研究速報

溶融 Al への Mo 線浸漬実験に基づく Mo-Al 系金属間化合物の燃焼合成過程の観察

日比野 敦¹, 伊藤 賢良²¹富山県立大学工学部機械システム工学科, 〒939-0398 射水市黒河 5180.²富山県立大学工学部学生, 〒939-0398 射水市黒河 5180, [(現): 矢崎化工(株)〒422-8519 静岡市駿河区小鹿 2-24-1].

Observation of Reaction Mechanisms for Combustion Synthesis of Mo-Al Intermetallic Compounds by Dipping Experiment of Mo Wire into Al Melt

Atsushi HIBINO¹ and Katsuyoshi ITOH²¹Dept. of Mechanical System Engineering, Inst. of Technology, Toyama Prefectural Univ., 5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan.²Toyama Prefectural Univ. Student, 5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan,

(Present Address: Yazaki Kako Corporation., 2-24-1 Oshika, Suruga, Shizuoka 422-8519, Japan).

Received July 11, 2012

ABSTRACT

In order to analyze the combustion synthesis reactions of Mo-Al intermetallic compounds, Mo/Al premixed compacts were quenched during the combustion synthesis. Additionally, Mo wires were dipped into molten Al, and the compound formation reactions between Mo and molten Al were investigated.

From microstructure observation, SEM-EDX analysis and X-ray analysis of the quenched compacts, molten Al phase, unreacted Mo phase, and MoAl₅, MoAl₄ intermetallic compound phases were found. These MoAl₅ and MoAl₄ compound phases were also found in the Mo wire dipped into the molten Al. The MoAl₅ phase was synthesized below 1008 K, and MoAl₄ phase was formed over 1008 K. Therefore, Mo-Al intermetallic compounds were formed via MoAl₅, MoAl₄ formation during the combustion synthesis. From above results and Mo-Al phase diagram, the following reaction equations were suggested in the combustion synthesis of Mo-Al intermetallic compound.

KEY WORDS

Molybdenum-Aluminum, reaction mechanisms, kinetics, self-propagating high temperature synthesis, combustion synthesis

1 緒 言

燃焼合成法による金属間化合物の相・組織制御を目的として、著者らは、金属間化合物の燃焼合成の生成反応過程を調べている。既報では、Ni-Al系¹⁾、Ti-Al系²⁾、Fe-Al系³⁾、Co-Al系⁴⁾の生成反応過程を明らかにした。例えばNi-Al系の燃焼合成では、Ni/Al混合粉末の圧粉体が加熱されると、まずAlの粒子が融解し、Ni粒子の周囲に浸透する。溶融AlとNi粒子の間で、Ni₂Al₃中間化合物相の生成反応を生じ、その後、最終化合物であるNi₃Alが合成された。Ti-Al系、Fe-Al系、Co-Al系について同様に燃焼合成の生成反応過程を調べると、一旦、TiAl₃、Ti₃Al、Fe₂Al₅、CoAl₃等の中間化合物が形成され、その後、これら相が分解して、TiAl、FeAl、CoAl最終化合物が合成され

ることがわかった。このように金属間化合物の燃焼合成では、秒単位の高速反応にもかかわらず、中間化合物の生成と消失を経ながら、最終化合物が合成され、燃焼合成による金属間化合物の相制御や微視組織制御を図るうえで、基礎的に金属間化合物の生成反応過程を明らかにすることは重要と考えられる。

本研究では、一連の研究に引き続き、耐熱新素材として期待されるMo-Al系金属間化合物について燃焼合成の反応機構を解析することにした。一方で、MoはTiAl金属間化合物の特性改善の第三元素として、添加が有効とされる。しかし、Moが高融点元素であることから、未反応のMoが燃焼合成TiAlに残留し易く、添加の効果が発揮できない場合もあった⁵⁾。本研究では、TiAl燃焼合成への第三元素添加法を検討する目

的も兼ね、Mo-Al系金属間化合物について反応機構を調査した。周知のように反応機構の解析では、まず現実の燃焼合成過程や、相、組織を観察することが重要である。そこで本研究では、Mo-Al系金属間化合物の燃焼合成の組織観察、ならびに熔融AlへのMo線浸漬実験から、Mo-Al系化合物生成挙動を調査することを目的とした。こうした反応に関する研究は、燃焼合成の研究⁶⁾以外でも、例えば複合材の界面反応⁷⁾、金属部品への耐蝕皮膜処理⁸⁾、材料の接合界面の評価と特性⁹⁾のように用途が多岐に渡り、機械材料や材料加工の基盤として重要と考えられる。

