

UDC 539.389.1.096
546.33'131-162

NaCl単結晶の低温における塑性変形機構

Low-Temperature Deformation and Dislocation Mechanism
in NaCl Single Crystals.

金 鉉 奎*・中 村 和 夫*・鈴 木 敬 愛*

Hyongyu KIM, Kazuo NAKAMURA and Takayoshi SUZUKI

1. ま え が き

LiF単結晶の塑性変形は、20 K以下の低温で、パイエルス機構によって律速されるとすると降伏応力の実験結果を矛盾なく説明することができる。¹⁾(以下〔I〕として引用する。)また、同じ温度領域で変形の活性化体積もパイエルス機構として必要な性質を備えている。²⁾(以下〔II〕として引用する)。

結晶転位のパイエルス応力は、結晶構造によって異なるとともに、原子間相互作用の形に依存すると考えられる。Kurosawa³⁾はNaCl型イオン結晶においてパイエルス応力が結晶の種類とともにどのように変るかを計算したが、最近 Ishioka⁴⁾は原子間力の形とパイエルス応力の関係についてより一般的な解析的計算を行っている。同じNaCl型イオン結晶の間で、パイエルス応力がどのように変るかを調べるためにLiFの他にNaCl, KCl等のイオン結晶のパイエルス応力を系統的に調べてゆく必要がある。

Granzler等⁵⁾はNaCl中の刃状転位のパイエルス応力を電子計算機によって計算し、1.41~2.15kg/mm²の値を得ている。したがって、これと直接比較すべき実験が必要である。また、Argon等⁶⁾が測定した高純度NaClの降伏応力(15 K以上)は、極低温領域でパイエルス機構が働いている可能性を示唆している。

本研究の目的は、NaCl単結晶の降伏応力を4.2 Kまで測定し、Argon等のデータとも比較しつつ、パイエルス機構が働くかどうかを調べて、NaClのパイエルス応力を推定し、かつ、Granzler等の計算結果、LiFの実験値と比較することである。

2. 実験方法

Harshaw Chemical Company から購入したNaCl単結晶のブロックから劈開によって2.5×2.5×10mmの試料を用意した。原子吸光分析法によって求められた不純物濃度はMg ; 1.3ppm, Ca ; 11ppm(重量濃度)である。各試料片は乾燥した窒素ガス雰囲気中700℃で

2.5時間焼鈍した。焼鈍後の試料に残っている転位密度は、腐蝕孔の数から求めて、平均 $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ であった。腐蝕液は酢酸と塩化亜鉛の飽和溶液10滴を酢酸20 mlに加えた物である。⁶⁾

降伏応力の測定は液体ヘリウム温度(4.2 K)から室温の範囲に亘って行ったが、実験装置、および方法については〔I〕に記述したとおりである。

3. 実験結果および解析

図1はNaClの臨界分解せん断応力(以下、単に降伏応力) τ_y と絶対温度Tの関係である。降伏応力が極低温領域で急激に増大する傾向は、LiFの場合¹⁾と同様であり、またArgon等⁶⁾のデータからも予想されたとおりである。Argon等の用いたNaClは、ここで用いた結晶より高純度である(Mg, Ca等1 ppm以下と報告されている)が、歪速度の違いを考慮すれば、77 K以上の温度で降伏応力に殆ど差はない。

100K以下の温度範囲で τ_y を絶対温度の平方根 \sqrt{T} に対してプロットすると図2のようになる。比較のためにArgon等⁶⁾のデータも一諸にプロットしてある。歪速度の違いも考慮して両者を比べると、15 Kでは大きな差はなく、20 Kと28 Kの2点では、Argon等のデータの方が高い値である。この2点を除けば、30 K以下で τ_y と \sqrt{T} の間にほぼ直線に近い関係が成立している。これは変形の律速過程がパイエルス機構であるときに期待されるものである。

