V-Ga 系 中 間 相 の 拡 散 生 成*

田 中 吉 秋** 太刀川 恭 治**

Yoshiaki Tanaka and Kyōji Tachikawa : Studies on V-Ga Intermediate Phases Formed by Diffusion. Compositions and structures of V-Ga intermediate phases formed by diffusion at high temperatures were studied using electron probe microanalysis, optical metallography and X-ray diffraction. Superconducting transition temperatures, T_c , of the intermediate phases were also measured.

Five different intermediate phases, V_3Ga , $2V-Ga$, V_3Ga_2 , VGa and VGa_2 were formed in the V-Ga diffusion couples. The V_3Ga compound, having the cubic (A-15) structure, is stable below $1300^\circ C$ and transforms to V-Ga solid solution above $1300^\circ C$. The $2V-Ga$ phase, which is a V-Ga solid solution, decomposes into V_3Ga and V_3Ga_2 by an eutectoid reaction at $1100^\circ C$. The hexagonal V_3Ga_2 compound is stable below $1200^\circ C$. The VGa compound is stable between $1050^\circ C$ and $1200^\circ C$ and decomposes into V_3Ga_2 and VGa_2 at $1050^\circ C$. The tetragonal VGa_2 compound is stable below $1050^\circ C$.

The formation rates of V_3Ga , V_3Ga_2 and VGa_2 show maxima at $1100^\circ C$, $1000^\circ C$ and $700^\circ C$, respectively. The formation rates of V_3Ga_2 and VGa_2 are more than one order of magnitude larger than that of V_3Ga . T_c of V_3Ga formed at $800^\circ C$ is $14.5^\circ K$. T_c decreases as the heat treatment temperature increases. V_3Ga is the only phase in V-Ga system which becomes superconducting above $4.2^\circ K$.

(Received December 8, 1969)

I. 緒 言

V-Ga 系の中間相では β -W 型結晶構造をもつ V_3Ga 化合物が超電導遷移温度が高く⁽¹⁾, また極めて大きい臨界磁界をもつと考えられ⁽²⁾, 強磁界を発生する超電導マグネット材料として注目されてきた。しかしこの種の材料は極めて脆弱なためその線材としては機械的に丈夫な下地の上に連続した化合物が付着した構造のものをつくる必要があり, その最も有力な手段としては V 下地の表面から溶融 Ga を連続的に拡散させる方法が考えられる⁽³⁾, 本研究は, V_3Ga 化合物線材の製造法の基礎として, V-Ga 系で拡散生成される種々の中間相の組織, 構造, 生成温度範囲, 生成速度などを明らかにする目的で行なった。

V-Ga 系中間相についてはすでにいくつかの状態図的な研究がなされている。しかし, たとえば V_3Ga 相の組成巾や安定な温度範囲などについて各報告に不一致がみられる。組成巾については化学量論的組成からのずれが極めて少ないという説⁽⁴⁾⁽⁵⁾とかなり大きい固溶域をもつという説^{(6)~(9)}があり, 安定な温度域の上限についても $1100^\circ C$

とする説⁽⁸⁾, $1300^\circ C$ とする説⁽⁶⁾, $1525^\circ C$ とする説⁽⁴⁾などがある。 V_3Ga 以外の中間相としては V_5Ga_3 , VGa , V_2Ga_5 ⁽⁴⁾, V_6Ga_5 , V_6Ga_7 , V_2Ga_5 ⁽⁶⁾, V_6Ga_5 , VGa , V_2Ga_5 , VGa_4 ⁽⁷⁾ などの存在が報告されている。本研究ではこれらの不一致な点を明確にすることにも留意して研究を行なった。

また, これら従来の報告の試料は, V と Ga を種々の組成比に配合してアークまたは高周波で溶解してつくられたもので, 本研究のような V と Ga の拡散でつくられた中間相についての詳しい研究報告は見当らない。本研究では V_3Ga のほか, $2V-Ga$, V_3Ga_2 , VGa , VGa_2 の組成をもつ 5 種類の中間相の生成がみとめられ, これらの中間相の超電導遷移温度についても研究を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作成法

