

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 18 2 価不純物を含んだ KCl 単結晶中の転位が不純物を乗り越え るときのエンタルピーと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 The enthalpy and the Gibbs free energy of activation for the
breakaway of a dislocation from the impurity in KCl single crystals doped
with divalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

On the basis of the relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement due to oscillation, the values of the enthalpy ($\Delta H(T_c) = 0.79$ eV) and the Gibbs free energy of activation ($\Delta G_0 = 0.39$ eV) for the breakaway of the dislocation from the impurity were obtained for KCl:Sr²⁺ single crystals. $\Delta H(T_c)$ and ΔG_0 correspond to the activation energy for overcoming the strain field around the I-V (Impurity-Vacancy) dipole by a dislocation without an applied stress. The critical temperature, T_c , at which the effective stress is zero was previously determined to be 289 K.

Key words: activation energy, dislocation, relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement

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]。この理由はその結晶が透明で単純な結晶構造であるためである。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[7]。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晶な格子歪場とらせん転位とは強く相互作用する[8]。その固溶硬化は“急速硬化(rapid hardening)”と称されている[9-11]。イオン結晶に混入するイオン原子が、

1 価陽イオン原子よりも多価陽イオン原子の方が固溶硬化が著しいことは知られている[12-14]。ここでは、転位がその不純物を乗り越えるときに必要なエネルギーの大きさを調べる。

2. 実験方法

試料 KCl:Sr²⁺ (仕込み濃度 0.035, 0.050, 0.065 mol%) 単結晶を、大気中で Kyropoulos 法により作製した。そのインゴットから、大きさ $5 \times 5 \times 15$ mm³ のブロックにへき開し、973 K で 24 時間保持後、室温まで 40 Kh^{-1} で冷却した。この熱処理は試料中の転位をできるだけ取り除くことを目的としている。さらに、試料中の不純物を分散させるために試験直前にその試料を 673 K で 30 分間保持後、

*一般科目

室温まで水冷させた。

その試料を<100>の方向に沿って圧縮変形中に20kHzの超音波振動を付加させながら応力振幅を一定に保って歪速度急変試験(歪速度 $\dot{\epsilon}$ は 1.1×10^{-5} と $5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である)を温度範囲80~300 Kで行った。

そのとき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、塑性変形中のその試料の転位と不純物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. 実験結果及び考察

転位が熱振動の助けで不純物を乗り越えるとき、その活性化エンタルピー ΔH は次の式で表される[15-18]:

$$\Delta H = -kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $\dot{\epsilon}$ は歪速度、そして τ は有効せん断応力である。Friedel の関係を導入した Fleischer のモデル

(F-Fモデル)の $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}}$ は

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = \left(\frac{-3\tau_{p0}}{2T_c} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (2)$$

である[19]。 τ_{p0} は温度 T が0Kでの有効応力 τ_{p1} 値、 T_c は τ_{p1} がゼロになる臨界温度である。転位と不純物との相互作用の活性化エンタルピーは、

方程式(1)に(2)式を代入した次式から計算される。

$$\Delta H = -kT^2 \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \tau'} \right)_p \left(\frac{-3\tau_{p0}}{2T_c} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{1/2} \times \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (3)$$

方程式(1)の $\left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T$ は $\left(\frac{\Delta \tau'}{\Delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_p$ から得てい

る。 $\left(\frac{\Delta \tau'}{\Delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_p$ とは、図1に示されているように

strain-rate sensitivity と応力減少量との関係図の最初の平坦部にある strain-rate sensitivity と第2の平坦部のそれとの差から求められている[20-22]。

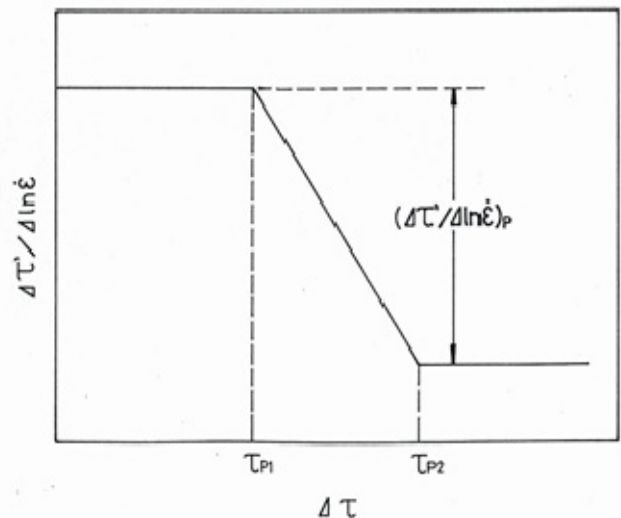


図1 ある歪での strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$)と応力減少量($\Delta\tau$)との概略関係。

$\left(\frac{\Delta \tau'}{\Delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_p$ を不純物による strain-rate

sensitivity であると考えている理由については、このシリーズその3[20]で詳述した。F-Fモデルの(3)式から得た活性化エンタルピーが温度に対して図2に示されている。

