

複合振動子法による各種材料の弾性率と内部摩擦の測定

畑中達也，長谷川英雄

Applications of Piezoelectric Composite-bar Method to Elastic Modulus and Internal Friction Measurements of Various Materials

Tatsuya Hatanaka, Hideo Hasagawa

要 旨

複合振動子法による弾性率と内部摩擦の測定技術を確立した。圧電結晶と試験片を接着した複合振動子の共振状態を、インピーダンスアナライザで測定し、パソコンで解析することで、小さな試験片で高い精度の測定が簡便におこなえるようになった。

本測定法によって、各種材料の弾性率と内部摩擦を測定し、以下の結果を得た。

1) 純金属としてMg, Niの測定をおこない、Niの強磁性相転移に伴う特異な弾性率の変化を明瞭に測定できた。

2) はんだ合金としてPb-Sn合金の測定をおこない、その組成依存性、温度依存性を系統的にとらえることができた。

3) 金属基複合材料として、TiBを強化材とするTi基複合材料を測定し、測定温度範囲で弾性的な異常がないことを確認した。

4) ジルコニアセラミックスとして、 Y_2O_3 と CeO_2 を置換固溶した試料を測定し、内部摩擦の解析から結晶格子内の酸素欠損の挙動を明らかにした。

Abstract

Elastic modulus and internal friction measurements using the piezoelectric-composite-bar method were established. The resonance conditions of the composite bar consisting of a piezoelectric crystal and a sample were measured using an impedance analyzer, and investigated using a personal computer. The above system made it possible to measure with a small sample highly accurately and easily.

We measured the elastic moduli and internal friction of some materials using this method.

1) The elastic moduli of Ni showed a marked

temperature dependence on ferromagnetic phase transition.

2) Young's moduli of Pb-Sn solder alloys depended on their compositions and temperatures.

3) There was no elastic anomaly on the Ti-based metal-matrix-composite reinforced with TiB.

4) The internal friction of zirconia ceramics added with Y_2O_3 or CeO_2 was studied. It was found that the oxygen vacancy played an important role on elastic property of zirconia ceramics.

キーワード

弾性率，内部摩擦，圧電，はんだ合金，金属基複合材料，セラミックス，ジルコニア，複合振動子

1. はじめに

弾性率は材料の機械的な性質を代表する値である。実用上は部品を設計する上で欠かせないパラメータのひとつであり、学術上は原子間の結合力を反映した物性値でもある。したがって、研究分野が異なると弾性率の定義も若干異なり、その測定方法も多数ある。

Fig. 1に、代表的な弾性率の測定法^{1, 2)}を示す。測定法は大きく分けて二種類ある。ひとつは応力と歪みの測定による方法で、もうひとつは音速の測定による方法である。

材料工学的なマクロな立場では、弾性率 c は外部から与えられる応力 X とその時に生じる歪み e との比例係数として定義され、

$$X = ce \dots \dots \dots (1)$$

この定義に沿った弾性率の測定方法は、いわゆる引張試験³⁾である。

一方、物性分野でのミクロな立場では、弾性率は運動方程式のばね定数として定義^{4, 5)}される。この定義からは、弾性率 c は密度 ρ と音速 v とによって、

$$c = \rho v^2 \dots \dots \dots (2)$$

この定義によれば、弾性率測定とは音速を測定することに他ならず、Fig. 1に示した各種の測定法がある。

音速を測定した場合には、その速度とともに減衰の程度も測定できる。音波の減衰はその起源が材料内部の熱的な損失であることから、内部摩擦⁴⁾とも呼ばれる。

本報で紹介する複合振動子法⁶⁻⁸⁾は、後者の定義に基づく測定法として分類でき、弾性率と内部摩擦を同時に測定できる。

ここで、弾性率測定において着目すべきいくつかのポイントを指摘しておく。

ひとつは材料の異方性である。ヤング率と剛性率は等方的な材料に対して定義された代表的な弾性率である。ヤング率を測定したつもりでも、一軸方向に加工された異方性のある材料では、文献値と異なる場合がある。したがって、試験片の作製には十分な配慮が必要となる場合が多い。

