

# 転位と不純物との相互作用に関する研究

## その 11 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、有効応力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 XI Groping for a suitable force-distance relation between a  
dislocation and the impurity in KCl single crystals doped with  
monovalent impurities by effective stress-temperature relation

Yohichi KOHZUKI

Abstract

An attempt to select the most suitable force-distance relation between a dislocation and the monovalent cation impurity 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 by the linear relationship of effective stress and temperature. However, it was difficult to select the most suitable of the three at 80 to 300 K for the two kinds of single crystals: KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl 0.5 mol% in the melt) and KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl 0.5 mol% in the melt). Critical temperature,  $T_C$ , at which the effective stress due to the impurities is zero was further obtained on the three force-distance relations for both the specimens.

Key words: plastic deformaion, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation, force-distance relation, effective stress due to monovalent cations, critical temperature

### 1. 緒言

転位が不純物を乗り越えるモデルは多くある。その中から適合するモデルを判別する方法として、不純物濃度  $c$  と不純物による有効応力  $\tau^*$  との関係や、温度  $T$  と  $\tau^*$  との関係がある[1-4]。Mott - Nabarro、Seeger や、Friedel のモデルは  $\tau_0^* \propto c$ 、Fleischer のモデルは  $\tau_0^* \propto c^{1/2}$  ( $c > 10^{-4}$ ) である。 $\tau_0^*$  は温度 0 K での変形応力の熱的成分である。応力と温度との関係に関しては、Mott - Nabarro のモデルは  $\tau - T^{2/3}$  関係のグラフで、Seeger のモデルは  $\tau^{2/3} - T^{2/3}$  関係で、Friedel の

モデルは  $\tau - T$  関係で、Fleischer のモデルは  $\tau^{1/2} - T^{1/2}$  関係で、modified Fleischer のモデルは  $\tau^{1/3} - T^{1/2}$  関係で、転位と障害物（不純物や空格子点など）との力対距離の関係が角型の場合は  $\tau^{2/3} - T$  関係で、それが放物線の場合は  $\tau^{2/3} - T^{2/3}$  関係で、それが三角形の場合は  $\tau^{2/3} - T^{1/2}$  関係でそれぞれ直線関係となる。ここでは、その力対距離の関係が角型、放物線、三角形の場合の 3 つのモデル[5]が、KCl:Li<sup>+</sup> と KCl:Na<sup>+</sup> について調べられている。その 3 つのモデルには、Friedel の関係[6]を導入している。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その Friedel の関係は、低濃度の不純物を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。Friedel の関係を導入したその力対距離の関係が角型、放物線、三角形のモデルを、ここではそれぞれ SQ、PA、そして TR と名づける。その 3 つの中から最も適合するモデルを調べる。

## 2. 実験方法

大きさ  $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$  の  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  ( $\text{LiCl}$  仕込み濃度  $0.5 \text{ mol}\%$ ) 単結晶と  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  ( $\text{NaCl}$  仕込み濃度  $0.5 \text{ mol}\%$ ) 単結晶の 2 種類を熱処理後、温度範囲  $80 \sim 300 \text{ K}$  で、 $\langle 100 \rangle$  方向に沿って圧縮変形させながら超音波振動付加下での歪速度急変試験を行った。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  $\Delta\tau$  で表す。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。この  $\Delta\tau'$  から変形応力の strain-rate sensitivity ( $\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon}$ ) を求めた。超音波振動応力付加下での歪速度急変試験が、このシリーズのその 10 [7] に概略的に示されている。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 不純物による有効応力と温度との関係

これまで  $\tau_{p1}$  の観察から、転位と、転位の運動に対して弱い障害物との相互作用に関する情報を与えてきた。 $\tau_{p1}$  と温度との関係は、転位と不純物との相互作用を表す力対距離の関係を示している [8, 9]。 $\tau_{p1}$  と温度との関係に基づいて、最も適合するモデルがここでは調べられている。このシリーズでは、その力対距離の形が角型、放物線、そして三角形のモデルについて調べられている。図 1a は  $\text{KCl}:\text{Li}^+$ 、図 1b は  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  について、転位と不純物との相互作用が SQ で近似されていることを示している。