化合物相の組織観察, X線マイクロアナライザー (XMA) による組成の決定, 硬度および超電導遷移温度 (T_c) の測定のために次のような管状の試料を作成した。外径 2.8 mm

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1965 年 4 月本会東京大会および 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表

(1) E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias and E. Corenzwit : *Acta Cryst.*, **11** (1958), 604; B. T. Matthias, E. A. Wood, E. Corenzwit and V. B. Bala : *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1956), 188.

(2) J. H. Wernick, F. J. Morin, F. S. L. Hsu, D. Dorsi, J. P. Maita and J. E. Kunzler : *High Magnetic Fields*, John Wiley, (1962), 609.

(3) 本会第 59 回大会 (1966 年) 講演概要, p. 113.

(4) E. M. Savitskii, P. I. Kripyakevich, V. V. Baron and Yu. V. Efimov : *Russian J. Inorg. Chem.*, **9** (1964), 631.

(5) J. J. Fisher and H. B. Probst : *J. Less-Common Metals*, **9** (1965), 416.

(6) J. H. N. Vucht, H. A. C. M. Bruning, H. C. Donkersloot and Gomes de Mesquita : *Philips Res. Repts.*, **19** (1964), 407.

(7) H. G. Meissner and K. Schubert : *Z. Metallk.*, **56** (1965), 475.

(8) H. J. Levinstein, J. H. Wernick and C. D. Capio : *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965), 1111.

(9) V. S. Kogan, B. G. Lazarev, A. A. Matsakova, O. N. Ovcharenko and L. F. Yakimenko : *Phys. Met. and Metallog.*, **21** (1966), 828.

† $2V-Ga$ は V-Ga 固溶体であるが, 拡散相の平均組成が $2V-Ga$ になるので, 本論文では $2V-Ga$ 相とよぶ。

のV線(純度99.8%)に1.4 mm ϕ , 深さ約20 mmのドリル孔をあけ, Gaを注入した後V線で密栓する。この試料を高純度 Ar ガス雰囲気中で石英管に封入して500°Cないし1200°Cの温度で加熱し, また, 1250°, 1350°, 1450°Cの各温度では, 直接高真空炉中で加熱した後それぞれ急冷して拡散試料をつくった。その他, 高温で熱処理したのち毎分約2°Cおよび10°Cの冷却速度で800°Cまで徐冷後急冷した試料も作成した。熱処理後の上記管状試料はその横断面を切断研磨した後, V管の内壁にそい拡散生成されている各種の化合物相について組織等を研究した。

つぎに, 化合物相のX線回折による研究に対しては次のようにして作成した板状および粉末試料を用いた。厚さ500 μ , 巾10 mmのVテープを700°Cに加熱した熔融Ga中に数分間浸漬保持するとテープ表面に最もGaにとむ化合物相(VGa₂)が拡散生成される。これをさらに700°Cで真空中あるいはArガス雰囲気中で短時間加熱すると表面の化合物相はV₃Ga₂相に変化する。また, 長時間加熱するとテープ表面にV₃Ga相だけが生成されている板状試料をつくる事が出来る。粉末試料はVGa₂相とV₃Ga₂相の場合はVテープ表面に拡散生成された化合物層を剥がして粉末にし, また, V₃Ga相の場合はこのような剥離が困難なのであらかじめ25 μ の薄い下地テープを使用してその中心までV₃Ga相を拡散生成させたテープを作り, 砕いて粉末試料とした。その他, T_cの測定のためには板状試料と同様にしてV線表面に種々の化合物相が拡散生成された線状試料も作成した。

