

転位と不純物との相互作用に関する研究
その 13 1 価不純物を含んだ KCl 単結晶中の転位とその不純物との
力対距離関係モデルについて、
活性化エネルギーと温度との関係からの模索

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part X III Groping for a suitable force-distance relation between a
dislocation and the impurity in KCl single crystals doped with
monovalent impurities by activation energy -temperature relation

Yohichi KOHZUKI

Abstract

An attempt to select the most suitable force-distance relation between a dislocation and the monovalent cation impurity in KCl:Li⁺ (LiCl 0.5 mol% in the melt) and KCl:Na⁺ (NaCl 0.5 mol% in the melt) was conducted among the three models: a square, a parabolic, and a triangular force-distance relations. These models are taken into account the Friedel relation. The grope for the most suitable model was carried out at 80–300 K by proportionality of $\Delta H(T)$. The $\Delta H(T)$ is the activation enthalpy for the interaction between a dislocation and an impurity as a function of temperature. As a result, the square force-distance relation seemed to be the most suitable of the three for KCl:Na⁺. However, it was difficult to select that for KCl:Li⁺. $\Delta H(T_c)$ was further obtained on the three force-distance relations for both the specimens. $\Delta H(T_c)$ corresponds to the activation enthalpy for overcoming the strain field with cubic distortion around the substitutional impurity by a dislocation without an applied stress.

Key words: dislocation, force-distance relation, activation enthalpy, plastic deformation

1. 緒言

KCl:Li⁺単結晶と KCl:Na⁺単結晶中の転位と不純物 (Li⁺または Na⁺) との力対距離関係 (転位と不純物との相互作用を表す) について、最も適合するモデルをこのシリーズその 11[1]では、有効応力 τ_{pl} と温度 T との関係に基づいて調べられた。さらにその 12[2]では、その不純物による strain-rate sensitivity と温度との関係に基づいて調べた。しかし、最も適合するモデルを測定温

度範囲内で判別するのは困難であった。ここでは、転位と不純物との間の力対距離の形が角型 (SQ)、放物線 (PA)、三角形 (TR) の 3 つのモデル[3]の中から適合するモデルを検討している。これら 3 つのモデルには、不純物による有効応力と転位の平均長さとの関係を示す Friedel の関係[4]が導入されている。その Friedel の関係は、不純物を低濃度含んだ試料のすべり面上を運動する転位のほとんどの弱い障害物に適用することができると

されている。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 ΔH と温度との関係から、SQ、PA、TR の3つのモデルの中から最も適合するモデルを模索する。また、KCl:Li⁺ と KCl:Na⁺ 単結晶中の転位と不純物との力対距離関係を、その様々なモデルで近似したときのそのエネルギーの大きさを調べる。

2. 実験方法

KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) と KCl:Na⁺ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の2種類の単結晶を温度範囲 80~300 K で、 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って圧縮変形させた。その圧縮と同じ方向に 20 kHz の超音波振動応力が断続的に加えられた。その超音波振動応力の波長は、試料の長さの約 15 倍の長さ (225 mm) なので、試料の歪 ϵ は均一であると考えられている。

試料に加えている応力の変化が図1に概略的に示されている。

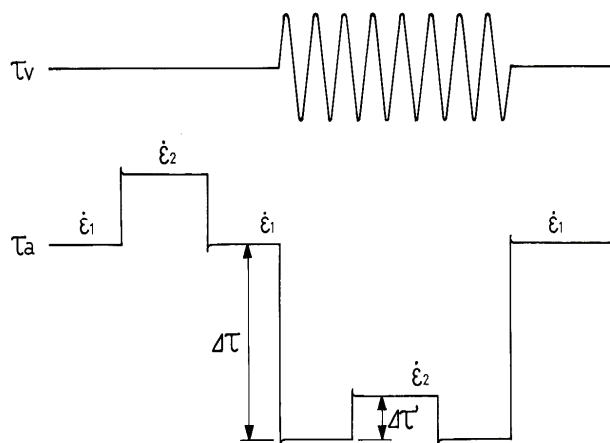


図1 超音波振動応力 τ_v 付加下での歪速度急変試験。

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 $\Delta\tau$ とし、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その応力変化量を $\Delta\tau'$ で表す。この $\Delta\tau'$ から求めた変形応力の strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon}$) は

