

転位と不純物との相互作用に関する研究 その 15 1 価不純物を含んだ KCl 単結晶中の林転位密度に 影響を及ぼすその不純物について

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities Part XV Influence of the dopant on forest dislocation density in KCl single crystals doped with monovalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

On the basis of the relative curve of strain-rate sensitivity and stress decrement due to oscillation, the influence of strain on the interaction between a dislocation and impurities was investigated for three kinds of specimens: KCl, KCl:Li⁺ (LiCl 0.5 mol% in the melt), and KCl:Na⁺ (NaCl 0.5 mol% in the melt). As a result, it seemed that the Na⁺ ions in KCl:Na⁺ crystal make the forest dislocation density increased during plastic deformation at 80–300 K. However, the Li⁺ ions in KCl:Li⁺ do not influence the forest dislocation density.

Key words: forest dislocation density, plastic deformation, stress-strain curve

1. 緒言

主すべり系によって優先的に変形する岩塩型構造の単結晶は、3 ステージの歪硬化が観察されている[1]。応力-歪曲線のステージ I では、主すべり系の転位が長距離運動し、歪とともに直線的にゆるやかに硬化する。ステージ II では、2 次すべり系の転位が動きだし、不動転位の形成さらに転位の集積を起こして、直線的に急速に加工硬化する。ステージ III では、集積転位が交差すべりによってすべり面を抜け出し、応力-歪曲線の勾配は次第に小さくなっていく[2]。その 3 ステージの歪硬化は、KCl 結晶でも観察されている[3, 4]。本研究ではステージ I (容易すべり領域)、ステージ II (直線硬化領域)、ステージ III (放物線硬化領域または動的回復領域ともいう)のそれぞれの過程で、Blaha 効果中に歪速度急変試験を行い、転位とそ

の不純物との相互作用に及ぼす歪の影響について調べる。このシリーズその 1 の緒言で述べられたように、バルク材の塑性変形中に転位と不純物との相互作用を調べることは困難であると思われる。しかしここで行われている実験方法から、このことが可能であることがわかってきた[5]。このシリーズでは、これまで主に 2 価不純物を混入した KCl 単結晶を用いて、転位と不純物との相互作用について調べられてきた。ここでは、1 価不純物を含んだ KCl 単結晶を用いて上述の実験方法を行う。そして得られた変形応力の strain-rate sensitivity と超音波振動による応力減少量との関係図の歪による変化に基づいて考察している。

2. 実験方法

KCl と KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) そし

て KCl:Na⁺ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の 3 種類
の単結晶を、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 5×5×15 mm³
のブロックにへき開し、試料中の転位密度を低く
する(転位を取り除く)ため、試料を 973 K で
24 時間保持後、室温まで 40 Kh⁻¹ で冷却した。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、室温ま
で水冷させた。

その 3 種類の試料を温度範囲 80~300 K で
<100> の方向に沿って圧縮変形させながら超音波
振動応力付加下の歪速度急変試験が行われた。

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
 $\Delta\tau'$ で表す。このシリーズでも述べてきたように、
その $\Delta\tau'$ から求めた $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ を変形応力の
strain-rate sensitivity としている。一定な温度と
歪でのその $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ と $\Delta\tau$ との関係図に基づい
て、本研究は進められている。その関係図は、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

図 1 は KCl:Li⁺ について、様々な歪での
strain-rate sensitivity と応力減少量との関係を
示している。ある一定な歪では、strain-rate
sensitivity は応力減少量とともに変化している。
歪が増加するとその関係は全体的に上へ移動して
いる。歪が 33 と 35 そして 38% の strain-rate
sensitivity と応力減少量との関係に第 3 の屈曲点
が見られる。図 1 から、歪が 33、35、38% での
第 2 の平坦部の長さはそれぞれ 0.64、0.69 そして
0.75 MPa である。その第 2 の平坦部の領域は、
転位の運動に対する障害物が林転位のような強い
ものであると考えられており [6]、歪の増加ととも
に長くなっている。 τ_{p3} の存在は他でも確認する
ことができる。図 2 a と b で観察されるように、
KCl:Li⁺ については温度 160 と 192 K で、KCl:Na⁺

