溶融 Al への Ni 線浸漬実験に基づく燃焼合成時の Ni_3Al 金属間化合物の反応速度パラメータの推定[†]

日比野 敦

電気通信大学電気通信学部機械制御工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 767-773

Estimation of Kinetic Parameters for Combustion Synthesis of Ni_3Al Intermetallic Compound by Dipping Ni Wire into Al Melt

Atsushi Hibino

Department of Mechanical and Control Engineering, University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo

The formation rate of Ni-Al intermetallic compounds was measured by dipping Ni wire into Al melt in the temperature range between 973 K and 1373 K, in order to determine the kinetic parameters of combustion synthesis of Ni_3Al . The Ni wire and Al powders were put into an alumina crucible and vacuum-sealed in a quartz tube. The tube was kept in an electric furnace to cause the compound formation reaction. The microstructure observation and EDX analysis of the dipped Ni wire were performed. It was found that the compound formation reaction occurred at the interface between the molten Al and the Ni wire, and the cylindrical Ni_2Al_3 layer was formed in the wire. The thickness of the formed layer depended on the holding time and the dipping temperature. The reaction process had been closely similar to the combustion synthesis process of Ni_3Al intermetallic compound. Therefore, the kinetic parameters could be determined by the dipping experiment. The experimental data have been analyzed with a cylindrical model which took into account the diffusion process of Al in the compound layer and chemical reaction on the interface between Ni_2Al_3 and Ni. The diffusion coefficient, D_{Al} , and the reaction rate constant, k_c , were estimated as follows.

$$D_{\text{Al}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=1.20\times 10^{-3}\cdot\exp(-89000/RT)$$

$$k_c/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}=1.35\times 10^4\cdot\exp(-120000/RT)$$

The calculated curves by using present the kinetic parameters were in satisfactory agreement with the experimental values.

(Received December 28, 1992)

Keywords: Ni_3Al , Ni_2Al_3 , intermetallic compound, kinetics, reaction mechanism, combustion synthesis, reaction sintering

I. 緒 言

近年, TiAl , Ni_3Al に代表される金属間化合物の合成法として燃焼合成法⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾が注目されており, そのプロセス制御を目指して, 合成過程や反応機構に関する研究が精力的に進められている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. しかしながら, 燃焼合成では粉末の反応と反応熱, および相変化等の問題が複雑に絡み, しかもこれらの現象が極めて高速に進行することから, その詳細は未だ明らかとはされていない.

このような背景から, 著者は燃焼合成の反応機構解析を目的として, Ni_3Al の燃焼合成過程についての調査を行い, その反応モデルを作成した⁽¹⁹⁾. このモデルに基づけば, 燃焼合成の反応過程や反応機構は, シミュレーションによって推測できると考えられる. このような解析のためには, 熱力学データおよび反応速度定数等の物性値がモデルのパラメータとして必要と

なる. このうち熱力学データについてはこれまでに多くの報告がなされ, 信頼性のある値が文献⁽²⁰⁾⁽²¹⁾に集録されるようになってきた. しかしながら, 反応速度定数あるいは拡散係数といった反応速度に関する報告例は乏しく, Ni-Al 系についての値はほとんど知られていないのが現状である. そこで, 本研究では, Ni_3Al の燃焼合成の基礎として固体 Ni -溶融 Al 系における化合物の成長速度を調べ, この結果に基づき本系の反応速度パラメータを推定することを試みた.

II. 実験方法

Fig. 1 に, 本研究の浸漬実験の概略を示す. 浸漬実験は Ni ワイヤおよび Al 粉末試料を石英アンブルに封入し, このアンブルを電気炉内で加熱保持する方法で行った. この際に試料の雰囲気は真空雰囲気とした. 試料の酸化を防ぐ観点からは雰囲気は, 不活性ガス下, 真空下とも大きな差異は無い. しかし, ガスの膨張に起因する Ni ワイヤと Al の接触不良および Al 粉末試料の飛散等を考慮すると真空の方が利点が多いと

[†] 1992年4月日本金属学会春期大会において一部発表

Fig. 1 Experimental apparatus for determination of diffusion coefficient, D_{Al} , and reaction rate constant, k_c . (1) Ni wire ($\phi 1$ mm), (2) Quartz capsule (Evacuated), (3) Alumina crucible, (4) Al melt (Ni added), (5) Thermocouple, (6) Electric furnace, (7) Insulator.

