Al-Bi 合金の粒界移動に伴う液相 Bi 粒子の引摺現象

貝沼 亮介*・大沼 郁雄*・石田 清仁**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 53, No. 4 (2003), pp. 141-146

Dragging of liquid Bi particles induced by grain boundary migration in Al-Bi alloys

Ryosuke KAINUMA*, Ikuo OHNUMA* and Kiyohito ISHIDA**

Microstructure and grain growth characteristics of the pre-deformed Al-Bi alloys annealed at 773 K are investigated mainly by scanning electron microscopic (SEM) observation. It was shown that while there are a small amount of very fine liquid Bi particles in the grains, the Bi particles on the grain boundaries grow dragged by the moving grain boundaries. The grain growth is significantly restricted by the dragging effect. Origin of this dragging phenomenon can be explained with mixture effects of the grain boundary curvature and the surface energy of the intragranular Bi particles. By a quantitative analysis it was confirmed that the diffusion of Al atoms in the liquid Bi particles on the grain boundaries rate-controls this dragging effect.

(Received August 13, 2002)

Keywords: pinning effect, interfacial energy, diffusion, grain growth

1. 緒 言

最近, 少量の Bi を添加したアルミニウム合金は200%もの高速超塑性現象を示すことが, 小池ら^{1),2)}により報告された。この合金は, Al 中に比較的微細な Bi 粒子が分散する典型的な 2 相分散組織を持つが, 543 K 付近以上の温度域で顕著な高速超塑性が表れる。**Fig. 1** の状態図³⁾からわかるように, この温度域では Bi 粒子は液相状態であり, この液相粒子の分散が本合金の超塑性挙動に大きな影響を及ぼすとの指摘がされている¹⁾。

一般に, 分散粒子が液相であろうが固相であろうが, それが結晶粒界に存在すれば, いわゆるピン止め効果により粒成長が抑制される。1968年 Ashby と Centamore⁴⁾は液相酸化物が分散する Cu 合金において興味ある報告をした。すなわち, 液相を分散させた組織を熱処理して粒界移動させたところ, 粒界が移動した部分に不析出帯が形成され, 粒界に存在する液相粒子が粒界に引き摺られて移動していることを見出した。彼らはこの現象を粒界移動による粒子の引摺 (dragging) 現象と呼んだ。また, 同じ頃 Koch と Aust⁵⁾はオーステナイトステンレス鋼中の (Cr, Fe)₂₃C₆ 型炭化物が, また Ziling と Grankin⁶⁾は Cu-Al 合金の内部酸化で粒界上に析出する Al₂O₃ 粒子が, それぞれ粒界に引摺られることを報告した。その後, Geguzin と Krivoglaz⁷⁾や Gottstein と Shvindlerman⁸⁾らがこのような引摺現象を外部から駆動力が印加された場合に生じる粒子の移動現象として理論的に解析した。しかしながら, 粒子の移動が実験的に明確に観察された例は上記をはじめとした一部の合金系に限られている。

Fig. 1 Al-Bi binary phase diagram.

本研究で取上げた Al-Bi 系合金は, 今回実験を行った 773 K 付近において固相 Al 中に液相粒子を分散させるので, Cu 中の液相酸化粒子と同様の現象が見られる可能性がある。そこで, アルミニウムに液相 Bi 粒子を分散させ結晶粒成長させた組織を調査し, 引摺効果の出現機構について考察を行った。

2. 実験方法

純 Al (99.7 mass%), 純 Bi (99.9 mass%) を原料にしてアルゴン雰囲気中高周波誘導溶解炉により合金を作製した。合金組成は, Al 中に液相として存在する Bi の体積分率がそれぞれ 1 および 2 vol% となるように 3.5 mass% および 6.9

* 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉02)。Graduate School of Engineering, Tohoku University (Aoba-yama02, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579). E-mail: kainuma@material.tohoku.ac.jp

