

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 21 2 価不純物を含んだ KCl 単結晶中の転位がその不純物の凝集体を乗り越えるときのギブスの自由エネルギー

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part XXI The Gibbs free energy of activation for the breakaway of a dislocation from the agglomerate in KCl single crystals doped with divalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

The value of Gibbs free energy of activation for overcoming of the agglomerate by a dislocation was obtained for the three kinds of force-distance relations between a dislocation and a weak obstacle, which are the square, the parabolic, and the triangular force-distance relations. This was on the basis of the data analyzed from the relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement due to oscillation

Key words: activation energy, dislocation, force-distance relation

1. 緒言

材料の強度に関する研究は、これまでアルカリハライド結晶を用いて多く行われてきた[1-6]。これはその結晶には次の主に4つの特性があるためと思われる[7]。

- (1) 単純な結晶構造(岩塩型構造や塩化セシウム型構造)をしている。
- (2) アニールした金属中の転位密度は約 10^7 cm^{-2} [8] である。例えば Cu 単結晶では $(1 \sim 5) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [9]、 α 黄銅の単結晶では $(1 \sim 5) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [10]、鉄の単結晶では 10^7 cm^{-2} の大きさ[11]である。それらに比べて、アルカリハライド単結晶ではその密度は低い。例えば NaCl [12] や KCl [13] 単結晶では 10^4 cm^{-2} の大きさである。
- (3) 透明である。

(4) 大きな単結晶を容易に作製できる。従って、不純物を含んだアルカリハライド結晶は機械的性質を調べるには優れた材料である。アルカリハライド結晶に2価陽イオンを混入させると、そのイオンは陽イオン空孔子点とペアーを組んで結びつくと予想される[14]。そのペアーは I-V ダイポールと呼ばれており、その I-V ダイポールの周りに形成される正方形な格子歪場とらせん転位とは強く相互作用する[15]。ここでは、焼鈍した KCl:Sr²⁺(0.050 mol.%)単結晶中の転位がその障害物を乗り越えるときに必要なギブスの自由エネルギーの大きさを調べる。

2. 実験方法

焼鈍した KCl:Sr²⁺ (仕込み濃度 0.050 mol.%) 単結晶を圧縮変形中に超音波振動応力を断続的に

付加させた。その振動による静的変形応力の減少量を $\Delta\tau$ 、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応力変化量を $\Delta\tau'$ で表す。このシリーズでも述べてきたように、この $\Delta\tau'$ から変形応力の strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) を求めた。一定な温度と歪でのその $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ と $\Delta\tau$ との関係図から得られたデータに基づいて、塑性変形中のその単結晶の転位と不純物の凝集体との相互作用について調べた。

その $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ と $\Delta\tau$ との関係図は、様々な応力振幅での $\Delta\tau$ と歪との関係と、 $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ と歪との関係の2つのグラフから求められている。

3. 2価不純物を含んだ KCl 単結晶中の転位がその不純物 (Sr) の凝集体を乗越えるときのギブスの自由エネルギー

低温での変形速度 $\dot{\epsilon}$ は、アレニウス (Arrhenius) 型の方程式によって次式で与えられている [16] :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで $\dot{\epsilon}_0$ は頻度因子、 ΔG は転位が障害物を乗越えるときのギブスの自由エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。転位とその凝集体との間の力対距離関係が角型 (SQ) の場合、その ΔG は次のように表される。

$$\Delta G = \Delta G_0 - \tau L b d \quad (2)$$

τ は有効応力、 L は転位の長さ、 b はバーガースベクトルの大きさ、 d は活性化距離である。Friedel の関係 [17] から転位に沿った不純物の平均間隔でもある L は、

$$L = \left(\frac{2L_0^2 E}{\tau b}\right)^{1/3} \quad (3)$$

となる。 L_0 はすべり面上にある不純物の平均間隔、

E は転位の線張力である。(3) 式を (2) 式へ代入すると、SQ の場合のギブスの自由エネルギー

は、

$$\Delta G = \Delta G_0 - \beta\tau^{2/3}, \quad \beta = (2\mu b^4 d^3 L_0^2)^{1/3} \quad (4)$$

