円筒反応モデル，平板反応モデルによる 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験，Cu プレート浸漬実験に おける Cu–Al 系金属間化合物生成機構の解析 —Cu–Al 混合粉末燃焼合成の理解のため—

橋 開 地^{1,*} 日比野 敦²

¹富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

²富山県立大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 8 (2018), pp. 297–306

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Analyzing of Reaction Mechanisms of Cu–Al Intermetallic Compounds in Dipping Experiment of Cu Wire and Cu Plate into Al Melt by Cylindrical Reaction Model and Flat Plate Model —In Order to Analyze the Combustion Synthesis of Cu–Al Intermetallic Compounds—

Kaichi Hashi^{1,*} and Atsushi Hibino²

¹Department of Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University, Imizu 939–0398

²Department of Mechanical System Engineering, Inst. of Technology, Toyama Prefectural University, Imizu 939–0398

In our previous paper, dipping experiments of Cu wires and Cu plates into molten Al were investigated to analyze the combustion synthesis of Cu–Al intermetallic compounds. From the dipping experiments, it was found that Cu₃Al compound layers were formed between the Cu base metal and the molten Al. The compound formation reactions were able to be almost simulated by calculating the cylindrical model and the flat plate reaction model. However, there are a few differences between Cu wire dipping experiment and Cu plate dipping experiment. Al concentration of Cu₃Al compound phase formed in the Cu wire are higher than that of Cu plate. For the reaction parameters, diffusion coefficient of Al in Cu plate dipping experiment is also higher than that of Cu wire dipping experiment.

For the dipping experiment of Cu wire, the reaction parameters are,

$$\log D'_{\text{Al,w}} / [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = -3.90 \times 10^3 / T - 7.50$$

$$\log k_{t,w} / [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = -6.98 \times 10^3 / T + 4.70$$

For the dipping experiment of Cu plate, the reaction parameters are,

$$\log D'_{\text{Al,p}} / [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = -2.59 \times 10^3 / T - 8.45$$

$$\log k_{t,p} / [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = -8.50 \times 10^3 / T + 6.00$$

From analyzing the cylindrical model and the flat plate reaction model, it is guessed the differences were caused by the contact area of Cu/Cu₃Al/Al interface and Al concentration of Cu₃Al phase formed in Cu wires and Cu plates.

[doi:10.2320/jinstmetJ2017056]

(Received November 29, 2017; Accepted April 23, 2018; Published June 8, 2018)

Keywords: Cu–Al, intermetallic compound, reaction mechanism, combustion synthesis, dipping experiment, cylindrical reaction model, flat plate reaction model

1. 緒 言

周知のように，燃焼合成法により優れた金属間化合物を得るためには，ミクロな反応機構を明らかにする必要がある。こうした背景から著者は，燃焼合成の急冷実験や，溶融 Al へのワイヤー浸漬実験を用い，Ni–Al 系¹⁾，Ti–Al 系²⁾，Fe–Al 系³⁾，Mo–Al 系⁴⁾，Co–Al⁵⁾系の反応機構を調べてきた。既報

では，Cu/Al 混合粉末圧粉体の急冷実験，および溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験，Cu プレート浸漬実験により，Cu–Al 系金属間化合物の燃焼合成の反応過程を調べた⁶⁾。

Cu/Al 混合粉末圧粉体の急冷実験では，まず Al の粒子が融解し，Al 融液が生成する。この Al 融液が Cu 粒子を覆う事で，その接触部分から反応が始まり，化合物が生成される。最終的には一様な化合物として Cu₃Al 相が生成される。溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験でも同様に，Al 融液と Cu ワイヤー外周の接触部分から反応が始まり，Cu ワイヤーの周囲に同心円状の Cu₃Al 化合物相が生成した。この化合物相は保持

* 富山県立大学大学院生 (Graduate Student, Toyama Prefectural University)

時間が経過するにつれ厚さが増大した。また、浸漬温度を高くする事で Cu_3Al 化合物相の厚さは増大した。溶融 Al への Cu プレート浸漬実験でも Cu ワイヤ浸漬実験と同様に、Al 融液と Cu プレートの接触面で反応が始まり、板状の Cu_3Al 化合物相が生成した。Cu ワイヤ浸漬実験と同様に、保持時間が経過するにつれて Cu_3Al 化合物相の厚さは増大し、浸漬温度を高くする事で化合物の厚さは増大した。Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験、両者の結果は類似であるが、詳しく観察すると違いがみられた。まず、Cu 母材が Cu_3Al 化合物相に転換する速度では、その速度に違いがみられた。Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験、ともに化合物への転換と時間の関係は、放物線状に上昇した。しかし Cu ワイヤの方が Cu プレートより放物線の立ち上がりの方が速く、化合物の生成速度が速い。また、生成化合物相の組成でも Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験、両実験で違いが認められた。両実験とも、生成化合物相として主に Cu_3Al 相が生成した。しかし、両実験で生成した化合物を比較すると、Cu ワイヤ浸漬実験の方が Cu プレート浸漬実験よりも、生成化合物の Al 濃度が高い。さらに 800°C の Cu ワイヤ浸漬実験では Cu_3Al 相に加え、 Cu_9Al_4 相の生成も認められた。実験数が少ないために確実視はできないが、こうした違いを生じる原因は、Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験、両者の溶融 Al/固体 Cu の接触面形状が異なり、生成化合物相に影響したことが考えられる。この様な溶融 Al への Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験の結果が異なる原因を明らかにするために、本研究では円筒反応モデル⁷⁾および平板反応モデルを用い、反応機構を解析した。

既報では、Cu プレート浸漬実験の結果に基づき反応速度パラメーターを決定し、Cu ワイヤ浸漬実験を計算して再現した⁶⁾。しかし、Cu プレート浸漬実験から求まる反応速度パラメーターに基づき、Cu ワイヤ浸漬実験を再現すると、計算値が必ずしも Cu ワイヤ浸漬実験の実験結果を説明しない事が分かった。こうした原因は、Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験では、非定常の反応によって化合物が生成する事、また、Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験は相互に、溶融 Al/固体 Cu の接触面形状が異なり、化合物の生成速度や、生成化合物相に影響していることが考えられる。そこで本研究では、燃焼合成法における反応機構を明らかにする一環として、円筒反応モデルおよび平板反応モデルを用い、Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験の拡散係数

