加工した Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金の 不連続析出について*

北 田 正 弘** 土 井 俊 雄**

Masahiro Kitada and Toshio Doi : Discontinuous Precipitation of Cold-worked Nb-40 Zr-10 Ti Superconducting Alloy. Discontinuous precipitation of a cold-worked Nb-40 Zr-10 Ti alloy was investigated by means of transmission electron microscopy, and the other properties related to the discontinuous precipitation were also examined.

The results are as follows :

(1) Discontinuous precipitation occurs in the cold-worked specimen. The $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction of the β' phase is nearly parallel to the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction of the β'' phase.

(2) The $\beta' + \beta''$ interlamellar spacing in the cold-worked specimen is about $\frac{1}{10}$ (0.1 to 0.2 μ , ageing at 700°C) of the solution-treated one.

(3) Discontinuous precipitation occurs initially at dislocation sites.

(4) The $\beta' + \beta''$ fine lamella in the cold-worked specimen spheroidizes and then coarsens to a stable size.

(5) The relationship between the crystal orientations of the β phase and the coarsened $\beta' + \beta''$ phase is the same as in the case of the lamellar structure.

(6) On the critical current vs ageing time curve, two peaks were observed. On the hardness vs ageing time curve, however only one peak was observed, and this peak corresponds to the first peak of the critical current.

(Received August 22, 1969)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で溶体化した Nb-40 Zr-10 Ti 合金における不連続析出について報告した。本報は加工した Nb-40 Zr-10 Ti 合金を時効したときにみられる不連続析出について調べたものである。

超電導材料として Nb-40 Zr-10 Ti 合金を使用する際には、加工した材料を 700°C 前後で時効したのち再び加工して使う。加工した材料における $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ 反応は、その加工による転位密度の増大のために、光学顕微鏡(以後光顕という)や電子顕微鏡(以後電顕という)レプリカ法などの観察では不明な点が多く⁽²⁾、より詳細な検討が必要とされていた。そこで、それらの点を明らかにするために透過電顕法を主に使って析出に関する検討を行なった。

II. 実験方法

用いた試料および組織観察の方法は前報⁽¹⁾と同じであるので、前報を参照して戴きたい。

なお、X線ビン・ホール写真は Mo K α 線を使用し、超電導臨界電流 I_c (A/0.25 mm ϕ) は全て 4.2°K の液体 He 中で電流と外部磁場の方向を直角にして行なった。

III. 実験結果と考察

1. 電顕による観察

Photo. 1 は約 50% の冷間圧延加工をしたのち 700°C で 30 分間時効した試料にみられる層状の不連続析出物の透過電顕像である。加工した試料にみられる不連続析出物の特徴は、溶体化試料⁽¹⁾に比較して β' と β'' の層間隔 (Photo. 1 の A で示すような方法で β' と β'' のそれぞれの幅の和を測定した平均の距離) が $\frac{1}{10}$ (0.1~0.2 μ) 以下に小さくなっている、組織が加工により非常に微細になっていることである。そして、不連続析出の発生する場所も粒界だけでは

** 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 13 報)

(1) 北田, 土井 : 金属学会誌, **34** (1970), 361.

(2) 土井, 石田, 川辺, 北田 : 金属学会誌, **32** (1968), 886.

ているのは β' と β'' 同志が幾何学的に互いに独立して存在することが不可能になったためと、粗大化する段階では互いに同種の析出物が隣接していた方が自由エネルギーの減少という面で好都合なためである。というのは、球状化して β' と β'' 粒子とが成長する過程においては二つの析出物が

一方、 β' または β'' 相互の併合には逆変態による自由エネルギーの増大は伴わず、単に表面エネルギーと歪エネルギーの減少だけが寄与し、球状化して成長する段階では異種粒子間の併合より同種粒子間の併合の方がはるかに有利である。加工した試料では処々で核が形成され、その成長端で

Photo.3 Transmission electron micrographs of spheroidizing and then coarsening of precipitate of cold worked Nb-40 Zr-10 Ti alloy, aged at 700°C ($\times 48000 \times \frac{2}{3}$)

併合するとき異種の相が併合すると成分的に元の母相と同じとなり、エネルギー的には自由エネルギーを増加させる。したがって、粒成長のときにこのような逆変態 ($\beta' + \beta'' \rightarrow \beta$) が起こるためには、異種相間の併合 ($\beta' + \beta'' \rightarrow \beta$ で示されるような隣接結晶の併合) による表面エネルギーと歪エネルギーの減少が逆変態による自由エネルギー増加に打ち勝たなければならない。異種相間の併合における変態の自由エネルギーの増大は体積に比例して大きくなり、表面エネルギーの減少は析出粒子の小さい程変態の自由エネルギーに対する割合が大きくなる。したがって、異種粒子の併合は粒子が非常に小さいときで、おそらく析出のときの臨界核程度の大きさまでの場合に限られ、また、これ以上の粒子の成長の段階でも粒界移動は常にエネルギー的に上述の拘束条件を満足しなければならない。そして、たとえば β' が β'' に向かって粒成長するとき、 $\beta' + \beta'' \rightarrow \beta$ なる逆変態のエネルギー緩和のために周囲の粒子を通じて安定な β' と β'' の成分に再配置される必要から、原子の長範囲の拡散が必要となる。このような理由で β' と β'' の併合 ($\beta' + \beta'' \rightarrow \beta$ なる反応を伴って行なわれる粒成長) による粒子の粗大化の速度は小さいものと考えられる。

