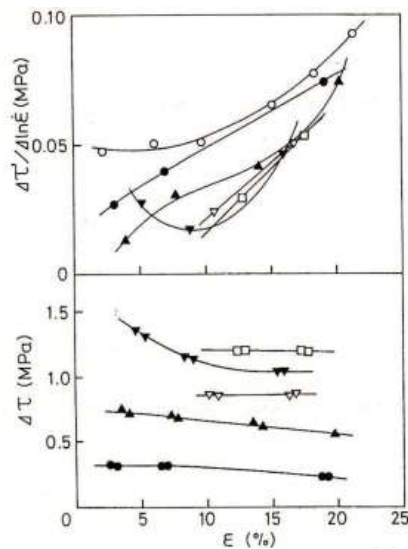


図4 歪とstrain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) および $\Delta\tau$ との関係。試料は200KでのKCl:Sr²⁺(0.050mol%)である。応力振幅 τ_v (arb. units): (○)0, (●)10, (▲)25, (▽)35, (▼)45, (□)50。

図4は歪に対する strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ の変化を示している。ある温度において $\Delta\tau$ は歪に対してほとんど変化は見られないが、応力振幅が大きくなると増加している。strain-rate sensitivityは歪とともに増加し、応力振幅が大きくなると減少している。図5は strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係の概略図である。この図に示されるような、一定な温度と歪での strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係は図4から得られている。最初の平坦部と次の平坦部との strain-rate sensitivity の差、つまり図5の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ を不純物による strain-rate sensitivity であると考えられる。これには以下の1つの報告と2つの実験結果に基づいている。

【1】この論文の緒言で述べたように、図3で $\Delta\tau$ がゼロの $\Delta\tau'$ 値と region I と II を区分する屈曲点の $\Delta\tau'$ 値との差が、方程式(2)から不純物による有効応力 $\Delta\tau'_p$ であると報告された[16]。

【2】このシリーズその1の図5から、 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は歪に依存せず一定であるのがわかる。

【3】図6に示されるように、ほぼ一定な温度で $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ と不純物濃度 c の間には次の関係が成り立つ

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

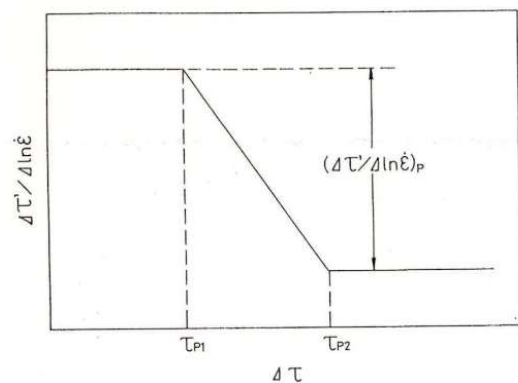


図5 ある歪での strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との概略関係。

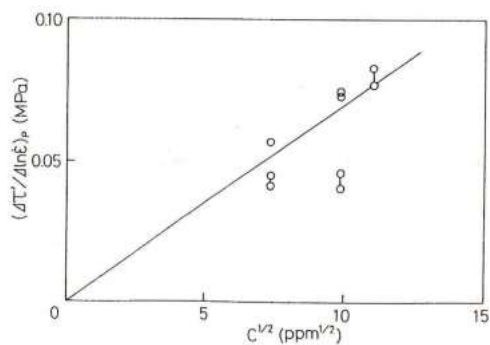


図 6 120~130Kでの $(\Delta\tau'/\Delta\ln\varepsilon)_P$ と $c^{1/2}$ との関係.

3.2 転位が不純物を乗り越えるのに必要なエネルギー

このシリーズその2で、KCl:Sr²⁺単結晶中の転位と不純物との力対距離関係はFleischerのモデル[18]に一致したことを述べた。そのとき、有効応力 τ_{p1} と温度 T との関係は以下の式によって表された

$$(\tau_{p1}/\tau_{p0})^{1/2} = 1 - (T/T_C)^{1/2} \quad (4)$$

τ_{p0} は 0K の温度での τ_{p1} の値、 T_C は τ_{p1} がゼロのときの臨界温度である。弱い障害物を転位が熱振動の助けで乗り越えるとき、活性化エンタルピー H は次の式によって与えられる[19]

$$H = -kT^2 (\partial \ln \dot{\varepsilon} / \partial \tau_{p1}) (\partial \tau_{p1} / \partial T) \quad (5)$$

k はボルツマン定数である。ここで、 $(\partial \ln \dot{\varepsilon} / \partial \tau_{p1})$ は図 5 の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\varepsilon)_P$ の逆数から求め、 $(\partial \tau_{p1} / \partial T)$ は方程式(4)の微分から次のように得ることができる

$$\partial \tau_{p1} / \partial T = \{1 - (T/T_C)^{-1/2}\} \tau_{p0} / T_C \quad (6)$$

