固液界面反応による Nb₃Al(A15)相の形成過程 (その2)*1

長谷川高洋*2 篠田哲守 清宮義博

明星大学先端材料開発研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 3 (2001), pp. 171-174
© 2001 The Japan Institute of Metals

Formation Process of A15 type Nb₃Al Phase by the Solid/Liquid Interfacial Reaction (II)

Takahiro Hasegawa*2, Tetsumori Shinoda and Yoshihiro Oya-Seimiya

Advanced Materials Reserch and Development Center, Meisei University, Hino 191-8506

Formation process of A15 Nb₃Al phase at the interface between Nb (solid) and Al (liquid), together with the corresponding change in superconducting transition temperature, T_c , was pursued by varying the heating time to 1/3, 1 and 3 h at 2073 K on the Nb/Al composite made of roughly the same volume of Al and Nb rods inserted in a Nb tube, cold rolled to give a 25% reduction in diameter. The results are as follows. (1) Al oxide particles are concentrically arrayed in the vicinity of the inner circumference of the Nb tube of the composite, which might be formed at the solid/liquid interface in the initial stage of the reaction. (2) On the outside of those “circularly arrayed oxides”, the layer of A15 phase grows, as well as a lamellar mixture of (A15 + the Nb-Al solid solution) adjacently, towards the outer side of the Nb tube, and, on the inside nearby the “circularly arrayed oxides”, σ (Nb₂Al) phase is precipitated agglomeratively when the heating time is less than 1 h. (3) When the heating time is increased to 3 h, the inner part of the “circularly arrayed oxides” is as a whole transformed into a fine mixture of (A15 + σ) phases. (4) The onset T_c values of the composite attain to 16.5 K, 17.3 K, and 18.0 K, respectively, after heated for 1/3, 1 and 3 h at 2073 K, followed by the annealing at 1173 K for 3 h, furnace cooled.

(Received November 24, 2000; Accepted January 17, 2001)

Keywords: Nb₃Al, interfacial reaction, superconducting materials

1. 緒 言

著者らは Nb₃Al 系超伝導材料作成に関する基礎的知見を得ようと、Nb-Al 複合体を 1873 K 以上の高温不活性雰囲気下で熱処理し、Nb/Al 界面での反応生成物や生成過程を調べてきた¹⁾。先の研究では 1973 K 以下の場合、界面に沿って平滑状に A15 相が生成するが、2073 K では A15 相と σ 相との界面は平滑であるのにたいし、Nb(Al)_{ss}(Nb-Al 固溶体)との界面では激しい凹凸が生ずることを明らかにした。本研究では、この A15/Nb(Al)_{ss} 界面で発生する凹凸に焦点をあて、2073 K での Nb/Al 界面反応をさらに詳しく調べることを目的とした。また、2073 K で超伝導相の超伝導遷移温度 T_c を実測し、反応時間との関係も求めた。

2. 実 験 方 法

前報¹⁾と同様 99.99 mass% Nb および 99.999 mass% Al 板を原料とし、アーク溶解にて Nb および Al ボタンを作成し、それぞれを冷間圧延により、Nb は約 $\phi 8$ mm および $\phi 2$ mm の棒とし、Al は $\phi 2$ mm の棒とした。 $\phi 8$ mm Nb 棒に約 $\phi 5$ mm の穴をあけ、それに 2 本の Al 棒と 2 本の Nb 棒を挿

入し、これを外形 $\phi 2$ mm まで冷間圧延し、Nb/Al 複合体を作成した。Nb 棒をさらに内部に挿入したのは A15 形成のための反応面積をできるだけ増そうとしたためである。Al の蒸発を避けるため、Nb/Al 複合体の両端をハンマーで潰し、Al が表面に露出しない構造とした。これら複合体試料を Ar 雰囲気炉頭部(約 473 K)につるし、炉中心部温度が 2073 K に達したのち、それら試料を中心部に移動させ、1/3, 1 および 3 h 保持した。所定の時間保持後、それら試料を炉低部(約 373 K)に落とし急冷(約 1700 K/3 s 以下)した。

加熱後、切り出した各試料の横断面について、前報¹⁾と同様、陽極酸化着色法、EPMA、SEM-EDX、細束 X 線回折装置を用いて相の同定、濃度変化および組織観察を行った。 T_c は 4 極端子法を用いて測定した。2073 K からの急冷試料に、さらに 1173 K-3 h 炉冷熱処理をほどこした後、 T_c を測定した。抵抗測定端子間隔は約 3 mm であった。

