

研究種目： 基盤研究(B)  
 研究期間： 2007～2008  
 課題番号： 19360288  
 研究課題名(和文) 高分解能・高精度力学損失スペクトロメターの製作と新材料開発への応用  
 研究課題名(英文) Production of a high-resolution and high-precision mechanical spectrometer and its application to development of novel materials  
 研究代表者  
 沼倉 宏 (NUMAKURA HIROSHI)  
 大阪府立大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号： 40189353

## 研究成果の概要：

固体材料の動的剪断弾性率を強制ねじり振動法により振動数あるいは温度の関数として測定する装置を設計・製作し、固体材料中の欠陥の研究に必要な性能を達成した。鉄に固溶した侵入型溶質原子による力学緩和、巨大磁歪強磁性合金における磁気弾性効果、酸化物結晶における酸素イオン空孔による力学緩和、金属ガラスにおける構造緩和などを測定して、この装置が材料中の欠陥の同定・定量や力学物性のキャラクタリゼーションに有用であることを実証した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2008 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

## 研究分野：

工学

## 科研費の分科・細目：

材料工学・金属物性

## キーワード：

力学物性, 格子欠陥, 拡散・相変態・状態図

## 1. 研究開始当初の背景

「力学損失スペクトロスコープ」とは、微小応力のもとでの固体の弾性エネルギーの損失を温度または振動数の関数として測定する実験手法で、金属、半導体、ポリマー材料などさまざまな固体中の欠陥のキャラクタリゼーションの有用な手法として知られている。この方法は、固体の内部摩擦あるいは超音波吸収を温度の関数として測定するという形で、固体物性学、固体化学、材料工学の分野において従来より幅広く利用されている。この手法に関する国際会議も 1960 年代以来 4 年ないし 3 年毎に開催されており、2005 年には第 14 回会議が京都で開かれた。1980 年頃までは金

属・合金中の欠陥や相変態に関する研究が主であったが、その後は半導体やセラミックス結晶中の欠陥に関する研究も盛んになり、最近はさらに無機ガラス、ポリマー、各種ソフトマターなどの新素材の研究に応用が広がっている。

弾性エネルギー損失の測定方法としては、共振振動の自由減衰の速さから求める方法が一般的であり、これを温度の関数として測定することが多い。これに対し、共振振動数よりもはるかに低い振動数領域で試料を強制振動させ、応力に対する歪の位相の遅れを測定する方法がある。サブレゾナンス強制振動法と呼ばれるこの方法は一定温度で熱平衡状態

を保って測定が行えるという利点があるが、高い分解能を実現するのが難しいため広く用いられるには至っていなかった。しかし最近コンピュータの高性能化により高度な波形解析がリアルタイムで可能になり、強制振動法による測定が十分な精度で行えるようになりつつある。約10年前、ローザンヌ工科大学(スイス)のSchallerら、およびメリーランド大学(米国)のWuttigらのグループは共振自由減衰法と同等な分解能をもつ装置を実現し、国際会議ではその応用研究例が関心を集めつつあった。

## 2. 研究の目的

このような状況の中、本研究代表者は2001年から2003年に「広温度域メカニカル・スペクトロスコーピー測定システムの開発と応用」という研究課題で科学研究費補助金(基盤研究(B))を受けて強制振動型測定装置を製作し、この装置を用いて金属結晶中の点欠陥と拡散やガラス固体における原子運動のダイナミクスの研究、巨大磁歪材料の磁気弾性効果による力学損失の研究などを行ってきた。この装置はこれらの研究にほぼ十分な性能を備えているが、力学損失の分解能は $10^{-4}$ 程度で、自由減衰法の分解能(およそ $10^{-5}$ )には及ばず、精密な測定、緩和強度の小さい現象の測定には難がある。

誘電体においては古くから誘電緩和が有用な研究手法として用いられてきたが、金属・セラミックス・半導体など物質の電氣的性質を問わず応用できる力学損失スペクトロスコーピーが広く利用されるようになれば、固体物理・固体化学・材料科学においていっそう重要な寄与をするようになると期待される。そのためには汎用性の高い高分解能の装置を開発することが不可欠である。