ふたつめは弾性率の歪み量依存性あるいは周波数依存性である。測定法が違えば、与えられる歪みの大きさと周波数が異なる。引張試験では大きな歪みがゆっくり加えられるのに対し、音速測定の場合は小さな歪みが速い周期で加えられる。材料によっては測定法によって弾性率の値がかなり違う場合がある。

三つめは内部摩擦に関してである。内部摩擦は、材料中のミクロな構造変化に敏感に応答することが知られており、原子レベルでの現象を知る手段の一つとなる。

本報では、当所においてこれまでにおこなってきた複合振動子法による各種材料の弾性率測定の結果を例に取りながら、以上のようなポイントに着目して紹介する。

2. 複合振動子法

2.1 原理と特徴

複合振動子の模式図をFig. 2に示す。圧電結晶を

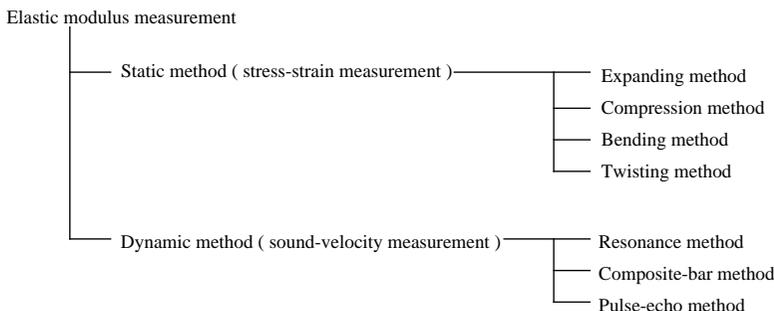


Fig. 1 The variety of elastic modulus measurement.

特定の方位に切り出し、電極とリード線を取り付けた振動子に、試験片を接着したものを複合振動子と呼ぶ。振動子は特定の周波数 f_q で共振するが、試験片を適当な長さに調整して、試験片自身の共振周波数 f_s を $f_s = f_q$ としておくと、図中で示したような定在波がたち、複合振動子全体が周波数 f_0 で共振する($f_0 = f_s = f_q$)。

この共振状態の解析によって、共振周波数から音速および弾性率を、共振の鋭さから内部摩擦を知ることができる。これが複合振動子法による弾性率および内部摩擦測定原理である。

本測定法の特徴は、振動子として圧電結晶を用いることにある。圧電結晶は電極とリード線をつけるだけで、非常にコンパクトな電気機械変換素子となる。したがってそれ単体で、電気信号によって機械的共振を励起させ、かつその共振現象を電気信号として検出することができる。

このことは本測定法に二つのメリットを与える。ひとつは電気信号として機械的共振を検出できるために、有効数字5桁以上の非常に高い精度で共振周波数の測定が可能となることである。もうひとつは振動子を変更することで様々な測定が可能なことである。小さな振動子を使うことで、 $1 \times 2 \times 10 \sim 15 \text{mm}^3$ の微小試験片でも測定が可能になるし、ねじり振動子を使うことで、剛性率やポアソン比の測定も可能である。また、温度依存性の測定も可能である。

一方、本測定法の難しさは振動子と試験片の接

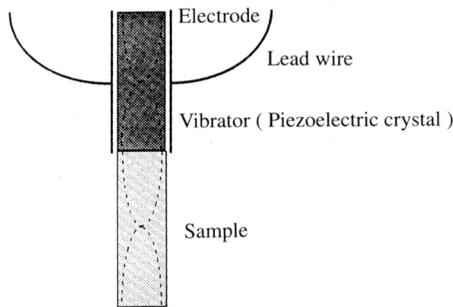


Fig. 2 Schematic diagram of composite bar. Dot lines indicate the amplitude of the standing elastic wave.