考えられる。そこで、燃焼合成の場合⁽¹⁹⁾と条件を合わせる意味も含め、雰囲気は真空下を選択した。

供試体は、直径 1 mm の Ni ワイヤ(ニラコ社製)と、平均粒径 3 μ m のアトマイズ Al 粉末(東洋アルミニウム社製)およ

び平均粒径 3 μ m のカーボニル Ni 粉末(日興プロダクツ社製)である。実験は、Ni ワイヤをアルミナるつぼ(ニッカトー社製)に入れ、るつぼとワイヤの隙間に Ni 飽和組成をもつ Ni/Al 混合粉末を充填した。このるつぼを透明石英筒に入れた後、 1.33×10^{-4} Pa (10^{-6} Torr)以上の真空度で封入し、このアンプルを炉内で 973 K, 1173 K および 1373 K の温度に保持をした。所定の時間(0~216 ks)が経過したならばアンプルを炉から取り出し、試料を急冷した。得られた試料は、その断面形状を光学顕微鏡で観察し、化合物層の厚さおよび未反応の Ni 径を測定した。また、一部の試料については化合物層の相を同定するため、EDX による組成分析を行った。保持温度および保持時間を変えた条件下で浸漬実験を繰り返し、ワイヤ内部の化合物層の形成速度を測定した。

III. 結果および考察

Fig. 2 は、Ni₃Al の燃焼合成過程を明らかにするために、原子比で Ni:Al=3:1 の混合圧粉体を燃焼合成させ、これを反応途中で急冷した試料の組織である⁽¹⁹⁾。この図の中で、(a)は反応前の圧粉体の組織写真であり、(b)は反応開始直後に急冷した試料の組織写真、(c)は反応終了直前に急冷した試料の組織、(d)は燃焼合成終了後の試料の組織である。また、各写真の中で白い粒子が Ni 粒子であり、灰色の粒子は Al 粒子であ

Fig. 2 Micrographs of Ni/Al compacts during the combustion synthesis. (a) Green compact. (b) Quenched at the beginning of the combustion synthesis process. (c) Quenched at the end of the combustion synthesis process. (d) Synthesized product.

る。この図にみられるように、本系の燃焼合成では圧粉体内部の Al 粒子が融解し (Fig. 2(b))、この Al 融液と Ni 粒子との反応により金属間化合物が形成されている (Fig. 2(c))。本研究では、このような反応の模擬実験として熔融 Al 中に Ni ワイヤを浸漬する実験を試みた。

Fig. 3 に、その浸漬後の Ni ワイヤ断面の一例を示す。この図の中で、中心の白い部分が Ni ワイヤであり、外周の灰色の領域が Al 融液の部分である。図にみられるように、浸漬後の Ni ワイヤには同心円状の金属間化合物層が形成され、浸漬実験でも燃焼合成と同じく Al と Ni の反応を起こさせることができた。ここで浸漬条件による化合物の生成量の違いに着目すると、浸漬時間を長くした場合では時間の増加につれて化合物の生成量は増加した。また、浸漬温度を変えた場合でも、温度を 973~1373 K と高くするにつれて生成量が増えることがわかった。

Fig. 4 に浸漬後の Ni ワイヤの拡大写真を、また Table 1 に、Fig. 4 中の A~E の位置における EDX 分析の結果を示す。この図の中で (a) は、973 K で 3.6 ks (1 時間) 浸漬した試料の分析結果であり、(b) は 1173 K、3.6 ks の試料、(c) は 1373 K、3.6 ks 浸漬した試料の分析結果である。これらの分析結果から、本浸漬実験で生成した化合物層は、原子分率でおよそ $X_{\text{Ni}} \approx 0.36$, $X_{\text{Al}} \approx 0.64$ 組成の化合物であることがわかる。この組成を Ni-Al 系状態図⁽²²⁾と照合した結果、これらは Ni_2Al_3 であることが明らかになった。

