

# 点欠陥と力学スペクトロスコピー

(「金属」'98-11月号 別刷)

京都大学大学院工学研究科

沼倉 宏



# 点欠陥と力学スペクトロスコピー

沼倉 宏

## はじめに

「力学(的)スペクトロスコピー」とは、固体中の欠陥により生ずる力学的な緩和効果を、振動数をスキャンして測定する方法である。観測する現象は基本的には内部摩擦であるが、共振振動数よりも低い振動数領域で試料を強制振動させ、そのときのひずみの遅れ角を測定する。これを一定温度で5桁程度の振動数範囲にわたっておこない、振動数に対する内部摩擦スペクトルを得る。この方法では温度を一定に保つので、着目している欠陥の濃度や分布、また試料のマイクロ組織が定まった状態での応答を調べることができる。この利点を強調する意味で、「等温力学スペクトロスコピー」と言うこともある。

しかし、欠陥の緩和による遅れ角の大きさはただか  $10^{-2}$ rad (ラジアン) のオーダーで、 $10^{-5}$ rad 程度の変化が問題になることも多い。このような小さな遅れ角を直接測定するのは容易ではなく、Woïrgardら<sup>1)2)</sup>が装置を開発した当初は精度のよい測定はむずかしかったようである。それから約20年が過ぎ、その間彼ら自身および他の2, 3のグループが改良の努力を続けた結果、今日では共振自由減衰法にさほど劣らない精度の測定が可能になっている。さらに、最近になってすぐれた装置<sup>3)</sup>が市販されるようになり、装置開発のエキスパート以外の研究者にも利用できるようになってきた。

筆者自身はこのタイプの装置の開発を手がけたことはないが、2年ほど前に元祖であるポワティエの航空工学・力学高等学院(ENSMA)に滞在して、A.リヴィエール教授のグループと共同研究をおこ

なう機会を得た。その際にこの手法の有用性をあらためて認識し、帰国後も同グループと共同研究を続けている。また、近々筆者のグループもこのタイプの装置を導入する予定である。本稿ではこの方法の概略と、金属中の点欠陥のふるまいを調べた応用例を紹介したい。

## 測定原理と装置

固体中の欠陥は、大なり小なり周囲に局所的なひずみ場を作り出す。そのひずみ場が等方的でない場合、外部から応力が加えられるとその向きにしたがって欠陥が再配向し、加えた応力が緩和される。この現象が擬弾性緩和である。図1のように欠陥を含む固体に瞬間的に応力を加えてのち一定に保つと、まず弾性ひずみが現れるが、そののちひずみは時間とともに次第に増加してゆく。ここで

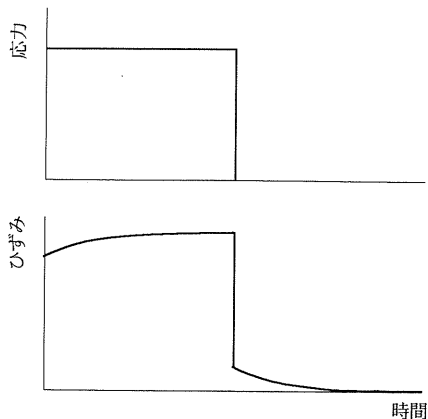


図1 擬弾性効果を示す固体に応力を加えて一定に保つと、時間遅れのあるひずみが現れる。平衡値に達したあとに応力を除いたときも同様な現象が生じる。

応力を取り除くとひずみはただちにゼロにはならず、残ったひずみは徐々に消えてゆく。欠陥の再配向により生じるこの余分なひずみ（擬弾性ひずみ）の時間変化は、欠陥の動きやすさによって決まる緩和時間 $\tau$ で特徴づけられる。同じ固体に振動応力を加えたときは、図2に示すようにひずみに定常的な遅れ、すなわち位相のずれ $\phi$ が生じる。力学的スペクトロスコピーでは、一定振幅で強制駆動したときのひずみの波形信号から $\tan \phi$ を求め、 $\tan \phi$ の振動数に対するスペクトルを得る。な

