Cu-GeO₂ 界面の拡散が律速する擬弾性変形による内部摩擦鈴木 一孝* 今井 義雄**
田中 良平*** 森 勉***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 8 (1985), pp. 620-625

Internal Friction Caused and Controlled by Cu-GeO₂ Interfacial Diffusion

Kazutaka Suzuki*, Yoshio Imai**, Ryohei Tanaka*** and Tsutomu Mori***

Two types of internal friction caused and controlled by diffusion along the interface between a second phase particle and a matrix were studied using a Cu-GeO₂ alloy. A relaxation peak was observed at 700 K-800 K in single crystals at a frequency ~ 1 Hz. The relaxation time was proportional to the third power of the radius of GeO₂ particles, indicating that the relaxation was caused by diffusion at the GeO₂ particle-Cu matrix interface. The activation energy for interfacial diffusion was 1.5 eV. In polycrystalline samples, an additional internal friction peak was observed besides a peak identical to that observed in the single crystals. The relaxation time was proportional to the fourth power of the GeO₂ radius and the grain size and inversely proportional to the square of the GeO₂ particle spacing on the boundaries. From this observation together with the magnitude of the relaxation strength, this additional relaxation was identified as being caused by grain boundary sliding, the effective viscosity of which was controlled by the interfacial diffusion of Cu-GeO₂. The activation energy determined for this relaxation was in agreement with that for interfacial diffusional relaxation in the single crystals.

(Received November 1, 1984)

Keywords: internal friction, stress relaxation, interfacial diffusion, inclusion, matrix, copper germanium oxide particles, polycrystals, single crystals

I. 緒 言

高温では結晶粒界においてもすべり変形を生じ、材料全体の塑性変形に寄与する。そこで、高温強化策の1つとして、粒界上に析出物などの第2相粒子をおき、粒界すべりに対する抵抗を与える方法もとられている。この抵抗は、粒界すべりが粒子を貫通せず、それを囲んでオロワンループが残り、それによって生じる内部応力がすべりを抑制するためとして理解することができる。このことは、粒界自身の粘性抵抗が速さを決めている粒界すべりによる内部摩擦が、第2相分散粒子を加えることによって大幅に小さくなる事実からも知ることができる⁽¹⁾⁽²⁾。

しかし、高温になって、第2相粒子の周囲で起こる拡散が十分に速くなると、すべり抑制効果は失われる。それは前述のオロワンループが、拡散によって消えるからである。この拡散には、体拡散、界面拡散などが考えられるが、このような状況のもとでは、粒界はそれ自体の持つ粘性抵抗ではなく、粒界上の第2相周辺で生じる拡散によっ

て支配される効果的な粘性抵抗を持って、粘性的なすべり変形を生じることをRaj-Ashbyは示している⁽³⁾。Raj-Ashbyは、バンブー構造を持つAg-SiO₂, Ag-Al₂O₃合金の粒界すべりクリープを測定し、この理論的解析で説明できるとしているが、第2相粒子径や粒子間隔依存性まで検討したわけではない⁽⁴⁾。その後、Mosher-Rajは、Cu-GeO₂合金の高温での粒界すべりによる内部摩擦を測定し、高温では第2相-母相界面での拡散が律速する効果的な粘性抵抗をもって粒界がすべるということを、Raj-Ashbyの理論に基づいて結論している⁽⁵⁾。この根拠は、実験で求まる粒界の効果的な粘性係数の第2相粒子径と粒子間隔依存性が、界面拡散がすべりを律速しているとする理論的表現と一致していることにある。しかし、以上の実験より求まる母相-第2相粒子界面の拡散に関する情報、例えば活性化エネルギーは、比較すべき実験値もないままであった。従って、他の測定により母相-第2相粒子界面の拡散に関する情報が得られ、実験値どうしの比較照合が行われることが望ましい。本研究を始めた動機はここにある。

* 東京工業大学大学院生、現在：工業技術院名古屋工業技術試験所 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Yokohama. Present address: Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya)

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute of Metals, Tokyo)