** 東北大学未来科学技術共同研究センター (仙台市)。NICHe, Tohoku University (Sendai-shi, Miyagi)

mass%Bi とした。これらの合金を直径10 mm の円柱状鋳型に鋳込み約4 mm 厚まで冷間圧延した後、773 K で再結晶および粒成長処理を行った。組織観察は、主に分散粒子については走査型電子顕微鏡 (SEM) を、結晶粒界については光学顕微鏡 (OM) を使用した。ここで、SEM 観察用にはダイヤモンドペーストによる研磨のままの試料を用い反射電子像を観察した。また、光顕観察用にはダイヤモンドペーストによる研磨後エチレングリコール20%+過塩素酸10%のエタノール溶液を用いて273 K, 直流40 V, ステンレスカソード電極の条件で電解エッチングを行った。母相の平均結晶粒径は定量組織学的手法⁹⁾を用い光学顕微鏡組織から算出した。

3. 結果と考察

3.1 再結晶過程

本研究では、冷間加工した試料の再結晶と粒成長を773 K で連続して行っているため、再結晶終了時間を大まかに見積もる必要がある。**Fig. 2** は冷間加工した1 vol%Bi 試料を773 K で短時間熱処理した試料についてのマイクロビッカース硬さの測定結果を示している。加工ままではHV=37程度であったものが約300 s の熱処理によりHV=25程度まで低下し、その後緩やかに軟化して1.8 ks 後には約HV=23で一定となっている。一般に加工硬化した合金の硬さは、再結晶により急激に低下するので、以上の結果は300 s 程度で再結晶がほぼ終了していることを示唆している。**Fig. 3** (a), (b) は、それぞれ、圧延材および圧延材を773 K で300 s 間熱処理した後のSEM 組織を示している。ここで、白いコントラストがBi 粒子に対応している。圧延材の組織では、圧延面と平行な上下方向に伸びたBi 粒子などに見られるように組織的な異方性が認められるが、300 s 保持後の組織は比較的等方的である。以上の観察結果は、硬さ測定結果が示すように300 s 程度で再結晶がほぼ終了していることを示唆している。2 vol%Bi 試料についても、同様の実験により再結晶に要する時間はほぼ同様であることが確認された。

Fig. 2 Vickers hardness of pre-deformed Al-1 vol%Bi alloy annealed at 773 K. The hardness drastically decreases with increasing the annealing time due to recrystallization in the initial stage, and the significant decrease stops at $t = 300$ s. This behavior suggests that the recrystallization finishes at about 300 s.

3.2 粒成長過程

Fig. 4 は、2 vol%Bi 試料を346 ks 熱処理して得られたSEM 組織と対応するOM 組織である。OM 組織は白い部分とまだら模様の部分からなるが、SEM 組織との比較からまだら組織は微細なBi 粒子が分散している場所であり、白い部分が無析出帯である。ここで**Fig. 4**(b)のOM 組織を見ると、ほとんどの無析出帯は粒界の片側にのみ存在し、さらに注意して見ると、その無析出帯のほとんどは湾曲した粒界の外側 (凸側) 部分に存在している。以上の結果から、ここで観察される無析出帯は、粒界析出に付随して生じる粒界近傍の微細粒子の固溶に起因したものではなく、結晶粒界の移動による液相粒子の引摺現象であると言える。

Fig. 5 は1 vol%および2 vol%Bi 試料における母相の結晶粒径を熱処理時間に対してプロットしている。測定データにばらつきがあるが、1 vol%, 2 vol%両試料ともほぼ同様の粒径変化を示し、単相Al の粒成長に比して著しく粒成長が抑制されていることが判明した。一般に粒成長は、次式

$$\bar{r}^n - \bar{r}_0^n = K \cdot t \quad (1)$$

によって示される。ここで、 $\bar{r}$ および $\bar{r}_0$ は、それぞれ時間 t および $t=0$ における平均結晶粒径であり、 K は比例定数である。式(1)から、 $\bar{r} \gg \bar{r}_0$ とすれば縦軸を $\log \bar{r}$ 、横軸を $\log t$ とした両対数プロットにおける傾きは $1/n$ に対応していることがわかる。**Fig. 5**には、本合金で得られた結果と合せて

Fig. 3 SEM micrographs of Al-1 vol%Bi specimens as-rolled (a) and as-annealed at 773 K for 300 s after rolling (b). Shapes of grains and Bi particles after annealing are isotropic and the recrystallization has been completed.

Fig. 4 SEM micrograph (a) and the corresponding optical micrograph (b) of pre-deformed Al-2 vol%Bi alloy annealed at 773 K for 3.46×10^2 ks (4 days).

Fig. 5 Annealing time dependence of the mean grain radius.

