

粒界析出物を含む Cu の微小粒界すべりに及ぼす 元素偏析(P, Bi, Ag)の影響

門前亮一 飛田雅史[†] 北川和夫

金沢大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 10 (1995), pp. 1013-1017

Influence of Segregation of Elements (P, Bi, Ag) on Nanometer-Scale Grain-Boundary Sliding in Cu with Boundary Precipitates

Ryoichi Monzen, Masashi Hida and Kazuo Kitagawa

Department of Mechanical Systems Engineering, Kanazawa University, Kanazawa

The effects of segregation of alloying elements (P, Bi and Ag) on the boundary-dependent capability of grain-boundary sliding of various [011] symmetric tilt boundaries in Cu have been investigated below 573 K from experiments using an electron microscope technique. The technique utilizes the sliding-induced rotation of moiré fringes on boundary BCC Fe-Co particles in an aged Cu-Fe-Co alloy and is capable of detecting sliding of less than 1 nm. The viscosity of a boundary increases and then reaches a saturation stage as the amount of segregation of each element increases. At the saturation stage, the activation energies Q for sliding are in agreement with those Q_v for the bulk diffusion of the elements in Cu. For boundaries which have values of Q larger than Q_v before adding the elements, the boundary viscosity is not affected by the segregation of the elements. These experimental results can be explained qualitatively from the viewpoint of grain-boundary diffusion.

(Received April 17, 1995)

Keywords: nanometer sliding, boundary segregation, moiré method, copper bicrystals, boundary viscosity, activation energy

I. 緒 言

粒界すべりに対する溶質元素添加の効果について、主に双結晶を用いて古くから数多くの研究がなされているが、報告されているデータは一般に矛盾している。元素添加は粒界すべりを抑制するという報告がある⁽¹⁾⁽²⁾一方で、これとは逆に粒界すべりを促進するという報告もある⁽³⁾⁽⁴⁾。ほとんど影響を与えない場合も観察されている⁽⁵⁾。これらの研究では、約1 μm 以上のけがき線のずれを測定し、約 $T_m/2$ (T_m : 絶対温度で表したときの融点)以上の温度で実験が行われている。こういった条件下では、粒界すべりだけでなく粒内塑性変形(格子転位の活動)も誘起されるであろう。このため、添加元素が直接粒界固有なすべりに影響するのか、あるいは元素の粒内塑性変形への効果を通じて間接的に粒界すべりに影響するのか明らかになっていない。

一方、粒界内部摩擦によって明らかのように、粒界は比較的低温、例えば Cu では 500 K 位で粘性的挙動でずべることができる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。種々の合金において、粒界応力緩和に及ぼす溶質元素添加の影響が調査されている⁽⁹⁾。合金元素濃度が低いとき、ほとんどの合金において、溶質濃度の増加とともに純金属

(溶媒)ピーク高さおよびピーク温度が低下し、粒界緩和の活性化エネルギーが増大する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。合金元素の粒界偏析は粒界粘性すべりを抑制すると示唆されている。

我々は以前、格子転位の活動を完全に抑えて 500 K 程度の温度で Cu の粒界すべりを調査できる方法(モアレ法)を見出した⁽¹²⁾。すなわち、Fe と Co を 1%程度含む Cu 合金を適切な温度で時効すると、粒界上に BCC Fe-Co 析出粒子が、粒内には Cu 母相と整合で微細な球状 FCC Fe-Co 析出粒子が形成される。FCC 粒子は Cu 母相を強化する。粒界粒子は 2つの隣接結晶粒の一方と近似的に Kurdjumov-Sachs(K-S)の方位関係を持つ。K-S 関係を表す Cu の $\{111\}_f$ 面と BCC 粒子の $\{011\}_b$ 面の原子面間隔の差は小さいので、適切な回折条件下では BCC 粒子上にモアレ縞が観察される。粒界粒子を含む双結晶に 500 K 位で負荷すると粒界すべりが生じ、それは粒子により阻止される。その結果、内部応力が発生し、粒子の存在しない粒界上で外部せん断応力とこの内部応力が打ち消し合った時すべりが止まる(飽和すべり)。内部応力は粒子にも作用し、粒子を弾性的に歪ませ、粒子の $\{011\}_b$ 面の方向を変える。この方向の変化は約34倍に拡大されてモアレ縞の回転となって現れる。モアレ縞の回転を測定することにより、1 nm 以下の極めて小さい量のすべりを検出することができる。すべり自体によって粒界構造が変わるとすれば、当然のこととして、このような小さなすべりによる構造変化は小さいものと想像する

