Nb-60 Ti-5 Zr 超電導合金の析出について*

北 田 正 弘** 土 井 俊 雄**

Masahiro Kitada and Toshio Doi : Precipitation Phenomena of Nb-60 Ti-5 Zr Superconducting Alloy. Precipitation phenomena of Nb-60 Ti-5 Zr superconducting alloy which are related to the critical current density were investigated by means of transmission electron microscopy.

On ageing at 350° to 500°C after solution treatment, the G.P. zone forms at first, and then the intermediate phase appears and changes to α -Ti at a relatively high ageing temperature. But the α -Ti could not be observed by ageing at temperatures lower than 400°C for about 1000hr. The size of the G.P. zone ranges from 50 to 200Å and the zone forms on the {112} plane of solid solution. The intermediate precipitate is a hexagonal, the lattice constants of a and c axes of the intermediate precipitate are 2.80 and 9.67 Å, respectively. The size of the intermediate phase ranges between 500 and 3000Å, and the crystallographic relation with solid solution is $\langle 0001 \rangle_{\text{Inter.}} // \langle 112 \rangle_{\text{BCC}}$. The α -Ti phase is disk-shaped and the habit plane with solid solution is $\{0001\}_{\alpha\text{-Ti}} // \{110\}_{\text{BCC}}$ and $\{112\}_{\text{BCC}}$.

On the other hand, the rate of precipitation in the cold worked specimen is larger than that of the solution treated one, but the precipitation process is almost similar to that of the solution treated one.

The effect of the precipitate on the critical current density becomes more effective in the order of the G.P. zone, the intermediate precipitate and α -Ti.

(Received March 20, 1969)

I. 結 言

超電導マグネット用として使用されるコイル材料には Nb-Zr⁽¹⁾, Nb-Ti⁽²⁾ および Nb-Zr-Ti など^{(3)~(5)}の合金が

あるが、これらのうち Nb-Zr-Ti 3 元系超電導材料は著者らが研究を続けている合金で、その臨界電流値の大きいことから注目されているものである。Nb-Zr-Ti 系合金の中で Nb-Zr 側に比較して 70~90 kOe の高磁場で大きな臨界電流値を有する Nb-Ti 側の材料についてもすでに報告されている⁽⁶⁾。合金系超電導材料における析出現象は臨界電流密度 (以後 J_c と書く) を著しく高めることから超電導材料の研究上欠くことのできない問題である⁽⁵⁾。しかしながら従来の研究では、Nb-Ti 側で最も特性のよい Nb-(55~60)at% Ti-5 at% Zr (以後 at% を略す) 合金組成付近にお

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tokyo)

* 硬超電導体の研究 (第 8 報)

- (1) Z.J.J. Stekly, E.J. Lucas and T.A. De Winter : Rev. Sci. Instr., **36** (1965), 1291.
- (2) F. Reuter : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 601.
- (3) 土井, 三谷, 梅沢 : 金属学会誌, **30** (1966), 133.
- (4) 土井, 石田, 梅沢 : 金属学会誌, **30** (1966), 213.
- (5) 土井, 石田, 川辺, 北田 : 金属学会誌, **32** (1968), 886.

(6) 石田, 土井, 梅沢 : 金属学会誌, **32** (1968), 893.

ける析出現象についてはほとんど研究されておらず不明な点が多かった。この原因はX線回折によっても析出物からの明確な反射が得られなかったことにある。そこで、これら不明な点の多い析出現象について透過電子顕微鏡観察を行ない、析出物についての諸点を明らかにした。

