Nb-25 at%Zr 超電導合金の相変化速度*

添 野 浩** 黒 田 哲 郎**

Kô Soeno and Tetsurô Kuroda : Kinetics of Beta-Phase Decomposition and the Precipitation of Alpha-Zirconium in Nb-25 at% Zr Superconducting Alloy. The kinetics of beta-phase decomposition and the precipitation of alpha-zirconium were investigated by measuring the change in electrical resistivity at liquid nitrogen temperature. Studies on the reaction in the miscibility gap region were carried out by rapidly heating the specimens which were previously quenched from 1200°C or cold-worked after the quenching. The kinetics of the decomposition are conveniently described with T-T-T curves extending from 650°C to 800°C. It is evident that there is a general acceleration of the decomposition in the cold-worked specimens. For example, the 50 per cent decomposition lines in 25 to 75 per cent cold worked specimens are displaced to about 1/10 of that for the specimens quenched from 1200°C.

In order to investigate the precipitation of alpha-zirconium, specimens after about 75 per cent beta-phase decomposition, heated at 750°C for 46 hr after 75 per cent cold drawing, were used and the reaction rate was measured between 400°C and 500°C. The time required to attain about 95 per cent of the transformation were about 10^3 min at 500°C and about 6×10^3 min at 400°C. The acceleration of the precipitation by cold work are also shown in the specimens cold-worked after the beta-phase decomposition treatment.

(Received November 16, 1967)

I. 緒 言

Nb-25 at%Zr 合金は超電導 マグネットの コイル材として注目されているが⁽¹⁾⁽²⁾, その磁場-電流特性は加工と熱処理によつて大きく変化する^{(3)~(5)}. Fig.1 の Nb-Zr 系の状態図⁽⁶⁾から明らかなように, Nb-25 at%Zr 合金は 610°

Fig.1 Nb-Zr diagram⁽⁷⁾.

~950°C の範囲で $\beta(bcc) \rightarrow \beta_{Nb}(bcc) + \beta_{Zr}(bcc)$ の二相分離, 610°C 以下では二相分離で生成した β_{Zr} が $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha-Zr(hcp) + \beta_{Nb}$ の共析分離を行ない, 実際にこれらの相変化が関与する温度範囲で熱処理されて特性の向上がはかれるにもかかわらず⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 相変化速度については Love ら⁽⁷⁾ の二相分離速度の研究を除いてはほとんど定量的測定が行なわれていない. 磁場-電流特性をよくするには, 一般に冷間加工と熱処理とが組合わされるので⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 上記相変化速度におよぼす冷間加工の影響を明らかにする研究を行なった.

II. 実 験 方 法

1. 試 料

電子ビーム溶解炉で溶解した合金を中間焼鈍を行ないながら 2.0~1.0 mmφ まで加工し, これを石英管中に真空封入して 1200°C で 7 hr 焼鈍後水冷した. 試料の結晶粒径は 40~70 μ で, また分析成分は Nb-24.4 at%Zr である. すでに明らかにされているように^{(3)~(7)}, $\beta \rightarrow \beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ の二相分離速度は小さいので, 1200°C からの急冷によつて β 相を容易に室温に過冷却できる. そこで 1200°C から水冷した試料 (1.0 mmφ) について 650°~800°C における二相分離速度を調べた. また冷間加工の影響を明らかにするため, 2.0, 1.4, 1.15 mmφ の試料を 1200°C から水冷したのち 1 mmφ まで冷間線引してそれぞれ 75, 50, 25% の加工を与え, 650°~800°C における二相分離速度を調べた.

** 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; 硬超電導体の研究 (第 21 報)

(1) C.W. Berghout: Phys. Letters, **1** (1962), 292.

(2) T.G. Berlincourt: Brit. J. Appl. Phys., **14** (1963), 749.

(3) M. S. Walker, R. Stickler and F. E. Werner: Z. Metallk., **54** (1963), 331.

(4) 太刀川, 岡井: 本誌, **28** (1964), 16.

(5) 土井, 石田, 梅沢: 本誌, **30** (1966), 213, 220.

(6) B.A. Rogers and D.F. Atkins: Trans. AIME, **203** (1955), 1034.

(7) G.R. Love and M.L. Picklesimer: Trans. AIME, **236** (1966), 430.