[†] 金沢大学大学院生、現在：北陸電力(株)

のが妥当である。すなわち、我々の方法によって原子的スケールの粒界構造に固有な粒界すべりが検出できる⁽¹³⁾。

モアレ法を用いて、これまで様々な[011]対称傾角粒界⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ならびに[011]ねじれ粒界⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾について573 K以下の温度でCuの粒界すべりを調査した。そして、粒界は固有な粘性率 η を持って、粘性的挙動ですべると結論した⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。 η は実験的、理論的に次式で与えられる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

$$\eta = \eta_0 T \exp(Q/RT) \quad (1)$$

ここで η_0 は粒界構造に関連する定数、 Q は粒界すべりの活性化エネルギー、 R と T は通常の意味をもつ。また、2種類の粒界のいずれにおいても、 Q および η_0 は粒界エネルギーと密接な相関関係があること、すなわち、粒界エネルギーの高い粒界ほど粒界すべりに対して敏感で粘性が低いことを見出した。本研究では添加元素としてP, Bi, Agを選び、種々の[011]対称傾角粒界上のすべりに及ぼすこれら元素の粒界偏析の影響を検討する。

II. 実験方法

$x=0\sim 0.06$ を持つ98.4(1-x/100)mass%Cu-1.1(1-x/100)mass%Fe-0.5(1-x/100)mass%Co-xmass%(PあるいはAg)合金を溶解炉中で準備した。種結晶を用い、種々の[011]対称傾角粒界を含むこれら合金の双結晶をBridgman法により作製した。粒界方位差を規定するベクトルは[100]であり、方位差は14°, 26°, 60°, 110°, 130°である(以後、方位差 θ の粒界を θ 粒界、またそのような粒界を含む双結晶試料を θ 試料と呼ぶことにする)。これら双結晶から、引張軸に対し45°の角度をなす粒界面を持つ引張試験片(1×7×30 mm)を切り出した。傾角軸[011]に垂直方向に沿って最大せん断応力が働くようにした。さらに、Bi偏析の効果を調べる実験においては、 $x=0$ の引張試験片をCu:Al₂O₃:Bi=10:10:1(重量比)の混合粉末にパックし、アルゴン雰囲気中で、1173 Kで6~42 hのBi添加を行った。すべての試料を1253 Kで1 h溶体化処理後、水中に焼入れた。その後、873 Kで1 hの時効処理を施し、粒界上にBCC Fe-Co粒子、粒内にFCC Fe-Co粒子を析出させた。これら粒子以外の析出物は全く観察されなかった。時効後の化学分析の結果、Bi添加時間12, 24, 42 hにおけるBi濃度は、それぞれ約0.02, 0.04, 0.05 mass%であった。Table 1に各粒界上のBCC粒子の平均粒径と密度を示す。平均粒径と密度は元素添加に全く依存しなかった。粒界粒子の析出特性⁽¹⁴⁾により、粒子は2つの結晶粒の一方の(111)_fと平行な(011)_b面を有していた。

Table 1 Average diameter and density of BCC Fe-Co particles on [011] symmetric tilt boundaries.

Misorientation angle θ (degrees)	Particle diameter $2r$ (nm)	Particle density ρ (μm^{-2})
14	74	10
26	76	10
60	53	11
110	73	12
130	64	15

粒界すべりを導入するため、粒界BCC粒子を含む双結晶試験片に348~573 Kの温度で5 minまたは60 min引張荷重を与えた。粒界に作用するせん断応力は12.3 MPaとした。このような負荷条件下では格子転位の活動は完全に抑制された⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。負荷後、550 K付近での除荷時の逆すべり⁽¹²⁾を抑えるため、負荷を加えながら室温まで急速に冷却した。

