



Title	Al-Cu系Al固溶体の相互拡散
Author(s)	船木, 康宏; Funamizu, Yasuhiro; 渡辺, 勝也 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 62, 57-64
Issue Date	1971-09-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41066">https://hdl.handle.net/2115/41066</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	62_57-64.pdf



# Al-Cu 系 Al 固溶体の相互拡散

船水 康宏\* 渡辺 勝也\*

(昭和46年4月30日受理)

## Interdiffusion in Al solid solution of the Al-Cu system

Yasuhiro FUNAMIZU Katsuya WATANABE

(Received April 30, 1971)

### Abstract

Interdiffusion for an Al solid solution in the multi-phase diffusion zone of the Al-Cu system, was investigated in a temperature range of 425°C and 535°C, using the diffusion couples of pure Al and pure Cu metals.

Interdiffusion coefficients were determined using the Matano analysis. Instead of a graphical analysis, the coefficients were calculated using numerical analysis, in which the concentration-penetration curves were expressed as a polynomial equation.

The interdiffusion coefficients for the Al solid solution decreased with the increase of the copper concentration, and this tendency was remarkable at lower temperatures.

From the temperature dependencies of interdiffusion coefficients, the activation energies and the frequency factors were calculated and the results can be expressed as follows:

$$\ln \bar{D}_0 \simeq 6.6 \times 10^{-4} \bar{Q} - 22$$

The activation energies thus obtained depended considerably on the copper concentration i.e. the energies increased with the copper concentration.

### 1. 緒 言

我々は純 Al と純 Cu の拡散対による Al-Cu 系の多相拡散について研究を行って来ており、拡散層中に出現する5つの中間相の相互拡散係数、成長速度、活性化エネルギー等の決定を行って来た<sup>1)</sup>。こうした結果を基に Al-Cu 系多相拡散に関して一層掘り下げた考察を行っていく上で、Cu 側及び Al 側固溶体での拡散挙動を知ることが必要であり、その為の基礎データのの一つとして Al 固溶体における相互拡散の研究結果について報告する。

また、Al-Cu 系 Al 固溶体での相互拡散に関する研究は今までいくつか報告はあるが<sup>2~7)</sup>、新しい研究がほとんどなく、広い組成範囲、広い温度範囲にわたった研究はまだ行われていない。Al 固溶体での相互拡散係数が組成に依存するのかどうか、活性化エネルギーの組成依存性がどうなのか、又高温領域と低温領域で活性化エネルギーの値が異なるのではないかな等の疑問が残されたままになっており、こうした問題に知見を得ようというものである。

更に、今まで金属の相互拡散係数の決定は Matano の方法により図式的に行われて来た。しかし最近の電子計算機の発達に伴い、相互拡散の解析にも電子計算機が応用され始められているが、まだはっきりした解析方法は確立していない。そこで電子計算機による相互拡散の数値解析方法の一例を示そうとするものである。

\* 金属工学科 金属工学第四講座

## 2. 実験方法

本実験においては 99.99% の純 Al と 99.99% の無酸素銅による拡散対を用いた。Al イングットから径 12 mm, 厚さ 5 mm の Al 円盤, Cu 板金より 15 mm 四方, 厚さ 1 mm の Cu 板を切り出した。大きな結晶粒を得るために Al と Cu を  $10^{-5}$  mmHg の真空中でそれぞれ 500°C 48 時間, 800°C 72 時間焼鈍を行った。結晶粒の大きさは Al で約 2 mm, Cu で約 1 mm である。Al と Cu の表面をエメリー研磨, バフ研磨した後, Cu 板を Al 円盤の間にはさみ真空炉中で圧着を行った。拡散対はガラス管中に真空封入し, 425°C から 535°C の温度範囲で拡散焼鈍を行った。焼鈍後ガラス管を 20°C の水中に急冷し, 拡散対を拡散方向に平行に切断し, 切断面を研磨した後解析を行った。

濃度-距離曲線は日本電子 JXA 3 型 X 線マイクロアナライザーにより CuK $\alpha$  線を用いて求めた。CuK $\alpha$  線の相対強度からの Cu 濃度の決定は濃度既知の数個の標準試料から得られた補正曲線 (Fig. 1) により行った。

