転位と不純物との相互作用に関する研究 その10 1価不純物を含んだKCl単結晶のstrain-rate sensitivityと超音波振動による応力減少量との関係

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities Part X Relation between the strain-rate sensitivity and the stress decrement due to superposition of oscillatory stress for KCl single crystals doped with monovalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

Strain-rate cycling tests during the ultrasonic oscillation were carried out at 80－300 K for two kinds of single crystals: KCl:Li+ (LiCl 0.5 mol% in the melt) and KCl:Na+ (NaCl 0.5 mol% in the melt). Two bending points and two plateau places were observed on the strain-rate sensitivity versus stress decrement curve for both the specimens. The first bending point at low stress decrement, τ_{p1}, shifted in the direction of low stress decrement with increasing temperature. τ_{p1} decreased with temperature as the variation of the critical resolved shear stress within the temperature. The critical temperature, T_C, at which τ_{p1} is zero could be estimated to be around 250 K for KCl:Li+ and 270 K for KCl:Na+.

Key words: plastic deformation, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation, critical temperature

1. 緒言

Blaha 効果中に歪速度急変試験を行うことによって､塑性変形中の転位と不純物との相互作用と、転位どうしのそれとを分離測定することができることをこれまで報告してきた[1-9]。Blaha 効果とは、超音波振動応力が重畳付加されるとき、静的変形応力が低下する現象である[10]。Blaha 効果中の歪速度急変試験から変形応力の strain-rate sensitivity と超音波振動による応力減少量との関係図を求め、この図に基づいて結晶中の運動転位と不純物との相互作用に関する情報を得てきた[1-9]。strain-rate sensitivity と応力減少量との関係は、多くの不純物とわずかな林転位を含んだすべり面上を運動する転位に及ぼす超音波振動の影響を表していると考えられている。この論文のシリーズは、材料としてこれまで２価不純物を混入した KCl 単結晶について調べられてきた。この論文では、１価陽イオンの不純物を混入した KCl 単結晶を用いて同様な実験方法により得られた転位の運動に関する情報を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の準備

KCl:Li+ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%)単結晶と KCl:Na+ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%)単結晶の２種類を、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

*一般科目
2009年9月 7日受付

のブロックにへき開した試料を 973 K で 24 時間保持後、室温まで 40 Kh^{-1} で冷却した。この熱処理の目的は、できるだけ試料中の転位密度を低くする（転位を取り除く）ためである。さらに、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。これは、試料中の不純物を分散させるためである。

2.2　超音波振動付加下での歪速度急変試験

その２種類の試料を温度範囲 80～300 K でその試験温度で約 30 分間保持後、<100>方向に沿って圧縮変形させた。その試験中、試料の温度変化は２K 以内であった。その圧縮と同じ方向に超音波振動応力（振動数 20 kHz）が振動子によって１～２分間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。

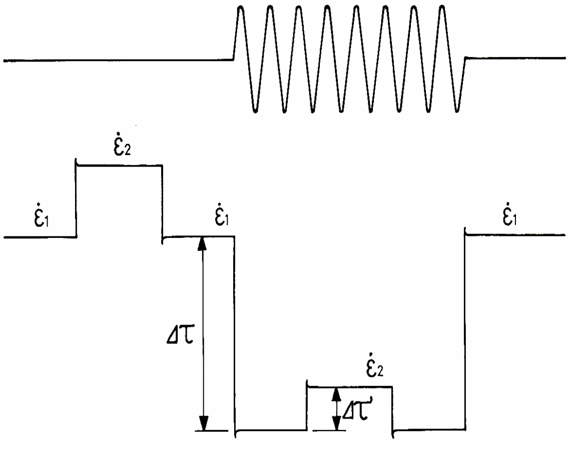

図１　超音波振動応力 τ_v 付加下での歪速度急変試験.