そのとき、 $\tau^{2/3}$  と温度  $T$  との間で直線関係になる。その直線が 横軸  $T$  と交わる温度  $T_C$  の値は

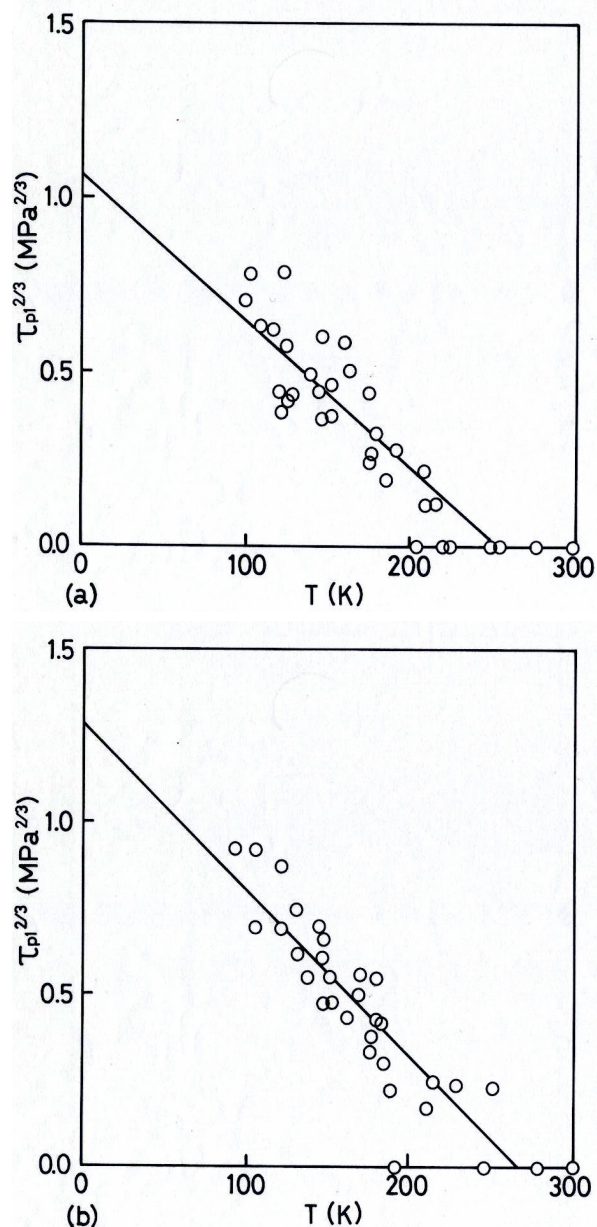


図 1 (a)  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  ( $\text{LiCl}$  仕込み濃度  $0.5 \text{ mol}\%$ ) と (b)  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  ( $\text{NaCl}$  仕込み濃度  $0.5 \text{ mol}\%$ ) の有効応力と温度との直線関係。

$\text{KCl}:\text{Li}^+$  では  $254 \text{ K}$ 、 $\text{KCl}:\text{Na}^+$  では  $267 \text{ K}$  である。 $T_C$  の値は、その不純物濃度には影響を受けない [8, 9]。しかし、それは次の式からわかるように歪速度  $\dot{\epsilon}$  には依存する

$$T_C = (\Delta G_0 / k) \ln[\dot{\epsilon} / \{\rho b^2 v_d (L_0 / L)^2\}] \quad (1)$$

$\Delta G_0$  はすべり面上での転位と不純物との間の相互作用エネルギーの最大値、 $k$  はボルツマン定数、

$\rho$ は運動転位の密度、 $b$ はバーガースベクトルの大きさ、 $\nu_D$ はデバイ振動数、 $L_0$ はすべり面上にある不純物の平均間隔、そして $L$ は転位片の平均長さである。

