Ti-30Nb-30Zr-7Ta 超電導合金の相変態について

堀内 健文* 文珠 義之* 多田 羅 勇* 永井 信幸*

Takefumi Horiuchi, Yoshiyuki Monju, Isamu Tatara and Nobuyuki Nagai : Phase Transformations of Ti-30Nb-30Zr-7Ta Superconducting Alloy. The effect of cold work on the rates of the β phase decomposition in the Ti-30Nb-30Zr-7Ta superconducting alloy was investigated. T.T.T. diagrams for the cold worked specimen were determined from the changes in electrical resistivity at liquid nitrogen temperature, micro Vickers hardness number measurement and the lattice constants determined by the X-ray powder method.

The main results are as follows :

(1) The α phase precipitation occurs by ageing at temperatures lower than 550°C and the transformation of the β phase to the $\beta' + \beta''$ phase at temperatures higher than 550°C. At 550°C, the β phase decomposition into the $\alpha + \beta' + \beta''$ phase was found.

(2) The rates of the α phase precipitation were accelerated by cold work. On the other hand, the effect of cold work on the rates of the β phase decomposition into the $\beta' + \beta''$ phase was small.

(3) The ω phase precipitation was found between 450 and 700°C. The c/a of the ω phase is 0.620 at 550°C and 0.627 at 650°C.

(4) Electrical resistivity was decreased by the α phase precipitation but remained almost unchanged in the region of the $\beta' + \beta''$ phase and the $\alpha + \beta' + \beta''$ phase.

(5) In the region of the $\beta' + \beta''$ phase and $\alpha + \beta' + \beta''$ phase, the micro Vickers hardness number decreased with ageing time, but it was increased in the α phase precipitation region and then decreased by over ageing.

(Received March 13, 1973)

I. 緒 言

著者らはさきに Ti-Nb-Zr-Ta 4 元合金の基本的超電導特性(遷移温度 T_c , 臨界磁界 H_{cr})および硬度についての測定結果を報告した⁽¹⁾. その中で, Ta 7% を含む Ti, Nb, Zr 量比のほぼ等しい領域は, 臨界磁界(H_{cr})も比較的高く, かつ, 臨界電流特性に好適な多相不均質構造をとり得るであろうことを推察した. 臨界電流特性を支配する要因については, すでに多くの研究がなされており, それらによると, (1) 強加工による転位あるいは, 空孔のクラスタなどの格子欠陥の導入⁽²⁾⁽³⁾, (2) 熱処理操作による多相化あるいは非平衡状態の中間遷移相や, 微細析出物の導入などによる界面エネルギーの増加⁽⁴⁾, (3) 析出物と転位との相互作用による歪エネルギーの増加⁽⁵⁾, などがあげられている⁽⁶⁾. Ti-Nb-Zr-Ta 4 元合金の基本となる Nb-Zr 合金および Nb-Ti 合金は, それぞれ 2 相化処理による層間隔の最適化, あるいは強加工後の低温長時間時効による析出物の適正サイズ化が臨界電流(I_c)を高める上にキーポイントとなっている⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾. すなわち, 磁束のピンニングセンターとして有効な内部組織にすることが重要で, そのためには, それぞれの合金について, その合金の T.T.T. 曲線をまず知る必要がある. 本報告は, 上記観点にたち, Ti-30at% Nb-30at% Zr-7at% Ta (以後 at% を省略する) 合金について, I_c 特性に密接に関連する相変態, および相変化速度におよぼす冷間加工率の影響を, 電気抵抗変化, X 線回折, および硬度測定により調べた結果について述べる.