および反応速度定数を解析し、また律速段階の解析から Cu と Al の接触面形状が生成化合物に及ぼす効果を調べた。

Cu と Al の反応や、拡散については従来も報告がなされてきた。A. D. Roming, Jr. は、Matano 法によって Cu-Al 系 β 相における拡散係数を明らかにした⁸⁾。また、藤川、平野らは、Gruzin 法によって Al 中の Cu の拡散係数を明らかにした⁹⁾。しかし、これら研究は元素拡散の研究が中心であり、化学反応速度の観点からの研究はあまり報告されていない。上記の拡散の報告は材料学的に重要な研究であり、こうした研究を進展させ、より詳しく調べる必要がある。そこで本研究では、円筒反応モデルおよび平板反応モデルを用い、Cu ワイヤ浸漬実験、Cu プレート浸漬実験の反応速度パラメーターを解析し、また反応の律速段階の解析から Cu と Al の接触面形状が生成化合物に及ぼす効果を調べた。

2. 既報の実験結果

2.1 既報の溶融 Al への Cu ワイヤ浸漬実験

Fig. 1 に、既報の溶融 Al への Cu ワイヤの浸漬実験の結果を示す⁶⁾。溶融 Al へ直径 1.5mm の Cu ワイヤを浸漬し、反応させると、Cu ワイヤの周囲に金属間化合物が生成した。化合物の生成量は浸漬時間が増大するにつれて増えた。温度依存性では、 800°C 、 900°C 、 1000°C の順に生成量が増えた。

Fig. 2 に、浸漬後の Cu ワイヤの SEM-EDX 分析結果を示す。この図の右側が Cu ワイヤ中心方向であり、左側は Cu 飽和の溶融 Al 相である。Cu ワイヤの外周に円周状の化合物層が観察できる。SEM-EDX 分析では、 900°C 、 1000°C では生成化合物は Cu_3Al 単相であった。この結果は、A. D. Roming, Jr. の報告とほぼ一致する⁸⁾。しかし、 800°C では生成化合物は Cu_3Al に加え、 Cu_9Al_4 相も生成した。この結果も、上記と同様に A. D. Roming, Jr. や M. Schick, J. Brillo, I. Egry, B. Hallstedt らの報告とほぼ一致する^{8,10)}。生成化合物相の組成を平均濃度で見れば、平均 Al 濃度は (800°C : 29.28 at% Al, 900°C : 26.24 at% Al, 1000°C : 23.12 at% Al) であった。

2.2 既報の溶融 Al への Cu プレート浸漬実験

Fig. 3 に、既報の溶融 Al への Cu プレート浸漬実験の結果を示す⁶⁾。溶融 Al へ厚さ 1.5mm の Cu プレートを浸漬し、反応させると、Cu プレートの両面に化合物相が生成した。化合

Fig. 1 Cross sections of Cu wires dipped into molten Al.

Fig. 2 SEM-EDX analyses of intermetallic compound layers of Cu wires.

Fig. 3 Cross sections of Cu plates dipped into molten Al.

Fig. 4 SEM-EDX analyses of intermetallic compound layers of Cu plates.

物の生成量は浸漬時間が增大するにつれて増えた。温度依存性では、800°C、900°C、1000°Cの順に生成量が増えた。

Fig. 4 に、浸漬後の Cu プレートの SEM-EDX 分析結果を

示す。この図において右側がプレートの左右方向の中心方向であり、左側は Cu 飽和の溶融 Al 相である。Cu プレートの両面に板状の化合物層が観察できる。また SEM-EDX 分析で

は、生成化合物は単相であり、 Cu_3Al 相のみであった。生成した化合物相の平均 Al 濃度は (800°C : 26.39 at% Al, 900°C : 25.08 at% Al, 1000°C : 21.99 at% Al) であった。

Fig. 5 に、Cu-Al 系状態図を示す¹¹⁾。分析値と状態図を比較すると、Cu ワイヤ浸漬実験結果では、生成化合物相として主に Cu_3Al 相が生成したことになる。反応式で示せば式 (1) で表される。

$3\text{Cu(s)} + \text{Al(l)} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Al(s)}$ [800°C , 900°C , 1000°C] (1)
ただし Cu ワイヤ浸漬実験では、 800°C において Cu_3Al 相とよく似た Cu_9Al_4 相も検出されるが、主な相が Cu_3Al 相であり、ここでは式 (1) で近似させる。

また Cu プレート浸漬実験でも、生成化合物相として Cu_3Al 相が生成した。従って反応式で示せば式 (2) で表される。

3. Cu ワイヤ浸漬実験ならびに Cu プレート浸漬実験の解析方法

3.1 溶融 Al への Cu ワイヤ浸漬実験解析のための円筒反応モデル

上記に基づき、Cu ワイヤ浸漬実験について Fig. 6 のような円筒反応モデルを考える。中心部に未反応の Cu ワイヤを、円筒外周に溶融 Al を、両者の中間において式 (1) により金属間化合物 Cu_3Al が成長する円筒反応モデル⁷⁾を考える。

Fig. 6 に示される円筒反応モデルを用い、以下の過程によ

Fig. 5 Phase diagram of Cu-Al system.

Fig. 6 Cylindrical reaction model between Cu wire and molten Al in dipping experiment.

