Ni₃Al 金属間化合物の燃焼合成時の燃焼温度、化合物生成量 ならびに発生液相量の解析

日比野 敦

電気通信大学電気通信学部機械制御工学科, 〒182 調布市調布ヶ丘1-5-1.

Analysis of Combustion Temperature, Compound Formation Ratio and Liquid Phase Quantities in Combustion Synthesis of Ni₃Al Intermetallic Compound

Atsushi Hibino

Dept. of Mechanical and Control Eng., Univ. of Electro Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu 182.

Received June 20, 1996

SYNOPSIS

Combustion synthesis process has been taken an interest in new synthesizing technology of intermetallic compound. However, the synthesized products tend to be porous and the process is not used practically. To realize the process, a method of synthesizing the dense product should be developed. In my previous paper, fabrication of Ni₃Al intermetallic compound by pressureless combustion synthesis process was investigated. Consequently, it was found that density of the synthesized compound depended on initial powder particle sizes, and the nearly full dense product was obtained in case of using fine powders as initial substances. However, cause of the densification or mechanisms of the shrinkage have not been known. In this paper, numerical analysis of the process of Ni₃Al was performed to clear the relationship between the densification and the compound formation stages in the combustion.

A Ni/Al compact which burned by the thermal explosion was divided into infinite elements, a numerical analysis model of combustion synthesis was derived under consideration of heat balance and material balance equations around the elements. The model was solved by I.A.D. method, and the combustion synthesis behavior was analyzed.

The compound formation behavior during the combustion synthesis was able to be simulated. From the calculation, it is found that large quantities of liquid phases were formed in the Ni₃Al synthesis. In the previous experiments of the combustion synthesis, the rapid shrinkage was observed during extremely short times. The quick densification might be caused by the large quantities of the liquid phases.

KEY WORDS

Combustion synthesis, SHS, Intermetallic compound, Ni₃Al, Ni₂Al₃, Densification, Liquid phase, Thermal analysis, Kinetics.

1 緒 言

Ni₃Al, TiAlに代表される金属間化合物の製造法として燃焼合成法の適用が検討されながら未だ実用化しないのは、多孔質体ができ緻密材が得にくいからである。この問題が解決されれば、素粉末から瞬時にして化合物が合成でき、本来粉末冶金の一種であるので微視組織制御も可能で、本法は金属間化合物

製造の有力な手段となりうる。

こうした背景から近年、金属間化合物の燃焼合成が多数試みられ、粉末粒径、混合比ならびに圧粉体の加熱過程の制御によって次第に密度の高い化合物が得られるようになってきた^{1, 2)}。著者も前報において無加圧燃焼合成によるNi₃Al金属間化合物の合成を試みた^{3, 4)}。その結果、先の文献^{1, 2)}を裏付ける

結果が得られ，原料として微粉を用いれば，密度97%程度の緻密体が合成できることがわかった．どうもこの緻密化は，燃焼合成温度，合成時の化合物生成量ならびに発生液相量によるものと思われる．文献⁵⁾でも合成体緻密化の鍵として温度，液相，ガスなどの事項が指摘されている．しかし，これまでのところ無加圧燃焼合成による緻密体製造例はあまりなく，かつその要因についてはほとんど知られていない．今後の燃焼合成の展開を考えれば，燃焼合成体緻密化の理由を検討し，緻密化の指針を確立することが重要と考えられる．そこでNi₃Alの燃焼合成過程と緻密化の関連を検討することにし，本研究ではまずは数値解析から燃焼合成温度，合成時の化合物生成量ならびに発生液相量を計算することを試みた．

2 燃焼合成の解析モデル

いま，NiとAl (Ni : Al = 3 : 1)の混合粉末からなる圧粉体が反応し，その粉末の化学反応熱によって全体燃焼による燃焼合成が生じている場合を考える．Fig.1にその解析図を示す．座標系として (x, r) の円柱座標をとり，圧粉体を図のようなリング状の微小要素に分割する．微小要素のまわりの x 方向， r 方向の

熱収支を考えると，

$$C_m \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \lambda_m \left\{ \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} + q_m \quad (1)$$