II. 試料作成および実験方法

1. 試料作成

原材料の化学分析値を Table 1 に示す. 試料作成工程は, 前報に準じた. 原材料を所定量配合後圧粉成形し, 非消耗アーク溶解にて 20 mm ϕ × 80 mm l の棒状鋳塊を得た. 溶製インゴットは, 14.5 mm ϕ × 80 mm l に機械加工し, Ta 薄肉管で被覆して鋼管に封入し, 1150°C で熱間鍛造した. 鍛造後, 試料は皮削りにて 6.8 mm ϕ とし, 酸洗後 900°C, 1 hr の溶体化処理(脱水素処理)を真空中で行ない, 水冷した. 脱水素処理により H₂ 量は 62 ppm から 21 ppm に

* 株式会社神戸製鋼所浅田基礎研究所 (Asada Fundamental Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

- (1) 堀内健文, 文珠義之, 永井信幸 : 金属学会誌, **37** (1973), 882.
- (2) 土井俊雄, 石田文彦, 梅沢 正 : 金属学会誌, **30** (1966), 220.
- (3) 小俣虎之助, 光本誠一, 北風敏三 : 金属学会誌, **30** (1966), 340.
- (4) D. Kramer and C.G. Rhodes : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1967), 1612.

- (5) 太刀川恭治, 岡井 敏 : 金属学会誌, **28** (1964), 16.
- (6) 土井俊雄, 三谷正男, 梅沢 正 : 金属学会誌, **30** (1966), 133.
- (7) 土井俊雄, 石田文彦, 梅沢 正 : 金属学会誌, **30** (1966), 213.
- (8) R.L. Ricketts, T.H. Courtney, L.A. Shepard and J. Wulff : Met. Trans., **1** (1970), 1531.

Table 1 Chemical compositions of impurities in materials

Element	Nominal Composition (at%)	Purity (%)	Impurity (ppm)			
			O	C	N	Fe
Ti	33	99.8	320	50	50	40
Nb	30	>99.3	100	300	<100	100
Zr	30	99.6	502	—	10	548
Ta	7	99.9	130	40	—	16

減少し、加工性の改善に効果的であった。

電気抵抗測定に用いた試料は、溶体化処理材および冷間加工率 50, 90, 99% 加工材とした(以後は冷間加工率を省略する)。溶体化処理材および、50, 90% 加工材は、最終線径を 1.5 mm ϕ とし、それぞれ所定径で 900°C, 2 hr の溶体化処理を行なった。99% 加工材は、0.68 mm ϕ まで伸線して用いた。

X線回折試験に用いた試料は、90, 99% 加工材で、最終線径 0.25 mm ϕ とした。

2. 実験方法

T.T.T. 曲線は電気抵抗変化、X線回折、硬度変化から求めた。緒言にも述べた如く、この Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta で予想される相変態を考慮して測定温度範囲は α および ω 相が現われ始める温度 ($\sim 400^\circ\text{C}$) を下限とし、高温側は β transus と推定される 750°C を上限とした。測定温度間隔は 50°C である。測定時間間隔は対数的に等間隔とし、熱処理時間は最長 10000 min までとした。

電気抵抗の測定は、液体窒素温度で、4端子法を用いて行なった。測定時の試料電流は、0.5 A (試験片寸法 1.5 mm ϕ の時) とし、ポテンシャルリード間隔は 30 mm 2 である。

電圧測定にはデジタル電圧計を用い、接続端子部に誘起される熱起電力を消去するため、試料電流を正逆方向に流しかえ、その時の平均電位差から測定試験片の電気抵抗を計算した。

X線回折には粉末X線法を用いた。X線写真撮影条件として、カメラ直径 114.56 mm ϕ (東芝製) のカメラを用い、Cu ターゲット (フィルター Ni), 0.4 mm $\square$ スリットを使用し、電圧 30 kVP, 電流 25 mA, 露出 2 時間を選んだ。試料の形状は 0.25 mm ϕ $\times$ 15 mm 2 である。

硬度の測定には 99% 加工材について 450, 550, 650°C で時効後水冷した試料を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 相変化における電気抵抗変化

Fig.1(a)~(d)は時効処理時の抵抗変化に及ぼす加工率の影響を示す。図の縦軸は抵抗の変化率を示し、時効前の抵抗を ρ_0 とし、各時効温度で t min 保持したのちの抵抗を ρ_t とし $1 - [(\rho_0 - \rho_t)/\rho_0]$ より求めた。