Gorden と El-Bassouini⁽¹⁰⁾により報告された638 K と679 K における純 Al (正確には 5 ppm の Cu を含有) の粒成長結果を示した。本合金は、純 Al のデータより焼なまし温度がかなり高いにもかかわらず、純 Al の $n=4$ ($1/n=0.25$) に対し

$n=10$ ($1/n=0.1$) 前後であり、Bi 分散試料の結晶粒成長が極めて遅いことがわかる。最近、Hassold と Srolovitz⁽¹¹⁾は易動度の高い粒子を分散させた場合の結晶粒成長をモンテカルロ・シミュレーションによって計算し、移動可能な粒子も粒成長を著しく抑制することを示した。したがって、本研究で見られた粒成長の著しい抑制は、明らかに粒界上に存在する液相 Bi 粒子の引摺効果に起因していると考えられる。

3.3 Bi 粒子移動の駆動力

一般に分散粒子は結晶粒成長を抑制する作用、いわゆるピン止め効果を示す。ピン止め効果が有効に作用している場合、すなわち粒子の易動度が粒界のそれに比して著しく小さい場合、粒成長の駆動力と分散粒子のピン止め力とが釣り合い、分散粒子には一定の力が作用する。粒界面の法線方向に粒界単位面積当たりに働く熱力学的な力を P 、粒界上単位面積当たりの平均粒子数を N_s とすれば、粒界上の粒子 1 個当たりに働く熱力学的力は、 P/N_s で与えられ、これが移動のために作用する力である。したがって、粒子の移動速度は、粒子の易動度 M を用いて、

$$v = \frac{M \cdot P}{N_s} \quad (2)$$

により与えられる^{(7),(8)}。

ここで、粒界移動の駆動力 P の中身について考える。曲率半径 r_g を有する粒界の移動駆動力 P_g は、いわゆる Gibbs-Thomson の式から、Al 粒界の界面エネルギー $\sigma_{\text{Al/Al}}$ を用いて、

$$P_g = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{Al/Al}}}{r_g} \quad (3)$$

によって与えられる。これが、考慮すべき第一の駆動力である。ほとんどの粒子が粒界上のみ存在している場合はこれだけで十分であるが、本合金の場合、Fig. 6 に拡大して示すように粒内に微細な粒子が存在するため、それに起因するもう一つの効果を考える必要がある。すなわち、Fig. 7(a) に示す初期の状態からいったん粒界の移動が始まると、Fig. 7(b) に示すとおり移動粒界の前面にのみ微細 Bi 粒子が存在し、背後には Bi 粒子はまったく存在しなくなる。このとき、移動する粒界の前面と背面の領域では、前面の領域に存在する粒内 Bi 粒子の Al/Bi 界面エネルギー分だけ安定性に差が生じる。これは高エネルギーレベルにある加工組織中に再結晶粒が成長していく場合と似た状況であり、粒界移動の駆動力になりうる。このときの粒界移動の駆動力は、粒内 Bi 相の体積分率 f 、Bi 粒子の半径 r_p を用い

$$P_p = \frac{3f \cdot \sigma_{\text{Al/Bi}}}{r_p} \quad (4)$$

により与えられる (補遺 I 参照)。以上より、本合金系における Bi 粒子移動の駆動力は、式(3)の粒成長の駆動力と式(4)に示した粒内 Bi 粒子の界面エネルギーの効果の和として示される。

次に、体積分率 $f=0.01$ で、 $T=773$ K、 $t=345.6$ ks の熱処理を施した試料についての実測値を用いて液相粒子移動の駆動力についての計算を試みた。計算に使用したデータおよび計算結果を Table 1 に示す (界面エネルギーおよびモル体積については補遺 II 参照)。ここで、粒界の平均曲率半径 r_g は、Haroun と Budworth⁽¹²⁾により報告されている $r_g=4.5 \bar{r}$ の関係を用い Fig. 5 に示した平均粒径 $\bar{r}$ から求め、粒内平均 Bi

Fig. 6 SEM micrograph of pre-deformed Al-2 vol%Bi alloy annealed at 773 K for 8.64×10^2 ks (10 days). There are very fine Bi particles in the grains.

Fig. 7 Boundary migration due to the interfacial energy between the matrix and the intragranular Bi particles.