*** 東京工業大学総合理工学研究科 (Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Koeller-Raj, Mori らによって解析されたように, 拡散が十分な速さで生じる場合は, 粒内にある第2相粒子周囲の拡散によって応力緩和現象が生じる⁽⁶⁾⁽⁷⁾. この理由づけや解析法は, Koeller-Raj と Mori らで多少異なるが, 応力緩和は, 応力場によって生じた孤立粒子の拡散クリープに起因し, そのクリープ歪が擬弾性歪となって現われると考えることができる⁽⁸⁾. 界面拡散は体拡散より速いのが普通である. そして粒子が小さいときは, クリープ速度の粒子径依存の相違より, この拡散クリープでは, Coble クリープ⁽⁹⁾が支配的に起っていることが容易に想像できる. したがって, 粒内にある第2相粒子による応力緩和を内部摩擦法で観察・解析すれば, 母相-第2相粒子界面の拡散に関する情報を得ることができる. そして, このような研究は, Al-Si, Cu-SiO₂, Cu- α Fe ですでに行われている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽⁸⁾. 本研究では, 前述の粒界すべり現象⁽⁶⁾との対応を考え, Cu-GeO₂ を試料として同様な実験を行うことにした. その結果, かつて粒界すべり内部摩擦の実験より求められた Cu-GeO₂ の界面拡散の活性化エネルギーに疑問を持つに至ったので, 界面拡散の律速する粒界すべりによる内部摩擦も我々自身で調べ, 比較検討することも行った.

II. 実験方法

本研究に用いた試料の母材は, 真空溶解にて調製した Cu-0.28 mass% Ge 合金である. 粒内にある GeO₂ 粒子による応力緩和(内部摩擦)のみをはっきり調べるためには, 単結晶試料(G-1~G-4)を用いた. まず, 母材板よりブリッジマン法により, 厚さ1 mm, 幅20 mm, 長さ250 mm の Cu-Ge 単結晶を作った. 単結晶板を, Cu, Cu₂O, Al₂O₃ 混合粉末(1:1:2)に埋め, 内部酸化法より GeO₂ 酸化物を作った. 内部酸化条件と GeO₂ 粒子の平均半径を Table 1 に示す. なお, GeO₂ 粒子は球形をしていた. この後, エメリー紙にて表面層を除去し, 放電加工によって長さ110 mm に切断し, さらに化学研磨して断面が約0.8 mm 角になるようにした.

粒界上にある GeO₂ 粒子の影響する粒界すべり内部摩擦

を調べるための多結晶試料は, 1.2 mm 厚の Cu-Ge 板を直接内部酸化する方法(P-1~P-3)および, GeO₂ 粒子を含む単結晶を圧延-焼なましする方法(P-4)で作った. これは, 結晶粒径, GeO₂ の粒子径, および粒界上の間隔をできるだけ幅広く変えようと意図したためであるが, 結晶粒径と粒界上の GeO₂ 粒子間隔にのみその効果が現れていた. これらの試料の内部酸化条件, 結晶粒径, GeO₂ 粒子の平均半径, および粒界上の平均間隔を Table 1 に示す. P-1~P-3 は, Cu-Ge 板を直接内部酸化した試料である. 特に P-3 は2回にわたって内部酸化したが, これは初めての内部酸化でできた GeO₂ 粒子が, 2回目の内部酸化時に起る結晶粒成長を抑える効果をねらったためである. P-4 は, まずブリッジマン法で3.7 mm 厚の Cu-Ge 単結晶を作り, 1回目の内部酸化(1173 K, 144 h)で GeO₂ を導入し, 1.2 mm 厚まで圧延後, 更に再結晶処理をかねて2回目の内部酸化(1073 K, 24 h)を行って多結晶としたものである. 多結晶試料も, 内部酸化後エメリー紙によって表面層を除去し, 放電加工にて110 mm に切断, 化学研磨にて, 断面約0.8 mm 角の試験片とした. なお, 粒界上にある GeO₂ 粒子は, 粒内にあるものより大きかった. 粒内にある GeO₂ 粒子は, 単結晶のものと同様に球形をしていたが, 粒界上の GeO₂ 粒子は, 粒界に平行にややつぶれた形をしていた. これは, GeO₂-Cu の界面エネルギーが Cu の粒界エネルギーより桁違いに大きくはないためであろうが, 解析を行うにあたっては球とみなした. また, Ge がすべて酸化されたと仮定して GeO₂ 粒子の体積分率は0.01とした.