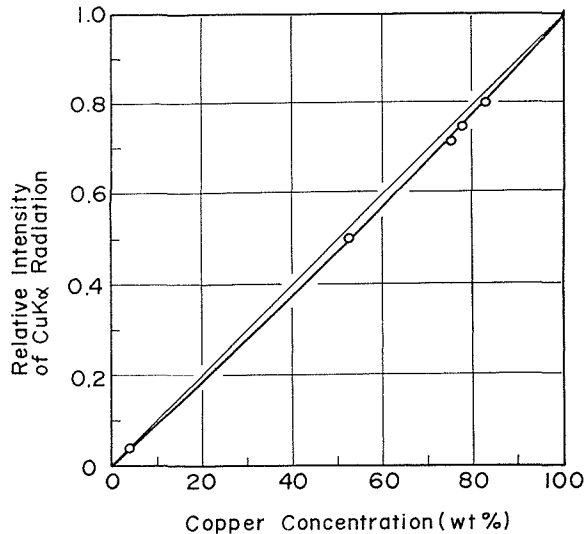


Fig. 1 Relative intensity-concentration curve at CuK $\alpha$  radiation for electron probe microanalyzer

## 3. 相互拡散係数の決定方法

一般的に二元合金に対する相互拡散係数は Matano の方法により次のように求められる<sup>5)</sup>。

$$D(c') = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dr}{dc} \right)_{c'} \int_0^{c'} r dc \quad (1)$$

ここで拡散層の全濃度範囲が 0 から  $c_0$  までであるとすれば  $\int_0^{c_0} r dc = 0$  である。 $D(c')$  は濃度  $c'$  での相互拡散係数であり,  $r$  は Matano 界面からの距離,  $t$  は拡散時間である。

従来, Matano の方法を用いての相互拡散の決定はほとんど図式的方法が用いられ, 又数値的解析方法としては面積をシンプソンの公式又は台形公式により, 微分係数を補間法により求める方法が行われて来た。しかしこれらの方法には, 曲線の勾配を決定する際に恣意的誤差がかなり含まれること, 低濃度側で誤差が大きくなること及び解析が煩雑である等の欠点があった。

本実験では, こうした欠点を取り除くため濃度-距離曲線において距離を濃度 (ここでは仮に  $x$  とおく) の関数  $f(x)$  で表わし, 曲線の平滑化を計り, 拡散係数を数値的に解析することを試みた。 $f(x)$  の決定は  $f(x)$  を  $n$  次の多項式で表わし, 最小二乗近似法により行った。

いま,

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n = \sum_{k=0}^n a_kx^k \quad (2)$$

とすれば係数  $a_k$  は測定値  $\lambda(x_i)$  と推定値  $f(x_i)$  との差の 2 乗の総和を最小にすることにより求められる。ここで  $\lambda(x_i)$  と  $f(x_i)$  との差の 2 乗の総和を  $E$  とすれば,

$$E = \sum_{i=1}^N \{ \lambda(x_i) - f(x_i) \}^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \lambda(x_i) - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right\}^2 \quad (3)$$

である。ここで  $N$  は測定値の総数である。 $E$  を係数  $a_k$  でそれぞれ偏微分すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial a_0} &= -2 \sum_{i=1}^N \left\{ \lambda(x_i) - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right\} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial a_1} &= -2 \sum_{i=1}^N \left\{ \lambda(x_i) - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right\} x_i = 0 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{\partial E}{\partial a_n} &= -2 \sum_{i=1}^N \left\{ \lambda(x_i) - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right\} x_i^n = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

が成立する。

(4) 式の連立  $(n+1)$  元方程式を解くことにより係数  $a_k$  が決定される。

$x=c$  での微分係数  $f'(c)$  及び  $x=0, x=c$  で囲まれた部分の面積  $S(c)$  はそれぞれ

$$f'(c) = \sum_{k=1}^n k a_k c^{k-1} \quad (5)$$

$$S(c) = \sum_{k=1}^n \frac{a_{k-1}}{k} c^k \quad (6)$$

で与えられる。

いま濃度-距離曲線の距離を示す座標を  $\lambda(=r/\sqrt{t})$  で表わすと濃度  $c$  での相互拡散係数は

$$D(c) = -\frac{1}{2} \left( \frac{d\lambda}{dc} \right) \int_0^c x dx = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n k a_k c^{k-1} \sum_{k=1}^n \frac{a_{k-1}}{k} c^k \quad (7)$$

