

転位と不純物との相互作用に関する研究 その 12 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、不純物による strain-rate sensitivity の温度依存性からの模索

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part XII Groping for a suitable force-distance relation between a
dislocation and the impurity in KCl single crystals doped with
monovalent impurities by relative curve of the strain-rate sensitivity
due to the impurities and temperature

Yohichi KOHZUKI

Abstract

We attempted to select the most suitable force-distance relation between a dislocation and the monovalent cation impurity among the three models, which are a square force-distance relation, a parabolic one, and a triangular one taking account of the Friedel relation. Groping for the most suitable force-distance relation was conducted by the dependence of strain-rate sensitivity due to the impurities on temperature. However, it was difficult to select the most suitable of the three at 80-300 K for the two kinds of specimens: KCl:Li⁺ (LiCl 0.5 mol% in the melt) and KCl:Na⁺ (NaCl 0.5 mol% in the melt).

Key words: plastic deformation, strain-rate cycling tests, ultrasonic oscillation, force-distance relation, strain-rate sensitivity due to monovalent cation impurities

1. 緒言

不純物を混入した結晶の微小硬度は、その不純物の分布[1]や、状態[2-4]が重要な役割をはたす。焼入れした試料の変形応力は、結晶中の不純物の状態によってその不純物濃度 c の依存性が異なる。変形応力の熱的成分もまたそれによって、その温度依存性が異なる。たとえば、様々なアルカリハライド結晶（温度 0 K の LiF:Mg²⁺ [5]、78 K の NaCl:Ca²⁺ [6]、室温での KCl:Ba²⁺ [7]、室温での 2 価不純物 (Ca²⁺, Sr²⁺ または Ba²⁺) を含んだ NaCl、NaBr、KCl や、KBr の単結晶[2]) につい

て、その変形応力（転位がその 2 価不純物を乗り越えるのに必要な応力）は \sqrt{c} に比例して大きくなる。そのとき下の式のように、その変形応力 τ は温度 T とともに変化し、転位と不純物との相互作用のモデルは Fleischer のモデル[5]で近似される $(\tau/\tau_0)^{1/2} = 1 - (T/T_c)^{1/2}$ (1)

τ_0 は温度 0 K での τ の値、 T_c は不純物が転位の障害としてのはたらきを失う臨界温度である。試料の温度が室温よりも高くなると、運動転位の周りの歪場によってその I-V (Impurity-Vacancy)

dipole の再配向が生じる。この場合、その変形応力は c に比例して大きくなり、温度には依存しなくなる[8]。結晶中の不純物を転位が引きずりながら動くような温度範囲では、その変形応力の逆温度依存性（温度が高くなるとともに変形応力が大きくなる）が観察され、鋸歯応力（Portevin - LeChatelier 効果[9]）が応力 - 歪曲線に表れる[10, 11]。わずかに CdCl_2 (50 ppm) を含んだ NaCl 単結晶について、この効果が温度 393 K 以上で確認されている[12]。試料の温度がさらに高くなると、I-V dipole はその結晶中で分解する。その結果、その変形応力の激しい減少が起こる。

温度 0 K での変形応力に及ぼす不純物濃度の影響や、温度による変形応力の熱的成分の変化から、転位が不純物を乗り越えるモデルをこれまで決めてきた[13]。このシリーズのその 11 では、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）について、最も適合するモデルを有効応力 τ_{p1} と温度 T との関係に基づいて調べた。さらに、臨界温度 T_c についても様々なモデルに関して求められた。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 つのモデルの中から、不純物による strain-rate sensitivity と温度との関係に基づいて適合するモデルを調べている。これらの 3 つのモデルには、Friedel の関係[14] が導入されている。

2. 実験方法

$\text{KCl}:\text{Li}^+$ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%)単結晶と $\text{KCl}:\text{Na}^+$ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%)単結晶の 2 種類を熱処理後、温度範囲 80 から 300 K で、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。

超音波振動付加下での歪速度急変試験が、このシリーズのその 10 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 strain-rate sensitivity の温度依存性

両試料の不純物による strain-rate sensitivity の温度依存性がこれまで述べてきた 3 種類の力対距離関係 (SQ, PA, TR) について調べる。転位が置換型不純物を原子の熱振動の助けをかりて乗り越えるとき[15]、その歪速度 $\dot{\epsilon}$ はアレニウス型方程式によって表現されると仮定されている[16]、つまり