3. 結果および考察

3.1 試料断面全体の組織的特徴

2073 K で所定時間保持後急冷した試料の横断面を着色法で組織観察すると、1 h 加熱試料までは中心部に Nb 棒が残存し、この Nb 棒の外周および Nb チューブ内面に沿って青味を帯びた A15 相と思われる帯状が明確に観察できた。しかし、3 h 加熱試料では着色による相境界部が明瞭に観察さ

*1 2000年10月2日日本金属学会秋期大会において発表

*2 明星大学大学院生(Graduate Student, Meisei University)

れず、中心部は全体が青味を帯び、外側に向けて $\text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 相特有の黄色部へ連続的に色調が変化していた。

Fig. 1(a)に1 h加熱、(b)に3 h加熱の場合の着色組織を比較して示す。いずれの試料も図中矢印で示したように粒子がNbチューブ内周円と同心円上に散在している。粒子をSEM-EDXで分析するとAlとOが検出されたので恐らく Al_2O_3 と考えられる。粒子の数や大きさ(5~20 μm)は加熱時間が長くなるとともに増大している。一方、内部のNb棒の周りにはこれら粒子は殆ど見当たらなかった。

Nb/Al複合体中にはNb/Al界面に吸着された酸素や空気が残存していると考えられ、これらが、冷間加工中に密着性の悪い外周部へ集まり、固液反応のかなり初期の段階で、Alと反応しAl酸化物を形成し、球状粒子に成長し、そのまま固液界面近傍に固定化されたのではないかと考えられる。しかし、これら酸化物粒子の成因は複雑で不明な点も多い。Fig. 1(a)および(b)から分かるように、円状配列酸化物はA15相より試料内側に形成されている。これら酸化物粒子が初期の固液界面近傍に固定化されたとすると、これらはA15相が初期界面のどちら側に形成されていくかを示すマーカー的役割を果たすことになる。

3.2 Nb/Al境界部の相変化

Fig. 2に、1/3 h(a)、1 h(b)および3 h加熱(c)試料における相境界部のSEMによる拡大組織を示す。図より分かるように1/3 hおよび1 h加熱では、写真左側(試料内側)から、 σ (Nb_2Al)相、A15相、 $\text{A15} + \text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 混合相、および $\text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 単相へと変化している。Fig. 3に1 h加熱試料のSEM-EDXによるライン分析結果の一例を示す。同図よりA15相内ではAl濃度が σ 相側から $\text{A15} + \text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 混合相

へ向けて減少していること、 $\text{A15} + \text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 混合相では図中B, C, D点の $\text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ と思われるところでAl濃度が減少し、Nb濃度が上昇していることが分かる。Fig. 4に1 h加熱試料の内部Nb棒の界面状況を示す。この場合もFig. 2(b)に示した状況とほぼ同じであった。すなわち、Nb棒の外側から内側に向かって σ 相、A15相、 $\text{A15} + \text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 混合相、および $\text{Nb}(\text{Al})_{\text{ss}}$ 単相へと変化していた。なおFig. 2(a)の左端に見えるのは $\sigma + \text{DO}_{23}(\text{NbAl}_3)$ 相の共晶組織であ

Fig. 3 Line analyses by SEM-EDX for the 1 h-heating specimen. The label S. L. implies the scanning line. The points A, B, C, and D on the line show the phase interfaces where Al concentration varies some drastically. The Nb concentration profile is represented by 2000 counts s^{-1} /full scale, and the one for Al by 500 counts s^{-1} /full scale.

Fig. 1 Anodic etching micrographs of the Nb/Al composite samples, heated for (a) 1 h, and (b) 3 h at 2073 K. Al oxides (indicated by arrows) are concentrically arrayed along the inner wall of outer Nb tube of the composite.

Fig. 4 Lamellar structure formed around the inner Nb rods.

Fig. 2 SEM micrographs of the Nb/Al composite samples, heated for (a) 1/3 h, (b) 1 h, and (c) 3 h at 2073 K.