で求められる。

以上の計算は北大大型計算センター FACOM 230-60 型電子計算機を利用して行った。

#### 4. 実験結果及び考察

Fig. 2 は Al-Cu 系多相拡散の代表的な濃度-距離曲線であり、475°C、56時間拡散焼鈍を行ったもので、Al 固溶体の広い拡散層が存在しており、この Al 固溶体における Cu の濃度分布を X 線マイクロアナライザーにより精密に分析した結果が Photo. 1 である。

Fig. 3 はマスター・カーブの代表的な例で 475°C における結果を示すものである。

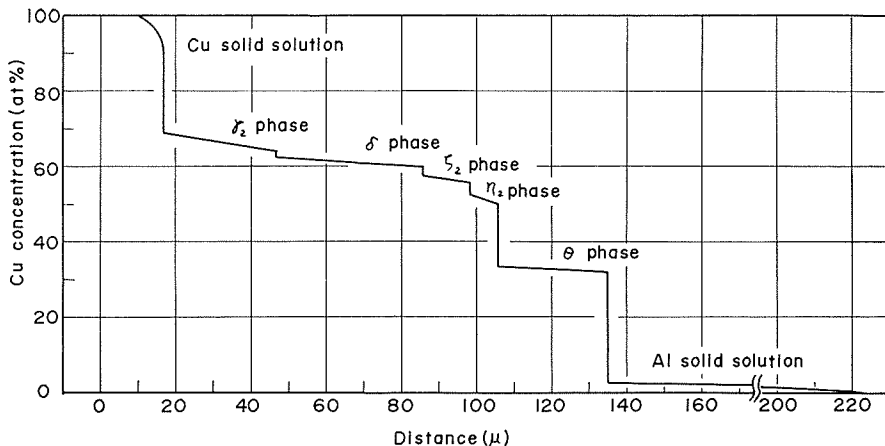


Fig. 2 Typical concentration-penetration curve for Al-Cu couple diffused at 475°C for 56 hrs

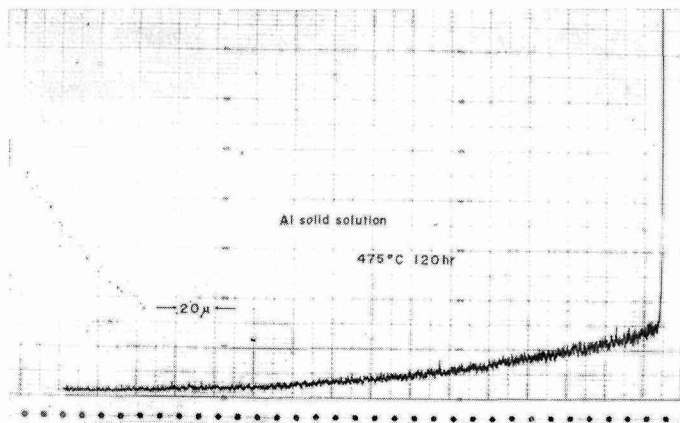


Photo. 1 Line scanning chart of an electron probe microanalyzer showing the Cu concentration change in Al solid solution

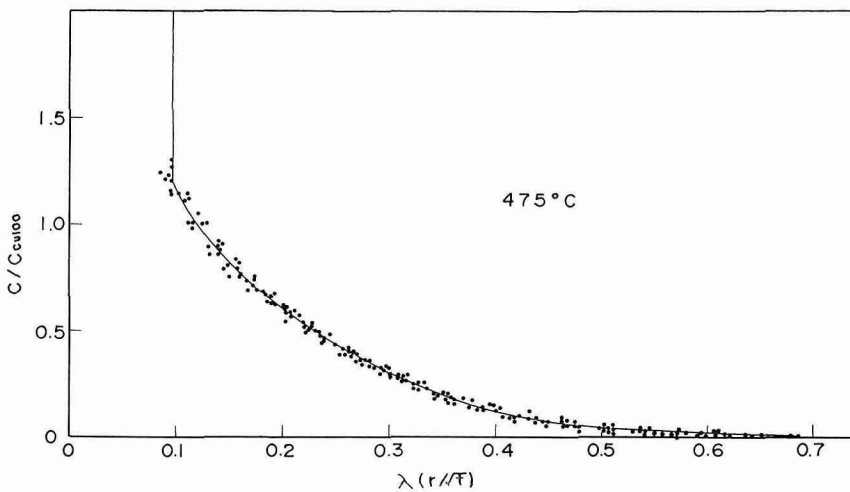


Fig. 3 Variation of  $\lambda(\mu \text{ sec}^{-1/2})$  with composition at 475°C