Fig. 5 は、燃焼合成途中で急冷した試料 (Fig. 2(c)) の粒子を拡大した写真である⁽¹⁹⁾。この図から明らかなように、燃焼合成途中の試料では、化合物が粒子内に同心円状に形成されている。また、この図の線上における EPMA 分析の結果から、生成した化合物は Ni_2Al_3 であることがわかる。以上の結果からすると、Ni-Al 系では浸漬実験、燃焼合成ともに類似な組織

Fig. 4 Micrographs of the intermetallic compound layer. EDX analysis was performed at the marked points.

Fig. 3 The cross sections of the dipped Ni wires.

Table 1 Result of EDX analysis of the depped Ni wire.

Sample	Point	mass%Ni	mass%Al	Atomic fraction	
				X_{Ni}	X_{Al}
(a) 973 K 3.6 ks	A	52.5	47.5	0.337	0.663
	B	54.9	45.1	0.359	0.641
	C	56.3	43.7	0.372	0.628
	D	100.0	0	1.000	0
	E	100.0	0	1.000	0
(b) 1173 K 3.6 ks	A	54.3	45.7	0.353	0.647
	B	52.7	47.3	0.339	0.661
	C	56.1	43.9	0.370	0.630
	D	100.0	0	1.000	0
	E	100.0	0	1.000	0
(c) 1373 K 3.6 ks	A	56.1	43.9	0.370	0.630
	B	54.1	45.9	0.351	0.649
	C	57.7	42.3	0.386	0.614
	D	100.0	0	1.000	0
	E	100.0	0	1.000	0

Fig. 5 Result of EPMA analysis of the quenched Ni/Al powder compact shown in Fig. 2(c).

を形成し、また同じ化合物を生成することになる。そこで、この浸漬実験の結果に基づいて、燃焼合成の反応速度パラメータを決定した。方法は、浸漬時の反応モデルを作製し、このモデルを用いて実験結果を整理する方法で行った。

Fig. 6 に、反応モデルの概略を示す。ここでは試料の形状ならびに Fig. 4 を考慮して外側が Al 融液 (Ni 飽和)、中間層が Ni_2Al_3 、中心部が未反応の Ni という円筒モデルを使用した。なお、このモデルにおける化合物の生成経路は以下の 2 段階を仮定した。すなわち、

(a) 外周の Al は、 Ni_2Al_3 層の内部を拡散して Ni_2Al_3 /Ni 界面に移動する。

Fig. 6 Cylindrical model for the determination of diffusion coefficient, D_{Al} , and reaction rate constant, k_c .

(b) Ni_2Al_3 /Ni 界面に到達した Al は、Ni と反応し Ni_2Al_3 層を形成する。

との反応経路を仮定した。

実際の反応では、おそらく複数の反応が併発あるいは逐次的に進行し、複雑な経路によって化合物は生成すると推察される。また、化合物の生成経路は、浸漬温度や浸漬時間により変化する可能性も考えられる。しかし現時点ではその詳細が不明であるため、ここでは仮定として上記の 2 段階を考えた。また、浸漬実験の場合でも化合物の生成に伴って反応熱が発生し、試料温度は浸漬途中で変化することが予想される。しかし、本浸漬実験の場合には、燃焼合成と比較して単位体積あたりの Ni の表面積が小さく、化合物の生成は比較的遅い速度で進行する。また、化合物生成に伴って発生する熱量も、るつぼ内の物質の全熱容量と比較して無視しうる量であると考えられる。そこで、本研究では反応熱の問題を無視し、一定温度で反応が進行するものと考えて以下の反応速度式を導出した。

(a) の段階の Ni_2Al_3 層における Al の拡散速度 $\dot{n}_d$ [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$] は、 r を半径、 a_{Al} を Al の熱力学的な見かけ濃度とすると式 (1) で表される⁽²³⁾。

$$\dot{n}_d = 2\pi r l D_{Al} \left(\frac{da_{Al}}{dr} \right) \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

