積層クラッドと熱処理を用いた Nb-Al 系金属間化合物の作製におけるインサート Ti が及ぼす反応拡散への影響

新野邊幸市¹ 武田大地^{2,*}

¹松江工業高等専門学校機械工学科

²松江工業高等専門学校専攻科生産・建設システム工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 8 (2020), pp. 260-269

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Inserted Ti on Diffusion Reaction during Fabrication of Nb-Al Intermetallic Compounds by Lamination Cladding and Heat Treatment

Kouichi Niinobe¹ and Daichi Takeda^{2,*}

¹Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Matsue College, Matsue 690-8518

²Advanced Production and Construction Systems, Advanced Engineering Faculty, National Institute of Technology, Matsue College, Matsue 690-8518

The lamination cladding of Nb and Al plates with an inserted Ti foil and heat treatment at 973 K, which was higher than the Al melting point, was applied to the development of Nb-Al intermetallic compounds. It was revealed that the uniform region consisting of fine particles with a grain size of below 1 μm and Al was formed in the vicinity of the Nb substrate and gradually grew toward the interior of molten Al, in which TiAl_3 particles distributed. EDX analysis and X-ray diffraction examination revealed that the constituent phase of the fine particles is a ternary $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ of the D0_{22} crystal structure. The molten Al containing Ti may contribute to the formation of the fine particle regions in contact with the Nb substrate. By heating at 973 K, the front of the fine particle regions proceed toward the molten Al, accompanied by the decomposition of the TiAl_3 particles distributed in the molten Al, resulting in the uniform growth of the fine particle regions without the TiAl_3 particles. [doi:10.2320/jinstmet.J2020013]

(Received March 24, 2020; Accepted May 7, 2020; Published July 25, 2020)

Keywords: NbAl_3 , TiAl_3 , cladding, heat treatment

1. 緒 言

Nb-Al 系金属間化合物のうち、 Nb_3Al は既存の Ni 基超合金に比べて高い融点を有することから、次世代の超高温耐熱材料として研究開発が進められている¹⁻³⁾。また、 Nb_3Al よりも Al の含有量の高い NbAl_3 では耐酸化性が注目され、Nb 基材のコーティング素材として研究されている⁴⁾。このほか、 Nb_2Al と NbAl_3 の 2 相組織の酸化特性⁵⁾、 NbAl_3 の酸化特性と Mg 化合物の分散による効果⁶⁾が評価されている。しかしながら、原料となる Nb の融点が 2700 K 以上と高温であり、かつ Nb の融点が Al の沸点に近いことや、凝固割れが著しいことから、Nb-Al 系金属間化合物の溶解法による製造は困難であるとされる。そこで、 Nb_3Al に限られるが、粉末焼結法¹⁻³⁾やクラッド・チップ押出し法⁷⁾などの溶解法の代替となる手法が開発されている。

一方で、著者の 1 人らは積層クラッドを用いた製造プロセスをこれまでに研究している⁸⁾。Nb 板と Al 板を積層させて、Al の融点以上に加熱することで、Nb 板と Al 融液の間

で反応拡散が起こり、界面に Nb-Al 系金属間化合物を形成させる手法である。この結果として、973-1273 K までの温度範囲で 3.6 ks の加熱保持を施すと、粒子状の NbAl_3 のみが形成され、Nb-rich でかつ NbAl_3 よりも高融点である Nb_2Al や Nb_3Al は形成されることが分かった。Hasegawa ら⁹⁾は超伝導材料として A15 構造からなる Nb_3Al の形成を試み、Nb と Al の固液界面反応を調査している。Nb 管に Al 棒を入れて、1873-2073 K までの超高温域で加熱すると Nb_2Al や NbAl_3 だけでなく Nb_3Al が形成されることを報告している。Chung ら¹⁰⁾は Nb 板と Al 板を積層させてホットプレスにより Nb と Nb-Al 系金属間化合物からなる積層材料を開発している。その結果をまとめると、1273 K 以下の温度範囲では NbAl_3 が形成され、1473 K では Nb_2Al が形成される。

著者の 1 人らが試みた積層クラッドを用いた Mo-Al 系金属間化合物⁸⁾、Fe-Al 系金属間化合物¹¹⁾および Ni-Al 系金属間化合物¹²⁾の製造に関する研究結果と比較すると、Nb-Al 系金属間化合物の形成はきわめて遅く、973 K で 3.6 ks 加熱保持しても、形成される NbAl_3 は厚さにして 10 μm 以下であることが分かっている。しかしながら、加熱温度を上昇させると、積層させた板の側面に Al 融液が流れ出すため、Al 濃度の制御が困難になる¹¹⁾。また、加熱温度の上昇に従い、 NbAl_3 の粒径が大きくなり、1273 K では 10 μm 程度の粒子

* 松江工業高等専門学校専攻科生 (Undergraduate Student, National Institute of Technology, Matsue College)