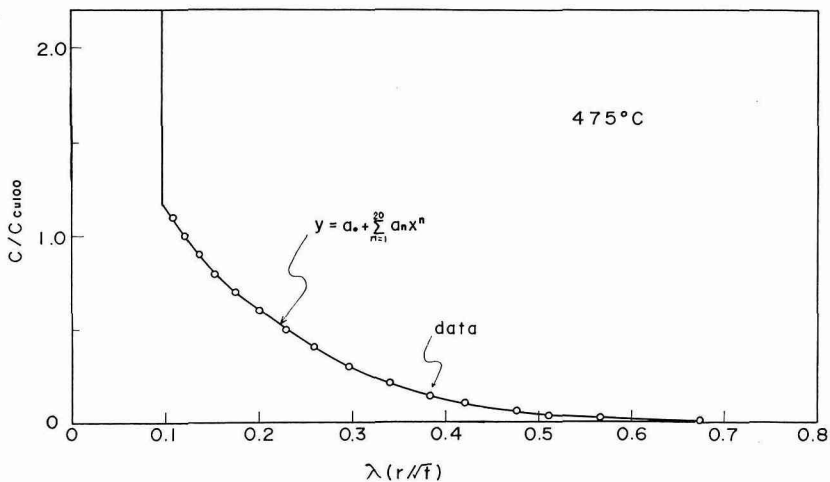


Fig. 4 Master-curve approximated as a polynomial at 475°C

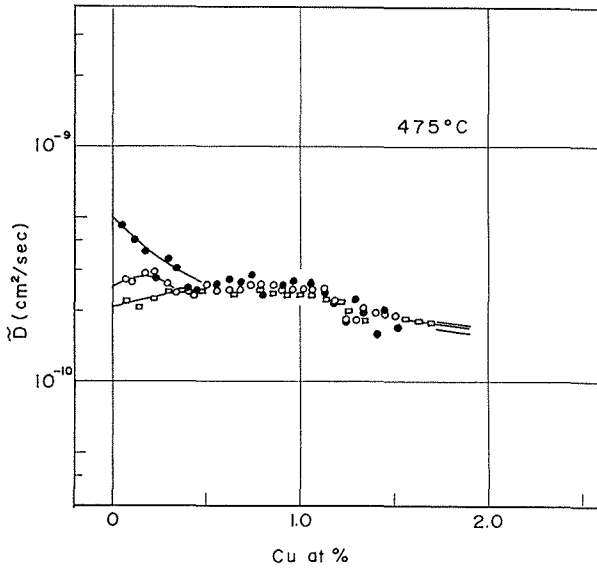


Fig. 5 Comparison of  $\bar{D}$  determined by three different methods, namely graphical analysis ( $\square$ ), Simpson's equation and interpolation ( $\bullet$ ), and polynomial approximation ( $\circ$ )