II. 実験方法

浮湯溶解装置により作製した $10\text{ mm } \phi \times 15\text{ mm h}$ の Nb-60 Ti-5 Zr 合金を圧縮により 5 mm の厚さの板とし、ここで $1000^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ の均一化焼鈍を行ない、急冷後冷間圧延により $50\text{ }\mu$ の板として実験に供した。Table 1 にこの合金の主な不純物の含有量を示した。溶体化試料は $50\text{ }\mu$ の板をさらに $1000^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ 焼鈍して急冷したものである。時効は 10^{-6} Torr 下で石英管に封入して、 $350^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ の間で種々の時間行なった。時効処理した試料は光学顕微鏡および電子顕微鏡(以下電顕と書く)を使って観察した。溶体化試料の光学顕微鏡による転位の観察には、あらかじめ HF (48%) 1 : HNO_3 5 の混合液で表面を研磨したのち、HF 1 : HNO_3 3 の混合液で腐食し食像を現出した。電顕観察用の薄膜試料作製には弗酸-硝酸系化学研磨液および無水酢酸-過塩素酸系電解研磨液を用いて行なった。

Table 1 Chemical composition of impurities (wt%) in specimen

Mg	Fe	Mn	Si	Al	Mo	Cu	W	Sn	Cr	O
<0.00005	0.1~0.05	0.005~0.001	<0.0005	<0.0001	<0.0005	0.0001~0.00005	<0.01	<0.0005	<0.0005	370 ppm

III. 実験結果と検討

1. 溶体化試料における時効析出物

$1000^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ 溶体化したのち急冷した試料は、完全に溶体化されており、Photo.1 にみられるように、結晶粒界の他には、結晶粒内に存在する $10\text{ }\mu$ 前後の間隔の転位網が存在するだけである。この溶体化試料を $350^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ で時効すると、時効初期に G.P. 帯と考えられる微細な相が現われ、つぎに中間相と考えられる析出物が出現し、さらに長時間の時効により、 α -Ti 相の析出が観察される。Photo. 2 は $350^\circ\text{C} \times 100\text{ hr}$ 時効した試料の透過電顕像である。

Photo.1 Example of dislocation configuration of specimen after quenching from 1000°C

Photo.2 からわかるように、 $50\sim 200\text{ }\text{\AA}$ 程度の微細な相が見受けられる。同様な析出物は $350^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ の時効処理試料にも観察されるが、 350°C では相当長時間(約 1000 hr 程度)の時効をしてもこの微細な析出物の変化はみられない。ところが、 $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ では短時間の時効後に中間相の析出物が現われ、 $350^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ の間では、時効温度の高くなるほど Photo.2 に示す微細な析出物の現われる時間が短くなる。Photo.3 は Photo.2 の電子線回折像である。この

Photo.2 Electron microphotograph of G.P. zone of specimen aged at 350°C for 100 hr after quenching from 1000°C

電子線回折斑点には、析出物単独の回折斑点は現われないが、母相の BCC 相の逆格子斑点が $\langle 112 \rangle$ 方向に平行な方向に伸ばされ、いわゆるストリークを引いている。このことから、Photo.2 にみられる微細な相は G.P. 帯と考えられ、逆格子斑点が $\langle 112 \rangle$ 方向に伸ばされていることから、BCC 母格子の $\{112\}$ 面上に Ti あるいは Zr の原子が板状に近い形で集合しているものと考えられる。 350°C では、前述のごとく 1000 hr 程度の長時間時効をしても Photo.2 に示される析出物の大きさがわずかに大きくなるだけで、状態図から予想される α -Ti 相の析出は起こらない。

Photo.3 Electron diffraction pattern of the area of Photo.2

400°C においては Photo.2 のような析出相は 500~1000 hr 程度の時効により **Photo.4** に示すような中間相と考えられる析出物に変化するのが観察される。これと同様な析出物は 450°C では約 100~300 hr の間、500°C では約 200 hr 前後の時効試料にも見られる。この析出物の電子線回折斑点を **Photo.5** に示す。Photo.5 に見られるような強い回

Photo.4 Electron microphotograph of intermediate precipitate of specimen aged at 400°C for 1000 hr

Photo.5 Electron diffraction pattern of the area of Photo.4. An arrow indicates the diffraction spot of intermediate precipitate