とその粒子間には隙間が形成され、粒子が剥離しやすい⁸⁾。

これらの理由から、Al の融点直上の 973 K において、Nb-Al 系金属間化合物の形成を試みるため、第 3 元素の添加を考えた。あらかじめ、第 3 元素を添加させた Nb や Al を鋳造により作製する手法も考えられるが、溶解後に均質化熱処理や圧延の工程を経るためにプロセスが煩雑となる。そこで、Nb 板と Al 板の間にインサート材として第 3 元素の純金属箔を積層させて、市販品で対応できるようにした。

本研究では Ti 箔を第 3 元素のインサート材として選択した。Al-Nb-Ti 3 元系状態図¹³⁾によると、Nb-rich な Nb₃Al と Nb₂Al には Ti が 1273 K で 30 at% 程度固溶する。また、Al-rich な NbAl₃ と TiAl₃ には全率固溶の関係がある。したがって、ある程度の Ti 濃度であれば、Ti-Al 側の金属間化合物が形成されることはなく、機械的特性や融点などの物性値が 2 元系の試料に比べて大きく変化することはないと考える。そこで、Nb 板と Al 板の間に Ti 箔をインサート材として積層させて、Nb-Al 系金属間化合物の形成における反応拡散に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

Fig. 1 に試料の積層方法を示す。厚さ 0.5 mm、純度 99.95 mass% の純 Nb 板と、厚さ 0.5 mm、純度 99.99 mass% の純 Al 板をそれぞれ 10 mm × 15 mm、8 mm × 13 mm に切り出した。Al 板を Nb 板と同一寸法に切り出すと、加熱時に試料の側面に流れ出す場合があるため、あらかじめ Nb 板よりも小さくした。インサート材となる純 Ti 箔には、純度 99.5 mass%、厚さ 0.02 mm の箔を用いて、Nb 板と同じ 10 mm × 15 mm に切り出した。2 枚の Nb 板を外側にして、1 枚の Al 板を挟んだ 2 元系と、Ti 箔を Nb 板と Al 板の間に積層させた 3 元系の 2 種類を準備した。以下、2 元系の試料を Nb-Al、3 元系の試料を Nb-Ti-Al と称する。

これらを酸化防止のため純 Ta 箔で包み、研磨試料の作製に用いるステンレス製のクリップ (BUHELER 社製) で挟み込んで固定した。これにより、Nb 板、Al 板と Ti 箔は接触した状態が保持できるが、加熱中に焼き鈍しを受けることでク

リップのバネ特性は加熱時の早い段階で消滅する。作製した試料を石英ガラスに入れて、拡散ポンプを有する真空排気装置により 3×10^{-3} Pa まで真空排気を行った後、高純度 Ar ガスを充填させた。加熱には横型管状電気炉を用いた。加熱温度は Al の融点 (933 K) の直上である 973 K として、保持時間は 3.6 ks および 10.8 ks とした。加熱保持後、石英ガラスを電気炉から取り出し、試料を石英ガラス中に保持したまま空冷した。得られた試料の中央を精密切断機で切断し、フェノール製の熱硬化樹脂に埋め込んだ。これを回転自動研磨機で研磨し、粒径 9 μ m、3 μ m、1 μ m のダイヤモンド砥粒で琢磨した後、さらにアルミナ懸濁液で仕上げた。

試料の組織観察には、簡易偏光式光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 (株) 製 JSM-6360LA, 加速電圧 20 kV) を使用した。とくに指定の無い場合は、後方散乱電子像 (組成像) を示す。あわせて、SEM に付属しているエネルギー分散型特性 X 線分析装置 (EDX) により含有元素の定性的な評価を行った。また、定量分析には走査型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-IT500, 加速電圧 20 kV) に付属する同社製 EDX を使用した。定性分析で得られた結果は次章で X 線プロファイルとして示し、定量分析で得られた結果は文章中に数値で示す。一部の試料には回転対陰極式 X 線回折装置 ((株) リガク製 RINT-2000, Cu K α 線, 電圧 40 kV, 電流 250 mA) により結晶構造の同定を行った。同じく一部の試料にはビッカース硬さ試験を荷重 1.96 N (0.2 kgf) の条件で、1 点から 3 点ほど行った。

3. 実験結果

Fig. 2 に 973 K で 10.8 ks 加熱した 2 元系 Nb-Al の試料断面の OM 像を示す。視野の中央部が Al の領域で、上下部が

Fig. 1 A schematic illustration for the lamination cladding used in the present study.

Fig. 2 An optical image of the binary Nb-Al specimen heated at 973 K for 10.8 ks.