図 1a, b のその直線を温度 0 K へ外挿することによって得られる  $\tau_{p0}$  値は、KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) では 1.10 MPa、そして KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) では 1.45 MPa である。 $\tau_{p0}$  は原子の熱振動の助けをかりずに転位がその不純物を乗り越える有効応力であると考えられている。両試料の転位と不純物との相互作用を他の 2 つのモデル、すなわち PA あるいは TR で近似するとき、 $T_C$  と  $\tau_{p0}$  の値が表 1 に示されている。

有効応力  $\tau_{p1}$  と温度  $T$  との関係について、SQ のモデルで転位とその不純物との相互作用を近似するとき

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

PA のモデルは

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

そして TR のモデルは

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

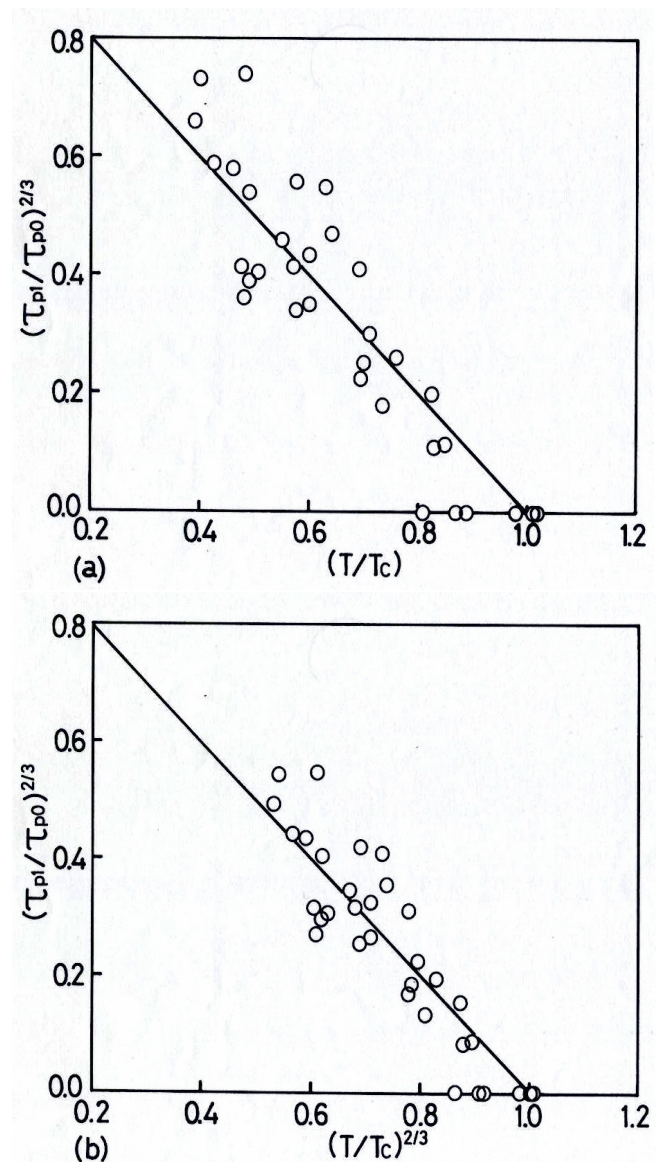
で直線関係になる。KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) に対する方程式 (2) ~ (4) の結果が図 2 a-c に、KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) のそれが図 3 a-c にそれぞれ示されている。図 2 a-c と図 3 a-c の直線の傾きは最小二乗法によって求められている。

表 1 各試料中の転位と不純物との相互作用について、それぞれの力対距離関係での  $\tau_{p0}$  と  $T_C$  の値

力対距離の関係	試料	$\tau_{p0}$ (MPa)	$T_C$ (K)
角型	KCl:Li <sup>+</sup>	1.10	254
	KCl:Na <sup>+</sup>	1.45	267
放物線	KCl:Li <sup>+</sup>	1.73	256
	KCl:Na <sup>+</sup>	2.29	266
三角形	KCl:Li <sup>+</sup>	2.44	257
	KCl:Na <sup>+</sup>	3.16	271