Table 1 Driving forces for boundary migration P_g and P_p , the migration velocity of the Bi particles v_{cal} obtained by Eq. 5 and the grain boundary migration velocity v_{obs} estimated from grain growth in Fig. 5, in the Al-1vol%Bi alloy annealed at 345.6 ks (96 h), where mean grain boundary radius r_g , mean radius of Bi particles in the grains r_p , mean radius of Bi particles on the grain boundaries r_b and the number of Bi particles per unit area of boundary N_s

r_g (μm)	r_p (μm)	r_b (μm)	N_s (m^{-2})	P_g (J/m^3)	P_p (J/m^3)	v_{cal} (m/s)	v_{obs} (m/s)
5.0×10^2	0.25	2.0	3.0×10^{10}	1.3×10^3	8.9×10^3	2.8×10^{-10}	1.2×10^{-10}

粒子半径 r_p は SEM 組織から実測したデータである。Table 1 に示すとおり、今回の Al-Bi 合金においては粒界湾曲による駆動力 P_g より粒内 Bi の界面エネルギーの寄与 P_p がおよそ一桁程度も大きく支配的であることが判明した。

3.4 Bi 粒子の易動度

固相に拘束された状態におけるある駆動力のもとでの粒子の易動度は、Geguzin と Krivoglaz⁷⁾により理論的な解析がなされている。彼らの解析は、球形粒子に一方向への力が印加された場合に、粒子前面のマトリックスに圧縮、背面に引張力が生じ、その応力場により拡散が誘起されマトリックスの物質移動が起こるとするものであり、可能な拡散機構として以下の 3 種のケースについて解析的に求めた理論式を提案している。

(1) 粒子を回り込むようにして生じるマトリックス固相内における構成元素の体拡散：

$$M_m = \frac{D_{vm} \cdot V_m}{RT \cdot r^3} \quad (5)$$

ここで、 D_{vm} はマトリックスの体拡散係数、 V_m はマトリックスのモル体積、 R 、 T は気体定数および温度、 r はピン止め粒子の半径である。

(2) 異相界面を拡散路とする溶質元素の界面拡散：

$$M_s = \frac{D_s \cdot a \cdot V_m}{10 RT \cdot r^4} \quad (6)$$

ここで、 D_s は界面拡散係数、 a は格子定数である。

(3) 粒子内の溶質の体拡散：

$$M_p = \frac{D_{vp} \cdot n_p \cdot V_m^2}{10 RT \cdot V_p \cdot r^3} \quad (7)$$

ここで、 D_{vp} は粒子内の溶質元素の拡散係数、 n_p は粒子内の溶質のモル分率、 V_p は粒子のモル体積である。

以上の理論式から、いずれの機構であっても粒子の易動度はそのサイズに極めて大きな影響を受け、粒子サイズが大きくなると易動度が際立って低下することがわかる。

さて、ここで改めて Fig. 6 の組織を見ると、粒界移動で粒界に捕捉されたはずの微細な旧粒内 Bi 粒子は、そのまま粒界に存在せず消滅している。これは、Bi が粒界に捕捉されるやいなや粒界中に固溶して、近隣の大きな既存粒子に吸収されることを示唆している。また、特別大きな Bi 粒子 (A) の近傍で粒界が大きく湾曲している様子が見られ、この粒界の移動が粒子 (A) の移動によって律速されていることがわかる。本合金系では、粒子の形状がレンズ状であり、球ではないため厳密には式 (5)～(7) をそのまま適用できない。しかし、近似的にこれらの式が成立すると仮定して、具体的に易動度を計算してみた (計算に使用したパラメータについては補遺 II 参照)。その結果、上記 (1)～(3) の各拡散機構による粒子 ($r = 2 \mu\text{m}$) の易動度は、 $T = 773 \text{ K}$ においてそれぞれ (1) $M_m = 4.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Js}$, (2) $M_s = 5.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Js}$, (3) $M_p = 8.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Js}$ となり、(3) がほかより 2 桁以上も大きいことが判明した。このことから、本合金における Bi 粒