2 実験方法

2.1 Mo/Al 混合粉末圧粉体の燃焼合成実験

Fig. 1に、実験装置の概要を示す。原料粉末として、平均粒径 $25 \sim 32 \mu\text{m}$ のMo粉末と、平均粒径 $30 \mu\text{m}$ のAl粉末を使用した。製法は、Mo粉末は還元法、Al粉末は空気アトマイズ法である。実験は、Mo, Al各粉末を、乳鉢でモル比3:8で混合し、100 MPaの圧力で圧密して、直径 $\phi 10 \text{ mm} \times h 10 \text{ mm}$ のMo/Al混合粉末圧粉体を作製した。この圧粉体を石英管に入れ、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で真空排気した後、バーナーで口を閉じて、真空アンプルに封入した。このアンプルを973 Kに保持した縦型電気炉内で加熱し、燃焼合成反応を起こさせ、その反応途中で試料を真空アンプルごと水中で急冷し、燃焼合成組織を凍結した。得られた試料について、光学顕微鏡観察、X線分析、SEM-EDX分析を行った。

2.2 熔融AlへのMo線浸漬実験

Fig. 1に、熔融AlへのMo線浸漬実験の概要を併せて示す。直径1 mmのMoワイヤーをアルミナ坩堝に入れ、その周囲にMo飽和組成のAl粉末を詰めた。この坩堝を石英管に入れ、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で真空排気した後、バーナーで口を閉じて、真空アンプルに封入した。このアンプルを973 Kに保持した縦型電気炉内で加熱し、燃焼合成反応を起こさせ、その反応途中で試料を真空アンプルごと水中で急冷し、燃焼合成組織を凍結した。得られた試料について、光学顕微鏡観察、X線分析、SEM-EDX分析を行った。

10^{-4} Pa で真空排気した。バーナーで石英管の口を閉じて、真空アンプルに封入した。この真空アンプルを、縦型電気炉内で加熱・保持した。所定の時間が経過したら、試料をアンプルごと水中で急冷し、組織を凍結した。保持温度は1000～1400 Kとし、保持時間は0～120分とした。なお、Moワイヤーの周囲に詰めたMo飽和のAl粉末の組成は、Mo-Al系状態図の液相線から決定した。得られた試料の断面を観察し、化合物生成量を光学顕微鏡観察で測定し、またSEM-EDX分析を行って化合物の相同定を行った。

3 結果および考察

3.1 Mo/Al 混合粉末圧粉体の燃焼合成実験

真空アンプル内でMo/Al圧粉体を燃焼合成させ、その反応途中で急冷し、組織を凍結した。Fig. 2に、急冷試料の組織を示す。白色の粒子がMo、灰色の粒子がAl、黒い部分は、気孔である。(a)の圧粉体では、Mo粒子とAl粒子がランダムに交じり合っているが、(b)加熱して燃焼合成が開始すると、Al粒子が融解し、Mo粒子の周囲へ浸透する。反応が進み(c)ではMoとAlから化合物層が形成されている。最終的な(d)では、ほぼ全体が化合物となった。

Fig. 3に、急冷試料のX線分析結果を示す。(a)の圧粉体では、MoやAlのピークが見られた。燃焼合成途中直後の(b)でも、MoやAlのピークが見られる。(c)の燃焼合成途中では、MoやAlピークに加え、 Mo_3Al_8 の新たなピークも見られる。(d)の燃焼合成体では、ほぼ全体が Mo_3Al_8 のピークとなった。ただし、(c), (d)では、 Mo_3Al_8 のピークに加え、未反応Moが見られた。未反応Moピークが存在するので、X線回折では検出されないものの、一部には MoAl_{12} , MoAl_5 , MoAl_4 等のAlリッチ化合物も存在すると考えられる。

Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus.

Fig. 2 Microstructure of Mo/Al compact quenched during combustion synthesis.

Fig. 4 に, SEM-EDX 分析結果を示す. (a) 圧粉体では, Mo と Al が検出され, (b) の燃焼合成開始直後では, Mo と Al および少量の MoAl_{12} が検出された. 燃焼合成途中の (c) では, MoAl_4 や Mo_3Al_8 の生成が確認できる. (d) の合成体では, Mo_3Al_8 が検出され, 金属間化合物になったことが明らかに

なった. Fig. 3 と Fig. 4 で結果の完全な一致は見られない. しかし, 各々分析の感度や, 実験のばらつきを考えれば, Mo_3Al_8 は, MoAl_4 の生成を経た後, 合成されると考えられる.