着である。接着層が厚く、音波の減衰が大きいと、共振の検出が困難となるからである。接着層はなるべく薄く、音波の減衰が起きないことが望ましい。各種の接着剤を検討した結果⁹⁾、室温の測定には瞬間接着剤(アロンアルファ:東亜合成)か真空グリース(APIEZON-N:M&I MATERIAL LTD.)が適当であった。また、接着面の面粗度や直角度に留意した試験片の加工も重要な要素である。

2.2 測定装置

Fig. 3に最も基本的な測定系を示す。オシレータによって一定電圧の交流を周波数を変えながら印加し、そのときのアドミッタンス変化をアンプと電圧計で検出する。測定周波数は50k ~ 300kHzと比較的扱いやすい範囲なので、安価な汎用装置で作ることができる。測定を自動化する場合には、各装置をパソコンで制御する。

最近では、高性能のインピーダンスアナライザが市販されているので、これとパソコンを用いれば、シンプルな構成で迅速かつ高精度な測定が可能である(Fig. 4参照)。現在はこの構成で、共振状態の測定からデータの取り込までを20秒程度でおこなっている。

2.3 弾性率と内部摩擦の算出法

上記の測定によって求められる、複合振動子の代表的な共振曲線をFig. 5に示す。複合振動子全体の共振周波数 f_0 と内部摩擦 Q_0^{-1} は、この共振曲線の極大値(f_m, Y_m)と極小値(f_n, Y_n)を使って算出される。

$$f_0 = f_m + \frac{Y_m}{Y_m + Y_n} (f_n - f_m) \dots\dots\dots(3)$$

$$Q_0^{-1} = \frac{2(f_n - f_m)}{f_m} \frac{\sqrt{Y_n/Y_m}}{1 + Y_n/Y_m} \dots\dots\dots(4)$$

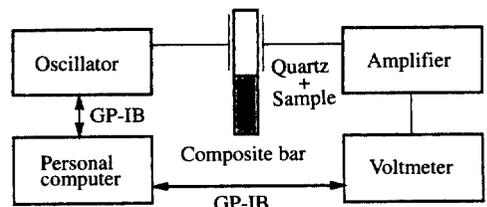


Fig. 3 Standard system of composite-bar method for elastic modulus measurement.

(ただし、式(4)は粗い近似式である。より正確な式は文献8に譲る。)

試験片自身の共振周波数 f_s と内部摩擦 Q_s^{-1} は、以下の関係式から求める。

$$m_q f_q \tan\left(\frac{\pi f_0}{f_q}\right) + m_s f_s \tan\left(\frac{\pi f_0}{f_s}\right) = 0 \dots\dots\dots(5)$$

$$Q_0^{-1} = \frac{m_q Q_q^{-1} + m_s Q_s^{-1}}{m_q + m_s} \dots\dots\dots(6)$$

m_q : 振動子の質量, m_s : 試験片の質量

このときの定在波の波長 λ は、試験片の長さ l の2倍であるから、試験片を伝搬する音波の速度は、

$$v = f_s \lambda = 2f_s l \dots\dots\dots(7)$$

したがって、試験片の弾性率 c は、式(7)を式(2)に代入して、

$$c = 4\rho f_s^2 l^2 \dots\dots\dots(8)$$

振動子として、水晶の-18.5Xカット棒や、ニオブ酸リチウムの37.9Xカット棒¹⁰⁾を用いると、純粋な縦振動が励起されるので、試験片が等方体であれば、測定された弾性率 c はヤング率 E となる。同じく、水晶のX棒から作製したねじり振動子を用いれば、測定された弾性率 c は剛性率 G となる。あるいは、この二つの弾性率から、ポアソン比 σ を、

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1 \dots\dots\dots(9)$$

と求めることができる。

2.4 温度依存性の測定法

弾性率の温度依存性を求めるためには、上記式中の物理量の温度依存性を知れば良い。これらの内、質量は物質に化学変化が生じない限り不変として良く、長さに関しても熱膨張による変化は、 $10^{-5}(\%)$ 程度なので無視できる。また、密度に関し