ここで、 l は浸漬した Ni ワイヤー長である。

Fig. 6 のモデルにおいて定常的な拡散がおこる場合、すなわち、Al/ Ni_2Al_3 界面から Ni_2Al_3 層に取り込まれる Al のモル数と、 Ni_2Al_3 /Ni 界面から放出されるモル数が等しい場合には、 $\dot{n}_d$ は $r_i \sim r_o$ 間で一定であると考えられる。そこで、式 (1) を r で積分すると式 (2) が得られる。

$$\dot{n}_d = 2\pi l D_{Al} \frac{a_{Al,o} - a_{Al,i}}{\ln(r_o/r_i)} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2)$$

ここで r_i は、Ni の半径、 r_o は Al 融液と Ni_2Al_3 が接触する界面の半径であり、 D_{Al} は a_{Al} に対する Ni_2Al_3 層内の Al の拡散係数である。 $a_{Al,o}$ は、Ni ワイヤー周囲の熔融 Al の熱力学的な見かけ濃度であり、 $a_{Al,i}$ は、 Ni_2Al_3 /Ni 界面における Al の熱力学的な見かけ濃度である。

一方、(b) の化合物が生成する過程は、 Ni_2Al_3 /Ni 界面における反応を式 (3) で定義すると、この界面における Al の消費速度 $\dot{n}_c$ は式 (4) で与えられる⁽²³⁾。

$$\begin{aligned} \dot{n}_c &= 2\pi r_i l (k_c \cdot a_{\text{Ni},i}^{2/3} \cdot a_{\text{Al},i} - k_b \cdot a_{\text{Ni}_2\text{Al}_3,i}^{1/3}) \\ &= 2\pi r_i l (k_c \cdot a_{\text{Al},i} - k_b) \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで $a_{\text{Al},i}$, $a_{\text{Ni},i}$, $a_{\text{Ni}_2\text{Al}_3,i}$ は, Ni₂Al₃/Ni 界面における Al, Ni, Ni₂Al₃ の熱力学的なみかけ濃度であり, K は平衡定数, k_c , k_b は反応速度定数である。

Fig. 6 のモデルにおいて Ni と Al の反応が定常的に進行する場合には, 拡散によって Ni₂Al₃/Ni 界面に供給される Al のモル数と, Ni₂Al₃ 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, Ni ワイヤ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。そこで, これらの物質収支を考えると式(5)の関係が成立する。

$$\dot{n}_{\text{Al}} = \dot{n}_c = \dot{n}_d \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5)$$

ここで, $\dot{n}_{\text{Al}}$ は, Ni ワイヤ全体の Al の消費速度である。

式(2), (3), (4)を組合せ, 式(5)の関係を用いて各項を整理すると, 浸漬実験に関する反応速度式は式(6)のように表される。

$$\dot{n}_{\text{Al}} = \frac{2\pi r_o l (a_{\text{Al},o} - 1/K)}{r_o \cdot \ln(r_o/r_i) / D_{\text{Al}} + r_o/r_i k_c} \quad (6)$$

しかし, この式で求まるのは Al の消費速度 $\dot{n}_{\text{Al}}$ と r_i , r_o の関係であり, Fig. 3 の結果を整理するためには取扱いが不便である。そこで, 転換率 C_w を式(7)のように定義すると, 以下の式が導出できる。

$$C_w = \frac{r_s^2 - r_i^2}{r_s^2} = \frac{\text{消費された Ni の体積}}{\text{浸漬前の Ni の体積}} \quad (7)$$

r_i は, 式(7)を変形して,

$$r_i = r_s (1 - C_w)^{1/2} \quad (8)$$

r_o は, Ni に関する物質収支, 式(3), (9)を用いることにより式(10), (11)のように表せる。

消費された Ni のモル数 = 2 × 生成した Ni₂Al₃ のモル数 (9)

$$\pi(r_s^2 - r_i^2)l \frac{\rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} = 2\pi(r_o^2 - r_i^2)l \frac{\rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} \quad (10)$$

$$r_o = r_s \left\{ \left(\frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{2M_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} - 1 \right) C_w + 1 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