〔I〕で説明したように、放物線の組合せで近似したパイエルス・ポテンシャルを転位が応力 τ のもとで熱活性化運動によってキンク対を形成しながら乗り越えて進むとすると、歪の進行速度 $\dot{\gamma}$ は次のように表わされる。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp[-U_0 \cdot (1 - \tau/\tau_p)^2 / kT] \quad (1)$$

$$\text{ただし, } U_0 = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{3}{4}\pi\right) a \cdot \sqrt{ab\tau_p E} \quad (2)$$

ここに、 τ_p はパイエルス応力、 $\dot{\gamma}_0$ は τ やTにはあまり強く依存しない頻度因子、 E は転位の線エネルギー、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 a はパイエルス・ポテンシャルの周期である。歪速度一定のもとでは次

研究速報

のような τ と T の関係に帰着する。

$$T/T_c = (1 - \tau/\tau_p)^2 \quad (3)$$

$$\text{ただし, } T_c = U_0/k \ln(\dot{\gamma}_0/\dot{\gamma}) \quad (4)$$

(3)式は、 τ と \sqrt{T} の間の直線関係を表わしている。パイエルス応力 τ_p 、すなわち絶対0度における降伏応力は図2のデータを $T=0\text{K}$ まで外挿して得られる。

図2の30K以下のデータ (Argon等のデータは除く) を用い、最小自乗法を適用して1つの τ_p と4つの T_c を決めると表1のようになる。

U_0 と $\dot{\gamma}_0$ は次のようにして求める。2つの歪速度 $\dot{\gamma}_1$ 、 $\dot{\gamma}_2$ とそれらに対応する T_{c1} 、 T_{c2} を用いて(4)式から $\dot{\gamma}_0$ を消去すれば次の関係が成り立つ。

$$U_0 = k \cdot \frac{T_{c1} \cdot T_{c2}}{T_{c2} - T_{c1}} \cdot \ln\left(\frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1}\right) \quad (5)$$

表1の $(\dot{\gamma}, T_c)$ の中から任意の2組を使って(5)式で U_0 を計算すると $0.11 \pm 0.01 \text{ eV}$ となる。さらに(4)式を用いて $\dot{\gamma}_0$ を求めると表2の上欄に示すような範囲の値となる。

求めた U_0 がパイエルス機構として妥当なものであるか否かは、(2)式によって E を見積り、それを弾性論による理論値 $\frac{1}{2}\mu b^2$ (μ は剛性率) と比較することによって判定する。 τ_p と U_0 を使って刃状転位 ($a=b$) とらせん転位 ($a=b/\sqrt{2}$) の場合について(2)式から E を計算し、 $\frac{1}{2}\mu b^2$ に対する比を求めると表2の最後の欄に示したようになる。0Kにおける剛性率として、 $\mu = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = 2.43 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ を用いた。0Kでの C_{11} 、 C_{12} の値はOverton等⁷⁾による。LiFの場合と同様に、実験による E の推定値と $\frac{1}{2}\mu b^2$ との一致は刃状転位の場合にとくによい。

表2の下の欄にはパイエルス・ポテンシャルを正弦関数で近似した場合の τ_p 、 U_0 等の推定値が掲げている。この場合の解析方法はLiFの場合に〔I〕で行ったと同様である。

活性化体積 v と応力 τ の関係を、LiFの場合に〔II〕で行ったと同様の方法で求めると図3のようになる。縦軸 v は b^3 を単位として描いてある ($b=3.98 \text{ \AA}$)。 v は $\tau > 250 \text{ g/mm}^2$ ($T < 30 \text{ K}$ 以下に対応する) では数 $10b^3$ と小さく、かつ応力とともに、ゆるやかに減少する。これはパイエルス機構の特徴の一つである。図3の実線は先に求めた τ_p と U_0 に対して得られる計算値である。直線Aはパイエルス・ポテンシャルが放物線の組み合わせの場合、曲線Bは正弦関数の場合で、それぞれ表2の τ_p と U_0 を用いて計算した。実験値とよく一致することは前述の解析が自己無撞着であることを意味する。

