

拡散対法と多相合金法による
Ti-Pd および Zr-Pd 合金実験状態図の確立

2008年3月

熊本大学大学院自然科学研究科生産システム科学専攻

山室 賢輝

目 次

第 1 章 緒論

1-1 研究の背景

1-1-1 状態図とは 1

1-1-2 状態図の作成法 2

1-2 Ti-Pd および Zr-Pd 合金

1-2-1 合金の用途 3

1-2-2 従来の Ti-Pd および Zr-Pd 合金状態図と問題点 3

1-3 論文の目的と構成 4

第 2 章 研究の手法

2-1 試料の調整 8

2-2 拡散対法 8

2-3 多相合金法 9

2-4 組織解析法 9

第 3 章 Ti-Pd 合金実験状態図

3-1 TiPd 化合物の非化学両論組成範囲 15

3-2 A2/B2 変態 15

3-3 Ti₃Pd 包析化合物とその超伝導特性 16

3-4 Ti 過剰域における状態図の修正 19

第 4 章 Zr-Pd 合金実験状態図

4-1 ZrPd 化合物の相変態 38

4-2 Zr₁₃Pd₁₂ 包析化合物 39

4-3 等原子比近傍における状態図の修正 41

第 5 章 結論 74

謝辞 77

第 1 章

緒 論

第 1 章 緒論

1-1. 研究の背景

1-1-1. 状態図とは

我々の身の回りに存在する材料を見渡すと、単一元素で構成されているものは稀であり、ほとんどの材料は複数の元素で構成されている。特に金属材料は、複数の金属元素を混合・溶解するのみではなく、何らかの熱処理や加工などを経て製品となる。そこで非常に重要な役割を果たすのが「状態図」である。状態図とは、単一元素や二種類以上の元素の混合物が任意の温度、圧力、組成比においてどのような状態にあるのかを示すものであり、材料開発では必要不可欠な存在である。例えば複数の元素から新たな合金を開発する場合、どのような条件で素材を溶解、熱処理、加工を行うと良好な特性を引き出すことができるのか、状態図から最も基礎的な知見を得ることができる。このように材料研究・開発を行う者にとっての状態図は、まさしくその指針を示すものであり、「材料開発における『地図』」とも呼ばれる。古代文明が石器時代、青銅器時代、鉄器時代といった材料名をもって呼ばれることからわかるように、材料開発は、歴史や生活環境を一変させるほど重要性を持つものの一つと言える。画期的な新材料を生み出すためにも、その指針となる状態図には、正確な情報が必要不可欠であり、『地図』と呼ばれる所以でもある。最新の状態図集では、二元系金属についてはほぼ網羅されたかに見えるが、その大半は 1930～60 年代にかけて主に組織観察、X 線回折、熱膨張、熱分析、電気抵抗測定などの手法によって決定されたものが多く、未だ部分的に未解明であったり、重大な誤りが存在する場合も少なくない。更に近年の研究の進歩や分析機器の精度向上などにより、見直しが必要と思われるものも存在する。このことから、現代において状態図の実験的決定は大きな意義を持つものであり、その重要性は増すことはあっても薄れることはないと言える。

1-1-2. 状態図の作成法

状態図の決定については、冷却曲線から決定する方法があるが、実際には冷却曲線だけでは状態図を決定することはできない。熱的な変化が大きい液相線の決定には、この方法は適しているが、固相線の決定や、まして固溶限曲線の決定のような固体状態での変化になると、冷却曲線状の変化は極めて小さく確認しづらい。そこでこのような場合には、熱膨張・比熱・電気抵抗などの測定が行われる。そして温度の上昇、下降に対するこれらの測定値の変化を示す曲線の上の異常点から相変化の温度が決められる。これを熱分析曲線といい、これらの方法の他に、X線回折による格子定数の測定も行われる。そしてこれらの全ての方法と常に併用されるのが、顕微鏡による組織観察である。成分元素は完全に純粋なものは存在せず、微量な不純物が必ず含まれているが、この微量な不純物が、固溶限や状態図上の重要な点に微妙な点を与えることが多い。したがって、物理測定や試料調整における実験技術の進歩や成分元素の純度の向上に伴って、これまでに発表されている状態図にも時代とともに変遷がある。

状態図の作成において、従来から用いられてきた相境界の決定法を表に示す。合わせてその手法に対する原理と特徴、問題点が列記されている。

手 法	原 理 と 特 徴	問 題 点
組織観察	熱処理後の試料組織から相の構成を同定する。	<ul style="list-style-type: none"> • 正確な相境界を決定できない。 • 2相域が狭い場合、存在を見落とす可能性がある。 • 冷却中に変態が生じ組織が変化する場合、誤った結論を生じる可能性がある。
硬度測定	熱処理後の試料の硬度の変化により相を同定する。	<ul style="list-style-type: none"> • 正確な相境界を決定できない。 • 冷却中に変態が生じ構造が変化する場合、誤った結論を生じる。
X線回折	熱処理後の試料から相の構造と構成を同定する。あるいは、格子定数の組成依存性から相境界を推定する。	<ul style="list-style-type: none"> • 正確な相境界を決定できない。 • 冷却中に変態が生じ相の構造や構成が変化する場合、誤った結論を生じる。
熱分析	加熱、冷却過程において、変態に基づく熱の出入りから変態温度を決定する。	<ul style="list-style-type: none"> • 一次と二次変態の区別が困難である。 • 相境界線が温度軸にほぼ平行にある場合には、決定が困難である。 • 平衡と非平衡の変態点の区別が困難である。
物性値測定 (電気抵抗, 熱膨張)	加熱、冷却過程において、変態による物性値の変化から変態温度を決定する。	
多相合金法 (EPMA分析)	平衡化した多相試料をEPMA分析し、平衡濃度を決定する。正確な相境界を決定できる。	<ul style="list-style-type: none"> • 2相域が狭い場合、その存在を見落とす可能性がある。

(大谷博司, 貝沼亮介, 石田清仁: あたりあ, Vol.37, pp.142-146, 1998)

要約すると、従来の手法では以下のような限界が考えられる。

- (1) 高温域にのみ存在する相が冷却中に変態してしまう場合は、その存在を見逃す可能性がある。
- (2) 2相域が狭く、特に相境界が温度軸に平行に位置している場合は、温度を変化させる手法(熱分析や電気抵抗測定など)を使用しても検出できず、その存在を見逃す可能性がある。
- (3) 規則-不規則変態などの場合、1次と2次変態が識別し難い。