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。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 $\Delta\tau$ で表す。これは、一定な温度と歪で応力振幅の増加とともに大きくなる。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、その応力変化量を $\Delta\tau'$ で表す。$\Delta\tau'$ から求めた不純物による有効応力の strain-rate sensitivity $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\varepsilon})$ 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 μm min^{-1} だからである。

実験装置の概略図と超音波振動応力付加下での歪速度急変試験が論文[11]に示されている。これまで述べてきたように一定な温度と歪での $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\varepsilon}$ 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、$\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\varepsilon}$ と歪との関係の２つのグラフから求められている。

3.　実験結果と考察

3.1　strain-rate sensitivity と応力減少量との関係

超音波振動応力付加下での歪速度急変試験から得られた、Li^+ を混入した KCl 単結晶の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係図が図２に示されている。

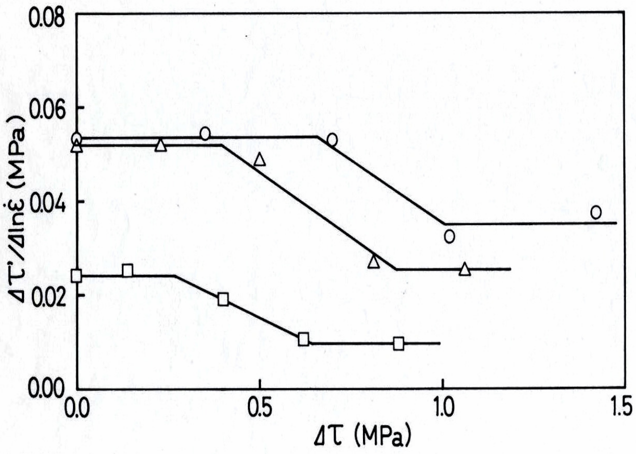

図２　様々な温度 T での $KCl:Li^+$（LiCl 仕込み濃度 0.5mol%、せん断歪 12%）の strain-rate sensitivity と応力減少量 $\Delta\tau$ との関係．温度 T：（○）122K，（△）146K，（□）177K.

その strain-rate sensitivity はある一定な歪で、応力減少量とともに変化している。その関係図には、２屈曲点と２つの平坦部が見られる。応力減少量 $\Delta\tau$ の小さい側の屈曲点を τ_{p1}、$\Delta\tau$ の大きい

側の屈曲点をτ_{p2}とする。図２は、様々な温度での歪 12 %の KCl:Li$^+$単結晶の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係を示している。試料の温度が高くなると、τ_{p1}とτ_{p2}は応力減少量の小さい側へ移動している。図２と同様な現象が KCl:Na$^+$単結晶でも観察されている。KCl:Li$^+$では 221 K 以上の温度で、KCl:Na$^+$では 279 K 以上の温度でτ_{p1}は現れなくなる。図３a に 299 K での KCl:Li$^+$の strain-rate sensitivity と応力減少量との関係図を、図３b に 279 K での KCl:Na$^+$のそれが示されている。

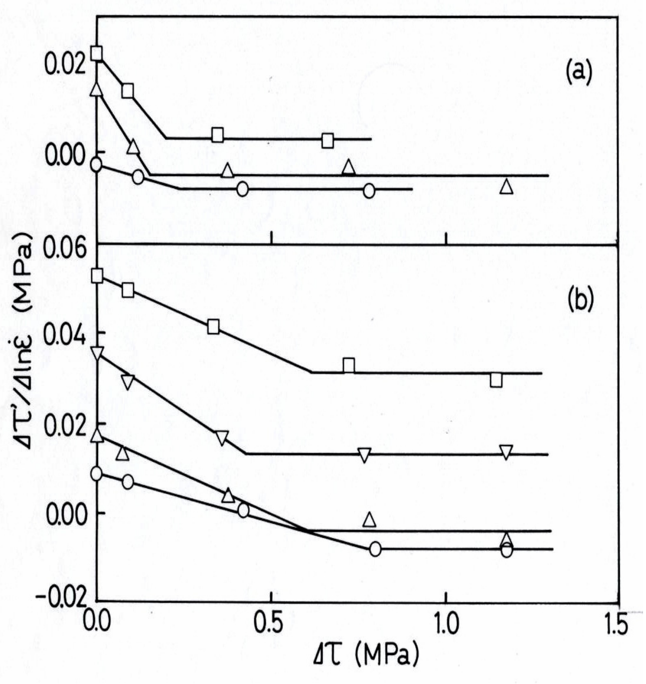

図 3　様々な歪εでの strain-rate sensitivity と$\Delta\tau$との関係. (a) 299K での KCl:Li$^+$ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%)．ε：(○) 24%, (△) 28%, (□) 32%. (b) 279K での KCl:Na$^+$ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%)．ε：(○) 8%, (△) 14%, (▽) 20%, (□) 26%.