つぎに二相分離試料を 610°C 以下の温度領域 ($\alpha\text{-Zr}$ と βNb とが安定な領域で以下便宜上共析分離領域とよぶ) に保持した場合の析出速度を明らかにするため、 1200°C から水冷した $2.0\text{ mm } \phi$ の試料を $1\text{ mm } \phi$ に冷間線引して 75% の加工を与え、 750°C において 46 hr 加熱して約 75% 二相分離させてから水冷し、これを $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 間の一定温度に急熱して相変化の進行を調べた。

2. 相変化速度の測定法

試料を所定温度まで約 5 min 以内に到達するよう急熱して、ある時間保持後室温まで急冷し (冷却速度約 $150^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、液体窒素 (-196°C) 中に試料を浸漬してこの温度における電気抵抗を測定する操作をくり返して相変化の進行を調べた。電気抵抗は通常の電位差計法により、 $0.01\ \Omega$ の標準抵抗を用いて試料に 0.1 A の定常電流を流し、試料上の規定寸法 (80 mmL) 間における電位差を測定して求めた。なお試料はすべて 10^{-5} mmHg の真空中で熱処理された。

III. 実験結果および検討

1. 二相分離速度の測定結果

測定結果の一例を Fig. 2 に示す。これは、II. 2 で述べ

Fig. 2 Resistivity change at liquid nitrogen temperature during ageing at 700°C .

たように、二相分離温度から試料を室温まで急冷し、つぎに液体窒素中に冷却してこの温度での電気抵抗の変化を測定したものである。この結果を $\beta \rightarrow \beta_{\text{Nb}} + \beta_{\text{Zr}}$ の進行にともなう電気抵抗の減少として扱うまえに、 β_{Nb} と β_{Zr} が冷却過程で無拡散変態をおこして電気抵抗の異常変化をひきおこす可能性があるか否かを検討しておく必要があると考えられる。 β_{Nb} の冷却中におこる変化として考えられるのは $\alpha \rightarrow \text{Zr}$ の析出反応のみであるから、 β_{Zr} が冷却過程で無拡散変態をおこして ω 相を生成する可能性⁽⁸⁾⁽⁹⁾だけが検討を要する問題である。 $650^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 間で長時間二相分離した

の β_{Zr} の組成を Fig. 1 から推定すると約 20~35 wt% (19.7~34.6 at%) Nb である。Cometto ら⁽⁸⁾ は Zr-Nb について無拡散変態によつて ω 相を生成しはじめる温度 (以下 ω_s と略称) を Nb 17.5 wt% まで測定しているのを、これを高 Nb 側に外挿して ω_s を推定すると、20 wt% Nb で約 40°C 、25 wt% Nb で約 -200°C になる。したがって長時間二相分離したの β_{Zr} の ω_s は比較的低温と推定されるので、25~75% の冷間加工試料を $650^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で 10^4 min 二相分離した試料を水冷し、室温から液体窒素までの電気抵抗を測定したが、いずれの温度で二相分離した試料にも ω 相の生成によると思われる電気抵抗の異常増加⁽⁸⁾は認められなかった。また冷間加工後 700°C で 10^4 min 二相分離させた試料についても、 $1^{\circ}\sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で徐冷しながら電気抵抗を測定したが、この場合も冷却中に明白な電気抵抗の異常変化は認められなかった。徐冷中の相変化としては、 β_{Nb} からの $\alpha\text{-Zr}$ の析出、 β_{Zr} の時効にともなう ω 相の析出⁽⁸⁾などが考えられるが、これらに相当する電気抵抗の変化も明らかに認め難い。