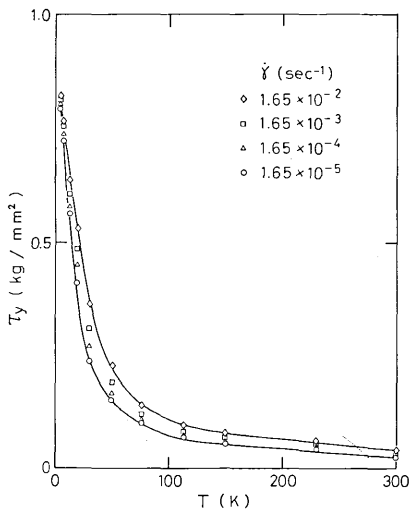


図1 NaCl単結晶の降伏応力 τ_y と絶対温度 T の関係

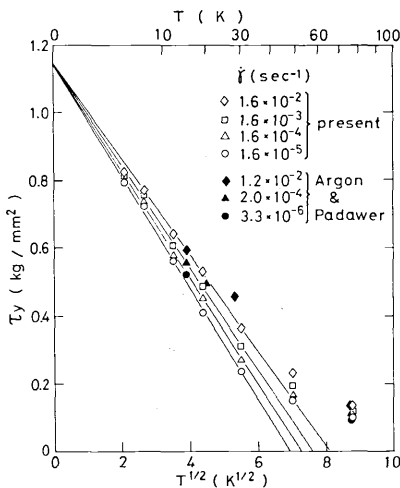


図2 降伏応力 τ_y と絶対温度の平方根 \sqrt{T} の関係

表1. 最小二乗法によって求めた τ_p と T_c

$\tau_p = 1.14 \text{ kg/mm}^2$	
$\dot{\gamma}$ (sec ⁻¹)	T_c (K)
1.65×10^{-2}	64.9
1.65×10^{-3}	57.4
1.65×10^{-4}	52.4
1.65×10^{-5}	48.0

表2. 解析結果のまとめ

Peierls potential	τ_p (kg/mm ²)	U_0 (eV)	$\dot{\gamma}_0$ (sec ⁻¹)	$E/\frac{1}{2}\mu b^2$	
				edge	screw
parabolic	1.14	0.11 ± 0.01	5×10^5 $\sim 5 \times 10^7$	0.80	2.25
sinusoidal	0.98	0.12 ± 0.02	$10^7 \sim 10^9$	0.80	2.22

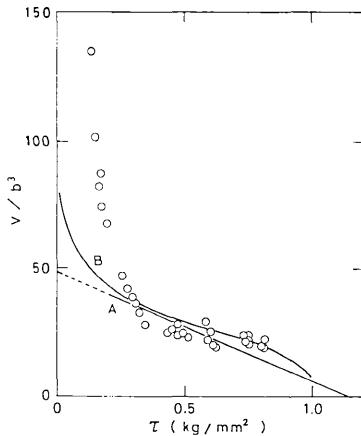


図3 降伏時の活性化体積 v と応力 τ の関係 (実線A, Bについては本文参照)

4. 考 察

(1) パイエルス応力

前節で、NaClのパイエルス応力として(解折の際に用いるパイエルス・ポテンシャルの型に依って) 1.14ないし、0.98kg/mm²の値を得た。これは、[I]で得たLiFの値の約1/2であるが、剛性率 μ を単位とすれば $\tau_p/\mu=0.4 \times 10^{-3}$ となり、LiFの場合の $\tau_p/\mu=0.5 \times 10^{-3}$ と大差ない。

