

## LiF 単結晶の低温における降伏強度

—パイエルス機構—

Yield Strength of LiF Single Crystals at Low Temperatures

—Peierls Mechanism—

金 鉉 奎\*・中 村 和 夫\*・鈴 木 敬 愛\*

Genkei KIM, Kazuo NAKAMURA and Takayoshi SUZUKI

## 1. ま え が き

単結晶の降伏応力を低温領域で測定して、パイエルス機構を調べ、転位のパイエルス応力を評価する実験は、従来主として B. C. C. 金属において行なわれてきた<sup>1)</sup>。イオン結晶のパイエルス応力は B. C. C. 金属にくらべて約 1 桁低く、数  $\text{kg}/\text{mm}^2$  と考えられているが<sup>2)</sup>、純度のよい結晶を用いて、より低い温度まで降伏応力の測定を行なえば、パイエルス機構による塑性変形が観察できると期待される。

LiF 単結晶の圧縮試験を 4.5 K—300 K の温度範囲で行ない、降伏応力の温度依存性および歪速度依存性を測定した。本報では、主として、パイエルス機構が支配していると考えられる 20 K 以下の実験結果について考察する。

## 2. 試料および実験方法

応用光研製の LiF 単結晶 (真空紫外用) のブロックから、劈開によって約  $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ mm}^3$  の試験片を約 100 本用意した。試料片はグラファイトのルツボに入れて石英管の中に約  $2 \times 10^{-5}$  Torr で真空封入し、750°C で 2.5 時間焼鈍した後、1°C/min の速度で冷却した。焼鈍後の試料に残っている転位の密度は、腐蝕孔の数から求めて、平均  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であった。

試料の純度は不明であるが、室温における降伏応力 (C. R. S. S.) 約  $100 \text{ g}/\text{mm}^2$  は、Harshaw の LiF (降伏応力約  $120 \text{ g}/\text{mm}^2$ 、不純物濃度 3 ppm<sup>3)</sup>) より低く、現在入手し得る LiF 単結晶のなかで最も純度がよいと考えられる。

圧縮試験はインストロン型材料試験機に取付けた液体ヘリウム・クライオスタットの中で行なった (図 1)。多くの場合、変形は試料がヘリウムの液面より上のガス中にある状態で行なわれる。温度制御は、液体中のヒータによる蒸発ガスの制御とともに、圧縮部分を囲う銅筒をヒータで加熱することによって行なう。温度測定には銅—コンスタンタン熱電対を用い、液体ヘリウム温度と

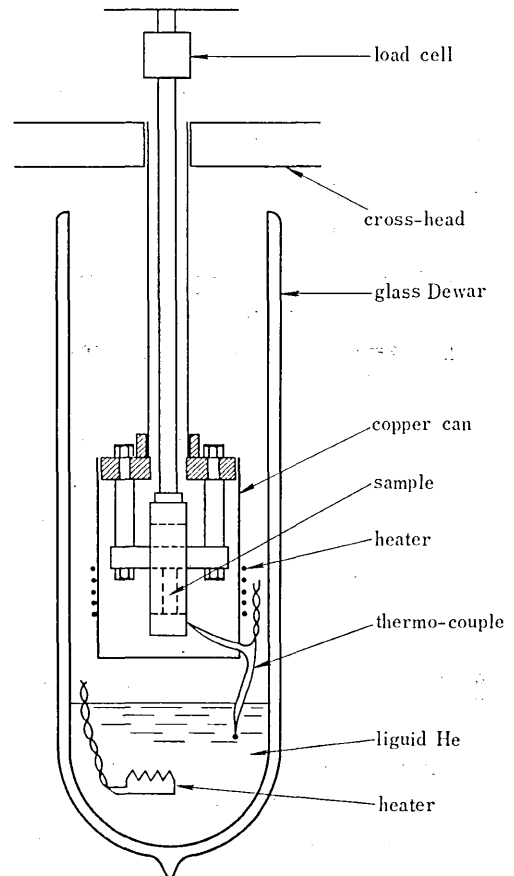


図 1 低温圧縮試験装置

圧縮用のステンレス製ブロックとの間の熱起電力を測る。温度の測定誤差は  $\pm 2\%$ 、試験中の温度の変動も  $\pm 2\%$  以下に制御した。

荷重の測定は、2.5 kHz まで応答するストレイン・アンプ (YEW 3126) とペン・レコーダを主に用いて行ない、変形速度が大きい時には直記式電磁オシログラフ (YEW 2901) を用いて記録した。応力の測定精度は、主として試料寸法の測定精度と、劈開面の平行度に依存しており、5% 程度の誤差がある。