ここで, ρ_{Ni} , $\rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$ は, Ni, Ni₂Al₃ の密度であり, M_{Ni} , $M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$ はこれらのモル量である。

また, $\dot{n}_{\text{Al}}$ については Al に関する物質収支, 式(3), (12)を用いて, 式(13), (14)のように表せる。

消費された Al のモル数 = 3 × 生成した Ni₂Al₃ のモル数 (12)

$$\dot{n}_{\text{Al}} = 3\pi(r_o^2 - r_i^2)l \frac{\rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} \quad (13)$$

$$\dot{n}_{\text{Al}} = \frac{3}{2} \pi r_s^2 l \frac{\rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \dot{C}_w \quad (14)$$

したがって, これらの関係を用いると, 式(6)は式(15)のように書き改められる。

$$\frac{3}{2} \pi r_s^2 l \frac{\rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \dot{C}_w = \frac{2\pi r_s \beta^{1/2} l (a_{\text{Al},o} - 1/K)}{\frac{\beta^{1/2}}{D_{\text{Al}}} \ln \left(\frac{\beta^{1/2}}{\alpha^{1/2}} \right) + \frac{\beta^{1/2}}{\alpha^{1/2} k_c}} \quad (15)$$

ここで, α , β は

$$\alpha = 1 - C_w$$

$$\beta = \left(\frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{2M_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} - 1 \right) C_w + 1$$

である。この式(15)の両辺を積分すると, 式(16)が得られる。すなわち, 転換率 C_w と時間 t の関係が実験によって決定されれば, 反応速度定数 k_c と拡散係数 D_{Al} が決定できることになる。

$$\frac{3}{2} r_s^2 \frac{\rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \left\{ \gamma \frac{1}{D_{\text{Al}}} + \delta \frac{1}{k_c} \right\} = 2(a_{\text{Al},o} - 1/K)t \quad (16)$$

ここで t は時間であり, γ , δ はそれぞれ,

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(\frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{2M_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} - 1 \right) C_w + 1}{\frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{2M_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} - 1} \ln \left\{ \left(\frac{\rho_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{2M_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}} - 1 \right) \times C_w + 1 \right\} + (1 - C_w) \ln(1 - C_w) \right]$$

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

である。そこで, この式(16)を用いて Fig. 3 の整理を行った。

Fig. 7 に, Fig. 3 の断面から未反応の Ni 部の径を測り, これから転換率 C_w と時間の関係を求めた結果を示す。図中の実線については後述するが, 各試料の転換率 C_w は, 各プロットのように浸漬時間の増加につれて放物線状に増える傾向を示した。また, 浸漬温度を変えた場合では, 温度の高い試料ほど転換率 C_w の値は高い値を示した。

Fig. 8 に, この転換率 C_w と浸漬時間 t を式(16)に代入し, 拡散係数 D_{Al} と反応速度定数 k_c をパラメータフィッティングにより求めた結果を示す。なお, 式(16)右辺には未知の値として Al 融液の熱力学的見かけ濃度 $a_{\text{Al},o}$ が含まれているが, ここでは文献⁽²¹⁾⁽²⁴⁾に記載されている, 式(17)を用いてその値を算出した。

$$RT \cdot \ln \gamma_{\text{Al}} = -21720(1 - X_{\text{Al}})^2 \quad (17)$$

Fig. 8 に見られるように, 求められた反応速度定数 k_c と拡散

Fig. 7 The conversion ratio, C_w , of the Ni wire dipped into molten Al.

Fig. 8 Temperature dependence of the diffusion coefficient, D_{Al} , and the reaction rate constant, k_c .