方程式(5)から得られた活性化エンタルピーが温度の関数として図7に示されている。もし転位が一定な速度で運動しているとしたら、活性化エンタルピーは以下の式によって表される[19]

$$H = \alpha kT \quad (7)$$

α は定数である。ここでは、エントロピーは考慮に入れていない。図7に見られるように、活性化エンタルピーは温度に比例している。これは、方程式(7)に一致している。この図から、KCl:Sr²⁺

の $H(T_C)$ は 0.63eV である。尚、このシリーズその2で既に述べたように T_C の値は 227K である。

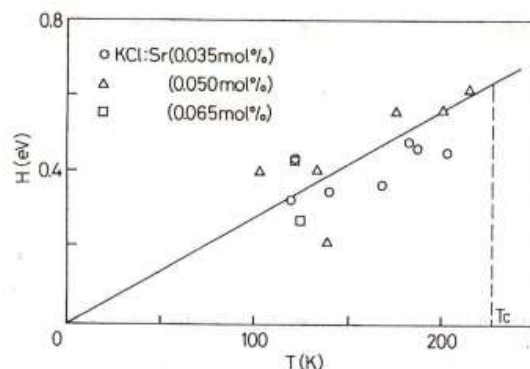


図 7 KCl:Sr²⁺ ((○) 0.035, (△) 0.050, (□) 0.065mol%) 単結晶中の転位と不純物との相互作用についての活性化エンタルピーと温度との比例関係.

4. 結言

図 5 に示した $(\Delta\tau'/\Delta\ln\varepsilon)_P$ は不純物による strain-rate sensitivity であると考えられる。さらに転位と不純物との相互作用をFleischerのモデルで近似できると仮定し、その $(\Delta\tau'/\Delta\ln\varepsilon)_P$ を方程式(5)に代入することによって、KCl:Sr²⁺単結晶中で転位が不純物を乗り越えるのに必要な活性化エンタルピー H を調べた。その結果を図7に示している。この H と温度との比例関係から、 $H(T_C)$ は 0.63eV である。

参考文献

- [1] M. YAMAMOTO, *J. Japan Soc. for Tech. of Plasticity* **11** (1970) 239 (in Japanese).
- [2] A. PUSKAR, *Metallurg. Trans.* **7A** (1976) 1529.
- [3] M. C. JON, W. P. MASON and D. N. BESHES, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2337.
- [4] D. K. SHETTY and M. MESHII, *Metallurg. Trans.* **6A** (1975) 349.
- [5] W. A. BRANDLEY, S. W. NAM and D. K. MATLOCK, *ibid.* **7A** (1976) 425.
- [6] A. B. LEBEDEV, S. B. KUSTOV and B. K. KARDASHEV, *Sov. Phys. Solid State* **24**

- (1982) 1798.
- [7] G. S. BAKER and S. H. CARPENTER, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1586.
- [8] G. KAISER and W. PECHHOLD, *Acta Metall.* **17** (1967) 527.
- [9] T. SUZUKI, *Seisan-Kenkyu* **22** (1970) 194 (in Japanese).
- [10] Idem, *ibid.* **22** (1970) 344 (in Japanese).
- [11] T. ENDO, K. SUZUKI and M. ISHIKAWA, *Trans. Japan. Inst. Metals* **20** (1979) 706.
- [12] T. ENDO, M. TASAKI, M. KUBO and T. SHIMADA, *J. Japan. Inst. Metals* **46** (1982) 773 (in Japanese).
- [13] A. B. LEBEDEV, S. B. KUSTOV and B. K. KARDASHEV, *Sov. Phys. Solid State* **25** (1983) 511.
- [14] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **105** (1988) 153.
- [15] A. HIKATA, R. A. JOHNSON and C. ELBAUM, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 4856.
- [16] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **102** (1987) 293.
- [17] J. C. M. LI, "Dislocation Dynamics", edited by A. R. Rosenfield, G. T. Hahn, A. L. Bemont and R. I. Jaffee (Mc Graw-Hill Publ. Co., New York, 1968) p.87.
- [18] R. L. FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [19] H. CONRAD, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.