$\Delta\tau'/1.609$ となる。なぜならば、本実験の歪速度急変試験ではクロスヘッドのスピードを 20 と 100 $\mu\text{m min}^{-1}$ 、試料の長さが 15mm だからである。

これまで述べてきたように、一定な温度と歪での $\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon}$ と $\Delta\tau$ との関係図は、一定な温度と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[5]。

3. 実験結果と考察

3.1 活性化エネルギーと温度との関係

転位が熱振動の助けで格子に分散した弱い障害物を乗り越えるとき、その活性化エネルギーは次の式によって与えられる[6-9]

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

k はボルツマン定数、 T は絶対温度、そして $\dot{\epsilon}$ は歪速度である。転位と不純物との相互作用を SQ で近似できるとすると次式が成立する

$$(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{2/3} = 1 - (T / T_c) \quad (2)$$

τ_{p0} は温度 0 K での不純物による有効応力 τ_{p1} の値、 T_c は不純物が転位の障害としての働きを失う臨界温度である。方程式(1)の $(\partial \tau / \partial T)_\dot{\epsilon}$ は方程式(2)を温度で微分することから次のように得られる

$$\partial \tau_{p1} / \partial T = -3(1 - T / T_c)^{1/2} \tau_{p0} / (2T_c) \quad (3)$$

一方、PA で近似できるとすると

$$(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{2/3} = 1 - (T / T_c)^{2/3} \quad (4)$$

が成立し、同様に方程式(1)の $(\partial \tau / \partial T)_\dot{\epsilon}$ は方程式(4)から、次のようになる

$$\partial \tau_{p1} / \partial T = -\{(T_c / T)^{2/3} - 1\}^{1/2} \tau_{p0} / T_c \quad (5)$$

TR で近似できるとすると

$$(\tau_{p1} / \tau_{p0})^{2/3} = 1 - (T / T_c)^{1/2} \quad (6)$$

が成立し、 $(\partial \tau / \partial T)_\dot{\epsilon}$ はこの方程式から、

$$\partial \tau_{p1} / \partial T = -3\{(T_c / T) - (T_c / T)^{1/2}\}^{1/2} \tau_{p0} / (4T_c) \quad (7)$$

が得られる。従って、転位と不純物との相互作用を SQ で近似したときの ΔH は、方程式(3)を(1)

へ代入することによって次式で表される

$$\Delta H = 3kT^2(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \tau')_p (1 - T/T_c)^{1/2} \tau_{p0} / (2T_c) \quad (8)$$

PA で近似したときの ΔH は、方程式(5)を(1)へ代入することから

$$\Delta H = kT^2(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \tau')_p \{(T_c/T)^{2/3} - 1\}^{1/2} \tau_{p0} / T_c \quad (9)$$

TR での ΔH は、方程式(1)、(7)から

$$\Delta H = 3kT^2(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \tau')_p \{(T_c/T) - (T_c/T)^{1/2}\}^{1/2} \times \tau_{p0} / (4T_c) \quad (10)$$