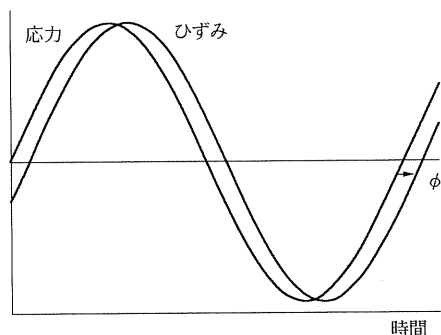


図2 擬弾性効果を示す固体に周期的応力を加えると、ひずみには定常的な遅れが生じる。

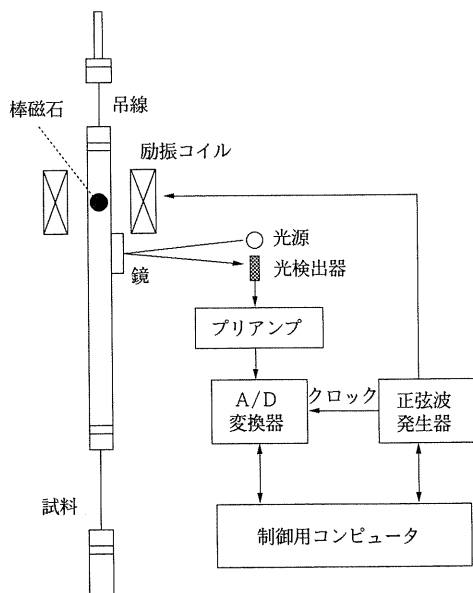


図3 逆吊りねじり振り子型の、強制駆動の位相遅れの測定装置の概念図。

お、内部摩擦 $Q^{-1} = \tan \phi$ である。

図3は測定装置のブロック図である。振動系には多くの場合、共振法でもよく使われている下端を固定した逆吊り振り振り子が用いられる。共振振動数 $f_0$ は、試料の形状にもよるが100~300 Hzになるようにする。 $f_0$ よりも低い振動数でヘルムホルツコイルなどを用いて一定振幅の振動を励起し、変位は光楯子法で検出する。

変位の振幅からは、試料の弾性定数が求められる。ただし、絶対値を求めるには弾性定数のわかっている試料を使って較正する必要がある。位相の遅れは普通は振動を駆動する正弦波信号を基準にして求めるが、励振にも振動系の支持部などに起因する遅れが大なり小なり生じるので、標準試料を使って補正することが必要になる。実際に試料に加わる応力を基準にとるのが最もよく、振動系に内部摩擦の小さい参照試料を組み込んで応力を測定してそこからの遅れを求めることも試みられている<sup>4)</sup>。

さて、角振動数 $\omega (= 2\pi f)$ の正弦振動を励起したときのひずみの時間変化は

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \phi) + \eta \quad (1)$$

と書ける。 $\eta$ はゼロ点のずれである。通常用いられるひずみ振幅の大きさは $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 程度である。このような小さなひずみにおいてはひずみは変位に比例するので、変位から得られる電気信号を適当に変換すれば $\varepsilon(t)$ を得ることができる。 $\varepsilon(t)$ の振幅と位相のずれを求めるには、まず $\varepsilon(t)$ を1/4周期、1/2周期、1周期にわたって積分する。積分は、変位の信号をA/D変換してコンピュータで加算してゆけばよい。それらを $I_1, I_2, I_3$ とすると、次のように表される。

$$\omega I_1 = \int_0^{\pi/2} \varepsilon(t) d(\omega t) \quad (2)$$

$$= \varepsilon_0 (\cos \phi - \sin \phi) + \frac{\pi}{2} \eta \quad (3)$$

$$\omega I_2 = \int_0^{\pi} \varepsilon(t) d(\omega t) \quad (4)$$

$$= 2 \varepsilon_0 \cos \phi + \pi \eta \quad (5)$$

$$\omega I_3 = \int_0^{2\pi} \varepsilon(t) d(\omega t) \quad (6)$$

$$= 2\pi \eta \quad (7)$$

以上を用いて、振幅 $\varepsilon_0$ と位相の遅れ $\phi$ のタンジェントが次の式から求められる。

$$\varepsilon_0 = \omega \sqrt{\left(I_1 - \frac{I_2}{2}\right)^2 + \left(\frac{I_2}{2} - \frac{I_3}{4}\right)^2} \quad (8)$$