折斑点はマトリックスの BCC 相からの反射であり、 κ で示した弱い反射による斑点が中間相 (以後 κ 相と呼ぶ) からのものである。この κ 相の結晶構造は多くの電子線回折から六方晶構造で $a=2.80 \text{ \AA}$, $c=9.67 \text{ \AA}$, $c/a=3.8$ の c 軸方向に長い六方構造を有していることが知られた。この κ 相は Photo.4 に見られるように析出物の長軸が 500~3000 $\text{\AA}$ の大きさで、Photo.2 の G.P. 帯に比較してサイズも大きく粒子分布もかなり粗くなっている。Ti 合金などで報告されている ω 相は溶質原子 % が多

くて 20% 内外までの場合で⁽⁷⁾, κ 相の有する格子定数比 (c/a) と ω 相の格子定数比とはかなり異なり ω 相とは異種の析出物であると考えられる。従来、この合金組成付近の合金における析出についての詳細な観察はなく、中間相の存在も知られていなかったが、将来より詳細な検討が必要である。400°C の時効では G.P. 帯の形成後上述の κ 相の析出が起こり 1000 hr 程度の時効ではこの κ 相以外の析出物は見当たらない。

450°C での時効においては 50 hr 程度まで G.P. 帯と考えられる前述と同様な析出が見られ、時効時間を増すと **Photo.6** に示されるような析出物に変化してくる。短時間時効した試料に見られる微細な G.P. 帯と比較して粒子自体の粗大化と分布密度の減少が見られ、さらに析出物粒子の周囲の歪場によるコントラストも特異な形状を示している。この歪場コントラストは析出物を挟んで鏡面对称となっており、歪場の強度を示す等高線状の縞模様が観察され、周囲の母相に相当強い歪みをおよぼしていることがわかる。しかしながらこの析出物による明確な電子線回折斑点あるいは母相の逆格子点の変化を得ることができなかった。時効時間を増すと前述の 400°C で観察された κ 相と同じ中間相が続いて観察される (しかし粒子自体の大きさは 400°C 時効の場合より大きい) ことから、G.P. 帯 $\rightarrow \kappa$ 相への中間的な状態の相と考えられる。450°C の時効では中間相の κ 相のつぎに 1000 hr 位の時効で **Photo.7** の例に示されるような α -Ti 相の析出が起こる。 α -Ti 相の多くの電顕像と電子線回折から、 α -Ti 相は円板状で円板の径方向は母相の BCC 相の主に $\langle 112 \rangle$ 方向と平行であり、つぎに $\langle 110 \rangle$ 方向と平行であるものが多く観察される。また円板の析出している晶癖面は $\{112\}$ 面および $\{110\}$ 面で、電子線回折からは $\{0001\}\alpha\text{-Ti} // \{112\}_\beta$ または $\{0001\}\alpha\text{-Ti} // \{110\}_\beta$ の関係が求められた。

500°C の時効では G.P. 帯と考えられる析出物は観察さ

(a) transition phase from G.P. zone to intermediate phase

(b) electron diffraction pattern of the area of Photo.6(a)

Photo.6 Electron microphotograph of specimen aged at 450°C after quenching from 1000°C

(7) J.Steiger : J.Nuc.Mat., 11 (1964) , 32.

れず、また 500 hr 程度時効した試料では κ 相と同様の析出物が見られた。

Photo.7 Electron microphotograph of α -Ti of specimen aged at 450°C for 1000 hr after quenching from 1000°C

2. 溶体化試料を引張加工した状態での時効

実際に超電導材料として使用する場合には強加工したのちに時効処理を行ない時効の促進を計るとともに超電導材料としての J_c を高めるような最適と考えられる析出物の大きさとその分布⁽⁸⁾を得るようにする。したがって加工した場合には、転位の導入により当然時効現象にも溶体化試料とは異なった挙動が示されるはずである。