これらの負荷試料から、電解研磨によりTEM観察用薄膜試料を作製した。TEM観察は、日立製H-800電子顕微鏡を使用し、加速電圧200 kVで行った。[011]に平行な電子線を用い、反射ベクトル $g=[1\bar{1}1]$ を使ったときにBCC粒子上に形成されるモアレ縞を観察した。粒子の粒界すべり阻止に起因するモアレ縞の回転角度 ϕ を決定するため、まずモアレ縞の方位を測定した。次いで、薄膜を水素雰囲気中で623 K, 1 h焼鈍し、再び同一粒子上のモアレ縞の方位を測定した。この焼鈍により粒界すべりに基づく内部応力は完全に緩和する⁽¹⁴⁾。その焼鈍によるモアレ縞の方位の変化を ϕ とした。約30個の粒子を観察し、粒子の(011)_b面の平均回転角度 ϕ を実験値とした。なお、薄膜表面の近くでは内部応力が緩和される⁽¹²⁾ため、これらの測定では、薄膜の表面から約50 nm以内にある粒子は除外した。

さらに、日本電子製2000FX電子顕微鏡に内蔵されているエネルギー分散型分析装置(EDS)を用いて、0.04 mass%Bi, P, Agを含む試料中の幾つかの粒界の点分析を行った。電子線の直径は4 nmで加速電圧は200 kVである。粒界部分の膜厚が約30 nmの場所を約10点選んで測定を行い、その平均値を実験値とした。

III. 結果

1. 粒界すべりの温度依存性と飽和

Fig. 1に、5 minまたは60 min負荷した0.04 mass%Biを含む26°試料(実線)と含まない試料(破線)について回転角度 ϕ を負荷温度に対して示す。以前の研究⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾と同様に、負荷温度の上昇とともに ϕ は増加し、事実上飽和している。飽和回転角度 ϕ は約0.12°であり、Bi添加に依存していない。今回調査したすべての粒界において、 ϕ はBi, P, Ag添加によって

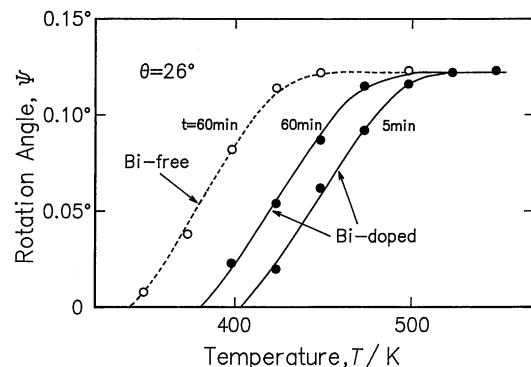


Fig. 1 Rotation angle ϕ of (011)_b against loading temperature for 26° bicrystal specimens loaded for 5 and 60 min. The solid and broken curves are for the specimens with and without 0.04 mass%Bi, respectively.

変化しなかった。また 60 min 負荷した試料において、粒界すべりの開始温度と飽和温度が Bi 添加により約 40 K 上昇している。このことは、Bi 偏析は粒界すべりを抑制することを意味する。このような傾向は一般的に観察されたが、その結果は後でまとめて示す。

ϕ は粒界すべり量を $[u]$ とすると

$$[u] = \left[\frac{\pi}{16(1-\nu)} \right] \{ (1-2\nu) \cos^2 \alpha + (5-4\nu) \sin^2 \alpha \} \left(\frac{[u]}{r} \right) \quad (2)$$

と表せる⁽¹²⁾。 ν はポアソン比、 α は粒界面と $(011)_b // (1\bar{1}1)_f$ 面のなす角度、 r は粒子半径である。 ϕ は粒界すべりが停止する飽和すべりに対応するもので、その量 $[\bar{u}]$ は

$$[\bar{u}] = \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \{ (1-\nu) / (2-\nu) \} (\sigma_A / \mu \rho) \quad (3)$$

で与えられる⁽¹⁹⁾。 σ_A は粒界せん断応力、 μ は剛性率、 ρ は粒子密度である。種々の $[011]$ 対称傾角粒界において、 ϕ の式(2)と(3)から計算された値と実測値に一致が見られることはすでに報告した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。上式からわかるように、 ϕ は粒界粒子の密度と寸法に依存する。上述のように、 ϕ が元素添加によって変化しなかったのは、粒子の密度と寸法が前節で述べたように元素添加に全く依存しなかったことによる。また本実験条件下では、式(3)から計算される飽和すべり量は 1 nm 以下である⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