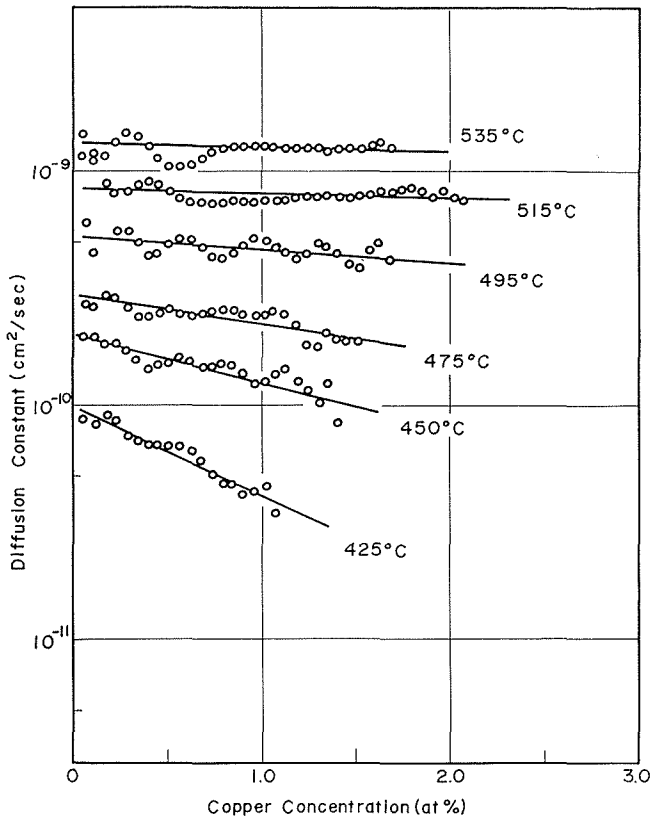


Fig. 6 Variation of  $\bar{D}$  with Cu concentration at various temperatures

縦軸は Cu を 100 とした時のモル濃度比であり、横軸は  $\lambda$  すなわち  $r/\sqrt{t}$  である。図中の黒丸印は 5 つの拡散時間より得られた結果で拡散時間にかかわらず  $\lambda$  はそれぞれの濃度で一定であり、Matano の解析が可能であることが分る。

Fig. 3 より得られたマスターカーブを多項式で近似した曲線で示したのが Fig. 4 である。なお図中の  $y$  は  $\lambda$  を、 $x$  は Cu 濃度 ( $c$ ) を示している。白丸印はマスターカーブより読み込んだ代表的な値である。この結果は濃度-距離曲線を最小二乗近似法により、非常によく多項式で表わすことが出来ることを示している。

マスターカーブをもとに (1) シンプソンの公式及補間法 (2) 図式解法 (3) 多項式近似の 3 方法で計算された 475°C での相互拡散係数の値を比較したのが Fig. 5 である。3 方法で計算した相互係数の値はほぼ一致しているが、低濃度側では明らかな差が出ている。これは全ての温度で共通な結果である。この原因としてはまず図式解法では低濃度側で、とくに曲線の勾配を求める時に誤差が大きくなることをあげることができる。又シンプソンの公式で面積を、補間法で微分係数を求めるやり方に於いても  $x$  座標の変化に対して  $y$  座標の変化が非常に大きい時には、より大きな誤差が生ずるので低濃度部分では  $c$  のわずかな変化に対し  $\lambda$  が大きく変化することから誤差が大きくなるものと思われる。

今までの図式解法に代って最

近ではシンプソンの公式及び補間法による相互拡散係数の数値解析法が行われるようになって来ているが、本実験での解析の結果からみるかぎりでは、労力は楽になるが、図式解法がシンプソンの公式及び補間法によるよりもむしろ勝っているらしい。多項式近似法では X 線マイクロアナライザーのチャートの読取り誤差しか入らないのではないと思われる。

Fig. 6 は多項式近似法により計算された相互拡散係数の組成依存性を示したものである。全ての温度で Al 固溶体の相互拡散係数は組成に依存しており、Cu 濃度とともにその値が減少しており、温度が低くなるにつれてそれが顕著になっている。

Al-Mg<sup>6)</sup>, Al-Be<sup>9)</sup>, Al-Si<sup>4,6)</sup>, Al-Mn<sup>4)</sup>, Al-Ag<sup>6,10)</sup> 系等の Al 固溶体において、いずれも溶質濃度の増加とともに相互拡散係数が減少する傾向があるが、本実験の結果も同様な傾向を示しており、非常に興味深いものがある。しかしこれらの固溶体においては、溶質および溶媒の自己拡散係数、個有拡散係数の測定結果が非常に乏しく相互拡散の結果をくわしく論ずることは困難である。

これまで Mehl<sup>6)</sup> あるいは Bückle<sup>4)</sup> 等は Al 固溶体での相互拡散係数は Cu 濃度に依存すると報告しているが、Murphy<sup>7)</sup> によれば少なくとも 0.5 wt% Cu までは相互拡散係数は Cu 濃度に依存しておらず、両方の報告が相対立するかのように思われていた。前者は約 500°C 以下での実験であり、後者は 500°C 以上の温度での実験である。本実験の結果は大体 500°C 以上で相互拡散係数は Cu 濃度に対しほぼ一定