となる。ここで μ は剛性率である。(4) 式を (1) 式へ代入した方程式を剪断応力 τ で微分すると、次式が得られる。

$$\tau^{1/3} \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} = \left(\frac{2\Delta G_0}{3kT}\right) + \frac{2}{3} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) \quad (5)$$

転位とその凝集体との間の力対距離関係が、放物線 (PA) や三角形 (TR) の場合についても調べてみる。転位に働く力は、すべり面上にある障害物までの距離 x の関数として次のようになる。

$$F(x) = F_0 \left(1 - \frac{|x|^n}{a^n}\right), \quad |x| < a \quad (6)$$

$$\left(F(\pm a) = 0, \quad F(0) = F_0\right)$$

(6) 式の $n=1$ の場合が TR、 $n=2$ の場合が PA の $F(x)$ である。図 1 は一般的な熱的障害物に関するもので、短距離障害物の典型的な力対距離関係の図である。 $F(x)$ で表される力対距離関係のこの形は、転位がその障害物を乗越えるモデルを意味している。

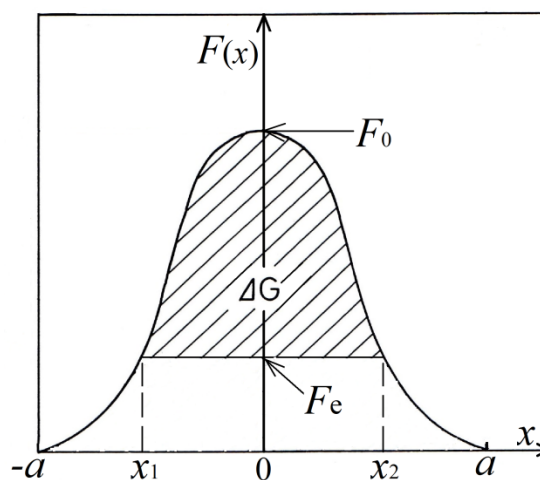


図1 熱的障害物にひっかかっている転位にはたらく外力 F とそれらの間の距離 x との関係。

図1の斜線で示した部分の面積 ΔG は、運動転位に力 F_e がはたらいてその短距離障害物を乗り越えるときに必要なギブスの自由エネルギーである。その ΔG は次式により計算することができる。

$$\Delta G = \int_{-a}^a F(x)dx - \int_{-a}^{x_1} F(x)dx - \int_{x_2}^a F(x)dx - \int_{x_1}^{x_2} F_e dx \quad (7)$$

(7)式は次のように変形できる。

$$\Delta G = 2 \left\{ \int_0^1 F_0 a (1-X^n) dX - \int_X^1 F_0 a (1-X^n) dX - \int_0^X F_e a dX \right\}, \quad (X = x/a). \quad (8)$$

(6)式を用いると、(8)式の中の X は

$$X = \left(1 - \frac{F_e}{F_0} \right)^{1/n} \quad (9)$$

で与えられる。(8)式の中に(9)式を代入すると、ギブスの自由エネルギーは次のようになる。

$$\Delta G = 2F_0 a \left(\frac{n}{n+1} \right) \left(1 - \frac{F_e}{F_0} \right)^{(n+1)/n} \quad (10)$$

(3)と(10)式から得られるPAの場合のギブスの自由エネルギーは次式によって表される。

$$\Delta G = \Delta G_0 \left\{ 1 - \left(\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p0}} \right)^{2/3} \right\}^{3/2} \quad (11)$$

この(11)式を(1)式へ代入した方程式を剪断応力で微分すると次のようになる。

$$\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} = \left(\frac{\Delta G_0}{k} \right) \left\{ (\tau_{p0}^2 \tau_{p1})^{-2/3} - \tau_{p0}^{-2} \right\}^{1/2} / T + \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \quad (12)$$

TRの場合のギブスの自由エネルギーは、(3)と(10)式から次のようになる。

$$\Delta G = \frac{\beta}{8} (\tau_{p0}^{2/3} - 2\tau_{p1}^{2/3} + \tau_{p0}^{-2/3} \tau_{p1}^{4/3}) \quad (13)$$