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-\Delta G/kT) \quad (2)$$

$\dot{\epsilon}_0$ は頻度因子、 ΔG は転位の運動に関する活性化の自由エネルギー、そして k はボルツマン定数である。もし、エントロピーの変化 ΔS を無視できるとすると、方程式 (2) の ΔG は活性化のエンタルピー ΔH によって置き換えることができるかもしれない。すなわち、 ΔH は次のように表される[17, 18]

$$\Delta H = \alpha kT \quad (3)$$

α は定数である。 ΔH は以下の方程式から計算することができる[17-20]

$$\Delta H = -kT^2 (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau)_T (\partial \tau / \partial T)_{\dot{\epsilon}} \quad (4)$$

方程式 (3) と (4) を結合させると

$$(\partial \tau / \partial \ln \dot{\epsilon})_T = -(\partial \tau / \partial T)_{\dot{\epsilon}} T / \alpha \quad (5)$$

転位と不純物との相互作用を SQ で近似できるとすると下の式が成立する

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

τ_{p0} は温度 0 K での有効応力 τ_{p1} の値である。方程式 (5) の $(\partial \tau / \partial T)_{\dot{\epsilon}}$ は方程式 (6) を温度 T で微分することから次のように得られる

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

PA で近似できるとすると、方程式 (5) の

その12 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、不純物による strain-rate sensitivityの温度依存性からの模索 (上月)

$(\partial\tau/\partial T)_\dot{\epsilon}$ は以下の式で与えられる

$$\partial\tau_{p1}/\partial T = -\{(T_c/T)^{2/3} - 1\}^{1/2} \tau_{p0}/T_c \quad (8)$$

TR で近似できるとすると、方程式 (5) のそれは次のように与えられる

$$\partial\tau_{p1}/\partial T = -3\{(T_c/T) - (T_c/T)^{1/2}\}^{1/2} \tau_{p0}/(4T_c) \quad (9)$$

さらに方程式 (5) に方程式 (7) を代入すると、SQ で転位と不純物との相互作用を近似したときのその不純物による strain-rate sensitivity は

$$(\partial\tau/\partial \ln \dot{\epsilon}) = \{(3\tau_{p0})/(2T_c)\} \{1 - (T/T_c)\}^{1/2} T/\alpha \quad (10)$$

同様に方程式 (5) と (8) から、PA で近似したときのその不純物による strain-rate sensitivity は

$$(\partial\tau/\partial \ln \dot{\epsilon}) = (\tau_{p0}/T_c) \{(T_c/T)^{2/3} - 1\}^{1/2} T/\alpha \quad (11)$$

そしてまた方程式 (5) と (9) から、TR で近似したときのそれは

$$(\partial\tau/\partial \ln \dot{\epsilon}) = \{(3\tau_{p0})/(4T_c)\} \{(T_c/T) - (T_c/T)^{1/2}\}^{1/2} \times (T/\alpha) \quad (12)$$

から求めることができる。図 1 a は KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%)、図 1 b は KCl:Na⁺ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の結果を示している。つまり、それぞれの曲線は SQ の方程式 (10)、PA の方程式 (11)、TR の方程式 (12) から計算された不純物による strain-rate sensitivity と温度 T との関係に一致している。これらの図の実線は SQ で転位と不純物との相互作用を近似したときの不純物による strain-rate sensitivity と温度との関係を、点線は PA で近似したときのその関係を、一点鎖線は TR で近似したときのその関係をそれぞれ示している。図 1 a と b の白丸印で示したデータは、ある温度での不純物による strain-rate sensitivity $(\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon})_p$ である。この