Nb-25 at%Zr 合金の場合完全に二相分離が進行しても β_{Zr} はただか 20 wt% で、また Cometto ら⁽⁸⁾ の研究から推定して β_{Zr} が無拡散変態をおこしてもその 1 部が ω 相に変態するにすぎないので、それにともなう電気抵抗の異常増加は無視してもよいと推定される。なお加工試料の場合、測定された電気抵抗減少の中には、加工によつて導入された格子欠陥、とくに原子空孔の回復による抵抗減少も含まれると推定されるが[†]、目下のところこれを二相分離による抵抗減少と厳密に区別して扱うのは困難である。しかし冷間加工試料を室温から 50°C とびに昇温しながら各温度 30 min の等時焼鈍を行なつて液体窒素温度における電気抵抗の変化を測定し、 500°C まではほとんど電気抵抗に変化が認められないことを確認している。したがって二相分離温度に急熱する過程で、二相分離とは明らかに区別して考えなければならないような大きい電気抵抗の減少はおこっていない。そこで、 t 時間二相分離温度に保持したの β_{Zr} の比抵抗を ρ_t として、最終的な比抵抗の変化を $\Delta\rho_{\infty} = \rho_{\infty} - \rho_0$ とおくと、25~75% の冷間加工を与えた試料では、 $600^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 間の二相分離温度で、いずれも約 15000 min 以内の測定によつて容易に $\Delta\rho_{\infty}/\rho_0$ が推定される。 $\Delta\rho_{\infty}/\rho_0$ は二相分離温度で変化し、また同一二相分離温度でも試料に与えた冷間加工度で変化する。この結果をまとめたものが Fig. 3 である。

Fig. 1 から明らかなように、二相分離後の β_{Nb} および β_{Zr} の組成および量は二相分離温度の如何によつて変化するるので、 $\Delta\rho_{\infty}/\rho_0$ も一定値を示さないことは容易に予想される。とくに二相分離温度を低くするほど最終的な比抵抗の変化率が大きく測定される点が注目されるが、この原因の一つとして、二相分離後の β_{Nb} および β_{Zr} の溶質原子濃度が、

(8) D. J. Cometto, G. L. Houze, Jr. and R. F. Hehemann: Trans. AIME, **233** (1965), 30.

(9) R. F. Hehemann and S. T. Ziegler: Trans. AIME, **236** (1966), 1594.

† 加工試料は、 800°C までの二相分離温度では再結晶しない。たとえば 85~93% の加工試料で再結晶温度は約 1000°C 付近と報告⁽⁵⁾⁽⁷⁾されている。

温度を低くするほど小さくなることが指摘される。また一定の二相分離温度では加工度が大きい試料ほど $\Delta\rho_\infty/\rho_0$ が

Fig.3 Final resistivity decrease after ageing cold worked specimens.

Fig.4 T-T-T diagram for the specimen of 25 per cent cold drawing. f : Fractional change in resistivity ($\Delta\rho_i/\Delta\rho_\infty$)

小さい傾向があるが、これは二相分離前の試料の比抵抗が冷間加工によつて増加し二相分離中に完全な再結晶がおこらないため、二相分離による比抵抗の減少率が小さく評価されることによると推定される。

さて、 $\beta \rightarrow \beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ の進行量が $\Delta\rho_i/\Delta\rho_\infty$ に比例するとして、各温度における比抵抗変化の測定結果を T-T-T 曲線にまとめると Fig.4~Fig.6 のようになる。1200°C で 7 hr 焼鈍後水冷した試料では、15000 min までの測定では $\Delta\rho_\infty/\rho_0$ を実験的に求められなかつたので、Fig.3 の結果を加工度 0 に外挿して $\Delta\rho_\infty/\rho_0$ を推定し、これから Fig.7 の T-T-T 曲線を得た。Fig.7 には、比較を容易にするため冷間加工試料の T-T-T 曲線も示したが、冷間加工によつて二相分離速度が加速され、変化量 25% および 50% に相当する時間が 1 桁短縮されることが明らかである。

Photo.1 (a) および (b) は 1200°C で 7 hr 焼鈍後水冷した試料およびこれを二相分離させた試料の組織であるが、バ

Fig.5 T-T-T diagram for the specimen of 50 per cent cold drawing.

Fig.6 T-T-T diagram for the specimen of 75 per cent cold drawing.

ーライト状組織[†]が結晶粒界から粒内に向つて成長する形式(これを Type I とよぶ)の他に粒内にも析出相があらわれ(これを Type II とよぶ)、保持時間の経過にともない漸次周囲に拡張する状態も認められる。Photo.1 (b) で、結晶粒内に黒く腐食された領域が Type II による二相分離組織

Fig.7 Resistivity change at liquid nitrogen temperature during ageing the specimens quenched from 1200°C, and T-T-T diagram deduced from the resistivity change.