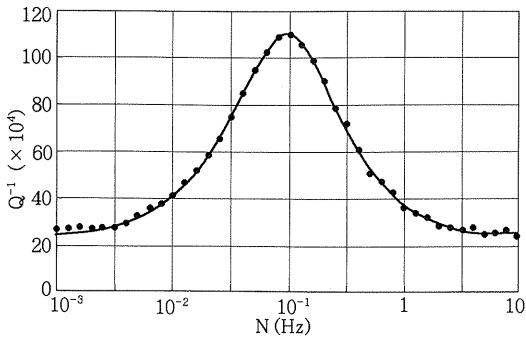


図4 等温スペクトロスコピーによる鉄中の炭素のスネークピークの測定例。(J.Woigard et al.: Rev. Sci. Instrum., 48 (1977), 1322)

$$\tan \phi = -\frac{I_1 - \frac{I_2}{2}}{\frac{I_2}{2} - \frac{I_3}{4}} \quad (9)$$

ところが、上式で求められる $\phi$ には共振現象に伴う位相のずれも含まれている。試料の擬弾性による位相の遅れ $\phi$ は、次式により与えられる。

$$\tan \phi = \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) \tan \phi \quad (10)$$

よって、 $\tan \phi \approx \tan \phi$ となるためには $\omega^2/\omega_0^2 \ll 1$ でなければならない。たとえば $\omega$ が $\omega_0$ の1/5程度では4%ほどの違いが生じるので、 $\omega_0$ を求めておいて上式を使って補正することが必要になる。

実際の測定においては、共振振動数がたとえば200 Hz程度の場合、40 Hz程度から順次振動数を下げてゆきながら、それぞれの振動数における $\epsilon_0$ と $\tan \phi$ を測定してゆく。振動数の間隔は対数目盛りで等間隔になるようにとればよい。図4はWoigardら<sup>1)</sup>による鉄中の炭素のスネークピークの測定例である。デバイ型の緩和ピーク(特集冒頭記事“標準擬弾性固体”の節(p.7)参照)の半値幅は $\log f$ のスケールでは1.14であり、ピークの全体を見るには振動数は最低4桁、しかしピークがいつも測定範囲の中央に位置するわけではないので、5桁から6桁にわたって測定できる必要がある。

低周波の等温スペクトロスコピーの難点の一つは時間がかかることで、たとえば $10^{-4}$  Hzでは1周期が $10^4$ 秒(2時間47分)であり、40 Hzから $10^{-4}$  Hzまで $\log f$ を0.1きざみで測定すると、各測定の1周期ぶんの時間の合計だけでも13.5時間になる。とこ

ろが振動を励起したての1周期めは測定には適さないので、少なくともこの2倍の時間がかかる。また、測定結果のばらつきを小さくするために測定を何周期かにわたって繰り返して平均をとることがよくおこなわれる。0.1 Hz程度までの振動数では10回ほど繰り返してもかかる時間はさほどではないが、振動数が低くなるとこれも容易ではなくなり、 $10^{-3}$  Hz程度より低い振動数範囲では高々2、3回の平均が現実的な線である。結局一つの温度における測定には1日半ないし2日かかり、温度を変えるときには新しい温度で系全体が安定するまで場合によっては半日程度待つ必要がある。たとえば10の異なる温度でのスペクトルを測定するとすると3週間以上を要することになる。