子の移動現象は、主に Bi 粒子中における Al の不純物拡散を通して進行することが示唆される。

3.5 液相粒子の移動速度

粒界上の粒子の移動速度は式(2)の通りであり、駆動力 P および易動度 M についてはすでに定量的に評価した。あとは単位粒界面積当たりの Bi 粒子の数 N_s がわかれば、粒界の移動速度が算出できる。 N_s は粒界上の 1 粒子当たりが占有する粒界面積：有効粒界面積 S_{eff} の逆数に等しいので、Bi 粒子 1 つが占める粒界上の面積： $S_b (= \pi r_b^2)$ との比率を $c = S_b / S_{\text{eff}}$ とすれば、 $N_s = c / \pi r_b^2$ によって与えられる。 c は、SEM 観察により簡単に実測できるので、この結果から N_s を算出した。Table 1 中に $T = 773 \text{ K}$, $t = 345.6 \text{ ks}$ の組織における N_s と Bi 粒子の移動速度の計算結果 v_{cal} を示す。比較のために示した実験値 v_{obs} は、Fig. 5 に示す粒径の直線近似式から求めた粒成長速度を $r_g = 4.5 \bar{r}$ の関係を根拠に 4.5 倍して算出した。計算値 v_{cal} と実験値 v_{obs} とを比較すると計算値は実験値と同じオーダーの値となりよい対応が得られた。以上より、粒界 Bi 粒子の移動に関しての本研究の考察結果、すなわち(1) 結晶粒界の移動が、粒内 Bi 粒子の消費を主な駆動力とすること、(2) 粒界 Bi 粒子の易動度は、粒子中における Al の不純物拡散に支配されていること、の妥当性が示された。

本合金で観察されたと同様な粒界析出粒子の引摺現象は、従来あまり報告例がない。その理由は、式(7)から明らかのように主に引摺現象が明確に現れるための粒子の易動度に関する条件が厳しいからであると考えられる。すなわち、

(1) 粒界粒子が非常に微細であること。

(2) 粒子の移動を支配する素過程に関係した拡散係数が、極めて大きいこと。今回の様にピン止め粒子が液相の場合は非常に有利である。

(3) 粒子内の拡散が支配的である場合は、粒子中における溶質の固溶度 (n_p) が高いこと。等が挙げられる。Cu 中の微細な酸化物粒子の場合では、粒子が固体の場合に引摺現象はさほど顕著には現れず、液体でもその易動度は液相粒子の粘性に大きく依存することが報告されているが⁴⁾、この結果は上記(2)で示した粒子内部の拡散に関与しているものと説明できる。最近、著者らは Al-Bi と類似の状態図を持つ Al-In および Al-Pb 系についても同様の実験を行った。その結果、液相に 3 at% 程度の Al を溶解できる In 系では引摺現象が生じたが、溶解度が 1 at% に満たない Pb 系では粒子の移動が明確に観察できなかった。このことは、上記(3)で示した条件の重要性を示している。

4. 結 言

(1) Bi を 1 および 2 vol% 含有するアルミニウム合金を冷間加工したのち、773 K で焼なましを行ったところ、その硬さは 300 s 程度まで急激に低下し、その後の変化はなだらかになった。以上の結果と SEM による組織観察結果から、773 K における再結晶は 300 s 程度ではほぼ終了すると考えられる。

(2) 773 K において結晶粒成長させたところ、液相 Bi 粒子が母相結晶粒界に引き摺られる組織が観察された。

(3) 773 K における結晶粒径の変化を測定した結果、1 vol% および 2 vol% Bi 合金とも純アルミニウム合金と比して著しく粒成長が抑制されていることがわかった。

(4) 本研究で確認された、Bi 粒子の引摺りを伴う粒界移動は、粒界の移動によって消費される微細な粒内 Bi 粒子の界面エネルギーをその主な駆動力としている。

(5) 粒界移動に基づく Bi 粒子の引摺効果は、粒子に外部からの力が印加された場合に生じる Bi 粒子内の Al の拡散を介した現象として説明できる。

謝辞

本研究を行うに当たり、東北大学大学院工学研究科 小池淳一助教授および九州大学 吉永日出男名誉教授から有益な御示唆を頂いた。また、実験を遂行するに当たり東北大学大学院生 窪田和正氏からの協力を頂いた。諸氏に対し心から御礼申し上げる。本研究は、科学研究費補助金および財団法人軽金属学会の助成により遂行された。