り, 同(b)の左下隅に見えるのが共晶組織と Al 酸化物である。

一方, 3 h 加熱試料では Fig. 2(c) より分かるように, 左側(試料内側)に塊状の σ 相が見当たらず, A15 相, A15 + Nb(A1)_{ss} 混合相, および Nb(A1)_{ss} 単相領域へと変化している。これら相のうち, A15 相と A15 + Nb(A1)_{ss} 混合相(以下“ラメラ状領域”と呼ぶ)の試料断面円に垂直方向の平均的厚み, d , を加熱時間, t , の関数として示すと Fig. 5 のようになる。ここで, 3 h 加熱試料での A15 相の厚みは 3.1 節で指摘の円状配列酸化物を基準にその外側の A15 相部分について計測したものである。1 h 加熱試料については, 内部 Nb 棒のまわりについて計測した値も示してある。

Fig. 5 より, ラメラ状領域の d と加熱時間 t との間には

$$d = a(t - t_0)^{1/2} \quad (1)$$

のような関係があり, 広義の意味で $t^{1/2}$ 則に従っていることが分かる。ここで t_0 および a は t に依存しない定数である。2073 K で t_0 は 894 s (14.9 min) であり, 形式上はラメラ状領域の成長が起こらない潜伏期あるいは A15 相の平滑的成長期に相当している。一方, A15 単相域は $t^{1/2}$ 則には従わず, 1 h 加熱まではごく僅かな成長であるが, 3 h 加熱で急速に成長している。

円状配列酸化物との比較でみると, A15 相や A15 + Nb(A1)_{ss} 混合相は明らかにその外側に形成されている (Fig. 1 参照)。したがって, 3.1 節で述べたように, もし円状配列酸化物が反応初期の固液界面のマーカーとなるとすると, A15 相や A15 + Nb(A1)_{ss} 混合相は液相から Al が固体 Nb を通って拡散し, 固体 Nb 側に向かって成長したことになる。

以上は一応ラメラ状組織が定温加熱中に形成されたことを想定し, 解析したものである。しかし, 今のところ, ラメラ状組織は過飽和 Nb(A1)_{ss} が冷却中に 2 相分離し形成された可能性も否定できない。もし, 後者が正しいとすると, d は過飽和 Nb(A1)_{ss} 領域幅に対応し, t_0 は過飽和 Nb(A1)_{ss} 領域の成長が起こらない潜伏期と言い替える必要があろう。ラメラ状組織が定温加熱中に形成されるのか, それとも冷却中に

相分離し形成されるのかは極めて興味ある点であるが, 結論は今後の研究を待たねばならない。

3.3 1 h 加熱と 3 h 加熱組織の比較

Fig. 2 より判断して, 加熱時間の増大とともに, ラメラ状領域の根元部分はラメラ間隔が広がるとともに, Nb(A1)_{ss} 相領域を食いつぶして A15 相単相に変態しているように見える。3 h 加熱材で中心部を細則 X 線回折すると A15 相と σ 相のピークが観測され, A15 型 Nb₃Al 相ピークから推定した格子定数 5.1875 Å であった。これは Jorda らのデータ^{2,3)}より Al 濃度 22 mol% に相当する。また中心部の代表的個所を SEM-EDX ライン分析した結果を Fig. 6(a)へ, その代表的微細組織を Fig. 6(b)に示す。中心部には塊状の σ 相は認められず, 結晶粒状の楕円体に分かれ (Fig. 6(b)), その中にはさらに細かい 2 相組織 (Fig. 6(a)) となり, 全域が微細な A15 相と σ 相の混合相をなしていると思われる。

以上の組織観察から言えることは, 1 h 加熱までは試料内部は (Liquid + σ) であったが, 3 h では Nb 棒部と Liquid 部が混在一体となって, (σ + A15) 固体混合相に変態しているという事である。Fig. 2(a) で見えていた σ 相の塊は 3 h 加熱の (b) では消えている。この σ 相の分解がどの様に起こるのか, また Nb 棒部がどのような過程を経て分解し, Fig. 6 に見えるような (σ + A15) の微細組織となるかは, 今のところ不明である。それらの解明は, ラメラ組織の形成機構を含めて, 今後の研究に待たねばならない。

3.4 超伝導遷移温度, T_c

Fig. 7 に, 2073 K でそれぞれ 1/3 h, 1 h, および 3 h 加熱し, 急冷後さらに 1173 K で 3 h 加熱し炉冷した試料について, 電気抵抗, R , と温度, T , の関係を示す。図から, 1/3 h, 1 h, および 3 h 加熱材の Onset T_c はそれぞれ 16.5 K, 17.3 K, および 18.0 K となった。また遷移幅 ΔT_c (T_c (onset) - T_c (offset)) は 1/3 h, 1 h 加熱で約 0.56 K と大きく, 3 h 加熱で約 0.1 K と小さかった。Nb₃Al 合金の T_c は, Al < 22 mol% では 1.9 ~ 2.4 K/mol% Al の割合で, Al 濃度に強く依存して変化すると報告されている^{2,3)}。Fig. 2(a), (b), および (c) で A15 相と考えられる個所の Al 濃度を SEM-EDX で測定すると, それぞれ 20.39 ± 0.2 , 20.56 ± 0.2 , および $20.47 \sim 21.98 \pm 0.2$ mol% であった。誤差範囲は部位による

Fig. 5 Dependence of the growth thickness of A15 and the lamellar layers, d , on heating time, t , for the A15 layer and the lamellar mixture of A15 + Nb(A1)_{ss}. The constant ' t_0 ' for the lamellar mixture is 894 s, and 0 for the A15 layer.