以上の経緯を受けて、本課題では、微量元素や欠陥のキャラクタリゼーションをはじめとして材料研究一般、さらには固体物理学、固体化学の基礎研究にも応用できる、高分解能・高精度の汎用力学損失スペクトロスコーピー装置を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

以前開発した装置を原型として、振動駆動部の応答性とねじり振動の安定性を重視して駆動部・振動部を設計し、民間企業に委託して製作した。また、製作した装置を用いて種々の応用研究を行った(後述)。

## 4. 研究成果

初年度は、振動系、真空チェンバー、架台、計測・制御エレクトロニクスの中心部分とソ

フトウェアを製作した。試料の標準的な寸法は太さ約1 mm、長さ約20 mmとし、振動のひずみ振幅は $10^{-6}$ から $10^{-4}$ の範囲、振動数は0.1 mHzから100 Hzの範囲で設定できるように設計した。新材料においては小さな寸法の試料しか得られないことが少なくないので、上述の寸法の1/2あるいは1/3程度の小さな試料でも測定できること、またセラミックスなどのように脆い材料でも困難なく試料のセッティングができるよう試料周辺の構造と固定方法を工夫した。室温大気中での測定は一通り可能などところまで製作し、鉄-炭素固溶体合金における炭素原子の応力誘起再配向による力学緩和、巨大磁歪Fe-Ga合金における磁気弾性効果、ペロブスカイト酸化物における点欠陥の移動による緩和現象などを試験的に測定した。

第2年度は、まずターボ分子ポンプと油回転ポンプから成る真空排気系を取り付けて真空中での測定を実現した。次に電気炉と温度制御系を設計・製作して取り付け、当初の目的である広い温度範囲(室温から約800°C)での測定を実現した。この装置を用いて、以下の応用研究を行った。

### (1) 金属ガラスの構造緩和のカイネティクスの研究

MEMSなどへの応用が期待されているジルコニウム基のバルク金属ガラス材料(Zr-Al-Ni-Cu合金)がガラス転移温度よりも低い温度で時効される際におこる構造緩和現象を動的弾性率のその場測定により調べ、その原因となる自由体積の減少速度を精密に測定することに成功した。固体においては一般に原子の動きは温度の上昇とともに指数関数的に活発になり、その温度依存性はアレニウス型 $\exp[-Q/(RT)]$ で表される。しかし今回の実験によれば構造緩和の速さは温度が高いほど逆に遅くなることがわかった。一定温度に保持して構造緩和を観測すると、その間には高温からの急冷で導入され凍結された自由体積が消滅してゆくが、保持温度における自由体積のあるべき密度は温度が高いほど高くなるので、それらの動的平衡の結果として、温度が高いほど見かけ上緩和が遅くなるものと考えられる。定量的な考察・検討は今後の課題である。

### (2) 巨大磁歪を有するFe-Ga固溶体合金の制振材料への応用の可能性の検討

この固溶体合金が強磁性体に特有の磁気弾性ヒステリシス効果により $10^{-2}$ の

オーダーの大きな力学損失を示すことは、研究代表者らが 2005 年に初めて見出して報告した。この力学損失は強磁性である温度範囲、すなわち約 700°C のキュリー温度まで温度によらず保たれると予想していたが、今回の実験の結果、その予想に反して 300°C~400°C において不可逆的に低下することが見出された。この低下は、測定時のバイアス応力による磁壁の消失、あるいは点欠陥による不動化であることを示唆する実験結果を得ている。この合金を広い温度範囲で制振材料として利用する際には、この低下の原因を明らかにし、それを排除することが必要である。今後、バイアス応力がかからない条件での測定や、点欠陥濃度を制御した試料での比較実験を行い、この課題を解決しなければならない。

(3) 金属間化合物およびセラミックス結晶における点欠陥の挙動の研究。

L1<sub>2</sub>型規則構造をとる A<sub>3</sub>B 二元化合物および E2<sub>1</sub>型規則構造をとる AB<sub>3</sub> 酸化物においては、基本となる面心立方構造で単位胞の面心位置を占める原子・イオン (A<sub>3</sub>B では B 原子, AB<sub>3</sub> 酸化物では酸素イオン) のサイトは正方対称で対称性が母格子の立方晶より低いので、そのサイトの何らかの点欠陥 (例えば空孔や置換型不純物) は応力によって結晶学的には等価で向きだけが異なるサイトに再配向し、その結果として特徴的な力学緩和現象を引き起こす可能性がある。