なお、共振法で異なる振動数で温度スキャンを何回かおこなってそれらの測定結果を振動数に対してプロットしなれば、等温スペクトルの測定を異なる温度で繰り返したのと同様なデータが得られる。共振法での1回の温度スキャンの測定に要する時間は典型的には半日程度であり、もし10の異なる振動数で測定をおこなうとすれば10日程度でできるであろうが、同一の試料で変えられる振動数の範囲は通常はせいぜい2桁であるから、等温スペクトロスコピーに匹敵するデータを得ることは簡単にはできない。

## 応用例

### 侵入型溶質原子の複合体

金属中の侵入型溶質原子による擬弾性緩和現象としては、本特集の冒頭にも紹介されている体心立方(bcc)金属中の軽元素によるスネーク緩和がよく知られている。スネーク緩和の場合は格子間位置を占める固溶軽元素の原子が周囲に異方性のあるひずみを作るので、外部応力が加えられるとその向きにしたがってそれぞれの原子が再配向する。いっぽう面心立方(fcc)構造の場合、格子間位置は八面体位置も四面体位置も対称性は立方対称で母格子と同じなので、それらの位置を占める侵入型原子の作るひずみ場には異方性がなく、単独の侵入型原子による力学緩和効果は生じえない。

ところが、炭素を固溶したニッケルにおいては振動数1 Hzで250°C付近に緩和ピークが現れること

が古くから知られている<sup>5)</sup>。このピークの大きさは炭素濃度の2乗にほぼ比例するので、固溶炭素原子のペアの再配向によるものとされている。われわれのグループは共振法で単結晶を用いて緩和強度の結晶方位依存性を調べ、緩和の原因は図5に示すような八面体位置を占める炭素原子の第2近接位置のペアであることを示唆する結果を得た<sup>6)</sup>。そのうちピークの大きさの炭素濃度依存性を精密に調べなおしてみたところ、ランダム分布のなかでたまたまペアの配置になる場合に期待される「濃度の2乗」よりはゆるやかであることが明らかになった。これは炭素原子どうしに引力的相互作用がはたらいていることを意味し、これまで得られた実験結果から結合エネルギーは0.05~0.10eV程度であると推定している。

個々の溶質原子の間にこのような相互作用がはたらく場合、形成される複合体の数は温度に依存する。具体的には、Bを結合エネルギーとすると  $\exp(B/kT)$  に比例する。共振法の実験で、低い

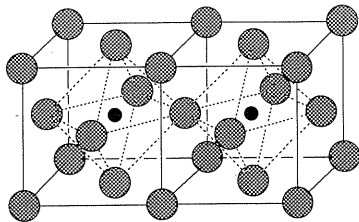


図5 ニッケル中で八面体格子間位置を占める炭素原子の第2近接配置のペア。灰色の丸がニッケル原子、黒丸が炭素原子を表す。

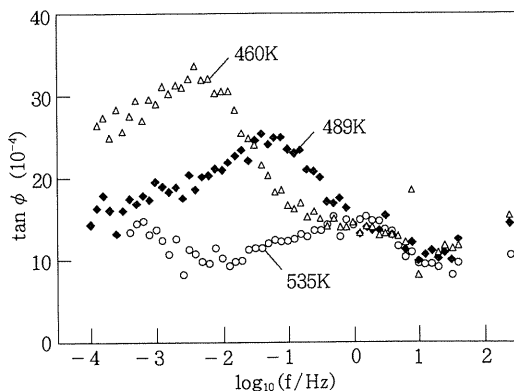


図6 Ni-1.6at% C(多結晶)における炭素ペアの再配向による緩和ピーク。(沼倉：日本金属学会1997年秋期大会口頭発表(1997年9月26日, 仙台))

振動数でピークが低温に現れるときはピークが大きくなるのが定性的にはわかってはいたが、温度をスキャンする測定では温度の変化とともに複合体の濃度も変わってしまうので、もし単純なデバイ型の緩和であったとしても緩和ピークの形はゆがんでしまい、定量的な解析は望めない。