2. 活性化エネルギー

以前に行ったように⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、回転角度 ϕ をその飽和値 ϕ で規格化した。Fig. 2 に、60 min 負荷した 14° 試料について各々の元素の濃度の関数として $\phi/\bar{\phi}$ が 0.5 となる温度 T_h を示す。元素濃度の増加とともに T_h は大きくなり、大略 0.04 mass% 以上で飽和している。しかし、 T_h の増加の程度は各元素ごとに大きく異なっている。他の粒界においても類似した結果が得られた。このような T_h 値の上昇は明らかに元素の粒界偏析量の増加によるものであるが、偏析量が T_h 値の飽和段階で飽和値に達しているかどうかは不明である。以下では、0.04 mass% P, Bi, Ag を含む試料について調査する。

Fig. 1 の実線で示した 2 つの曲線を使って、粒界すべりの活性化エネルギー Q を決定する。Mori ら⁽¹⁹⁾は、粒界がある固有の粘性率を持ってすべるとき、粒子を含む粒界上のすべり量

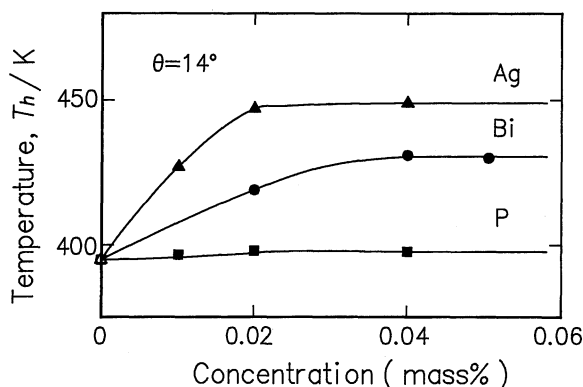


Fig. 2 Temperature T_h at which the normalized rotation angle $\phi/\bar{\phi}$ becomes 0.5, shown against the concentration of each element for 14° bicrystals loaded for 60 min.

は一次反応に従って生ずることを示した。すなわち、時間 t におけるすべり量 $[u]$ は

$$[u] = [\bar{u}] \{ 1 - \exp(-t/\tau) \} \quad (4)$$

で与えられる。 τ は緩和時間で

$$\tau = \left(\frac{4}{\pi^2} \right) \{ (1-\nu) / (2-\nu) \} (\eta / \mu \rho c) \quad (5)$$

と表せる。 $2c$ は粒界の厚さである。したがって、前報⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾と同様に

$$\phi = \bar{\phi} \{ 1 - \exp(-t/\tau) \} \quad (6)$$

が成立すると仮定する。式(1), (5), (6)に基づくと、クロスカット法により Q を求めることができる。Fig. 1 の場合、 $Q \approx 1.7 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$ となった。

元素を添加しない試料も含めて、今回調査したすべての試料について同様の解析を行った結果を Table 2 にまとめて示す。これには 60 min 負荷した試料における T_h の値も合わせて記載した。より大きな T_h 値は粒界がよりすべり難いことを意味する。元素添加前、すべり易い粒界ほど Q 値は小さく、また逆も成立している。このことは粒界粘性の観点から容易に理解され、以前の結果⁽¹⁵⁾と一致している。また、Bi, P, Ag の粒界偏析は粒界固有の粘性率を増加させることがわかる。ここで Bi 添加試料に着目すると、 60° 粒界以外の粒界において T_h 値および Q 値はほぼ等しい。興味深いのは、この Q 値が Cu 中の Bi の体積(格子)拡散の活性化エネルギー Q_v ⁽²⁰⁾と一致している点にある。しかしながら、Bi 添加前にこの Q_v 値より大きな Q 値を持つ 60° と 130° 粒界においては、 Q 値と T_h 値は Bi 添加により本質的に変化していない。つまり、この場合、粒界粘性は影響を受けない。以上のような、元素添加後に Q 値と Q_v 値が一致すること、および元素添加により Q 値が変化しないことは、P, Ag 添加試料でも認められる。これらの成因については別項において考察する。