については 147、251、279 と 300 K で τ_{p3} が現れ
ている。

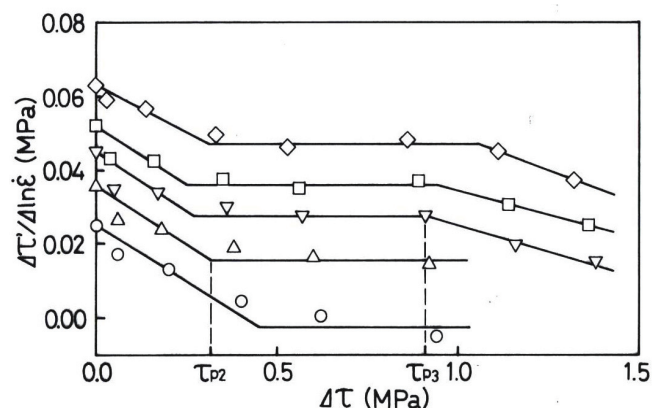


図 1 KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5mol%、せん断歪 12%) の strain-rate sensitivity と応力減少量 $\Delta\tau$ との関係. 歪 ϵ : (○) 25%, (△) 30%, (▽) 33%, (□) 35%, (◇) 38%.

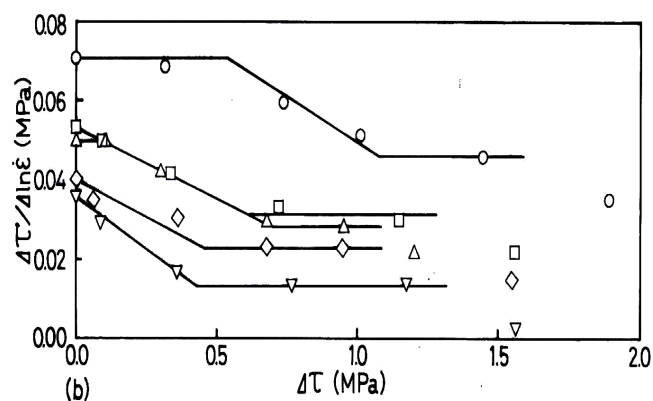
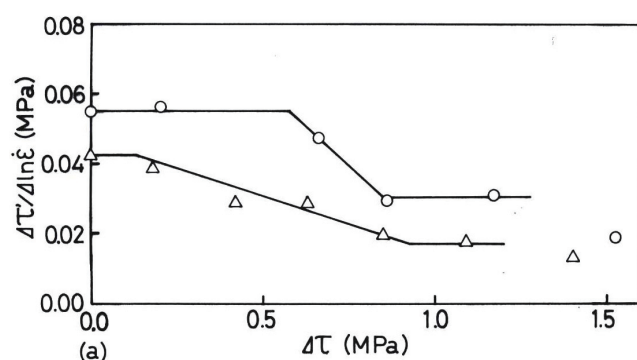


図 2 strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係.
(a) KCl:Li⁺ (LiCl 0.5 mol% 仕込み濃度)
(○) 160 K, $\epsilon = 24\%$, (△) 192 K, $\epsilon = 28\%$.
(b) KCl:Na⁺ (NaCl 0.5 mol% 仕込み濃度)
(○) 147 K, $\epsilon = 14\%$, (△) 251 K, $\epsilon = 19\%$,
(▽) 279 K, $\epsilon = 20\%$, (□) 279 K, $\epsilon = 26\%$,
(◇) 300 K, $\epsilon = 28\%$.