ても同様の理由で無視できるので、 f_s の温度依存性だけが重要となる。

一方、 f_s は式(5)を満たすので、 f_q の温度依存性を事前に測定してから、 f_0 の温度依存性を実測し、式(5)によって、各温度における f_s を計算すれば、弾性率の温度依存性を求めることができる。また、内部摩擦に関しても、式(6)による同様の解析から温度依存性を求めることができる。

測定可能な温度範囲は振動子によって決まる。水晶振動子の場合は573 に相転移があり、割れてしまうので、これ以上の温度では使用できず、常用を500 までとしている。一方、ニオブ酸リチウム振動子の場合は、相転移は1200 以上までないが、振動子自身の内部摩擦の増加で800 以上では共振の測定が困難となる。また、振動子の劣化も進行するので、現在は常用800 を測定温度上限としている。今後、新しい圧電結晶が見つければ、さらに測定可能範囲が広がるものと期待される。

温度依存性の測定の場合もまた、適切な接着剤を選ぶ必要がある。高温測定にはアルミナ系の無機接着剤を用いている。現在市販されている中では、AMERCO社の569が800 までの昇温測定を可能にしている。しかし、降温時には熱膨張差のために試験片が脱落することが多い。

当所の現在のシステムでは、室温~500 あるいは800 の弾性率と内部摩擦測定を、約20秒間隔で連続自動測定することができる。室温以下の低温測定に関しては未対応であるが、技術的な問題は無いと考えている。

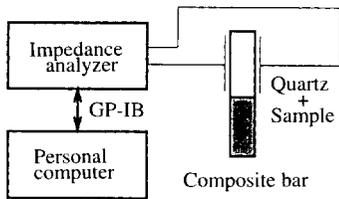


Fig. 4 Advanced system of composite-bar method for elastic modulus measurement.

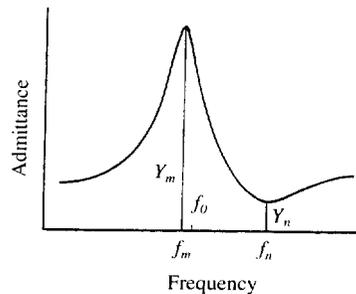


Fig. 5 Resonant characteristic of composite bar as a relation of admittance and applied frequency.

3. 実験結果および考察

3.1 純金属

本測定法の信頼性を確認する目的で、純Mgと純Niの弾性率およびその温度依存性を測定した。試験片の集合組織の影響を少なくするために、純Mgは鋳造材の中心部を、純Niは棒状のゾーンメルト材を、直径5mmに旋盤加工したものをを用いた。試験片長さは、それぞれの共振条件に合わせ、23.3mmと22.4mmとした。

ヤング率と剛性率の測定は同一試料で同時におこなうことが望ましいが、本測定法では異なる振動子を使用することになるため、同時測定は原理的に不可能である。そこで、なるべく同じ条件でそれぞれの測定をおこなうため、あらかじめ、450℃まで100℃/hで昇温する熱処理をおこなった後、剛性率、ヤング率の順で、同じ昇温条件で測定した。これは、二つの弾性率の測定前の熱履歴を同じにそろえるためである。

Fig. 6に本測定法でおこなった、純Mgのヤング率 E と剛性率 G の昇温時の温度依存性測定結果を示す。室温から450℃の温度範囲で良好な測定ができた。温度上昇に伴って G は単調に減少するのに対し、 E は減少の割合が若干増えることがわかった。

この試料について、式(9)にしたがって計算したポアソン比 σ の温度依存性をFig. 7に示す。 E の温

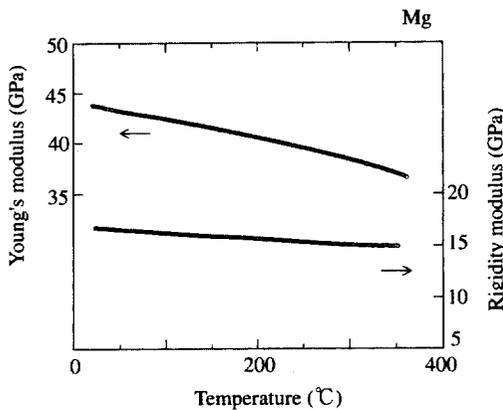


Fig. 6 Temperature dependence of Young's modulus E and rigidity modulus G of pure Mg.