3. η_0 値の算出

式(1), (5), (6)と Table 2 の Q から、それぞれの粒界について η_0 を計算できる。 η_0 値は $\phi/\bar{\phi}$ の値に依存したので、その平均値を Table 2 に示す。この計算では、 $\nu=0.33$, $\mu=4.6 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $2c=0.5 \text{ nm}$ とし、 r と ρ は Table 1 の値を用いた。元素添加前については、すでに報告した結果⁽¹⁵⁾と一致しており、一般に Q 値が大きいほど η_0 値は小さい。各元素添加試料において、元素添加前に Q_v より大きな Q をもつ粒界では、元素添加によって Q 値だけでなく η_0 値も実質的に変化していない。これは、前述のように粒界粘性率が元素添加によりほとんど影響を受けないことによる。一方、 Q が Q_v より小さい場合、元素添加により Q 値は増加するのに対して η_0 値は減少する。元素添加後、 Q 値と同様に η_0 値も粒界に依存していない。そして、P, Bi, Ag 添加試料における η_0 値はそれぞれ、約 3×10^{-10} , 2×10^{-13} , $4 \times 10^{-14} \text{ Nsm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ であり、大きい Q 値を持つ試料ほど η_0 値が小さくなっている。

IV. 考 察

Table 2 に見られるように、 60° と 130° 粒界における活性化エネルギー Q は Bi 添加により変化がなく、Ag 添加によってほとんど影響を受けていない。 60° 粒界の方位差は $\Sigma 3$ 整合

Table 2 Values of T_h , Q , η_0 and η_m for the specimens with and without 0.4 mass%Bi, P and Ag, and activation energies Q_v of the bulk diffusion of the elements in Cu⁽²⁰⁾.

Element	Misorientation angle θ (degrees)	Temperature T_h (K)	Activation energy Q (10^5 Jmol ⁻¹)	Activation energy Q_v (10^5 Jmol ⁻¹)	Constant η_0 (Nsm ⁻² K ⁻¹)	Viscosity η_m (10^{-3} Nsm ⁻²)
None	14	395	1.3	—	5×10^{-10}	100
	26	386	1.3		5×10^{-10}	90
	60	515	2.0		1×10^{-12}	70
	110	411	1.5		4×10^{-11}	30
	130	438	1.8		2×10^{-13}	2
Bi	14	430	1.8	1.78	2×10^{-13}	2
	26	425	1.7		2×10^{-13}	1
	60	520	2.0		1×10^{-12}	60
	110	430	1.8		2×10^{-13}	2
	130	443	1.8		2×10^{-13}	2
P	14	398	1.3	1.36	5×10^{-10}	100
	26	395	1.4		3×10^{-10}	80
Ag	14	449	1.9	1.95	4×10^{-14}	1
	60	513	2.0		9×10^{-13}	60
	130	452	1.9		4×10^{-14}	1

双晶境界のそれ($\theta=70.5^\circ$)にかなり近い。130°粒界($\Sigma 11$)の原子配列は整合双晶境界のそれについて規則性が良いことが知られている⁽²¹⁾。したがって、これらの粒界において Q 値が変化しないのは、偏析量が他の粒界に比べて極端に少ないためであると推測するのが普通であろう。また、Fig. 2とTable 2からP添加によって粒界すべり特性があまり影響を受けないことがわかるが、これはPの粒界偏析が非常に困難なことによるという可能性がある。そこで、これらの点を明らかにするため、粒界面に平行にビームを入射させEDSによる点分析を行った。元素濃度の平均値をTable 3に示す。なお、Cu母相のEDS分析では添加元素は検出されなかった。Table 3から、14°、60°、130°粒界の間にはBi濃度とAg濃度のいずれにおいても実質的に差異がないこと、14°粒界でP濃度が最も高いことが認められる。したがって、上記の可能性は否定できる。

Biscondi⁽²²⁾は、Alの[001]および[011]対称傾角粒界においては、傾角軸に垂直な方向より平行な方向に沿ってZnは速く拡散することを報告している。また、彼の結果の中で、[001]ねじれ粒界は傾角粒界より一般に拡散性が低くなっている。このことは、[011]対称傾角粒界で傾角軸に平行方向、それに垂直方向、そして[011]ねじれ粒界の順に粒界粘性が高くなる我々の以前の結果⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾と良く対応している。したがって、本手法により検出されるすべりの臨界過程には粒界拡散が生ずると考えられる。Table 2の元素添加前の粒界すべりの活性化エネルギーは、Cuの体積自己拡散のそれ(2.11×10^5 Jmol⁻¹⁽²⁰⁾)よ