ここで，

C_m [J・m⁻³・K⁻¹]：圧粉体単位体積の熱容量，

λ_m [W・m⁻¹・K⁻¹]：圧粉体の熱伝導率，

q_m [W・m⁻³]：圧粉体の単位体積の発熱速度．

一方，燃焼合成では著しい温度変化があるため，圧粉体の融解や変態など相転移の現象が生じる可能性がある．解析のうえではこの相転移に伴う吸発熱も考慮する必要がある．その解析図をFig.2に示す．圧粉体内の位置 (x_i, r_i) の微小要素が相転移温度に達して，時間 dt の間にこの微小要素体積 $2\pi r_i dx_i dr_i$ のうち割合 $2\pi r_i dx_i dr_i f$ が相転移したとする．この微小要素の熱収支から，圧粉体の相転移に関して，

$$q_f \left(\frac{dt}{dt} \right) = \lambda_m \left\{ \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=x_f+dx} - \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=x_f} \right\} + \lambda_m \left\{ \left(1 + \frac{dr}{r} \right) \frac{1}{dr} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=r_f+dr} - \frac{1}{dr} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=r_f} \right\} + q_m \quad (2)$$

ここで，

f [-]：圧粉体微小要素内の相転移率，

q_f [J・m⁻³]：圧粉体単位体積の相転移の潜熱．

本研究では上記式(1)，(2)に基づき，解析を進めた．

Fig.1: Numerical model for analysis of combustion synthesis process. (Thermal explosion combustion synthesis.)

Fig.2: Numerical model of phase transformation in combustion synthesis process.

Fig.3: Schematic drawing of microstructural changes from Ni and Al elemental powders to Ni₃Al intermetallic compound.

3 圧粉体モデル

解析の圧粉体は、これまでの燃焼合成の組織観察結果に基づいて設定した。Fig.3は以前、著者が実験的に調べたNi₃Alの燃焼合成過程を示した図である⁶⁾。本系の燃焼合成では、Ni/Al混合圧粉体を加熱するとまずAlの粒子が融解し、Ni粒子の周囲に浸透する (Fig.3(b))。次いでこのAl融液とNi粒子との反応でNi₂Al₃が生成し、この反応熱で圧粉体の温度が上昇する (Fig.3(c))。その後Ni₂Al₃はNiAlとNi-Al融液へと分解し (Fig.3(d))、Ni₃Alが合成されると推測される (Fig.3(e))。

そこでFig.4のような球殻粒子を考え、この粒子によって燃焼合成が生じると考えた。すなわちAl融液をNiとAlの混合比率 (Ni:Al=3:1) に従ってNi粒子1個あたりに配分する。そしてこの粒子外側のAl融液と中心部のNiとの間でNi₂Al₃の生成反応が生じ、燃焼合成が生じるものと考えた。また、圧粉体はFig.5のように粒子の集合体として考えた。Ni-Al系

Fig.4: Reaction model between Ni powder particle and Al melt. (Spherical shell model)

Fig.5: Compact model for analyzing of combustion synthesis of Ni₃Al intermetallic compound.

状態⁷⁾によれば、Ni₂Al₃は1406KでNiAlとNi-Al融液へと分解する。このため、この温度以上ではNi₂Al₃以外の化合物が生成する可能性がある。一方、本燃焼合成の最終化合物はNi₃Alであるので、この生成も考慮する必要がある。しかし、これまでの実測⁶⁾では、本系の燃焼合成時間の大半をFig.3(c)が占める。そこで、まずはFig.4, 5の圧粉体で本反応を近似させることにした。

4 連続体から粒子集合体への換算

以上の解析のためには、連続体の式(1), (2)を粒子集合体である圧粉体へと換算する必要がある。これらはFig.4, 5から導出した。Fig.5のように圧粉体に粒子が無数に充填されているものとする。圧粉体の粉末充填率を ρ とし、粒子1個の体積を V とすれば、熱容量 C_m 、発熱速度 q_m は粒子一個あたりの値を用いて表せば、

$$C_m = (\bar{C}_p / V) \rho \quad (3)$$

$$q_m = (q / V) \rho \quad (4)$$

ここで、

$\bar{C}_p$ [J·K⁻¹] : 粒子1個の熱容量、

V [m³] : 粒子1個の体積、

ρ [-] : 圧粉体の粉末充填率、

q [W] : 粒子1個の発熱速度。

圧粉体の熱伝導率 λ_m も、圧粉体の粉末充填率 ρ に対して比例関係が成立すると仮定すれば、

$$\lambda_m = \lambda_{Ni-Al} \rho \quad (5)$$

従って、式(3)~(5)を式(1)に代入して、

$$\frac{\bar{C}_p}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \rho = \lambda_{Ni-Al} \rho \left(\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + \frac{q}{V} \rho \quad (6)$$