度依存性を反映して200℃以上で小さくなることがわかった。

次に、純Niの弾性率測定結果をFig. 8に示す。Niは強磁性相転移温度 T_c ($= 358^\circ\text{C}$)を境として、いわゆる ΔE 効果 (あるいは ΔG 効果) によって特徴的な温度依存性を示すことが知られているが、本測定法でもその変化を明瞭にとらえることができた。このような特異な弾性率の変化は強磁性相で生じる磁区 (magnetic domain) が磁気弾性効果によって変形するためである。強磁性相で極小値を示すの

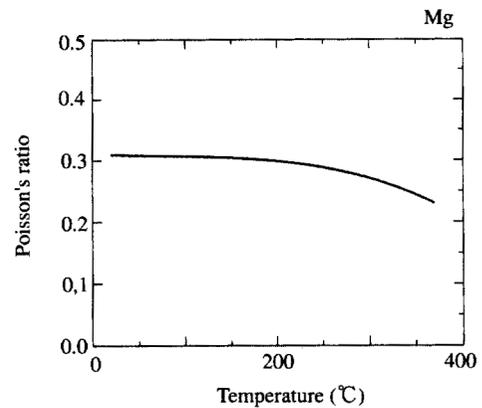


Fig. 7 Temperature dependence of Poisson's ratio σ of pure Mg.

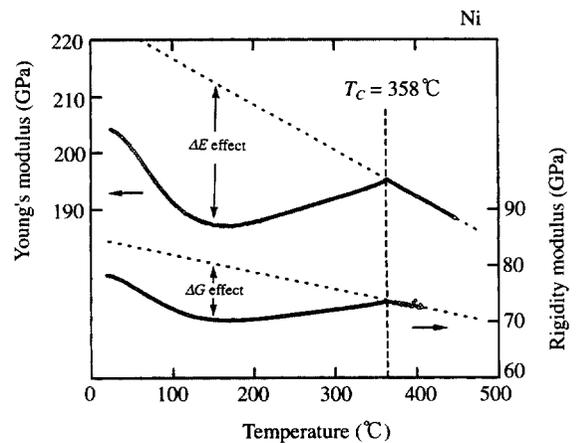


Fig. 8 Temperature dependence of Young's modulus E and rigidity modulus G of pure Ni.

は、磁区の変形による弾性率の減少度が温度変化するため、磁壁の移動し易さと関係している。

一方、Fig. 9に示すポアソン比は、相転移温度を境界として大きな変化を示さないことがわかった。

3.2 はんだ合金

本測定法によって、はんだ合金として知られるPb-Sn系合金のヤング率を測定した¹¹⁾。

Fig. 10に、90Pb-10Snと37Pb-63Snのヤング率の温度依存性の測定結果を示す。前者は高温はんだ、後者は共晶はんだと呼ばれ、広く用いられている材料である。

90Pb-10Snのヤング率は、(A)で示した領域で温度依存性が変化した後、(B)点で測定不能となった。一方、37Pb-63Snのヤング率は単調に減少し、(B)点で測定不能となった。

このようなヤング率の温度依存性は、Fig. 11に示したPb-Sn系のはんだ合金の相図で説明することができる。90Pb-10Snの(A)の領域での変化は、 $\alpha + \beta$ 相から α 相への相転移に伴う変化として理解できる。また、両試料で測定不能となる(B)点は、それぞれの液相が生成する温度と一致している。これは液相が生成すると、音波の吸収が大きくて複合振動子が共振しなくなるためと考えられる。