この(13)と(1)式から同じようにして次のようになる。

$$\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} = \left(\frac{4\Delta G_0}{3k} \right) \left\{ (\tau_{p0}^2 \tau_{p1})^{-1/3} - (\tau_{p0}^{-4} \tau_{p1})^{1/3} \right\} / T + \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \quad (14)$$

(5)、(12)、(14)式の結果がそれぞれ図2~4に丸印のプロットとして示されている。その直線関係の傾きは最小二乗法から求められている。

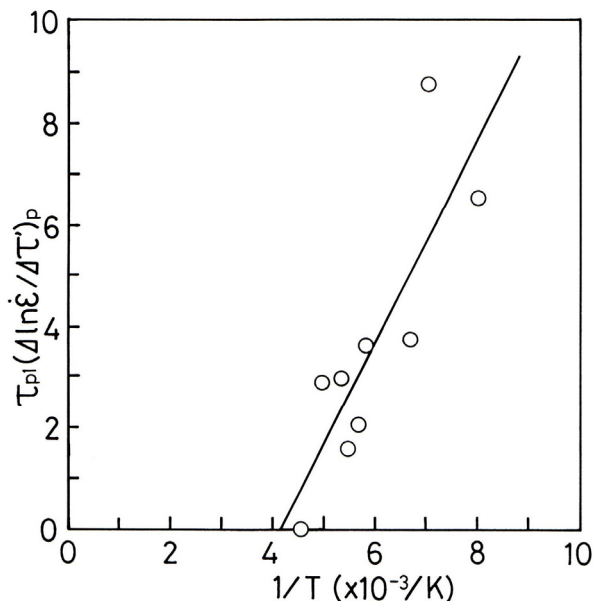


図2 その結晶中の転位と凝集体との力対距離関係をSQで近似した方程式(5)の直線関係。

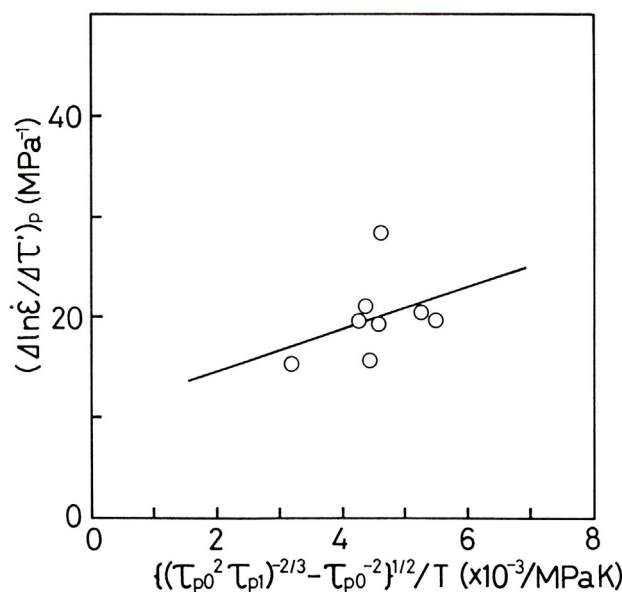


図3 その結晶中の転位と凝集体との力対距離関係をPAで近似した方程式(12)の直線関係。

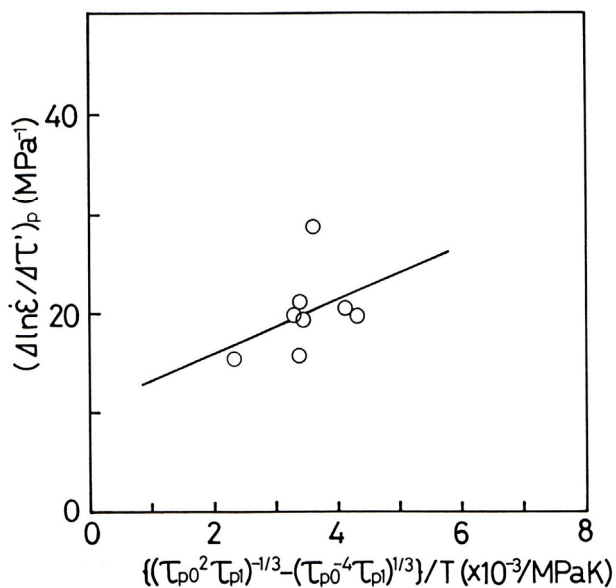


図4 その結晶中の転位と凝集体との力対距離関係をTRで近似した方程式(14)の直線関係。

その結晶中の転位が凝集体を乗り越えるギブスの自由エネルギーはその傾きから求められ、表1にまとめられている。

表1 各モデルでその結晶中の転位と凝集体との力対距離関係を近似したときのギブスの自由エネルギー値

力対距離の関係	ΔG_0 (eV)
SQ	0.26
PA	0.18
TR	0.17

転位がその凝集体を乗り越える障害の幅 d は、SQ の場合、(2) と (3) 式を用いて以下の式から調べられる。

$$d = \frac{\Delta G_0}{\tau_{p0} b} \left(\frac{\tau_{p0} b}{2L_0^2 E} \right)^{1/3} \quad (15)$$

転位の線張力は μb^2 から計算されている。[110] 方向の剛性率 μ は、温度 0 K で 1.01×10^{10} Pa であると仮定されている[18]。すべり面上でのその凝集体の平均間隔は

$$L_0 = \frac{b}{c^{1/2}} \quad (16)$$

であり、その凝集体の濃度 c は原子吸光分析から 32.1 ppm である。その結果、転位と凝集体との間の力対距離関係の障害の幅 d はバーガースベクトルの大きさよりも小さい 1.5 Å であることがわかった。

4. 結言

塑性変形中に超音波振動応力付加による静的変形応力の減少量 $\Delta\tau$ と、応力振幅を一定に保ちながら歪速度急変試験を行なったときの応力変化量 $\Delta\tau'$ からもとめた strain-rate sensitivity との関係図から得られたデータに基づいて、その結晶中の不純物の凝集体を転位が乗越えるギブスの自由エネルギーをもとめた。その値はそれぞれ力対距離の関係が SQ の場合 0.26 eV、PA の場合 0.18 eV、TR の場合 0.17 eV である。

参考文献

- [1] M. L. GREEN and G. ZYDZIK, *Scripta Metall.* **6** (1972) 991.
