

メカニカル・スペクトロスコピー——振動でわかる原子のジャンプ——

沼倉 宏 〈京都大学工学研究科材料工学専攻 606-8501 京都市左京区吉田本町 e-mail: numa@mtl.kyoto-u.ac.jp〉

固体の弾性的振舞を詳しく調べると、小さな歪においても応力と歪の関係はヒステリシスを示し、大なり小なり力学的エネルギーの損失がある。その主な原因は、点欠陥や転位などによる緩和現象である。メカニカル・スペクトロスコピーは、そのようなエネルギー損失を周波数あるいは温度の関数として測定し、固体内の欠陥の構造や易動度を調べる実験手法である。金属中に固溶した軽元素を例として、その原理を解説する。

1. はじめに

音叉をコンと叩くと振動はかなり長く続くが、やがては聞こえなくなる。では、もし音叉を真空中に浮かせておいたなら振動は無限に続くだろうか？ そうはいかず、やはり次第に減衰してゆくであろう。その理由は、音叉の素材が理想的な弾性体ではないからである。固体材料の内部には不純物や転位などさまざまな欠陥があるが、外部から力が加わるとこのような欠陥が応力を緩和するように動き、その結果、振動のエネルギーが固体内部で消散する。このエネルギー損失は、あたかも物体の内部に摩擦があるかのような効果ということで、内部摩擦 (internal friction) とよばれる。

固体における内部摩擦の原因の一つに、結晶欠陥による力学的な緩和現象がある。結晶中の点欠陥や転位の周囲では結晶格子が局所的に歪んでいるが、外部から応力が加えられるとそれに応じてこれらの欠陥が再配向し、加えた応力が緩和されることがある。この現象は擬弾性緩和 (anelastic relaxation) とよばれる。擬弾性緩和の測定は固体中の欠陥の性質を詳細に調べる重要な実験手法であり、1960年前後から金属、半導体、セラミックス中の点欠陥、転位や不純物原子の挙動がこの手法により活発に研究されてきた。¹⁻⁴⁾ なかでも、バルク試料中の微量な欠陥の振舞を非破壊的に調べることができるという特徴を活かし、原子炉材料の照射欠陥の研究では重要な手段となっている。⁵⁾ また、ポリマー材料の研究においても誘電緩和の測定と並んで有用な手法として利用されている。⁶⁾ 本稿では主な例として金属中の侵入型不純物原子 (金属原子と入れ替わるのではなく、金属原子の間に割り込んで入る不純物原子) をとりあげ、結晶中の点欠陥による擬弾性緩和現象の概要と理論的基礎を解説する。

2. スネーク効果

音叉の振動の減衰の速さは温度に依存することが古くから知られており、1880年代から *Nature* や *Physical Review* といった雑誌にその「温度係数」に関する研究が報告されていた。1903年、Woodruff⁷⁾ は音叉の振動数と振動の持続時間をそれ以前の研究よりもかなり広い温度範囲にわたっ

て測定し、持続時間は単調に変化するのではなく、ある温度で、たとえば 64 Hz の音叉では 72°C で極小を示すことを見出した。この原因は音叉の素材である鋼の中に固溶している炭素や窒素であることが、1940 年頃にオランダの研究者 J. L. Snoek らにより解明された。

体心立方 (body-centred cubic, bcc) 構造の鉄 (α 鉄という) の中に固溶した炭素原子や窒素原子は図 1 に示す八面体格子間位置を占めるが、この位置を取り囲む金属原子の八面体は正八面体ではなく、一方向だけ (図では上下) が短い。ここに溶質原子が入ると最近接位置にある二つの原子は外向きに変位し、結晶格子に一軸性の歪が生じる。この歪の主軸の向きにより八面体位置は 3 種類 (O_x , O_y , O_z) に分類される。図 2 は 3 種類の向きの溶質原子の周囲の歪の模式図である。溶質原子は通常は 3 種のサイトに均等に分布するが、外部応力が加えられて各サイトのエネルギー

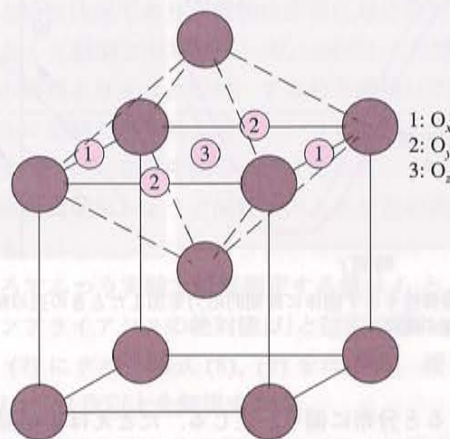


図 1 体心立方結晶中の八面体格子間位置。面の中心と稜の中心は等価であることに注意。

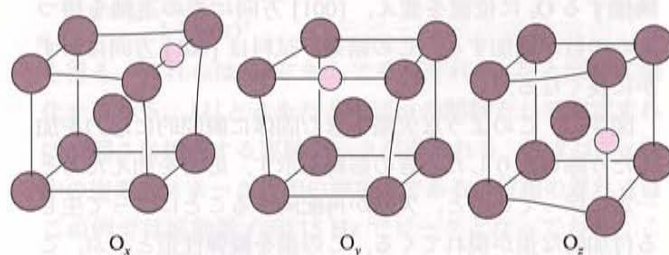


図 2 八面体格子間位置 O_x , O_y , O_z を占める溶質原子とその周囲の歪。

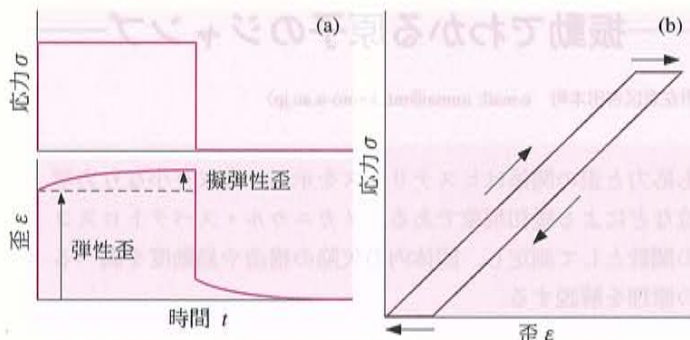


図3 (a) 擬弾性を示す固体に瞬間的に応力を加えたとき、または除いたときの歪の時間変化(弾性余効). (b) そのときの応力と歪の関係.

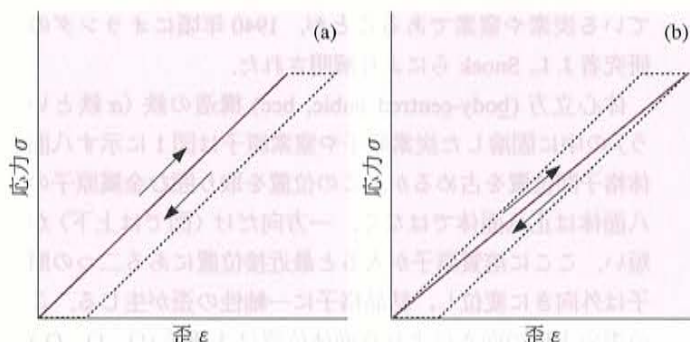


図4 弾性余効の実験において (a) 再配向が遅いとき、および (b) 速いときの応力と歪の関係. いずれの場合も、点線で示した図3(b)の場合に比べてヒステリシスは小さい.