Fig. 12に、Pb-Sn系合金の全組成範囲における室温でのヤング率を示す。本測定法の結果は、Greenfield (測定法不明) やSubrahmanyam (超音波

法)の結果と比較して、大きめの値を与えているようにみえる。この結果は、先に述べた測定法の違いによると考えられる。

3.3 金属基複合材料

複合振動子法による弾性率測定は、複合材料に関しても適用できる。一般に複合材料は作製が難しく、開発段階では小さな試験片でしか得られない場合が多い。こういった場合に、本測定法の特徴が活きる場合が多い。

Fig. 13に、Ti基複合材料のヤング率の測定結果を示す¹²⁾。試験片の形状は、 $3 \times 4 \times 20$ mm程度の

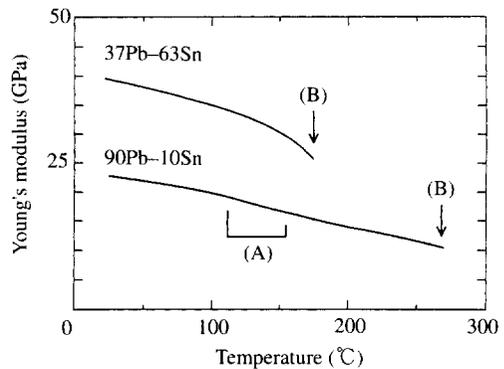


Fig. 10 Temperature dependence of Young's modulus of Pb-Sn alloys. The region (A) and the point (B) are explained in literature.

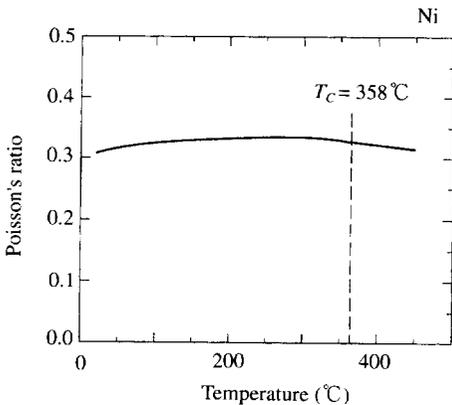


Fig. 9 Temperature dependence of Poisson's ratio ν of pure Ni.

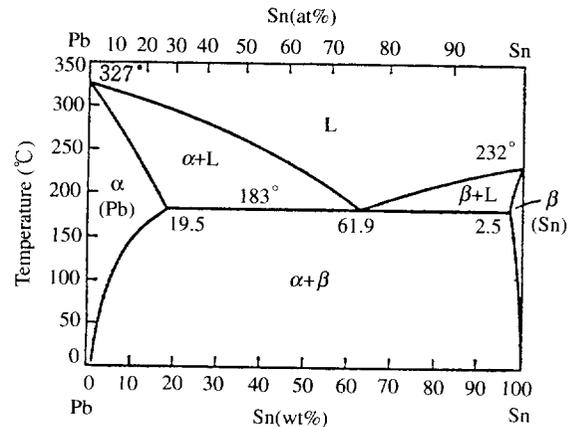


Fig. 11 Phase diagram of Pb-Sn alloys.

角棒である。母材であるTi-6Al-4V合金に、強化材であるTiBを複合することで、10vol%あたり20GPa程度ヤング率を向上できることがわかった。

Tiの他にも、AlおよびMgをベースとした複合材料について有効な測定結果を得ている。

3.4 ジルコニアセラミックス

これまで本測定法を、部品設計に必要な物性値の測定法として紹介してきたが、ここでは現象解明のための解析手法として用いた場合の例を紹介する^{13, 14)}。

ジルコニアセラミックスは、高強度、高靱性の構造材料であるとともに、酸素センサーに使われるなど機能材料としても有名である。これらの機能は、 Zr^{4+} を Y^{3+} あるいは Ca^{2+} などで置換することで発揮され、これに伴って導入される酸素欠損が重要な役割を担っていると考えられている。