り小さい値なので、粒界拡散の活性化エネルギーと考える方が妥当であろう。

もし、粒界拡散が真に本研究の粒界すべり過程を支配するならば、偏析した元素も粒界上を拡散しなければならない。そして、Table 2における活性化エネルギー Q の増加は各元素の粒界拡散の効果に基づくことになる。添加元素の短回路粒界拡散の活性化エネルギーは、体積拡散のそれより小さいはずであるため、たとえ元素偏析量が十分大きくても、 Q 値はCu中の元素の体積拡散の活性化エネルギー Q_v より小さいことになる。換言すれば、 Q が Q_v より小さいならば、 Q 値は Q_v までの範囲で粒界偏析によって増加するであろう。以上のことから、元素偏析に伴う粒界粘性の増加の飽和段階で Q 値と Q_v 値が一致するという本実験の結果が説明できると考えられる。また、元素が粒界にかなり偏析しているにもかかわらず Q 値が変化しないという結果も、偏析前すでに Q 値が Q_v 値より大きいので理解できるであろう。

Ashby⁽¹⁸⁾は、粒界すべりを原子的尺度で解析したが、その過程では粒界拡散が生じる。本研究の場合もこのような過程で粒界すべりが生じると推定される。Ashbyによれば式(1)の η_0 は粒界拡散の振動数因子 D_0 に反比例する。もし粒界拡散機構が原子空孔型であるならば、Balluffi⁽²³⁾によれば、 D_0 は $\exp\{(\Delta S_i + \Delta S_m)/R\}$ に比例する。ここで、 ΔS_i は空孔形成エントロピー、 ΔS_m は空孔移動エントロピーである。Schewmon⁽²⁴⁾に従えば、 $\Delta S_i + \Delta S_m \propto Q_b/T_m$ の関係がしばしば実験的に成立する。 Q_b は粒界拡散の活性化エネルギーである。以上のことより、より大きな Q_b はより小さな η_0 をもたらすことがわかる。Ag, Bi, P添加試料順に Q は小さくなるが、 η_0 は大きくなる本研究結果(Table 2)においてもこの関係は成立している。

Table 2の Q と η_0 を式(1)に代入して得られた、Cuの融点(1356 K)での粒界粘性率 η_m の計算値をTable 2の右欄に示す。元素添加前後において、 $\eta_m = (1-100) \times 10^{-3}$ Nsm⁻²であり、Cuの融点での液体の粘性率(3×10^{-3} Nsm⁻²⁽²⁰⁾)と同じ

Table 3 P, Bi and Ag concentrations estimated at the 14°, 60° and 130° boundaries by EDS.

Misorientation angle θ (degrees)	P concentration (mass%)	Bi concentration (mass%)	Ag concentration (mass%)
14	1.3	0.2	0.4
60	—	0.2	0.5
130	—	0.2	0.4

オーダーである。

内部摩擦の測定から明らかのように, Cu と Al の多結晶中の粒界は, 外部せん断応力の下で約 500 K ですべることができる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾. これらの研究で測定された粒界緩和の活性化エネルギー Q_p は, 論文ごとに多少異なっているが, Cu と Al のどちらの場合もおよそ $1.4 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$ であった. 以前に考察したように⁽¹⁵⁾, Cu の Q_p 値はかなりすべり難い粒界における値であると思われる. Weinig と Machlin⁽¹⁰⁾ は Cu の粒界緩和への Ni, Si, Al, Ag の効果を調べ, 溶質濃度の増加に伴い Cu のピーク温度は低下するのに対し, ピークの Q_p 値は増大することを示した. この傾向は Ti 合金においても見出された⁽¹¹⁾. しかし, Starr ら⁽²⁵⁾ は 2 成分系 Al-Zn, Al-Ag, Al-Cu, Al-Ge 合金の溶媒ピークの Q_p 値が変化しないことを報告した. 文献⁽²⁰⁾によれば, Cu ピークの Q_p 値は Cu 中の Ni, Si, Al, Ag の体積拡散の活性化エネルギー Q_v より小さいのに対し, Al の Q_p 値は Al 中の各々の溶質の Q_v 値に比べ大きいことがわかる. したがって, 本研究結果から, Weinig らと Starr らの結果の不一致を定性的に理解することができる.