係数 D_{Al} は、温度の逆数に対してよい直線関係を示している。したがって、これらのパラメータがアレニウスの関係を満足していることがわかる。この結果を最小自乗法を用いて整理した結果、拡散係数 D_{Al} と反応速度定数 k_c についてそれぞれ以下のような値を得ることができた。

$$D_{Al}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.20 \times 10^{-3} \cdot \exp(-89000/RT) \quad (18)$$

$$k_c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 1.35 \times 10^4 \cdot \exp(-120000/RT) \quad (19)$$

Fig. 7 の実線に、式(18)、(19)を式(16)に代入し、転換率 C_w と時間 t の関係を求めた結果を示す。図から明らかなように、これらの値による転換率の計算曲線は、実験値をよく再現することがわかる。この結果を式(8)、(11)に代入し、各時間毎の r_i , r_o を求めたところ Fig. 9 が得られた。すなわち、浸漬時間の増加につれ化合物層は成長し、逆に Ni ワイヤ内の未反応の Ni が減少する様子がシミュレートできる。

以上のように、本系の反応速度パラメータが求まったので、浸漬実験での反応機構の推定を試みた。式(15)によると、浸漬実験における反応の抵抗は、燃焼合成⁽¹⁹⁾と同じく拡散の抵抗 R_d : $(\beta^{1/2} r_s / D_{Al} \cdot \ln(\beta^{1/2} / \alpha^{1/2}))$ と界面での反応の抵抗 R_c : $(\beta^{1/2} / \alpha^{1/2} \cdot k_c)$ とから成り立っている。そして化合物の成長速度は、これらの抵抗と反応の駆動力: $(2\pi r_s \beta^{1/2} (a_{Al_0} - 1/K))$ の比によって決定されている。ここで、拡散の抵抗 R_d 、界面での反応の抵抗 R_c 、2つの抵抗の内訳に着目すると、 $R_d \gg R_c$

の関係が成立する場合には、反応速度が主として R_d によって決まるので化合物の生成は拡散律速となる。逆に $R_d \ll R_c$ の関係が成立する場合には R_c によって反応速度が決まるので、化合物生成は界面における反応が律速となる。すなわち、これら2つの抵抗値を評価することで、反応機構の推定が可能となる。そこで燃焼合成の場合と同様、2つの抵抗の大小を比較する方法で、化合物の生成機構を推定した。

Fig. 10 に、これら2つの抵抗値を求めた結果を示す。この図に見られるように、本浸漬実験の場合では拡散の抵抗 R_d が界面における反応の抵抗 R_c を上回り、化合物の生成が拡散律速のもとで進行することが明らかになった。

Fig. 11 に比較のため、 Ni_3Al の燃焼合成における反応の抵抗を示す⁽¹⁹⁾。この図と Fig. 10 を比較すると、浸漬実験の場合では転換率の増大につれ、これらの抵抗値は増えている。しかしながら燃焼合成では抵抗値は減少し、全く逆の傾向であることがわかった。Fig. 8 によると、拡散係数 D_{Al} および反応速度定数 k_c は、温度によって変化する。これらは正の温度依存性を持ち、高温では大きく低温では小さな値を示す。燃焼合成では試料温度の上昇により、これら拡散係数 D_{Al} 、反応速度定数 k_c が大きくなるのが原因で、反応の抵抗は減少するものと考えられる。一方、浸漬実験では、試料温度は浸漬中にはほぼ一定とみなせるため、拡散係数 D_{Al} 、反応速度定数 k_c は一定となる。にもかかわらず、反応の抵抗が増加するのは、転換率の増大に伴って化合物層が厚くなり、かつ $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Ni}$ 界面の面積が減少するためと思われる。ただし、これらの結果は仮定をおいたモデルから推察される結果であるため、詳細を議論する

Fig. 10 Resistances of the diffusion process and the chemical reaction in the dipping experiment.

Fig. 9 Schematic drawing of the growth of the intermetallic compound layer at 1173 K.

Fig. 11 The change of the resistances during combustion synthesis.