内部摩擦測定に先だって, すべての試験片には脱ガスを兼ねて1073 K で真空焼なましを施した. 内部摩擦は1 Hz 程度の振動数で, 逆吊り型ねじり振動装置を用いて測定した. 測定中の雰囲気は, 約10² Pa の H₂ ガスである. 温度分布をよくするため, メインヒーターに加えて, 試験片の上下部に相当するところにサブヒーターをおき, 測定時には上中下の温度差を0.5 K 以下に保った. 最大歪振幅はせん断で5×10⁻⁵であった.

Table 1 Characteristics of single crystal specimens (G-1~G-4) and polycrystalline specimens (P-1~P-4).

Specimen	Internal oxidation		GeO ₂ in grains radius r (nm)	GeO ₂ in boundaries		Grain size $2a$ (mm)
	temperature (K)	time (h)		radius r (nm)	spacing λ (μ m)	
G-1	1073	48	120	—	—	—
G-2	1103	36	140	—	—	—
G-3	1173	24	160	—	—	—
G-4	1123	50	180	—	—	—
P-1	1073	48	280	490	9.0	0.30
P-2	1123	24	410	550	4.7	0.36
P-3	1073	24	380	590	5.7	0.36
	1173	+ 24				
P-4	1173	+ 144 24	390	470	3.4	0.24
	1073					

III. 実験結果および検討

1. 単結晶試料

Fig.1 は、単結晶試料 G-1 の、角振動数約 3.4 s^{-1} , 8.4 s^{-1} における対数減衰率と角振動数の二乗を温度に対して示したものである。対数減衰率には、約 710 K と 740 K にピークがある。これに相当して、ピーク温度付近では弾性係数に比例する振動数の二乗は、低温側からの外挿値より小さい値となる。Fig.1 には加熱時の測定結果のみのせてあるが、冷却時にも誤差範囲内で同一曲線上にのる値が得られている。もちろん、 GeO_2 粒子を含まない Cu 単結晶には、Fig.1 に見られるような内部摩擦のピークはないこともわかっており、このような現象は、 GeO_2 粒子の存在によって生じたものであることは明らかであろう。Fig.1 で、振動数に依存するピーク温度より、活性化エネルギー約 1.5 eV が得られる。

Fig.1 Logarithmic decrement and frequency squared vs temperature for a Cu- GeO_2 single crystal (G-1).

他の単結晶試料 G-2, G-3, G-4 でも、ほぼ同じ大きさの内部摩擦ピークが 700 K~800 K に現れ、それに相当して起る振動数の減少も観察された。また、振動数の変化によるピーク温度の変化から求まる活性化エネルギーも、すべて約 1.5 eV であった。

このような第 2 相粒子の存在によって生じる内部摩擦ピークの発生は、Al-Si, Cu-SiO₂, Cu- α Fe 合金でも認められており⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽⁸⁾、それは緒言でも述べたように、孤立第 2 相粒子の Coble クリープによる応力緩和の現れとして理解することができる。Coble によれば、単純せん断応力 σ を受ける、半径 r の球状粒子は、界面に沿った拡散によ

$$\dot{\epsilon} = B\sigma\Omega hD / (r^3 kT) \quad (1)$$

なる歪速度のクリープ変形を生じる⁽⁹⁾。B は 6 程度の定

数、 Ω は原子容、 h は界面拡散層の厚さ、 D は界面拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は温度である。通常多結晶(すべての結晶粒がクリープ変形する)と違って、孤立粒子のクリープ変形では、まわりの母相からの拘束のため、クリープの進行によって内部応力 σ^I が発生し、クリープ速度がおそくなって行く。この内部応力は、クリープによる歪 ϵ に比例し、

$$\sigma^I = -\frac{2(1-2S)\mu\mu^*}{2S(\mu^*-\mu)+\mu}\epsilon, \quad S = \frac{(4-5\nu)}{15(1-\nu)} \quad (2)$$

