ZrNi の燃焼合成における反応過程*

西村 睦** 天野 宗幸** 海江田義也**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 5 (1990), pp. 603-610

Reaction Process in the Combustion Synthesis of ZrNi*

Chikashi Nishimura**, Muneyuki Amano** and Yoshinari Kaieda**

The combustion synthesis was applied to preparing ZrNi using elemental powder mixtures in a vacuum of 10^{-4} Pa and at preheating temperatures of 298-673 K. The combustion synthesis at preheating temperatures not exceeding 373 K yielded porous products, whereas the combustion synthesis at the preheating temperature of 673 K yielded an ingot type product. The propagation rate of the combustion wave was 9.9 mm/s, the maximum combustion temperature was 1483 K and the maximum heating rate was 1730 K/s in case of the preheating temperature of 373 K. No change in the oxygen content of the sample was observed before and after the combustion synthesis. Products of the combustion synthesis contained ZrNi, $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ and Zr_2Ni in all the conditions investigated. The difference in nickel particle size caused no conspicuous differences in the amount of the phases in products. Conversion ratios of the powder mixtures to ZrNi were approximately 0.75 and 0.88 in the case of preheating temperatures of 373 and 673 K, respectively. It was considered in the combustion synthesis of ZrNi that a zirconium-rich liquid phase which contained 76% of zirconium and a nickel-rich liquid phase which contained 36% of zirconium or more occurred at the initial stage of the process and then the two liquid phases reacted each other to form ZrNi.

(Received January 24, 1990)

Keywords: ZrNi, combustion synthesis, heat of formation, powder, adiabatic combustion temperature, $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$, Zr_2Ni

I. 緒 言

燃焼合成法(combustion synthesis または self propagating high temperature synthesis)は、1967年にソ連の Merzhanov と Borovinskaya によって開発された、化学反応熱を利用した化合物の合成法である⁽¹⁾。その代表的なプロセスは、化合物を構成する元素の混合粉末の一端をフィラメントなどにより熱して合成反応を生じさせると、その後は化合物の生成熱を駆動力として、外部から熱を供給しなくても連鎖的に反応が伝播し、ごく短時間で目的の化合物が得られるというものである。本方法は高温炉や複雑な製造設備を必要とせず、高純度な化合物を短時間で製造できるとされ、主に硼化物、炭化物および窒化物などの高融点無機化合物の合成に応用されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。金属間化合物についても TiNi⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、NiAl⁽⁶⁾⁽⁷⁾および TiAl⁽⁸⁾などが本方法によって合成されているが、未だその適用例は多くはない。

水素吸蔵合金としてよく知られている ZrNi⁽⁹⁾は、既に燃焼合成によって製造されている TiNi と同じく IVa 属元素と Ni との化合物である。その生成熱について実測値は

報告されていないが、Watson と Bennett⁽¹⁰⁾により電子論的に計算され、96.4 kJ/mol であると報告されている。この値は TiNi について報告されている生成熱の値 67.8 kJ/mol よりも大きい。

これらのことから ZrNi は燃焼合成による製造が可能であると推測され、これに基づいて Zr と Ni の等原子比混合粉末から ZrNi の合成を試みた結果、燃焼合成反応が生じることが確認された。そこで本論文では ZrNi の燃焼合成における反応特性を示すとともに、得られた合成物中に存在する相の量におよぼす粉末粒度および試料の予備加熱温度の影響について検討し、その反応および凝固過程について考察を行う。

II. 実験方法

原料粉末としては 1 種類の粉碎 Zr 粉末(CERAC 社製、粒径 10~50 μm 、純度 99.7 mass%)と粒径の異なる 2 種類のカルボニル Ni 粉末(INCO 社製、粒径 1~5 μm および 5~15 μm 、純度 99.7 mass%)を用いた。これらの粉末をメノウ乳鉢中で等原子比組成に混合し、粒度の小さい Ni 粉末を用いたものを混合粉末 I、粒度の大きい Ni 粉末

