

# 転位と不純物との相互作用に関する研究

## その 14 KCl 単結晶中の 1 価不純物の有効応力に及ぼす歪の影響

上月 陽一\*

Study on the interaction between a dislocation and impurities  
Part XIV Dependence of the effective stress due to impurities on the  
shear strain in KCl single crystals doped with monovalent impurities  
Yohichi KOHZUKI

### Abstract

The phenomenon that the effective stress ( $\tau_{p1}$ ) due to the impurities decreases with increasing shear strain was observed at almost all the temperatures for KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl 0.5 mol% in the melt). On the other hand, it could not be discerned for KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl 0.5 mol% in the melt). Accordingly, the critical temperature, at which the effective stress is zero, is larger in stage I of stress-strain curve, compared with that in stage II. Furthermore, the value of  $\tau_{p0}$ , the effective stress due to the impurities without thermal activation, in stage I is slightly larger than that in stage II for KCl:Na<sup>+</sup>.

Key words: effective stress due to impurities, critical temperature, plastic deformation

### 1. 緒言

アルカリハライド結晶に 2 価陽イオン(不純物)を混入すると、電気的中性を維持するためにそのイオンは陽イオン空格子点と強く結びつく[1]。高温から焼き入れた結晶中では、その 2 価不純物は I-V(Impurity-Vacancy)dipole としてペアを組んでいる。転位がすべり面上を動くと、その I-V dipole の周りに形成される正方晶な格子歪場と強く相互作用する[2]。その固溶硬化は“急速硬化(rapid hardening)”と称されており、立方晶な歪場をもつ格子欠陥による“ゆるやかな硬化(gradual hardening)”とは区別されている[3 - 5]。様々なアルカリハライドの硬化に及ぼすその欠陥の効果が表 1 に示されている。その効果は、その欠陥濃度  $c$  に対する変形応力  $\tau$  の増加量(すなわち  $\Delta\tau/\Delta c$ )を剛性率  $\mu$  を用いて表されている。同じ母材の結晶にもかかわらず、置換型 2 価不純物

表 1 低濃度 ( $10^{-4}$  以下) の様々な欠陥によるアルカリハライド結晶の硬化[3 - 5]。

Crystal	Different types of point defects	$\Delta\tau/\Delta c$
NaCl KCl	Monovalent substitutional impurities F-centers, additive coloring	$< \mu/30$ $\mu/2.5$
NaCl KCl (irradiated)	Divalent substitutional impurities Interstitial chlorine	$2\mu$ $18\mu$
LiF LiF LiF (irradiated)	Divalent impurity clusters I-V dipoles (at 77 K) $V_K$ -centers (at 77 K)	$6\mu$ $10\mu$ $25\mu$
LiF (irradiated)	Interstitial fluorine	$5\mu$

(注:  $\Delta c$  は点欠陥濃度の増加量、そして  $\mu$  は剛性率である。測定は表示がなければ室温で行われている。)

の混入による硬化は1価不純物の場合よりも大きい。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[6 - 8]。“急速硬化”の $\Delta\tau/\Delta c$ の値は、“ゆるやかな硬化”のそれよりも10倍以上である。

材料の強さに関する研究は、アルカリハライド結晶を用いて多く行われてきた[9 - 16]。ここでも容易に作製できるKCl単結晶を用いて、結晶の塑性を調べている。本研究ではKCl:Li<sup>+</sup>とKCl:Na<sup>+</sup>単結晶中の転位と不純物(Li<sup>+</sup>またはNa<sup>+</sup>)との相互作用が、温度や歪を変化させて検討されている。ここでは特に不純物による有効応力や、その有効応力がゼロになる臨界温度への歪の影響について調べている。これらの単結晶は、不純物の周りに形成される立方晶な歪場による“ゆるやかな硬化”を生じるものと思われる。

## 2. 実験方法

KCl:Li<sup>+</sup>(LiCl仕込み濃度0.5 mol%)とKCl:Na<sup>+</sup>(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で圧縮変形させた。その圧縮と同じ方向に超音波振動応力が断続的に加えられた。

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 $\Delta\tau'$ で表している(本シリーズその3[17]やその7[18]に説明されたので、ここでは詳述を避ける)。その $\Delta\tau'$ から求めた変形応力の strain-rate sensitivity ( $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ )と $\Delta\tau$ との関係図から、不純物の有効応力に及ぼす歪の影響について調べられた。