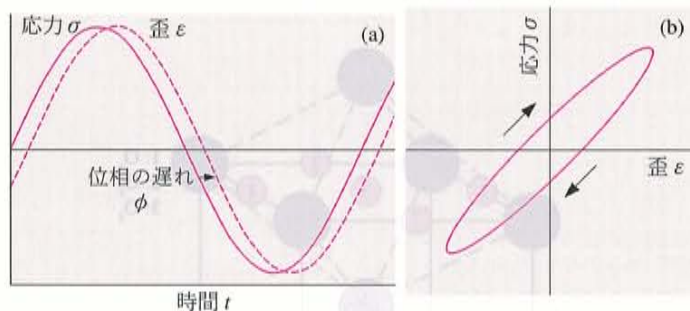


図5 (a) 擬弾性を示す固体に周期的応力を加えたときの歪の時間変化. (b) 応力と歪の関係.

が変化すると分布に偏りが生じる. たとえば単結晶試料の[001]方向に引張応力を加えると、このときは O_x がエネルギー的に有利になるので O_x や O_y を占める溶質原子は隣接する O_z に位置を変え、[001]方向に歪の主軸を持つものの数が増加する. この結果、試料は[001]方向にわずかに長くなる.

図3に、このような欠陥を含む固体に瞬間的に応力を加えたり除いたりしたときの振舞を示す. 応力を加えたあと一定に保っていると、欠陥が再配向することによって生じる付加的な歪が現れてくる. この歪を擬弾性歪とよぶ. このあと応力を瞬間的に取り除くと、擬弾性歪はその瞬間は

残っているが、欠陥の分布の偏りがなくなっていくにつれて徐々に消えてゆく. このとき応力と歪の関係は図3(b)のようにヒステリシスループを描き、その面積に対応するエネルギーが散逸する. このような実験(弾性余効実験という)における擬弾性歪の時間変化の速さは欠陥の再配向の速さによって決まるが、ヒステリシスの大きさはそれによって異なってくる. 再配向が遅い場合は擬弾性歪はなかなか現れず、一定応力に保っている時間内に緩和がほとんど起こらなければ図4(a)のようにヒステリシスは小さくなる. 逆に再配向が応力の瞬間的な変化に追従できるほど速いと擬弾性歪は弾性歪とほとんど同時に現れ、ヒステリシスは図4(b)のようにやはり小さくなる.

図5には周期的応力の下での振舞を示した. この場合は歪に位相の遅れが生じ、応力-歪曲線は遅れの大きさに比例したループを描く. この面積、すなわちエネルギー損失の大きさは、図4の状況と同様に再配向が非常に遅いときや非常に速いときは小さく、欠陥の再配向頻度と振動数が同程度のときに最大になる(詳しくは後述する). Woodruffの発見、すなわち音叉の振動の持続時間がある温度で極小になることの原因はこれであった. 原子のジャンプは温度が高いほど頻繁になるが、鉄中の炭素のジャンプ頻度はその温度でちょうど音叉の振動数程度になったというわけである.

このような侵入型溶質原子の再配向による緩和現象は α 鉄中の炭素・窒素に限らずbcc金属中の軽元素一般にみられ、理論的基礎を築いたSnoekの名を冠してスネーク緩和、またはスネーク効果とよばれる.⁸⁾ この現象を利用して、1960-70年代にはバナジウム、ニオブなどの高融点bcc金属中の軽元素不純物の挙動が詳しく調べられた. 結晶欠陥による擬弾性緩和現象としては、この他に溶質原子の複合体の再配向によるゼナー(Zener)緩和、⁹⁾ 転位が結晶格子の周期的ポテンシャルを乗り越える過程に起因するボルドニ(Bordoni)緩和^{10, 11)}などがよく知られている.

3. 擬弾性の力学モデルとデバイ型の緩和

3.1 標準線形擬弾性固体

図3のような緩和を示す固体の応力と歪の一般的な関係は、図6のような力学モデルを考えると容易に導くことができる. 二つの弾性ばねのコンプライアンス(ばね定数の逆数)を J_0 および δJ , ダッシュポットの粘性係数を $\tau/\delta J$ とする. 並列につながれた部分では歪が等しく、直列につながれた部分では応力が等しいという条件を使って各要素の応力と歪の関係を整理すると、全応力 σ と全歪 ε について次のような線形微分方程式が得られる:

$$(J_0 + \delta J)\sigma + J_0\tau\dot{\sigma} = \varepsilon + \tau\dot{\varepsilon}. \quad (1)$$

応力と歪の関係がこの式で表される固体を標準線形擬弾性

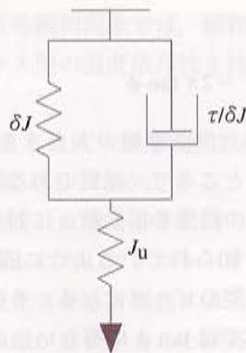


図6 「標準線形擬弾性固体」の力学モデル。 J_u と δJ は弾性ばねのコンプライアンス、 $\tau/\delta J$ はダッシュポットの粘性係数。ばねやダッシュポットの伸びが歪に、各要素にかかる張力が応力に対応する。

固体 (standard linear anelastic solid) とよぶ。図3(a)の前半のように、瞬間的に応力を加えて一定に保ったときのこの微分方程式の解は

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 [J_u + \delta J (1 - e^{-t/\tau})] \quad (2)$$

となる。右辺第1項 $\sigma_0 J_u$ は弾性歪で、 J_u を未緩和コンプライアンスとよぶ。右辺第2項が擬弾性歪であり、その最終的な大きさは $\sigma_0 \delta J$ で、時間変化は緩和時間 τ の単純な指数関数になる。このような実験から、緩和の基本的なパラメータである緩和強度 $\Delta \equiv \delta J / J_u$ と緩和時間 τ が得られる。なお、歪を応力に対する応答と考えるのが自然なので、上式のように「弾性係数」の逆数にあたる「コンプライアンス」を用いて議論することになる。

3.2 デバイの式

標準線形擬弾性固体に周期的応力を加えると、図5のように歪に時間遅れが生じる。このときの応力と歪をそれぞれ

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}, \quad (3)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t}, \quad (4)$$

と複素数を用いて表すと便利である。 ϕ は遅れ角、 ε_1 は応力と同位相の成分、 ε_2 は 90° 遅れた成分である。このように複素化すると歪と応力の比 (コンプライアンス J) は時間に依存せず、

$$J(\omega) = |J| e^{i\phi} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (5)$$

と表される。ここで

$$|J| = \sqrt{J_1^2 + J_2^2}, \quad (6)$$

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (7)$$

であり、いずれも ω に依存する。式(3)と(4)を微分方程式(1)に代入し、実部と虚部から得られる式を J_1, J_2 について解くと、

$$J_1(\omega) = J_u + \delta J \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (8)$$