2. 組織観察, XMA およびX線測定法

光学顕微鏡による各化合物相の識別にはおもに化学腐食法(腐食液: H₂SO₄ 5cc, KBr 1g, NH₄Cl 1g, NaF 3g, H₂O 95 cc)を用い, また, 陽極酸化で各化合物相を異なる色に着色する識別法も併用した。V-Ga系中間相の陽極酸化についてはチオ硫酸ソーダ・グリセリン液の使用が報告されている⁽¹⁰⁾, 本研究では蓚酸系の陽極酸化液を使用し好結果をえた。使用した液組成は蓚酸20 cc, 乳酸10 cc, C₂H₅OH 100 ccで, 酸化条件は電圧30~40V, 酸化時間10~30 secであった。この方法で各相に着色される色をTable 1に示した。

Table 1 Colors of V-Ga intermediate phases after anodizing (anodizing solution : oxalic acid 20 cc, lactic acid 10 cc, pure ethanol 100 cc)

Phase	V	V ₃ Ga	V ₃ Ga ₂	VGa	VGa ₂	2 V-Ga*
Color	Pale yellow	Yellow	Pansy purple	Blue	Light blue	Yellow + Pansy purple

* decomposed into two phases

XMAによる各化合物相の組成の分析では前記の管状拡散試料の断面を平滑に研磨し, 純Vおよび各化合物相より輻射されるV特性X線の強度を測定した。XMAは日本電子製JXA-3A型を使用し, Birks⁽¹¹⁾の方法で吸収および蛍光補正(精度は ± 2.5 at % 以内)を行なって各化合物相の組成を決定した。

X線測定はおもにディフラクトメーターを使用してターゲットにCu (Ni フィルター付)を用い, 30 kV, ゴニオメーター速度 1/4°/min の測定条件でII.1でのべた板状試料および粉末試料について研究した。

3. 超電導遷移温度(T_c)の測定法

本実験では試料の抵抗および帯磁率の温度変化を測定してT_cをもとめた。抵抗法では熱処理後の管状試料の両端にRhメッキを施し, 4端子をはんだづけして, 既報の測定装置⁽¹²⁾を使用して測定を行なった。すなわち, 試料および気体寒暖計で校正したGe測温体に定電流を流し, それぞれの端子電圧を増巾後XYレコーダーのY軸およびX軸にいった。試料と測温体は純銅製の試料室内で熱平衡に保たれている。He液面上の試料室の位置を調整することにより, 試料の温度を液体ヘリウム温度から徐々に上昇させてその抵抗変化を自動記録した。試料抵抗が常電導時の1/2になった時をT_cとし, また, 遷移の温度巾も記録した。

帯磁率変化によるT_cの測定では次のようにして作成した線状試料を用いた。0.38 mm ϕ のV線を熔融Ga中を連続的に通過させてGaを拡散させ, さらにArガス雰囲気中で種々の温度で熱処理し, その表面にFig.1に模式的に示したように, Ga濃度の異なる化合物相が同心円状に生成された試料を作った。この線状試料を長さ40 mmに切り, 7本束ねてコイルに挿入し, LC共振回路に組み入れ試料の反磁性→常磁性遷移にともなうコイルのLの変化を発振周波数変化として記録した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。コイルは0.05 mm ϕ の銅線を長さ20 mmにわたり約800巻まいたものを使用した。試料は前述のクライオスタット⁽¹²⁾にいてその温度を徐々に変化せしめたが, 試料の両端に電流および電圧端子を接続すれば, 抵抗変化も同時に記録することが出来る。

このような試料で帯磁率変化によりT_c変化を測定した目的は, V₃GaよりGaにとむ化合物相のT_cをもとめたる

(10) R. G. Maier and M. Hoffmann: Z. Metallk., **58** (1967), 629.

(11) L. S. Birks: *Electron Probe Microanalysis*, Interscience Publishers (1963).

(12) 太刀川, 福田: 金属学会誌, **29** (1965), 1125.

(13) 太刀川, 岡井: 金属材料技術研究所報告, **7** (1964), 344.

(14) A. L. Schawlow and G. E. Devlin: Phys. Rev., **113** (1959), 120.