Nb 板の領域である。Al 域の厚さは、Al 板の厚さの $500\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ 程度減少している。Nb 板と Al 域の界面には、矢印 A で示すように層状の金属間化合物がわずかに確認でき、一部には矢印 B で示すように粒子として Al 域に分布するものもある。後述の SEM 観察の結果から、矢印 B の粒子を除いては Al 域に第 2 相は観察されなかった。積層させた Al 板は $973\ \text{K}$ に加熱することで融液に変化するが、金属間化合物の形成はごくわずかであり、所定の保持時間中、Al は融液の状態を保持したままであると見られる。保持時間 $3.6\ \text{ks}$ の試料も同様な組織形態であり、生成された金属間化合物は保持時間 $10.8\ \text{ks}$ の試料よりも少ない。

Fig. 3 には、 $973\ \text{K}$ で $10.8\ \text{ks}$ 加熱した 2 元系 Nb-Al に形成された金属間化合物の SEM 像と特性 X 線のプロファイルを示す。Fig. 3(a) の SEM 像より、Nb と Al の界面近傍に形成された金属間化合物は角状を有して、完全な球状ではない粒子である。これらが Nb 基材の界面に厚さ $4\ \mu\text{m}$ ほど生成して、視野右側では一部の粒子が Al 域に確認できる。Fig. 3(b), Fig. 3(c) のプロファイルより、点 1 の金属間化合物には Nb と Al のピークが検出され、点 2 の Nb 界面近傍の Al 域では Nb が検出されない。EDX 分析装置を替えての定量分析によると、点 1 に相当する金属間化合物は $75\ \text{at}\%$ の Al 濃度を有し、 NbAl_3 であることが分かった。Fig. 2 の矢印 B で示した Al 中の粒子も NbAl_3 であることはすでに報告されている¹⁰⁾ ことから、Nb 界面に形成された NbAl_3 が Al 融液中に流れ出たと見られる。Al 中の Nb の最大固溶限は $0.064\ \text{at}\%$ であるとされる¹⁴⁾。EDX では検出できなかったが、Al 域中には Nb がごくわずかに固溶していると見られる。

Fig. 4 に 3 元系 Nb-Ti-Al の試料断面の OM 像を示す。熱処理前に Al 板であった視野の中央部は 2 つの領域から構成され、領域 A と示した粒子が分布した中央部の領域と、領域 B と示した Nb との界面に近い上下の 2 つの領域に分ける

Fig. 3 (a) A SEM image of the binary Nb-Al specimen heated at $973\ \text{K}$ for $10.8\ \text{ks}$, and (b), (c) EDX profiles obtained from the points of 1 and 2 shown in Fig. 3(a), respectively.

Fig. 4 Optical images of the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at $973\ \text{K}$ for (a) $3.6\ \text{ks}$ and (b) $10.8\ \text{ks}$.

ことができる。この結果より、Nb 板と Al 板の間に積層した Ti 箔が金属間化合物の形成に影響を及ぼし、2 元系 Nb-Al と異なる組織形態を形成させることが明らかである。保持時間 3.6 ks の試料で、Al 板の厚さに Ti 箔の厚さを加えた 540 μm の初期厚さと熱処理後の厚さ (Fig. 4 中の寸法線 500 μm に相当) を比較すると、40 μm 程度の減少が見られ、保持時間 10.8 ks ではさらに減少している。保持時間 10.8 ks の試料では、中央 Al 側の領域 A の厚さが保持時間 3.6 ks の試料と比較して減少して、一方で Nb 界面側の領域 B の厚さが増加して、上下の各々で 170 μm 程度になった。矢印で示すように、領域 B 中には粗大な粒子がわずかに混在している。

Fig. 5 に 3 元系 Nb-Ti-Al の試料断面の SEM 像を示す。こ

こで、Fig. 5 に示した領域 A、B と Fig. 4 の領域 A、B は同一領域を示し、下部の白飛びした白色域は Nb 基材を示している。領域 A の濃灰色の相は Al と見られ、その中に薄灰色の粒子が分布している。Fig. 4 に示した OM 像では、結晶方位差により粒子の色調が変化しているが、組成像より粒子は単一色を有していることから、同一組成を有すると見られる。領域 B では全域でコントラストに差がなく、あたかも薄灰色の単色に見える。また、Fig. 4 に示した OM 像でも見られたように、領域 B には粗大な粒子が矢印で示すように混在している。

Fig. 6 には、3 元系 Nb-Ti-Al に形成された領域 A の SEM 像、ならびに点 1 から点 4 までのポイントで元素分析を行っ

Fig. 5 SEM images of the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at 973 K for (a) 3.6 ks and (b) 10.8 ks.

Fig. 6 High magnification SEM images and EDX profiles of the region A in the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at 973 K for (a), (b), (c) 3.6 ks and (d), (e), (f) 10.8 ks, respectively.