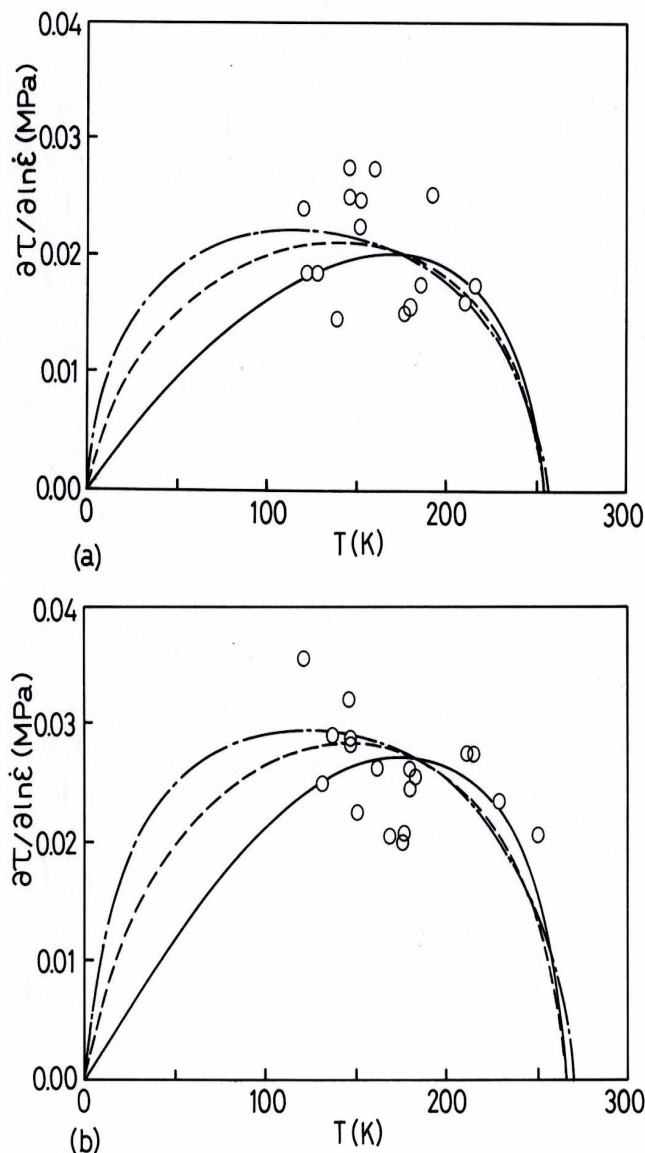


図 1 (a) KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) と (b) KCl:Na⁺ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の、その不純物による strain-rate sensitivity $(\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon})_p$ の温度依存性。(○) $(\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon})_p$ を近似したモデル: (—) 角型の力対距離, (- - -) 放物線の力対距離, (- · - ·) 三角形の力対距離。

$(\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon})_p$ は、KCl:Li⁺ (LiCl 仕込み濃度 0.5 mol%) と KCl:Na⁺ (NaCl 仕込み濃度 0.5 mol%) の strain-rate sensitivity と $\Delta\tau$ との関係図で、最初の平坦部と第 2 の平坦部の strain-rate sensitivity との差によって求められており、図 2 の $(\Delta\tau'/\Delta \ln \dot{\epsilon})_p$ によって与えられている。

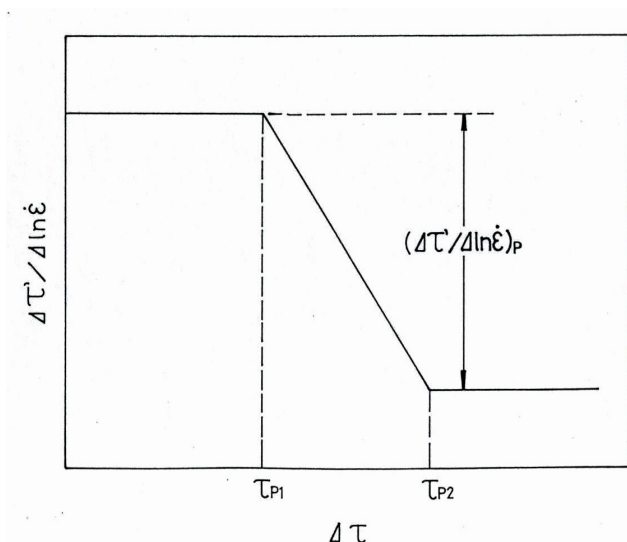


図2 ある歪での strain-rate sensitivity $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ と応力減少量 $\Delta\tau$ との概略関係.