Fig.1 Resistivity changes of aged Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy at liquid nitrogen temperature: cold working ratio (a) 0%, (b) 50%, (c) 90%, (d) 99%

Fig.1において溶体化処理材(a)の電気抵抗は、時効時間 2000 min まではいずれの時効温度でも殆ど変化しない。2000 min 以上で時効温度の低い程、抵抗減少率が大きくなる。

Fig.1(b)は 50% 加工材の抵抗変化を示したものである。溶体化処理材に比べると、各温度共 10 min の時効で、わずかではあるがすでに抵抗の減少 ($\sim 2\%$) がみられる。50 min から 450°C での抵抗変化が起り始め、続いて 200 min から 400°C 時効材が顕著な抵抗減少を示し始める。500°C 以上の時効では大きな抵抗変化はなく、ほぼ 2~5% の抵抗減少を示すにすぎない。また時効温度が高い程、抵抗変化は少なくなる。550°C では 5000 min 以降、抵抗変化はなくなる。

90% 加工材(c)においては、50% 加工材と同じ様に各温度

共 10 min の時効で約 3% の抵抗減少があり, 400, 450°C の時効では, 時効時間 100~200 min で抵抗が顕著に下がり始め, 10000 min では約 35% の抵抗減少が観察された。また, 450°C での時効の方が 400°C での時効よりも抵抗の変化が大きく, 加工による相変化の促進が顕著である。500°C の時効では約 10% の抵抗減少があるが, 550°C 以上では大きな抵抗変化はなく, 温度が高くなる程, 抵抗の変化率が小さいことは 50% 加工と同傾向である。

99% 加工材 (d) になると, 10 min 時効後のいわゆる初期抵抗減少は約 4% と加工率の大きくなるに従い, わずかずつ減少率は増加する。400, 450, 500°C の時効では時効時間 20~100 min で抵抗が顕著に下がり始め, 2000 min で約 35% 抵抗減少がある。99% 加工材の他の加工材との大きな違いは, 500°C の時効でも顕著な抵抗変化が観察されることである。しかも時効時間 50 min ぐらいから抵抗変化曲線にクニックがみられる。1000 min 以上で平衡に達し, 約 30% の抵抗減少を示す。しかし 550°C 以上では大きな抵抗変化はなく, 90% 加工材と同じ傾向を示している。

いずれの加工材でも 10 min までの短時間時効で, 1~5% の抵抗減少が観察されるが, この抵抗減少は, 同じ時効温度でも加工率の高いもの程, 減少度が大きい。また, 400~500°C の温度域と 550~700°C の温度域では, 抵抗減少の割合に著しい差が見られる。これは 400~500°C の温度域と 550~700°C の温度域では, 相変化の形態が異なっていることを示すものと考えられる。

Nb-Zr 2 元合金の平衡状態では 560°C で α 相の析出する共析分離が起り, 785°C では β 相が $\beta' + \beta''$ 相に分離する 2 相分離が起ることが X 線回折, 電顕観察により確認されている⁽⁹⁾。また, Ti-Nb-Zr 3 元合金の状態図の研究によれば⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, 590°C 以下で $\beta' \rightarrow \alpha + \beta''$ の共析分離が進行するという報告がされている。そしてこれらの相変態における電気抵抗変化は, 2 相分離温度域, 共析分離温度域に顕著な下がりがあると報告している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

したがって 400~500°C の温度域で著しい抵抗減少を示したのは, この温度域が共析分離温度域にあたり, 異相の析出とその析出相の成長を意味するものとして理解される。

一方, 2 相分離温度域と思われる 550~700°C の温度域では, 抵抗の減少があまり認められない。しかも温度が高くなる程, 抵抗の変化率が小さくなっている。このことは β 固溶体である matrix に対して, 分離相の matrix に対する成分濃度差がそれ程大きくないことを意味するののか, あるいは相分離速度が極端に遅いことによるのかは, 抵抗