によってそれぞれ求めることができる。ここでは、 $(\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau)_T$ を図2で示されているように本研究で得られた strain-rate sensitivity と $\Delta \tau$ との関係図を基に、不純物による strain-rate sensitivity の逆数 $(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \tau')_p$ から得ている[5]。転位が一定の速度で運動するとき、その活性化エネルギーは次のように表される[7]

$$\Delta H = \alpha kT \quad (\alpha \text{ は定数}) \quad (11)$$

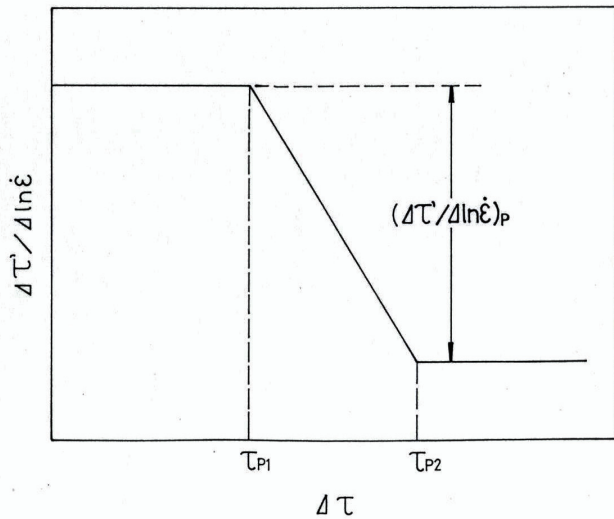


図2 ある歪での strain-rate sensitivity $\Delta \tau' / \Delta \ln \dot{\epsilon}$ と応力減少量 $\Delta \tau$ との概略関係。

温度に対する ΔH の結果が、KCl:Li⁺について図3 aに、KCl:Na⁺について図3 bに示されている。転位と不純物との相互作用を表す力対距離の関係がSQの場合、つまり方程式(8)から求めた ΔH を黒

四角印で、PA の方程式(9)から求めたそれを白丸印で、TR の方程式(10)から求めたそれを白三角印でそれぞれ図3に示されている。両試料の $\Delta H(T)$ の直線の傾き αk は最小二乗法から求められている。両試料とも、そのモデルの種類(SQ, PA, TR)にかかわらずその傾き αk の値は一致している。

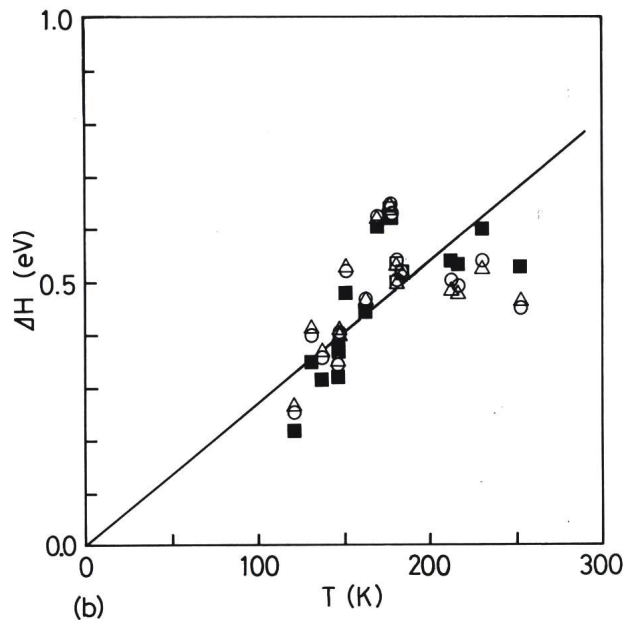
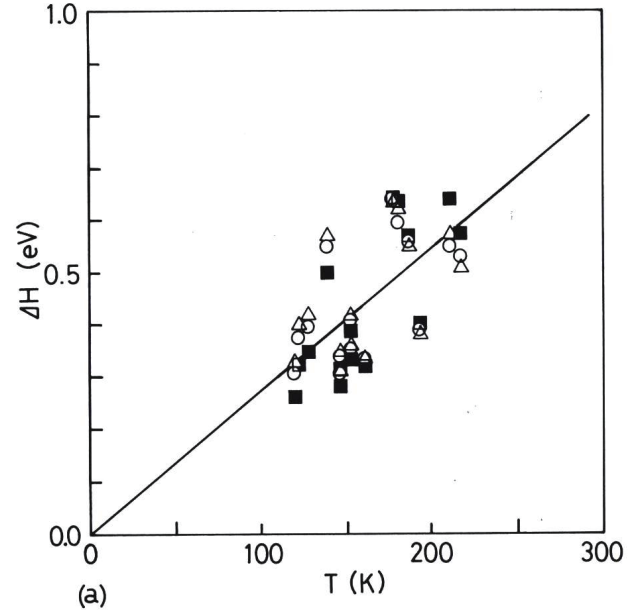