変形速度は、 $\dot{\epsilon}$  方向の分解せん断歪速度にして 1.65

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

$\times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  と  $1.65 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  を主とし、20 K 以下では  $1.65 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ,  $1.65 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  および  $1.65 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$  の変形も行なった。

全ての試料は、一度室温において僅かに (0.05% 以下) 変形し、降伏応力を測ると同時に新しい転位を導入してから所定の温度に冷却し、いくつかの歪速度で変形を行なった。室温の降伏応力は多くの試料で  $100 \pm 5 \text{ g/mm}^2$  であるが、これを外れるものは後の測定からは除外した。

LiF の劈開面は {100}、圧縮軸の方位は  $\langle 100 \rangle$ 、迂り面は {110} で軸方向と  $45^\circ$  をなす。

3. 実験結果

圧縮速度  $8.2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$  の圧縮試験によって得られた LiF 単結晶の荷重 (軸応力) と歪の関係が図2である。応力-歪曲線の詳細を調べることは、本研究の主たる目的ではないので、図2では迂り方向のせん断成分に分解していない。4.5 K 以下の温度では、クラックを発生し応力-歪曲線は不安定となる。

図3は、せん断歪速度 (以下、単に歪速度  $\dot{\epsilon}$ )  $1.65 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  での臨界分解せん断応力 (以下単に降伏応力  $\tau_y$ ) と温度  $T$  の関係である。4.5 K 以下では降伏応力の決定は困難である。

降伏応力の温度依存性を明瞭にするために、対数目盛にプロットすると図4のようになる。 $T > 100 \text{ K}$  では  $\tau_y \propto T^{-1}$  が、 $15 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$  では  $\tau_y \propto T^{-1/2}$  がかなりよい近似である。 $T < 15 \text{ K}$  で  $\tau_y$  は、温度の下降と

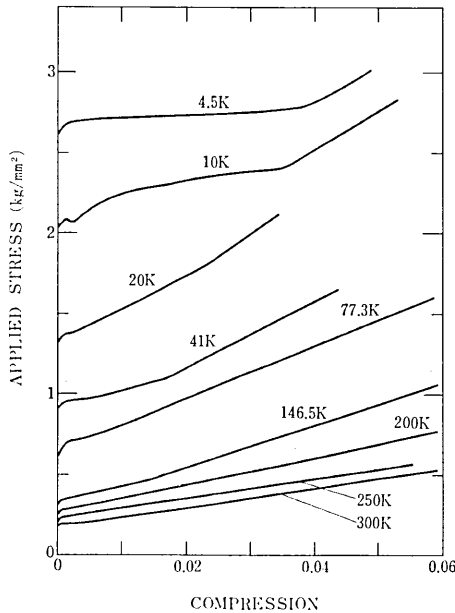


図2 LiF 単結晶の圧縮応力と歪の関係 (圧縮速度  $8.25 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ )

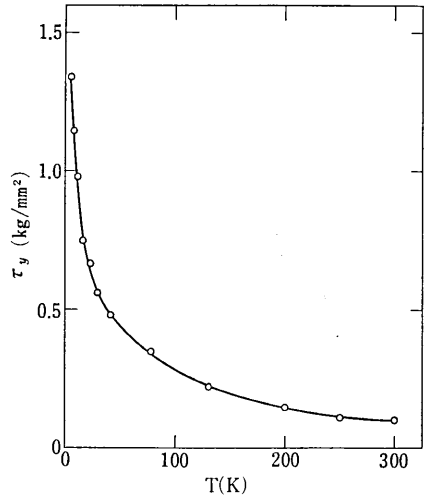


図3 LiF 単結晶の降伏応力  $\tau_y$  と温度  $T$  の関係 (歪速度  $\dot{\epsilon} = 1.65 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ )

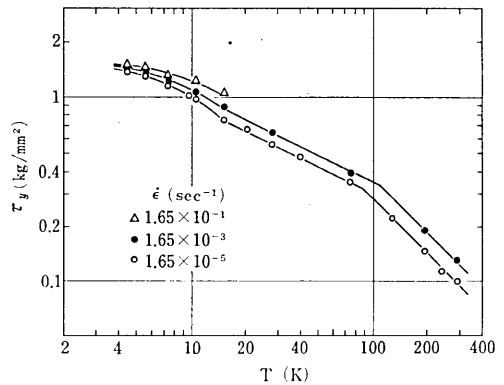


図4 LiF 単結晶の降伏応力  $\tau_y$  と温度  $T$  の関係

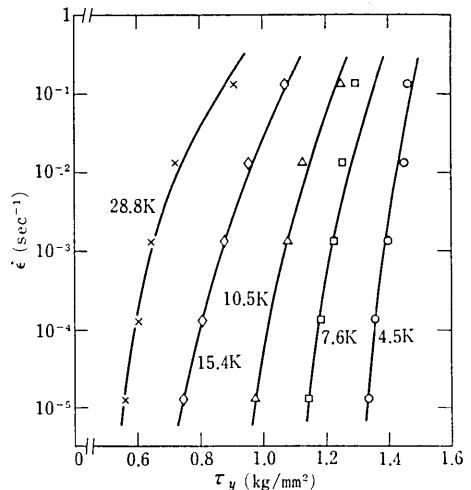


図5 LiF 単結晶の降伏応力  $\tau_y$  と歪速度  $\dot{\epsilon}$  の関係

研究速報  
 もに高温からの延長線より外れていったん上昇した後、一定値に近づく傾向を示す。歪速度の変化に伴う降伏応力の変化率も、温度が下がるとともに小さくなる。この温度領域における降伏応力と歪速度の関係が図5である。

4. 考 察

20 K 以下での降伏応力の温度依存性 (図4) は、パイエルス機構を考えたときに期待される傾向を示し、また、応力の大きさも、イオン結晶のパイエルス応力として予想された大きさである。以下に、20 K 以下の温度領域に限定して、パイエルス機構の理論を使って実験結果を解析する。

結晶の降伏あるいは変形が、転位の熱活性化運動によって制御されているものと仮定すると、歪速度  $\dot{\epsilon}$  は次の形に表わされる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp[-U(\tau)/kT] \quad (1)$$

ここに、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度。  $U(\tau)$  は転位の運動過程によって決る活性化エネルギーで、応力  $\tau$  の関数。  $\dot{\epsilon}_0$  も転位の運動機構によって異った形をとるが、ここではその内容には立ち入らないことにして、単なる定数と考える。

転位がパイエルス・ポテンシャルをキック対を形成して乗り越える機構 (double kink formation mechanism) の活性化エネルギーは、パイエルス・ポテンシャルを図6のような2次関数の繋ぎ合わせで近似した場合、次の形になる<sup>4)</sup>。

$$U(\tau) = U_0 (1 - \tau/\tau_p)^2, \quad \tau/\tau_p > 0.17 \dots \quad (2)$$

ただし、

$$U_0 = \left( \frac{1}{8} + \frac{3}{32} \pi \right) a^2 \sqrt{P \cdot E} \quad (3)$$

ここに、 $a$  はパイエルス・ポテンシャルの周期、 $E$  は転

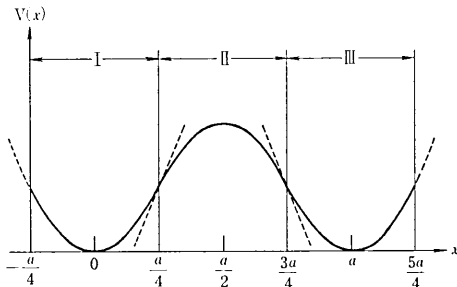


図6 2次関数を組み合わせたパイエルス・ポテンシャル

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & V(x) = \frac{1}{2} P x^2, & -\frac{a}{4} < x \leq \frac{a}{4} \\ \text{II} \quad & V(x) = \frac{P}{16} a^2 - \frac{1}{2} P \left(x - \frac{1}{2} a\right)^2, & \frac{a}{4} < x \leq \frac{3}{4} a \\ \text{III} \quad & V(x) = \frac{1}{2} P (x - a)^2, & \frac{3}{4} a < x \leq \frac{5}{4} a \end{aligned}$$