た特性 X 線のプロファイルを示す。Fig. 6(a) および Fig. 6(b), Fig. 6(c) に示す保持時間 3.6 ks のプロファイルより、領域 A 中の粒子(点 1)は Ti と Al から構成されて Nb が含まれず、一方の領域 A の点 2 はわずかに Ti を含むものの Al を主たる構成元素としていることが分かる。領域 A の粒子のプロファイルは後述するアーク溶解で作製した TiAl_3 のプロファイルと一致したことから TiAl_3 と判定できる。Al 中の Ti の最大固溶限は 0.75 at% と Nb に比べて 1 桁高い¹⁴⁾ため、Al 中の Ti が検出できたと考える。一方、Fig. 6(d) に示した保持時間 10.8 ks の試料では、粒子の形態にも変化が見られ、かつ観察面に対する方位によっては片状を呈している。ただし、粒子の寸法に明確な差はない。Fig. 6(e) より、この粒子(点 3)には Ti と Al に加えて Nb のピークも認められ、点 1 の粒子とは形態だけではなく組成も異なっている。定量分析の結果、点 3 に相当する粒子の組成は 7Nb-18Ti-75Al(at%) であり、 $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ と示される金属間化合物であると判定できる。前述したように、 D0_{22} 構造を有する TiAl_3 と NbAl_3 は全率固溶することから、3 元系化合物が形成されたと考えられる。一方、Fig. 6(f) より、保持時間 10.8 ks の Al 域(点 4)では Nb のピークが検出されず、保持時間 3.6 ks の点 2 よりも Ti を多く含んでいる。

Fig. 7 には Fig. 5 に示した SEM 像のうち、領域 B を拡大

した像を示す。観察部位は Fig. 5 の + 印で示す位置に対応し、上方の Al 側から下方の Nb 側に向かって位置 1 から位置 3 とした。Fig. 7(d), Fig. 7(e), Fig. 7(f) より、保持時間 10.8 ks の 3 元系 Nb-Ti-Al で形成された領域 B は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサブマイクロサイズからなる微細粒子から構成されている。矢印で示すように上方の Al 側で $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子がわずかに混在するが、中央から下方になるに従って、その数は減少して、下方の Nb 側では微細粒子のみとなる。また、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粒子の粒径は上方の Al 側から下方の Nb 側に向かって明確な差異は認められない。したがって、Fig. 4(b) および Fig. 5(b) に示す領域 B 中には、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粒子が均一に分布しているといえる。

Fig. 7(a), Fig. 7(b), Fig. 7(c) より、保持時間 3.6 ks の試料中の視野には、微細粒子の周囲に濃灰色の相が認められる。さらに、Al 側の位置 1 ではその割合が多く、Nb 側の位置 3 になるに従い、濃灰色の相は減少している。この濃灰色の相は Al であると考えられる。試料中心部の領域 A に近い位置 1 では濃灰色の Al 相が多く、Nb 基材側の位置 3 では減少したといえる。保持時間 3.6 ks と 10.8 ks の試料で微細粒子の粒径を比較すると明確な差は認められないことから、その時間内での粒成長はあまり起こっていないと見られる。

Fig. 8 に、3 元系 Nb-Ti-Al に形成された領域 A および領

Fig. 7 High magnification SEM images of the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at 973 K for (a), (b), (c) 3.6 ks and (d), (e), (f) 10.8 ks. The observed regions shown in Fig. 7(a), (b), (c) and Fig. 7(d), (e), (f) correspond to the points 1, 2 and 3 in the region B shown in Fig. 5(a), (b), respectively.

Fig. 8 SEM images and EDX profiles of the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at 973 K for (a), (b), (c) 3.6 ks and (d), (e), (f), (g) 10.8 ks, respectively.

域 B の矩形領域の特性 X 線プロファイルを示す。矩形の横幅は 150–200 μm 程度として、断層状かつ広範囲にプロファイルを求めることにした。Fig. 8(b) より保持時間 3.6 ks では領域 A で Nb が検出されず、Fig. 8(e) より保持時間 10.8 ks で Nb が検出される。Fig. 8(c), Fig. 8(f), Fig. 8(g) より領域 B では保持時間 3.6 ks, 10.8 ks とともに Nb のピークが検出され、Fig. 8(f), Fig. 8(g) より Nb 基材に近い方が Nb のピークが高い。この結果から、領域 B の微細粒子には Ti と Al だけではなく Nb が含まれると分かる。EDX 装置を替えて定量分析を行ったところ、Fig. 8(a) の領域 2 に相当する高さの領域では 4Nb–8Ti–88Al(at%) の化学組成となり、Fig. 8(d) の領域 4 および領域 5 に相当する領域では 6Nb–9Ti–85Al(at%) ならびに 9Nb–8Ti–83Al(at%) となった。この結果から、領域 B 中の Nb 濃度は保持時間の増加とともに増加すること、Nb 基材に近い領域の方が、Nb 濃度が高いことが分かる。