変化からのみでは明らかでない。加工度の相変化速度に及ぼす影響は, 一定抵抗減少割合に達する時効時間から知れる。450°C での時効の場合 20% の抵抗減少に達する時間は, 50% 加工材で 5000 min, 90% 加工材で 1000 min, 99% 加工材で 200 min と強加工する程短くなり, 異相析出には効果的であることを示している。

2. 相変化の X 線回折

前節での抵抗変化より, 500°C 以下で T.T.T. 曲線の大概を画くことができるが, より詳細に検討するために抵抗変化と対応させて X 線回折を行なった。99% 加工材に時効を施した試料の代表的な X 線回折写真を **Photo. 1~3** に示す。450°C での時効では, 10 min までは残留 β 相のみであるが, 100 min にて残留 β 相から β'' 相 (Nb-rich β 相) が分離し, 1000 min では α 相の析出が認められる。550°C での時効では, 10 min までは残留 β 相のみであるが, 100 min では, 残留 β 相から β' 相 (Zr-rich β 相) と β'' 相を分離してくる。また, ω 相の析出が認められる。1000 min では, 残留 β 相が消滅し, α 相の析出が認められ, 3 相共存温度域であることを示している。650°C での時効では, 10 min までに 2 相分離 ($\beta' + \beta''$) が始まり, 100 min 以降では残留 β 相は消滅する。また, 1000 min では ω 相の析出が認められる。

次に 90% 加工材に時効を施した試料の代表的な X 線回折写真を **Photo. 4(a)~(c)** に示す。450°C では 1000 min まで α 相は認められていない。550°C では ω 相の析出が 1000 min から認められる。また α 相の析出は認められない。650°C では 2 相分離は 100 min 以降で, 1000 min では 99% 材と同様 ω 相が認められる。また写真には示さなかったが 90%, 99% 加工材いずれの試料においても, 700, 750°C, 1000 min 以上の時効材に, β' 相, β'' 相以外の bcc 相が分離してくることが観察された。この相については機会を改めて検討してみたい。

Table 2 は 99% 加工材からの回折 X 線を相同定したものである。同定にあたって β 相からの分離相である β'' 相の格子定数は純 Nb のそれ ($a=3.30 \text{ \AA}$) に近いものとし, また β' 相の格子定数は純 Zr ($a=3.44 \text{ \AA}$) とし, α 相として α -Zr の格子定数に近い $a=3.210 \text{ \AA}$, $c=5.120 \text{ \AA}$ を仮定し, ω 相は Cometto⁽¹³⁾, Hatt⁽¹⁴⁾ らの data を参照して $a=4.90 \text{ \AA}$, $c=3.07 \text{ \AA}$, $c/a=0.626$ として計算した。Table 2 に示されるように, 各回折線からの実測値と計算値は非常によく対応する。

以上の X 線回折の相同定結果から, 電気抵抗変化より推定した 400~500°C の共析分離温度域, 550~700°C の 2

(9) 土井俊雄, 石田文彦, 梅沢 正: 金属学会誌, **30** (1966), 139.

(10) 土井俊雄, 北田正弘, 石田文彦: 金属学会誌, **32** (1968), 684.

(11) 添野 浩, 黒田哲郎: 金属学会誌, **32**(1968), 391.

(12) 添野 浩, 黒田哲郎, 金属学会誌, **33**(1969), 791.

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

(14) B. A. Hatt and J. A. Roberts: Acta. Met., **8**(1960), 575.