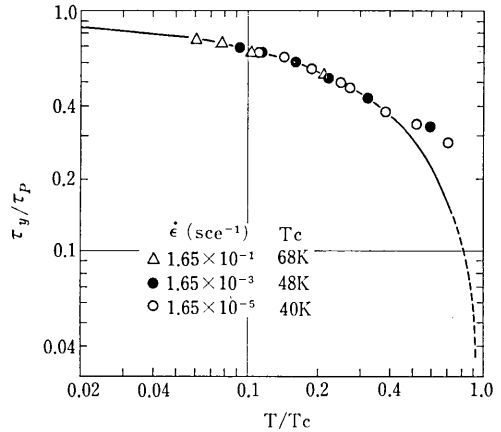


図7 降伏応力と温度の関係。実線は本文(4)式の関係。測定値は  $\tau_p = 2.0 \text{ kg/mm}^2$  と図中に示した  $T_c$  の値によって計算してある。

位の線張力で結晶のせん断弾性率を  $\mu$ 、バークス・ベクトルを  $b$  とすると  $E \approx \frac{1}{2} \mu b^2$  の程度である。パイエルス応力  $\tau_p$  は  $\tau_p \cdot b = P \cdot a/4$  で与えられる。

歪速度一定の実験条件では、(1)、(2)式より次の関係が成立つ。

$$T/T_c = (1 - \tau/\tau_p)^2 \quad (4)$$

ただし、 $T_c = \frac{U_0}{k \cdot \ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon})}$  (5)

降伏応力  $\tau_y$  と温度の関係 (図4) と(4)式を比較すると、 $\tau_p = 2.0 \pm 0.05 \text{ kg/mm}^2$  とするのが最も適当である。図7は、 $\tau_p = 2 \text{ kg/mm}^2$  として、各歪速度  $\dot{\epsilon}$  に応じて  $T_c$  を適当に決めて描いたもので、 $\tau/\tau_p > 0.4$  では(4)式がよい近似であることを示している。

$\tau_y$  と  $T$  の関係から求めた  $\tau_p = 2 \text{ kg/mm}^2$  を用いて  $\dot{\epsilon}$  と  $\tau_y$  の関係 (図5) を  $\dot{\epsilon}$  (対数目盛) と  $(1 - \tau/\tau_p)^2$  の関係に書きなおすと図8のようになる。(1)式と(2)式から期待される関係

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 - \frac{U_0}{kT} (1 - \tau/\tau_p)^2 \quad (6)$$

が、4.5 K ~ 15.4 K の4つの温度でよく成立つ。

図8より、 $\dot{\epsilon}_0 \approx 5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$  と求まるが、この値には約1桁の不確かさがある。また、図8の直線の傾きから  $U_0$  の実験値を求めることができ、4つの測定温度に関係なく  $U_0(\text{exp.}) \approx 1.35 \pm 0.05 \times 10^{-13} \text{ erg}$  となる。

$\tau_p = 2 \text{ kg/mm}^2$  に対応する  $U_0$  の理論値は(3)式で  $b = 2.84 \text{ \AA}$ 、 $\mu = 4.11 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  とすれば、刃状転位 ( $a = b$ ) および、らせん転位 ( $a = b/\sqrt{2}$ ) でそれぞれ次の値となる。

$$U_0(\text{th.}) \approx \begin{cases} 1.23 \times 10^{-13} \text{ erg} & (\text{刃状転位}) \\ 0.73 \times 10^{-13} \text{ erg} & (\text{らせん転位}) \end{cases}$$

実験値  $U_0(\text{exp.}) \approx 1.35 \times 10^{-13} \text{ erg}$  との一致は、刃状転

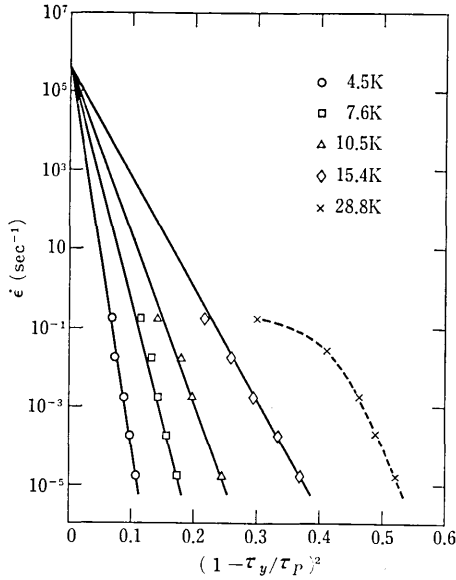


図 8 降伏応力と歪速度の関係.  $\tau_p = 2.0 \text{ kg/mm}^2$  とし  
てある.