NaCl中の刃状転位のパイエルス応力の電子計算機を用いた計算がGranzner等⁵⁾によって行われている。イオン間の反発力としてBorn-Mayerポテンシャルの他にもいくつかのポテンシャルを用いて比較し、パイエルス応力として1.41~2.15kg/mm²の値を得ている。これは、本実験の結果より大きく、さらに詳細な計算機実験が必要と考えられる。

(2) 変形を律速するのは刃状転位からせん転位か。

表2に示したように、実験から見積った転位の線エネルギー E の値と、弾性論による評価 ($\frac{1}{2} \mu b^2$) との大小関係からは、変形の進行が刃状転位成分によって律速されているとした方が具合がよい。しかし、弾性論による E の評価はいまいな要素を含んでいて、らせん転位の場合の2倍程度の喰い違いは許容範囲である。

刃状転位、らせん転位、いずれの成分が変形の進行を律速しているか、すなわち、求めたパイエルス応力がどちらの転位に対するものかを判定するためには、30 K以下で転位の易動度を測定する必要がある。

(3) 頻度因子 $\dot{\gamma}_0$

表2に示した $\dot{\gamma}_0$ の値には一桁程度の不確かさがあり、これを考慮すれば、[I]で得られたLiFの場合とほぼ同程度の大きさといえる。

$\dot{\gamma}_0$ は可動転位密度、キクの幅、キクの平均運動距離等に依存するもので、その具体的な表現として、いくつかのモデルが示されている。⁵⁾しかし、それらの比較検討のためには、転位の易動度の測定によって可動転位密度を知る必要がある。

(4) 不純物の影響

前節で記したように、本実験に用いたNaClとArgon等⁶⁾が用いた結晶とは不純物濃度が異なるが、30 K以下の降伏応力には殆ど差がないか、もしくは、わずかながら不純物濃度の大小とは逆の関係が見られる。Argon等のデータだけから前節のような解折によって、 τ_p , U_0 , $\dot{\gamma}_0$ 等を見積ることは出来ないが、不純物濃度の差および熱処理過程の若干の差違から、可動転位密度したがって $\dot{\gamma}_0$ に1桁程度の差があるとすれば二つの実験における降伏応力の差は納得できる大きさである。

5. ま と め

(1) NaCl単結晶の降伏応力を4.2~300Kの温度範囲で測定した。50 K以下で降伏応力は温度の低下とともに急激に上昇し、 $T < 30K$ では τ_y と \sqrt{T} の間にはほぼ直線的な関係が成り立つ。

(2) $T < 30K$ では塑性変形の進行は次の点からパイエルス機構によって律速されていると結論できる。

- a) 降伏応力の温度依存性。
- b) 降伏応力の歪速度依存性から求めた活性化エネルギーと、それから見積った転位の線エネルギーの妥当性。
- c) 活性化体積の応力依存性。
- d) 不純物濃度による影響が少ない。

(3) NaClのパイエルス応力は、パイエルス・ポテンシャルを放物線の組み合わせで近似したとき1.14kg/mm²、正弦関数で近似したとき0.98kg/mm²と推定される。これらの値はLiFの場合の約1/2、またGranzner等の計算値と比較すると50~80%の大きさである。

本研究の一部は、昭和49年度の本所選定研究費による。

参 考 文 献

- 1) 金鉉奎, 中村和夫, 鈴木敬愛: 生産研究 26 (1974) 174.
- 2) 金鉉奎, 中村和夫, 鈴木敬愛: 生産研究 26 (1974) 313.
- 3) T. Kurosawa: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 2096.
- 4) S. Ishioka: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 187.
- 5) F. Granzner, G. Wagner and J. Eisenblätter: Phys. Status solidi 30 (1968) 587.
- 6) A. S. Argon and G. E. Padawer: Phil. Mag. 25 (1972) 1073.
- 7) W. C. Overton and R. T. Swim: Phys. Rev. 84 (1951) 758.
- 8) 例えば P. Guyot and J. E. Dorn: Canad. J. Phys. 45 (1967) 983.