Fig. 6 (a) Line analyses by SEM-EDX (magnified by 5000), with the same full scales for Nb and Al profiles as those in Fig. 3, and (b) microstructure ($\times 800$) at the central portion of the 3 h-heating specimen.

Fig. 7 Electric resistance vs. temperature relationships for the specimens heated for 1/3 h, 1 h, and 3 h at 2073 K, followed by the annealing of 3 h at 1173 K, furnace cooled.

変化幅であり、中心部に向けて Al 濃度は増す傾向にある。中心部の X 線回折による格子定数からは Al 濃度は約 22 mol% と算定されたことは先に述べた。加熱時間とともに Al 濃度は増加傾向にある。加熱時間による T_c の変化は 0.7~0.8 K であるから、上で述べた Al 濃度- T_c の関係が成立すると、本実験の T_c 変化を説明するには 0.31~0.39 mol% の Al 濃度変化が必要となる。それに比べると 1/3 h と 1 h 加熱試料の A15 相 Al 濃度差がやや少ないように思えるが、実際の T_c は電気抵抗測定回路系での超伝導相を構成する試料部の平均的 Al 濃度に依存して決まると考えられ、それら要因によるバラツキを考えると、本実験の T_c 変化は主に Al 濃度変化に起因すると考えられる。

4. 結 言

Al 棒および Nb 棒を Nb チューブで包んだ複合体を Ar 雰囲気中 2073 K で 1/3 h, 1 h および 3 h 加熱急冷し、複合体断面を、陽極酸化着色法, EPMA, SEM-EDX, 細束 X 線

回折を用い調べた結果、以下の諸点を明らかにした。

(1) 試料円形断面には同心円状に Al 酸化物粒子が散在していた。しかし、内部の Nb 棒の周りには Al 酸化物粒子は認められなかった。この“円状配列酸化物”は反応初期の Nb/Al 固液界面で形成されたものと思われる。

(2) 円状配列酸化物の外側では、いずれの加熱時間でも A15 相とそれに続いてラメラ状の A15+Nb(Al)_{ss} 混合相が形成された。内側では、1 h 加熱までは、塊状の σ 相が形成され、さらに内側に Nb 棒の残留部分と加熱時間中液相で残った領域が識別された。3 h 加熱では、塊状の σ 相や Nb 棒の残留部分は消え、全域がほぼ微細な A15+ σ 混合相であった。

(3) A15 相は 1 h 加熱までは時間とともに僅かに成長したが、3 h 加熱で急速に成長した。A15+Nb(Al)_{ss} 混合相のラメラは 1/3 h までは A15 の層に垂直に成長したが、以後はいくつかの方位に分かれて成長した。A15+Nb(Al)_{ss} 混合相の試料断面円垂直方向の平均厚み、 d , は、加熱時間、 t , とほぼ $d=a(t-t_0)^{1/2}$ の関係にあった。ここで a および t_0 は時間に依存しない定数である。

(4) 1/3 h, 1 h, および 3 h 加熱ごと 1173 K-3 h 炉冷処理を加えた試料の超伝導遷移温度、 T_c , は onset でそれぞれ 16.5 K, 17.3 K, および 18.0 K であった。また遷移幅 ΔT_c ($T_c(\text{onset})-T_c(\text{offset})$) は 1/3 h, 1 h 加熱で約 0.56 K と大きく、3 h 加熱で約 0.1 K と小さかった。

文 献

- 1) T. Hasegawa, E. Higuchi, K.-Y. Hwang, T. Shinoda and Y. Oya-Seimiya: J. Japan Inst. Metals. **64**(2000) 343-346.
- 2) J. L. Jorda, R. Flukiger and J. Muller: Jr. Less-Common Met. **75**(1980) 227-239.
- 3) J. Kwo, R. H. Hammond and T. H. Gebelle: Jr. Appl. Phys. **51**(1980) 1726-1732.