めである。抵抗法では最も T_c の高い相の T_c しか検出されないため、Ga にとむ化合物相の T_c は V_3Ga あるいは V の超電導性にマスクされて検出されないおそれがある。帯磁率法では T_c の高い相が T_c の低い相を磁氣的にシールドしていない限り、各相の T_c を区別して測定することが出来る。Fig.1 に示したように、線状試料では管状試料とことなり、Ga にとむ化合物相が最外層にあるため、その T_c を V_3Ga あるいは V 層にシールドされることなく帯磁率法により測定することが出来る。

Fig.1 Block diagram of the T_c measuring circuit by susceptibility change of the specimen.

III. 実験結果

1. V-Ga 系中間相の種類

管状拡散試料では V_3Ga , $2V-Ga$, V_3Ga_2 , VGa , VGa_2 に相当する組成をもった 5 種類の間相が見出された。

Photo.1 にはこれらの相がすべて生成されている試料の断面組織を示した。これらの中間相のうち V_3Ga , V_3Ga_2 および VGa_2 は室温でも安定な化合物相であるが、 $2V-Ga$ と VGa は高温でのみ安定な相で室温ではそれぞれ二つの化合物相に分離する。

各中間相のそれぞれ 10 ヶ所の組成を XMA による定量分析で測定し、それらの平均値を相組成とした。**Photo.2** には定量分析に先立って行なった管状試料 (800°C , 20 時間加熱後急冷) 断面の半径方向の線走査記録を示すが、中間相の組成は階段的に変化し、同一相内の半径方向の組成変化はかなり小さいことがわかる。**Fig.2** には各中間相の組

Photo.1 Five different V-Ga intermediate phases formed in the diffusion couple slowly cooled from 1100°C .
A : V, B : V_3Ga , C : $2V-Ga$, D : V_3Ga_2 ,
E : VGa , F : VGa_2

成とそれらの安定温度範囲を、横軸の試料加熱温度に対して図示してある。図中、白丸印は XMA による組成の分析値を表わし、黒丸印は光学顕微鏡観察により、四角印は X 線回折によりそれぞれ存在が確認された中間相を示す。

また、管状拡散試料を種々の温度で 20 時間加熱した時に生成される中間相の層厚を **Fig.3** に示した。 V_3Ga 相の層厚は約 1100°C で極大値 (約 25μ) を示すが、その生成速

Photo.2 An XMA line scanning chart showing the V concentration change along the radius of the diffusion couple heat treated at 800°C

Fig.2 Intermediate phases detected in the V-Ga system by X-ray microanalyzer and optical microscope (○), only by optical microscope (●) and by X-ray diffraction (□). The compositions of the phases were determined by XMA

Fig.3 Thickness of V-Ga intermediate phases versus diffusion temperature. The V-Ga diffusion couple was heated for 20 hr at the quoted temperatures

度は他相の生成速度に比較して1桁小さい。これに対して VGa_2 相は 700°C の低い温度での加熱でも約 250μ , V_3Ga_2 相は 1000°C で約 600μ の厚さに生長し、これらの相の生長速度は著しく大きい。2V-Ga 相および VGa 相は 1000°C 以下では生成がみとめられない。

2. V-Ga 中間相の組織

前記の各中間相の組織の詳細についてV含有量の多い順にのべる。拡散生成された V_3Ga 相の形状には加熱温度に依存して顕著な変化が認められる。Photo.3 に示した 800°C で100時間の熱処理で生成された V_3Ga 相は V_3Ga_2 相中へ鋭い鋸歯状に拡散生成しているが、加熱温度が 1100°C 以上になると鋸歯状の V_3Ga 相は見られなくなり、前のPhoto.1にみられるようにVと2V-Ga相との境界に带状に生成されるようになる。 1250°C で2時間加熱した後急冷した試料ではXMA分析により70at%Vから75at%Vの組成巾をもった V_3Ga 相が生成するのがみとめられ、X線回折結果からは β -W型結晶の回折線($a=4.817\text{\AA}$)が得られた。熱処理温度をさらに高めて 1350°C および 1450°C で各30分間加熱後急冷した試料では、X線回折の結果によると β -W構造の反射は見出されず bcc の強い反射線のみが得られた。したがって V_3Ga 相の安定な上限温度は 1250°C から 1350°C の間にあると推定される。 1350°C で30分間加熱した後 800°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷した試料の光学顕微鏡組織をPhoto.4に示すが、この徐冷試料では組成70at%Vから84at%Vの広い組成巾を示す拡散相が生成されている。