Fig. 5 に Mo-Al 系状態図を示す. (b) は MoAl_{12} が検出されることから, 温度 933 ~ 973 K 前後, (c) は, MoAl_4 や Mo_3Al_8 が検出されることから, 1400 K 前後, (d) は, Mo_3Al_8 が検出されるので, 1400 K 以上と考えられる. しかし, あくまでも推測であり, これら温度は目安と見るべきである. 燃焼合成に限らず, 一般的に相変化, 化学反応を議論する上では, DSC 測定が有効な手段となる. 文献では, 燃焼合成の DSC 測定も試みられつつある. しかし, 短時間の大きな発熱の中の, 微小な吸発熱を精度良くとらえる必要があり, 高度な測定技術が必要とする. DSC は上記推測の裏付けとなり, 今後の測定が望まれる. また, Mo 粉末のような粉末では, 還元粉末の他に, 切削粉や, 急冷凝固粉などが用いられる場合がある. 粉末の製法と反応性との関連も重要であり, 明らかにすべきである.

3.2 熔融 Al への Mo 線浸漬実験

この反応を模擬するため, 熔融 Al への Mo 線浸漬実験を試みた. Fig. 6 に, 浸漬実験の結果を示す. Mo ワイヤの周囲に, 熔融 Al との反応により, 化合物相の生成が確認できる. 浸漬温度および浸漬時間を変え, 浸漬実験を繰り返したところ, 生成する化合物量は, 浸漬時間の増大につれ, 増えることがわかった. 浸漬温度では, 1000 K で浸漬した場合が最も化合物生成量が多くなった. 1000 K の浸漬結果を除いた場合では, 1050 K < 1200 K < 1400 K の順に, ワイヤの化合物生

Fig. 3 X-ray diffraction profiles of Mo/Al compacts during combustion synthesis.

Fig. 4 SEM-EDX analysis of Mo/Al compacts during combustion synthesis.

Fig. 5 Phase diagram of Mo-Al system.

成量が増えた。Fig. 5のMo-Al系状態図に曖昧さが残るので、
 確実視は出来ないが、状態図によれば、1008 Kを境として、
 化合物の平衡相が変わる。1008 K以上では、熔融AlとMoAl₄
 が平衡するのに対し、1008 K未満では、熔融AlはMoAl₁₂や
 MoAl₅と平衡する。平衡相の違いが、1000 Kの化合物生成量
 の違いとして現れたと考えられる。

Fig. 7(a)に、浸漬温度1000 K～1400 K、浸漬時間60分の試料
 のSEM-EDX分析結果を、またFig. 7(b)に、浸漬温度1200 K、
 浸漬時間0～90分の分析結果を示す。分析値にばらつきが見
 られるが、1000 Kの浸漬実験では、生成化合物は、主にMoAl₁₂、
 MoAl₅であり、1050 K～1400 Kの浸漬実験では、生成化合物
 はMoAl₄、Mo₃Al₈と確認された。また、本系の浸漬実験では、
 既報のNi-Al系、Fe-Al系と異なり、Al/化合物相界面、化合

物相/Mo界面に、複層の化合物が合成されることが明らかにな
 った。1000 Kでは、MoAl₁₂とMoAl₅が、1050 KではMoAl₅
 とMoAl₄が、1200 K、1400 Kでは、MoAl₄、Mo₃Al₈の生成が確
 認できる。Mo-Al系で複層の化合物が生成するのは、Moお
 よび化合物の熱伝導率が関係すると思われる。Moは熱伝導
 率が低く、試料温度が均一になり難い。MoAl₄/Mo界面では
 反応熱が放出され、温度上昇が生じる。Fig. 5状態図によると
 MoAl₄は1403 K以上においてMo₃Al₈となる。従って、MoAl₄/
 Mo界面は局所的に1403 K以上に達し、Mo₃Al₈が生成した可
 能性がある。一方Fig. 7(a)では、1000 KにおいてMoAl₁₂が認
 められ、1050 KではMoAl₅が検出された。実験温度誤差以外
 にも、浸漬時間が比較的短いので、低温側の影響が現れたと
 考えられる。

以上の結果から、温度 1050 K～1400 K の浸漬実験では、Fig. 8 のように、熔融 Al と Mo ワイヤーから MoAl_4 が生成すると考えられる。そこで、転換率 C_w を、次式のように定義し、Fig. 6 を整理した。

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

(1)