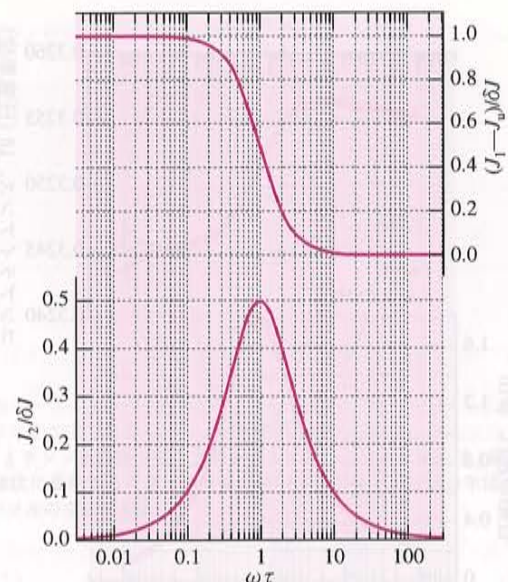


図7 動的コンプライアンスの実数部 J_1 と虚数部 J_2 の $\omega\tau$ に対する変化。

$$J_2(\omega) = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

が得られる。これらは P. Debye が誘電緩和について導いた式と同一で、デバイの式とよばれる。

図7に、 J_1 と J_2 の $\omega\tau$ に対するグラフを示す。 J_2 は、 $\omega\tau \ll 1$ のとき、また $\omega\tau \gg 1$ のときは小さく、 $\omega\tau = 1$ で最大値 $\delta J/2$ をとる。この理由は図4について説明したとおりである。まず $\omega\tau \gg 1$ とは緩和時間が振動の周期よりはるかに長いという状況であり、緩和は非常に遅いので位相の遅れはほとんど観測されない。一方、 $\omega\tau \ll 1$ とは緩和時間 τ が振動の周期よりずっと短い、すなわち緩和は応力の変化に速やかに追従できるほど速いということで、やはり歪の遅れは生じない。この中間の $\omega\tau \approx 1$ のとき、すなわち緩和時間と振動周期がちょうど同程度のときに歪の遅れは顕著に現れる。

ところでふつう実験で直接測定する量は J_1 と J_2 ではなく、コンプライアンスの絶対値 $|J|$ と位相の遅れ ϕ である。式(6)、(7)にデバイの式(8)、(9)を代入し、緩和強度 $\Delta (= \delta J / J_u)$ の2次以上を無視すれば、

$$|J| \approx J_u \left[1 + \Delta \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \right], \quad (10)$$

$$\phi \approx \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (11)$$

を得る。これらは $\omega\tau$ に対してそれぞれ J_1, J_2 と同様に变化するから、 $|J|$ と ϕ をたとえば ω の関数として測定すれば、図7に相当する実験データが得られる。図8は、 α 鉄中の炭素のスネーク緩和の測定例である。位相の遅れ ϕ はこの例では振動数 $f = 0.15 \text{ Hz}$ でピークとなっており、この温度 (22.5°C) における緩和時間 $\tau (= 1/2\pi f)$ は 1.06 s と求

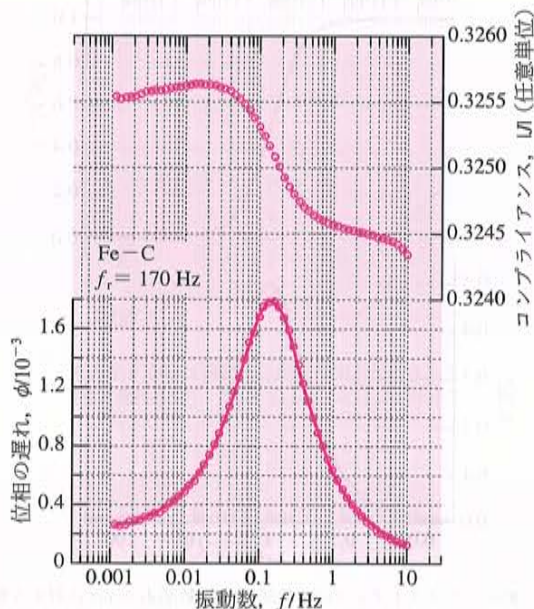


図8 強制振動法で振動数 f の関数として測定した α 鉄中の炭素のスネーク緩和。試料は多結晶で、測定温度は22.5°C。歪振幅約 10^{-4} のねじり振動。位相の遅れがピークとなる振動数は0.15 Hzなので、緩和時間 τ は $(2\pi \times 0.15)^{-1} = 1.06$ sである。

められる。また、緩和強度 Δ はピークの正味の大きさの2倍で 3.2×10^{-3} である。鉄中の炭素の単位濃度あたりの緩和強度は知られており、その値(1 mol ppmあたり 4.3×10^{-5})を用いると、この試料中に固溶している炭素の濃度が75 mol ppmと算出される。

上の例では緩和をひき起こす欠陥は炭素原子のみであったが、たとえば α 鉄中に炭素と窒素が固溶しているというように、緩和時間の異なる何種類かの欠陥が存在する場合はそれぞれに対して $\omega\tau=1$ となる振動数にピークが現れる。一般に欠陥の種類により緩和時間 τ は特徴的な値をとるのでピークの位置から欠陥種が同定でき、またそのピークの大きさから欠陥の量を知ることができる。これがメカニカル・スペクトロスコピーである。なお、図8に示した例では振動系の共振振動数 f_r は約170 Hzで、測定はこれよりずっと低い振動数範囲で行っている。 $f \ll f_r$ の領域で強制振動させて弾性率と位相の遅れを求める方法はサブレゾナンス強制振動法とよばれ、メカニカル・スペクトロスコピーの基本的な実験方法である。

4. 内部摩擦の尺度と測定法

4.1 弾性エネルギー損失のいろいろな尺度

内部摩擦の測定には多くの方法があり、その大きさの表し方もいろいろであるが、内部摩擦という物理量の基本的な定義は「系の弾性エネルギーの大きさに対するエネルギー損失の相対的な大きさ」である。標準線形弾性固体に周期的応力を加えて振動させた場合、エネルギー損失の相

対的な大きさは

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \tan \phi \quad (12)$$

となる。すなわち、内部摩擦の大きさは本質的に $\tan \phi$ の大きさである。ところで、減衰のある系を強制振動させるとき、振動振幅の自乗を振動数 ω に対してプロットした共振曲線は、よく知られているように固有振動数 ω_r の近傍ではローレンツ型のピークになる。その相対半値幅は標準線形弾性固体では $\tan \phi$ に等しい。この半値幅は内部摩擦の尺度となり、 Q^{-1} と表される。^{*}

$$Q^{-1} \equiv \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_r} = \tan \phi. \quad (13)$$

ここで、 ω_1 と ω_2 は振幅の自乗が最大値の1/2になる角振動数である。

音叉の例のように、共振振動数で自由振動させたときの減衰の速さからもエネルギー損失の大きさを知ることができる。この場合は、対数減衰率

$$\delta \equiv \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (14)$$

を尺度とする。 A_n は第 n 周期の振幅である。対数減衰率は、 $\tan \phi$ と

$$\delta = \pi \tan \phi \quad (15)$$

という関係にある。また、内部摩擦は超音波減衰(吸収)の実験からも求めることができる。超音波の減衰係数^{**} α と $\tan \phi$ の関係は

$$\alpha \lambda \approx \pi \tan \phi \quad (16)$$

となっている。 λ は音波の波長である。

以上の諸量の関係をまとめると、

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \frac{\delta}{\pi} \approx \frac{\lambda}{\pi} \alpha \quad (17)$$

となる。通常は ϕ の大きさは高々 10^{-2} 程度なので、 $Q^{-1} \approx \phi$ である。内部摩擦は Q^{-1} と表されることが多いが、 Q^{-1} と表記してあっても必ずしも共振曲線の幅から求めた値というわけではなく、他の方法で求めた量を上の式のいずれかによって換算していることが多い。

4.2 共振法と強制振動法

原理的には上に述べたどの方法でも同等な情報が得られるが、実際には共振自由減衰法が最も広く採用されている。その理由は、対数減衰率は簡単に精度よく測定できるためである。ところが共振法では振動数が共振振動数に限定されるので、振動数 ω の関数として測定を行って図7のようなグラフを描くことはできない。このため、共振法では振動数の代わりに温度を変えながら測定するのが常である。