2V-Ga相は $1100^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度から急冷した場合には約67at%Vのほぼ均一な組織になっているが、徐冷した場合にはPhoto.5に見られるように2相に分離した共析組織になる。二つの分離相をIII.2にのべた陽極酸化着色法によって識別すると V_3Ga および V_3Ga_2 相である。これらの相の組成比から考えると2V-Ga相は徐冷により V_3Ga と V_3Ga_2 が丁度1:1の割合に共析分離する。分離した組織は冷却速度がおそくなるほど粗くなる。 1350°C および 1450°C から急冷した場合には2V-Ga相は64at%Vから70at%Vにおよぶ組成の1相組織として観察され、

Photo.3 Saw-tooth like V_3Ga phase formed along the V- V_3Ga_2 interface in the diffusion couple heated for 100 hr at 800°C

これらの高い温度では V_3Ga 相の変態した bcc 固溶体に連続的につながる。したがって、前述のように 1300°C 以上ではX線回折で bcc の反射線のみが観察される点を考慮すると、2V-Ga相は 1350°C では組成幅が約6at%のV-Ga固溶体であり、約 1100°C で共析変態を起こして V_3Ga と V_3Ga_2 に分離すると考えられる。

Photo.4 Cross section of the diffusion couple heated at 1350°C for 30 min and then cooled at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$
A: V, B: V_3Ga , C: 2V-Ga, D: V_3Ga_2

Photo.5 Microstructure of the 2V-Ga phase in the diffusion couple heated at 1130°C for 3 hr and then cooled at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$
A: V, B: V_3Ga , C: 2V-Ga (light phase: V_3Ga ; dark phase: V_3Ga_2), D: V_3Ga_2

V_3Ga_2 相は約 1200°C 以下のVとGaとの拡散によって生成され室温でも安定な化合物相である。Fig.2に示したようにこの相は加熱温度が約 1050°C 以下では V_3Ga 相と VGa_2 相との間に、また 1050°C から 1100°C の範囲では V_3Ga 相と VGa 相との間にいずれも広い带状に生成される。また、 1450°C で加熱後急冷した試料では熔融状態から析出した樹枝状の析出相が見られ、XMAによる分析でこの相は V_3Ga_2 相であることがみとめられた。

VGa 相は 1050°C から 1200°C の温度範囲で安定な化合物相[†]で、この相も2V-Ga相と同様に徐冷すると室温では明瞭に二つの相に分離する。 1130°C で3時間加熱後徐冷した VGa 相の顕微鏡組織をPhoto.6に示したが、陽極酸

† Meissnerら⁽⁷⁾によると VGa 相は Cu_5Zn_8 型の化合物である。

化法によりその分離相を識別すると V_3Ga_2 と VGa_2 である。VGa 相の場合も、これらの相の組成比から考えると、徐冷により V_3Ga_2 と VGa_2 が丁度 1:1 の割合に分離する。

VGa_2 相は 1050°C 以下での熱処理により拡散生成され、室温においても安定な化合物相である。 V_3Ga_2 相および VGa_2 相はその他の相に比べて低温度での加熱によって容易に生成され、拡散温度が 600°C 以下では主として VGa_2 相のみが生成される。

Photo.6 Microstructure of the VGa phase of the same specimen as in Photo.5 (light phase: V_3Ga_2 ; dark phase: VGa_2)