- [2] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN and G. J. ZYDZIK, *ibid.* **6** (1972) 475.
- [3] J. R. HOPKINS, J. A. MILLER and J. J. MARTIN, *Phys. Status Solidi.* (a) **19** (1973) 591.
- [4] J. J. GILMAN, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 508.
- [5] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Japan. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.
- [6] M. T. SPRACKLING, "The Plastic Deformation of Simple Ionic Crystals", edited by A. M. Alper, J. L. Margrave and A. S. Nowick (Academic Press, London, 1976).
- [7] T. KATAOKA, Doctoral Thesis at Osaka Univ. (Osaka, 1975) p.2. (in Japanese).
- [8] H. Suzuki, Introduction to Theory of Dislocations, (AGNE, Tokyo, 1989), p. 70. (in Japanese)
- [9] F. W. Young Jr., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 192.
- [10] J. D. Meakin and H. G. F. Wilsdorf, *Trans. Met. Soc. AIME* **218** (1960) 737.

- [11] S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **27** (1969) 929.
- [12] A. S. Argon, A. K. Nigam, and G. E. Padawer, *Philos. Mag.* **25** (1972) 1095.
- [13] Y. Kohzuki, Doctoral Thesis at Kanazawa Univ. (Kanazawa, 1994) pp. 12–13.
- [14] H. PICK and H. WEBER, *Z. Phys.* **128** (1950) 409.
- [15] R.L.FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [16] J. W. CHRISTIAN and B. C. MASTERS, *Proc. R. Soc. A* **281** (1964) 240.
- [17] J. FRIEDEL, “Dislocations” (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.
- [18] S. HART, *Brit. J. Appl.Phys. (J. Phys. D) ser. 2* **1** (1968) 1285.