り Cu_3Al 層が合成されると考えた。溶融 Al への Cu ワイヤ浸漬実験は非定常反応であり、Fig. 6 のような定常状態近似の解析では精度は劣ると推測される。また、Fig. 5 の状態図からも明らかなように、Cu-Al 系は理想溶液でなく実在溶液である。従って、Fig. 6 の定常状態近似の解析では十分な精度の解析ができない可能性がある。しかし、まず初歩として Fig. 6 のモデルにより解析を行った。

Fig. 1, 2 のように Cu_3Al /Cu 界面はなめらか、かつ明瞭で、カーケンドール効果によるボイドは見られない。そこで、[1] ワイヤ外周の Al は、 Cu_3Al 層を拡散し、 Cu_3Al /Cu 界面へ移動する。

[2] Cu_3Al /Cu 界面において Cu と Al が反応し、 Cu_3Al が生成し、 Cu_3Al 層が成長する。

[3] 反応熱は直ちに逸散し、円筒モデル全体は等温で、浸漬温度と等しいと仮定した。

実際の反応は、複数の反応が直列・並列に進行し、複雑な過程で化合物は成長すると考えられる。温度も反応界面付近で不均一になると推測される。しかし、本研究では初歩的な解析として上記過程による化合物生成を考えた。

3.2 Cu_3Al 層における Al の拡散

Cu_3Al 層における Al の拡散速度 $\dot{n}_{d,w}$ は、定常状態近似により式 (3) のように表される。

$$\dot{n}_{d,w} = 2\pi r l \cdot D_{\text{Al,w}} \frac{dC_{\text{Al}}}{dr} = 2\pi r l \cdot D'_{\text{Al,w}} \cdot \frac{\rho_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} \frac{dC_{\text{Al}}}{dr} \quad (3)$$

ただし、 $\left(r \frac{dC_{\text{Al}}}{dr} = \text{Constant}\right)$

ここで、

$\dot{n}_{d,w}$ [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]: Cu ワイヤ浸漬実験における Cu_3Al 層の Al の拡散速度、

$D_{\text{Al,w}}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]: Cu ワイヤ浸漬実験における Cu_3Al 層の Al の拡散係数…(モル分率表記)、

$D'_{\text{Al,w}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]: Cu ワイヤ浸漬実験における Cu_3Al 層の Al の拡散係数…(体積モル濃度表記)、

r [m]: 半径、

l [m]: 浸漬深さ、

C_{Al} [-]: Al のモル分率、

ρ_{Al} [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]: Al の密度、

M_{Al} [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]: Al のモル質量、

$r_i \sim r_o$ の区間で式 (3) を積分すると式 (4) が得られる。

$$\dot{n}_{d,w} = 2\pi l \cdot \frac{D_{\text{Al}} (C_{\text{Al,o}} - C_{\text{Al,i}})}{\ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} \quad (4)$$

ここで、

r_i [m]: Cu_3Al /Cu 界面の半径、

r_o [m]: Al/ Cu_3Al 界面の半径、

$C_{\text{Al,i}}$ [-]: Cu_3Al /Cu 界面における Al のモル分率、

$C_{\text{Al,o}}$ [-]: Al/ Cu_3Al 界面における Al のモル分率、

3.3 Cu_3Al /Cu 界面における Cu_3Al の生成

一方、 Cu_3Al /Cu 界面において、式 (5)、(6) の可逆反応を考える。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad K = \frac{k_{f,w}}{k_{b,w}} \quad (6)$$

ここで,

$K[-]$: 式(5)における平衡定数,

$\Delta G^\circ [\text{J}]$: 式(5)の標準生成自由エネルギー変化,

$R[-]$: 気体定数,

$T[\text{K}]$: 浸漬温度.

$\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における式(5)の Cu と Al の反応速度 $\dot{n}_{c,w}$ を示せば,

$$\dot{n}_{c,w} = 2\pi r_i l (k_{f,w} \cdot C_{\text{Cu},i}^3 C_{\text{Al},i} - k_{b,w} \cdot C_{\text{Cu}_3\text{Al},i}) \quad (7)$$

ここで,

$k_{f,w} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$: 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験における式(5)の右向きの反応速度定数,

$k_{b,w} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$: 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験における式(5)の左向きの反応速度定数,

$\dot{n}_{c,w} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$: $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における Cu と Al の反応速度,

$C_{\text{Cu},i} [-]$: $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における Cu のモル分率,

$C_{\text{Al},i} [-]$: $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における Al のモル分率,

$C_{\text{Cu}_3\text{Al},i} [-]$: $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における Cu_3Al のモル分率.

3.4 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験における Cu_3Al の生成反応の総括反応速度

Cu_3Al 層における Al の拡散と, $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面における Cu と Al の反応は直列に生じると考えられる. Fig. 6 のモデルにおいて Cu と Al の反応が定常的に進行する場合では, 拡散によって $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{Cu}$ 界面に供給される Al のモル数と, Cu_3Al の反応生成に伴って消費される Al のモル数は等しいと考えられる. また, Cu ワイヤー全体として消費される Al のモル数も等しいと考えられる. Fig. 1 の総括反応速度を $\dot{n}_{\text{Al},w}$ とすると,

$$\dot{n}_{\text{Al},w} = \dot{n}_{d,w} = \dot{n}_{c,w} \quad (8)$$

式(4), (6), (7), (8)から,

$$\dot{n}_{\text{Al},w} = 2\pi l \cdot \frac{C_{\text{Al},o} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{\text{Cu}_3\text{Al},i}}{C_{\text{Cu},i}^3}}{\frac{1}{r_i k_i C_{\text{Cu},i}^3} + \frac{1}{D_{\text{Al},w}} \ln \frac{r_o}{r_i}} \quad (9)$$

ここで,

$\dot{n}_{\text{Al},w} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$: 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験における Cu と Al の総括反応速度.

しかし, r_i, r_o は, 相互に独立変数で無く, 浸漬中は直接測定する事が不可能な量である. そこで式(10)のように転換率 C_w を定義する.

$$C_w = \frac{r_s^2 - r_i^2}{r_s^2} = \frac{(\text{反応した Cu ワイヤーの体積})}{(\text{浸漬前の Cu ワイヤーの体積})} \quad (10)$$

$C_w [-]$: Cu ワイヤーの化合物への転換率.

r_i は式(10)を変形して,

$$r_i = r_s (1 - C_w)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

r_o は式(12)から,

$$\frac{1}{3} (\text{消費された Cu のモル数}) = (\text{生成した } \text{Cu}_3\text{Al} \text{ のモル数}) \quad (12)$$

$$\frac{1}{3} \pi (r_s^2 - r_i^2) l \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \pi (r_o^2 - r_i^2) \frac{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}} \quad (13)$$

$$r_o = r_s \left\{ \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}} - 1 \right) C_w + 1 \right\}^{1/2} \quad (14)$$

ここで,

$r_s [\text{m}]$: 浸漬前の Cu ワイヤーの半径,

$\rho_{\text{Cu}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$: Cu の密度,

$\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$: Cu_3Al の密度,

$M_{\text{Cu}} [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$: Cu のモル質量,

$M_{\text{Cu}_3\text{Al}} [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$: Cu_3Al のモル質量.

一方, 式(5)の化学量論比から

$$(\text{消費された Al のモル数}) = \frac{1}{3} (\text{消費された Cu のモル数}) \quad (15)$$

$$n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \pi (r_s^2 - r_i^2) l \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (16)$$

式(16)を微分し, 式(11), (14)とともに式(9)に代入すると

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{3} \pi r_s^2 l \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} c_w \\
 &= 2\pi l \frac{C_{\text{Al},o} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{\text{Cu}_3\text{Al},i}}{C_{\text{Cu},i}^3}}{\frac{1}{k_{f,w} C_{\text{Cu},i}^3 \cdot r_s (1 - C_w)^{1/2}} + \frac{1}{D_{\text{Al},w}} \ln \frac{r_s \left\{ \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}} - 1 \right) C_w + 1 \right\}^{1/2}}{r_s \{1 - C_w\}^{1/2}}}
 \end{aligned} \quad (17)$$

式(17)を, 時間 0 ~ t で積分して,

$$\frac{1}{3} r_s^2 \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \left(\frac{\gamma}{D_{\text{Al},w}} + \frac{\delta}{k_{f,w}} \right) = 2 \left(C_{\text{Al},o} - \frac{1}{K} \right) t \quad (18)$$

ここで,

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}} - 1 \right) C_w + 1}{\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}} - 1} \times \ln \left\{ \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{M_{\text{Cu}_3\text{Al}}}{\rho_{\text{Cu}_3\text{Al}}} - 1 \right) C_w + 1 \right\} + (1 - C_w) \ln(1 - C_w) \right]$$

$$\delta = \frac{2}{r_s} \{1 - (1 - C_w)^{1/2}\}$$

Fig. 1 から得られる転換率 C_w と時間 t の関係を式(18)へ代入すれば, 円筒反応モデルにおける拡散係数 $D_{\text{Al},w}$, 反応速度定数 $k_{f,w}$ が求まる事になる. なお, Cu 飽和の溶融 Al の濃度は既報で述べたように⁶⁾, Fig. 5 の状態図の液相線組成¹¹⁾を用いることにした.

3.5 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験解析のための平板反応モデル

既報のように, 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験では, Cu プレート両面に Cu_3Al の層が生成された. 上記に基づき, Cu-Al 系について Fig. 7 のような平板反応モデルを考える. 左右方向の中心に未反応の Cu プレートを, 平板両面に溶融 Al を, 両者の中間において式(2)により化合物 Cu_3Al 相が成長する平板反応モデルを考える. 溶融 Al への Cu プレート浸

Fig. 7 Flat plate reaction model between Cu wire and molten Al in dipping experiment.

漬実験は非定常反応であり、Fig. 7 のような定常状態近似の解析では精度は劣ると推測される。また、Fig. 5 の状態図からも明らかなように、Cu-Al 系は理想溶液でなく実在溶液である。従って、Fig. 7 の定常状態近似による解析では十分な精度の解析ができない可能性がある。しかし、まずは初歩として Fig. 7 のモデルにより解析を行うことにした。

Fig. 7 に示される平板反応モデルを用い、以下の過程により Cu₃Al 層が合成されると考えた。Fig. 3, 4 のように Cu₃Al/Cu 界面はなめらかかつ明瞭で、カーケンドール効果によるポイドは見られない。そこで、

[1] プレート外側の Al は Cu₃Al 層を拡散し、Cu₃Al/Cu 界面へ移動する。

[2] Cu₃Al/Cu 界面において Cu と Al が反応し、Cu₃Al 層が成長する。

[3] 反応熱は直ちに逸散し、平板モデルは等温であり、浸漬温度と等しいと仮定した。

実際の反応では、複数の反応が直列・並列に進行し、複雑な過程で化合物は成長すると考えられる。温度も反応界面付近で不均一になると推測される。しかし、本研究では初歩の解析として上記過程による化合物生成を考えた。

3.6 Cu₃Al 層における Al の拡散

Cu₃Al 層における Al の拡散速度 $\dot{n}_{d,p}$ は、定常状態近似により式(19)のように表される。

$$\dot{n}_{d,p} = A \cdot D_{Al,p} \frac{dC_{Al}}{dx} = A \cdot D'_{Al,p} \frac{\rho_{Al}}{M_{Al}} \cdot \frac{dC_{Al}}{dx} \quad (19)$$

ここで、

$\dot{n}_{d,p}$ [mol · s⁻¹] : Cu プレート浸漬実験における Al の拡散速度、

$D_{Al,p}$ [mol · m⁻¹ · s⁻¹] : Cu プレート浸漬実験における Cu₃Al 層の Al の拡散係数…(モル分率表記)、

$D'_{Al,p}$ [m² · s⁻¹] : Cu プレート浸漬実験における Cu₃Al 層の Al の拡散係数…(体積モル濃度表記)、

A [m²] : Cu プレートの面積、

x [m] : Cu プレート中心から表面までの距離、

C_{Al} [-] : Al のモル分率、

ρ_{Al} [kg · m⁻³] : Al の密度、

M_{Al} [kg · mol⁻¹] : Al のモル質量、

$x_1 \sim x_0$ の区間で式(19)を積分すると式(20)となる。

$$\dot{n}_{d,p} = A \cdot \frac{D_{Al,p} (C_{Al,o} - C_{Al,i})}{x_0 - x_1} \quad (20)$$

ここで、

x_1 [m] : Cu₃Al/Cu 界面の厚さの1/2、

x_0 [m] : Al/Cu₃Al 界面の厚さの1/2、

$C_{Al,i}$ [-] : Cu₃Al/Cu 界面における Al のモル分率、

$C_{Al,o}$ [-] : Al/Cu₃Al 界面における Al のモル分率、である。

3.7 Cu₃Al/Cu 界面における Cu と Al の反応

一方、Cu₃Al/Cu 界面において、式(21)、(22)の反応を考える。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad K = \frac{k_{f,p}}{k_{b,p}} \quad (22)$$

ここで、

K [-] : 式(21)における平衡定数、

ΔG° [J] : 式(21)の標準生成自由エネルギー変化、

R [-] : 気体定数、

T [K] : 浸漬温度、

Cu₃Al/Cu 界面における式(21)の Cu と Al の反応速度 $\dot{n}_{c,p}$ を示せば、

$$\dot{n}_{c,p} = A (k_{f,p} \cdot C_{Cu,i}^3 \cdot C_{Al,i} - k_{b,p} \cdot C_{Cu_3Al,i}) \quad (23)$$

ここで、

$k_{f,p}$ [mol · m⁻² · s⁻¹] : 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験における式(21)の右向きの反応速度定数、

$k_{b,p}$ [mol · m⁻² · s⁻¹] : 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験における式(21)の左向きの反応速度定数、

$\dot{n}_{c,p}$ [mol · s⁻¹] : Cu₃Al/Cu 界面における Cu と Al の反応速度、

$C_{Cu,i}$ [-] : Cu₃Al/Cu 界面における Cu のモル分率、

$C_{Al,i}$ [-] : Cu₃Al/Cu 界面における Al のモル分率、

$C_{Cu_3Al,i}$ [-] : Cu₃Al/Cu 界面における Cu₃Al のモル分率。

3.8 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験における Cu と Al の総括反応速度

Cu₃Al 層における Al の拡散と、Cu₃Al/Cu 界面における Cu と Al の反応は直列である。Fig. 7 のモデルにおいて Cu と Al の反応が定常的に進行する場合には、拡散によって Cu₃Al/Cu 界面に供給される Al のモル数と、Cu₃Al の反応生成に伴って消費される Al のモル数は等しいと考えられる。また、Cu プレート全体として消費される Al のモル数も等しいと考えられる。Fig. 5 の総括反応速度を $\dot{n}_{Al,p}$ とすると、

$$\dot{n}_{Al,p} = \dot{n}_{d,p} = \dot{n}_{c,p} \quad (24)$$

式(20)、(22)、(23)、(24)から、

$$\dot{n}_{Al,p} = A \frac{C_{Al,o} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{Cu_3Al,i}}{C_{Cu,i}^3}}{\frac{1}{k_{f,p} C_{Cu,i}^3} + \frac{1}{D_{Al,p}} (x_0 - x_1)} \quad (25)$$

ここで、

$\dot{n}_{Al,p}$ [mol · s⁻¹] : 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験における Cu と Al の総括反応速度.

しかし, x_i , x_o は, 相互に独立な変数では無く, 浸漬中は直接測定する事が不可能な量である. そこで式 (26) によって転換率 C_p を定義した.

$$C_p = \frac{x_s - x_i}{x_s} = \frac{(\text{反応した Cu プレートの体積})}{(\text{浸漬前の Cu プレートの体積})} \quad (26)$$

C_p [-] : Cu プレートの化合物への転換率.

x_i は式 (26) から,

$$x_i = (1 - C_p)x_s \quad (27)$$

x_o については式 (28) より,

$$\frac{1}{3} (\text{消費された Cu のモル数}) = (\text{生成した Cu}_3\text{Al のモル数}) \quad (28)$$

$$\frac{1}{3} A(x_s - x_i) \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} = A(x_o - x_i) \frac{\rho_{Cu_3Al}}{M_{Cu_3Al}} \quad (29)$$

$$x_o = x_s \left\{ \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \cdot \frac{M_{Cu_3Al}}{\rho_{Cu_3Al}} - 1 \right) C_p + 1 \right\} \quad (30)$$

ここで,

x_s [m] : 浸漬前の Cu プレートの厚さの 1/2,

ρ_{Cu} [kg · m⁻³] : Cu の密度,

ρ_{Cu_3Al} [kg · m⁻³] : Cu₃Al の密度,

M_{Cu} [kg · mol⁻¹] : Cu のモル質量,

M_{Cu_3Al} [kg · mol⁻¹] : Cu₃Al のモル質量.

一方, 式 (21) から,

$$(\text{消費された Al のモル数}) = \frac{1}{3} (\text{消費された Cu のモル数}) \quad (31)$$

$$n_{Al} = \frac{1}{3} A(x_s - x_i) \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (32)$$

式 (32) を微分し, 式 (27), (30) とともに式 (25) に代入すると

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} A x_s \dot{C}_p \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \\ &= A \frac{C_{Al,o} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{Cu_3Al,i}}{C_{Cu,i}^3}}{\frac{1}{k_{f,p} C_{Cu,i}^3} + \frac{1}{D_{Al,p}}} \left[x_s \left\{ \left(\frac{1}{3} \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \cdot \frac{M_{Cu_3Al}}{\rho_{Cu_3Al}} - 1 \right) C_p + 1 \right\} - (1 - C_p) x_s \right] \end{aligned} \quad (33)$$

式 (33) を, 時間 0 ~ t で積分して,

$$\frac{1}{3} x_s \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \left(\frac{1}{k_{f,p}} C_p + \frac{1}{6 D_{Al,p}} x_s \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \cdot \frac{M_{Cu_3Al}}{\rho_{Cu_3Al}} C_p^2 \right) = \left(C_{Al,o} - \frac{1}{K} \right) t \quad (34)$$

Fig. 3 から得られる転換率 C_p と時間 t の関係を式 (34) へ代入すれば, 平板反応モデルにおける拡散係数 $D_{Al,p}$, 反応速度定数 $k_{f,p}$ が求まる事になる. なお, Cu 飽和の溶融 Al の濃度は既報で述べたように⁶⁾, Fig. 5 の状態図の液相線組成を用いることにした¹¹⁾.

4. 解析結果

Fig. 8(a) に, 既報の Fig. 1 の溶融 Al への Cu ワイヤ-浸漬実験を転換率 C_w と時間 t で整理した結果を示す⁶⁾. 計算値については後述するが転換率 C_w は浸漬時間の増大につれ, 放物線状に増大した. 温度依存性では 800℃, 900℃, 1000℃ の順に高くなった.

Fig. 8(b) に, 既報の Fig. 3 の溶融 Al への Cu プレート浸漬実験を転換率 C_p と時間 t で整理した結果を示す⁶⁾. 計算値については後述するが Cu ワイヤ-浸漬実験の転換率 C_w 同様に転換率 C_p は浸漬時間の増大につれ, 放物線状に増大した. 温度依存性では 800℃, 900℃, 1000℃ の順に高くなった.

Fig. 9 に Cu ワイヤの浸漬実験によって, 式 (18) から得られた拡散係数 $D'_{Al,w}$ と反応速度定数 $k_{f,w}$ を示す. 拡散係数 $D'_{Al,w}$ と反応速度定数 $k_{f,w}$ はアレニウスの関係を満足することが分かる. 最小二乗法により本図を整理した結果, 式 (35), (36) が得られた. これら計算値は, Fig. 8(a) のように実験値を良く再現する.

$$\log D'_{Al,w} / [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = -3.90 \times 10^3 / T - 7.50 \quad (35)$$

$$\log k_{f,w} / [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = -6.98 \times 10^3 / T + 4.70 \quad (36)$$

Fig. 9 には併せて Cu プレートの浸漬実験によって, 式 (34) から得られた拡散係数 $D'_{Al,w}$ と反応速度定数 $k_{f,p}$ を示す. 拡散係数 $D'_{Al,p}$ と反応速度定数 $k_{f,p}$ はアレニウスの関係を満足した. 最小二乗法により本図を整理した結果, 式 (37), (38) が得られた. これら計算値は, Fig. 8(b) のように実験値を良く再現する.

Fig. 8 Conversion ratios of intermetallic compound of dipped Cu wire and dipped Cu plate, (a) Cu wire, C_w , (b) Cu plate, C_p .

Fig. 9 (a) Diffusion coefficients of Al, Cu wire, $\log D_{Al,w}$ and Cu plate, $\log D_{Al,p}$, (b) Reaction rate constants between Cu and Al, Cu wire, $\log k_{f,w}$ and Cu plate, $\log k_{f,p}$.

$$\log D'_{Al,p} / [m^2 \cdot s^{-1}] = -2.59 \times 10^3 / T - 8.45 \quad (37)$$

$$\log k_{f,p} / [mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] = -8.50 \times 10^3 / T + 6.00 \quad (38)$$

反応速度定数については、Fig. 9 や式(36), (38)のようにCuワイヤーの浸漬実験, Cuプレートの浸漬実験, 両者の反応速度定数がよく一致した。しかし拡散係数は、Fig. 9 や式(35), (37)のように僅かな差が認められた。溶融AlへのCuプレート浸漬実験よりも、Cuワイヤー浸漬実験の方が拡散係数は小さい。実験方法の違い, 実験誤差, 分析誤差, 温度誤差を考えれば、拡散係数の差について厳密に議論することは難しい。しかし、温度が同一かつ上記のAlの拡散係数の差が有意と見るなら、両浸漬実験の溶融Al/Cu₃Al/Cu間の接触面形状や、Alの拡散方向の違いが考えられる。溶融AlへのCuワイヤー浸漬実験では、Cuワイヤーの中心に向かってAlの拡散が生じる。中心に向かうにつれAl流速が絞られ、Cu₃Al相が固溶範囲を持つことからCu₃Al層のAl濃度は高まりやすい。Fig. 6のモデルにおいてCu₃Al層を拡散した一部のAlは、式(5)によるCu₃Al層の成長に寄与せず、Cu₃Al層のAl濃度の上昇をもたらす可能性がある。これに対し、Fig. 7の溶融AlへのCuプレート浸漬実験では、Al流速はCu₃Al層内で平行である。Fig. 5のようにCu₃Al相は固溶範囲をもち、生成Cu₃Al相の組成がCuワイヤー浸漬実験とCuプレート浸漬実験とで異なることから、溶融AlへのCuワイヤー浸漬実験, Cuプレート浸漬実験で拡散係数に差異が表れたと考えられる。

Fig. 10に、Fig. 2, 4のSEM-EDX分析で得たCu₃Al相のAl濃度をCu-Al状態図上に整理した。各温度ともに、Cuワイヤー浸漬実験の方がCuプレート浸漬実験よりもAl濃度が高い。Cuワイヤー浸漬実験とCuプレート浸漬実験, Cu₃Al相のAl濃度が異なるために、Fig. 9のように拡散係数、式(35), 式(37)とで差異が表れたものと考えられる。Cu-Al系が定常状態近似のうえでの理想溶液であり、Cu₃Al相に固溶範囲が無ければ、両浸漬実験の結果は同値となるはずである。

Fig. 10 Al concentration of Cu₃Al intermetallic compound layer formed, (a) Cu wire, (b) Cu plate.