^{*} Q^{-1} という表記は、この量が電氣的共振回路の共振の鋭さを表す Q 値(quality factor)の逆数になっていることに由来する。

^{**} 音波の振幅は進行距離 x の関数として $e^{-\alpha x}$ と表される。

固体中の欠陥による緩和現象では、緩和時間 τ はふつう次のようなアレニウス型の温度依存性を持つ。

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (18)$$

よって、温度を変えれば τ が指数関数的に変化するので $\omega\tau$ の値を広範囲に変えることができる。上式によれば、温度の関数として測定した値を $1/T$ に対してプロットすれば、 ω の関数として $\ln \omega$ に対してプロットするのと同等になる。しかし、温度を変化させると場合によっては欠陥の分布状態や試料の微細組織が変化することがあり、共振法で温度を変えて測定する実験は一定温度で振動数を変えて測定する実験と等価とは限らないので注意が必要である。

一般的にいえば、サブレゾナンス強制振動法は一定温度で熱平衡状態で測定が行えるのでより望ましく、原理的に優れた方法である。しかし、高々 10^{-2} という小さな位相のずれを精度よく求めるのは容易ではなく、また温度を変化させるときの τ の変化の幅に相当するような広い範囲で振動数を変えるのは技術的にむずかしいため、この方法による測定は実際にはあまり行われていなかった。今から約20年前、Woigard ら^{12,13)} は初めて本格的なサブレゾナンス強制振動型の装置を開発した。当初は精度のよい測定はむずかしかったが、そののち彼ら自身および他のいくつかのグループが改良の努力を続け、最近ではコンピュータの高速化によってリアルタイムで波形解析が可能になったこともあり、共振自由減衰法にひけをとらない高精度の測定ができるようになってきている。

なお、測定装置の実際については紙面の制約から割愛するので、関心のある読者は文献14, 15を参照していただきたい。

5. 擬弾性緩和の熱力学

結晶中に点欠陥が存在するとき、その結晶を点欠陥を中心とした一つの巨大分子と見ることができる。この分子の点対称性を、その欠陥の対称性とよぶ。点欠陥の緩和挙動を決めるのはこの対称性である。たとえば、bcc 結晶中で八面体位置を占める侵入型原子の対称性は正方 (tetragonal) 対称であり、等価で向きが異なる三つの配置をとる。この場合、適当な応力を加えると侵入型原子はより安定な配置に再配向し、擬弾性緩和が観測される。しかし、たとえば面心立方 (face-centred cubic, fcc) 結晶中の格子間位置を占める欠陥の場合、四面体位置、八面体位置いずれも対称性は母格子と同じ立方対称なので「主軸」や「優先方位」が存在せず、どのような応力を加えても再配向することはない。このように、擬弾性緩和がおこるには欠陥の対称性が母格子の対称性よりも低いことが必要である。ところがこの条件を満たしていれば必ず緩和が起こるというわけではなく、たとえばスネーク緩和の場合、図1

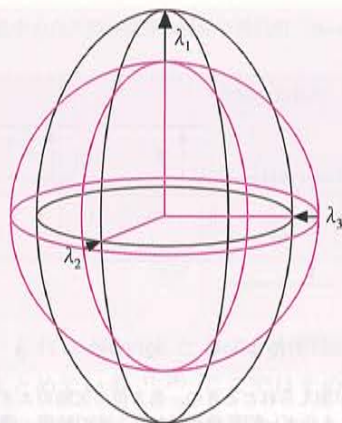


図9 λ テンソルの概念図。欠陥を導入することにより単位球 (薄い線) が楕円体状に変形するとき、変形後の楕円体の主軸と単位球の半径との差が λ テンソルの主値である。

または図2から直観的にわかるように、 $\langle 111 \rangle$ 方向に引張応力を加えても、この応力の効果は三種類のサイトに対してまったく同じなので緩和はおこらない。それでは、どのような欠陥に対してどのような応力を加えたときに緩和はおこるのだろうか。また、緩和がおこるときその大きさは何によって決まり、定量的にはどのように表されるのだろうか。これらの問題は1960年代に Nowick と Heller によって定式化された。¹⁶⁻¹⁸⁾ この節ではその理論の概要を述べる。

5.1 緩和の大きさ

点欠陥を導入すると欠陥の周囲が歪むが、この歪は結晶の巨視的な変形をひきおこす。欠陥がいくつかの異なる向きをとる場合、ある向き p の欠陥の濃度 (モル分率) を c_p 、その向きの欠陥によって生ずる歪を単位濃度あたり $\lambda_{ij}^{(p)}$ とすると、結晶全体の歪は

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{p=1}^n c_p \lambda_{ij}^{(p)} \quad (19)$$

と表せる。ここで n はとりうる向きの数である。 $\lambda_{ij}^{(p)}$ は

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c_p} \quad (20)$$

と定義され、歪双極子テンソル*あるいは単に λ テンソルとよばれる。合金化により結晶の格子定数が変化するとき、溶質の単位濃度あたりの格子定数の相対変化の大きさを「寸法因子」というが、 λ テンソルは寸法因子を異方性歪の場合に一般化したものである。テンソルの各成分は、図9に示すように単位球が欠陥の導入により楕円体に変形したとき、その楕円体もとの単位球との寸法の差を表している。 λ テンソルは歪テンソルであるから対称で、適切な座標系を選べば

* 誘電緩和における電気双極子モーメントに対応するのでこのようによばれるが、点欠陥の周囲の歪は「双極子」ではないのでこの呼称はあまり適切ではない。

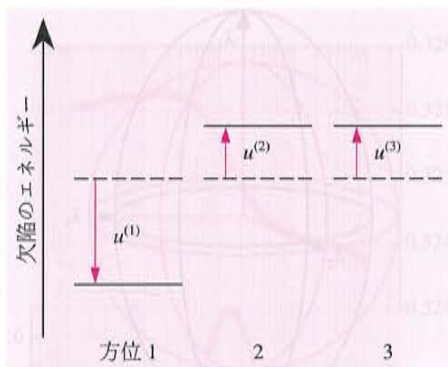


図10 外部応力が加えられたときの、各方位の欠陥のエネルギーの変化。方位1の欠陥はエネルギー的に有利になり、その結果、濃度が他の方位より高くなる。

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (21)$$

という形にできる。テンソルの主値 λ_i は欠陥の対称性を反映しており、たとえば欠陥が立方対称なら $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ 、正方対称なら $\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$ (λ_1 が主軸方向の成分) となる。

さて、外部応力がない状態では欠陥は等価ないくつかの向きに等しく分布しているが、応力を加えると図10のようにそれぞれの向きの欠陥のエネルギーが変化し、分布に偏りが生じる。欠陥の全濃度を c とすると、向き p の欠陥の濃度の偏りは $c_p - c/n$ である。よって、大きさ σ の一軸応力を加えたときの結晶の歪は(欠陥を含んではいるが応力は加えられていない状態を基準として)

$$\varepsilon = \alpha J_v + \sum_{p=1}^n \left(c_p - \frac{c}{n} \right) \lambda^{(p)} \quad (22)$$

と書ける。ここで ε , σ , $\lambda^{(p)}$ は応力軸方向の成分とし、添字は省略した。右辺第2項が擬弾性歪である。その大きさが λ テンソルでどのように表されるかは、以下のように簡単な熱力学的考察によって導かれる。