一方、燃焼合成における圧粉体の相転移の潜熱 q も、粒子1個の相転移の熱量を $\bar{q}$ とすると、

$$q = (\bar{q} / V) \rho \quad (7)$$

さらに、粒子1個の内部で相転移する物質のモル数を n_r 、その物質の相転移の潜熱を ΔH_r とすれば、

$$q = (\bar{q} / V) \rho = \frac{n_r \Delta H_r}{V} \rho \quad (8)$$

従って、粒子1個の相転移の熱収支式は、

$$\frac{n_i \Delta H_i}{V} \left(\frac{dT}{dx} \right) \cdot \rho = \lambda_{Ni-Al} \cdot \rho \left\{ \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=x_f+dx} - \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=x_f} \right\} \\ + \lambda_{Ni-Al} \cdot \rho \left\{ \left(1 + \frac{dx}{r} \right) \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=r_f+dr} - \frac{1}{dx} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=r_f} \right\} + \frac{q}{V} \cdot \rho \quad (9)$$

ここで，

λ_{Ni-Al} [W・m⁻¹・K⁻¹]：化合物の熱伝導率，

q [J・m⁻³]：圧粉体単位体積あたりの相転移の潜熱，

Φ [J]：粒子1個の相転移の潜熱，

n_i [mol]：粒子1個で相転移する物質のモル数，

ΔH_i [J・mol⁻¹]：相転移する物質の融解潜熱．

なお，この相転移はここではFig.6に従うとして考えた．つまりは，1658Kで (Ni₃Alの融点)ではNi₂Al₃が融解するとして扱った．

5 圧粉体の物性値

式の各物性値は，これまでに著者が導出した式を用いた⁸⁾．Fig.4の粒子のNiとAlの反応を式で示せば，
 $k_c \rightarrow$

$$2/3 \text{ Ni} + \text{Al} = 1/3 \text{ Ni}_2\text{Al}_3 \quad \Delta H^\circ, K = \frac{k_c}{k_b} \quad (10)$$

$\leftarrow k_b$

この反応が以下の3段階で進行すると考えれば，

- (1)外周のAlはNi₂Al₃層を拡散してNi₂Al₃/Ni 界面へと移動する．
 - (2)その層を通過したAlがNiと反応してNi₂Al₃層を成長させる．
 - (3)Ni₂Al₃が生成した結果，反応熱が発生する．
- 粒子の発熱速度 q は，

$$q = 2\pi r_s^3 \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} \frac{dC}{dt} \Delta H^\circ \\ = \frac{4\pi r_s^2 \beta^{2/3} (1-1/K)}{\alpha^{1/3} r_s (\beta^{1/3} - \alpha^{1/3}) + \frac{\beta^{2/3}}{\alpha^{2/3} k_c}} \Delta H^\circ \quad (11)$$

$$\alpha = 1 - C, \quad \beta = \left(\frac{\rho_{Ni} M_{Ni_2Al_3}}{2M_{Ni} \rho_{Ni_2Al_3}} - 1 \right) C + 1$$

粒子の熱容量 C_p は，

$$\bar{C}_p = 2\pi r_s^3 \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} \\ \times \left\{ \frac{2}{3} (1-C) C_{pNi} + \frac{1}{3} C \cdot C_{pNi_2Al_3} + \left(\frac{2}{9} - C \right) C_{pAl} \right\} \quad (12)$$

粒子の体積 V は，

$$V = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \\ \times \left[\left\{ \left(\frac{\rho_{Ni} M_{Ni_2Al_3}}{2M_{Ni} \rho_{Ni_2Al_3}} - 1 \right) C + 1 \right\} + \frac{3\rho_{Ni} M_{Al}}{M_{Ni} \rho_{Al}} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{2} C \right) \right] \quad (13)$$