この研究では、金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al および Ni<sub>3</sub>Ga における Al 原子と Ga 原子の応力誘起再配向を観測し、そこからこれらの原子の拡散係数を求めることに成功した。また、ペロブスカイト型酸化物 (Ba, Sr) (Ti, Ni)O<sub>3</sub> について、Ni を添加することにより生ずる酸素イオン空孔の応力誘起再配向に起因する力学緩和現象を見出し、酸素イオンの隠さんジャンプの素過程の速さを測定することに成功した。以上のように、この装置を用いて規則格子結晶中の点欠陥の同定・定量と易動度の評価ができることを実証した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① H. Numakura, K. Nishi, Application of mechanical spectroscopy to studies of

atomic diffusion in ordered compounds, Materials Science and Engineering A, 査読有, 掲載決定済.

- ② Y. Ueno, M. Hojo, H. Numakura, T. Ichitsubo, J. Saida, Dynamic viscoelasticity of Zr-Al-Ni-Cu metallic glass in the glass transition region, Materials Science and Engineering A, 査読有, 掲載決定済.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 沼倉宏, Manfred Wuttig, マイクロアクトチュエータおよび制振材料開発を目的とした鉄基巨大磁歪合金の材料物性研究, 日本鉄鋼協会第 157 回春季講演大会, 2009 年 3 月 30 日, 東京都目黒区.
- ② 森本肇, 千星聡, 沼倉宏, 寺田大将, 辻伸泰, 超強加工した鉄中の結晶欠陥とその安定性, 日本鉄鋼協会第 157 回春季講演大会, 2009 年 3 月 29 日, 東京都目黒区.
- ③ 沼倉宏, メカニカルスペクトロスコープ研究の現状と展望, 日本学術振興会 材料の微細組織と機能性 第 133 委員会 第 200 回記念公開シンポジウム『材料科学研究の新发展』, 2008 年 12 月 12 日, 東京都新宿区.
- ④ Y. Takemoto, H. Numakura, D. Terada, N. Tsuji, Characterization of defects in severely deformed aluminium, International Symposium on Giant Straining Processes for Advanced Materials (GSAM 2008), 2008 年 11 月 22-23 日, 福岡市.
- ⑤ 竹本勇介, 沼倉宏, 寺田大将, 辻伸泰, 超強加工した純アルミニウムの等時・等温焼鈍における回復挙動, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 25 日, 熊本市.
- ⑥ 上野良樹, 沼倉宏, 才田淳治, Zr-Al-Ni-Cu 金属ガラスの過冷却液体温度域における動的粘弾性, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 24 日, 熊本市.
- ⑦ 沼倉宏, 力学スペクトロスコープによる  $\alpha$  鉄中の固溶炭素・窒素の定量, 日本鉄鋼協会第 156 回秋季講演大会, 2008 年 9 月 23 日, 熊本市.
- ⑧ 森本肇, 上野良樹, 沼倉宏, インピーダンスおよび力学スペクトロスコープによる金属酸化物中の拡散の研究, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 23 日, 熊本市.
- ⑨ H. Numakura, Y. Ueno, M. Hojo, A. Matsumoto, R. Hirohata, T. Ichitsubo, E. Matsubara, J. Saida, N. Nishiyama, Atom

movements in metallic glasses studied by dynamic shear modulus measurements, The 15th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-15), 2008年7月23日, ペルージャ市 (イタリア).

⑩ H. Numakura, Application of mechanical spectroscopy to studies of atomic diffusion in ordered compounds, The 15th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-15), 2008年7月22日, ペルージャ市 (イタリア).

⑪ 沼倉宏, 金属ガラスのメカニカル・スペクトロスコーピー, 日本学術振興会 材料の微細組織と機能性 第133委員会 第197回研究会, 2008年4月18日, 東京都新宿区.

⑫ 広畑隆太, 松本章史, 沼倉宏, 才田淳治, 西山信行,  $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$  ガラスにおける力学緩和, 日本金属学会 2007年秋期 (第141回) 大会, 2007年9月20日, 岐阜市.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

研究成果を記述したウェブページ

<http://www.engm.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

沼倉 宏 (NUMAKURA HIROSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40189353

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし