V₃Ga テープにおいても結晶粒組織の異方性と J_c の異方性とはよく対応する⁽⁴⁾。

V. 総 括

複合加工法により作製した V₃Ga テープについて、V₃Ga 結晶粒組織の観察と臨界電流の測定を行ない両者の関連について研究を行なった。得られたおもな結論は次の通りである。

(1) V₃Ga テープの破断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察する方法は、V と Cu-Ga 合金境界に拡散生成された V₃Ga の結晶粒組織を明瞭に観察するのに有用である。

(2) 生成される結晶粒の大きさおよび形状は熱処理温度に著しく依存する。熱処理温度が低い場合には微細な等軸晶に近い組織が得られ、熱処理温度が高くなるほど結晶粒は粗大になり、また、V 下地に垂直な生長方向に伸びた柱状の結晶粒が生成される。

(3) J_c はテープ面に対する磁界方向により著しい異方性を示す。異方性の大きさは外部磁界強度に依存する。約 170 kOe 以下の磁界領域では垂直磁界の J_c は平行磁界の J_c よりも大きい。これより高磁界領域では両者は等しくなる。

(4) 平行磁界の J_c は約 170 kOe の磁界で著しいピーク効果が現われるが、垂直磁界の J_c にはピーク効果はみられない。

(5) J_c 値およびその異方性は V₃Ga 結晶粒の大きさおよび形状の異方性に対応して理解される。

(6) V₃Ga においては低磁界では結晶粒界によるピン止

め機構が支配的で、 J_c の磁界による変化は Campbell らの理論に従って説明される。

(7) 高磁界領域においては結晶粒界以外のピン止め機構が有効になることが認められる。その場合のピン止め点としては極低温で生ずるマルテンサイトラメラの境界などさらに微細な欠陥が考えられる。

文 献

- (1) 田中吉秋, 太刀川恭治: 金属学会誌, **40**(1976), 502.
- (2) 田中吉秋, 太刀川恭治: 金属学会誌, **40**(1976), 509.
- (3) E. Nembach and K. Tachikawa: J. Less-Common Metals, **19**(1969), 359.
- (4) Y. Tanaka and K. Tachikawa: J. Less-Common Metals, **37**(1974), 177.
- (5) J. Silcox and R.W. Rollins: Appl. Phys. Letters, **2**(1963), 231.
- (6) K. Yasukōchi, T. Ogasawara and S. Ushio: J. Phys. Soc. Japan, **19**(1964), 1649.
- (7) A. M. Campbell, J. E. Evetts and D. Dew-Hughes: Phil. Mag., **18**(1968), No. 152, 313.
- (8) J. J. Hanak and R. E. Enstrom: Proc. 10th, Int. Conf. on Low Temp. Phys., (Moscow: Veniti), p. 10.
- (9) M. G. Benz: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1067.
- (10) J. S. Caslaw: Cryogenics, **11**(1971), 57.
- (11) E. Nembach, K. Tachikawa and S. Takano: Phil. Mag., **21**(1970), 869.
- (12) M. J. Goringe and U. Valdrè: Proc. Roy. Soc. (London), **A 295**(1966), 192.
- (13) 田中吉秋, 太刀川恭治: 金属学会誌, **34**(1970), 597.
- (14) J. Petermann: Z. Metallk., **61**(1970), 724.

Cu-4% Ti 合金の時効後期の回折像と準安定平衡状態図

辻 本 得 蔵*

Tokuzou Tsujimoto: X-Ray Diffraction Patterns of Aged Cu-4%Ti Alloy and Metastable Equilibrium Diagram of the Cu-Ti System. Side-bands are replaced by the diffraction lines of α_1 and α_2 phases at a later stage of aging. Main diffraction lines move to a high-angle side with aging time, decreasing their intensities, and finally they encounter the diffraction lines of the α_1 phase or disappear on the way. It is shown on diffraction theory that the former phenomenon results from the increase of distance between zone-complexes due to aggregation, and that the diffraction lines of the α_1 -phase and α_2 -phase arise from the outer-zone and the inner-zone of zone-complex, respectively. The latter phenomenon represents decreases of the solute concentration and the volume of matrix and is related to the diffusion of solute atoms on growth of inner-zone. The coincidence of the main diffraction lines with α_2 -phase diffraction lines or their disappearance means the completion of the transition from a 3-phase model for the concentration variation of solid solution to a 2-phase model. The

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

α_2 相粒子が成長するにつれ母相との界面における整合性が失われ、その結果本来の結晶構造をとるようになったものと思われる。それ故時効後期の α_2 相は面心正方晶として指数づけできる。例えば 400°C, 50 hr 時効した試料から求めた α_2 相の格子常数 $a=3.691 \text{ \AA}$, $c=3.664 \text{ \AA}$, $c/a=0.993$ であった。

Cu-4% Ti 合金の時効挙動は約 425°C を境として異なる。すなわち 400°C 以下の温度では主回折線は時効後期になってはじめて移動を開始するのに反して、450°C 以上の温度では時効初期から高角度側に向けて移動を開始する。

2. X線回折像変化の素過程

粉末法によるX線回折像の時効に伴う変化は次のような素過程に分けることができる。

- (1) サイドバンドが主回折線へ近づく時効過程
- (2) 主回折線が高角度側へ移動・消失する時効過程
- (3) サイドバンドが α_1 相と α_2 相の回折線に変質する時効過程
- (4) α_2 相が β' 相に変態する時効過程

○印の試料では(1)の過程を単独に観察できる。●印の試料では(1)と(2)の過程が重複して起る。⊗印は(3)の過程で生じる回折像であり、●印ではその上に(2)の過程が重複している。△印の試料では(3)の過程終了後、(2)の過程が単独に起こっている。

(3)の素過程の詳細は粉末状 Ni-10% Ti 合金の回折像をとることによって最近明瞭にすることができた⁽¹⁰⁾。その結果によれば、時効後期に幅を拡げた低角度側サイドバンドは2つの回折線に分離する。このうち一つはサイドバンドであり、時効の進行とともに主回折線に向けて移動し、その中に浸入した。他の一つは母相と格子常数が異なる面心立方格子の存在を想定した時その位置がよく説明できる α_2 相回折線である。 α_2 相回折線は β' 相の析出段階までその位置を固定していた。一方高角度側サイドバンドに対しては、サイドバンドと α_1 相の回折線の位置が接近しているため、分離過程は観察できない。しかし、本質的には、低角度側サイドバンドと同じ分離過程が高角度側サイドバンドでも行なわれると推測され、位置を固定した高角度側回折線は母相より格子常数が小さい面心立方格子を表わす回折線、すなわち α_1 相の回折線であると考えられた。

Ni-10% Ti, Cu-4% Ti などの合金の板状試料に対しては粉末状試料程詳細な観察は可能でない。しかし、時効のある段階で低角度側サイドバンドはその幅を急に拡げ、その後の時効段階では位置を固定した回折線に変質する。粉末状試料に対する結果との対応、および固定した回折線の回折角度依存性から、位置を固定した回折線は α_1 相および α_2 相の回折線と考えて差支えないと思われる。

先に著者らは、Cu-4% Ti 合金のサイドバンドに関する研究報告において、 α_1 相および α_2 相からの回折線を、位

置を固定したサイドバンドと考え、後期サイドバンドと名付けた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし上述の結果にもとづけば、これらの用語は適切ではない。位置を固定したのは α_1 相と α_2 相からの回折線であり、濃度変動の周期を表わすサイドバンドは、時効の進行とともに、主回折線に向って常に移動し続けるものと思われる⁽¹¹⁾。

III. 考 察

1. 周期的濃度変動と回折効果

特定の濃度変動を繰り返す固溶体から生じる回折強度 $I(s)$ は

$$I(s) = I_z(s) \times I_p(s) \quad (1)$$

で与えられる⁽⁹⁾。ここで s は散乱ベクターである。

$I_z(s)$ は“濃度変動の単位領域”(以下“単位領域”と略記)から生じる回折強度であり、“単位領域”として Fig.2(b), (c), (d) のような濃度分布を考えると

$$I_z(s) = f_0^2 \left[\frac{\sin \pi s a b}{\sin \pi s a} \cdot 2 \cos \pi s (2 a_1 b_1 + 2 a_2 b_2 + a b) + \frac{\sin 2 \pi s a_1 b_1}{\sin \pi s a_1} + \frac{\sin \pi s a_2 b_2}{\sin \pi s a_2} \cdot 2 \cos \pi s (2 a_1 b_1 + a_2 b_2) \right]^2 \quad (2)$$

f_0 は考えている合金の平均的な原子散乱因子である。厳密には濃度変動を生じたことによる原子散乱因子の変動も計算しなければならないが、Cu-Ti, Ni-Ti などの合金系では、原子散乱因子の変動の影響は格子常数の変動による影響に比べてはるかに小さいので、式(2)は充分正確に“単位領域”の回折強度を表現していると考えられる。式(2)の括弧の中の第1項の a としては Fig.2(b) の場合 a_0 , (c) の場合 a_0 , (d) の場合 a_2 が与えられる。また b は面間隔 a である領域の原子面数である。式(2)によれば、 $I_z(s)$ は Fig.2(b), (c), (d) においてそれぞれの格子常数に対応して大略 $1/a$, $1/a_1$, $1/a_2$ に極大値をもつ函数であるといえることができる。

一方 $I_p(s)$ は格子点が単位散乱因子であり、格子常数が Qa_0 である巨大格子から生じる回折函数と見なすことができ、

$$I_p(s) = (\sin \pi s n Qa_0 / \sin \pi s Qa_0)^2 \quad (3)$$

で与えられる。ここで n は単位領域の数であり、 Qa_0 はその間隔である。この函数は m/Qa_0 (m は整数) の位置に極大値をもっている。変調構造では“単位領域”の実際の分布間隔は、 $\bar{Q}a_0$ を平均値としてある拡がりをもっている。このような場合の $I_p(s)$ の正確な函数型は現在取り扱い得ないが、 $m/\bar{Q}a_0$ に極大値をもち、比較的なだらかに変化する函数であると考えられる。また“周期性のぼやけ”すなわち分散が大きい程、 $I_p(s)$ は半価幅の大きい函数になると考えられる。

2. 時効後期における回折像の解釈

(1) サイドバンドの変質

Fig. 2(b) のような“単位領域”を考え、これが“ぼやけた周期性”をもって分布しているとすれば、式(1)は時効前期に生じるサイドバンドの形状をよく説明できることは先に報告した。また時効の進行とともにゾーン・コンプレックスは合体して分布間隔 Qa_0 が大きくなるとすると、前章に述べた(1)の素過程はよく説明できることを示した⁽⁹⁾。

Fig. 3(a), (b), (c) にはさらに時効が進行した場合の $I(s)$ の形状を示す。これらの図では時効の進行とともに、 Qa_0 の値のみが大きくなるとして作図してある。(a) では幅の広い低角度側サイドバンドが回折像として観察される。(b) では低角度側サイドバンドが $I_z(s)$ を表わす回折線と新しいサイドバンドに分離している。(c) では $I_z(s)$ がほぼそのまま回折像として観察される。 $I_z(s)$ がそのまま回折像として観察されるという(c)図の事情は、 Qa_0 の値をさらに増加しても変わらず、時効の進行とともにより完全な形の $I_z(s)$ が観察されることになる。サイドバンドのこの

ような変化は時効後期に実際観察される現象であり、素過程(3)に対応する。 $I_z(s)$ が直接観察されるようになると、 $I_z(s)$ の中央ゾーンと外周ゾーンを表わす回折線の位置は固定されるが、この意味については3節で議論する。

$I_z(s)$ がそのまま回折像として観察されるという状況は、 Qa_0 の値を大きくすることによっても、また“単位領域”の分布の周期性のぼやけを大きくすることによっても達せられる。このような場合の回折効果は“単位領域”の分布の周期性を考慮する必要のない通常のX線回折と同じ結果になることに注意する必要がある。このことはまた、通常のX線解析がおこなわれている合金でも、変調構造を形成している場合があることを意味する。

本節では、式(1)に立脚した取扱いが、“単位領域”の間隔および分布状態を変えるのみで素過程(3)に属する回折像の複雑な変化がよく説明できることを示した。この式は“単位領域”の分布の周期性が比較的完全で、かつその間隔が小さい場合に生じるX線サイドバンドから、周期性がない場合や間隔が大きい場合に生じる通常のX線効果まで広く網羅する表現である。

(2) 主回折線の挙動

時効に伴うX線回折像の変化に対する前項の説明は、Fig. 2(b) に示した“単位領域”の合体のみを考慮したものである。しかし、時効に伴う組織変化としては、ゾーン・コンプレックスの合体以外に個々のゾーン・コンプレックスの成長が起る。ゾーン・コンプレックスの成長は相互拡散係数 $\bar{D}(c_0)$ が正である高温時効と負である低温時効に分けられる⁽¹²⁾。高温時効は通常の拡散過程であり、母相のチタン原子はゾーン・コンプレックスの外周ゾーンに流れ込む。そしてその結果、母相のチタン濃度は低下する。この状態を模式的に表わせば Fig. 2(c) のようになる。溶質原子の外周ゾーンへの流入がさらに続けば、母相のチタン濃度はさらに低下し、最終的には外周ゾーンに一致する。この状態が Fig. 2(d) の濃度分布であり、これはいわゆる G.P. ゾーンの2相モデルと考えられる。一方、 $\bar{D}(c_0) < 0$ である低温時効では、ゾーン・コンプレックスの成長は、母相からの溶質原子の遠方からの流入によるよりも、Fig. 4 に模式的に示したように、母相をさん食するような形態をとられる⁽¹²⁾。そしてこの方法によっても2相モデルに到達することが可能である。

Fig. 2(c) の“単位領域”をもつ変調構造に対し、式(1)で計算された主回折線は、母相の格子常数低下に対応して Fig. 2(d) のそれより高角度側にある。すなわち、主回折線は母相のチタン濃度低下に対応して高角度側へ移動する。一方、Fig. 4(b) の“単位領域”をもつ変調構造に対して計算された主回折線は、Fig. 4(a) のそれと同じ位置にあるが、母相の量の減少に対応して小さい回折強度を示す。低温時効の場合、主回折線は初期の位置が固定されたまま完全に消失するという現象を観察できなかったけれど、高角

Fig. 3 Effect of distance between zone-complexes in semi-periodic array on diffraction patterns. Broad, chained and dotted lines represent $I_m(s)$, $I_p(s)$ and $I_u(s)$, respectively.

Fig.4 The type of growth of zone-complexes in the case of $\bar{D}(c_0) < 0$.

度側への移行が始まれば急速に消失した。このことは、低温時効における時効後期には、濃度 a_0 の領域は非常に狭くなっていることを示していると思われる。なお、この場合における主回折線の移動は、時効後期に $\bar{D}(c_0)$ の符号が変化することを意味すると思われる⁽¹²⁾。以上述べたように(2)の素過程は、母相の挙動とそのもとをなす拡散現象を考慮することによって理解できる。

以上述べたように、時効の進行に伴い母相は溶質原子を流失するか、またはさん食される。そしてその結果 2 相モデルに到達する。Cu-4% Ti 合金の 2 相モデルは、 β' 相の析出までである期間保持される。 β' 相の析出が始まると α_2 相回折線の強度は減少する。

3. 準安定相

前節では時効後期における回折像は $I_x(s)$ そのものを示していることを述べた。時効後期における α_1 相および α_2 相の回折線の位置は固定しているから、時効後期における濃度変動としては、Fig.2 または Fig.4 のようなモデルを考え、中央ゾーンと外周ゾーンの溶質原子濃度は固定しているとして差支えない。このことから格子常数の小さい α_1 相回折線は外周ゾーンからの回折線であり、格子常数の大きい α_2 相回折線は中央ゾーンからの回折線であると考えることができる。

主回折線が消失するか、または α_1 相回折線と一致した段階では、各面指数に対応する回折線は α_1 相と α_2 相の回折線が対になって存在する。この現象は (111), (222) のように同じ数字をもつ面指数に対してもあてはまる。本論文で主張する α_2 相回折線の split は対になった回折線の中の α_2 相回折線の split であり、多くの場合 split した α_2 相回折線の間には streak が存在する。本研究で得た α_2 相の異方性は $c/a \approx 0.99$ 程度である。Nesterenko と Chui-stov は α_2 相の c/a として 0.98 を与えたが⁽¹³⁾、我々が得た値との差は彼らの選んだ c の値が小さく、分解前の過飽和固溶体の格子常数に近いためである。しかし、この差に関しては α_1 相と α_2 相の整合性の問題も関連しており、時効条件によって異なることも考えられる。

最近、電子線回折により α_2 相の結晶構造が研究され、 $L1_2$ 型⁽¹⁴⁾ とか $D1_a$ 型⁽¹⁵⁾ とか議論されている。X 線解析は

比較的平均化された情報、時効過程の全体像に関する情報を得るのに便利であるが、特定の原子が占める位置に関する上記のような知見は容易には得られない。しかし X 線解析で得られる情報は比較的确实であるので、それによって得られた α_2 相の非等方性は、電子回折による α_2 相の詳細な研究が満足せねばならぬ条件を示していると考えられる。

4. 準安定平衡状態図

α_1 相および α_2 相回折線の位置からゾーン・コンプレックスの中央ゾーンと外周ゾーンの格子常数を求め、かつ格子常数と溶質原子濃度の間に直線関係があると仮定すれば各ゾーンの濃度が求まる。得られた濃度 c_1, c_2 を Fig.5 に示す。格子常数の測定には精度を高めるため反射法の 45° 法を用いた。また α_2 相の格子常数の測定には回折線が分離する前のもの、および (222) のように分離を起こさない回折線から求めたものを用いた。

Fig.5 Metastable equilibrium diagram and spinodal curve in the Cu-Ti system.

一定温度で固定した濃度をもつ領域が、接触した状態で、一時期安定に存続することは、これらの相が互に準安定平衡状態にあることを意味する。時効初期の α_2 相は面心立方格子であると考えれば、濃度 c_1 の領域も c_2 もともに面心立方晶であるので、これらを結ぶ線は準安定 miscibility gap である。そして時効に伴う組織変化は、 α 相が準安定な α_1 相と α_2 相に分離する過程であると考えられる。したがって本論文では、時効後期に位置を固定した回折線を α_1 相および α_2 相の回折線と記述した。

Cu-4% Ti 合金では、700°C 以上の温度における時効で母相の分解の証拠、たとえばサイドバンドや準安定相回折線を得ることは困難であった。しかし miscibility gap を表わす曲線は図中に示したように 750°C あたりでつながると思われる。なおこの実験では非常に高温まで相分離を検出しているが、 α_1 相および α_2 相回折線を検出するのに必要な時効時間は 700°C では 1 min, 650°C では 2 min 30 sec, 600°C では 10 min 程度であった。

Fig.5 の下方に示した白丸は実験的に決定したスピノダル温度である。また点線はスピノダル曲線の推定図である⁽¹⁶⁾。

IV. 総 括

時効後期における Cu-4% Ti 合金の X 線回折像の推移、特にサイドバンドが α_1 相と α_2 相の回折線に変質する過程、主回折線が高角度側へ移動し消失する過程が研究された。そして前者の過程は、“単位領域”としてゾーン・コンプレックスを考え、合体によりその間隔が大きくなる時に生じる回折像の変化であることが示された。また後者の過程は、ゾーン・コンプレックスが成長する時に起る母相の量と濃度の変化を示しており、変化の様子は拡散過程とよく対応することが示された。 α_1 相と α_2 相の回折線の位置からゾーン・コンプレックスの中央ゾーンと外周ゾーンの濃度が推定され、本合金系の準安定平衡状態図が作成された。

文 献

- (1) E.G.Nesterenko and K.V.Chuistov : Fiz. Metal. Metalloved., **9**(1960), 140.
- (2) C.Bückle and J.Manenc : Mém.Sci.Rev.Mét., **57**(1960), 435.
- (3) U.Heubner and G.Wassermann : Z.Metallk., **35**(1962), 152.
- (4) 斎藤一男, 飯田恵一, 渡辺亮治 : 金属学会誌, **31**(1967), 641.
- (5) 宮崎 亨, 矢島悦次郎, 須賀久明 : 金属学会誌, **34**(1970), 1184.
- (6) 長田和雄, 梅津 清, 西川精一 : 金属学会誌, **34**(1970), 1253.
- (7) 佐治重興, 浅野和之, 堀 茂徳 : 金属学会誌, **38**(1974), 591.
- (8) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 173.
- (9) 辻本得蔵, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37**(1973), 179.
- (10) 橋本健紀, 辻本得蔵 : 金属学会誌, **39**(1975), 436.
- (11) T.Tsujimoto, K.Hashimoto and K.Saito : Acta Met., 投稿中.
- (12) 辻本得蔵 : 金属学会誌, **39**(1975), 1010.
- (13) E.G.Nesterenko and K.V.Chuistov : Fiz. Metal. Metalloved., **9**(1960), 415.
- (14) R.Knights and P.Wilkes : Acta Met., **21**(1973), 1503.
- (15) D.E.Laughlin and J.W.Cahn : Acta Met., **23**(1975), 329.
- (16) 辻本得蔵, 斎藤一男, 橋本健紀 : 金属学会誌, **37**(1973), 61.

クヌーセンセルーマスフィルタによる Cd-Zn 系の活量測定*

中澤重厚** 矢沢 彬** 谷内研太郎**

Shigeatsu Nakazawa, Akira Yazawa and Kentaro Taniuchi : Activity Measurement on Cd-Zn Alloy with a Newly Constructed Knudsen Cell-Mass Filter System. A Knudsen cell-quadrupole mass filter combination system was constructed for the purpose of studying the physical chemistry of metallurgical solutions.

This analyzer was employed because of several advantages inherent in its measuring principles.

The applicability of the apparatus for the determination of activities was examined by conducting the measurement of activities in the liquid Cd-Zn system. The system was chosen because of experimental easiness, i.e., low fusing temperature of the alloy and similar vapor pressures of the components. Furthermore, the comparison with the literature data can be made. Ion intensities of the principal isotopes of the components ($^{114}_{48}\text{Cd}$ and $^{64}_{30}\text{Zn}$) which are thought to be proportional to the equilibrium partial pressures over the alloy were recorded over the temperature range 450~700 K and the whole region of the binary system. By using the ion-current ratio method, the thermodynamic property at 667 K was calculated. The activity coefficients can be represented over the whole composition region by the following equations : $\log \gamma_{\text{Cd}(1)} = (1.35/2) X_{\text{Zn}}^2$ and $\log \gamma_{\text{Zn}(1)} = (1.35/2) X_{\text{Cd}}^2$ at 667 K. These results were converted to those at 800 K on the assumption of regular-solution behavior, and it was found that they are in good agreement with the values proposed by Hultgren et al.

(Received November 4, 1975)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表