Photo.1 X-ray diffraction patterns of 99% cold worked Ti-30Nb-30Zr-7Ta alloy aged at 450°C: (a) for 10 min, (b) for 100 min, (c) for 1000 min

Photo.2 X-ray diffraction patterns of 99% cold worked Ti-30Nb-30Zr-7Ta alloy aged at 550°C: (a) for 10 min, (b) for 100 min, (c) for 1000 min

相分離温度域が確認でき、550°C には $\alpha + \beta' + \beta''$ の 3 相共存温度域が存在することも明らかになった。この 3 相共存温度域は、Nb-40Zr-10Ti 3 元合金にも存在することが報告されている⁽¹⁵⁾。

Fig.2 は 90% 加工後、2 相分離温度域の 650°C、3 相共存温度域の 550°C、共析分離温度域の 450°C で時効した (15) 北田正弘、土井俊雄：金属学会誌、34(1970)、1060。

試料の時効時間に対する格子定数の変化を示したものである。650°C の時効では ~20 min で相分離を始め、 β' 相の格子定数は連続的に増加して、一定値 (3.450 Å) に達する。一方、 β'' の格子定数は約 3.300 Å と純 Nb の格子定数に近い値に達して一定になる。550°C の時効でも 650°C 時効の場合と同じ格子定数の β' 相 (3.450 Å) と β'' 相 (3.300 Å) を分離しているが、残留 β 相が時効時間 1000 min ぐらいま

Photo. 3 X-ray diffraction patterns of 99% cold worked Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy aged at 650°C: (a) for 10 min, (b) for 100 min, (c) for 1000 min

Photo. 4 X-ray diffraction patterns of 90% cold worked Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy aged for 1000 min: (a) at 450°C, (b) at 550°C, (c) at 650°C

で残存していることが特徴的である。さらに低温(450°C)の時効では、50 min で残留 β 相から β'' 相を分離し始め、格子定数が約 $3.300 \text{ \AA}$ で一定になる。 β'' 相の分離と同時に、残留 β 相の格子定数は徐々に増加し、 $3.400 \text{ \AA}$ でほぼ一定になる。これらの挙動は Nb-rich な相である β'' 相の分離により、残留 β 相中の Nb が減り、原子半径の大きい Zr の濃度が高まっていくことを意味している。

Fig. 3 は 99% 加工後 450, 550, 650°C で時効した試料の格子定数変化を示したものである。90% 加工材に比較して、550°C 以上で相分離開始の促進化と共に、相平衡への到達時間も早められていることがわかる。ただ 550°C では 2 相分離が生じているにもかかわらず、残留 β 相が認められるのは 90% 加工材の場合と同様である。

2 相分離温度域である 650°C で ω 相と同定された回折

Table 2 Phase identification

Measured $d(\text{\AA})$	Phase (hkl)	Calculated $d(\text{\AA})$			
		Nb	β -Zr	α -Zr	ω -Zr
		bcc $a=3.30$	bcc $a=3.44$	hcp $a=3.210$ $c=5.120$ $c/a=1.595$	hcp $a=4.90$ $c=3.07$ $c/a=0.626$
—	—	—	—	2.780(100)	—
—	—	—	—	2.560(002)	—
2.482	ω (101)	—	—	—	2.486(101)
2.427	β' (110)	—	2.432(110)	2.443(101)	2.450(110)
2.329	β'' (110)	2.333(110)	—	—	—
1.890	α (102)	—	—	1.883(102)	1.914(111)
1.745	ω (201)	—	—	—	1.745(201)
1.723	β' (200)	—	1.720(200)	—	—
1.650	β'' (200)	1.650(200)	—	—	—
1.605	α (110)	—	—	1.605(110)	—
1.535	ω (002)	—	—	—	1.534(002)
1.454	α (103)	—	—	1.454(103)	—
—	—	—	—	—	1.421(121)
1.406	β' (211)	—	1.404(211)	—	1.414(300)
1.348	β'' (211)	1.347(211)	—	—	—

Sample : 99% cold drawing→2000 min at 550°C→W.Q.