図6に、Ni-1.6at% C多結晶試料の等温スペクトルをENSMAの装置で測定した結果の一部を示す。低温でピークが低振動数に現れるところではバックグラウンドの差し引きかたがむずかしいが、低温になるほど緩和強度が大きくなるのが明らかである。また、緩和ピークの幅は単一の緩和時間から期待される幅より1.5倍ほど広い。これは、第2近接ペアが再配向するときにはいったん第1あるいは第3近接配置に変わる必要があるためと考えられ、後者であると仮定して緩和のカイネティクスを解析すると実験結果を定性的に説明できる<sup>6)7)</sup>。

さてピークの大きさの温度依存性であるが、点欠陥の応力誘起再配向は協力現象の一種であり、緩和強度はまず温度の逆数に比例する。その効果と、観測されたピークの幅の温度依存性も考慮に入れて実験結果を定量的に調べてみると、緩和強度の温度依存性は  $\exp(B/kT)$  にしたがってペアの濃度が増加するとしただけでは説明しきれないことがわかった。因子  $\exp(B/kT)$  の温度変化はこの温度範囲では  $B \approx 0.15\text{eV}$  のときに最も急になるが、実験から求められた緩和強度は温度の低下とともにそれよりも急に増大する。この理由はいまのところわかっておらず、モデルと実験の両面からさらに検討する必要がある。

### 規則格子結晶中の点欠陥

高温構造材料として期待されている  $\text{Ni}_3\text{Al}$  をはじめとする金属間化合物は、それぞれに特徴的な規則格子構造をとる。規則格子合金における点欠陥や転位のふるまいは通常の固溶体合金とはかなり異なり、そのために材料として特異な性質を示すことがある。変形強度が温度上昇とともに高くなる  $\text{Ni}_3\text{Al}$  などの強度の逆温度依存性はその例で、このような物質について強度と組織制御を中心に広範な研究が進められている。

$\text{Ni}_3\text{Al}$  については擬弾性緩和の実験がいくつかの

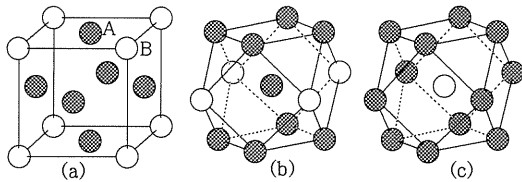


図7 L<sub>12</sub>型A<sub>3</sub>B規則格子における原子配列。(a)は単位胞、(b)と(c)はそれぞれA原子、B原子の周囲の最近接原子の配置を示す。

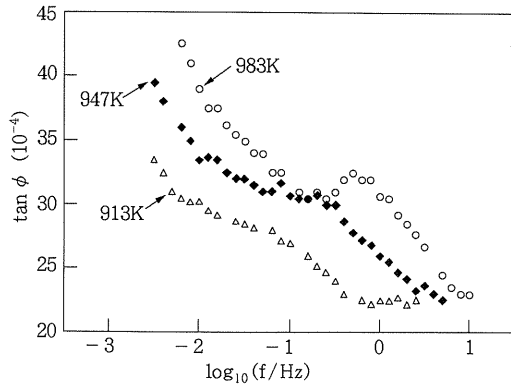


図8 Ni<sub>3</sub>Al(24at% Al) 単結晶試料の等温緩和スペクトル。(P.Gadaud et al.: 発表予定)

グループによりおこなわれており、700°C付近にデバイ型の緩和ピークが観測されている<sup>8)~11)</sup>。このピークの緩和速度

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (11)$$

の活性化エネルギーEは約3eVと報告されている。これはNi<sub>3</sub>Al中のNiの拡散の活性化エネルギーに近いので、このピークは構成原子の拡散ジャンプに起因するものと推定されていたが、詳しいメカニズムはわかっていなかった。筆者らは最近、これがNi副格子点を占めるAl原子のNi副格子点での再配向によるという解釈を提案した<sup>12)</sup>。