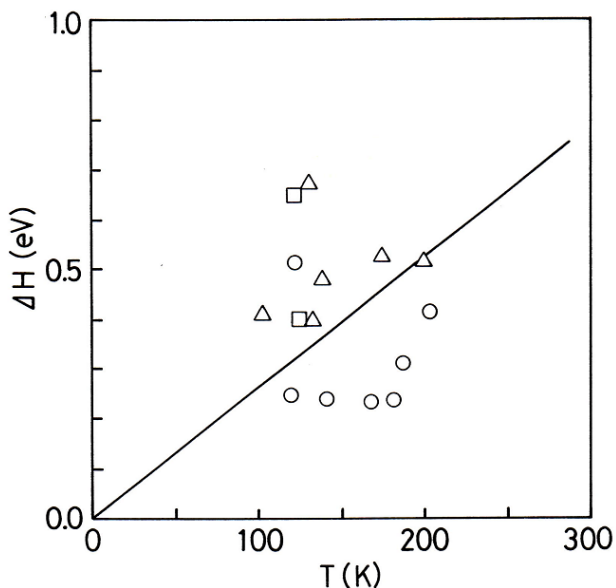


図2 KCl: Sr²⁺(○) 0.035 mol%, (□) 0.05 mol%, (△) 0.065 mol%仕込み濃度) 単結晶中の転位と不純物との相互作用についての活性化エンタルピーと温度との比例関係。

図2から求めた $\Delta H(T_c)$ 値、つまり転位が不純物を乗り越える活性化エンタルピーは 0.79 eV である。

転位と不純物との相互作用のギブスの自由エネルギー ΔG は、以下の式[23]に基づいて求められる。

$$\Delta G = \Delta G_0 \left\{ 1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/3} \right\}^2 \quad (4)$$

ただし、 $\Delta G_0 = F_0 b$ である。変形速度 $\dot{\epsilon}$ のアレニウス方程式から、そのエネルギーは次のように表すことができる。

$$\Delta G = \alpha k T, \quad \left(\alpha = \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right) \right) \quad (5)$$

$\dot{\epsilon}_0$ は頻度因子である。この(5)式を方程式(4)に代入し、せん断応力 τ で微分すると

$$\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} = \left(\frac{2\Delta G_0}{3kT\tau_0} \right) \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^{2/3} \left\{ 1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/3} \right\}$$

$$+ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \quad (6)$$

が得られる。ところで、Friedel の関係を導入した Fleischer のモデルの有効応力と温度との関係は次式で与えられる[23] :

$$\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1/3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2}, \quad \left(T_c = \frac{\Delta G_0}{\alpha k} \right) \quad (7)$$

この(7)式を方程式(6)に代入すると

$$\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} = \left(\frac{2\Delta G_0}{3kT\tau_{p0}} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right\}^{-2} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} + \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \quad (8)$$

となる。(6)式中の τ_0 は τ_{p0} を用いている。図3は方程式(8)の計算結果を示している。

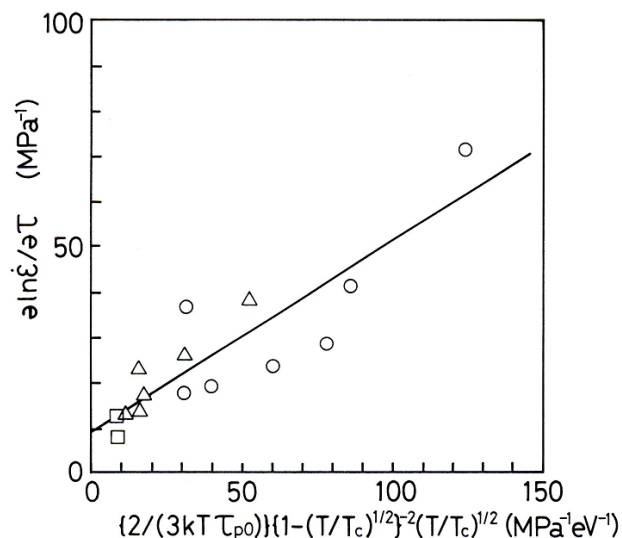


図3 KCl: Sr²⁺(○) 0.035 mol%, (□) 0.05 mol%, (△) 0.065 mol%仕込み濃度) 単結晶について方程式(8)の直線関係。

その図中のプロットはその試料の $\left(\frac{\Delta \tau'}{\Delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_p$ であ

る。その直線の傾きからギブスの自由エネルギーは 0.39 eV である。

4. 結言

本実験で得られた strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係図に基づいて、その試料中の不純物による strain-rate sensitivity と思われる

$\left(\frac{\Delta\tau'}{\Delta\ln\dot{\epsilon}}\right)_p$ を求め、図2と3のグラフの傾きから

得られた転位と不純物との相互作用の活性化エンタルピーとギブスの自由エネルギーはそれぞれ 0.79 eV と 0.39 eV であることがわかった。

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] H. PICK and H. WEBER, *Z. Phys.* **128** (1950) 409.
- [8] R. L. FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [9] *Idem*, *Acta Metall.* **10** (1962) 835.
- [10] R. L. FLEISCHER and W. R. HIBBARD, "The Relation between Structure and Mechanical Properties of Metals" (Her Majesty's Stationary Office, London, 1963) p.261.
- [11] W. G. JOHNSTON, J. S. NADEAU and R. L. FLEISCHER, *J. Phys. Soc. Jap. Suppl.* **18** (1963) 7.
- [12] A. EDNER, *Z. Phys.* **73** (1932) 623.
- [13] H. SHOENFELD, *ibid.* **75** (1932) 442.
- [14] W. METAG, *ibid.* **78** (1932) 363.
- [15] H. CONRAD, *J. Metals* **16** (1964) 582.
- [16] *Idem*, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.
- [17] B. N. DEY and W. R. TYSON, *Phys. Status Solidi.* (a) **9** (1972) 215.
- [18] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Japan. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.
- [19] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第44号 (2011) 105.
- [20] *Idem*, *ibid.* 第39号 (2006) 105.
- [21] *Idem*, *ibid.* 第40号 (2007) 93.
- [22] *Idem*, *ibid.* 第43号 (2010) 71.
- [23] *Idem*, *ibid.* 第44号 (2011) 101.