などの問題点が挙げられる。

1-2. Ti-Pd および Zr-Pd 合金

1-2-1. 合金の用途

まずそれぞれの構成元素である Ti, Zr, Pd の用途について述べる。

Ti は比重が 4.51 と比較的小さく、合金元素添加により鋼と同等あるいはそれ以上の強度を発揮することから、航空機をはじめ様々な機器に利用されている。近年ではハードディスクをはじめとする電子材料分野の利用も拡大している。また耐食性が高く、人体へ及ぼす影響も小さいことから、生体材料を構成する元素としてなくてはならないものの代表格である。Zr の用途として代表的なものに、原子力発電の軽水炉に用いられる核燃料用被覆管がある。燃料被覆管は、核燃料物質や核分裂生成物を封じ込め、核分裂によって生じる熱を効率よく取り出す必要がある。そのため、中性子によって放射化され難く、熱伝導率が高く、冷却材に対して腐食しない材料が好まれる。Zr は、実用金属の中で 2 番目に放射化されにくく且つ耐食性も良好であるため、核物質を封じ込めるには最適の材料であると言える。実用的には、その Zr をベースに Sn, Fe, Cr を添加し、耐食性を更に向上させたジルカロイが主に用いられる。また酸化物 (ZrO_2) は、ファインセラミックスの素材として代表的なものの一つである。Pd は自動車用触媒、石油化学用触媒、電子材料、歯科用材等など Ti と同様その用途は多岐にわたり、今日の先端技術の確立には欠かせない元素である。しかしながら、Pd は貴金属であり、近年の価格高騰から Pd に変わる代替材料の研究も盛んに行われている。

実用材としての Ti-Pd 合金の用途は限られており、例えば酸処理を必要とする化学プラントや発電プラントの復水器配管に使われることがある。合金組成は Ti-0.15%Pd であり、微量の Pd を添加することで耐食性が飛躍的に向上し、Pt 並みになると言われている。Zr-Pd 合金は実用材として用いられることはなく、研究素材として数例の報告例があり、いずれもアモルファス合金開発に関する研究である。

1-2-2. 従来の Ti-Pd および Zr-Pd 合金状態図と問題点

Ti-Pd 二元系合金は、等原子比組成において約 800K で B2 → B19 への熱弾性型マルテンサイト変態を起こすことから、高温形状記憶合金として注目されている。しかしながら、Ti-Pd 合金の形状記憶効果に重要な関わりを有する相変態に関する報告例は少なく、またその機構を明らかにする上で必要な内部構造についての詳細な研究は行われていない。Ti-Pd 合金の形状記憶特性を制御・改善する為にも、基本となる状態図の確立が必要となっている。以前、 Ti_3Pd 相は Ti_4Pd 相とされていたので、研究者によってはバルク材を長時間焼鈍しても Ti_4Pd 相は存在しないと主張しているが、Raub らによると 1053K まで、Eremenko らによると 858K まで存在するとされている。このように研究者によ

って様々な見解がなされている。この Ti_4Pd 相の結晶構造は A_3B 型に属する A15 型構造 ($a=5.05 \text{ \AA}$) であると言われているが、原子比の関係からは Ti_3Pd 相とも考えることができ、未だに議論されているのが現状である。現在利用されている Ti-Pd 二元系平衡状態図上には Ti_3Pd 相が存在しているが、これは蒸着した試料を焼鈍させて Ti_3Pd 相を生成させた報告のみであり、平衡状態かどうかは確かではない。また我々研究グループの過去の調査において 33at.%Pd / 1273K 近傍で $\text{A2} (\beta\text{-Ti}) / \text{B2} (\text{TiPd 高温相})$ の規則-不規則変態の存在が示唆されているが、その明瞭な相境界は不明である。他の合金系ならば、相境界近傍であると思われる温度・組成領域より溶製合金を焼入れることで、その組織を観察し相境界を同定することが可能である。しかしながら本合金系では、目的近傍組成からそれぞれ焼入れた場合、 Ti_2Pd の析出を阻止することが出来ず、目的温度本来の組織を観察することが困難であり、同定するまでに至っていない。

Zr-Pd 合金は、実用形状記憶合金である Ti-Ni 合金をそれぞれの同族元素で置換したものであり、 Ti-Pd 合金が Ti-Ni 合金の Ni と置換することによって変態点が上昇することから、新しい高温型形状記憶合金の開発という観点から見ても興味深い合金系である。Waterstrat らの Pd-Zr 系合金状態図によると、 ZrPd 相は約 1273 K 以下で 49~50at.% Zr の組成域であり、高温で B2 構造であることを明らかにしている。マルテンサイト変態温度は約 873 K であり、変態後の結晶構造は CrB 型斜方晶であるとしている。Bendersky らによると ZrPd 相は、更に約 473K において CrB 型斜方晶から単斜晶へ第 2 マルテンサイト変態するとしている。しかしながら Ti-Pd 合金同様、その相変態や構造解析についての報告例は少なく、 Zr 過剰側、 Pd 過剰側の析出物についての研究はあまり行われていない。

1-3. 論文の目的と構成

本論文は、高温型形状記憶合金およびその候補材である Ti-Pd , Zr-Pd 二元系合金を研究対象に定め、拡散対法と電子顕微鏡による金属組織学の観点から相境界を決定して実験状態図を確立、さらには新相発見による機能性材料開発の礎をつくることを目的とする。

学位論文は次の 5 章から構成されており、内容は以下の通りである。

第 1 章「緒論」では、本論文の導入として状態図の作成法や Ti-Pd , Zr-Pd 合金の用途、それらの状態図における問題点について述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章「研究の手法」では、拡散対法や多相合金法など、本研究に共通する実験方法についての説明を行った。

第 3 章「 Ti-Pd 合金実験状態図」では、拡散対法、多相合金法などにより TiPd 化合物の組成範囲や 30at.%Pd / 1180K 以上において起こるとされる $\text{A2} / \text{B2}$ 規則-不規則変態の相境界の決定、包析反応により生成する Ti_3Pd 化合物の確認とその超伝導特性について調査を行った。これらの結果に基づいて、 Ti 過剰域における Ti-Pd 二元系状態図を修正した。

第4章「Zr-Pd 合金実験状態図」では、ZrPd 相近傍の組成について Ti-Pd 合金同様、拡散対法、多相合金法などを用い検討を行った。その結果、従来の状態図には存在しない $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物の存在が確認され、 $Zr_2Pd + ZrPd \rightarrow Zr_{13}Pd_{12}$ で表される包析反応により生成することが明らかとなった。以上より、等原子比近傍における Zr-Pd 二元系状態図を修正した。

第5章「結論」では、本研究において得られた結果より研究を総括した。

※ 参考文献

- (1). 金属材料活用辞典, 日本実業出版社
- (2). 神戸製鋼技報, Vol.49, No.3, (1999)
- (3). アイソトープ手帳 10 版, 社団法人日本アイソトープ協会, 丸善
- (4). 配管用チタンパラジウム合金管, JIS H4635
- (5). 熱交換器用チタンパラジウム合金管, JIS H4636
- (6). J. L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, (1987)239-246.
- (7). H. Okamoto, J. Phase. Equilib., 14 (1993) 1-9.
- (8). L. A. Bendersky, J. K. Stalic, R. Portier, R. M. Waterstrat, Journal of Alloys and Compounds, 236 (1996) 19-25.
- (9). R. M. Waterstrat, A. Shapiro, A. Jeremie, Journal of Alloys and Compounds, 290 (1999) 63-70.

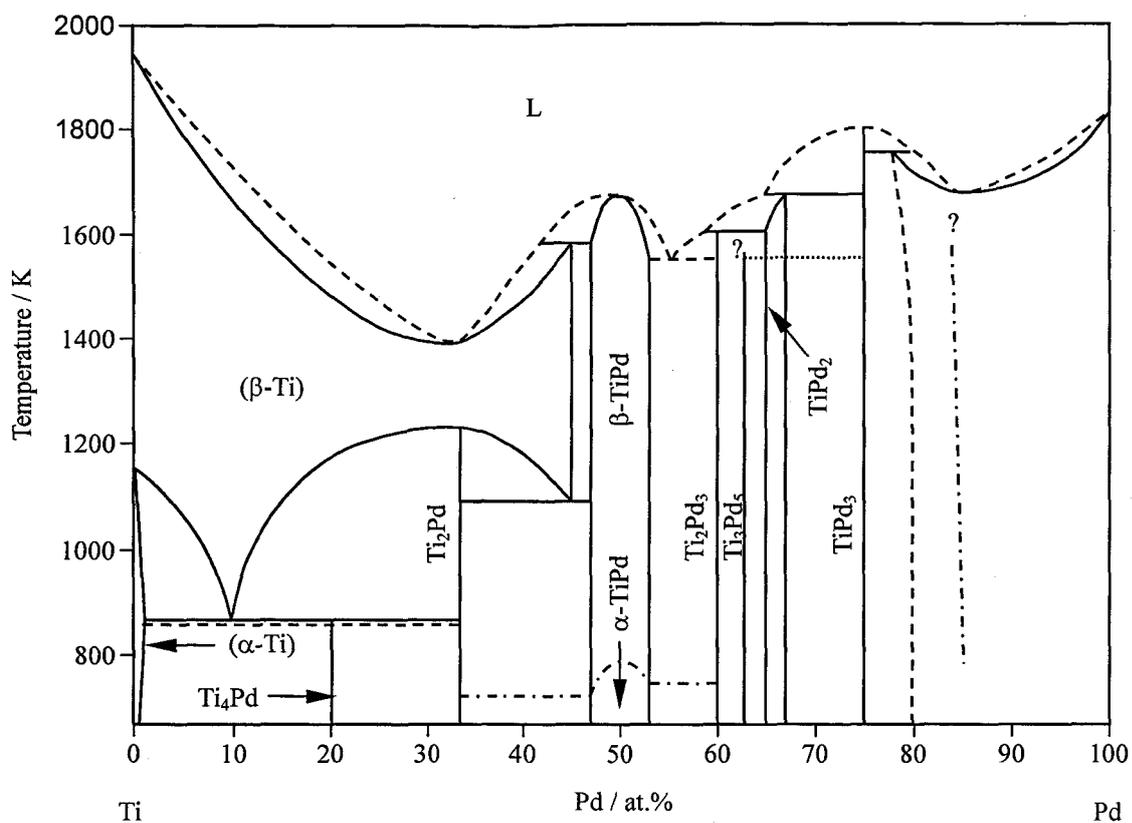


Fig.1-1 Phase Diagram of Ti-Pd Binary alloys.

(J. L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, (1987)239-246.)

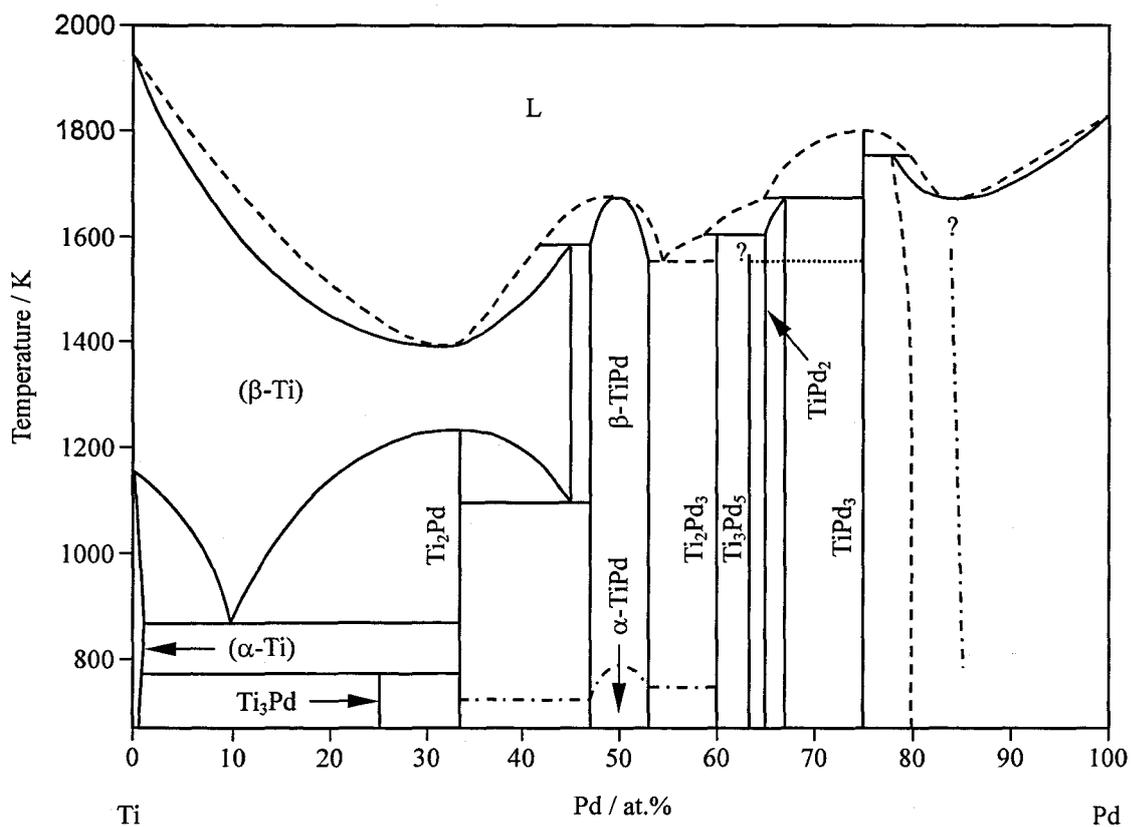


Fig.1-2 Phase Diagram of Ti-Pd Binary alloys

(H. Okamoto, J. Phase. Equilib., 14 (1993) 1-9.)

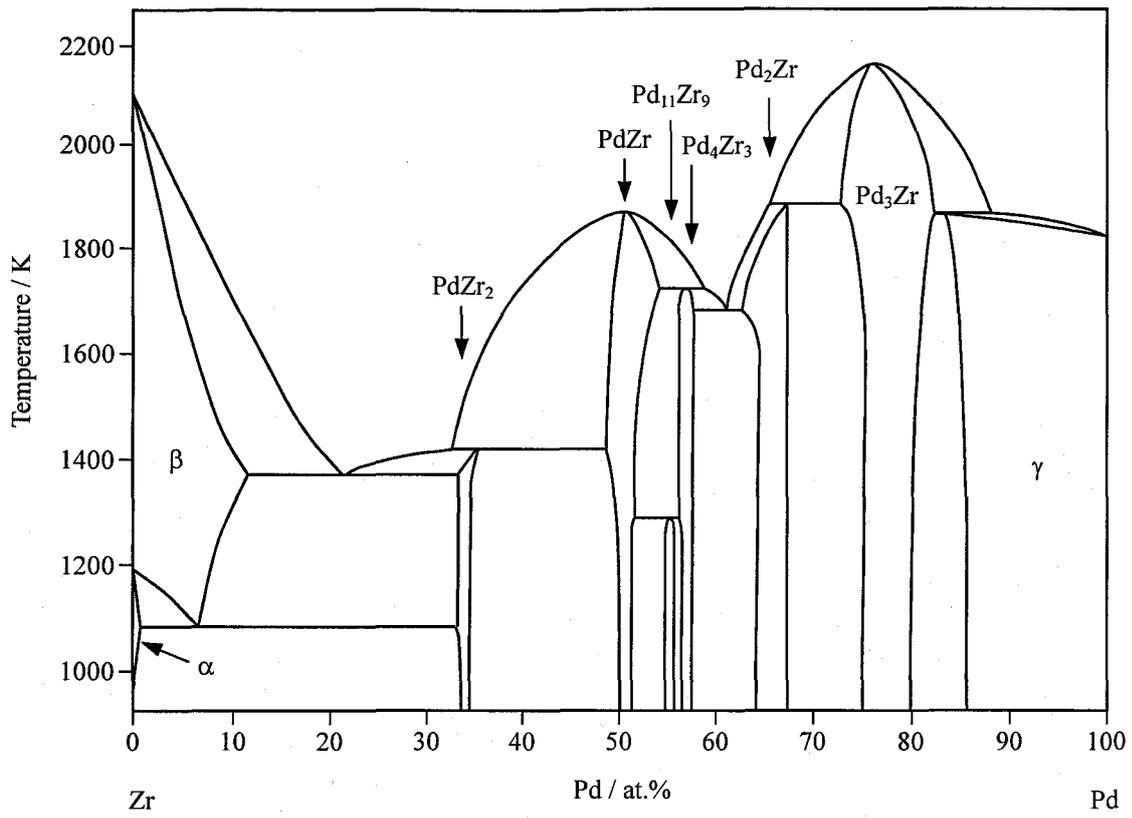


Fig.1-3 Phase Diagram of Zr-Pd Binary alloys.

(R. M. Waterstrat *et. al*, Journal of Alloys and Compounds, 290 (1999) 63-70.)

第 2 章

研究の手法

第2章 研究の手法

2-1. 試料の調整

本研究で使用した供試材は、純 Ti (純度 99.8 wt.%)、純 Zr (純度 99.2 wt.%)、純 Pd (純度 99.95 wt.%) である。これらを目的組成に秤量後、非消耗アーク溶解炉 (日本特殊機㈱, NAF-361-31 形) を用いてアルゴンガス雰囲気下で溶解し、約 15g の合金インゴットを作製した。インゴット作製における試料の均一化を目的として、一度アーク溶解が終了するごとに表裏を反転させ、再溶解を繰り返した。これを 4 回繰り返した後、マイクロカッター (マルトー㈱, MC-201) を用いて、作製したインゴットを数個に切断した後、再びアーク溶解により同様の処理を行った。その際のインゴットの質量損失はほとんどなく、溶解前後の組成変化は無いものとした。更に、このボタン状インゴットを真空中 (2.0×10^{-3} Pa 以下) で均質化处理 ($1273\text{K}-36\text{ks}$) を施し、マイクロカッターで種々の形状に切り出し、その後の実験に供した。尚、時効処理および拡散熱処理においては、石英管に真空封入 (2.0×10^{-3} Pa 以下) し、所定の温度 / 時間で熱処理を行った。得られた試料は、#200~#1200 の湿式研磨、アルミナバフ研磨を施し、表面を鏡面状態に仕上げた顕微鏡観察に供した。但し、透過型電子顕微鏡観察においては試料を薄膜化する必要があるため、以下の処理を加えて行った。まず、 $\phi 3.0 \times t 0.1$ の形状に切り出した試料をディンプルグラインダー (GATAN, Model 656) で中央部が $10\mu\text{m}$ 程度になるように半球状のディンプル加工を施した。その後、Ar イオンミリング (GATAN, PIPS Model 691) により加速電圧 4.0kV 程度の Ar イオンビームを中央に微細な孔が確認されるまで照射する。孔が観察された後は次第に加速電圧を弱め、最終的に 2.0 kV で仕上げを行った。

2-2. 拡散対法

近年、正確な実験状態図の決定法として、その有効性が再認識されている方法に拡散対法がある。拡散対法とは、濃度の異なる合金を固相又は液相の状態では接合し、所定の拡散熱処理により異相界面を生じさせ、EPMA 等の分析により得られた濃度プロファイルから平衡組成を得る手法である。拡散相に 1 つの異相界面を有する場合の典型的な状態図と、濃度プロファイルより決定される平衡組成と

の関係を Fig.2-2-1 に模式的に示す。この場合 α , β 各相の平衡組成は、図中の黒丸で示される各相内から相界面へプロファイルを外挿した濃度で与えられる。また得られた相内で濃度プロファイルに傾きを持たない場合は、その相は組成幅を持たない相であることが同定可能である。通常、拡散対法は、拡散に関する研究に用いられている手法であるが、相境界を決定する手法として極めて有効であることはあまり知られていない。相境界を決定するための拡散対法の特徴は、主に以下のようにまとめることができる。

- (1) 数%程度の狭い2相域の存在も確実に捉えられ、正確に境界組成を決定できる。
- (2) 冷却中に変態が生じてしまう場合でも、急冷される限りプロファイルの形状はほとんど変化せず、高温域での相平衡を決定できる。
- (3) 多くの場合、2次の規則-不規則変態の臨界組成を決定でき、1次変態か2次変態かを容易に判別できる。

本実験における拡散対の作製方法を示す。まず濃度差を持つ2種類のインゴットを2-1で記した方法で作製し、 $10 \times 10 \times 5 \text{mm}$ の形状に切り出した。次にその2種類のうち高融点のインゴットを上側に低融点のインゴットを下側に重ね、アーク火花を数秒照射し溶融接合を行った。得られた試料は、接合面から垂直方向に厚さ1~2mm程度に切り出し、平滑に研磨後、光学顕微鏡で観察した。この際、明瞭かつ直線的な接合界面が観察されなかった場合は出発材として適さないため、観察されたものについてのみ実験に使用した。得られた試料は、所定の温度 / 時間で拡散熱処理後、SEM観察、EPMA分析に供し、相境界を同定した。

2-3. 多相合金法

前章の1-1-2にも前述したように、多相合金法は古くから状態図の決定に用いられてきた。その手法は、ある組成の合金を作製し目的温度で熱処理後、組織観察およびEPMAなどにより濃度を分析することで相境界を決定する方法である。本研究では、拡散対法により状態図の大まかな形態を把握したところで推測される反応を、多相合金法により確認を行った。このように拡散対法に対し、本実験方法を補完的に行うことで、実験の効率化を図った。

2-4. 組織解析法

拡散対法、多相合金法によって得られた試料は、光学顕微鏡 (Optical Microscopy, OM)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)、電子プローブ・マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analysis, EPMA)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) により観察した。それぞれ用いた電子顕微鏡は、JSM-5600 (SEM), JXA-8900 (EPMA), JEM-2000FX (TEM) である。

SEM は、固体試料表面に細く絞られた電子線を走査しながら照射することにより、試料表面から発生する二次電子や反射電子を検出し、組織形態や表面の凹凸を観察できる。反射電子の強度は、原子番号に依存し重元素ほど強く現れる。この信号を二次電子信号と加算処理すると原子番号による反射電子強度の違いがより顕著に現れる。また、反射電子は弾性散乱が主であるため、反射点から直線的に放射状に散乱する。そのため、試料の凹凸によって散乱や吸収を受けるので、この信号を二次電子信号から減算処理すると、試料表面の形状を反映した像として結像される。このように二次電子+反射電子で表されたものが組成像 (compositional image) であり、二次電子-反射電子で表されたものが凹凸像 (topography image) である。

EPMA は、試料に電子線を照射した際に発生する特性 X 線を検出することにより、試料を構成している元素とその濃度 (wt.%) を知ることが出来る分析手法である。特性 X 線を検出する分光器には、エネルギー分散型分光器 (Energy Dispersive X-ray spectrometer, EDX) と波長分散型分光器 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer, WDX) の 2 種類あり、EPMA とは SEM にこれらの検出器が複数装備されているものを指す。本実験の分析結果は全て WDX によるものであり、定量分析における各元素濃度の算出方法には ZAF 法を用いた。ZAF 法とは、検量線法により得られた相対強度に原子番号補正 (Z : atomic number correction), 吸収補正 (A : absorption correction), 蛍光補正 (F : fluorescence correction) を掛け合わせたもので、A 元素の重量濃度 C_A^{UNK} は次式で表される。

$$C_A^{UNK} = G_A^Z \times G_A^A \times G_A^F \times K_A$$

K_A : A 元素の相対強度 (検量線法), G_A^Z : 原子番号補正, G_A^A : 吸収補正, G_A^F : 蛍光補正

各補正係数は各々の元素ごとにその定数が定められており、一般に ZAF 法が検量線法より分析精度が高いとされる。

TEM の基本的な構成要素は①高圧電源部, ②電子銃, ③集束レンズ, ④試料室, ⑤結像レンズ, ⑥像観察・記録部, ⑦真空排気系から成る (Fig.2-4-1)。またその電子波の経路を Fig.2-4-2 に示す。試料を透過した電子及び散乱された電子は収束レンズ, 対物レンズ, 中間レンズ, 投影レンズの順に通過、拡大され、最終的に蛍光板上に像として映し出される。前項の ① 試料内部の組織や形態を観察する場合は Fig.2-4-2 (a) のような経路を経て Fig.2-4-3 に示す透過像が、前項の ② 結晶構造に関する情報を得る場合は Fig.2-4-2 (b) のような経路を経て Fig.2-4-4 に示す回折像が透過像と同一の場所から結像される。どちらも中間レンズまでの経路は本質的に同じであるが、(b) においては対物レンズの後方焦点面が中間レンズの物面になるように焦点を合わせる。回折像は結晶構造を反映した幾何学的パターンである。TEM では、試料を傾斜させることで入射電子の方向を変え、幾つかの回折像を得ることによってその結晶構造を同定することが出来る (Fig.2-4-5)。

※ 参考文献

- (1). 大谷博司, 貝沼亮介, 石田清仁, "状態図の実験的測定法", まてりあ, 第37巻 第2号 pp.142-146, (1998)
- (2). 木ノ内嗣郎, "EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー", 技術書院, (2001)
- (3). 日本表面科学会編, "透過電子顕微鏡", 丸善, (1999)
- (4). 橋本初次郎, 小川和朗, "電子顕微鏡学辞典", 朝倉書店, (1986)