ここで、

C_w / - : 転換率

r_s / m : 浸漬前の Mo ワイヤーの半径

r_i / m : 浸漬後の MoAl_4 / Mo 界面の半径

Fig. 9 に、その結果を示す。ばらつきが大きいですが、転換率 C_w は、浸漬時間の増大につれ、放物線状に増えた。先にも述べたように、状態図の平衡相の違いから浸漬温度 1000 K の転換率 C_w が最も高く、浸漬温度 1050 K～1400 K では、1050 K < 1200 < 1400 K の順に転換率 C_w は高くなった。なお、1000 K の転換率 C_w が高いのは、生成化合物による拡散係数の違いに加え、Mo、1 mol あたりの Al の結合 mol 数も関係したためと考えられる。

以上を総合すると、Mo-Al 系燃焼合成では、Fig. 10 のように反応が進行すると考えられる。(a) の Mo/Al 圧粉体が加熱され、Al 融点 933 K に達すると、(b) のように Al の粒子が融解し、

Fig. 6 Cross sections of Mo wire dipped into molten Al.

1000K 3.6ks				1050K 3.6ks				1200K 3.6ks				1400K 3.6ks			
Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase
A	0	1.000	Al	A	0	1.000	Al	A	0	1.000	Al	A	0	1.000	Al
B	0.075	0.925	MoAl_{12}	B	0.166	0.834	MoAl_5	B	0	1.000	MoAl_4	B	0	1.000	Mo_3Al_8
C	0.160	0.840	MoAl_5	C	0.167	0.833		C	0.191	0.809		C	0.203	0.797	
D	0.162	0.838		D	0.170	0.830		D	0.207	0.793		D	0.205	0.795	
E	0.149	0.851		E	0.172	0.828		E	0.205	0.795		E	0.201	0.799	
F	0.165	0.835	Mo	F	0.167	0.833	MoAl_4	F	0.204	0.796	Mo	F	0.278	0.722	Mo
G	0.182	0.818		G	0.190	0.810		G	0.277	0.723		G	0.278	0.722	
H	1.000	0		H	0.192	0.808		H	1.000	0		H	1.000	0	
I	1.000	0		I	1.000	0	Mo	I	1.000	0	Mo	I	1.000	0	Mo

Fig. 7 (a) SEM-EDX analysis of Mo/Al compacts during combustion synthesis, (1000 K, 1050 K, 1200 K and 1400 K-3.6 ks).

1200K 0ks				1200K 1.8ks				1200K 3.6ks				1200K 5.4ks			
Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase	Point	X_{Mo}	X_{Al}	Phase
A	0	1.000	Al	A	0	1.000	Al	A	0	1.000	Al	A	0.001	0.999	Al
B	0.001	0.999		B	0.002	0.998		B	0	1.000		B	0.205	0.795	
C	0	1.000		C	0.186	0.814	MoAl ₄	C	0.191	0.809	MoAl ₄	C	0.188	0.812	MoAl ₄
D	0.159	0.841	MoAl ₅	D	0.191	0.809		D	0.208	0.793		D	0.178	0.822	
E	0.187	0.813		E	0.207	0.793		E	0.205	0.795		E	0.210	0.790	
F	0.268	0.732	Mo ₃ Al ₈	F	0.276	0.724	Mo ₃ Al ₈	F	0.204	0.795	Mo ₃ Al ₈	F	0.333	0.667	Mo ₃ Al ₈
G	1.000	0		G	0.273	0.727		G	0.277	0.723		G	0.338	0.662	
H	1.000	0		H	1.000	0	Mo	H	1.000	0	Mo	H	1.000	0	Mo
I	1.000	0	Mo	I	1.000	0	Mo	I	1.000	0	Mo	I	1.000	0	Mo

Fig. 7 (b) SEM-EDX analysis of Mo/Al compacts during combustion synthesis, (1200 K-0 ks, 1.8 ks, 3.6 ks and 5.4 ks).

Fig. 8 Cylindrical reaction model in dipping experiment.

 Fig. 9 Conversion ratio, C_w , of Mo wire dipped into molten Al.

Fig. 10 Illustration of combustion synthesis process of MoAl intermetallic compound.