同種の相が衝突する確率は $\frac{1}{2}$ 以上であり、同種粒子間の併合による粗大化が大勢を占めていると考えて良い。このときの粒子の併合は一般の金属にみられる再結晶・粒成長と同様に扱える。しかし、粒成長に伴って幾何学的な粒子の配置変えから β' と β'' 相間の原子の交換が必要となる場合が考えられる。このときは、上述の粒界の近傍で臨界核の距離程度というエネルギー的拘束条件を満たす範囲に限り、原子の交換に伴う粒界移動が徐々に進行し、この粒界移動がある程度粗大化を律速していると思われる。

Fig.1 には粒径(切断法により測定した)の時効温度と時効時間依存性を示した。

3. X線ピン・ホール写真法による実験

Photo.4 は 1100°C $\times$ 3 hr 溶体化した試料 (a) と 1100°C $\times$ 3 hr 溶体化したのち 700°C $\times$ 200 hr 時効したのちの試料の X線ピン・ホール写真 (0.25 mm ϕ の線を使用) で、溶体化した試料 (β 均一組織) では β の再結晶粒子が大きくて数が少なく明瞭な優先方位はみられないが、700°C $\times$ 200 hr 時効後 (β' と β'' の層状組織, Photo.4 (b)) にはかなり優先方位を持って析出している。これに対して、加工した試料で

Fig.1 Ageing temperature vs diameter of precipitate d and d vs aging time of spheroidized and coarsened precipitate of cold-worked Nb-40 Zr-10 Ti alloy

Photo.4 X-ray pinhole photographs of Nb-40 Zr-10 Ti wire, (a) solution-treated at 1100°C, reflection by β , (b) aged at 700°C for 200 hr after solution-treating, reflections by β' and β''

Photo.5 X-ray pinhole photographs of cold drawn Nb-40 Zr-10 Ti alloy, (a) as cold drawn, (b) aged at 640°C for 200 hr, (c) aged at 700°C for 200 hr and (d) aged at 750°C for 150 hr, D.D. indicates the drawn direction

は強い集合組織が形成されているため析出処理前後の結晶方位関係が明瞭に判定される (Photo.5). 加工したままの試料は β 均一相で、時効後には β' と β'' に分離するため X 線の反射線は 2 本に分離する。この β' と β'' の反射線は β の $\langle 110 \rangle$ 方向に対して数度以内のずれの範囲で析出しており、これは前述の電顕観察における β' と β'' の層状析出の結晶方位関係および β' と β'' の結晶方位関係と一致する。この関係は 620°~750°C の間での時効試料については同じである。Photo.5 に示す試料は長時間時効した試料であり、このときにはすでに粒子は粗大化して β' と β'' は球状化している。したがって、球状化した段階でも層状組織と同じ結晶方位関係を保ちつつ変化することがわかる。

4. 時効初期の臨界電流 I_c と硬度の変化

Fig.2 に加工試料の時効初期における I_c の時効時間依存性を示す。この結果から明らかなように、時効のごく初期に I_c は最大値をとり、一度減少してから再び増加してその後再び減少する。第 1 段の I_c の増加は層状の析出物以外の粒内の析出 (加工した試料においては層状の不連続析出物以外に Photo.1 の P あるいは Photo.2 (b) の F で示した微細な析出物が観察され、 I_c の増加に寄与していると推定される) と不連続析出の核形成あるいは微細な段階に

Fig.2 Critical current I_c (A/0.25 mm ϕ , at 40 kOe) vs ageing time of cold-worked (2ϕ (1100°C $\times$ 5 hr) $\rightarrow$ 0.25 ϕ) Nb-40 Zr-10 Ti alloy

あるときのピークと推定され、Fig.3 の硬度変化とよく対応する。これに対して第2段の I_c のピークは主に不連続析出の核形成から成長する段階のまだ組織が非常に微細な段階での増加とみられる。

第1段の I_c の増加は時効温度が低い程遅く、これは時効温度の低い程(初期の微細な析出物の)反応速度が小さいため、これに反して組織は微細で転位などの欠陥の消滅も遅いため I_c の値は大きい。しかし、750°C 以上になると、第2段のピークは観察されなくなり、これは組織が急速に粗大化するためであろう。

Fig.3 Hardness H_{MV} vs ageing time of cold-worked Nb-40 Zr-10 Ti alloy

IV. 総 括

加工された Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金の不連続析出について調べた結果を以下にまとめる。

(1) 加工試料においても溶体化試料と同様に層状の不連続析出を起こす。

(2) 加工試料の $\beta' + \beta''$ 層間隔(切断法で測定した β' と β'' のそれぞれの幅の和)は平均して溶体化試料の $1/6$ くらい(0.1~0.2 μ)である。

(3) 転位あるいは転位の堆積した場所では不連続析出が生じる。

(4) 一度層状に析出した微細な $\beta' + \beta''$ 組織は、安定な状態になるために球状化して粗大化する。

(5) 球状化して粗大化したときの β, β', β'' 間の結晶方位関係はX線ピン・ホール写真によれば層状組織と同じである。

(6) I_c は時効初期に二つのピークを有する。一方、硬度は I_c の第1段のピークに相当する時間に一度だけピークをもつ。

終わりに臨み、本研究に関して有益な御助言を賜った東北大学 幸田成康教授ならびに研究の機会を与えて下さった日立中央研究所 神原豊三所長に深謝いたします。