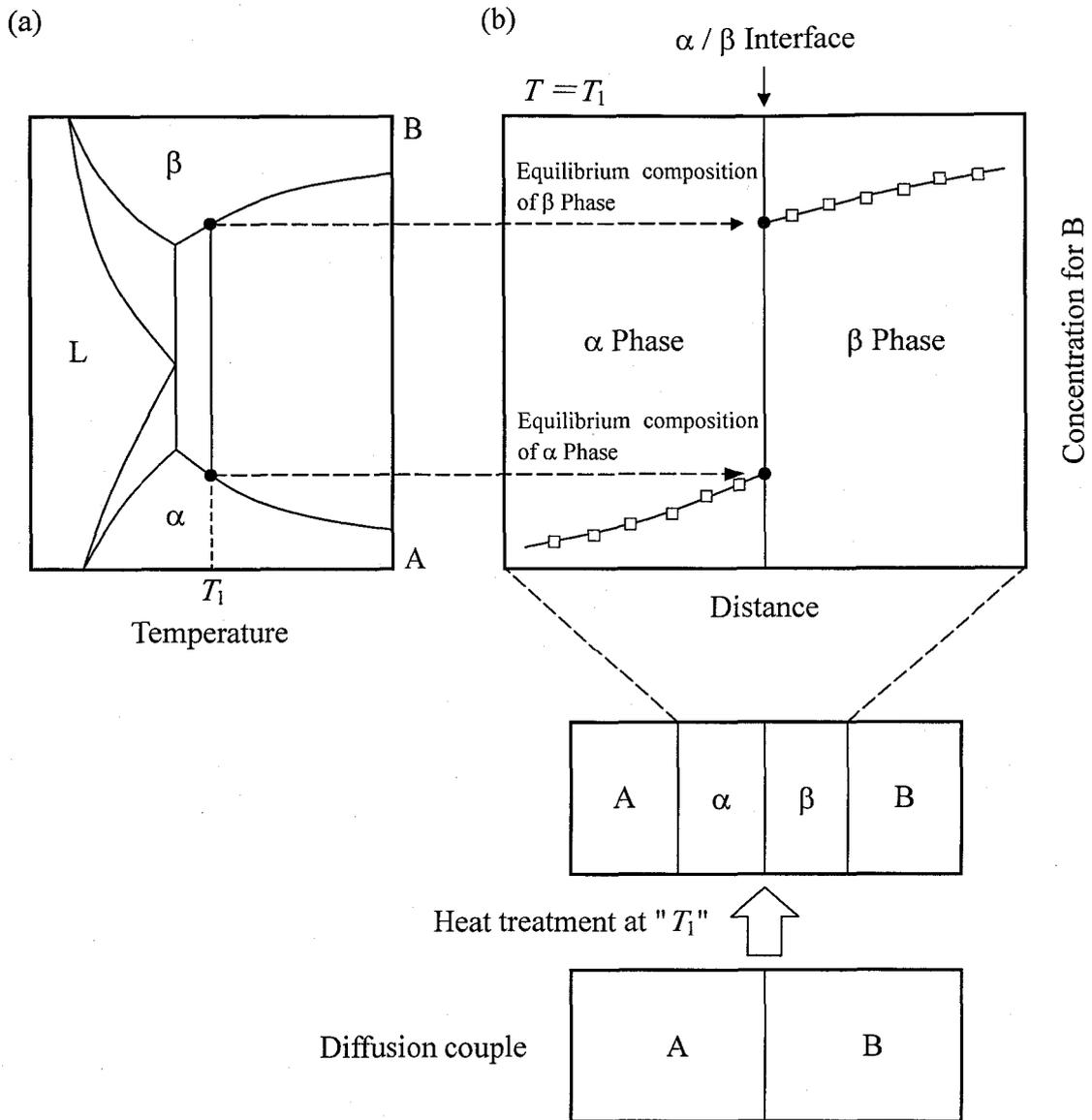


Fig.2-2-1 (a) A-B Binary Phase Diagram. (b) Concentration profile of α / β interface at " T_1 " for B.

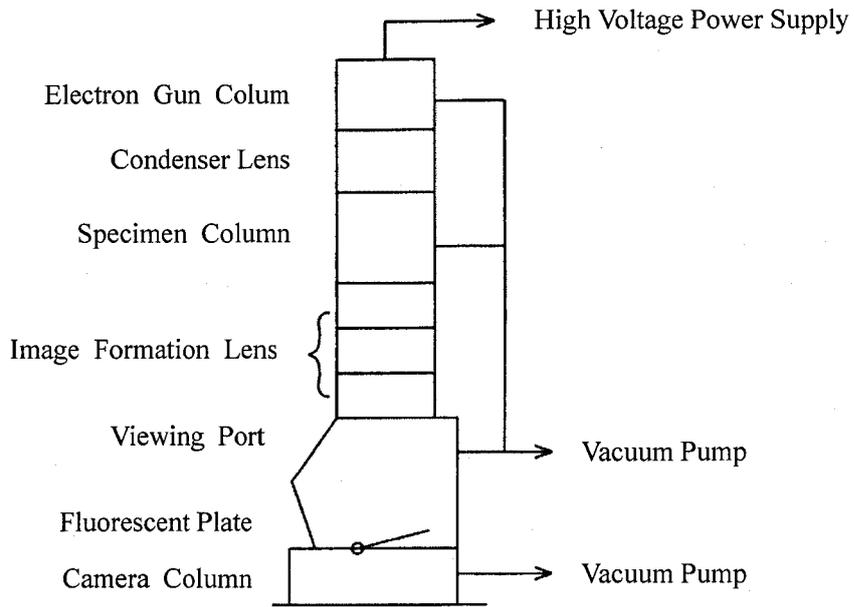


Fig.2-4-1 Basic constitution of TEM.

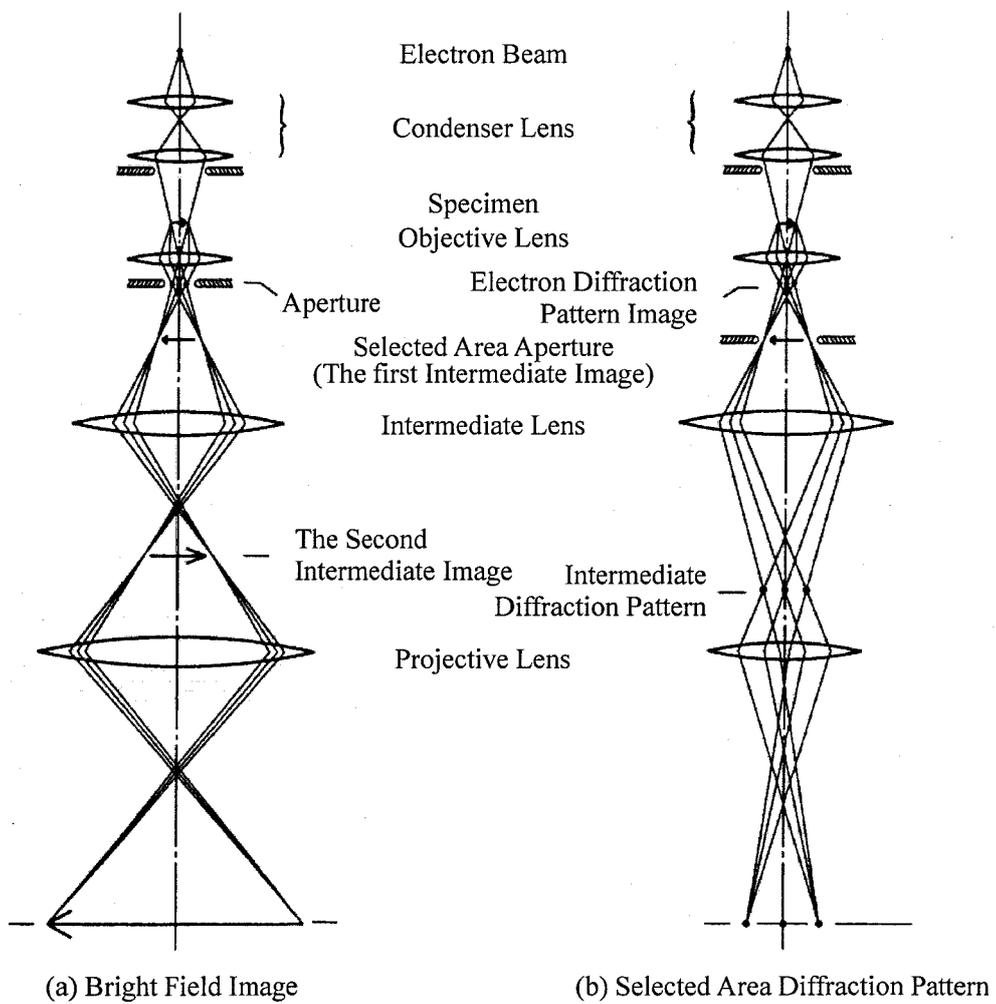


Fig.2-4-2 Projection system of TEM.