粒子内のAl, Ni₂Al₃, Niのモル数 n_{Al} , $n_{Ni_2Al_3}$, n_{Ni} は，

$$n_{Al} = 2\pi r_s^3 \left(\frac{2}{9} - C \right) \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} \quad (14)$$

$$n_{Ni_2Al_3} = \frac{2}{3} \pi r_s^3 C \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} \quad (15)$$

$$n_{Ni} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 (1-C) \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} \quad (16)$$

なお C は，次式で定義される粒子の化合物への転換率であり，

$$C = \frac{r_s^3 - r_i^3}{r_s^3} = \frac{\text{消費されたNiの体積}}{\text{反応前のNiの体積}} \quad (17)$$

また，

r_i [m]：Fig.4のNi₂Al₃/Ni界面の半径，

r_s [m]：反応前のNiの半径，

ΔH° [J・mol⁻¹]：式(10)のエンタルピー変化，

K [-]：式(10)の平衡定数，

ρ_{Ni} , $\rho_{Ni_2Al_3}$, ρ_{Al} [kg・m⁻³]：各物質の密度，

M_{Ni} , $M_{Ni_2Al_3}$, M_{Al} [kg・mol⁻¹]：各物質のモル量，

C_{pNi} , $C_{pNi_2Al_3}$, C_{pAl} [J・mol⁻¹・K⁻¹]

：各物質のモル比熱．

D_{Al} [mol・m⁻¹・s⁻¹]：Ni₂Al₃層のAlの拡散係数，

k_c [mol・m⁻²・s⁻¹]：式(12)の反応速度定数．

一方，相転移については，Fig.6に従って進行するものとして，粒子の相転移するモル数 n_i および潜熱 ΔH_i は，Ni₂Al₃のモル数とその潜熱から，Ni₂Al₃層の融解点(1658K=Ni₃Alの融点)で，
 ΔH_i = Ni₂Al₃の融解の潜熱 n_i = $n_{Ni_2Al_3}$ (18)

6 初期条件と境界条件

初期条件と境界条件は，実際の燃焼合成を想定して設定した．Fig.7に，初期条件と境界条件の概略を示す．本系の燃焼合成の自己着火温度を測定すると，およそNi-Al系の共晶温度(913K)付近から燃焼合成が開始した⁶⁾．これは融液の生成浸透でNiとAlの接触

Fig.6: Phase transformation model.

Fig.7: Initial condition and boundary condition for numerical calculation.

面積が増えること、また粉末表面の薄い酸化皮膜が破れ易くなり反応が容易になること、さらには粉末間の反応熱が潜熱へと吸収されず、温度上昇に費やされるようになるためと推測される。微粉では接触面積が大幅に増えるため、より低温側からも燃焼合成が開始するようである。しかし、本解析では一つの指標として $T_{in}=913K$ にNi/Al混合圧粉体が予熱され、全体燃焼での燃焼合成が生じたとの初期条件を設定した。なおAlは、初期状態で既に炉加熱によって融解しているものと扱った。

また境界条件は、輻射による熱損失を設定した。燃焼合成時の圧粉体は粉末の反応によって著しい高温に加熱される。しかし、炉壁は予熱温度そのままであるため、圧粉体との間には大きな温度差が生じる。温度差が生じれば輻射が生じ、熱は逃げることになる。そこで、次式の輻射伝熱式を境界条件とした。

$$Q_x = \rho \frac{\sigma(T^4 - T_{in}^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} = \rho\sigma(T^4 - T_{in}^4) \quad (19)$$

$$Q_r = \rho \frac{\sigma(T^4 - T_{in}^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} = \rho\sigma(T^4 - T_{in}^4) \quad (20)$$