ためにはより詳しい検討が必要であると考えられる。

IV. 総 括

本研究では、熔融 Al 中に Ni ワイヤを浸漬し、金属間化合物の成長速度を測定した。そして、この結果に基づいて Ni_3Al の燃焼合成における反応速度パラメータを推定した。

(1) 浸漬後の Ni ワイヤには、同心円状に金属間化合物層が形成され、この化合物層の生成量は浸漬時間、浸漬温度の増大に伴って増えることが明らかになった。

(2) EDX 分析の結果から、生成した化合物層は Ni_2Al_3 であり、これは Ni_3Al の燃焼合成の反応途中で形成される化合物と同相であることがわかった。

(3) 円筒モデルを用いて本浸漬実験の結果を整理し、熔融 Al-固体 Ni 間の反応速度パラメータを求めた結果、以下の値が得られた。

$$D_{\text{Al}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=1.20\times 10^{-3}\cdot\exp(-89000/RT)$$

$$k_c/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}=1.35\times 10^4\cdot\exp(-120000/RT)$$

また、これらの値によって求めた転換率の計算曲線は実測値をよく再現した。

(4) このパラメータを用いて、浸漬実験における反応の抵抗

を計算した結果、浸漬実験では転換率の増大につれて反応の抵抗が上昇することがわかった。この結果は、燃焼合成の場合と全く逆の傾向であるが、これは、燃焼合成では反応の進行に伴って試料温度が上昇するのに対し、浸漬実験では一定温度で反応が進行するためと推察される。

本研究を遂行するにあたり、試料の機器分析で神奈川大学工学研究所、阿部勇輝氏のご指導を頂いた。誌面を借りて厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) 燃焼合成研究会編：燃焼合成の化学，ティール・アイ・シー，(1992)。
- (2) 海江田義也，太田口 稔，小黑信高，尾家 正，平山尚志：日本金属学会会報，**30**(1991)，554。
- (3) Z. A. Munir: Ceram. Bull., **67**(1988)，342。
- (4) 小田原 修，海江田義也：塑性と加工，**28**(1987)，3。
- (5) 宮本欽生，上條栄治，小泉光恵：粉体および粉末冶金，**34**(1987)，101。
- (6) S. D. Dunmead, Z. A. Munir: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992)，175。
- (7) S. B. Margolis: Met. Trans., **23A**(1992)，15。
- (8) M. G. Lakshmikantha, A. Bhattacharya and J. A. Sekhar: Met. Trans., **23A**(1992)，23。
- (9) 牧野 敦：New Ceramics, **4**, No. 7 (1991)，79。
- (10) A. G. Merzhanov: Archivum Combustions, **1**(1981)，23。
- (11) A. G. Merzhanov: Congress CHISA Prague, (1975)，1。
- (12) J. Wong, E. M. Larson, J. B. Holt, P. A. Waide, B. Rupp and R. Frahm: Science, **249**(1990)，1406。
- (13) 西村 陸，天野宗幸，海江田義也：日本金属学会誌，**54**(1990)，603。
- (14) 鈴木良和，下川勝義，鶴沼英朗，植田芳信：粉体および粉末冶金，**37**(1990)，433。
- (15) L. L. Wang, Z. A. Munir and J. B. Holt: Met. Trans., **21B**(1990)，567。
- (16) A. Bose, B. H. Rabin, R. M. German: Powder Metall. Int., **20**(1988)，25。
- (17) K. A. Philpot, Z. A. Munir and J. B. Holt: J. Mater. Sci., **22**(1987)，159。
- (18) M. Igharo and J. V. Wood: Powder Metall., **28**(1985)，131。
- (19) 日比野 敦：日本金属学会誌，**56**(1992)，1435。
- (20) I. Barin: Thermochemical data of pure substances, VCH Publishers, Weinheim, (1989)。
- (21) P. D. Desai: J. Chem. Ref. Data, **16**(1987)，109。
- (22) T. B. Massalski, et. al. (Ed.): Binally Alloy Phase Diagrams, ASM, Ohio, (1986)。
- (23) 橋本健治著：反応工学，培風館，(1979)，222。
- (24) S. C. Schaefer and N. A. Gokcen: High. Temp. Sci., **11**(1979)，31。