3. 板状拡散試料の組織とX線構造

700°C で溶融した Ga 中に V 板を浸漬保持すると、もっとも Ga にとむ化合物相 VGa_2 が下地板表面に生成される。この化合物相は Photo.7 (a) の高倍率光学顕微鏡写真にみられるように数 μ の径の結晶粒からなり、下地板表面に垂直な方向に幾分拡散選択方位が観察される。この試料を 700°C でさらに数十分間加熱すると下地板と VGa_2 相との間に V_3Ga_2 相が新しく生成される (Photo.7 (b))。この相では下地板表面に対して垂直に著しい柱状組織がみられる。この板状試料の表面の X 線回折線は Fig.4 (a) に示すが、特に強い 2 本の反射線が観察される。同一試料を粉末にした後、撮影した回折図形は Fig.4 (b) の如く六方晶の反射線に非常によく一致し、その結果、拡散により生成される V_3Ga_2 相は下地板表面の法線方向を [0001] とする顕著な選択方位を

Photo.7 Microstructures of the VGa_2 phase (a) and the V_3Ga_2 phase (b) grown on a vanadium plate

もつことが判った。同様に下地板表面に拡散生成された VGa_2 相、 V_3Ga 相についてもそれぞれ [001], $\langle 200 \rangle$ の、板表面に垂直なごく弱い選択方位が X 線回折により観察された。Table 2 には VGa_2 相、 V_3Ga_2 相および V_3Ga 相についてえられた結晶構造と格子常数を従来の文献の結果と比較して示した。Table 2 には各化合物相のビッカース硬度もあわせて示した。これらの化合物相はいずれも機械的性質が脆く、且つ V_3Ga_2 相および V_3Ga 相はきわめて高い硬度をもつことがわかった。

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the $V_3Ga_2(hcp)$ phase. (a) V_3Ga_2 phase as grown on a vanadium plate at 700°C. Strong reflections from (002) and (004) indicate a highly orientated structure with the c-axis normal to the plate. (b) V_3Ga_2 powder made by grinding sample (a)

4. 熱処理温度による超電導遷移温度の変化

Fig.5 には 600°C から 1250°C の範囲で熱処理した種々の管状試料について抵抗法で測定した遷移温度 (T_c) の値を示した。図の中で、白丸印は T_c を示し、それから上下に伸びた線は超電導状態-常電導状態の遷移の温度巾をあらわす。 T_c 値は加熱温度 1250°C で 2 時間加熱の場合 13.8°K で、加熱温度が低くなるにつれて上昇し、800°C で 100 時間の加熱では 14.5°K の最高値が得られた。また、1050°C 以下では加熱時間を長くするとともに T_c 値は高くなり遷移巾も小さくなるのが観察された。Fig.5 の点線に示したように、600°~700°C では遷移の終了点は約 15°K になるので、この温度範囲で十分長時間加熱すればさらに高い T_c がえられることが予想される。また、試料表面に化合物相が形成されている線状試料について II.3 でのべた方法で帯磁率変化から T_c を測定した。700°C で短時間熱処理し、 VGa_2 および V_3Ga_2 が形成されている試料では下地の V の遷移のみが、900°C で熱処理して V_3Ga_2 および V_3Ga が形成されている試料では、Fig.5 の黒丸印に示したように、 V_3Ga の遷移があらわれ、いずれも抵抗の遷移変化と同様であった。このことは V_3Ga 相以外には液体ヘリウム温度 (4.2°K) 以上で超電導を示す化合物は存在しないことを示