まず、応力を加えると個々の欠陥のエネルギーは外部応力との相互作用エネルギー

$$u^{(p)} = -\sigma \lambda^{(p)} \Omega \quad (23)$$

だけ変化する。 Ω は母結晶のモル体積である。このとき、それぞれの向きの欠陥の平衡濃度はボルツマン統計により

$$\frac{c_p}{c} = \frac{e^{-u^{(p)}/kT}}{\sum_q e^{-u^{(q)}/kT}} \quad (24)$$

$$\approx \frac{1}{n} \left(1 - \frac{u^{(p)}}{kT} + \frac{1}{n} \sum_q \frac{u^{(q)}}{kT} \right) \quad (25)$$

と求められる。ここで、擬弾性緩和の実験においては応力は小さいので $u^{(p)}/kT \ll 1$ とした。この式に $u^{(p)}$ の表式(23)を代入すれば、濃度の偏りは

$$c_p - \frac{c}{n} \approx \frac{\sigma \Omega}{nkT} \left(\lambda^{(p)} - \frac{1}{n} \sum_q \lambda^{(q)} \right) \quad (26)$$

表1 スネーク緩和の測定から得られた α 鉄中の炭素と窒素の λ テンソルの異方性 $|\lambda_1 - \lambda_2|$ と、マルテンサイトの格子定数から評価された主値 λ_1 と λ_2 。Swartz ら¹⁹⁾による。

欠陥	スネーク緩和 $ \lambda_1 - \lambda_2 $	マルテンサイト		
		λ_1	λ_2	$\lambda_1 - \lambda_2$
炭素原子	0.87 ± 0.07	0.86	-0.08	0.94
窒素原子	0.80 ± 0.06	0.83	-0.07	0.90

と表される。これを式(22)の右辺に代入して、コンプライアンスの緩和の表式

$$\delta J = \frac{c\Omega}{kT} \left[\frac{1}{n} \sum_p (\lambda^{(p)})^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_p \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \quad (27)$$

が得られる。角括弧の中の第1項は応力軸に平行な λ テンソル成分の自乗の平均、第2項は平均の自乗である。すなわち、一軸応力の下での緩和の大きさは、いろいろな向きの欠陥の λ テンソル成分の、応力方向に関する分散に比例する。

具体例として、スネーク緩和のような立方晶結晶中の正方対称の欠陥における緩和強度の表式を示しておこう。正方対称の欠陥の主軸は結晶の三つの $\langle 100 \rangle$ のいずれかに平行である。いま結晶の $[100]$ 方向に引張・圧縮応力を加えるとすると、このときは向き1の欠陥の主軸は応力に平行で、向き2と3の欠陥の主軸は応力に垂直になる。この場合について式(27)の右辺を計算すると

$$\delta E_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{9} \frac{c\Omega}{kT} |\lambda_1 - \lambda_2|^2 \quad (28)$$

となる。 δE^{-1} とは、ヤング率の逆数 E^{-1} の緩和の大きさという意味である。

上式によれば、欠陥の濃度 c を何らかの方法により知ることができれば、単結晶試料を用いて緩和強度を測定することによって歪の異方性の大きさ $|\lambda_1 - \lambda_2|$ を求めることができる。スネーク緩和の場合、侵入型溶質原子の濃度は適当な化学分析などにより容易に求められる。このようにして評価された α 鉄中の炭素原子と窒素原子による歪の異方性の大きさ¹⁹⁾を表1に示す。これらの値は、同じ表に示した体心正方(bcc)構造のFe-C, Fe-Nマルテンサイト*の格子定数から見積もられる値とほぼ一致している。

5.2 緩和の選択則と応力方位依存性

先に、スネーク緩和のような立方晶中の正方対称の欠陥による緩和は結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向に平行に引張・圧縮応力をかけてもおこなないと述べた。このときは、三方向の欠陥について応力軸と λ テンソルの主軸のなす角がみな等しいので式(27)において $\lambda^{(p)}$ の分散はゼロであり、その結果

* マルテンサイトとは、炭素または窒素を多量に固溶した γ 鉄 (fcc 構造の高温相) を急冷したときにできる、 α 鉄が正方晶に歪んだ相である。この相では侵入型溶質原子はある方向の八面体格子間位置のみを占め、その方向の結晶軸は溶質濃度に比例して長くなり、それと垂直な2軸はやや短くなる。

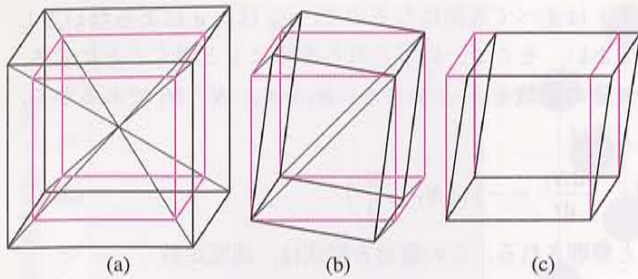


図11 立方晶結晶の三つの独立な変形モードと、それに関する弾性定数。薄い線で示した立方体は変形前の結晶で、各稜は<100>方向。(a) 等方的な膨張・圧縮: 体積圧縮率 K 。(b) {110}面の<110>方向への剪断: コンプライアンス S' 。(c) {001}面の<010>方向への剪断: コンプライアンス S 。

$\delta E^{-1}=0$ となる。同様な理由で、<111>に主軸を持つ三方(trigonal)対称の欠陥を含む結晶に<100>方向に平行に引張・圧縮応力をかけたときも緩和はおこらない。このような振舞は結晶の弾性異方性に由来する。電気伝導度や拡散係数などは2階のテンソルで記述され、最も対称性の高い結晶系である立方晶はこれらの性質に関しては等方的である。しかし弾性定数は4階のテンソルであり、立方晶においても弾性的性質は等方的でない。このため、一軸応力のもとでも弾性定数には一般に複数の独立な成分がかかわっている。擬弾性緩和の挙動を理解するためには、まずある応力に対する応答にいろいろな弾性定数成分がどのように寄与するか、そしてそれぞれの成分にどのような緩和が生じるかを知る必要がある。以下、立方晶を例にとって具体的に説明しよう。

立方晶では独立な弾性定数は三つあるが、ここでは図11に示した3種類の変形に関する定数、すなわち体積圧縮率 K 、{110}<110>剪断のコンプライアンス S' 、{100}<010>剪断のコンプライアンス S をとることにする。^{*}たとえばある方向の一軸引張・圧縮に対するコンプライアンス、すなわちヤング率 E の逆数は、これらを用いて

$$E^{-1} = \frac{1}{9}K + \left(\frac{1}{3} - \Gamma\right)S' + \Gamma S \quad (29)$$

と表される。 Γ は方位因子で、応力軸と結晶軸 i ($i=1, 2, 3$) とのなす角の方向余弦 γ_i により

$$\Gamma = \gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_1^2\gamma_3^2 + \gamma_2^2\gamma_3^2 \quad (30)$$

と定義される。 Γ は応力軸が<100>に平行なとき最小で0、<111>に平行なとき最大で1/3になる。式(29)をみると、一軸引張・圧縮応力のもとで擬弾性緩和が観測されるかどうかは、まずそれぞれの独立なコンプライアンス K , S' , S に緩和が生じるかどうか、次に応力の方向がそれを観測するのに適切かどうかという2段階からなることがわかる。

第一の問題は欠陥の対称性によって決まり、「選択則」

^{*} K , S' および S は、弾性コンプライアンス定数 S_{ij} と次の関係にある:
 $K=3(S_{11}+2S_{12})$, $S'=2(S_{11}-S_{12})$, $S=S_{44}$ 。