## 3. 実験結果と考察

温度169 KでのKCl:Na<sup>+</sup>単結晶の strain-rate sensitivityと応力減少量との関係が様々な歪について図1に示されている。最初の屈曲点での $\Delta\tau$

値を $\tau_{p1}$ 、第2の屈曲点でのそれを $\tau_{p2}$ とする。 $\tau_{p1}$ と $\tau_{p2}$ はともに歪の増加とともに減少している。図1と同じその現象が、図2に示されている205 KのKCl:I<sup>-</sup>(0.5 mol%仕込み濃度)[19]や図3の200 KでのKCl:Sr<sup>2+</sup>(0.05 mol%仕込み濃度)[20]でも観察することができる。

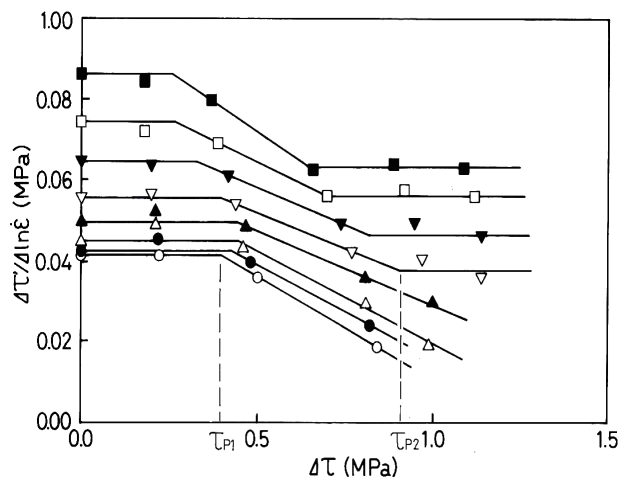


図1 温度169 KでのKCl:Na<sup>+</sup>(NaCl仕込み濃度0.5 mol%)の strain-rate sensitivityと応力減少量との関係. 歪 $\epsilon$ : (○)6%, (●)8%, (△)10%, (▲)12%, (▽)14%, (▼)16%, (□)18%, (■)20%.

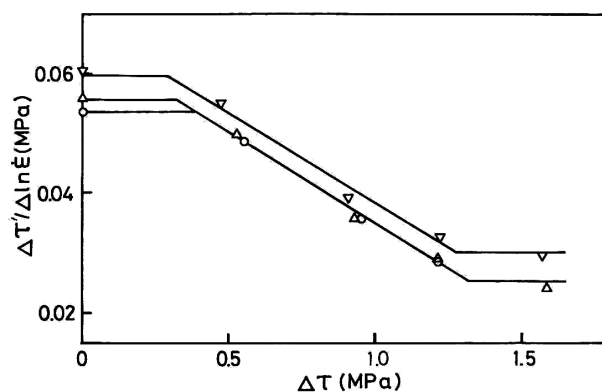


図2 温度205 KでのKCl:I<sup>-</sup>(仕込み濃度0.5 mol%)の strain-rate sensitivityと応力減少量との関係. 歪 $\epsilon$ : (○)5%, (△)7%, (▽)9% [19].

様々な温度での $\tau_{p1}$ と $\tau_{p2}$ に及ぼす歪の影響が、KCl:Li<sup>+</sup>については図4aにKCl:Na<sup>+</sup>は図4bにそれぞれ表されている。これらの図から、KCl:Na<sup>+</sup>の $\tau_{p1}$ と $\tau_{p2}$ はほとんどの温度で歪の増加とともに

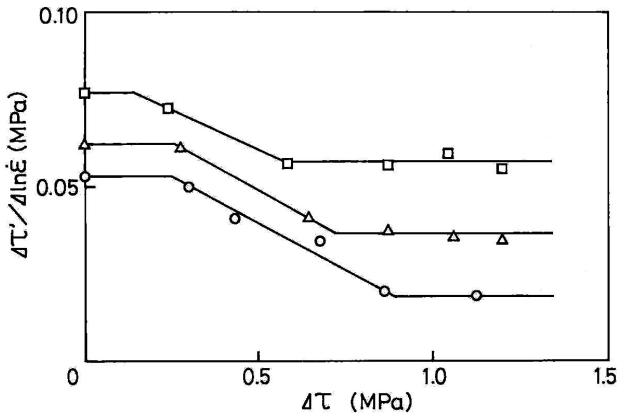


図3 温度 200 K での KCl:Sr<sup>2+</sup> (仕込み濃度 0.050 mol%) の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係. 歪 ε : (○)10%, (△)14%, (□)18% [20].