と計算できる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。 μ^* は孤立粒子(GeO_2)の横弾性係数、 μ は拘束している母相(Cu)の横弾性係数、 ν は母相のポアソン比である。また、粒子から十分離れているところの外部応力を σ^o とすると、粒子内の外部応力 σ^A は

$$\sigma^A = \frac{\mu^*}{2S(\mu^*-\mu)+\mu}\sigma^o \quad (3)$$

である⁽¹²⁾。粒子内の全応力 σ は、 $\sigma^A + \sigma^I$ である。したがって、式(1)~(3)より、

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\Omega hD}{kTr^3} \cdot \frac{2(1-2S)\mu\mu^*}{2S(\mu^*-\mu)+\mu} (\bar{\epsilon} - \epsilon) \quad (4)$$

$$\bar{\epsilon} = \sigma^o / \{2(1-2S)\mu\} \quad (5)$$

が得られ、孤立粒子のクリープ歪は 1 次反応に従って生じることがわかる。 $\bar{\epsilon}$ はこのクリープ変形によって生じる平衡歪である。このクリープ歪は擬弾性歪として現れ⁽⁷⁾、試料全体の弾性変形がこれに重って生じるので、式(4)、(5)により試料全体は標準線形体として振舞って応力緩和を生じることになる。式(4)より、緩和時間 τ は

$$\tau \propto r^3 T / D, \quad D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (6)$$

で表わされることがわかる。 Q は母相と第 2 相粒子の界面拡散の活性化エネルギーである。

Fig.2 Determination of the particle size dependence of relaxation time for internal friction caused by GeO_2 particles embedded in a Cu matrix (the activation energy of 1.5 eV is assumed).

Fig.1 のような単結晶試料で観察される内部摩擦が、上に述べたような Cu 母相中に埋まっている GeO₂ 粒子の Coble クリープによる擬弾性変形によるのならば、 $\log\{\omega T \exp(Q/kT)\}$ と $\log r$ の間に勾配 3 の直線関係があるはずである。 ω はピーク時の角振動数、 T はピーク温度である。Fig.2 はこのことを検討した図である。なおこの図を作るにあたっては、個々の試料で測定された活性化エネルギー 1.5 eV を仮定した。また、G-1~G-4 の単結晶試料の実験値は左上部に集まっている黒丸である。黒丸のみに着目して直線をひくと、勾配は約 2.9 となるが、多結晶試料の実験値(白丸、後述)も考慮して勾配約 2.8 の直線をひいた。我々は実験点は直線にかなりよくのっていると見ており、その勾配も 3 にほぼ等しいので、式(6)が成立していると考え、そこで改めてすべての実験値を用いて统一的に活性化エネルギーを求めることにした。すなわち、式(6)に従い、 $\log(\omega T r^3)$ を $1/T$ に対して示したのが Fig.3 である。単結晶より得られた実験点(黒丸)はかなりよく直線にのっており、これより活性化エネルギー 1.5 eV が得られる。Fig.2 より、緩和時間の r^3 依存性はすでに確認されていると言えるが、Fig.3 はこのことをさらに保証しているものである。すなわち、単結晶試料に見られる応力緩和現象は、GeO₂ 粒子と母相 Cu の界面での拡散で起る孤立粒子の Coble クリープによって生じ、その拡散の活性化エネルギーは、1.5 eV と決定できる。

原理的には、式(4)および Fig.3 から、この界面拡散係数の振動数因子 D_0 も決定できるが、GeO₂ の状態、すなわちコルツ型か、ルチル型か、非晶質型かが現在不明なので、弾性係数がわからず、数値を出すことはできない。弾性係数が不明確なことは、この現象の緩和強さの定量的検討をも困難にしている。すなわち、式(5)および等価介在物なる概念から⁽¹²⁾⁽¹³⁾緩和強さは求められるが、これにも GeO₂ の弾性係数が必要である。ただし、GeO₂ 粒子の弾性係数が、Cu のそれと桁違いに異ならない場合には、緩和

Fig.3 $\log(\omega T r^3)$ vs $1/T$, plotted to determine the activation energy for interfacial diffusion in Cu-GeO₂.