ここで、

Q_x , Q_r [$W \cdot m^{-2}$]: 圧粉体表面からの x 方向、

r 方向の輻射熱流束、

T [K]: 燃焼合成時の圧粉体表面温度、

T_{in} [K]: 圧粉体の予熱温度 (= 炉壁温度)、

A_1 , A_2 [m^2]: 圧粉体表面積、電気炉内面積、

$\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=1$ [-]: 圧粉体の放射率、炉壁の放射率、

σ [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$]: ステファンボルツマン定数。

なお、圧粉体ならびに炉壁の放射率は、ワーストケースを想定し輻射が最大となる $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=1$ を与えた。

計算は、以上の式をI.A.D法で差分化して行った。

そして、この数値解から圧粉体の燃焼温度、化合物

生成量ならびに発生液相量を計算し、本系の緻密化について検討することにした。なお、計算に必要な物性値は文献⁹⁾から引用し、また D_{Al} , k_c の反応速度定数は、浸漬実験による実測値を使用した¹⁰⁾。

$$D_{Al}/mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = 1.20 \times 10^3 \exp(-89000/RT) \quad (21)$$

$$k_c/mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} = 1.35 \times 10^4 \exp(-120000/RT) \quad (22)$$

7 燃焼合成温度、化合物生成量、 発生液相量の解析

Fig.8に、以上の解析から得られたNi₃Alの燃焼合成の解析結果を示す。今回の解析での原料粉末は4 μ m Ni+Alである。また圧粉体直径は20mm、高さは20mm、粉末充填率は $\rho=50\%$ とした。なお、Alは初期状態で融液としたため、その粒径は考慮しなかった。解析の結果、圧粉体の温度が上昇し、燃焼合成の進行を計算させることができた。この結果では、燃焼最高温度は1658Kとなっている。これをFig.9の温度-エンタルピー線図から求まる断熱燃焼温度と比較するとよく一致することがわかる。原理的に考えれば、輻射熱損失がある場合、最高燃焼温度は断熱燃焼温度より下がるはずである。しかし、このように両者に一致が見られたのは、最高燃焼温度がNi₃Alの融点で押さえられるためと思われる。

一方、Fig.10には、化合物への転換率を計算させた結果を示す。化合物への転換率も時間と共に上昇し、燃焼合成に伴う化合物合成を計算させることができた。なお、ここでの化合物への転換率はNi₂Al₃の生成を仮定したため、最大 $C=2/9$ となる。

Fig.11には、この燃焼合成時の圧粉体温度分布、

Fig.8: Calculated value of compact temperature during combustion synthesis.

Fig.9: Enthalpy of Ni₃Al, Ni₂Al₃+Ni and 3Ni+Al.

ならびに化合物分布を示す。なおこれらの値は、圧粉体中心軸 x 方向の分布である。圧粉体の表面部分ではやや燃焼温度は低くなり、また化合物への転換率も低くなった。しかし、中心部と周辺との差はほとんどなく、ほぼ均一に化合物が合成されている。

また r 方向に同様に調べた結果も、中心と表面との差はあまりなく、化合物は圧粉体内での位置によらず、ほぼ同一に合成されることがわかった。そこで以下では圧粉体中心の値を代表値として扱うことにする。

式(14)~(16)を用いれば、合成時の粒子のNi, Al, Ni₂Al₃のモル数の推移が計算される。Fig.12に、粒子内部のAl, Ni₂Al₃, Ni各層の推移を示す。燃焼合成の進行に伴ってNi, Alは減少し、代わってNi₂Al₃が生成する様子がわかる。この値に基づいて燃焼合成時の粒子の様子をシミュレートしたところ、Fig.13のような化合物の成長挙動が再現できた。

Fig.3からすると、本系で可能性ある発生融液は、Al融解に伴うAl融液、Ni₂Al₃分解によるNi-Al融液ならびに、最高燃焼温度時のNi₃Alの融解融液である。これらは以下のようにして計算した。Al融液は、燃焼合成開始直後に生成し、次第に化合物へと反応する。量的には反応開始直後が最も多く、次第に量は減少する。そこで、代表値として燃焼合成開始温度913Kでの液相量をここでは計算させた。またNi-Al融液は、Ni₂Al₃の分解によって生じると考えられる。Ni-Al系状態図⁷⁾ではNi₂Al₃の分解温度は1406Kとされている。そこで1406KにおけるNi₂Al₃生成量に、NiAlとNi-Al融液の分解比率を乗じ、さらに現存するAl融液を加算して、この液相量を計算させた。一方、Ni₃Alの融解に伴う液相量は、本解析ではNi₂Al₃生成を仮定したため、直接その融解量は求められなかった。しかしFig.9の温度-エンタルピー線図から、エネルギー的に等価な点を求めれば、Ni₃Alの液相量が推測される。つまりは、

Fig.10: Calculated value of conversion ratio during combustion synthesis.