この理由は、このシリーズのその9で既に述べられた[21]。略述すると、

1. $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は歪に依存せず一定である[22, 23]。
2. 一定な温度での $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は不純物濃度の平方根 \sqrt{c} にほぼ比例する[21]。(不純物濃度は転位片の平均長さ l の逆数に関係し ($\sqrt{c} \propto 1/l$)、 $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ は $kT/(bld)$ で表すことができるため。 b はバーガースベクトルの大きさ、 d は障害物(不純物の周りに形成される歪場)の幅である。)

以上この2点の実験結果に基づいている。Granato と Lücke[24, 25]による離脱タイプの仮説に関して、Ohgaku と Takeuchi[26, 27]によって述べられているように $\ln Q_H^{-1}$ と $\ln \Delta\tau$ との関係の結果からもそのように予想されるであろう。その概要は、既にこのシリーズその3の緒言に述べられた[28]。 Q_H^{-1} は内部摩擦の振幅依存領域である。

図1 a と b から観察されるように、両試料の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ と温度との関係をどの力対距離関係のモデルで近似できるのか、その温度範囲で決

めるのは困難である。しかし、もし温度約 100 K 以下の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ を得ることができたら、不純物による strain-rate sensitivity の温度依存性を基にしてその3つのモデルの中から両試料の適合するその力対距離の関係を選ぶことができるだろう。なぜならば、図1 a と b から観察されるように、温度約 100 K 以下のある一定な温度での不純物による strain-rate sensitivity は、100 K 以上のそれと比較してその3つの力対距離関係では大きく異なるためである。

4. 結言

KCl:Li⁺ と KCl:Na⁺ 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、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測定温度範囲内で判別するのは困難である。しかし温度約 100 K 以下で、それらのモデルの不純物による strain-rate sensitivity に大きな違いがあるので、約 100K 以下の $(\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon})_p$ の値を得ることができれば、この方法からその両試料の適合するその力対距離関係のモデルを選ぶことができるだろう。

参考文献

- [1] M. LAKSHMIPATHI RAO and V. HARI BABU, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **16** (1978) 821.
- [2] G. Y. CHIN, L. G. VAN UITERT, M. L. GREEN, G. J. ZYDZIK and T. Y. KOMETANI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56** (1973) 369.
- [3] G. A. ANDREEV and V. A. KLIMOV, *Sov. Phys. Solid State* **22** (1980) 2042.
- [4] K. NARASIMHA REDDY and U. V. SUBBARAO, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K73.

その12 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、不純物による strain-rate sensitivityの温度依存性からの模索 (上月)

- [5] R. L. FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [6] R. P. HARRISON, P. L. PRATT and C. W. A. NEWAY, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1** (1964) 197.
- [7] S. V. LUBENETS and V. I. STARTSSEV, *Sov. Phys. Solid State* **10** (1968) 15.
- [8] P. L. PRATT, R. CHANG and C. W. A. NEWAY, *Appl. Phys. Lett.* **3** (1963) 83.
- [9] A. PORTEVIN and F. LECHATLIER, *Compt. Rend. Acad. Sc.* **176** (1923) 507.
- [10] H. YOSHINAGA, *J. Japan Soc. for Tech. of Plasticity* **12** (1971) 322 (in Japanese).
- [11] A. D. RODRIGUEZ and J. CASTAING, *Scripta Metall.* **9** (1975) 551.
- [12] L. M. BROWN and P. L. PRATT, *Philos. Mag.* **8** (1963) 717.
- [13] H. CONRAD, *Acta Metall.* **14** (1966) 1631.
- [14] J. FRIEDEL, "Dislocations" (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.
- [15] F. GUIU and T. G. LANGDON, *Philos. Mag.* **30** (1974) 145.
- [16] J. W. CHRISTIAN and B. C. MASTERS, *Proc. R. Soc. A* **281** (1964) 240.
- [17] H. CONRAD, *J. Metals*, **16** (1964) 582.
- [18] *Idem*, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.
- [19] B. N. DEY and W. R. TYSON, *Phys. Status Solidi (a)* **9** (1972) 215.
- [20] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 271.
- [21] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第41号 (2008) 121.
- [22] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **134** (1992) 397.
- [23] Y. KOHZUKI, T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3612.
- [24] A. V. GRANATO and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 583.
- [25] *Idem, ibid.* **27** (1956) 789.
- [26] T. OHGAKU and N. TAKEUCHI, *Phys. Status Solidi. (a)* **102** (1987) 293.
- [27] *Idem, ibid.* **105** (1988) 153.
- [28] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第39号 (2006) 105.