に減少しているようである、しかし KCl:Li<sup>+</sup>ではこのことを判別することはできない。

このシリーズその 1 3 [21] では、KCl:Li<sup>+</sup> と KCl:Na<sup>+</sup> 単結晶中の転位とその不純物との間の力対距離関係について調べられた。その結果、KCl:Na<sup>+</sup> については Friedel の関係[22]を導入した角型(SQ)の力対距離関係のモデルが3つのモデル(SQ、PA、TR)[23]の中では最も適合するものと思われた。そのとき、転位と不純物との力対距離関係を表す  $\tau_{p1}$  と温度との関係式[19, 20]は、次の式によって与えられる[24]

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

$\tau_{p0}$  は温度 0 K での不純物による有効応力  $\tau_{p1}$  の値、 $T_c$  は不純物が転位の障害としての働きを失う、つまり  $\tau_{p1}$  がゼロのときの臨界温度である。 $\tau_{p0}$  と  $T_c$  の値は方程式 (1) の  $\tau_{p1}^{2/3}$  と  $T$  との直線関係から求めることができる。 $\tau_{p0}$  の値は、その直線

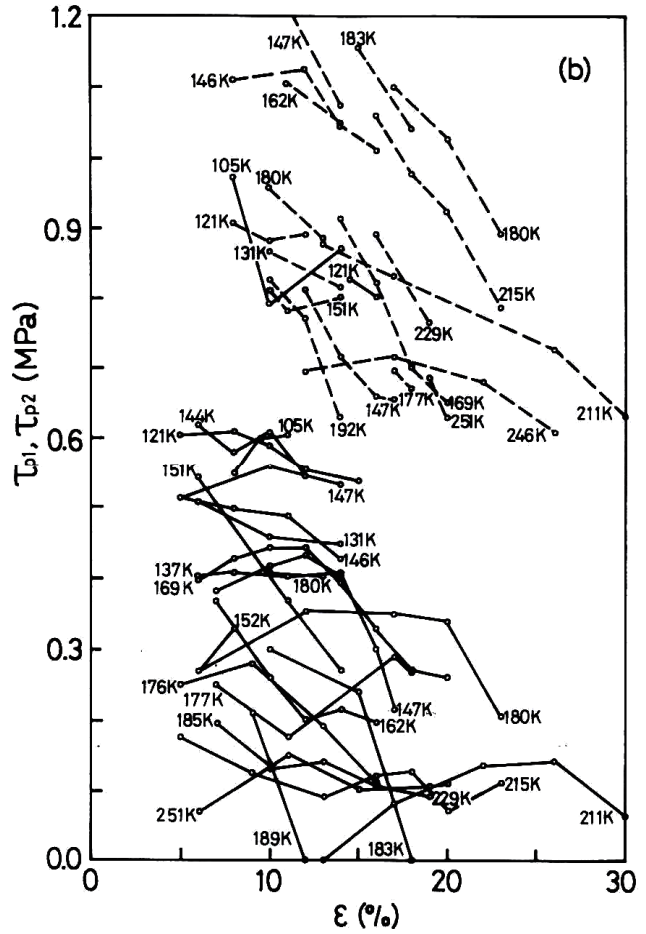
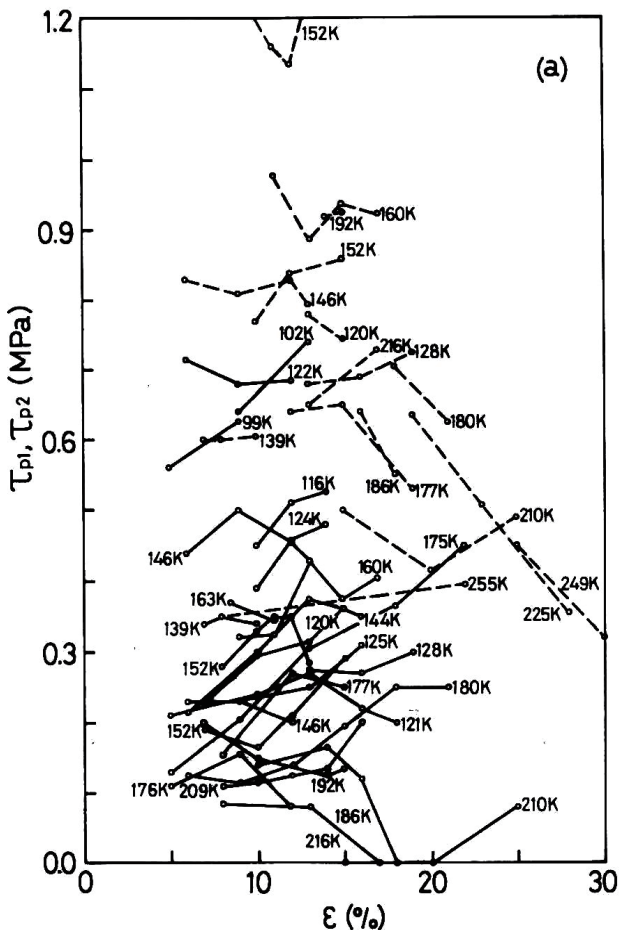