* 1987年10月日本金属学会秋期大会に一部発表

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

を用いたものを混合粉末Ⅱとした。

混合粉末約 20 g を石英るつぼ(内径 18 mm, 高さ 40 mm)中に, 充填密度約 40% となるようにタップ充填し, 燃焼合成用試料とした。試料を燃焼合成用真空容器内の縦型予備加熱炉に入れ, 拡散ポンプを使用して容器内を 1×10^{-4} Pa の真空にし, 試料を温度範囲 298~673 K に予備加熱して, 上部からタングステン線フィラメントにより点火し燃焼合成反応を生じさせた。反応終了後直ちに予備加熱炉の電源を切り, 真空中で炉冷した後に試料を取り出した。一部の試料については, 2 対の Pt-(13%)Rh-Pt 熱電対(0.3 mm 径)を試料中に挿入し, 反応温度および反応伝播速度を測定した。

燃焼合成した試料について Cu-K α 線による粉末 X 線回折, EPMA, 光学顕微鏡および SEM による組織観察を行った。また燃焼合成前後に, 試料中の酸素の分析を不活性ガス融解赤外線吸収法で行った。

Ⅲ. 実 験 結 果

1. ZrNi の燃焼合成

2 種類の原料混合粉末について, 実験を行った 298~

673 K の予備加熱の温度範囲で燃焼合成反応が生じた。ただし試料温度 298 K で点火した場合には, どちらの混合粉末についても反応の伝播が中断する場合があった。

Fig. 1 に各条件下で得られた燃焼合成物の典型的な外観写真を示す。373 K 以下の比較的低い予備加熱温度で点火した場合, 反応は試料の上部表面全体に広がった後, 徐々に下方へ進行し, 混合粉末Ⅰでは **Fig. 1(a)** に示すように 0.5~1 mm の粒からなる多孔質体が, 混合粉末Ⅱでは **Fig. 1(b)** に示すように 3~5 mm の粗粒からなる多孔質体が得られた。予備加熱温度 673 K で点火した場合には生成物の一部が飛散するほど反応は激しく, 瞬間的であった。生成物は溶け落ち, **Fig. 1(c)** に示すように石英るつぼの内面上で凝固したインゴット状の合成物が得られた。

2. 反応伝播速度および反応温度測定結果

測定は試料の形状上最も安定した結果が得られると予想された混合粉末Ⅰ, 予備加熱温度 373 K の条件で行った。測定中, 2 対の熱電対は距離に対応する時間のずれ以外は同一の温度-時間曲線を示した。2 対の熱電対の接点間の距離と, 急激な温度上昇の始まる時間のずれから求めた反応伝播速度は 9.9 mm/s であった。

Fig. 1 Photographs of the products of the combustion synthesis: (a) preheated to 373 K from mixture I; (b) preheated to 373 K from mixture II; (c) preheated to 673 K from mixture II.

Fig. 2 Temperature change in the combustion synthesis process of mixture I preheated to 373 K.

Fig. 2 に試料の中央部に挿入した熱電対により測定した反応温度特性を示す。初期の急激な温度上昇は $t=0$ から A 点(849 K)までと、A 点から B 点(1481 K)までの 2 段階に分かれていた。前者は燃焼波に先行する加熱域の通過に対応し、後者は燃焼波中の合成域の通過に対応するものと考えられる⁽¹⁾。熱電対自身の温度上昇が試料からの熱伝導の結果であることを考えると、前者が粒子と熱電対接点間の限られた接触面積を通しての熱伝導の結果であったのに対して、後者は反応によって生じた液相からの熱伝導の結果であったために、より急激な温度上昇を示したと考えられる。見掛けの温度上昇速度は、 $t=0$ から A 点までと A-B 間について平均 730 K/s および 980 K/s、初期の立ち上がりではそれぞれ 1170 K/s および 1730 K/s であった。B 点以降の温度降下は生成物が多孔質体であり、熱電対先端に接していた僅かな部分だけが熱伝導により冷却されたため見掛け上測定されたものと思われる。

測定された最高温度は、Fig. 2 に示してあるように 1483 K(C 点)であった。今回の条件では燃焼波前面の通過後、固液共存状態で合成反応が進行したことが、後に Fig. 9 で示す状態図から明らかである。なお本実験で試料に挿入した熱電対の熱容量は全体の約 0.5% であり、固液共存状態にある物質の温度に与える影響は無視できると考えられる。

3. X 線回折および EPMA 結果

Fig. 3 に燃焼合成した試料(a), (b)および(c)と比較のため Ar 雰囲気中でアーク溶解した試料(d)の粉末 X 線回折の結果を示す。(a)は混合粉末 I について予備加熱温度 373 K で合成した試料、(b)および(c)はそれぞれ混合粉末 II について予備加熱温度 373 K と 673 K で合成した試料についての結果である。燃焼合成した試料には ZrNi からの回折線以外に $2\theta=40^\circ$ 付近に $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ の主回折線である (132) および (420) の両回折線が認められる。また燃焼合

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the products of the combustion synthesis: (a) preheated to 373 K from mixture I; (b) preheated to 373 K from mixture II; (c) preheated to 673 K from mixture II and the spectrum of ZrNi arc-melted in argon (d).

成した試料では各試料の最強ピークである ZrNi の (040) および (111) の複合回折線に、ブロードニングが認められる。今回合成した試料では生成した ZrNi の結晶粒径は約 10 μm 以上であったので、回折線のブロードニングは結晶粒径の影響ではなく、急冷や他相の影響による不均一歪によるものと考えられる。但し予備加熱温度 673 K の試料(c)は他と比較してブロードニングは小さく、通常の溶解法に近い凝固過程を経たものと思われる。なお各試料に認められる不明回折線は、酸化物によるものと考えられる。

Fig. 4 に混合粉末 I について予備加熱温度 373 K で燃焼合成した試料の EPMA 線分析の結果を示す。図中に示してある各相はチャート上の X 線強度から同定した。Fig. 4 に示すように燃焼合成した試料中には、主要な相である ZrNi の他に Zr_2Ni と $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ が観察された。これは予備加熱温度 673 K で燃焼合成した試料についても同様であった。

4. 燃焼合成した試料の組織

Fig. 5 (a), (b) に予備加熱温度 373 K と 673 K で燃焼合成した試料の光学顕微鏡組織を、Fig. 6 (a), (b) にそ

Fig. 4 EPMA result for the product of the combustion synthesis preheated to 373 K from mixture I.

Fig. 5 Optical micrographs of the products of the combustion synthesis from mixture I: (a) preheated to 373 K; (b) preheated to 673 K.

それぞれのSEM像を示す。Fig. 7には予備加熱温度 373 Kの試料の表面のSEM像を示す。これらは混合粉末 I についてのものであるが、Ni 粉末の粒度の違いによる組織の違いは顕著には認められなかった。予備加熱温度 373 Kの試料は Fig. 5(a)に示すように 10~40 μm の等軸晶の ZrNi が密集している領域と、Ni₁₁Zr₉ の生地の中に等軸、または短軸が 5~10 μm で長軸が 50~150 μm の柱状の ZrNi が疎に存在している領域とから成っていた。Zr₂Ni

Fig. 6 SEM images of the products of the combustion synthesis from mixture I: (a) preheated to 373 K; (b) preheated to 673 K.

Fig. 7 SEM image of the surface of the product of the combustion synthesis from mixture I preheated to 373 K.

は Fig. 6(a)に示すように、0.1~5 μm の大きさで、ZrNi が密集している領域の、ZrNi の粒界に多く存在していた。Zr₂Ni は Fig. 7 に示すように試料表面においても同様に観察された。予備加熱温度 673 K の試料では、Fig. 5(b), Fig. 6(b)に示すように、全体にわたって短軸が 5~10 μm で長軸が 50~150 μm の柱状の ZrNi が存在し、その間を幅 3 μm 以下の Ni₁₁Zr₉ が埋めるように存在していた。Fig. 6において白く多面体形状であるのが Zr₂Ni であ

り、白く球状であるのが酸化物である。酸化物は $1\ \mu\text{m}$ 以下の大きさであったために EPMA で組成を正確に定量することは困難であったが、EPMA の X 線強度から求めた組成比は $\text{Zr}:\text{Ni}:\text{O}=10:4\text{--}8:1\text{--}4$ の範囲にあり、すべて高 Zr 組成となっていた。酸化物はどの試料においても $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ の生地中または ZrNi と $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ の境界に存在した。

なお ZrNi と Zr_2Ni の共晶組織は、予備加熱温度 $373\ \text{K}$ の試料ではそれぞれの相の初晶間に、予備加熱温度 $673\ \text{K}$ の試料では Fig. 5(b) および Fig. 6(b) 中で ZrNi として示した柱状組織の中に少量存在していた。

5. 酸素分析結果

Table 1 に燃焼合成した試料および原料混合粉末についての酸素分析結果を示す。Table 1 から酸素濃度は合成温度によらず、燃焼合成後においても原料混合粉末とほぼ同じ値を示した。これは ZrNi の融点においても酸化物の解離圧の方が今回使用した真空容器中の酸素分圧 (約 $10^{-5}\ \text{Pa}$) よりもはるかに低いためであり、粉末の表面または内部に存在した酸素は燃焼合成後に試料中に固溶したか、または酸化物を形成したと考えられる。

このように、比較的反応温度の低い金属間化合物の燃焼合成においては酸素濃度の低下は困難であり、低酸素濃度の合成物を得るためには、原料として低酸素濃度の粉末を使用する必要があることが分かる。

Table 1 Oxygen content of the powder mixtures and the products of the combustion synthesis.

Mixture No.	Oxygen content (mass%)				
	Reactant	C.S.* at 298 K	C.S. at 373 K	C.S. at 473 K	C.S. at 673 K
I	0.33	0.31	0.30	—	0.32
II	0.27	0.26	0.26	0.26	0.29

*:C.S.=combustion synthesis

IV. 考 察

燃焼合成においては、反応熱による蓄熱速度が熱伝導や輻射による放熱速度を上回り、試料の温度が上昇していくことが反応が自己伝播するための必要条件であるが、実際の粉末粒子間の発熱反応においてはその過程が複雑であるため、蓄熱速度と放熱速度のバランスを定量的に取扱うことは困難である。しかし、断熱燃焼温度 T_{ad} (adiabatic combustion temperature) という概念を用いて、合成反応の自己伝播の可能性および反応形態を半ば定量的に予測することができる⁽²⁾。断熱燃焼温度 T_{ad} とは、生成熱がすべて生成物の温度上昇に費されたとした場合に生成物が到達する温度と定義され、生成熱、生成物の比熱および相変態

Fig. 8 Temperature-enthalpy relations for equi-atomic Zr-Ni system.

の潜熱から計算で求めることができる。 T_{ad} が化合物の融点より低い場合には、反応は原子の固相拡散に律速されて遅く、すなわち蓄熱速度は遅く反応は自己伝播し難い。 T_{ad} が化合物の融点に達する場合には、反応の結果として液相が生じ反応速度が著しく増大するため反応が自己伝播しやすくなると考えられる。

Fig. 8 は Zr-Ni 等原子比系の温度-エンタルピー線図で、本図からも ZrNi の燃焼合成における T_{ad} を求めることができる。図中の Zr と Ni の標準エンタルピーおよび変態、融解の潜熱の値は熱力学データ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を引用した。生成熱については、前述の $96.4\ \text{kJ/mol}$ を使用した。なお ZrNi の標準エンタルピーおよび融解の潜熱の値は Zr と Ni の和から求めた。Fig. 8 から試料温度 $298\ \text{K}$ で合成反応が断熱的に生じて、すべて ZrNi へと転換した場合には系の状態は A 点から B 点へと変化し、断熱燃焼温度は ZrNi の融点に達し 40% 程度液相が生じると予測される。Fig. 9 に Zr-Ni 系の状態図⁽¹³⁾を示す。 Zr-Ni 系には ZrNi の Zr , Ni 両組成側に ZrNi の融点 $1533\ \text{K}$ よりも約 $200\sim 300\ \text{K}$ 低い温度の共晶点が存在する。このため混合粉末の加熱の際に液相が生じ易い。以上の考察から本系が燃焼合成可能な系であり、室温においても燃焼合成反応が自己伝播することが説明される。

実際には熱が一部系外へ放出されるため、実験結果で述べたように予備加熱温度が $373\ \text{K}$ の場合に測定された最高温度は $1483\ \text{K}$ であった。また室温では反応の伝播が中断する場合があります。今回の条件(雰囲気、粉末粒度、充填密度等)では室温付近が反応伝播の臨界温度であった。

Fig. 9 の状態図中に示されているように、本系には 8 種

Fig. 9 The phase diagram for Zr-Ni system.

類の金属間化合物が存在するが、燃焼合成後の試料中に存在した金属間化合物相は ZrNi , $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ および Zr_2Ni の 3 種類であった。他の金属間化合物や未反応の Zr および Ni は観察されなかった。これから、今回行った Zr-Ni 等原子比系の燃焼合成における全体の反応は式(1)のように表せる。

式(1)中の x は混合粉末の ZrNi への転換率を表す。厳密には右辺には酸化物の項を加えるべきであるが、試料中の酸素の量が 0.3 mass% (Table 1) と少ないうえに、相当量が固溶している⁽¹⁴⁾と考えられるためここでは無視して取り扱う。式(1)の右辺のような多相混合固体において、各相の存在比を正確に求めることは通常の方法では困難である。しかし本系においては各相の水素吸蔵特性の違いを利用して、試料の水素圧力-組成-等温曲線(PCT)を測定することにより式(1)中の x を求めることが可能である⁽¹⁴⁾。Table 2 にこの方法によって求めた各相の割合を

Table 2 Mole fraction of the phases in the products of the combustion synthesis determined by their PCT behavior.

Products	Mole fraction of the phases		
	ZrNi	$\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$	$\text{Zr}_{1.33}\text{Ni}_{0.67}$
C.S. at 373 K, mixture I	0.76	0.18	0.06
C.S. at 373 K, mixture II	0.73	0.21	0.06
C.S. at 673 K, mixture I	0.88	0.09	0.03

示す。Table 2 においては各相の量的な比較を容易にするために、それぞれが等しい原子数(2 原子)を持つ化合物として表されており、 $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_{0.9}$ は $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ であり、 $\text{Zr}_{1.33}\text{Ni}_{0.67}$ は Zr_2Ni である。予備加熱温度 373 K の場合の結果から分かるように粒度の小さい Ni 粉末を用いた混合粉末 I の方が幾分 ZrNi への転換率が高かったが、混合粉末による差は小さかった。

Philpot ら⁽⁶⁾は Al-Ni 系の燃焼合成において、粒度の小さい Ni 粉末を用いた方が反応が生じ易く、生成する化合物相の量も多いと報告している。彼らの実験が等原子比の混合粉末を用いたものではなく、合成反応が生じづらい条件で行われ、生成した相が主に固相反応によるものであるのに対して、今回我々が燃焼合成を行った Zr-Ni 等原子比系は、前述のように容易に液相が生じる。一旦液相が生じると、液相が粉末を取り込みながら反応が伝播し、燃焼波の通過後も固液共存状態で反応が進行したため、Ni 粉末粒度が ZrNi への転換率に与える影響が小さかったものと考えられる。

Fig. 10 は Zr-Ni 系の部分状態図上に、Table 2 に示された結果から推測される反応および凝固過程を矢印で示したものである。なお混合粉末の違いによる各相の存在比の差は小さかったので、混合粉末 I の結果を基に述べる。図中で、等原子比組成付近の 1 対の破線と一点鎖線は試料の非平衡の程度を表したものであり、破線は予備加熱温度 373 K、一点鎖線は予備加熱温度 673 K の試料に対応する。すなわち予備加熱温度 373 K の試料に存在した 3 種類の金属間化合物間の量的な関係は、Fig. 10 中の破線で表される二つの組成の液相 ($\text{Zr}_{0.482}\text{Ni}_{0.518}$ 及び $\text{Zr}_{0.518}\text{Ni}_{0.482}$) が、混合されずに等量ずつ凝固し、且つ 1251 K で $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ の分解反応を起こさなかった場合の 3 相間の関係に等しかった。また予備加熱温度 673 K の場合は、一点鎖線の組成 ($\text{Zr}_{0.491}\text{Ni}_{0.509}$ および $\text{Zr}_{0.509}\text{Ni}_{0.491}$) の液相が同様に凝固した場合の関係に等しかった。このような結果に基づい

Fig. 10 Schematic representation of the reaction and solidification processes of the combustion synthesis of ZrNi.

て、実際の燃焼合成における全体の反応および凝固過程も、高 Ni 組成側と高 Zr 組成側の二つに分けて考える。

予備加熱温度 373 K の場合、測定された最高温度は 1483 K であり、燃焼波の通過後液相の組成は、Fig. 10 中の P 点および Q 点程度までには達していたと考えられる。この時点からさらに両液相同士の反応が生じ、それぞれの平均組成は冷却と共に破線の矢印①、②のように変化し、最終的には試料全体で破線の組成に達した。矢印①、②の温度一定部分は、反応によって液相の組成をそれぞれ P 点、Q 点に保ちながら ZrNi を形成していった過程であり、Fig. 2 中の B 点以降の温度一定部分に対応する。この部分の反応の進行には反応熱 (96.4 kJ/mol) と共に ZrNi の凝固の潜熱 (38.1 kJ/mol) も寄与していると考えられる。矢印①、②は試料全体の平均的な反応経路を示すものであり、局所的には各矢印の両側に多くの経路が考えられる。実際に高 Zr 側については、Fig. 6(a) および Fig. 7 のように初晶の Zr_2Ni が観察された。これから局所的には Fig. 10 中に矢印③で示したような凝固経路が存在することが明らかである。一方高 Ni 側については、局所的にも $Ni_{10}Zr_7$ やさらに高 Ni の固相を生じるような凝固経路、すなわち 55% 以上の Ni を含む液相からの凝固経路が存在しなかったことが実験結果から明らかである。

ここで注目すべき点は、Fig. 9 中に示されているように、高 Ni 組成側で Zr_2Ni と同様に相合融解を示し本系で最高の融点 (1713 K) を持つ Ni_7Zr_2 が観察されず、また $Ni/Zr=2$ の組成の液相が凝固した場合に生成する $Ni_{21}Zr_8$ および $Ni_{10}Zr_7$ の 2 相も観察されなかったことである。

観察された Zr_2Ni が、高 Zr の液相が反応によって ZrNi へと向かう過程で生成したことは明らかであるので、仮に Ni 側から Ni_7Zr_2 の組成を越えて ZrNi へと向かう反応経路が存在した場合には、 Ni_7Zr_2 または $Ni_{21}Zr_8$ が観察されると類推される。以上の考察から、Ni 側から Ni_7Zr_2 の組成を越えて ZrNi へと向かう反応経路は存在しなかったものと結論される。高 Ni 組成の液相の生成過程については、温度の上昇とともに一気に 36%Zr の共晶組成の液相が生じた場合と、より低温で既に生成していた高 Zr 組成の液相に Ni 粒子が溶け込むことによって、すなわち状態図上の Zr 側から生じた場合の 2 通りが考えられる。また先述のように Zr_2Ni が初晶の形態で観察されたことから、今回行った燃焼合成は反応初期に、本系における最低温度の共晶点である 76%Zr の液相と 36% またはそれ以上の Zr を含む高 Ni 組成の液相が生成し、両者が反応しながら ZrNi を生成して行った過程であると考えられる。

Ni 側には、36%Zr の共晶点から ZrNi まで連続的に液相が存在するので、反応は温度上昇とともにスムーズに Fig. 10 中の P 点まで進行したと考えられる。一方 Zr 側には 76%Zr の共晶点と ZrNi の間に安定な化合物 Zr_2Ni が存在する。このため反応が Q 点へと進行する前に Zr_2Ni が形成される。反応の最高温度が 1483 K であったことか

ら、この Zr_2Ni は ZrNi 側への反応を伴いながら再溶解したと考えられるが、凝固開始までの時間にすべてが R 点の組成を超えることはできず、一部矢印③のような経路をたどったと考えられる。この場合 Zr_2Ni の初晶が晶出する時点ではすでに ZrNi の初晶は成長しているため、Fig. 6(a) の中央部に見られるような、ZrNi の粒界を囲むように存在する Zr_2Ni がこの経路をたどったものである。ZrNi の粒内にみられる Zr_2Ni は、 Zr_2Ni と高 Ni の液相が反応しながら成長した ZrNi の粒内に、消費され尽くさずに残存したものと考えられる。