V. 結 言

モアレ法を使って, Cu の粒界固有のすべり特性に対する添加元素 (P, Bi, Ag) の偏析の効果を, 様々な [011] 対称傾角粒界について 573 K 以下で調べた. 結果は以下のように要約される.

- (1) $\eta = \eta_0 T \exp(Q/RT)$ (η_0 : ある定数, Q : 粒界すべりの活性化エネルギー) で表せる粒界の粘性率は各元素の偏析量の増加とともに大きくなり, 飽和する. 飽和段階で, Q と Cu 中の元素の体積拡散の活性化エネルギー Q_v は良い一致を示す. またこのとき, η_0 は元素によって決まるある値をとり, その値は Q が大きいほど小さい.
- (2) 元素添加前に Q_v より大きな Q をもつ粒界上の偏析は, Q と η_0 を変化させない. すなわち, 粒界粘性率に影響を与えない.
- (3) 上記の結果は, 粒界拡散の観点から定性的に説明できる.

電気通信大学の三浦博巳氏に EDS 分析を行っていただいた. また, 本研究は石川県工業試験場の電子顕微鏡を用いて実施されたものであることを付記する.

文 献

- (1) F. N. Rhines, W. E. Bond and M. A. Kissel: *Trans. ASM*, **48**(1956), 919.
- (2) 加藤道友: *日本金属学会誌*, **31**(1967), 1180.
- (3) M. Biscondi and G. Goux: *Mém. Scient. Revue Métall.*, **65**(1968), 167.
- (4) C. A. P. Horton: *Acta Metall.*, **18**(1970), 1159.
- (5) F. Weinberg: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212**(1958), 808.
- (6) T. S. Kê: *Phys. Rev.*, **71**(1947), 533; **72**(1947), 41; **73**(1948), 267.
- (7) D. T. Peters, J. C. Bisseliches and J. W. Spretnak: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230**(1964), 530.
- (8) J. N. Cordea and J. W. Spretnak: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**(1966), 1685.
- (9) H. Gleiter and B. Chalmers: *Prog. Mater. Sci.*, **12**(1972), 233.
- (10) S. Weinig and E. S. Machlin: *J. Metals*, **9**(1957), 32.
- (11) J. Winter and S. Weinig: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215**(1959), 74.
- (12) R. Monzen, K. Kitagawa and T. Mori: *Acta Metall.*, **37**(1989), 1619.
- (13) R. Monzen, Y. Sumi and T. Mori: *Mater. Sci. Eng.*, **A159**(1992), 193.
- (14) R. Monzen, Y. Sumi, K. Kitagawa and T. Mori: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 2553.
- (15) R. Monzen and Y. Sumi: *Phil. Mag. A*, **70**(1994), 805.
- (16) R. Monzen, M. Futakuchi, K. Kitagawa and T. Mori: *Acta Metall. Mater.*, **41**(1993), 1643.
- (17) R. Monzen, M. Futakuchi and T. Suzuki: *Scripta Metall. Mater.*, **32**(1995), 1277.
- (18) M. F. Ashby: *Surf. Sci.*, **31**(1972), 498.
- (19) T. Mori, M. Koda, R. Monzen and T. Mura: *Acta Metall.*, **31**(1983), 275.
- (20) 日本金属学会編: *金属データブック*, 丸善, (1993).
- (21) H. Miura, M. Kato and T. Mori: *J. Phys., Paris*, **51**(1990), C1-263.
- (22) M. Biscondi: *Physical Chemistry of the Solid State, Application to Metals and their Compounds*, Ed. by P. Lacombe, Elsevier, Amsterdam, (1984), 225.
- (23) R. W. Balluffi: *Metall. Trans. A*, **13**(1982), 2069.
- (24) P. G. Schewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, (1963).
- (25) C. D. Starr, E. C. Vicars, A. Goldberg and J. E. Dorn: *Prog. Mater. Sci.*, **12**(1972), 237.