参 考 文 献

- 1) J. Koike, K. Miki, K. Maruyama and H. Oikawa: Phil. Mag. A, **78** (1998), 599.
- 2) J. Koike, K. Miki, H. Takahashi and K. Maruyama: Mater. Sci. Eng. A, **A285** (2000), 158.
- 3) "Binary Phase Diagrams", 2nd ed., (eds. T. B. Massalski *et al.*), ASM International, vol. 1 (1990), 128.
- 4) M. F. Ashby and R. M. A. Centamore: Acta Metall., **16** (1968), 1081.
- 5) E. F. Coch and K. T. Aust: Acta Metall., **15** (1967), 405.
- 6) K. K. Ziling and A. I. Grankin: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Fizika, **11** (1968), 157.
- 7) Ya. E. Geguzin and M. A. Krivoglaz: "Migration of Macroscopic Inclusions in Solids", Consultants Bureau, New York, (1973).
- 8) G. Gottstein and L. S. Shvindlerman: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 3267.
- 9) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会報, **10** (1971), 279.
- 10) P. Gordon and T. A. El-Bassouni: Trans. AIME, **233** (1965), 391.
- 11) G. N. Hassold and D. J. Srolovitz: Scripta Metall. Mater., **32** (1995), 1541.
- 12) N. A. Haroun and D. W. Budworth: J. Mater. Sci., **3** (1968), 326.
- 13) L. E. Murr: "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley, Reading, (1975), 131.
- 14) N. L. Peterson: J. Nuclear Mater., **69 & 70** (1978), 3.
- 15) T. L. Sri Krishna, M. A. Dayananda and R. E. Grace: Metall. Trans., **2** (1971), 3355.

補遺

I. 式(6)の導出について

完全球の Bi 粒子がランダムに分散していると仮定する。この場合、1 つの粒子が占有するマトリックスの体積を有効体積 V_{eff} とすれば、単位体積中の粒子数 n は、近似的に

$$n = \frac{1}{V_{\text{eff}}} = \frac{3f}{4\pi r_p^3} \quad (\text{A1})$$

で与えられる。したがって、単位体積中の分散 Bi 粒子の総界面積に $\sigma^{\text{Al/Bi}}$ をかけた次式

$$P_p = 4\pi r_p^2 \cdot n \cdot \sigma^{\text{Al/Bi}} \quad (\text{A2})$$

に式(A1)を代入することにより粒界単位面積当たりに働く熱力学的な力(式(4))が求められる。

II. 計算に用いたパラメータについて

(1) 界面エネルギー $\sigma^{\text{Al/Al}}$, $\sigma^{\text{Al/Bi}}$:

$\sigma^{\text{Al/Al}} = 0.324 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ は高傾角粒界の報告値¹³⁾を用いた。

$\sigma^{\text{Al/Bi}}$ については報告がないため、粒界上の Bi 粒子と粒

界との3重点における界面エネルギーのバランス式 $\sigma^{\text{Al/Al}} = 2\sigma^{\text{Al/Bi}} \cdot \cos \theta$ を用い実測値 $\cos \theta \approx 0.9$ より $\sigma^{\text{Al/Bi}} \approx 0.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ とした。

(2) モル体積：

室温における Al と Bi のデータを代用し $V_{\text{m}} = V_{\text{Al(s)}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{\text{p}} \approx V_{\text{Bi(s)}} = 1.66 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ とした。

(3) 各種拡散係数 D_{vm} , D_{vp} , D_{s} ：

D_{vm} および D_{vp} は、それぞれ Al の自己拡散係数と液相 Bi 中の Al の不純物拡散係数の報告値を用いて $D_{\text{vm}} =$

$D_{\text{Al in Al(s)}}^* = 2.3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁴⁾ および $D_{\text{vp}} = D_{\text{Al in Bi(L)}}^* = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁵⁾ とした。また、界面拡散係数 D_{s} は報告データが存在しないので D_{vp} と等しいと仮定した。

(4) それ以外のパラメータ：

状態図から $n_{\text{Al(L)}} = 0.05$, 式(6)中の格子定数 a は Al の格子定数 $a_{\text{Al}} = 4.05 \times 10^{-10} \text{ m}$ を用いた。粒界上の粒子の平均半径 r であるが、Bi 粒子の形状は球ではなくレンズ状だが、簡単のためレンズの半径 r_{b} を代用することとした。 r_{b} は時間とともに増大するが、ここでは、Table 1 に示した実測値 $r_{\text{b}} = 2 \mu\text{m}$ を用いた。