そこで転位の存在する試料での析出挙動を観察するために、強加工しないで引張加工によりある程度の加工を加えた試料について、時効処理を行ない転位の導入効果を調べた。Photo.8 は 450°C×50 hr 時効した試料で比較的転位密度の小さい場所での析出である。Photo.8 からわかるように溶体化した転位密度の非常に小さい試料では 450°C の時効で G.P. 帯が形成されるのに対して、転位の存在している試料では転位線上に優先析出が起こり粒内には微細な析出物が見られない。Photo.9 は同様な処理試料の転位密

Photo.8 Electron microphotograph of precipitate in low dislocation density area of specimen aged at 450°C for 50 hr after tension

度のかなり大きな場合で、やはり転位線上に優先析出が起こっているが転位の少ない Photo.8 に比較して析出物は微細で密度も大きい。このように転位密度の大小により析出物の大きさや分布が著しく異なる。もちろん G.P. 帯に代わって転位線上に優先析出の起こることは析出相の変化、つまり G.P. 帯ではなく中間相あるいは α -Ti 相などの析出も考えられるが、これらの問題については次節に述べる。Nb-60 Ti-5 Zr 超電導合金の J_c を高めるためには、試料中に量子化されて侵入した磁束線との相互作用から考えて⁽⁸⁾加工度をできるだけ大きくして転位密度を高め、析出物を微細にし、しかも均一に分布させることが望ましい。

Photo.9 Electron microphotograph of high dislocation density area of specimen aged at 450°C for 50 hr after tension

3. 強く圧延加工した試料での時効

前節で述べたように実際に超電導材料として使用される材料は強く加工した材料に時効処理を加え、 J_c が最大となるような析出物分布(転位も含めて)を得るようにする。加工のままの試料では時効した場合の J_c の数百分の一以下である。Nb-Ti を主成分にした超電導合金は一般に 300°~500°C の時効により J_c を高める。

Photo.10 は 350°C×25 hr 時効した試料の透過電顕像とその電子線回折像である。強加工試料を 350°C で時効すると溶体化試料に観察されたのと同様に $\langle 112 \rangle$ 方向へ平行に逆格子点は伸ばされ、 $\{112\}$ 面上に微細な板状に近い形状の析出物が存在することを示している。強加工された試料が溶体化試料と全く同様な析出を起こすかどうか明確ではないが、この試料においては加工された状態でも溶体化試料と同様の逆格子の伸びが観察される。しかも強加工された試料は溶体化試料に比較して 10 分の 1 程度の時効時間で十分強い逆格子点の伸びが観察される。これは一つには強加工により導入された空孔などのために G.P. 帯の形成が早められたものと考えられる。またある特定の性質の転位の周辺に G.P. 帯と同様の雰囲気を形成していることも予想される。このときの粒子の大きさは透過電顕像から 20~50 Å 程度であることがわかる。350°C でさらに時効時間を増すと透過電顕像による粒子の大きさは見掛け上ほとんど変化はないが、電子線回折によると逆格子点の

(8) J. D. Livingston and H. W. Schadler : Progress in Material Science, Vol. 12 No. 3 (1964), 242, Pergamon Press.

$\langle 112 \rangle$ 方向への伸びとともに **Photo.11** に示すように $\langle 112 \rangle$ 方向のストリーク上に $5.38 \text{ \AA}$ の周期で反射の強くなる点が存在するようになる。これは析出物が $\langle 112 \rangle$ 方向に $5.375 \text{ \AA}$ の並進ベクトルを有するような構造を有していることを示唆し、溶体化試料で観察された κ 相とは異なる状態の相であることがわかる。この周期構造を示す電子線回折は **Photo.10** にもわずかに認められ、**Photo.10** では $\langle 112 \rangle$ 方向の他に $\langle 002 \rangle$ 方向へも周期構造を示す逆格子点が存在する。試料は強加工試料のために析出物粒子個々を明確に判別できないが、上述の電子線回折斑点から予想

できる考え方として G.P. 帯が規則構造を示す、つまり ordered G.P. ではないかということである。これについての詳細は以後の研究をまたなければならないであろう。