両試料ともに、様々な歪での strain-rate sensitivity と応力減少量との関係図にτ_{p1}は観察されていない。これらの現象は以下のように解釈することができる。小さい応力振幅の超音波振動応力では、図２に示すような低い温度で転位の平均長さに影響を及ぼすことができない。しかし、KCl:Li$^+$の図３a や KCl:Na$^+$の図３b のような高い温度では、たとえ小さい振幅の応力でも影響を及ぼすことができる。これは、転位が振動の助けで前進運動するとき、たった１種類の不純物による有効応力をτ_{p1}は示しているようである[11]ということと、strain-rate sensitivity が以下の式によって与えられているという考えに基づいている

$$(\Delta\tau' / \Delta \ln \dot{\varepsilon}) = \frac{kT}{bld} \qquad (1)$$

kはボルツマン定数、bはバーガースベクトルの大きさ、lは転位片の平均長さ、そしてdは障害の幅の大きさである。図３a に示されているように KCl:Li$^+$は歪 24 %、歪 28 %で 0.11 MPa よりも大きな$\Delta\tau$で、strain-rate sensitivity は負になっている。KCl:Na$^+$は図３b に示しているように歪８%で 0.42 MPa よりも大きな$\Delta\tau$、歪 14 %で 0.50 MPa よりも大きな$\Delta\tau$で strain-rate sensitivity は負になっている。strain-rate sensitivity と応力減少量との関係について、KCl:Li$^+$では温度 216 K 以上で、KCl:Na$^+$では 246 K 以上で負の strain-rate sensitivity が観察されている。

3.2　τ_{p1}，τ_{p2}とτ_yの温度依存性

τ_{p1}，τ_{p2}と降伏応力τ_yの温度依存性が、KCl:Li$^+$に対しては図４a に、KCl:Na$^+$に対しては図４b に示されている。τ_{p1}とτ_{p2}は歪とともに少し変化しているため、これらの図のある温度でのτ_{p1}とτ_{p2}値は平均値を示している。降伏応力は、応力－歪曲線の弾性変形領域から外挿した直線と、容易すべり領域の応力－歪曲線の接線との交点で求められている。図 4a と b のτ_{p1}の曲線は転位と不純物との間の力対距離関係を角型[12]であると仮定して、最小二乗法から描かれている。図３のτ_{p2}とτ_yの２つの曲線はデータの点をなるべく

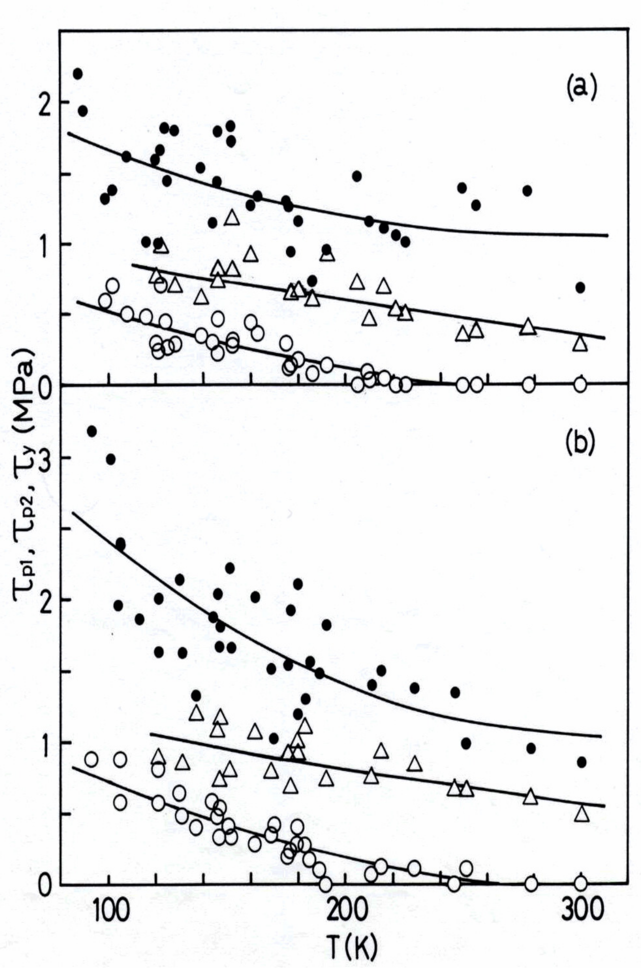

図 4　(a) $KCl:Li^+$ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) と（b）$KCl:Na^+$（NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%）の（○）τ_{P1},（△）τ_{P2} 及び （●）降伏応力τ_y と温度との関係.