Fig. 7(a), Fig. 7(b), Fig. 7(c) より保持時間 3.6 ks の領域 B で Al 相が確認できたことと、定量分析により Al 濃度が 75 at% より高い値を示したことは対応する。一方で、保持時間 10.8 ks の試料でも領域 B の Al 濃度が 75 at% を超えて、Fig. 6(d) に示す領域 A の粒子が示した 7Nb–18Ti–75Al(at%) の Al 濃度になっていないことから、保持時間 10.8 ks でも Al 相を含んでいるといえる。Fig. 8 の領域 2, 領域 4, 領域 5 から得られた 3 つの化学組成を、Hellwig らが求めた Al–Nb–Ti 3 元系状態図¹³⁾にプロットすると、Al と (Ti,Nb)Al₃ の 2 相領域の化学組成に位置し、観察結果と一致する。保持時間 3.6 ks, 10.8 ks では反応が途中であり、Al が消滅するまで反応が継続すると見られる。

Fig. 9 に保持時間 3.6 ks の 3 元系 Nb–Ti–Al に対する X 線回折のプロファイルを示す。測定は顕微鏡観察した試料表面に対して行った。すなわち、試料断面に対して行ったもの

Fig. 9 A X-ray diffraction profile of the ternary Nb-Ti-Al specimen heated at 973 K for 3.6 ks.

で、試料を半分ほど研磨して中心部の領域 A、領域 B を現出させ、その表面を測定したものではない。Fig. 9 より bcc 構造の Nb のピークと $D0_{22}$ 構造のピーク、ならびに fcc 構造の Al のピークが認められた。Nb のピークが認められたことから、領域 B を越えて、領域 A のみからのピークが検出されることは考えにくい。したがって、Fig. 9 に示す Nb 以外のピークは領域 B のみからのピーク、もしくは領域 A と領域 B の両領域からのピークであると判断できる。これを踏まえて、 $D0_{22}$ 構造の金属間化合物のピークが検出されたことから、領域 B の微細粒子は $D0_{22}$ 構造である、もしくは領域 A の粒子と領域 B の微細粒子が $D0_{22}$ 構造である。いずれの場合でも領域 B の微細粒子は $D0_{22}$ 構造を有すると判断できる。SEM による組織観察と EDX の分析結果から、領域 B は Al と $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ の 2 相領域の化学組成を有し、微細粒子は $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ であると判定したが、X 線回折の結果もこれを裏付けるものである。なお、Al のピークは領域 A の Al 相による、もしくは領域 B の微細粒子間に混在する Al 相によるものである。

Fig. 10 には保持時間 10.8 ks で形成した微細粒子からなる領域 B に対して、ビッカース硬さ試験を行った結果を示す。比較試料として、アーク溶解で作製した Ti-75Al(at%) および Nb-75Al(at%) の試験結果も示す。Ti-75Al は溶製後に 1373 K で 172.8 ks の均質化処理を施し、Nb-75Al は 1273 K で 86.4 ks の均質化処理を施した。Fig. 10 中の右下に示す OM 像より、Ti-75Al は均質化処理後に TiAl_3 単相となったが、as-cast 材に存在した Al 相の位置にボイドが形成された。Nb-75Al は均質化が不十分で NbAl_3 の粒界にはわずかな Al 相が残留し、かつボイドは形成されなかった。いずれの試料でも圧痕は TiAl_3 と NbAl_3 の結晶粒内に形成されたことを硬さ試験後に確認した。Fig. 10(a) より領域 B の硬度は 1.6 GPa で、Fig. 10(b)、Fig. 10(c) より TiAl_3 と NbAl_3 の硬度は平均すると 4.5 GPa と 6.1 GPa であった。この結果から、領域 B の微細粒子の硬度は溶製により得られた 2 元系金属間化合物である TiAl_3 と NbAl_3 に比べて、きわめて低いことが分かる。掲載はしていないが、保持時間 3.6 ks の試料に形成された領域 B は 1.2 GPa の硬度を示した。保持時間 10.8 ks の試料より Al 相が多く含まれることから、硬度が低下した

Fig. 10 Optical images showing the Vickers-indented surfaces of (a) the ternary Nb-Ti-Al specimen heated at 973 K for 10.8 ks, (b) Ti-75Al (at%) homogenized at 1373 K for 172.8 ks and (c) Nb-75Al (at%) homogenized at 1273 K for 86.4 ks, together with the optical images showing the microstructures after the homogenization treatments.