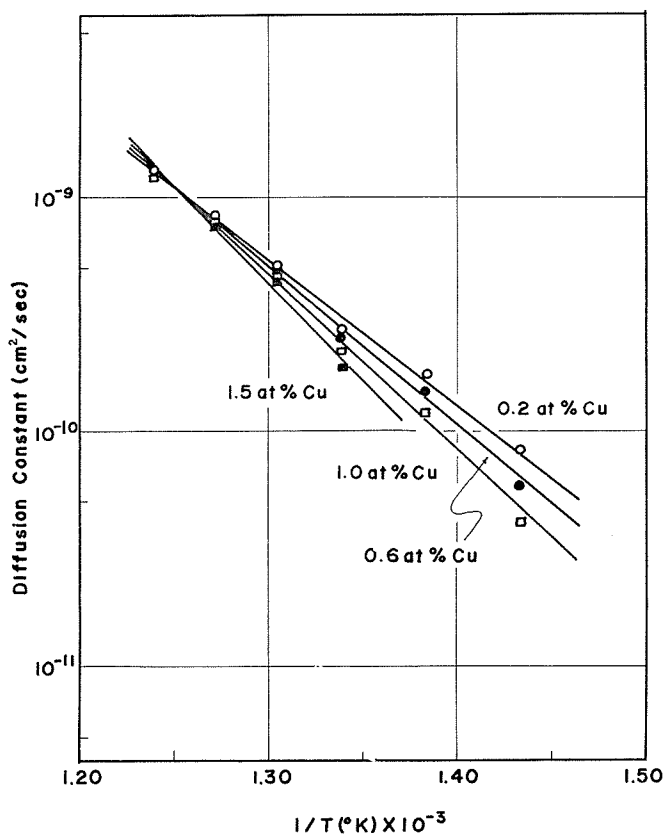


Fig. 7 Temperature dependence of  $\bar{D}$

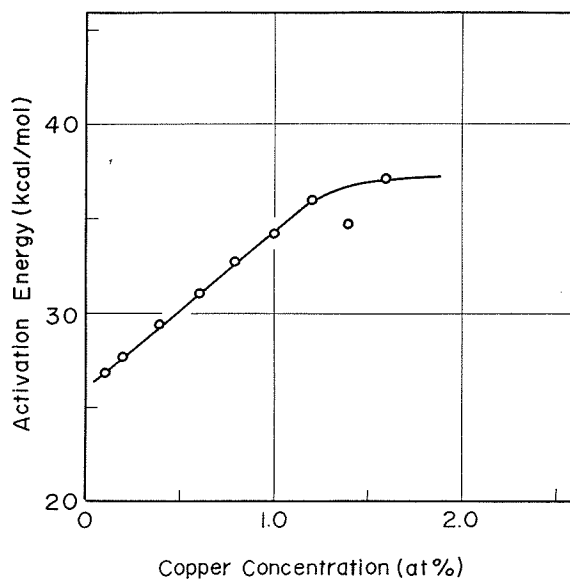


Fig. 8 Concentration dependence of  $\bar{Q}$

であり、低温になるにつれて組成依存性が大きくなっており、全体としてみた場合 Cu 濃度の増加とともに相互拡散係数が減少する傾向にある。以上のように考えれば前記の両者の報告は別に矛盾するものではないと考えられる。

相互拡散係数の温度依存性を Fig. 7 に示す。いずれの組成ともよい直線性を示しており、この直線の傾きから相互拡散のための活性化エネルギーを求めることが出来る。なお今までの実験結果をまとめてみると、Al-Cu 系 Al 固溶体での相互拡散係数が高温領域と低温領域で別々のアレニウス直線にのっている疑いが持たれているが<sup>11)</sup>、本実験の温度範囲では同一の活性化エネルギーを持つと見なしてよい。

Fig. 7 の直線の傾きから得られた相互拡散のための活性化エネルギーの組成依存性を Fig. 8 に示す。活性化エネルギーは Cu 濃度とともに約 27 kcal/mol から約 37 kcal/mol へと増加している。約 2at% Cu の変化の間に約 10 kcal/mol も活性化エネルギーが増加しており、非常に大きな組成依存性を示している。この結果がそのまま純粋に Al 固溶体の拡散挙動の特徴を示しているのか、あるいは Al-Cu 系の多相拡散層中の Al 固溶体の特徴を示しているのかは、今後純 Al と Al 固溶体の拡散対による実験結果と比較検討を行わなければはっきりしたことは分からない。Fig. 9 は振動数因子と活性化エネルギーとの関係を示したもので両者の間には非常によい直線関係が成立している。合金中の自己拡散および相互拡散について振動数因子 ( $\bar{D}_0$ ) の対数と活性化エネルギー ( $\bar{Q}$ ) との間に