[†] Photo.1 (b) では、パーライト層間距離が小さいためパーライト状組織が明瞭でないが、700°C 以上の二相分離温度になると 400 倍程度でもパーライト組織が明瞭に観察されるようになる。

である。Love ら⁽⁷⁾も同様な観察結果を明らかにしており、Type I と Type II ではその kinetics が異なり、また

(a) 1200°C x 7 hr → W.Q. (Grain dia. 40~70 μ)
(b) 1200°C → W.Q. → 650°C x 8000 min
(c) 1200°C → W.Q. → 75% cold drawing → 750°C x 10⁴ min
(d) 1200°C → W.Q. → 75% cold drawing → 800°C x 10² min
Photo.1 Optical micrographs. (×400)

Type II による組織領域は結晶粒径が小さい試料ほど減少し、結晶粒径が 50 μ 以下の場合には事実上認められなくなると報告している。以上の観察結果から結晶粒界が nucleation site として重要な役割をしていることが予想されるが、事実二相分離速度が結晶粒径に著しく影響されることが明らかにされている⁽⁷⁾。Type I は不連続析出、Type II は連続析出である可能性が考えられるが、この点についての検討は今後の問題である。

Photo.1(c) は冷間加工試料の二相分離組織の例であるが、この場合とくに少量の二相分離を行なわせたのちの組織(Photo.1(d)参照)を検討することにより、単に結晶粒界のみでなく、加工歪の大きい個所から二相分離が開始する状態がよく観察される。冷間加工によつて二相分離速度が促進される原因の一つとして、nucleation site の増加にともなう析出相間の平均距離の減少が重要であることが指摘される。

Fig.8 Changes in tensile strength during ageing at 750°C.

Fig.8 は二相分離にともなう機械的性質の変化を調べた結果で、各測定点は3本の引張り試験を平均したものである。1200°C で 7 hr 焼鈍後水冷した試料では、二相分離量が小さい範囲でわずかに硬化するが、約 2000 min 以上の保持時間で漸次軟化する傾向が認められる。すなわち二相分離により著しい硬化を示さないことが結論される。冷間加工試料では 5 min 保持で急速に軟化しているが、これは Photo.1(d) の組織写真からも推定されるように再結晶による軟化ではなく、加工歪の回復が主原因と推定される。その後若干の硬化を示したのち再び軟化する。

2. 共析分離領域における相変化

Fig.9(a) は 75% 冷間加工材を 750°C で 46 hr 加熱して、約 75% 二相分離を進行させてから急冷した試料を 500°C

Fig.9 Resistivity change during ageing at 500°C (left) and an isochronal ageing curve (30 min at each temperature) of the specimen aged at 500°C for 1850 min (right).

に加熱保持して、液体窒素温度における電気抵抗の変化を測定した結果で、Fig.9(b) は 500°C に 1850 min 保持した試料を 500°C から 800°C まで 25°C とびに温度を上昇させながら 30 min 焼鈍後空冷して、液体窒素温度における電気抵抗の変化を測定した結果である。Fig.1 によると、610°C 以下の温度領域では二相分離で生成した β_{Nb} および β_{Zr} のいずれからも α -Zr を析出し得ることになり、また生成した α -Zr は 610°C 以上に加熱されると消失する。したがって Fig.9(a) の電気抵抗の減少は Fig.9(b) の結果からみて、主

Fig.10 T-T-T diagram for the precipitation of α -zirconium. Specimens used were prepared under the conditions indicated in Fig.9(a).

として α -Zr の生成によることが推定される。しかし本実験の測定方法では β_{Nb} からの析出と β_{Zr} からの析出とを区

Fig. 11 Relation between $\left\{-\log\left(1-\frac{\Delta\rho_t}{\Delta\rho_\infty}\right)\right\}$ and time, t .

Fig. 12 Resistivity change at liquid nitrogen temperature during ageing. The specimens were prepared under the conditions indicated in Fig. 9(a) and cold-drawn to various reductions.

Fig. 13 Resistivity change at liquid nitrogen temperature during ageing. The specimens were prepared under the conditions indicated in Fig. 9(a) and cold-drawn to various reductions.