ものと考えられる。なお、Fig. 10(a) に示すように、試験後に形成された圧痕とその周辺には亀裂や微細粒子の剥離などは認められない。

4. 考 察

Ti 箔をインサート材として Nb 板と Al 板の間に積層させたところ、1 μm 以下の粒径からなる微細粒子が均一に分布した領域が形成され、EDX 分析ならびに X 線回折から $D0_{22}$ 構造を有する 3 元系 $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ から構成されていることが分かった。ただし、加熱温度 973 K、保持時間 3.6 ks、10.8 ks では微細粒子の隙間に Al 相が認められ、Al 濃度は 75 at% よりも高い値を示した。ここで、Jafari らは tri-metal Ti/Al/Nb

composite と称した積層型の複合材料を開発していること¹⁵⁾を紹介する。この研究は Al を介して Ti と Nb を接合させた複合材料の開発を目的とし、金属間化合物の合成を目的とした本研究の主旨とは異なっている。また、本研究よりも工程数の多いプロセスを考案している。すなわち、厚さ 0.7 mm の Ti 板を 2 枚、1 mm の Al 板を 2 枚、0.45 mm の Nb 板を 1 枚用意して、Ti/Al/Nb/Al/Ti の順で積層させて、873 K で 3.6 ks の熱間プレス、続く 723 K で熱間圧延を施して接合材を作製する。この接合材を 973–1033 K の温度域で 1.8–7.2 ks ほど熱処理して組織制御を行う。別報¹⁶⁾では試験条件を変更しているが同様なプロセスを経ている。最後の熱処理工程では著者らと同じく Al の融点直上で加熱するため、同様な現象が起こっている。ただし、Ti 側界面からは TiAl_3 粒子、Nb 側界面からは NbAl_3 粒子が形成され、本研究のような微細粒子からなる広範囲の均一な領域が形成されていない。このことから、Nb 基材の近くに Ti 箔を配置した点が微細粒子の形成に不可欠の要因となっていると考える。

追加実験として、Fig. 11 に厚さ 2.5 mm の純 Ti 板と厚さ 0.5 mm の純 Al 板を積層させて、973 K で 600 s 加熱保持した試料の SEM 像を示す。Ti 板と Al 域の界面に形成された粒子は TiAl_3 であり、厚さにして 20 μm 程度生成している。また、 TiAl_3 は粒径 5 μm を超えるものがあり、Fig. 3(a) に示した NbAl_3 に比べて粗大である。Fig. 2 と Fig. 11 の結果から、Ti 板の界面から生成した TiAl_3 の成長は、Nb 板の界面から生成した NbAl_3 よりも早いことが分かる。

Fig. 12 には、3 元系 Nb-Ti-Al の試料を 973 K で熱処理した際の組織形成を示す。Fig. 11 に示した追加実験の結果より、厚さ 0.02 mm の Ti 箔からは早い段階で TiAl_3 が生成して、Al 融液中に TiAl_3 粒子が流れ出して Ti 箔は消滅する。この段階が Fig. 12 に示す stage1 と stage2 である。反応の早

い段階で Al 融液中に流れ出した TiAl_3 粒子は、Fig. 4(a) や Fig. 6(a) に示した領域 A に見られる TiAl_3 粒子のような形態を呈して、Al 融液中に分布している。ここで、Al 中の Ti の最大固溶限は 0.75 at% である¹⁴⁾ことから、Al 融液中にはわずかに Ti が溶存することを指摘する。 TiAl_3 粒子の形成と同時に、Al 融液中には Ti が含まれ、Nb 基材との反応前にはこのような前提条件が形成されている。

Ti 箔が消滅すると基材となる Nb 板と Al 融液が反応を始めるが、3 元系 Nb-Ti-Al では Ti をわずかに含んだ Al 融液が Nb 基材と接して反応する。Ti を含むことが 2 元系 Nb-Al と異なり、この Al 融液が微細粒子の形成要因になると推測する。Nb 界面近傍で Nb が連続して供給される雰囲気では、微細粒子が形成と成長を断続的に繰り返す。保持時間が 3.6 ks から 10.8 ks と長時間になるほど、領域 B が Nb 界面からの厚さを増加させていることから、Nb 界面からの微細粒子の形成は継続していると考える。Nb 界面で形成される微細粒子は Ti を含む微細粒子となるため、2 元系の NbAl_3 と異

Fig. 11 A SEM image of the binary Ti-Al specimen heated at 973 K for 600 s.

Fig. 12 A schematic illustration for the microstructure development in the ternary Nb-Ti-Al specimens heated at 973 K.

なり 3 元系の $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ となる。ただし、微細粒子を有する領域 B には Al 相が認められる。このことから、微細粒子間を通過して Al 融液が Nb 界面まで到達し、Nb との固液間反応が起こると考える。2 元系 Nb-Al でも Nb 基材から Nb がわずかに Al 融液中に溶解込むため、3 元系 Nb-Ti-Al 試料では Ti を含む Al 融液から Ti と Nb を含む Al 融液に変化していく。以上の段階が Fig. 12 に示す stage3 と stage4 である。