Table 2 X-ray diffraction results and Vickers hardness of V-Ga compounds

Compound	Structure	Lattice constant (Å)	Vickers hardness	Compound	Structure	Lattice constant (Å)	Vickers hardness	Ref.
VGa ₂	Tetragonal	$a=8.971 \pm 0.001$	450 (800°C) *	V ₂ Ga ₅	Tetragonal	$a=8.9732 \pm 0.0002$ $c=2.6895 \pm 0.0003$ $c/a=0.30$	400	(6)
		$c=2.692 \pm 0.001$ $c/a=0.30$				$a=8.98_5$ $c=2.69_5$		(4)
V ₃ Ga ₂	Hexagonal	$a=8.497 \pm 0.002$	1020 (1050°C) *	V ₆ Ga ₅	Hexagonal	$a=8.496 \pm 0.001$ $c=5.176 \pm 0.001$ $c/a=0.61$	1000	(6)
		$c=5.175 \pm 0.002$ $c/a=0.609$						(5)
V ₃ Ga	Cubic (A-15)	$a=4.822$ (700°C) *	950 (1050°C) *	V ₃ Ga	Cubic (A-15)	$a=4.817$		(6)
		$a=4.817$ (1250°C) *				4.816 ± 0.002		(1)
						$4.814 \sim 4.822 \pm 0.003$		(4)
						4.8165 ± 0.0015		(5)

* heat treatment temperature

Fig. 5 T_c versus heat treatment temperature of the V-Ga diffusion couple. Heat treatment times (hr) are given in parentheses. T_c was measured by resistivity (○) and susceptibility change (●), respectively

すものである。したがって、Fig. 5 に示した T_c の熱処理温度による変化は、V₃Ga 相の T_c の変化と考えてよい。

IV. 検 討

まず、本研究結果を従来の状態図の研究と比較して検討する。本研究では拡散生成された V-Ga 2 元系の中間相としては V₃Ga, 2V-Ga, V₃Ga₂, VGa, VGa₂ の 5 種類が見出された。これらの中で、V₃Ga 相については、Table 2 に示したように、その組成および結晶構造はこれまでの報告とよく一致した。V₃Ga 相の拡散生成の上限温度は、XMA および X 線によるわれわれの研究結果では約 1300°C であり、それよりも高温では V₃Ga 相は V-Ga 固溶体になる。この結果は従来の報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾と一致する。Levinstein らは V₃Ga の組成の溶解試料について 1100°C よりも高温では β-W 構造→γ 相 (六方晶) の固相変態が存在することを主張

しているが⁽⁸⁾、著者らの拡散試料では 1100°C より高温域でも明らかに β-W 相の存在がみとめられた。V₃Ga 相の拡散生成組織では 700°~800°C の低い温度で加熱した場合には、V₃Ga 相は V₃Ga₂ 相の粒界に沿って鋭い鋸歯状に生成する特徴的な拡散組織が観察された。

V₃Ga₂ および VGa₂ については、Table 2 に示すように、Vucht ら⁽⁶⁾、Meissner ら⁽⁷⁾の報告にある V₆Ga₅ および V₂Ga₅ と組成、結晶構造および格子常数がよく一致し、さらに、安定な温度範囲もほぼ一致することからそれぞれ同じ化合物相と考えられる。従来の報告と本研究結果の組成のわずかな相違は分析誤差や試料作成法の相違にもとづくものであろう。

次に、われわれの結果では、1100°~1300°C から急冷した試料では 67 at % 前後の V を含む V-Ga 固溶体が存在し、この固溶体は約 1100°C で V₃Ga + V₃Ga₂ の共析変態 (共析相: 2V-Ga) をおこすことがわかった。この変態は従来報告されている状態図に示されている共析変態 (63 at % V, 1010°±10°C⁽⁶⁾; 63 at % V, ~1030°C⁽⁷⁾) に相当すると考えられる。この固溶体は 1300°C 以上では V₃Ga の変態した固溶体につながり、高温では約 40 at % Ga の濃度におよぶ V-Ga 固溶体が安定に存在することが推定される。

一方、VGa 相は 1050°~1200°C の温度範囲に存在し、1050°C 以下で V₃Ga₂ 相と VGa₂ 相とに分離する。Meissner らの報告⁽⁷⁾では VGa 相が 970°~1100°C の温度範囲に存在し、970°C で V₆Ga₅ 相と V₂Ga₅ 相とに分離する。また、Vucht ら⁽⁶⁾は V₆Ga₇ 相が 1015°~1150°C の温度範囲に存在し、1015°C で V₆Ga₅ 相と V₂Ga₅ 相とに分離するとのべている。これらの研究結果もいずれも同一相の変化をさすものと考えられる。