表2 立方晶結晶中の点欠陥の擬弾性緩和の選択則。NowickとHeller¹⁷⁾による。

コンプライアンス	欠陥の対称性						
	正方	三方	斜方		単斜		三斜
			<100>	<110>	<100>	<110>	
S'	1	0	2	1	2	1	2
S	0	1	0	1	1	2	3

とよばれる。これはNowickとHellerが群論に基づいて整理し、表にまとめている。^{17, 18)}ここではその中の立方晶結晶中の欠陥についての結果だけを表2に示しておく。表中で、たとえば正方対称の欠陥で S' に1, S に0とあるのは、この対称性の欠陥は S' の緩和は生じさせるが、 S の緩和を生じさせることはないことを意味する。2あるいは3という数字は、その数だけの緩和成分を生じさせるという意味である。なお、体積弾性率 K に関する変形では結晶の対称性が変化せず再配向による擬弾性緩和はおこらないので、表では K は省略した。

結局、一軸引張・圧縮応力のもとでの緩和の方位依存性は次のように表される:

$$\delta E^{-1} = \left(\frac{1}{3} - \Gamma\right)\delta S' + \Gamma\delta S. \quad (31)$$

たとえば正方対称の欠陥では $\delta S=0$ なので、緩和に寄与するのは上式右辺の第1項のみである。よって緩和の大きさは $\Gamma=0$ のとき、すなわち応力の向きが<100>に平行なとき最大で $\delta E^{-1}=(1/3)\delta S'$ 、ここから Γ に対し単調に小さくなり、 $\Gamma=1/3$ すなわち<111>に平行なときゼロになる。<111>方向の応力で緩和が観測されないのは、式(29)からわかるように、その方位のコンプライアンスに S' がそもそも関与しないためである。なお、<100>応力のもとでの緩和強度に関する上の結果 ($\delta E^{-1}=(1/3)\delta S'$)と式(28)を比較すると、

$$\delta S' = \frac{2}{3} \frac{c\Omega}{kT} |\lambda_1 - \lambda_2|^2 \quad (32)$$

であることがわかるが、これは群論を用いて独立に導出することができる。¹⁷⁾

一方、ねじり応力に対する立方晶結晶のコンプライアンス(剛性率 G の逆数)とその緩和の大きさは次のように表される:

$$G^{-1} = 2\Gamma S' + (1-2\Gamma)S, \quad (33)$$

$$\delta G^{-1} = 2\Gamma\delta S' + (1-2\Gamma)\delta S. \quad (34)$$

上式より、正方対称の欠陥 ($\delta S=0$) では応力方位依存性は引張・圧縮応力の場合とは逆になり、応力方位が<100>では緩和が観測されず、<111>で最大になる。正方対称の欠陥の、引張・圧縮応力およびねじり応力に対するこのような方位依存性を図12(a)に示す。

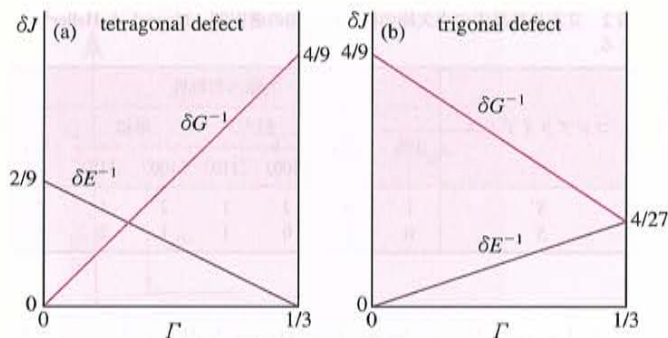


図12 立方晶結晶中の (a) 正方対称の点欠陥、および (b) 三方対称の点欠陥の再配向によるコンプライアンス緩和の大きさの応力軸方位依存性。縦軸の単位は $(c\Omega/kT)|\lambda_1 - \lambda_2|^2$ 、方位因子 $\Gamma=0$ は応力方向が $\langle 100 \rangle$ 、 $\Gamma=1/3$ は $\langle 111 \rangle$ に対応する。

比較のため、立方晶結晶中の三方対称の欠陥についても応力方位依存性をみておこう。三方対称の欠陥とは結晶の四つの $\langle 111 \rangle$ 方向のいずれかに平行な主軸を持つもので、その例としては、KCl 中にドーブされた Li^+ イオン（格子点から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位している）、螢石構造をとる ZrO_2 に CaO を添加したとき形成される Ca^{2+} イオンと O^{2-} 空孔のペアなどがある。²⁰⁾ 表2によれば、三方対称の欠陥は S の緩和のみを生じさせる。その大きさは、

$$\delta S = \frac{4}{9} \frac{c\Omega}{kT} |\lambda_1 - \lambda_2|^2 \quad (35)$$

で与えられる。¹⁷⁾ ここで λ_1 は主軸方向の成分、 λ_2 はそれに垂直な方向の成分である。これを用いて、引張・圧縮応力およびねじり応力のもとでのこの種の欠陥による緩和の大きさの方位依存性は、式 (31) および (34) より図12(b) のようになる。

図12(a) と (b) のように応力方位依存性のパターンは欠陥の対称性によりそれぞれに異なる。よって、単結晶を用いて応力方位と変形モードを変えて実験を行えば欠陥の対称性を決めることができる。これは、欠陥のミクロ構造を明らかにするのに大いに役立つ。

6. 擬弾性緩和の速度論

緩和の速度定数 τ^{-1} は、緩和の素過程である原子ジャンプの頻度により決まる。ここではその関係を、再び立方晶結晶中の正方対称の点欠陥を例にとって説明する。弾性余効の実験で、 $[100]$ 方向に引張応力を加えて平衡に達したあと瞬間的に応力を取り除いたときの振舞を考えよう。向き $p=1, 2, 3$ の欠陥の数を N_1, N_2, N_3 とすると、たとえば N_1 に対する速度方程式は、一つの欠陥が p から q へ向き変わる頻度を ν_{pq} として

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1(\nu_{12} + \nu_{13}) + N_2\nu_{21} + N_3\nu_{31} \quad (36)$$

と表される。ところが応力を取り除いたあとは3種類のサ

イトはすべて等価になるので、 ν_{pq} は p, q によらないとしてよい。そこで、以下これらを単に ν と書くことにする。欠陥の総数を N とすると、 $N_2 + N_3 = N - N_1$ であるから、上式は

$$\frac{dN_1}{dt} = -3\nu \left(N_1 - \frac{N}{3} \right) \quad (37)$$

と整理される。この微分方程式は、速度定数

$$\tau^{-1} = 3\nu \quad (38)$$

の一次反応の式であり、 $e^{-t/\tau}$ の形の解をもつ。 N_2, N_3 についてもまったく同じ式が導かれ、速度定数は 3ν 、最終平衡値は $N/3$ である。以上の結果より、擬弾性歪の時間変化は速度定数 3ν の指数関数になる。無応力から瞬間的に応力を加えたときの速度式は、上に比べれば少々複雑にはなるが本質的な違いはなく、微分方程式は同じ形になり速度定数も同一である。¹⁸⁾ 式 (38) は立方晶結晶中の正方対称の欠陥に関しては常に成り立つが、対称性が異なるとその表式は異なってくる。いろいろな結晶系における欠陥について、緩和の速度定数 τ^{-1} が再配向頻度 ν_{pq} によりどのように表されるかは Nowick が群論を用いて導き、結果をまとめている。^{21, 18)}