図3 (a) KCl:Li⁺ (LiCl仕込み濃度 0.5 mol%), (b) KCl:Na⁺ (NaCl仕込み濃度 0.5 mol%) の温度と活性化エネルギーとの比例関係。転位と不純物との間の力対距離の形:(■)角型(SQ), (○)放物線(PA), (△)三角形(TR)。

この図 3 b から $\text{KCl}:\text{Na}^+$ については、この 3 つのモデルの中で **SQ** が温度に最も比例しているように思われる。しかし、 $\text{KCl}:\text{Li}^+$ については図 3 a の ΔH と温度との比例関係から、この 3 つのモデルの中で最も適合するモデルを選ぶのは難しい。この図から求められる $\Delta H(T_c)$ の値を表 2 に示している。

表 2 各モデルで転位と不純物との力対距離関係を近似したときの $\Delta H(T_c)$ 値

力対距離の関係	試料	$\Delta H(T_c)$ (eV)
SQ(角型)	$\text{KCl}:\text{Li}^+$	0.69
	$\text{KCl}:\text{Na}^+$	0.72
PA(放物線)	$\text{KCl}:\text{Li}^+$	0.70
	$\text{KCl}:\text{Na}^+$	0.72
TR(三角形)	$\text{KCl}:\text{Li}^+$	0.71
	$\text{KCl}:\text{Na}^+$	0.73

$\Delta H(T_c)$ とは、その置換型不純物のまわりに形成される立方晶な歪場を温度 0 K で転位が乗り越えるエネルギーである。両試料のそれぞれのモデルに対する T_c の値は、このシリーズその 11[1]で示された。このエネルギーは両試料ともに、その 3 つのモデルの種類に依存せずにはほぼ同じ値である。また表 2 から、 $\text{KCl}:\text{Li}^+$ の $\Delta H(T_c)$ 値 (0.69~0.71 eV) は、 $\text{KCl}:\text{Na}^+$ のそれ (0.72~0.73 eV) にほぼ等しい。

4. 結言

1. $\text{KCl}:\text{Li}^+$ と $\text{KCl}:\text{Na}^+$ 単結晶中の転位と不純物との相互作用を表す力対距離の関係が、Friedel の関係を導入した 3 つのモデル (SQ、PA、TR) の中から最も適合するモデルを $\Delta H(T)$ の比例関係から調べられた。その結果、 $\text{KCl}:\text{Na}^+$ については、**SQ** が最も適合するモデルと思われる。しかし $\text{KCl}:\text{Li}^+$ については、その選択は困難である。

2. 両試料の $\Delta H(T_c)$ の値は、その 3 つのモデルの種類には依存せずにはほぼ同じ値である。また、 $\text{KCl}:\text{Li}^+$ の $\Delta H(T_c)$ の値 (0.69~0.71 eV) は、

$\text{KCl}:\text{Na}^+$ のそれ (0.72~0.73 eV) にほぼ等しいことが得られた。

参考文献

- [1] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 42 号 (2009) 93.
- [2] *Idem, ibid.* 第 42 号 (2009) 99.
- [3] A. J. E. FOREMAN and M. J. MAKIN, *Philos. Mag.* **14** (1966) 911.
- [4] J. FRIEDEL, “Dislocations” (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.
- [5] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 105.
- [6] H. CONRAD, *J. Metals*, **16** (1964) 582.
- [7] *Idem, Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.
- [8] B. N. DEY and W. R. TYSON, *Phys. Status Solidi (a)* **9** (1972) 215.
- [9] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.