4. 考察

図1で、strain-rate sensitivity と応力減少量との関係曲線が歪の増加とともに上へ移動しているという現象は、KCl:Sr²⁺ [7]でも報告したように林転位のような強い障害物による strain-rate sensitivity が歪の増加とともに増しているためである。なぜならば、塑性変形中に転位が熱活性的に不純物と林転位のような2種類の障害物を乗り越える(すなわち、その2種類の障害物での転位の waiting time は等しい)とき、その活性化体積 v の逆数は次のように与えられている [8, 9]からである

$$1/v = 1/v_p + 1/v_s \quad (1)$$

方程式(1)右辺の $1/v$ に付けた p と s はそれぞれ不純物、転位との交切によるものを意味している。

本研究では応力-歪曲線の3ステージの歪硬化が124 K以上のKCl:Li⁺と105 K以上のKCl:Na⁺で観察されている。図3 a - cはその歪硬化曲線を示している。図3 a は160 KでのKCl:Li⁺、b は169 KでのKCl:Na⁺、c は142 KでのKClである。

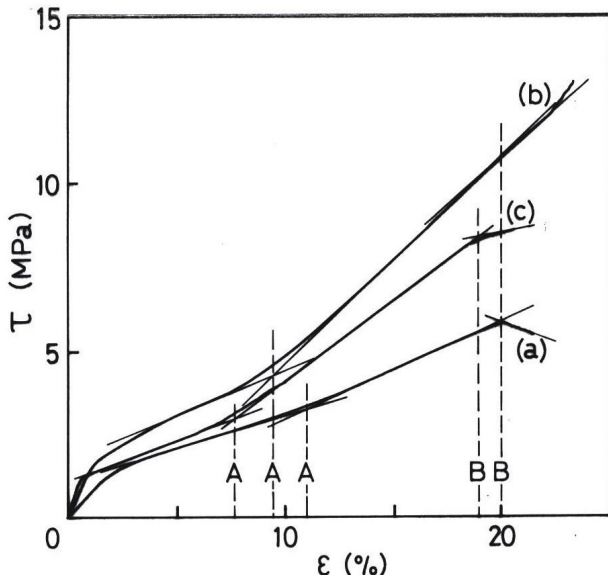


図3 (a) 160 KでのKCl:Li⁺(0.5 mol% 仕込み濃度), (b) 169 KでのKCl:Na⁺(0.5 mol% 仕込み濃度), (c) 142 KでのKClの応力 - 歪曲線。

ここで strain-rate sensitivity と応力減少量との関係曲線の第2の平坦部の strain-rate

sensitivity について調べてみる。図3に示されたA点(ステージIとIIの境界)とB点(ステージIIとIIIの境界)の歪でのその strain-rate sensitivity をそれぞれ $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{I-II}$ と $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{II-III}$ と名付ける。図4 a, b はそれぞれKCl:Li⁺とKCl、KCl:Na⁺とKClのその strain-rate sensitivity と

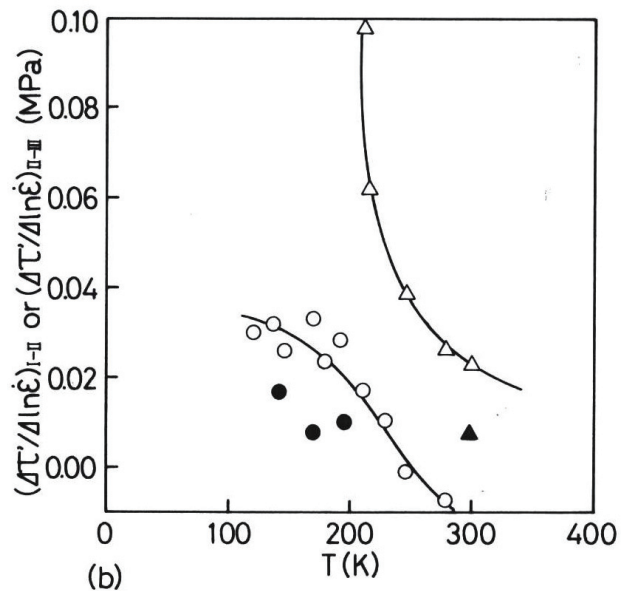
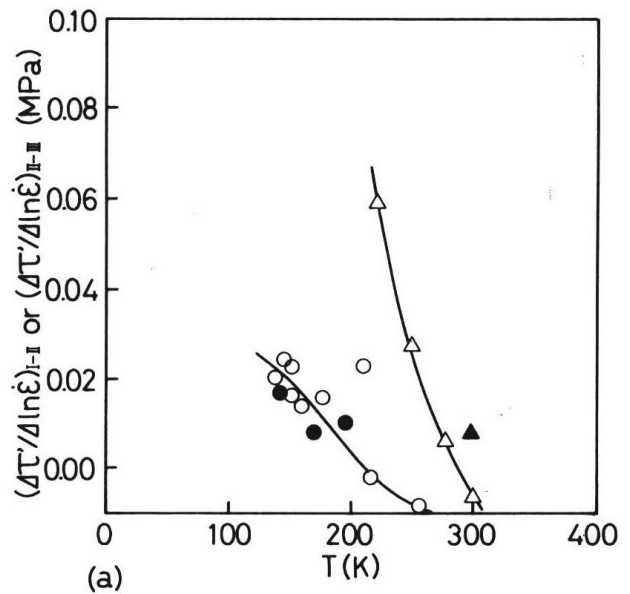