強さは GeO₂ の体積率の 2 倍程度であろうことはわかっている⁽⁷⁾。Fig.1 のような内部摩擦ピークの発生に伴う弾性係数の減少から緩和強さを求めると、G-1~G-4 で大略 0.02~0.03 になっており、GeO₂ の体積比 0.01 を考えると合理的な値となっていることがわかる。

ここで求められた、Cu-GeO₂ 界面の拡散の活性化エネルギー 1.5 eV は、Mosher-Raj が粒界上に GeO₂ 粒子を含む、多結晶 Cu-GeO₂ の粒界すべり内部摩擦より決めた界面拡散の活性化エネルギー 1.2 eV と一致しない⁽⁵⁾。我々は、この不一致の原因を単にここで色々想像するよりも、本研究で使った単結晶と同一材料の多結晶試料で再び粒界上の GeO₂ 粒子の周辺で生じる拡散が律速している粒界すべりによる内部摩擦を測定かつ解析し、ここで得られた結論と比較する方が建設的であると考え、また、Mosher-Raj らは一切触れていないが、多結晶試料でも GeO₂ 粒子がここで調べたのと同じ機構による内部摩擦を示すはずであり、その点も同時に検討すべきであると考えた。それを行ったのが以下の実験である。

2. 多結晶試料

Fig.4 は、試料 P-3 の約 750 K 以上の対数減衰率を温度に対して示したものである。角振動数は約 4.0 s⁻¹ である。約 840 K と 950 K に内部摩擦のピークが存在し、これらに相当して、弾性係数が減少している。なお、約 500 K にも、はっきりした内部摩擦ピークが存在したが、そのことについては別の機会に報告する。Fig.4 から低温側および高温側の測定点が含まれるようなバックグラウンドをひき、2つのピークがはっきり見られるようにしたのが Fig.5 である。なお、Fig.5 には、角振動数約 7.8 s⁻¹ の実験結果も示してある。2つのピークは明瞭に識別され

Fig.4 Logarithmic decrement and frequency squared vs temperature for a polycrystalline Cu-GeO₂ sample (P-3).

Fig.5 Logarithmic decrement vs temperature for P-3. The background damping is subtracted.

る。そして振動数の変化によるピーク温度の変化より、どちらのピークも活性化エネルギー約 1.6 eV を持つ現象によって生じていることがわかる。他の多結晶試料でも、試料 P-1 を除いて同じようなはっきりとわかる 2 つのピークが存在した。また活性化エネルギーは、約 1.4 eV から約 1.6 eV の間の値が得られた。

個々の多結晶試料で求められる内部摩擦ピークの活性化エネルギーが、単結晶試料で求められたそれと同程度であることは、Fig.4 および Fig.5 に見られるような 2 つのピークのどちらかが、 GeO_2 粒子の Coble クリープによる応力緩和に起因する可能性のあることを物語っている。この考えを検証するため、多結晶試料の 2 つのピークに相当する実験点を Fig.2, Fig.3 に入れてみた。ただし、試料 P-1 は、はっきりしたピークが 1 つしかなく、それに相当する実験点は Fig.2, Fig.3 からかなり外れるので省いた。その結果、各多結晶の低温側のピークに相当する実験点(白丸)は、単結晶試料の実験点を結ぶ線上にあることは明らかである。この際、 GeO_2 の大きさとして、もちろん結晶粒内に存在しているものの値を使った。粒界上にある GeO_2 粒子も同一機構によって応力緩和を生じるが、その量は粒内にある GeO_2 粒子に比べて少ないので無視した。また、多結晶試料の高温側のピークに相当する実験点を Fig.2, Fig.3 に入れるとかなりずれていた。従って、多結晶試料の低温側の内部摩擦ピークは、粒内にある GeO_2 の Coble クリープによって生じたものと結論される。なお、Fig.2, Fig.3 を統一的に見ると、単結晶試料の実験点と多結晶試料の実験点がそれぞれ群を作っていることがわかるが、これは、多結晶試料の GeO_2 粒子は、単結晶試料のそれより大きくなっているためである (Table 1)。見方を変えれば、本研究は大別して 2 つの異なった方法で試料を作ったので GeO_2 粒子の大きさを広い範囲で変えることができ、粒内の GeO_2 によって生じる応力緩和の活性化エネルギーと、緩和時間の GeO_2 粒子径依存性 (r^3) とを