Ni<sub>3</sub>Alはfcc構造を基としたL<sub>12</sub>型とよばれる規則構造をとる。このタイプのA<sub>3</sub>B合金では、図7(a)に示すようにA原子は単位胞の面心位置(α副格子点)を占め、B原子は隅の位置(β副格子点)を占める。図7(b)および(c)は、A原子、B原子の周囲の原子配列を示している。この図からも見てとれるように、α副格子点の対称性はβ副格子点とは違って母格子の立方対称より低く、正方対称

である。よって、α副格子点の点欠陥は応力誘起再配向を起こしうる。実際、ローザンヌのグループによる単結晶を用いた実験の結果は、原因となる欠陥が正方対称であることを示唆している<sup>10)</sup>。

2元規則合金における内在的欠陥には両構成原子のアンチサイト欠陥B<sub>α</sub>とA<sub>β</sub>、両副格子の原子空孔V<sub>α</sub>とV<sub>β</sub>がある。これらのうち擬弾性緩和の原因となりうるのはB<sub>α</sub>とV<sub>α</sub>であるが、後者の再配向だとすると緩和の活性化エネルギーは空孔の移動のエネルギー(Ni<sub>3</sub>Alでは約1.2eV)になるはずで、実験(約3eV)と合わない。これに対し、B<sub>α</sub>の再配向と考えると活性化エネルギーのみならず前指数因子の大きさ(τ<sub>0</sub><sup>-1</sup>≈10<sup>18</sup>s<sup>-1</sup>)も説明できる<sup>12)</sup>。

最近筆者らは組成と方位が定まったNi<sub>3</sub>Alの単結晶試料を作製し、ENSMAグループと共同で等温スペクトルの測定をおこなった。図8に結果の一部を示す。組成は24at% Alで、ピークは小さいが明瞭に観測されている。このピークの大きさから欠陥の作るひずみの異方性を計算したところ、埋め込み原子法によるシミュレーションで求めたNiサイトを占めるAl原子のひずみの異方性と同じオーダーの値が得られた。注目すべきは測定温度が高いほうでピークが大きくなっていることである。前節で述べたように普通は緩和強度はT<sup>-1</sup>に比例するはずなのでこの結果は一見異常に見えるが、アンチサイト欠陥の温度依存性を考えれば理解できる。Alの濃度が定比組成の25%以下のときはNi副格子点を占めるAl原子の数は温度の上昇とともに増大するので<sup>13)</sup>、緩和ピークが大きくなるのは原因となっている欠陥の数が増えるためと考えられる。

筆者らは先にニッケル基のL<sub>12</sub>型金属間化合物における構成元素の拡散機構を議論し、A原子はその原子種の占めるα副格子を通常空孔機構で拡散するが、B原子の拡散は主にアンチサイト欠陥であるB<sub>α</sub>がα副格子点を移動することによっておこるというモデルを提案した<sup>13)</sup>。もしBの長距離拡散が実際にそのような機構によるのであれば、擬弾性緩和の実験で観測している現象はB原子の拡散の素過程ということになる。Ni<sub>3</sub>AlではNiのトレーサー拡散の実験データはあるものの、Alの拡散係数はトレーサー拡散係数の測定に適した放射性同位元素がほとんど入手不可能なため信頼の