V 板表面に拡散生成された六方晶構造をもつ V_3Ga_2 相の金属組織は、X線回折の結果から板表面に垂直な方向をC軸とする著しい柱状拡散組織をもつことがわかった。同様の方法で拡散生成された V_3Ga 相、 VGa_2 相についてもごく弱い選択方位がみられた。

超電導遷移温度、 T_c の測定結果では、拡散生成された V_3Ga 相の T_c は拡散熱処理温度が低くなるとともに上昇するが、飽和値に達するまでの加熱時間は長くなる。このことは熱処理温度が低くなると V_3Ga の生成はおそくなるが、高い T_c をもつ V_3Ga 相が生成されることを示している。

V_3Ga 相は Fig.3 に明らかなように拡散生成速度が小さいが、 VGa_2 および V_3Ga_2 相は $700^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ で容易に拡散生成されることがわかった。その結果、 V_3Ga 線材の製法としては、熔融 Ga 中を V 下地を連続的に通してその表面にまず生成速度の大きい VGa_2 または V_3Ga_2 相を生成させ、ついで一定温度で熱処理してこれらの相を V 下地との拡散で V_3Ga に変える方法が実際的であると考えられる。また、この場合、長時間の加熱を必要とするが、 700°C 付近の温度で熱処理を行なうとよい超電導特性がえられることが期待される。

V. 総 括

V 管に Ga をつめた試料あるいは V 板、V 線を熔融 Ga 中に浸漬した試料を熱処理して拡散生成した中間相について、XMA、陽極酸化、光学顕微鏡および X線回折により組成、組織および結晶構造を研究し、さらに超電導遷移温度 (T_c) を測定して次の結果をえた。

(1) V-Ga 系中間相として、常温で安定な V_3Ga 、 V_3Ga_2 および VGa_2 の化合物相と高温で安定な 2 V-Ga、VGa の合計 5 種類の相の存在がみとめられた。 V_3Ga 、 V_3Ga_2 および VGa_2 の結晶構造は、それぞれ、立方晶 ($A-15$, $a=4.817\sim 4.822\text{ \AA}$)、六方晶 ($a=8.497\text{ \AA}$, $c=5.175\text{ \AA}$) および正方晶 ($a=8.971\text{ \AA}$, $c=2.692\text{ \AA}$) であった。

(2) V_3Ga 、 V_3Ga_2 および VGa_2 相が拡散で生成される温度の上限は、それぞれ、 1300° 、 1200° および 1050°C である。 V_3Ga 化合物は 1300°C 以上では V-Ga 固溶体に変化する。

(3) VGa 相は $1050^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で安定な化合物で、 1050°C で V_3Ga_2 と VGa_2 が 1:1 の割合に分離する。また、2 V-Ga の組成をもつ V-Ga 固溶体も 1100°C で V_3Ga と V_3Ga_2 が 1:1 の割合に共析分離する。この固溶体は 1300°C 以上では V_3Ga の変態した固溶体につながる。

(4) 各化合物相の拡散生成速度は、 V_3Ga が 1100°C 、 V_3Ga_2 が 1000°C 、 VGa_2 が 700°C でそれぞれ極大となる。 V_3Ga_2 および VGa_2 は、 V_3Ga に比べて生成速度が 1 桁以上大きく、比較的低い拡散温度で容易に生成することが出来る。

(5) 抵抗法および帯磁率法による T_c の測定結果では、 V_3Ga 以外の化合物相は、 4.2°K 以上では超電導性を示さない。 V_3Ga の T_c は熱処理温度に依存し、 1250°C で 13.8°K 、 800°C では 14.5°K になった。なお、 $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ で長時間熱処理することにより、約 15°K の T_c がえられると考えられる。