Ti 基材と Al 融液の反応拡散で形成された TiAl_3 と、Nb 基材と Al 融液間で形成された NbAl_3 は類似した粒子状の形態を有し、 TiAl_3 の形成過程は Sujata ら¹⁷⁾が、 NbAl_3 は Chung ら¹⁰⁾が考察している。Sujata らは Ti 基材と Al 融液の反応拡散により固相の TiAl_3 が Ti 基材の界面に形成されるが、両者の密度差によって亀裂が発生し、再び Ti 基材と Al 融液の反応拡散が進むとしている。しかしながら、Chung らも指摘しているように、Fig. 11 に示した TiAl_3 に亀裂の発生は認められない。一方、Chung らは、Nb 基材と Al 融液との反応拡散により固相の NbAl_3 が一度形成されるが、発熱反応により生じた熱量によって NbAl_3 が融解して、Al 融液と対流を起こし、Al 側へ液相の NbAl_3 が拡大して凝固するとしている。いずれの場合でも、基材と Al 融液との間で反応拡散が起こり、基材界面に形成された固相の TiAl_3 と Al 融液、もしくは固相の NbAl_3 と Al 融液との反応拡散を考えていない。

前述のように、著者らも微細粒子が形成した要因は Nb 基材と Ti を含む Al 融液との反応によると考え、Nb 基材の界面近傍でのみ微細粒子が形成すると考える。そこで、Fig. 13 に加熱温度 973 K、保持時間 172.8 ks で熱処理した 2 元系 Nb-Al 試料に形成された層状の NbAl_3 粒子の SEM 像(2 次電子像)を示す。なお、Al 板には純度 99 mass%, 厚さ 0.1 mm の板を用いた¹⁸⁾。Fig. 3(a) に示した保持時間 10.8 ks の試料と同様に、矢印 A の位置では Al 相中に NbAl_3 粒子が認められ、Nb 基材から離れた形態を呈している。これらの粒子間には隙間があり、Nb 基材側に向かうに従い、隙間の割合は減少するが、矢印 B で示す Nb 基材近傍の位置まで存在している。粒子間の隙間には Al 相が認められることから、Al 融液は隙間を経由して Nb 基材に到達して、基材界面で NbAl_3 粒子を形成する。新たな NbAl_3 粒子が形成かつ成長すると、先に形成された NbAl_3 粒子は Al 融液側、すなわち視野の上側に向かって押し上げられる。この過程を断続的に繰り返す

ことで、 NbAl_3 粒子からなる領域が Fig. 13 中の寸法線 C で示した幅を持つように形成される。この現象は、2 元系の NbAl_3 だけでなく、同じ D0_{22} 構造を有する 2 元系の TiAl_3 や 3 元系の $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ でも起こると考える。Chung らが指摘するように、反応拡散が起こる Nb 基材の界面近傍では、発熱により局所的な温度の上昇が起こるが、温度上昇は限定的で他の領域では加熱温度を維持している。この結果、Nb 界面から離れると粒子の成長が困難となるため、粒径は界面近傍での形成時から変化しない。Fig. 7 に示した $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ の微細粒子が Al 側から Nb 基材側まで粒径を変化させない要因はこのように説明ができる。

Fig. 6(a) に示した領域 A の Al 相には、微細粒子が点在して認められない。また、 TiAl_3 粒子の周囲に微細粒子が付着して形成されていない。これらの結果は、Ti と Nb をわずかに含む Al 融液と TiAl_3 粒子間の反応で、微細粒子は形成されないことを示唆する。Al 融液中に分布する TiAl_3 を起点とした微細粒子の形成が困難であることは、領域 A での微細粒子の形成が困難であるともいえる。

微細粒子から構成される領域 B の前方には、 TiAl_3 の粒子が Al 融液中に分布した領域 A が形成されている。しかしながら、微細粒子と領域 A に見られる TiAl_3 粒子との複合組織、すなわち、すでに存在していた TiAl_3 粒子が微細粒子に取り囲まれた組織形態は、Fig. 4 や Fig. 5 の矢印で示した一部を除いて形成されていない。そこで、この TiAl_3 の粒子は Al 融液中に再度溶解込んで分解すると推測する。微細粒子からなる領域 B が成長すると、その前面に位置する TiAl_3 粒子は Ti を Al 融液に供給することで、領域 B の成長に寄与する。この結果として微細粒子からなる均一な領域が成長する。 TiAl_3 粒子の分解を裏付ける根拠として、Fig. 6(d) に示した保持時間 10.8 ks の領域 A に存在する $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ 粒子を挙げる。この $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ 粒子は、Fig. 6(a) に示した保持時間 3.6 ks の TiAl_3 粒子と異なり、片状を呈したものが多い。そこで、Fig. 14 に、Fig. 6(d) に示した $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ 粒子の SEM 像(2 次電子像)を示す。粒子内には大小の空洞が形成されているが、球状ではなく凹凸のあるものが多い。Fig. 4(b) の OM 像とあわせて判断すると、矢印 A で示す粗大な空洞には Al 相が認められ、空洞は貫通していると見られる。また、矢印 B で示すように、空洞は Al 側に開いているため、粒子表面から形成されたと見られる。粒子の片状化と凹凸のある

Fig. 13 A SEM image of the binary Nb-Al specimen heated at 973 K for 172.8 ks.