おけるデータがないという事情があるので、この擬弾性緩和効果はAlの易動度を直接知る手段として重要な意味をもつ。

## おわりに

点欠陥の再配向による緩和効果は隣接サイトへのジャンプによって起こるから、緩和スペクトルの測定は原子拡散の微視的過程を研究する有用な手段である。鉄中の炭素や窒素については、内部摩擦の測定によって通常的手法では測定が不可能な低い温度でのジャンプ頻度が得られ、そこから拡散係数が求められている<sup>14)</sup>。また、金属に限らずたとえばシリコン中の酸素の拡散係数も内部摩擦の測定により決定された<sup>15)</sup>。これらの例のような単純な場合には通常の共振法による温度スキャンの測定からでも必要十分な情報が得られるが、複数の欠陥の相互作用に起因する現象の場合には温度の変化は系に本質的な変化をひきおこすので、等温の条件での測定が是非とも必要になる。例としては上で述べたニッケル中の炭素原子対以外にも、bcc希薄合金におけるスネーク緩和などがある<sup>16)</sup>。スネーク緩和ピークにおよぼす置換型元素添加の効果を調べることによって置換型溶質原子と侵入型溶質原子との相互作用を定量的に明らかにすることができるはずであるが、引力的相互作用がはたらいて置換型-侵入型溶質原子の複合体が形成される場合、温度が変わればその数が変わってしまうので、温度をスキャンする測定は適当でない。また、フェライト(bcc鉄)中の炭素・窒素の場合のように、侵入型溶質原子の固溶度が小さいときは前もって溶体化処理して過飽和固溶体としておくが、測定の際に温度を上げると溶質原子が長距離拡散するようになり析出してしまふ。これらの問題を避けるためには等温スペクトロスコピーが有用であり、この種の実験によって原子間の相互作用を精密に調べることができると期待される。

以上、本稿では点欠陥についての研究例のみを紹介したが、等温力学スペクトロスコピーは転位や粒界の研究、またガラスセラミックスなどの複雑な構造・組織を持つ材料のキャラクタリゼーションなどにも活発に応用されている。この分野の最近の国際会議録<sup>17)18)</sup>にはそういった研究の報告がいく

つか収録されているので参照していただきたい。

## 参考文献

- 1) J. Woignard, Y. Sarrazin, H. Chaumet : Rev. Sci. Instrum., 48 (1977), 1322.
- 2) J. Woignard, Ph. Mazot, A. Rivière: J. Phys. (Paris), Coll. 5 (1981), C5-1135.
- 3) Interstitial Analyzer Model LFDMA-2001, Vibran Technologies, Inc., Silver Spring, MD (1997).
- 4) P. Gadaud, B. Guisolan, A. Kulik, R. Schaller : Rev. Sci. Instrum., 61 (1990), 2671.
- 5) A. S. Nowick, B. S. Berry : Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York (1972), Section 11.4B.
- 6) H. Numakura, K. Kashiwazaki, M. Koiwa : J. Phys. (Paris) IV, Coll. 8 (1996), C8-127.
- 7) 横山英樹 : 京都大学修士学位論文, 京都大学工学研究科 (1998).
- 8) P. Gadaud, K. Chakib : Mater. Sci. Forum, 119-121 (1993), 397.
- 9) W. Hermann, H. -G. Sockel : M3D III : Mechanics and Mechanisms of Material Damping, ASTM STP 1304, A. Wolfenden, V. K. Kinra, eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (1997), p.143.
- 10) A. Mourisco, N. Baluc, J. Bonneville, R. Schaller : J. Phys. (Paris) IV, Coll. 8 (1996), C8-235.
- 11) A. Mourisco, N. Baluc, J. Bonneville, R. Schaller : Mater. Sci. Eng., A239-A240 (1997), 281.
- 12) H. Numakura, N. Kurita, M. Koiwa, P. Gadaud : Philos. Mag. A, 印刷中.
- 13) H. Numakura, T. Ikeda, M. Koiwa, A. Almazouzi : Philos. Mag. A, 77 (1998), 887.
- 14) A. S. Nowick, B. S. Berry : Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York (1972), Chapter 9.
- 15) A. S. Nowick, B. S. Berry : Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York (1972), Section 11.2A.
- 16) H. Numakura, M. Koiwa : J. Phys. (Paris) IV, Coll. 8 (1996), C8-97.
- 17) Proc. 10th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Rome, 6-9 September 1993; J. Alloys Compounds, 211-212 (1994).
- 18) Proc. 11th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Poitiers-Futuroscope, 7-11 July 1996 ; J. Phys. (Paris) IV, Coll. 8 (1996).

(ぬまくら・ひろし/京都大学工学研究科材料工学専攻)