図4 (a) KCl:Li⁺(0.5 mol% 仕込み濃度)とKCl, (b) KCl:Na⁺(0.5 mol% 仕込み濃度)とKClの $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{I-II}$ および $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{II-III}$ と温度との関係. $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{I-II}$: (○) KCl:Li⁺とKCl:Na⁺, (●) KCl. $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{II-III}$: (△) KCl:Li⁺とKCl:Na⁺, (▲) KCl.

温度との関係である。この図中の白丸と白三角印は $\text{KCl}:\text{Li}^+$ と $\text{KCl}:\text{Na}^+$ の、黒丸と黒三角印は KCl の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{I-II}}$ と $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{II-III}}$ である。 $\text{KCl}:\text{Li}^+$ の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{I-II}}$ や $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{II-III}}$ と、 KCl のそれらとを比較すると、ある一定な温度でその差はないように思われる。一方、 $\text{KCl}:\text{Na}^+$ では KCl のそれらよりも大きくなっている。これらの結果から、 $\text{KCl}:\text{Li}^+$ 単結晶中の Li^+ は $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{I-II}}$ や $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{II-III}}$ には影響を与えないが、 $\text{KCl}:\text{Na}^+$ 単結晶中の Na^+ はそれらを大きくさせていることがわかる。従って、測定温度範囲内で林転位密度は $\text{KCl}:\text{Na}^+$ 中の Na^+ によって増加するものと考えられる。しかし $\text{KCl}:\text{Li}^+$ 中の Li^+ は林転位密度には影響を与えないと思われる。

4. 結言

$\text{KCl}:\text{Li}^+$ の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{I-II}}$ や $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_{\text{II-III}}$ と、 KCl のそれらとを比較すると大きな差は見られない。しかし $\text{KCl}:\text{Na}^+$ の場合は、 KCl のそれらよりも増している。つまり、 KCl 中の Na^+ イオンは林転位密度を大きくさせているが、 Li^+ イオンはそれには影響を与えないと考えられる。

参考文献

- [1] 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) p.203.
- [2] 砂田久吉, 演習・材料強度学入門 (大河出版 1990) p.112.
- [3] T. H. ALDEN, *Trans. Met. Soc. AIME* **230** (1964) 649.
- [4] L. A. DAVIS and R. B. GORDON, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4507.
- [5] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **134** (1992) 397.
- [6] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.
- [7] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第41号 (2008) 121.
- [8] U. F. KOCKS, *Trans. JIM Suppl.* **9** (1968) 1.
- [9] U. F. KOCKS, A. S. ARGON and M. F. ASHBY, "Progress in Materials Science, Vol. 19", edited by Bruce Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski (Pergamon Press, New York, 1975) p.160.