$$\ln \bar{D}_0 = a\bar{Q} - b$$

という直線関係が成立するが知られており、体心立方系では  $a$  の値が  $3.5 \sim 3.9 \times 10^{-4}$ 、 $b$  の値が 18~21 であるとの報告があるが<sup>14)</sup>、それに当てはまらない例も報告されている<sup>12,13)</sup>。面心立方系における報告もある<sup>15)</sup>。Al 固溶体の結晶構造は面心立方格子であるが、本実験の結果は  $a = 6.6 \times 10^{-4}$ 、 $b = 22$  であった。西田等<sup>16)</sup>は Fe-Al 系  $\alpha$  相の不規則側では  $a = 6.58 \times 10^{-4}$ 、 $b = 22.3$  であるとの報告を行っているが、この結果は面心、体心の差にもかかわらず本実験の結果と極めてよい一致を示している。

## 5. 総 括

本実験の結果を総括すると、

(1) 今までの図式解法に代り、濃度-距離曲線を最小二乗近似法により一つの多項式で表わし、電子計算機を用い数値計算により、Al-Cu 系多相拡散層中の Al 固溶体の相互拡散係数を求めた。

(2) Al 固溶体での相互拡散係数は組成に依存しており、Cu 濃度が増加するにつれてその値は減少し、温度が低くなるにつれ、その傾向が顕著になっている。

(3) 相互拡散のための活性化エネルギーは Cu 濃度が増すにつれて大きくなっており、非常

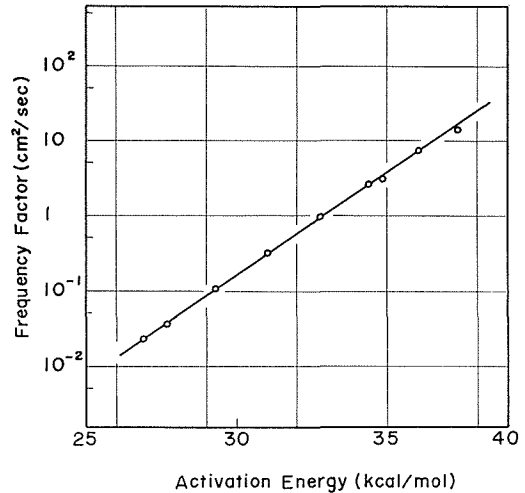


Fig. 9 Relationship between frequency factors and activation energies

に大きな組成依存性を示した。

(4) 振動数因子と活性化エネルギーとの間には  $\ln \bar{D}_0 = 6.6 \times 10^{-14} \bar{Q} - 22$  で示される非常によい直線関係が成立している。

最後に本実験においてプログラム作成にあたり御援助いただいた北大工学部工業数学講座前田隆氏に深く感謝する。

## 文 献

- 1) Funamizu, Y. and K. Watanabe: Trans. JIM, **12** (1971), 147.
- 2) Beerwald, A.: Z. Electrochem., **45** (1939), 789.
- 3) Brick, R. H. and A. Philips: Trans. AIME, **124** (1937), 331.
- 4) Bückle, H.: Z. Electrochem., **49** (1943), 238.
- 5) Bückle, H. and A. Keil: *Mataux et Corrosion*: **24** (1949), 59.
- 6) Mehl, R. F., F. N. Rhines and K. A. von den Steinen: *Metals and Alloys*, **13** (1941), 41.
- 7) Murphy, J. B.: *Acta Met.*, **9** (1961), 563.
- 8) Matano, C.: *Japan phys.*, **8** (1933), 109.
- 9) Bückle, H. and J. Descamps: *Rev. Met.*, **48** (1951), 569.
- 10) Heumann, Th. and S. Dittrich: *Z. Electrochem.*, **61** (1957), 1138.
- 11) 平野: *軽金属*, **19** (1969), 577.
- 12) Hanneman, R. E.: *Trans. AIME*, **233** (1965), 691.
- 13) 三谷, 大西: *日本金属学会誌*, **30** (1966), 56.
- 14) 平野, 菱沼: *日本金属学会誌*, **32** (1968), 516.
- 15) 辻, 山中: *日本金属学会誌*, **34** (1970), 487.
- 16) 西田, 山本, 永田: *日本金属学会誌*, **34** (1970), 591.