多く通るように近似したものである。両試料ともに、その温度範囲内でτ_yの変化と同様にτ_{p1}とτ_{p2}は温度の増加とともに減少している。高温領域でτ_{p1}がゼロになるところの臨界温度T_C（不純物が運動転位にとって障害のはたらきを失う温度）は、$KCl:Li^+$では約 250 K、$KCl:Na^+$では約 270 K であることが図 4 a, b から調べられる。T_Cの値は、これまで降伏応力の温度依存性から求められてきた[13 - 18]。そのとき、低温での降伏応力から室温のような高温のほぼ温度に対して一定な降伏応力（この領域を“plateau”と呼ばれている）を差し引いた応力を、不純物による有効応力であると定義されている。つまり、高温でのそのような降伏応力をその試料の内部応力として評価されている。しかし、このような内部応力の評価の仕方には問題があるようである。その理由は、T_Cよりも高い温度で、温度の増加とともにその降伏応力は徐々に減少しているためである。内部応力は温度には依存しない。図 4 a と b の黒丸印で示している降伏応力でも、T_C値よりも高い温度で温度とともに徐々に減少しているのが観察できる。これは、降伏応力の非熱的成分が剛性率を通して温度に依存しているためである（剛性率の温度依存による)。さらに、降伏応力を用いて、塑性変形中の転位と弱い障害物（不純物や空格子点など）との相互作用を調べることは困難であると考えられる理由は、次のような実験結果による。降伏応力は、転位速度、転位密度や、転位の増殖に依存する[19]。

両試料のτ_{p2}は、温度の減少とともに増加し、τ_{p1}の曲線へと徐々に近づいている。これと同じような現象は $KCl:Br^-$や $KCl:I^-$でも観察されている[20]。両試料のこのような結果は、温度の減少とともに転位片の長さ分布が狭くなっていることを示しているのかもしれない。

4.　結言

$KCl:Li^+$ と $KCl:Na^+$ の strain-rate sensitivity と振動による応力減少量$\Delta\tau$との関係には 2 つの屈曲点と 2 つの平坦部が見られる。試料の温度が高くなると、その 2 屈曲点の$\Delta\tau$値であるτ_{p1}とτ_{p2}は応力減少量の小さい側へ移動する。さらに温度を上げると、τ_{p1}は現れなくなる。これらの現象は、小さい応力振幅の超音波振動応力では、低い温度で転位の平均長さに影響を及ぼさないが、高い温度ではたとえ小さい振幅の応力でも影響を及ぼすことができると解釈できる。

その両試料ともにτ_{p1}とτ_{p2}は、その温度範囲内でτ_yのように温度の増加とともに減少する。τ_{p1}がゼロになる臨界温度T_Cは、$KCl:Li^+$では約 250

K、KCl:Na^+では約 270 K 付近である。

参考文献

[1] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号（2006）95.
[2] *Idem, ibid.* 第 39 号（2006）100.
[3] *Idem, ibid.* 第 39 号（2006）105.
[4] *Idem, ibid.* 第 40 号（2007）93.
[5] *Idem, ibid.* 第 40 号（2007）97.
[6] *Idem, ibid.* 第 40 号（2007）101.
[7] *Idem, ibid.* 第 41 号（2008）113.
[8] *Idem, ibid.* 第 41 号（2008）117.
[9] *Idem, ibid.* 第 41 号（2008）121.
[10] F. BLAHA and B. LANGENECKER, *Z. Naturwiss.* **20** (1955) 556.
[11] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.
[12] A. J. E. FOREMAN and M. J. MAKIN, *Philos. Mag.* **14** (1966) 911.
[13] M. SUSZYŃ SKA, *Kristall. Technik.* **9** (1974) 1199.
[14] J. B. DRYDEN, S. MORIMOTO and J. S. COOK, *Philos. Mag.* **12** (1965) 379.
[15] N. S. STOLOFF, D. K. LEZIUS and T. L. JOHNSTON, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 3315.
[16] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN, G. J. ZYDZIK and T. Y. KOMETANI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56** (1973) 369.
[17] T. KATAOKA and T. YAMADA, *Japan. J. Appl.Phys.* **16** (1977) 1119.
[18] F. GUIU and T. G. LANGDON, *Phil. Mag.* **30** (1974) 145.
[19] W. G. JOHNSTON and J. J. GILMAN, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 129.
[20] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi.* (a) **134** (1992) 397.