Mo 粉末の周囲へ浸透する。(c) 熔融 Al と Mo 粒子で自己発熱反応が開始すると, Mo 粒子の周囲に MoAl_5 , MoAl_4 が生成する。Fig. 5 の状態図で見られるように, MoAl_4 は 1403 K で Al-Mo 液相と Mo_3Al_8 に分解し, その後 Al-Mo 液相と未反応の Mo が反応して, 全体が Mo_3Al_8 金属間化合物になると考えられる。

以上の反応を化学反応式で整理すると, 式(2)~(5)の過程を経て, Mo_3Al_8 金属間化合物は合成されたと考えられる。即ち, Mo/Al 混合粉末圧粉体が加熱され, 温度が 933 K に到達すると, 式(2)のように Al が融解し, Mo 粒子の周囲へ浸透する。熔融 Al と Mo 粒子とで自己発熱反応が始まると, 式(3)のように MoAl_5 , MoAl_4 が生成する。Fig. 6 の状態図に見られるように 1403 K で MoAl_4 は式(4)によって分解され, 最終的に式(5)に従って Mo_3Al_8 が合成されたと推測される。

以上のように燃焼合成過程が明らかになったので, 今後 Mo-Al 系燃焼合成の熱力学的解析が重要である¹⁰⁾。

4 ま と め

本研究では, Mo-Al 系金属間化合物の燃焼合成過程を明らかにする目的で, Mo-Al 系金属間化合物の燃焼合成の急冷実験, ならびに熔融 Al への Mo 線浸漬実験を行った。

- (1) Mo-Al 系の燃焼合成では, まず Al 粉末が融解し, この Al 融液は, Mo 粒子の周囲へ浸透する。熔融 Al と Mo 粒子とで自己発熱反応が始まると, MoAl_5 , MoAl_4 が生成する。1403 K で MoAl_4 は分解し, 最終的に Mo_3Al_8 が合成されたと考えられる。
- (2) Mo ワイヤの浸漬実験において, Mo ワイヤの周囲に金属間化合物層が生成した。生成化合物量は, 浸漬温度 1000 K が最も多く, 浸漬温度 $1050 \text{ K} < 1200 \text{ K} < 1400 \text{ K}$ の順に生成量は増えた。浸漬温度 1000 K と, 浸漬温度 1050 K ~ 1400 K とで, 状態図上の平衡相が異なるためと考えられる。
- (3) 浸漬実験において生成した化合物層は MoAl_5 , MoAl_4 であった。しかし, 化合物層 / Mo 界面では, Mo_3Al_8 も生成した。Mo は熱伝導率が低いことから, 反応熱の影響が現れたものと考えられる。
- (4) Mo-Al 系の燃焼合成を反応式で表すと, 以下と考えられる。DSC 測定等による裏付けが望まれる。

- (5) 燃焼合成過程が明らかになったので, 今後 Mo-Al 系燃焼合成の熱力学的解析が重要である。

文 献

- 1) A. Hibino: "Estimation of Kinetic Parameters for Combustion Synthesis of Ni_3Al Intermetallic Compound by Dipping Ni Wire into Al Melt", J. Japan Inst. Metals, 57(1993)767-773.
- 2) A. Hibino: "Analysis of Combustion Synthesis Process of TiAl Intermetallic Compound by Dipping Experiment of Ti Wire into Al Melt", J. Japan Inst. Metals, 61(1997)128-134.
- 3) A. Hibino: "Estimation of Kinetic Parameters for Combustion Synthesis of FeAl Intermetallic Compound by Dipping Experiment of Fe Wire into Al Melt", Materials Transactions JIM, 51(2010)516-524.
- 4) A. Hibino, R. Kure: "Observation of Reaction Mechanisms for Combustion Synthesis of Co-Al Intermetallic Compounds by Dipping Experiment of Co Wire into Al Melt", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Submitted.
- 5) H. Kajii, A. Hibino: "The Effects of the Third Element (Cr, Mo, Mn) on the Mechanical Properties of the Combustion Synthesized TiAl with Co/Al Sintering Additive", J. Japan Inst. Metals, 72(2008)12-20.
- 6) A. Hibino: "Analysis of Combustion Wave in Self Propagating High Temperature Synthesis of Ni-Al Intermetallic Compounds", J. Japan Inst. Metals, 59(1995)717-725.
- 7) I. Tsuchitori, H. Fukunaga: "Reactivity of Potassium Titanate Whiskers with Al Alloys", J. Japan Inst. Metals, 56(1992)333-341.
- 8) T. Odo, T. Sasaki, T. Yakou, A. Umeda, M. Tomaru: "Alloy Layer Structure Formed by High-temperature Aluminizing in Metal Mold Steel SKD61", Tetsu-to-Hagané, 95(2009)483-488.
- 9) Y. Itoh, T. Shindou, M. Saitoh, M. Tezuka: "Reaction Diffusion Characteristics at Interface of Copper/Aluminum Friction Weld", Trans. of Japan. Soc. of Mechanical Engineers, Series A, 64(1998)494-499.
- 10) A. Hibino: "Thermodynamic Analysis of Reaction Mechanisms of Mo-Al, Co-Al Intermetallic Compounds by Cylindrical Reaction Model", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Submitted.