Fig.2 Lattice parameter variation of 90% cold worked and aged Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy

Fig.3 Lattice parameter variation of 99% cold worked and aged Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy

線について、さらに検討してみる。Ti合金でみられる ω 相の結晶構造については、母相(β 相)の格子定数(a_β)と($a_\omega \approx \sqrt{2}a_\beta$, $c_\omega \approx \sqrt{3}/2a_\beta$)なる関係式をほぼ満足する格子定数をもつ六方格子とする報告があり⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, この場合母相との方位関係は $[0001]_\omega // [111]_\beta$, $[11\bar{2}0]_\omega // [110]_\beta$ である。したがって、理想的な ω 相の c/a は $c_\omega/a_\omega = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 0.613$ となる。本合金にみられる ω 相の c/a について550°C, 2000 minおよび650°C, 2000 min(いずれも

(16) J.M.Silcock: Acta.Met., 6(1958), 481.

99%加工材)の時効を施した両試料それぞれについて、計算した結果をTable 3に示す。

この結果から判断すると、高温で析出する ω 相の c/a はZr系合金のそれに近く、Ti系合金では一般に理想的な ω 相の $c/a=0.613$ が得られていることを考えると、Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta合金ではZr-rich成分を有し、 c 軸方向に歪んだ結晶からなる ω 相が析出するものと考えられる。

(17) 宮城, 新: チタニウム, ジルコニウム, 16(1968), 150.

Table 3 Crystal structure of ω phase

	Our Experiments		D.J.Cometto et al.	B.A.Hatt et al.	J.M.Silcock et al.
Sample	Ti-Nb-Zr-Ta 99% Cold Worked		Zr-Nb	Zr-V Zr-Nb	Ti-V Ti-Mo Ti-Cr
	550°C 2000 min	650°C 2000 min			
$c(\text{\AA})$	3.07	3.08	3.128	3.00	2.82
$a(\text{\AA})$	4.90	4.91	5.038	5.02	4.60
c/a	0.626	0.627	0.621	0.622	0.613
Method	Powder Method		Oscillation and Precession Method	Oscillation and Weissenberg Method	Oscillation Method

しかも高温で生ずる ω 相はより歪んだ構造をとる傾向がある。

Ti や Zr 合金に見られる ω 相は、時効処理により、本来平衡状態になる過程で形成される準安定相であり、脆化の原因になるとされている。したがって、これら 2 相分離、 α 相、 ω 相の析出が硬さにすなわち加工性にどのような影響を与えるかは興味深い。

次に硬度測定を行なった結果を述べる。

3. 硬度変化

Fig. 4 は 99% 加工材の 450, 550, 650°C における時効時間に対する硬度変化を示す。X 線回折の相同定から得られた $\beta \rightarrow \alpha + \beta'$ の共析分離温度域の 450°C では、硬度が上昇し、100 min 過ぎから減少し始めるが、2000 min の時効でも硬度は 99% 加工材の硬度 ($H_v = 336$) より高い値を示している。 $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ の 2 相分離温度域である 650°C、 $\beta \rightarrow \alpha + \beta' + \beta''$ の 3 相共存温度域である 550°C では、硬度の減少を示しているが、変化曲線に若干のふくらみが観察される。X 線回折の相同定結果を考慮すると、450°C での硬度上昇 550, 650°C での硬度の若干の上昇は ω 相、 α 相の析出に起因する。そして 550, 650°C での硬度の減少は、 $\beta' + \beta''$ の 2 相分離の進行によるものと思われる。このことは、Ti-Nb-Zr 系 3 元合金の共析分離温度域での硬度上昇⁽¹⁵⁾、Nb-Zr 系 2 元合金の 2 相分離温度域での硬度減

少⁽⁵⁾ の報告とも一致する。2 相分離、共析分離処理による加工性におよぼす影響については、Nb-Zr 2 元合金の場合⁽⁵⁾、2 相分離処理を行なうと硬さが著しく減少し強度の加工を容易にし、共析分離処理を行なうと加工性を悪くするとされている。そして Ti-Nb-Zr 3 元合金⁽¹²⁾ についても相変化に伴う機械的性質の変化は、2 相分離ではその分離の進行に伴い漸次軟化し、共析分離ではかなり顕著な硬化が認められるとしている。

Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta 合金においても Fig. 4 の硬度変化に示されるように、共析分離温度域での熱処理材 (450°C) は、 α 相析出の影響を受け硬度は高くなっている。2 相分離処理 (650°C) をした材料は、2 相分離の進行と共に漸次軟化している。また 3 相共存温度域での時効材 (550°C) は、 α 相析出の影響はそれ程大きくなく、2 相分離の影響をよく受け漸次軟化している。以上のことを考慮すると Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta 合金は 2 相分離温度域または 3 相共存温度域での処理を施すことにより、強加工を行なうことができるのがわかる。しかし共析分離処理を施すことは、加工性の点から望ましくない。

4. T.T.T. 曲線の作成

Fig. 5, 6 は電気抵抗変化と X 線回折写真の相同定結果から作成した Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta 合金の T.T.T. 曲線である。

X 線回折写真の相同定については一例しか紹介しなかったが、すべての写真 (144 枚) の相同定結果と電気抵抗を総合的に解析して作成した。 α 相の析出温度域については、相同定からは認められなくても、電気抵抗の変化より α 相の析出はすでに生じているものと判定し、 ω 相についても相変態の過程として考えられる範囲で判定した。相変態の境界線については、各同定結果をもとにして判定した。

特徴的なことは Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta 合金では、550°C 以上に β 相から β' 相と β'' 相を分離する 2 相分離温度域を有し、550°C 以下に β 相から β'' 相を分離し、 α 相を析出する共析分離温度域が存在する。そしてこれらの温度域の境界は 500~550°C 間に存在する。また 99% 加工材の T.T.T. 曲線で見られる大きな特徴は、550°C 付近に 3 相

Fig. 4 Vicker's hardness number vs ageing time for 99% cold worked Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy

Fig. 5 T.T.T. diagram for 90% cold worked Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy

Fig. 6 T.T.T. diagram for 99% cold worked Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta alloy

共存温度域が観察されることである。この3相共存温度域である550°Cの時効において、 α 相の析出が時効時間200 min ぐらいから認められているにもかかわらず、電気抵抗の大きな減少は観察されなかった。このことは共析分離温

度域における α 相の析出が電気抵抗を大きく減少させることを考慮すると、3相共存温度域(高温側)における α 相の析出と、共析分離温度域(低温側)における α 相の析出とは析出の形態の異なることを示唆しているのかも知れない。

90%加工材と99%加工材のT.T.T.曲線を比較すると、共析分離温度域($\alpha + \beta''$)では加工の影響を強く受け、 α 相の析出速度が促進されることを示している。

また2相分離温度域($\beta' + \beta''$)でも加工の影響を受けて分離速度が促進されていることがわかる。

IV. 結 言

Ti-30 Nb-30 Zr-7 Ta 合金について、その相変態および相変化速度に与える冷間加工の影響を電気抵抗、X線回折および硬度測定より調べ、T.T.T. 曲線を作成した。

以下にその結果を要約すると、

(1) 550°C以下の時効処理では、 β 相から β'' 相(Nb-rich bcc)を分離し、 α 相を析出する共析分離温度域を有している。550°C以上では $\beta \rightarrow \beta'$ (Zr-rich bcc) + β'' の2相分離を起こす温度域があり、特に99%加工材の場合、550°Cで $\beta \rightarrow \alpha + \beta' + \beta''$ の3相共存温度域が観察された。

(2) 冷間加工により550°C以下の共析変態は顕著に促進されるが、2相分離に対してそれ程効果的でない。

(3) 共析分離過程にて ω 相が準平衡相として存在する。2相分離過程においても ω 相が観察されたが、この ω 相はc軸方向にやや歪んだ結晶構造を有し、Zr-rich合金に観察される ω 相に酷似している。

(4) 共析温度域の時効処理では、電気抵抗は相変化に対応して著しく減少し、硬度はわずかに増加する。他方、3相共存温度域および2相分離温度域では、電気抵抗にはわずかな変化しか観察されないが、硬度の低下は大きい。