450°C で時効した試料では 1~2 hr 程度の短時間の時効の際に G.P. 帯と考えられるような格子の歪みが電子線回折で認められるが、5 hr 程度になると溶体化試料に見られる中間相の κ 相が析出する。**Photo.12(a)** はこのときの透過電顕像で、析出物粒子の大きさは $300\sim 500 \text{ \AA}$ 程度であり、 $350^\circ\text{C} \times 25 \text{ hr}$ 時効した試料に比較して 10 倍以上の大きさを示している。 $450^\circ\text{C} \times 50 \text{ hr}$ になると **Photo.12(b)** の

ように繊維構造の境界と考えられる部分に塊状の $\alpha\text{-Ti}$ 相が現われる。このときこれ以前に析出していた κ 相はまだ残留している。

500°C の時効では **Photo.13** (a) に示すように 5 hr 程度の時効で 450°C に比較して大きさが数倍以上の粗い κ 相が観察され、つぎに 450°C と同様に粗大な $\alpha\text{-Ti}$ 相 (**Photo.13(b)**) が見受けられ、高温側の $\alpha\text{-Ti} + \kappa$ の析出物相はより長時間の時効により完全に $\alpha\text{-Ti}$ 相のみの析出状

態になるものと考えられる。

つぎに超電導特性、とくに J_c と析出状態との関係について考察する。**Fig.1** は上述の $350\sim 500^\circ\text{C}$ における J_c (350°C は 60 kOe 、他は 40 kOe における値で、試料の圧延面と外部磁場は平行で、電流と磁場は直角) の時効時間による変化を示したものである。 350°C では時効時間の増加とともに J_c も単調に増加しており、100 hr 程度までの増加率が大きく、しだいにほぼ一定の値に近づく。このことから 350°C の時効による J_c の増加は、この時効時間範囲内だけで考えれば主に G.P. 帯が J_c を高める役目を果し、中間相などの析出による効果はないか、あるいはあっても析出物が非常に微細な段階ではないかと推定される。 $400\sim$

(a) typical fine p-ecipitate

(b) electron diffraction pattern of the area of Photo.10(a)

Photo.10 Electron microphotograph and diffraction pattern of specimen aged at 350°C for 25 hr after cold rolling

Photo.11 Electron diffraction pattern of specimen aged at 350°C for 250 hr after cold rolling

(a) for 5 hr, intermediate phase

(b) for 50 hr, arrow indicate $\alpha\text{-Ti}$ phase

Photo.12 Electron microphotographs of specimen aged at 450°C after cold rolling

450°C になると時効初期に一度 J_c が最大となり、つぎに再び増加の傾向を示している。これは前述の時効による析出相の変化に対応するものと考えられる。つまり、初期の J_c の増加は G.P. 帯の形成による寄与によるもので、後の J_c の増加は κ 相へ移行した際のものであろう。また低温ほど J_c が大きいのは析出粒子が低温ほど小さく、したがっ

かし、弱超電導性の析出物の方がより強く磁束線を捕束するという考え方からすれば、 κ 相の方が相互作用は強いとみられる。それにもかかわらず G.P. 帯の方の J_c が大きいのは析出物の大きさの依存性はあるにしても、G.P. 帯特有の周囲に対する強い歪みの効果が大きな役目を果しているものと考えられる。

(a) for 5 hr, intermediate phase
(b) for 100 hr, α -Ti phase
Photo.13 Electron microphotographs of specimen aged at 500°C after cold rolling

Fig.1 Critical current density (at 40 kOe) vs. ageing time of Nb-60 Ti-5 Zr alloy aged at 350° to 500°C after cold rolling