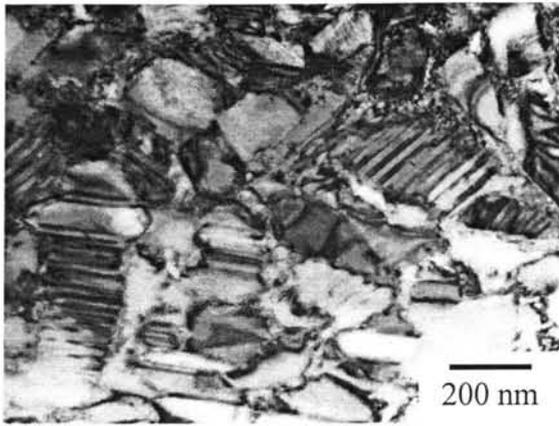


Fig.2-4-3 Bright Field Image

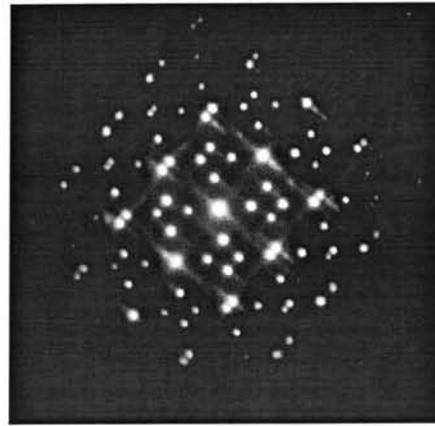


Fig.2-4-4 Diffraction Pattern

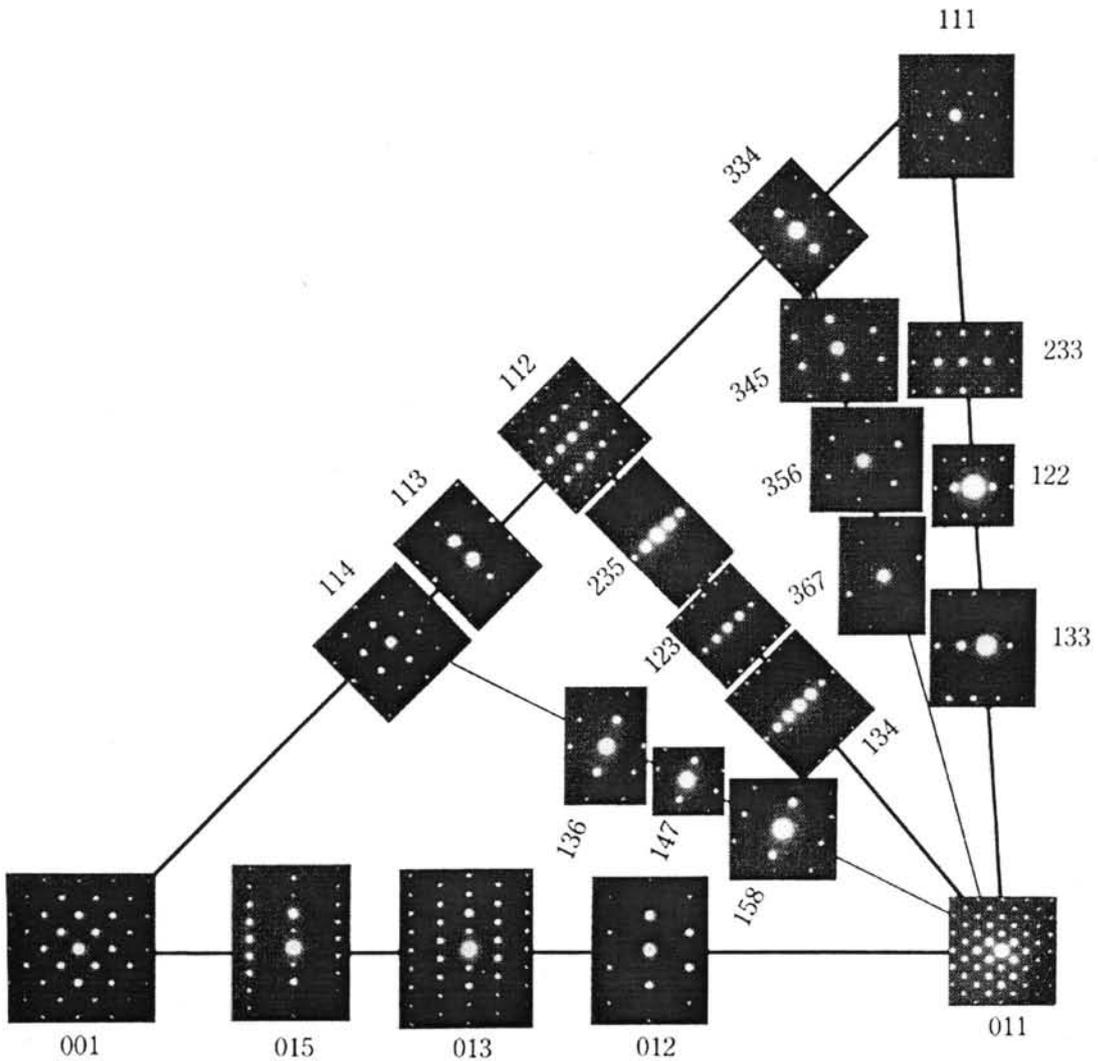


Fig.2-4-5 Directions of the incident electron beam and diffraction patterns. (Si crystal)

第 3 章

Ti-Pd 合金実験状態図

第3章 Ti-Pd 合金実験状態図

3-1. TiPd 化合物の非化学両論組成範囲

岡本の状態図を見ると、TiPd 化合物は約 1550K 以下の温度において 47~53 at.%Pd の範囲で存在するとされているが、以前の我々研究グループの調査結果より、Pd 過剰側には Ti-50.5 at.%Pd でほぼ一定であることを報告している。また Ti 過剰側においても β -Ti 相の領域が 0~45 at.%Pd の広範囲で存在するとされ、他の合金系と比較しても不自然である。更に約 1230~1400K / 45~48 at.%Pd の範囲では β -Ti と TiPd の 2 相組織であるとされるが、過去の我々の研究結果より、その存在領域を確認することが出来ない。そこで本研究では、拡散対法により Ti 過剰側における TiPd 化合物の組成幅を調査した。Fig.3-1-1 は Ti / Ti-50 at.%Pd 拡散対を 1273K-360ks 拡散熱処理した SEM 像とその線分析結果である。(a)の SEM 像の左側が Ti、右側が Ti-50 at.%Pd である。SEM 像からは明瞭な相境界を観察することは困難だったが、(b)の EPMA による線分析結果より、Ti, Pd どちらも連続的に組成が変化し、階段状のプロファイルが認められないことが分かる。このことより、実験を行った温度/組成領域中には 2 相組織はせず、複数の単相で反応層が構成されていることが示唆される。また Ti-50 at.%Pd から Ti-33 at.%Pd 近傍まで連続的に組成が変化し且つ変曲点が存在することから、TiPd 相は従来の状態図とは違い、33 at.%Pd 近傍の Ti 過剰側まで広がりをもつのではないかと考えられる。この変曲点の領域は我々の過去の研究より、A2 (β -Ti) / B2 (TiPd 高温相)の規則-不規則変態の存在が示唆される領域であり、その境界を同定すべく更に 3-2. A2 / B2 変態において実験を行った。