図4 (a) KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) と (b) KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の様々な温度での(—)  $\tau_{p1}$  および(- - -)  $\tau_{p2}$  と歪との関係.

関係を温度 0K へ外挿することによって決まる。図 4b からほとんどの温度で KCl:Na<sup>+</sup>の  $\tau_{p1}$  は歪の増加とともに減少するため、異なる塑性変形領域での  $\tau_{p1}$  と温度との関係を基にして、KCl:Na<sup>+</sup>の  $\tau_{p0}$  と  $T_c$  の値を求めてみる。ここでは応力-歪曲線のステージ I (容易すべり領域) の中で歪が最も小さい strain-rate sensitivity と応力減少量 との関係図と、ステージ II (直線硬化領域) の中で歪が最も大きいその関係図からそれぞれ求めている。その結果が、表 2 に与えられている。

表 2 KCl:Na<sup>+</sup>(0.5 mol%) の異なる塑性変形領域のデータから求めた  $T_c$  と  $\tau_{p0}$  の値

塑性変形領域	$T_c$ (K)	$\tau_{p0}$ (MPa)
ステージ I	269	1.36
ステージ II	260	1.34

ステージ I のデータから求めた  $T_c$  値は、ステージ II のそれよりも大きく、ステージ I の  $\tau_{p0}$  値は、ステージ II のそれよりもわずかに大きくなっているのがわかる。

#### 4. 結言

KCl:Na<sup>+</sup>単結晶の  $\tau_{p1}$  と  $\tau_{p2}$  はともに、測定温度範囲で歪の増加とともに減少している。その結果、ステージ I の  $T_c = 269$  K はステージ II の 260 K よりも大きくなり、 $\tau_{p0}$  の値もわずかに大きくなっている。一方、KCl:Li<sup>+</sup>の場合は、この現象を判別することはできない。

#### 参考文献

[1] H.PICK and H.WEBER, *Z. Phys.* **128** (1950) 409.  
 [2] R.L.FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.  
 [3] *Idem*, *Acta Metall.* **10** (1962) 835.  
 [4] 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.  
 [5] W. G. JOHNSTON, J. S. NADEAU and R.L.FLEISCHER, *J. Phys. Soc. Jap. Suppl. I* **18** (1963) 7.  
 [6] A. EDNER, *Z. Phys.* **73** (1932) 623.  
 [7] H. SHOENFELD, *ibid.* **75** (1932) 442.  
 [8] W. METAG, *ibid.* **78** (1932) 363.  
 [9] M. L. GREEN and G. ZYDZIK, *Scripta Metall.* **6** (1972) 991.  
 [10] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN and G. J. ZYDZIK, *ibid.* **6** (1972) 475.  
 [11] J. R. HOPKINS, J. A. MILLER and J. J. MARTIN, *Phys. Status Solidi.* (a) **19** (1973) 591.  
 [12] J. J. GILMAN, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 508.  
 [13] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Japan. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.  
 [14] 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).  
 [15] F. APPEL, *Philos. Mag.* **63** (1991) 71.  
 [16] T. OHGAKU and T. MATSUNAGA, Dislocations 2008 ICP Conf. Series: Mater. Sci. Engn. 3 (2009) 012021.  
 [17] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 105.  
 [18] *Idem*, *ibid.* 第 41 号 (2008) 113.  
 [19] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi.* (a) **134** (1992) 397.  
 [20] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.

- [21] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第43号 (2010) 71.
- [22] J. FRIEDEL, "Dislocations" (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.
- [23] A. J. E. FOREMAN and M. J. MAKIN, *Philos. Mag.* **14** (1966) 911.
- [24] Y. KOHZUKI, *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 5613.