しかし、これらの図から見られるように、その 3 つのモデルの有効応力と温度との直線関係の違いを判別することができない。このことは、Ono[10]が付加応力と温度との直線関係からも同様な結果を得ている。また、LiF:Mg<sup>2+</sup> (150 ppm) に関して、様々なモデルの変形応力と温度との直線関係から、硬さのメカニズムを決定するのは十分な判断の基準ではないと報告している[11]。

その 3 つの力対距離の関係に関して、両試料とも力対距離のそのモデルの種類に関係なく  $T_C$  はほぼ同じ値である。表 1 から、KCl:Li<sup>+</sup> の  $T_C$  値は KCl:Na<sup>+</sup> のそれと比較して明らかに小さい。



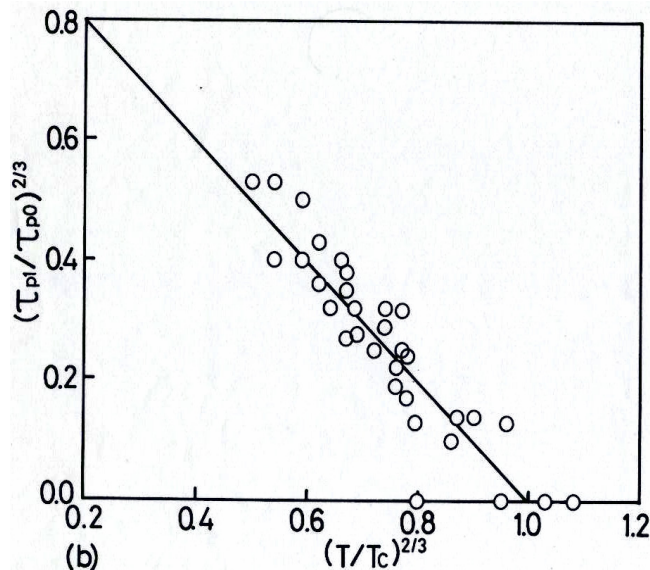
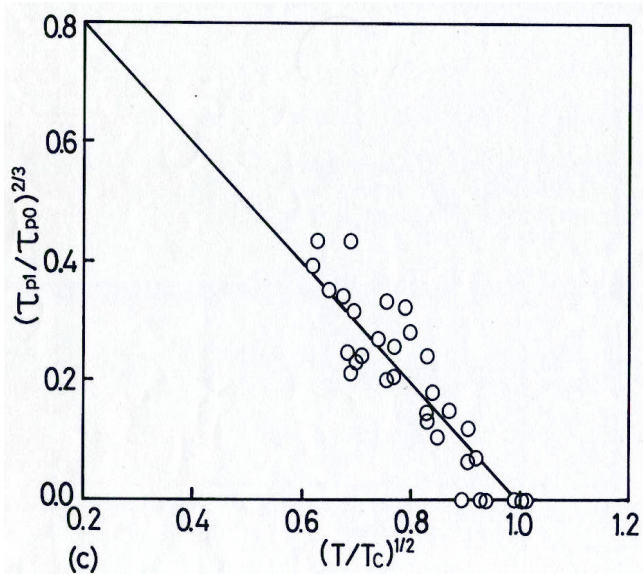


図2 KCl:Li<sup>+</sup> (LiCl仕込み濃度 0.5 mol%) の有効応力と温度との関係.その単結晶中の転位とその不純物との相互作用を近似したモデル:(a)角型の力対距離、(b)放物線の力対距離、(c)三角形の力対距離.

このシリーズのその8で、不純物として Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> または Ba<sup>2+</sup> を混入した KCl 単結晶について、その2価陽イオンのサイズが母材の K<sup>+</sup> イオンサイズに小さい側から徐々に近づくとき、 $T_c$  値は増加する傾向にあることを以前に述べた [12]。1 価陽イオンの不純物を混入した KCl 単結晶についても、その1 価陽イオンのサイズが小さ