Fig. 14 A SEM image showing the $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ particles formed in the ternary Nb-Ti-Al specimen heated at 973 K for 10.8 ks.

空洞の形成から、保持時間の長時間化とともに、 TiAl_3 粒子が Ti と Al に分解して Al 融液中に溶け出していることが裏付けられる。しかしながら、 TiAl_3 粒子は球状に変化しながら、粒径を小さくすることで消滅していない。 TiAl_3 粒子が平滑な界面を有していることを踏まえると、Ti と Al の溶出が安定な結晶面と結晶方向以外で起こるために等方的に起こらないためと考えるが、詳細な検討が必要である。ここで、保持時間 10.8 ks の領域 A に存在する $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ 粒子は化学式から分かるように、Nb を含有したものであり、保持時間 3.6 ks の領域 A に存在する TiAl_3 粒子の Ti が Nb へ置換されたものである。このことから、 TiAl_3 粒子が Ti と Al として Al 融液へ分解されるだけでなく、Nb との置換によっても Ti は Al 融液中に掃き出されると示唆される。なお、Fig. 4 と Fig. 5 の矢印で示した領域 B の粗大粒は、領域 A の粒子と同じ TiAl_3 粒子と $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ 粒子であると考えられる。領域 A の粒子に比べて粗大な要因は、最後まで残った薄片状もしくは点状の Ti 箔を起点として、 TiAl_3 粒子が形成したためと考える。形成された位置が最も Nb 基材側に近く、かつ領域 A の TiAl_3 粒子に比べて粗大であることから、Al 側へ動くことができず、領域 B に囲まれたと考える。

5. 結 言

Ti 箔をインサート材として Nb 板と Al 板の間に積層させ、Nb-Al 系金属間化合物の形成を試みたところ、次の結果が得られた。

(1) $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径からなる微細粒子と Al から構成された均一な領域が Nb 界面近傍側から形成される。微細粒子は元素分析と X 線回折から D0_{22} 構造を有する 3 元系 $(\text{Ti,Nb})\text{Al}_3$ から構成されていることを把握した。

(2) 組織形態の特徴を観察することで、微細粒子からなる領域の形成過程を考察した。Ti 箔により TiAl_3 粒子と Ti を溶存した Al 融液が早い段階で形成され、この Al 融液が

Nb 基材の界面で微細粒子を形成する。 TiAl_3 粒子が Al 融液中に分解することで、微細粒子の均一な領域が成長する。

本研究の遂行にあたり、定量分析では日本電子株式会社 藤田憲市氏より、X 線回折では島根県産業技術センター 瀧山直之氏よりご協力を賜りましたこと、ここに記して謝意を表します。また、本研究は科学研究費助成事業(課題番号 17K 06072)の助成を受けて遂行されました。

文 献

- 1) Y. Murayama, S. Hanada and K. Obara: Mater. Trans. JIM **34**(1993) 325-333.
- 2) Y. Murayama, S. Hanada and K. Obara: Mater. Trans. JIM **37**(1996) 1388-1396.
- 3) Y. Murayama and S. Hanada: J. Japan Inst. Metals **60**(1996) 1173-1180.
- 4) T.F. Kumon, R.O. Suzuki and K. Ono: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 967-972.
- 5) T. Hayashi and T. Maruyama: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 514-520.
- 6) T. Hayashi and T. Maruyama: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 1062-1067.
- 7) S. Saito, Y. Abe, H. Tokuno and S. Hanada: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 1080-1085.
- 8) K. Niinobe, I. Sumi and N. Takeshita: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 457-463.
- 9) T. Hasegawa, E. Higuchi, K.-Y. Hwang, T. Shinoda and Y. Oya-Seimiya: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 343-346.
- 10) D.S. Chung, Y. Tomita, M. Enoki and T. Kishi: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1043-1052.
- 11) K. Niinobe, Y. Izuchi and N. Takiyama: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 213-222.
- 12) K. Niinobe, N. Takeshita and I. Sumi: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 216-225.
- 13) A. Hellwig, M. Palm and G. Inden: Intermetallics **6**(1998) 79-94.
- 14) J. Kaneko, T. Murakami and N. Furushiro: J. JILM **39**(1989) 147-166.
- 15) R. Jafari and B. Eghbali: J. Alloy. Compd. **741**(2018) 1030-1039.
- 16) R. Jafari, B. Eghbali and M. Adhami: Mater. Chem. Phys. **213**(2018) 313-323.
- 17) M. Sujata, S. Bhargava and S. Sangal: ISIJ Int. **36**(1996) 255-262.
- 18) K. Niinobe and D. Takeda: Collected Abstracts of the 2020 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals and Materials, (2020) No. P41 (online).