別して扱うことが困難である。

Fig. 10 は、約 75% 二相分離を進行させた試料を 400°~500°C 間の一定温度に保持して Fig. 9(a) と同様な方法で液体窒素温度における電気抵抗の変化を測定し、二相分離の場合と同様 $\Delta\rho_t/\Delta\rho_\infty$ が反応量に比例するとして T-T-T 曲線を作成した結果である。なお、500°C では 3 試料、400°C では 2 試料について測定を行ない、また $\Delta\rho_\infty/\rho_0$ は Fig. 9(a) の測定結果から推定されるように約 20% 程度である。

T-T-T 曲線のノーズ (nose) より低温側と推定される 450°~400°C 間の測定結果で、変態量 50% に相当する時間の対数と絶対温度の逆数との関係から活性化エネルギー (E) を求めると約 22 kcal/mol になる。反応量が大きくなると活性化エネルギーも増加する傾向があり、たとえば変態量 80% の場合をとると $E=26$ kcal/mol になるが、いずれも α -Zr の析出反応から期待される値よりも小さく、Nb 中の侵入型溶質原子の拡散の活性化エネルギー⁽¹⁰⁾ 程度の大きさである。したがって β_{Nb} あるいは β_{Zr} 中における Zr の拡散としては、たとえば結晶粒界とか転位の芯などのような格子欠陥を考慮に入れた機構を仮定しなければならないと考えられるが、これについての詳細な検討は今後の問題として残される。

Fig. 11 は、電気抵抗の測定結果を

$$\left(\frac{\Delta\rho_t}{\Delta\rho_\infty}\right)=1-\exp(-kt^n) \quad (1)$$

$$\text{ただし } \Delta\rho_t=\rho_t-\rho_0, \quad \Delta\rho_\infty=\rho_\infty-\rho_0$$

の速度式にしたがつてプロットした結果である。

$\Delta\rho_t/\Delta\rho_\infty$ が約 0.85 までは (1) 式にかなりよく一致し、また n の値も 1.15~1.33 で大体 1 次反応に近い。しかしすでに指摘したように、測定された電気抵抗の変化には β_{Nb} と β_{Zr} からの析出が重畳して含まれ、さらに詳しくは約 25% 残留する β 相の変化なども含まれているので、(1) 式と実測結果との差の詳細な検討は困難である。

Fig. 12 および Fig. 13 は、75% 冷間加工材を 750°C で約 75% 二相分離させてから急冷し、これをさらに 25, 50, 75% 冷間線引した後、500°C および 400°C に保持して液体窒素温度における電気抵抗の変化を測定した結果である。なお破線で示した曲線は、 $\Delta\rho_t/\Delta\rho_\infty$ が反応量に比例するとして電気抵抗の測定結果を規格化したものである。冷間加工の影響が明らかに認められ、その影響は二相分離の場合と同様とくに変態量の小さい範囲で大きいことがわかる。

なお 500°C で時効した場合の機械的性質の変化も調べたが、時効により著しい変化は認められなかった。

IV. 総 括

電気抵抗の測定により、Nb-24.4 at% Zr 合金の 650°~800°C 間における二相分離速度を測定した結果によれば、二相分離は冷間加工によつて顕著に促進され、たとえば 700°~800°C 間で 50% 相変化が進行するに要する時間は加工しない試料で約 10⁴ min であるが、25~75% 加工試料では約 1/10 に短縮されて 600~1500 min 程度になる。なお二相分離の進行形式の一つとして、結晶粒界から開始

(10) R.W.Powers and M.V.Doyle: Trans. AIME, 209 (1957), 1285.

してパーライト状の組織をなして粒内に成長する形式が重要であることが認められるので、結晶粒を微細化してもかなり促進されることが予想される。

75% の冷間加工を与てから 750°C で二相分離を行なつた試料を 400°C ~ 500°C に保持して α -Zr の析出によると推定される電気抵抗の減少を測定し T-T-T 曲線を求めた。 α -Zr の析出は二相分離に比較して進行が容易で 500°C で約 10³ min, 400°C で約 6000 min 程度ではほぼ完了する。 α -Zr の析出もまた冷間加工によつて促進され、たとえば上

記の試料を 25~75% 加工してから 400°C あるいは 500°C に保持すると、50% 析出が進行する時間で比較して約 1/2 ~ 1/5 に短縮されて 400°C で 250~600 min, 500°C で 50 ~ 150 min 程度になる。

以上の実験を行なうに当り、御助言を賜つた日立研究所、根本 正博士、小野健二博士(現 日立金属)、小川浩三氏(現 日立化成)、飯塚富雄氏、多田直文氏ならびに中央研究所 前田清治郎博士、土井俊雄博士に感謝するとともに熱心の実験を遂行された橋本健一君に謝意を表する。