位の場合に特によい. 刃状転位のパイエルス応力が高く  
て  $2 \text{ kg/mm}^2$ , らせん転位のパイエルス応力はこれより  
低く, 変形の進行は刃状転位のパイエル機構が律速して  
いると考えられる. しかし, (3)式の中の  $E$  の評価に  
は若干の不確定があるから,  $U_0$  の大きさだけから刃状  
転位と結論するのは誤るおそれがある.

$\dot{\epsilon} - \tau_y$  の関係から求めた  $\dot{\epsilon}_0$  と  $U_0$  の値を(5)式に入  
れて, 各  $\dot{\epsilon}$  に対する  $T_e$  の値を計算し, 先に  $\tau_y - T$   
の関係に合うように決めた  $T_e$  の値(図7)と比較すると,  
両者の喰い違いは5%以下である. したがって, 以上の  
解析は consistent なものと考えてよい.

最後に, パイエルス・ポテンシャルとして図6の形で

(P. 18よりつづく)

高圧力  $30 \text{ kg/cm}^2$  の下に液体クロマトグラフィーの実  
験を非水溶液系で行って次の結果を得た.

a) 各種有機化合物の溶離挙動を測定した結果, n-ヘ  
キサンを用いると3種のグループに分れ, イソプロピル  
アルコールでは大部分のものが同じ溶離挙動を示し, メ  
タノールでは, 大部分のものが強く吸着されて30分以  
上たっても溶出しなかった.

b) メタノールを溶離剤とした場合には, 大部分は30  
分以上たっても溶出しなかったが, アセトンとフェノー

なく正弦関数を仮定したとき得られる解析の結果を付記  
しておく. 活性化エネルギー  $U(\tau)$  は解析的な形に解く  
ことはできず, 数値計算によって  $\sigma = \tau/\tau_p$  と  $U(\sigma)$  の  
関係を描き, (2)式を用いて行なったと同様の手順で実  
験結果を解析すると,  $\tau_p = 1.75 \pm 0.05 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^6$   
 $\text{sec}^{-1}$ ,  $\tau = 0$  のときの活性化エネルギー  $U_0 \approx 1.35 \pm 0.06$   
 $\times 10^{-13} \text{ erg}$  となる.  $U_0$  の計算値は,  $\tau_p = 1.75 \text{ kg/mm}^2$   
のとき,  $1.40 \times 10^{-13} \text{ erg}$  (刃状転位)および,  $0.83 \times 10^{-13}$   
 $\text{erg}$  (らせん転位)である.

なお, 不純物が転位の運動を律速していると考えられ  
る  $20 \text{ K}$  以上の変形機構については, 別に論ずる予定で  
ある.

### 5. 結 論

LiF 単結晶の降伏応力は,  $4.5 \text{ K} - 15 \text{ K}$  の温度範囲で  
は, パイエル機構によって決っている. すなわち, 熱  
活性化によるキング対の形成機構によって, (1)降伏応  
力の温度依存性, (2)降伏応力の歪速度依存性, (3)活  
性化エネルギーの大きさを矛盾なく説明できる.

LiF のパイエルス応力は  $1.75 \sim 2.0 \text{ kg/mm}^2$  である.

本研究に際し, 本所, 大井光四郎教授より多大の御援  
助をいただきました. また, 応力の測定において小倉公  
彦氏の協力を得ました. 感謝の意を表します.

(1974年2月20日受理)

### 参 考 文 献

- 1) P. Guyot and J.E. Dorn: *Canad. J. Phys.* **45** (1967) 983.
- 2) 鈴木秀次著:「転位論入門」(アグネ) p. 237.
- 3) H. L. Fotedar and T. G. Stoebe: *Phil. Mag.* **23** (1971) 859.
- 4) V. Celli, M. Kabler, T. Ninomiya and R. Thomson: *Phys. Rev.* **131** (1963) 58.

ル, メチルエチルケトンとフェノールの完全分離は, 約  
30分以内に行われた.

c) n-ヘキサンを溶離液に使用した場合には, メチル  
エチルケトンなどの第一グループ, アニリンなどの第二  
グループ, ニトロベンゼンなどの第三グループに分れて  
分離し, 各グループ内での分離は, 困難であったが, グ  
ループ間の分離は容易で30分以内にこれらのグループ  
の分離が完全に行われた.

(1974年3月12日受理)