単結晶または多結晶試料のみを使った場合より、精度よく測定することができたものと言えるだろう。

次に、多結晶試料に現れた高温側のピーク (試料 P-1 では測定された 1 つのピークのみ) を検討する。これに相当するピークは単結晶試料には現れない。また、このピークを作る内部摩擦は、粒内 GeO_2 粒子によるものと一部重っている。緩和強度をあいまいさなく決めることはむずかしいが、弾性係数の減少から、各多結晶試料で、緩和強度は 0.2 程度であることがわかる。この値は、純 Cu の粒界すべり内部摩擦の緩和強度⁽¹⁴⁾と同程度である。さらに、個々の多結晶試料で求められた活性化エネルギーは、 GeO_2 -Cu の界面拡散のそれ 1.5 eV と同程度である。これらのことより、多結晶試料に現れる高温側のピークは、擬弾性変形自身は粒界すべりによって生じるが、そのすべりを律速しているものは、 GeO_2 -Cu の界面拡散である現象によって生じていると推定できる。

Raj-Ashby の静電荷 4 重極子アナロジーによる解析⁽³⁾、あるいは後の力学解析⁽¹¹⁾によれば、この場合の擬弾性変形の緩和時間 τ_H は

$$\tau_H = A \frac{kT}{D} \frac{r^4 a}{\lambda^2 h \mu \Omega} \quad (7)$$

で与えられる。A は定数であって、解析法で多少異なるが、2 程度である。また、 λ は粒界上の第 2 相粒子の平均間隔、 a は結晶粒半径である。Fig.6 は式 (7) に基づいて、多結晶試料の高温側のピークを解析した結果であり、 $\lambda^2/(\omega \tau_H^4)$ の対数をピーク温度 T の逆数に対して示している。 ω はピーク時の角振動数である。ばらつきはあるが、実験点は直線にかなりよくのっていると言え、直線の勾配より活性化エネルギーも 1.5 eV が得られる。多結晶試料に現れる高温側のピークを作る擬弾性変形が、式 (7) で与えられる緩和時間と一致する a, λ, r 依存性を持つという

Fig.6 $\log (\lambda^2 / \omega \tau_H^4)$ vs $1/T$ plot for high temperature peaks of internal friction of polycrystalline Cu- GeO_2 specimens.

ことと、その温度依存性を表す活性化エネルギーが、粒内 GeO₂ の作る擬弾性変形から求められる GeO₂-Cu の界面拡散のそれと一致するという事は、上に述べた推定の妥当性を物語っている。

3. 他の研究との比較

粒内に存在する第 2 相粒子と母相との界面拡散によって生じる内部摩擦は、現在まで Al-Si, Cu-SiO₂, Cu- α Fe で調べられているが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽⁸⁾, いずれも緩和時間の τ^3 依存性を確認している。本研究で得られた結果の一部は、同じ現象が Cu-GeO₂ でも存在するというもう 1 つの例に過ぎないかも知れない。しかし、本研究は、従来の研究より、第 2 相粒子が 1 桁大きい範囲まで測定を行っており、広い範囲にわたって同一機構による応力緩和の存在を示したものとと言えるだろう。GeO₂ の粒子が大きいので、我々は初め粒子の Nabarro-Herring クリープによる擬弾性変形も起り得ると期待したが、直径約 800 nm まで Coble クリープの結果として、実験結果は理解できることが見い出された。

本研究と直接比較すべきものは、すでに述べた Mosher-Raj の研究である。実験材料も同様であり、実験手段、解析法も、本研究の多結晶に現れた高温ピークのそれらと同じである。にもかかわらず、GeO₂ と Cu の界面拡散の活性化エネルギーとして、Mosher-Ashby は 1.2 eV を与え、本研究では 1.5 eV を結論している。この違いは測定誤差ですますことのできるほど小さくないように思われるが、違いの生じた原因は明らかではない。ただ、本研究で得られた 1.5 eV という値は、粒内にある GeO₂ 粒子によって生じる別の機構に基づく内部摩擦現象の解析によっても得られ、2 重に求められたということ、また、Mosher-Raj が見逃した可能性のある、この粒内の GeO₂ 粒子による内部摩擦の存在も、本研究では多結晶試料で観察していることを述べておきたい。