Fig.11: Distributions of temperature and conversion ratio in compact.

Fig.12: Change of each substance quantities with progress of combustion synthesis.

Fig.13: Schematic drawing of compound growth behavior during combustion synthesis.

Fig. 14: Ratio of liquid phase during combustion synthesis process.

$(\text{Ni(s)} + \text{Ni}_2\text{Al}_3\text{(s)} + \text{Ni}_2\text{Al}_3\text{(l)})$ のエンタルピー
 = $(\text{Ni}_3\text{Al(s)} + \text{Ni}_3\text{Al(l)})$ のエンタルピー

としてその液相量を推測した。ただし1406~1658Kの区間は低温側の外挿となるため、 Ni_2Al_3 の物性値と $\text{NiAl} + (\text{Ni} - \text{Al融液})$ の物性値が近似的に等しいと考えた場合の推測値である。その計算値をFig. 14に示す。いずれも液相率としては非常に高い値を示すことがわかった。中でも Ni_3Al の融解に伴う液相率は非常に高く、約83%を示した。次いで Al融液 、 Ni_2Al_3 の包晶分解に伴う $\text{Ni} - \text{Al融液}$ の順であることがわかった。しかし、この値は粒子1個あたりの液相率であるため、圧粉体の気孔率は0%換算となる。例えば相対密度50%の圧粉体としても、液相量はFig. 14の半分となり（本図右縦軸）、本燃焼合成では多量の融液が生成する可能性のあることがわかった。これら融液のどれが緻密化に寄与するかは、こうした計算だけからでは難しい。しかし、燃焼合成という秒単位の短い時間に緻密化を生じさせるには、粒子の再配列を促進する意味でも、この程度の融液は必要と思われる。

これまで燃焼合成については現象面では知られながらも、その合成過程は良く知られないままとされてきた。また、実験的にその内容をとらえようとする試みも行われてはいたが、定量的な議論までは至っていなかった。しかし、今回の解析では多くの仮

定を含むものの、こうした解析的手法をさらに押し進めてゆけば、ある程度燃焼合成の内部を推測することができる。今後、解析だけでなく実験がらも燃焼合成を検討し、緻密化の指針を確立することが重要となる。

8 結 言

本研究では、 Ni_3Al 燃焼合成の微視組織変化に基づきその解析モデルを作成した。そして、このモデルを用いて燃焼合成過程を検討した。その結果、燃焼合成温度、化合物生成量ならびに発生液相量が解析でき、本系の燃焼合成では多量の液相が生成する可能性のあることがわかった。これまで燃焼合成の過程は未知のままとされ、またその内容を定量的に議論することも難しかった。しかし、こうした解析的手法を進めてゆけば、ある程度の推測が可能となる。今後、解析だけでなく実験的にも燃焼合成を検討し、緻密化の指針を確立することが、本法発展にとって重要となる。

文 献

- 1) A. Bose, B. H. Rabin, R. M. German: Powder Met. Int., **20**(1988), 25.
- 2) K. A. Philpot, Z. A. Munir, J. B. Holt: J. Mater. Sci., **22**(1987), 159.
- 3) 日比野敦：粉体および粉末冶金, **42**(1995), 1264.
- 4) 日比野敦, 木内學：粉体および粉末冶金, **42**(1995), 1270.
- 5) Z. A. Munir: Ceram. Bull., **67**(1988), 342.
- 6) 日比野敦：日本金属学会誌, **56**(1992), 1435.
- 7) T. B. Massalski, J. L. Murry (Ed.): "Binally Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Ohio, (1986).
- 8) 日比野敦：日本金属学会誌, **56**(1995), 717.
- 9) I. Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Weinheim, (1989).
- 10) 日比野敦：日本金属学会誌, **57**(1993), 767.