しかし生成Cu₃Al層が固溶範囲を持ち、Al濃度に差が生じるためにAl/Cu₃Al/Cuの接触面形状の影響を受けて、拡散係数が異なると考えられる。反応速度パラメーターの汎用性を考えれば、溶融AlへのCuプレート浸漬実験の値を採用すべきと考えられる。しかし燃焼合成や粉末の焼結では、Cu₃Al層のAl濃度がCuプレート浸漬実験よりも高まることから⁶⁾、溶融AlへのCuワイヤー浸漬実験の値でも十分かもしれない。ただし、実験方法の違い, 実験誤差, 分析誤差, 温度誤差を考えれば、確実視できず、さらなる検討を行うべきである。

なお、拡散係数、式(35), (37)を文献値^{8,12)}と比較すると、本実験の拡散係数は文献値より著しく大きい。既報の溶融AlへのFeワイヤー浸漬実験³⁾において、浸漬後のFeワイヤーを観察すると、放射状に伸びるFe₂Al₅相の柱状晶が見られた。溶融AlへのCuワイヤー浸漬実験, Cuプレート浸漬実験ではCu₃Al層に柱状晶は観察出来ていないが、Feワイヤー浸漬実験と類似な柱状晶が発達したならば、Fig. 6, Fig. 7の拡散機構は体拡散でなく、粒界拡散等の可能性も考えられる。銅板へのZnメッキ処理の化合物形成過程でも^{13,14)}、かなり複雑な組織形成を経て、化合物層に柱状組織や歯状組織が形成される。これら報告からも溶融AlへのCuワイヤー浸漬実験, Cuプレート浸漬実験で化合物層に柱状晶が形成されても不思議

議ではないと考えられる。

Cu ワイヤ浸漬実験の反応速度式, 式(9), および Cu ワイヤ浸漬実験の反応速度式, 式(25)に着目すれば, 式(9), 式(25)では, 電気回路のように, Ohm の法則が成り立つ。Cu ワイヤ浸漬実験では, 式(9)左辺の Al の物質移動 $\dot{n}_{Al,w}$ を電気回路の電流 I と見れば, 右辺分子の $2\pi l\{C_{Al,o} - (1/K) \cdot (C_{Cu_3Al,i} / C_{Cu,i}^3)\}$ は反応の駆動力項で, 電気回路の電圧 E に相当する。また, 右辺分母部分 $(1/\eta k_f C_{Cu,i}^3) + (1/D_{Al,w}) \ln(r_o/r_i)$ は, 電気回路の電気抵抗 R と見なせる。この電気抵抗 R の右辺分母 $(1/\eta k_f C_{Cu,i}^3) + (1/D_{Al,w}) \ln(r_o/r_i)$ は, 第一項の反応の抵抗 $R_{c,w} = (1/\eta k_f C_{Cu,i}^3)$ と, 第二項の拡散の抵抗 $R_{d,w} = (1/D_{Al,w}) \ln(r_o/r_i)$ から成る。そこで $R_{c,w}$, $R_{d,w}$ を比較し, 溶融 Al への Cu ワイヤ浸漬実験の反応機構を推定した。Fig. 11(a)に, $R_{d,w} / (R_{c,w} + R_{d,w})$ と転換率 C_w の関係を示す。各浸漬温度ともに拡散の抵抗, 反応の抵抗, 両者から成る複合律速であるが, 図に示すように, 浸漬温度が高温であるほど, 反応の抵抗の割合は下がり, 拡散の抵抗が上昇する事が分かった。

Cu プレート浸漬実験についても Cu ワイヤの浸漬実験と同様に, 電気回路に例えれば, 式(25)のように Ohm の法則が成り立つ。式(25)左辺の Al の物質移動 $\dot{n}_{Al,p}$ を電流 I と見れば, 右辺分子の $A\{C_{Al,o} - (1/K) \cdot (C_{Cu_3Al,i} / C_{Cu,i}^3)\}$ は反応の駆動力項で, 電気回路の電圧 E に相当する。また, 右辺分母部分 $(1/k_{f,p} C_{Cu,i}^3) + (1/D_{Al,p}) \cdot (x_o - x_i)$ は, 電気抵抗 R と見なせる。この電気抵抗 R の右辺分母 $(1/k_{f,p} C_{Cu,i}^3) + (1/D_{Al,p}) \cdot (x_o - x_i)$ は, 第一項の反応の抵抗 $R_{c,p} = (1/k_{f,p} C_{Cu,i}^3)$ と, 第二項の拡散

の抵抗 $R_{d,p} = (1/D_{Al,p}) \cdot (x_o - x_i)$ から成る。そこで $R_{c,p}$, $R_{d,p}$ を比較し, 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験の反応機構を推定した。Fig. 11(b)に, $R_{d,p} / (R_{c,p} + R_{d,p})$ と転換率 C_p の関係を示す。各浸漬温度ともに拡散の抵抗, 反応の抵抗, 両者から成る複合律速であるが, 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験について, Cu ワイヤ浸漬実験と同様に, 浸漬温度が高温であるほど反応の抵抗の割合は下がり, 拡散の抵抗が上昇する事が分かった。

Fig. 11(a), (b)の比較では Cu プレート浸漬実験は, Cu ワイヤ浸漬実験よりも温度によって拡散の抵抗の割合が大きく変化した。Cu プレート浸漬実験は, 転換率 C_p が増加しても反応の抵抗 $R_{c,p}$ は変化せず, 拡散の抵抗 $R_{d,p}$ のみが増える。これに対し, Cu ワイヤ浸漬実験は, 転換率 C_w の増大につれ, 反応の抵抗 $R_{c,w}$, 拡散の抵抗 $R_{d,w}$ ともに増えると推測できる。このため, Cu プレート浸漬実験では拡散の抵抗の割合 $R_{d,p} / (R_{c,p} + R_{d,p})$ が温度によって大きく変化した, Cu ワイヤ浸漬実験は, 温度によって拡散の抵抗の割合 $R_{d,w} / (R_{c,w} + R_{d,w})$ がさほど変化しなかったと考えられる。

Fig. 12 に, 800°C, 900°C, 1000°C における Cu ワイヤ浸漬実験, Cu プレート浸漬実験の抵抗の比較を示す。両浸漬実験ともに800°C, 900°C, 1000°C ともに転換率の増大につれ, 拡散の抵抗割合が増え, 反応は主に拡散律速支配といえる。しかし, Cu ワイヤ浸漬実験は, 転換率 C_w が増大するにつれ, 反応の抵抗 $R_{c,w}$, 拡散の抵抗 $R_{d,w}$ ともに増え, 特に800°C の Cu ワイヤ浸漬実験では, 反応の抵抗 $R_{c,w}$, 拡散の抵抗 $R_{d,w}$ 双方が高まったことにより Cu_3Al 相に Al が滞留し易くな

Fig. 11 Estimation of rate-determining step of Cu_3Al formation reaction in Cu-Al system, (a) Cu wire, $R_{d,w} / (R_{d,w} + R_{c,w})$, (b) Cu plate, $R_{d,p} / (R_{d,p} + R_{c,p})$.