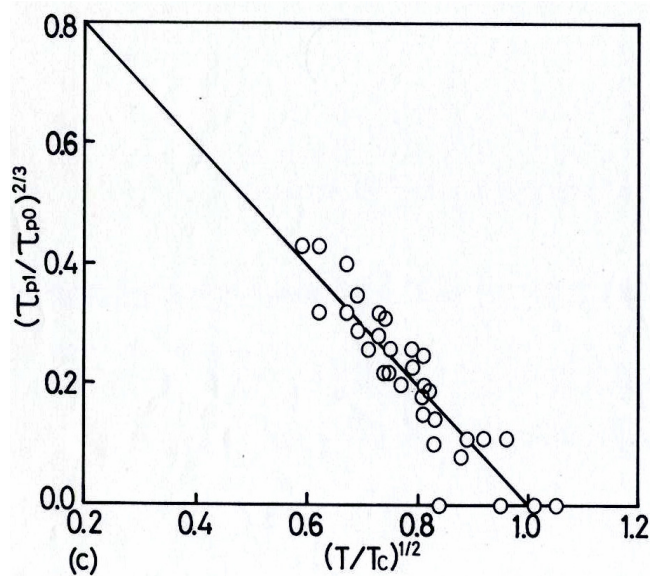
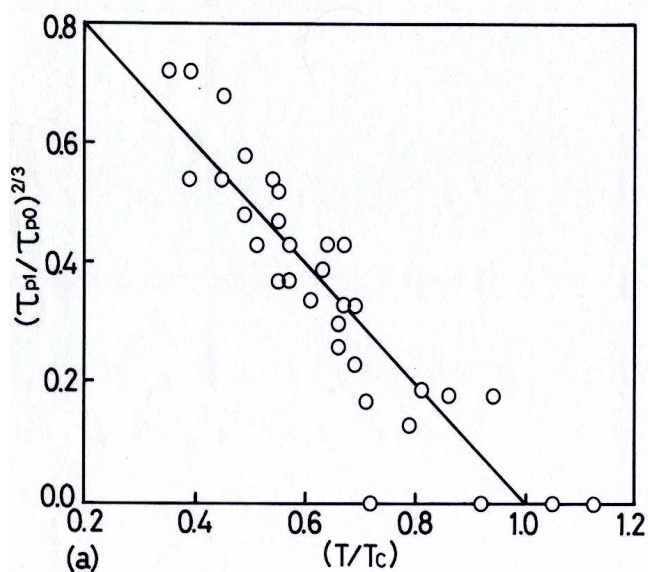


図3 KCl:Na<sup>+</sup> (NaCl仕込み濃度 0.5 mol%) の有効応力と温度との関係.その単結晶中の転位とその不純物との相互作用を近似したモデル:(a)角型の力対距離、(b)放物線の力対距離、(c)三角形の力対距離.



い側から母材の K<sup>+</sup> イオンサイズに近づくにつれて、 $T_c$  値が増加する傾向にあるのかもしれない。

#### 4. 結言

KCl:Li<sup>+</sup> と KCl:Na<sup>+</sup> 単結晶中の転位と不純物との力対距離関係(転位と不純物との相互作用を表す)を、有効応力  $\tau_{p1}$  と温度  $T$  との直線関係に基づいて調べると、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判別することはできない。 $T_C$ の値は、その両試料ともにそのモデルの種類にかかわらずほぼ同じで、KCl:Li<sup>+</sup>では254から257 K、KCl:Na<sup>+</sup>では266から271 Kである。KCl:Li<sup>+</sup>の $T_C$ 値は、KCl:Na<sup>+</sup>のそれと比較すると明らかに小さい。

### 参考文献

- [1] H. CONRAD, *Acta Metall.* **14** (1966) 1631.  
 [2] *Idem*, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.  
 [3] 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.188.  
 [4] T. J. KOPPENAAL and M. E. FINE, *Trans. Metall. Soc. AIME* **224** (1962) 347.  
 [5] A. J. E. FOREMAN and M. J. MAKIN, *Philos. Mag.* **14** (1966) 911.  
 [6] J. FRIEDEL, “Dislocations” (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.  
 [7] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 42 号 (2009) 87.  
 [8] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **134** (1992) 397.  
 [9] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.  
 [10] K. ONO, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 1803.  
 [11] J. SOULLARD and P. VEYSSIERE, *Acta Metall.* **31** (1983) 1177.  
 [12] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 41 号 (2008) 117.