複合振動子法によって、2mol%の Y_2O_3 を置換固溶したジルコニアセラミックス焼結体のヤング率と内部摩擦の温度依存性を測定した結果をFig. 14に示す。290℃付近でヤング率の温度依存性が変化し、内部摩擦が極大を示すことがわかった。

同様の測定を、他の試料でもおこなった結果、このような内部摩擦の変化は、8mol%の Y_2O_3 (3価)を置換固溶した試料ではより顕著に見られるのに対し、12mol%の CeO_2 (4価)を置換固溶した試料では見られない。しかしながら、この試料でも、

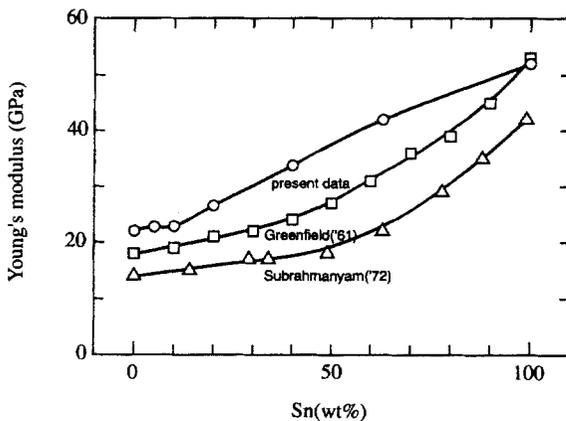


Fig. 12 Chemical composite dependence of Young's modulus of Pb-Sn alloys at room temperature.

水素雰囲気短時間の還元処理をすると、3価のCeが生成することで内部摩擦が変化することがわかった。

そこで、この内部摩擦の原因が、陽イオンの価

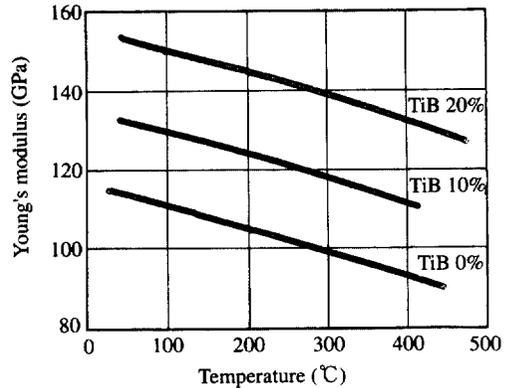


Fig. 13 Temperature dependence of Young's modulus of Ti-based metal-matrix composite. The base alloy is Ti-6Al-4V and the reinforced additive is TiB.

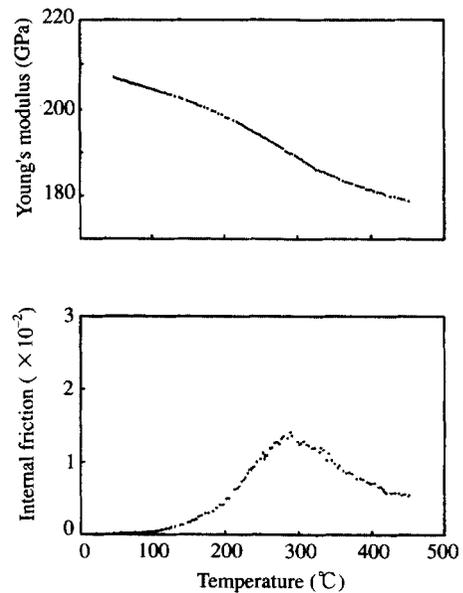


Fig. 14 Temperature dependence of Young's modulus E and the internal friction Q^{-1} of ZrO_2 ceramics doped 2mol% Y_2O_3 .