Fig. 12 Estimation of rate-determining step of Cu_3Al formation reaction in Cu-Al system, (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

る。それ故に Fig. 5, Fig. 10 の状態図も関係して, Fig. 2 のように Al/Cu₃Al 界面に Cu₉Al₄相が生成したと考えられる。

以上の解析から, Cu ワイヤー浸漬実験と Cu プレート浸漬実験では, Cu と Al の接触面形状が異なり, 拡散の抵抗や反応の抵抗に影響が現れ, 生成化合物相や生成化合物相濃度に影響が現れたものと考えられる。また, 生成する化合物相の濃度に差が生じることから, 反応速度パラメーターにも違いが表れたと考えられる。

5. 結 言

本研究では, 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験について, 円筒反応モデルおよび平板反応モデルを用い, その反応機構を解析した。

(1) 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験の解析により, 反応速度パラメーターとして下記の値を得た。またこれら値は, 溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験結果を良く再現した。

$$\log D'_{Al,w} / [m^2 \cdot s^{-1}] = -3.90 \times 10^3 / T - 7.50$$

$$\log k_{t,w} / [mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] = -6.98 \times 10^3 / T + 4.70$$

(2) 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験の解析により反応速度パラメーターとして, 下記の値を得た。またこれら値は, 溶融 Al への Cu プレート浸漬実験結果を良く再現した。

$$\log D'_{Al,p} / [m^2 \cdot s^{-1}] = -2.59 \times 10^3 / T - 8.45$$

$$\log k_{t,p} / [mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] = -8.50 \times 10^3 / T + 6.00$$

(3) 反応速度定数については, Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験ともにほぼ同じ値であった。しかし, 拡散係数は, Cu プレート浸漬実験よりも Cu ワイヤー浸漬実験の方が, 拡散係数が小さい。実験誤差もあり, 確実視はできないが Cu₃Al 相が固溶範囲を持ち, Cu ワイヤー浸漬実験では Al 流動が絞られ, 生成 Cu₃Al 層の Al 濃度が高まるためと考えられる。

(4) 本研究で得た拡散係数は文献値よりも大きい。溶融 Al への Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験において, 既報の Fe ワイヤー浸漬実験と類似な Cu₃Al 相の柱状晶が発達したと考えれば, 本浸漬実験の Cu₃Al 層の Al の拡散機構として粒界拡散も考えられる。

(5) Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験の反応速度式から, 反応の抵抗を求め, 反応の律速段階を推定した。

Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験とも, いずれも Cu₃Al 相の Al の拡散の抵抗と Cu₃Al/Cu 界面反応の抵抗から成る複合律速であった。Cu₃Al 相の Al の拡散の抵抗が Cu₃Al/Cu 界面反応の抵抗を上回り, Cu ワイヤー浸漬実験, Cu プレート浸漬実験ともに拡散律速支配と考えられる。

(6) Cu プレート浸漬実験は, 転換率 C_p が増加しても反応の抵抗 $R_{c,p}$ は変化せず, 拡散の抵抗 $R_{d,p}$ のみが増えるのに対し, Cu ワイヤー浸漬実験は, 転換率 C_w が増大するにつれ, 反応の抵抗 $R_{c,w}$, 拡散の抵抗 $R_{d,w}$ ともに増えると推測できる。

(7) 800℃ のワイヤー浸漬実験では, 転換率 C_w が増大するにつれ, 反応の抵抗 $R_{c,w}$, 拡散の抵抗 $R_{d,w}$ ともに増えると考えられ, 両抵抗が高まったことにより Cu₃Al 相に Al が滞留し易くなり, 状態図も関係して, Al/Cu₃Al 界面に Cu₉Al₄相が生成したと考えられる。

(8) 実験方法の違い, 実験誤差, 分析誤差, 温度誤差もあることから, 上記解析のみでは確実視できず, さらなる検討を行うべきである。

本研究を遂行するにあたり, 東洋アルミニウム(株)殿から Al 粉末のご提供を頂いた。紙面を借り, 感謝の意を申し上げます。

文 献

- 1) A. Hibino: J. Japan Inst. Metals **57**(1993) 767-773.
- 2) A. Hibino: J. Japan Inst. Metals **61**(1997) 128-134.
- 3) A. Hibino: Mater. Trans. **51**(2010) 516-524.
- 4) A. Hibino and K. Itoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **59**(2012) 700-706.
- 5) A. Hibino and R. Kure: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **59**(2012) 693-699.
- 6) K. Hashi and A. Hibino: J. Japan Inst. Met. Mater. **81**(2017) 366-375.
- 7) A. Hibino: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **59**(2012) 707-713.
- 8) A. D. Roming, Jr.: J. Appl. Phys. **54**(1983) 3172-3175.
- 9) S. Fujikawa and K. Hirano: J. JILM **20**(1970) 267-277.
- 10) M. Schick, J. Brillo, I. Egry and B. Hallstedt: J. Mater. Sci. **47**(2012) 8145-8152.
- 11) T. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., W. W. Scott, Jr., (1990) pp. 141-143.
- 12) S. Karashima: *Metal Data Book*, 2nd Ed., ed. by The Japan Institute of Metals and Materials, (Maruzen, Tokyo, 1984) pp. 24-29.
- 13) R. Kainuma and K. Ishida: Tetsu-to-Hagané **91**(2005) 349-355.
- 14) M. Onishi, Y. Wakamatsu and T. Sasaki: J. Japan Inst. Metals **37**(1973) 724-730.