4. そ の 他

Ⅲ.1. の解析にあたって、我々は理解を簡単にするため、GeO₂ 粒子自体が界面拡散によるクリープ変形を行うとした。しかし、界面に沿って、母相の構成要素である Cu 原子が拡散してもまったく同じ現象が生じる⁽⁷⁾。このことは、GeO₂ 粒子をごく薄い Cu 層で囲む領域を考え、この領域が第 2 相粒子として振舞うと考えれば理解できる。この説明は、Koeller-Raj の解析に使われた考え⁽⁶⁾の理解をも容易にする。Mori らは、第 2 相粒子の拡散による変形を、第 2 相粒子内の均一な eigen 歪の発生としてとらえたが⁽⁷⁾、物質移動によって変化の生じる場所は界面であり、その結果は、界面での Somigliana 転位の発生としてとらえることができよう。しかし、この Somigliana 転位の発生によって生じる応力は、第 2 相粒子全体に eigen 歪が発生したとしても計算できる⁽¹⁵⁾。そして界面での Somigliana 転位をプリズマティック転位と考えれば、

Mori らの解析で考えた eigen 歪が計算され、Koeller-Raj の解析では界面での垂直面力のみ考慮された理由が自ずと理解される。しかし、材料解析の立場から言えば、実際に拡散している要素を決定すべきである。これは、これからの研究課題としたい。

IV. 総 括

内部酸化法にて GeO₂ 粒子を導入した、Cu-GeO₂ 単結晶および多結晶の 600 K~1100 K での低周波内部摩擦を測定し、次の結果を得た。

(1) 単結晶試料では、GeO₂ 粒子の体積比の 2 倍位に相当する緩和強さを持つ擬弾性現象による内部摩擦ピークが 700 K~800 K に現れた。緩和時間は GeO₂ の粒子径の 3 乗に比例しており、1.5 eV の活性化エネルギーを持っていた。緩和時間の粒子径依存性および緩和強さの大きさから、この擬弾性変形は、1.5 eV の活性化エネルギーを持つ GeO₂-Cu 界面における拡散に起因する Coble クリープによって生じることを結論した。

(2) 多結晶試料には、これと同一の機構による内部摩擦に加え、より高温側に内部摩擦ピークが現れるもう 1 つの擬弾性変形が存在した。この擬弾性変形は、通常の粒界すべり内部摩擦と同程度の緩和強さを持つ。また、緩和時間は粒界上の GeO₂ の粒子径の 4 乗と結晶粒径に比例し、GeO₂ の粒子間隔の二乗に反比例する。これらのことより、この擬弾性変形は有効粒界粘性係数が、GeO₂-Cu の界面拡散で決められる粒界すべりに基づくことが結論された。この擬弾性変形は、1.5 eV の活性化エネルギーをもって生じ、これは単結晶試料での実験から求める GeO₂-Cu の界面拡散のそれと一致していた。

文 献

- (1) D.T.Peters, J.C.Bisseliches and J.W.Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 530.
- (2) N.Shigenaka, R.Monzen and T.Mori: Acta Met., **31**(1983), 2087.
- (3) R.Raj and M.F.Ashby: Met. Trans., **2**(1971), 1113.
- (4) R.Raj and M.F.Ashby: Met. Trans., **3**(1972), 1937.
- (5) D.R.Mosher and R.Raj: Acta Met., **22**(1974), 1469.
- (6) R.C.Koeller and R.Raj: Acta Met., **26**(1978), 1551.
- (7) T.Mori, M.Okabe and T.Mura: Acta Met., **28**(1980), 319.
- (8) R.Monzen, K.Suzuki, A.Sato and T.Mori: Acta Met., **31**(1983), 519.
- (9) R.L.Coble: J.Appl. Phys., **34**(1963), 1679.
- (10) M.Okabe and T.Mori: Phil. Mag. A, **44**(1981), 1.
- (11) T.Mori, M.Koda, R.Monzen and T.Mura: Acta Met., **31**(1983), 275.
- (12) J.D.Eshelby: Proc. Roy. Soc., **A241**(1957), 376.
- (13) J.D.Eshelby: Proc. Roy. Soc., **A252**(1959), 561.
- (14) J.N.Cordeau and J.W.Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1685.
- (15) R.J.Asaro: Int. J. Eng. Science, **13**(1975), 271.