再配向頻度 ν_{pq} は、具体的な再配向の基礎過程、つまりどのような欠陥がどういったジャンプをして緩和がおこるのかがわかっていれば（あるいは仮定すれば）、その基礎過程の頻度で表すことができる。スネーク緩和についてみると、たとえば図1で $p=1$ から $p=2$ へ向きを変えるには侵入型原子が O_x から隣接する二つの O_y のどちらかへジャンプすればよい。よって、侵入型原子のジャンプ頻度を w とすると、再配向頻度は

$$\nu = 2w \quad (39)$$

となり、速度定数は

$$\tau^{-1} = 6w \quad (40)$$

と表される。この式より、実験で求めた緩和時間から原子のジャンプ頻度が直ちに得られる。たとえば図8に示した実験では 22.5°C において $\tau = 1.06\text{ s}$ であったから、この温度での炭素原子のジャンプ頻度 w は 0.16 s^{-1} と算出される。

図13は、 α 鉄中の炭素のスネーク緩和の速度定数 τ^{-1} と温度の逆数の関係を示したグラフである。²²⁾ この直線の傾きから再配向過程の活性化エネルギー、すなわち炭素原子のジャンプの活性化エネルギーが求められる。その値 0.84 eV はトレース実験などより求められた炭素の拡散の活性化エネルギーとよく一致している。bcc 結晶中で八面体位置を占める侵入型原子の拡散係数は、格子定数を a として

$$D = \frac{1}{6} a^2 w \quad (41)$$

と書けるが、これは式 (40) により

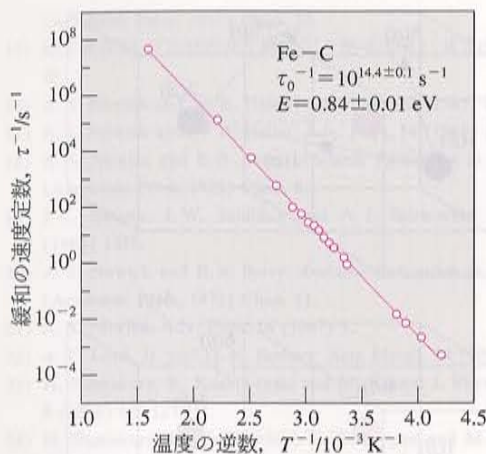


図13 α 鉄中の炭素のスネーク緩和の速度定数 τ^{-1} と温度の関係。ある振動数 f で測定したときのピークの温度を T_p とすると、縦軸の τ^{-1} は $2\pi f$ 、横軸は $1/T_p$ 。直線の傾きから緩和過程の活性化エネルギー E が、切片から頻度因子 τ_0^{-1} が得られる。

$$D = \frac{1}{36} a^2 \tau^{-1} \quad (42)$$

と表せる。このようにして、擬弾性緩和の実験によって通常のトレーサー拡散実験では測定が不可能な小さな拡散係数を求めることができる。

7. 面心立方金属中の軽元素

擬弾性緩和の実験は、緩和のメカニズムがわかっていれば、原因となっている欠陥について多くの情報を与えてくれる。しかし、スネーク緩和のように理論的にも実験的にもよく理解されている現象はあまり多くはない。「緩和の熱力学」の節で述べたように擬弾性緩和の原因を明らかにするには単結晶を用いた実験が最も有効だが、方位の異なる単結晶試料をいくつも作製して系統的な実験を行うことは容易ではないため、詳しく理解されないままになっている現象は多い。たとえば、fcc金属中に侵入型に固溶した軽元素は先に述べたとおり再配向はおこしえないが、それにもかかわらずニッケルにおいて固溶炭素原子のジャンプに起因する緩和ピークが観測されることが古くから知られている。²⁰⁾ この緩和ピークは、その大きさが炭素濃度の2乗にほぼ比例するので炭素原子のペアの再配向によると推測されていたが、その具体的な配置や再配向のメカニズムなどはわかっていなかった。筆者らは最近、この現象を単結晶試料を用いた実験などにより詳しく調べた。^{23, 24)} 緩和のミクロなメカニズムを明らかにした実験の一例として、以下にその一部を紹介する。

fcc結晶中の八面体位置を占める侵入型原子のペアの配置としては図14に示す第1近接(a)、第2近接(b)などの可能性があるが、これはそれぞれ対称性が異なるので、緩和の応力方位依存性を調べることで同定することがで

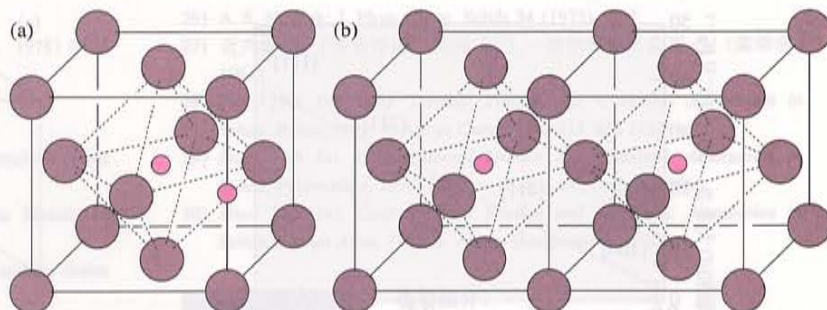


図14 面心立方結晶中の八面体格子間位置を占める侵入型溶質原子のペア。(a)第1近接配置、(b)第2近接配置。大きい球は母格子の金属原子、小さい球は溶質原子。

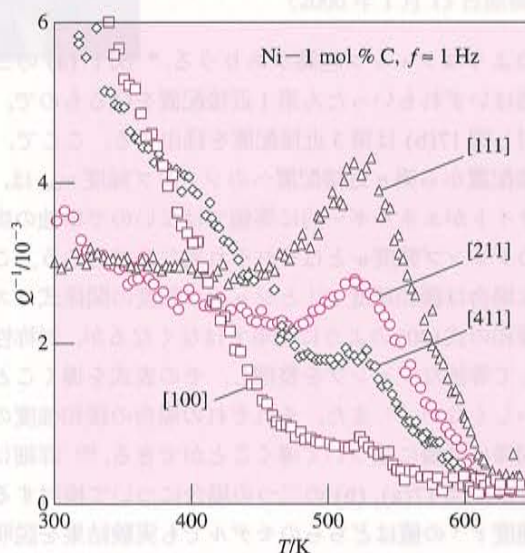


図15 炭素を1 mol% 固溶した、方位の異なるニッケル単結晶の内部摩擦。約1 Hzのねじり振動の共振自由減衰法による測定。

きる。図15がその実験結果である。²³⁾ 試料は異なる方位に切り出した棒状のニッケル単結晶に1 mol%の炭素を添加したもので、振動数約1 Hzのねじり振動の共振自由減衰法で測定した。室温から500 K付近までで磁壁が動くことによる内部摩擦がみられるが、そのバックグラウンドの上に固溶炭素による擬弾性緩和ピークが現れ、520 Kで極大を示す。このピークは[100]方位の試料ではほとんど観測されず、[111]方位の試料で最も大きい。ピークの大きさから剪断コンプライアンスの緩和 δG^{-1} ($=\Delta \times G^{-1}$)を計算し、方位因子 Γ に対してプロットしたのが図16である。 δG^{-1} のこのような方位依存性は $\delta S=0$ であることを示しており、表2の選択則によれば、欠陥の対称性は正方対称か $\langle 100 \rangle$ を主軸とする斜方対称のいずれかであることが示唆される。図14(a)の第1近接配置のペアは斜方対称ではあるが主軸は $\langle 100 \rangle$ ではなく $\langle 110 \rangle$ であり、また適当な近接対で上記のいずれかに該当するものはないので、ペアの配置は図14(b)の第2近接配置であると考えられる。