て、密度が大きく母相におよぼす歪量も大きいためと考えられる。500°C では時効初期から J_c はかなり小さく増加の傾向にはあるが、400°~450°C の時効の際に観測されたような二段変化は示さないようである。これは時効のごく初期は別にして κ 相から α -Ti 相の析出が粗く、 J_c への寄与が少ないためと考えられるが 100 hr 以上での挙動は不明である。これらの析出挙動と J_c の関係からわかるように、 J_c の最も大きいのは析出物相として G.P. 帯が形成されるときで、つぎに κ 相が存在するときで、 α -Ti 相の析出した際にはすでに J_c の下降が観測される。このときの G.P. 帯および κ 相の大きさは前者が 25~100 Å、後者が 300~500 Å 程度である。40 kOe 付近における磁束線間の距離は 200 Å 程度であるから相の大きさから考えた場合、磁束線と析出物の相互作用はそれほど差はないと考えられる。し

IV. 総 括

Nb-60 Ti-5 Zr 超電導合金の J_c を高める原因となっている析出現象について、透過電子顕微鏡法で調べつぎの結果を得た。

(1) 溶体化試料を 350°~500°C で時効すると、時効温度により時間的ずれはあるが、つぎのような反応で析出過程は進行する。

低温(350°C)では 1000 hr 程度の時効でも α -Ti 相の析出は観察されないが高温では析出する。G.P. 帯は 50~200 Å 程度の大きさで $\langle 211 \rangle$ 方向に逆格子点を伸ばし、 $\{211\}$ 面に平行に板状、あるいは板状に近い形で形成されている。 κ 相は六方構造を有し、 $a=2.80$ Å, $c=9.67$ Å, $c/a=3.8$ であり、粒子の大きさは 500~3000 Å 程度、 $\langle 112 \rangle_\beta // \langle 0001 \rangle_\kappa$ の関係が主に観察された。高温側の時効で観察される α -Ti 相は円板状をなし、母相の $\{112\}$, $\{110\}$ 面を主晶癖面として、これらの面と α -Ti 相の $\{0001\}$ 面が平行である。この他、450°C の時効では G.P. 帯から中間相への過渡段階で未決定の析出物が観察され、また規則化した G.P. 帯と考えられる逆格子点が得られたが、その詳細は不明である。

(2) 引張により転位を導入した試料で、転位密度の比較的小さい場合には転位への優先析出により粒内の微細な均一析出が阻まれる。転位密度が非常に大きく転位が互いにかみ合っているような場合には、逆に転位部分に優先析出が起こっても、核形成場の増加により析出物は微細になる。強加工した試料の時効では当然ながら時効の促進が観察された。時効過程は時間が短くなったことを除けば大きな変化はなかった。溶体化試料で観察された G.P. 帯は

加工試料の場合 $350^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 付近の低温側時効では、かなり長時間の時効試料にも観察されるが、 450°C では時効の初期にわずかに観察される程度で 500°C では見受けられなかった。強加工試料の 350°C 時効試料では 100 hr 程度まで溶体化試料と同様に κ 相および $\alpha\text{-Ti}$ 相の析出は観察されなかった。 $450^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ において、 κ 相の析出後転位壁とみられる場所に塊状の $\alpha\text{-Ti}$ 相が析出してくる。

(3) 強加工した板の J_c の最も大きいのは G.P. 帯の存在するときで、つぎに κ 相の析出しているときである。 $\alpha\text{-Ti}$ 相の析出してくるときにはかえって減少する。これは G.P. 帯あるいは κ 相が微細で、しかもその周囲に非常に強い歪

場をもっていて、これらの相乗作用により強く磁束線を捕束するのに対し、 $\alpha\text{-Ti}$ 相は粒子自体が粗く周囲の母相とは非整合のために磁束線の運動に対する抵抗力が著しく小さいためと考えられる。したがって Nb-60 Ti-5 Zr 合金付近の組成をもつ超電導合金の J_c を高めるためには、材料の加工方法、加工度、試料形状および合金に含まれる不純物元素の量にも依存するが、G.P. 帯あるいは G.P. + κ 相の段階で時効をとめた材料を得る方法がよいと結論される。

終りに本研究を行なう機会を与えて下さった日立中研故前田清治郎博士ならびに同所 谷口 哲博士に感謝申し上げます。