予備加熱温度 673 K の場合においても、反応の初期過程は予備加熱温度 373 K の場合と同様であると考えられるが、試料中に Zr_2Ni の密集する領域が観察されなかったため、予備加熱で与えられた熱を利用して Zr 側からも容易に等原子比組成付近まで反応が進行したと考えられる。反応温度は、Fig. 8 から求まる液相率が約 90% であることおよび Fig. 10 中に表した 373 K の場合の反応温度と生成した相の関係から類推して約 1520 K 程度に達していたと推測される。Fig. 6(b) では包晶反応で生成した $Ni_{11}Zr_9$ が ZrNi を囲むように存在する非平衡な組織を示しているが、試料全体が溶け落ちたことによってある程度巨視的な液相の混合が生じ、試料全体が Fig. 10 中に示した一点鎖線の矢印④および⑤のような経路をたどって凝固したため、予備加熱温度 373 K の組織 (Fig. 5(a), 6(a)) におけるような広い領域にわたる $Ni_{11}Zr_9$ は観察されなかったと考えられる。

V. 結 論

Zr と Ni の等原子比混合粉末を原料として、真空中で ZrNi の燃焼合成を行い、以下の結果を得た。

(1) 実験を行った 298~673 K の温度範囲で燃焼合成反応が生じた。予備加熱温度 373 K 以下の試料では多孔質、673 K ではインゴット状の合成物が得られた。

(2) 予備加熱温度 373 K の試料について、反応伝播速度は 9.9 mm/s、最高温度は 1483 K、最高温度上昇速度は 1730 K/s であった。

(3) 試料中の酸素濃度は燃焼合成前後で変化しなかった。

(4) Ni 粉末の粒度の違い (1~5 μm および 5~15 μm) が燃焼合成生成物に与える影響は小さく、燃焼合成後に試料中に存在した金属間化合物は、Ni 粉末の粒度および予備加熱温度によらず ZrNi、 $Ni_{11}Zr_9$ および Zr_2Ni であった。粉末の ZrNi への転換率は、予備加熱温度 373 K では約 75% であり予備加熱温度 673 K では約 88% であった。

(5) 今回行った Zr-Ni 等原子比系の燃焼合成は、反応初期に、本系における最低温度の共晶点である 76%Zr の液相と 36% またはそれ以上の Zr を含む高 Ni 組成の液相が生成し、その両者が反応しながら ZrNi を生成して行った

過程であると考えられる。

文 献

- (1) J. F. Crider: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** (1982), 519.
- (2) Z. A. Munir: *Ceram. Bull.*, **67**(1988), 342.
- (3) A. D. Bratchikov, A. G. Merzhanov, V. I. Itin, V. N. Khachin, E. F. Dudarev, V. E. Gyunter, V. M. Maslov and D. B. Chernov: *Sov. Powd. Metall. Met. Ceram.* (English Translation of Poroshkovaya Metallurgiya), **19**(1980), 5.
- (4) V. I. Itin, V. N. Khachin, V. E. Gyunter, A. D. Bratchikov and D. B. Chernov: *Sov. Powd. Metall. Met. Ceram.* (English Translation of Poroshkovaya Metallurgiya), **22**(1983), 156.
- (5) Y. Kaieda, M. Otaguchi, N. Oguro, T. Oie, S. Shite and M. Hatakeyama: *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, **9** (1989), 623.
- (6) K. A. Philpot, Z. A. Munir and J. B. Holt: *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 159.
- (7) V. I. Itin and Y. S. Naiborodenko: *Sov. Powd. Metall. Met. Ceram.* (English Translation of Poroshkovaya Metallurgiya), **16**(1977), 87.
- (8) A. P. Savitskii, N. N. Burtsev and V. V. Zhdanov: *Sov. Powd. Metall. Met. Ceram.* (English Translation of Poroshkovaya Metallurgiya), **20**(1981), 735.
- (9) G. G. Libowitz, H. F. Hayes and T. R. P. Gibb, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **62**(1958), 76.
- (10) R. E. Watson and L. H. Bennett: *CALPHAD*, **5**(1981), 25.
- (11) D. Stull and H. Prophet, (Ed.): *JANAF Thermochemical Tables Second Edition*, U. S. Department of Commerce and National Bureau of Standards, (1971).
- (12) O. Kubaschewski, (Ed.): *Thermal Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, (1973), 575.
- (13) T. B. Massalski *et al.*, (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1777.
- (14) C. Nishimura, Y. Kaieda and M. Amano: *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, **2**(1989), 105.