さて、第2近接配置のペアが向き変わる過程としては、

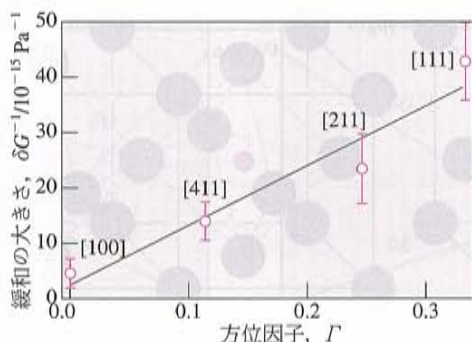


図16 ニッケル中の炭素による内部摩擦ピーク (図15) における、剪断コンプライアンスの緩和の大きさの応力方位依存性。

図17のようなジャンプ経路がありうる。^{*} 図17(a)の二つの経路はいずれもいったん第1近接配置を経るもので、これに対し図17(b)は第3近接配置を経る。ここで、第 m 近接配置から第 n 近接配置へのジャンプ頻度 w_{mn} は、各々のサイトがエネルギー的に等価ではないので単独の炭素原子のジャンプ頻度 w とはそれぞれ異なるであろう。このような場合は緩和速度 τ^{-1} とジャンプ頻度の関係式はスネーク緩和の式(40)のように簡単ではなくなるが、対称性を考慮して等価なジャンプを整理し、その表式を導くことはむずかしくない。²⁵⁾ また、それぞれの場合の緩和強度の表式も同様に群論に基づいて導くことができる。²⁶⁾ 詳細は省略するが、図17(a), (b)の二つの場合について検討すると、緩和速度 τ^{-1} の値はどちらのモデルでも実験結果を説明できるが、ピークの形(デバイ型のピークより50%ほど幅が広い)は図17(b)の第3近接配置経由の再配向から期待されるものに近い。この点から、第3近接配置経由のメカニズムが有力と考えている。²⁴⁾

8. おわりに

擬弾性緩和は欠陥と応力の相互作用により生じる現象であり、類似の現象として電場との相互作用による誘電緩和、⁶⁾ また磁場との相互作用による磁気緩和(磁気余効)²⁷⁾ がある。これらに比べると、擬弾性緩和は物理の分野ではあまりよく知られていないようである。本稿によってその理解が広まり、さらに今後の研究への応用につながれば幸いである。

今回は結晶中の点欠陥に話題を限定したが、内部摩擦の測定は転位や粒界の研究、さらにポリマーや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ーゼーションにも広く応用されており、最近ではサブレゾナンス強制振動法による等温での測定が熱的に不安定な非平衡組織をもつ材料の研究に威力を発揮している。この分野の

^{*} 図では片方の炭素原子だけがジャンプするように描いているが、もちろんの場合も両方の原子が同じように動きうる。

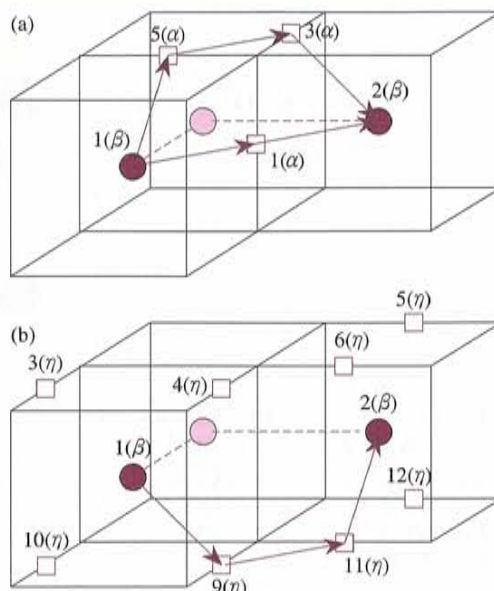


図17 面心立方結晶中の第2近接八面体位置にある溶質原子の再配向経路。(a)第1近接配置経由、(b)第3近接配置経由。立方体の枠が母格子の単位胞で、母格子の金属原子は省略してある。 α, β, η はそれぞれ、淡い色の溶質原子を固定して濃い色の溶質原子がそこを占めたとき第1近接配置、第2近接配置、第3近接配置となるサイト。

最近の国際会議録²⁸⁻³⁰⁾にはそのような研究報告も多数収録されているので、関心のある読者は参照していただきたい。

本稿を執筆する機会を与えていただきました太田隆夫先生(広島大学)および小岩昌宏先生(京都大学)、また原稿に対し有益なコメントをいただきました石岡俊也先生(神奈川大学)に感謝いたします。

参考文献

- 1) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972).
- 2) 比企能夫:『弾性・非弾性』(共立出版, 1972).
- 3) R. De Batist: *Internal Friction and Structural Defects in Crystalline Solids* (North-Holland, 1972).
- 4) 日本金属学会編:『転位論—その金属学への応用—』新版(丸善, 1971)第12章(井形直弘, 橋口隆吉).
- 5) K.-H. Robrock: *Mechanical Relaxation of Interstitials in Irradiated Metals* (Springer, 1990).
- 6) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (Wiley, 1967).
- 7) E. C. Woodruff: *Phys. Rev.* **16** (1903) 325.
- 8) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) Chap. 9.
- 9) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) Chap. 10.
- 10) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) Chap. 13.
- 11) G. Fantozzi, C. Esnouf, W. Benoit and I. G. Ritchie: *Prog. Mater. Sci.* **27**(1982) 311.
- 12) J. Woigard, Y. Sarrazin and H. Chaumet: *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 1322.
- 13) J. Woigard, P. Mazot and A. Rivière: *J. Phys. (Paris) Coll.* **5** (1981) C 5-1135.
- 14) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*

- (Academic Press, 1972) Chap. 20.
- 15) 鈴木秀次編:『実験物理学講座 11, 格子欠陥』(共立出版, 1978) 第 26 章.
 - 16) A. S. Nowick and W. R. Heller: *Adv. Phys.* **12** (1963) 251.
 - 17) A. S. Nowick and W. R. Heller: *Adv. Phys.* **14** (1965) 101.
 - 18) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) Chap. 8.
 - 19) J. C. Swartz, J. W. Schilling and A. J. Schwoeble: *Acta Metall.* **16** (1968) 1359.
 - 20) A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, 1972) Chap. 11.
 - 21) A. S. Nowick: *Adv. Phys.* **16** (1967) 1.
 - 22) A. E. Lord, Jr. and D. N. Beshers: *Acta Metall.* **14** (1966) 1659.
 - 23) H. Numakura, K. Kashiwazaki and M. Koiwa: *J. Phys. (Paris) IV Coll.* **8** (1996) C8-127.
 - 24) H. Numakura, K. Kashiwazaki, H. Yokoyama and M. Koiwa: *J. Alloys Compounds*, 受理済.
 - 25) A. S. Nowick: *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 1819.
 - 26) A. S. Nowick: *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1507.
 - 27) 近角聡信:『強磁性体の物理(下)―磁気特性と応用―』(裳華房, 1984).
 - 28) *Proc. 10th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Rome, 1993*, *J. Alloys Compounds* **211-212** (1994).
 - 29) *Proc. 11th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Futuroscope, 1996*, *J. Phys. (Paris) IV, Coll.* **8** (1996).
 - 30) *Proc. 12th Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Buenos Aires, 1999*; *J. Alloys Compounds* (予定).



著者紹介:

専門は材料物性学. 研究分野は規則格子結晶における点欠陥と拡散, 金属中の軽元素の挙動.

(2000 年 1 月 13 日原稿受付)