数変化に伴う酸素欠損の導入であると考え、内部摩擦の温度変化を、以下の熱活性型のデバイ関数で解析した。

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots(10)$$

$$\omega = 2\pi f_s \dots\dots\dots(11)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(-H/kT) \dots\dots\dots(12)$$

この結果、活性化エネルギー $H = 82.5 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$ 、緩和強度 $Q_0^{-1} = 1.34 \pm 0.08 \times 10^{-2}$ 、緩和時間 $\tau_0 = 5.4 \pm 1.1 \times 10^{-14} \text{ s}$ を得た。これらの値は、Zr を置換した陽イオンのまわりにある酸素空孔を酸素イオンが移動すると仮定したモデルの値と一致した。

以上のように、複合振動子法による弾性率、内部摩擦測定を、原子レベルでの現象の解析手段として応用することができる。

4. おわりに

以上、これまでに複合振動子法によって当所でおこなってきた評価、解析結果の一部を紹介した。

複合振動子法は1925年に原形が提案され、我々も含めた数々の改良が重ねられて70年以上が経った。当所においては現在でも、次々と開発される新素材の評価、解析に十分な能力を発揮している。

残念ながら、本測定法で研究を継続しているグループは世界中でも数少ない。理由として、振動子の作製や接着に細かな手作業が要求されるので、装置として市販されるに至らなかったことが大きいように思われる。特に最近では、スイッチを押すだけのブラックボックス的な装置が市販され、そういった機能が重宝がられる傾向にあるので、このような測定法は一般には普及しにくいかもしれない。

幸いにも当研究所では、たとえ手作業が必要でも特徴のある評価法であれば利用される環境にあったので、これだけの実績が残せたように思われる。特に小試験片での測定が可能であるというメリットを活かして、今後とも様々な分野にこの複合振動子法が利用されることを期待している。

最後に、当所における本測定法の導入および改良の先鞭をつけていただいた、工藤成史氏（現安川電気株式会社）と小澤正邦氏（現名古屋工業大学）に心から感謝する。

参考文献

- 1) 技術資料「金属材料の弾性係数」出版分科会編：金属材料の弾性係数, (1980), 4, 日本機械学会
- 2) JIS R 1602「ファインセラミックスの弾性率試験方法」, (1995), 1, 日本規格協会
- 3) JIS Z 2241「金属材料引張試験方法」, (1993), 1, 日本規格協会
- 4) 比企能夫：弾性・非弾性, (1972), 29, 共立出版
- 5) 五十嵐寿一編：実験物理学講座9, 音響と振動, (1968), 238, 共立出版
- 6) Quimby S. L. : Phys. Rev., 25(1925), 558
- 7) Rose, F. C. : Phys. Rev., 49(1936), 50
- 8) 池田拓郎：圧電材料学の基礎, (1984), 120, オーム社
- 9) 工藤成史, 小澤正邦：日本セラミックス協会学術論文誌, 98-7(1990), 653
- 10) 小澤正邦, 工藤成史：日本セラミックス協会学術論文誌, 98-9(1990), 987
- 11) 畑中達也, 長谷川英雄：日本金属学会1994年秋期大会講演概要, (1994), 57
- 12) Saito, T., Furuta, T. and Yamaguchi, T. : Recent Advances in Titanium Metal Matrix Composites, Ed. by Froes, F. H. and Storer, F., (1995), 33, The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania
- 13) Ozawa, M., Hatanaka, T. and Hasegawa, H. : J. Mater. Sci. Lett., 10(1991), 774
- 14) Ozawa, M., Hatanaka, T. and Hasegawa, H. : J. Ceram. Soc. Jpn. 99(1991), 1359

著者紹介



畑中達也 Tatsuya Hatanaka
 生年：1965年。
 所属：物性研究室。
 分野：機能性酸化物の物性研究と材料開発。
 学会等：応用物理学会，日本セラミックス協会，日本結晶成長学会会員。



長谷川英雄 Hideo Hasegawa
 生年：1942年。
 所属：物性解析研究室。
 分野：電子用接合材料の研究・開発，材料物性解析。
 学会等：日本金属学会，日本セラミックス協会，溶接学会，エレクトロニクス実装技術協会会員。
 1987年日本金属学会論文賞受賞。
 1995年度マイクロ接合優秀研究賞受賞。
 工学博士。