3-2. A2 / B2 変態

3-1.より 33at.%Pd / 1273K 近傍において A2 (β -Ti) / B2 (TiPd 高温相)の規則-不規則変態の存在が確認されるが、その明瞭な相境界は不明である。他の合金系ならば、相境界近傍であると思われる温度・組成領域より溶製合金を焼入れることで、その組織を観察することが可能だが、本合金系では Ti 過剰側組成から急冷した場合、Ti₂Pd の析出を阻止することが出来ず、高温域本来の組織を観察するこ

とが不可能である。そこで拡散対法により A2/B2 の相境界の同定を試みた。純 Ti と Ti-50at.%Pd をアーク溶解により接合し拡散対を作製、1233~1373K において拡散熱処理を行った。得られた試料は EPMA により組成分析を行い、A2/B2 の相境界を決定した。決定においては、A2 構造から B2 構造への高度な規則化に伴い拡散係数が低下することから、濃度プロファイルの傾きが変わるとき組成を A2/B2 変態の臨界組成とした。

(1). 1233K-360ks 拡散対

Fig.3-2-1 に 1233K-360ks 熱処理を施した拡散対の SEM 像 (a), (b) と (b) 中を EPMA により定量分析した結果 (c) を示す。(b) は (a) 中の B の領域を拡大したものである。従来の状態図でも存在するとされていた Ti_2Pd 相が $2\mu m$ 程度生成し、(c) の定量分析結果よりおよそ Ti-33at.%Pd であった。またその Ti_2Pd 相の Ti 過剰側には、 β -Ti 相中に $1\mu m$ 程度の微細な Ti_2Pd が析出していることが (b) の SEM 像により確認できる。拡散対法では本来 2 相組織は観察されないことから、この Ti_2Pd は拡散熱処理後の冷却により析出したものと考えられる。このように冷却により析出する Ti_2Pd の存在が、高温域の相境界決定において困難をもたらしていた一因であると考えられる。

(2). 1253K-360ks 拡散対

Fig.3-2-2 に 1253K-360ks 熱処理を施した拡散対の SEM 像 (a), (b) とその濃度プロファイル (c) を示す。(b), (c) より従来の状態図では 1223K までしか存在しないとされていた Ti_2Pd 相が生成しており、またその組成についても 33.3at.%Pd を基準に $\pm 0.8\%$ 程度の組成幅を持つことが示唆される。

(3). 1273~1373K-360ks 拡散対

Fig.3-2-3~6 に 1273~1373K-360ks 熱処理を施した拡散対の SEM 像 (a) とその濃度プロファイル (b) を示す。(b) の横軸中央付近で、プロファイルの変曲点が存在することが分かる。これらの拡散対には同様の変曲点が確認でき、これらの変曲点を A2 (β -Ti) / B2 ($TiPd$ 高温相)の規則-不規則変態の相境界と同定することとした。A2, B2 相それぞれから延長した近似直線の交点は 1273K で 29.0at.%Pd, 1313K で 29.7at.%Pd, 1333K で 30.8at.%Pd, 1373K で 33.6at.%Pd となり、これら 4 点を最小 2 乗法により近似した直線を相境界とした。状態図上では、Pd 濃度の上昇に伴い変態温度が上昇する相境界線となった。

3-3. Ti_3Pd 包析化合物とその超伝導特性

以前、 Ti_3Pd 相は Ti_4Pd 相とされていたので、研究者によってはバルク材を長時間焼鈍しても Ti_4Pd 相は存在しないと主張しているが、Raub らによると 1053K まで、Eremenko らによると 858K まで存在するとされている。このように研究者によって様々な見解がなされている。またこの Ti_4Pd 相の結晶構造は A_3B 型に属する A15 型構造 ($a=5.05\text{\AA}$) であると言われているが、原子比の関係からは Ti_3Pd

相とも考えることができ、未だに議論されているのが現状である。現在利用されている Ti-Pd 二元系平衡状態図上には Ti_3Pd 相が存在しているが、これは蒸着した試料を焼鈍させて Ti_3Pd 相を生成させた報告のみであり、平衡状態かどうかは確かではない。そこで本研究では、拡散対法により Ti_3Pd 相が平衡相であるか否か、更に平衡相であるならば、その組成を調査することとした。実験方法を以下に示す。アーク溶解を利用して純 Ti と Ti-46at.%Pd 合金の拡散対を作製し 998K-1440ks, 948K-1800ks, 3600ks で熱処理した。得られた試料は SEM 観察, TEM 観察, EPMA 分析に供した。

(1). 998K-1440ks 拡散対

Fig.3-3-1 に 998K-1440ks の拡散熱処理を施した Ti/Ti-46at.%Pd 拡散対の実験結果を示す。Fig.3-3-1 (a) より左端の層が純 Ti、右端の層が Ti-46at.%Pd である。はっきりと確認される生成相が 1 つ観察でき、層厚約 160 μ m である。Fig.3-3-1 (c) の EPMA による定量分析の結果より、生成相で両元素の濃度プロファイルに傾きが存在することから、この相には組成幅があることがわかる。ピーク強度と両端の組成から計算すると、この生成相の組成は約 Ti-7~13at.%Pd であり、状態図から β -Ti であると推察される。また、Fig.3-3-1 (a) の B 部に数 μ m 程度の薄い生成相ができています。この領域を拡大したものを Fig.3-3-1 (b) に示す。生成相の組成はおよそ Ti-33at.%Pd となり状態図より Ti_2Pd 相と考えられる。また両元素の濃度プロファイルに傾きが存在しないことから、この生成相には組成幅がないことがわかる。これらの分析結果より、998K-1440ks の拡散対では β -Ti, Ti_2Pd 相の 2 つの生成相ができることが確認された。

(2). 948K-1800ks, 3600ks 拡散対

次に 948K-1800ks の拡散熱処理を施した Ti/Ti-46at.%Pd 拡散対の実験結果を示す。Fig.3-3-2 (a) より、2 つの生成相が観察され、層厚は Ti 側にできた生成相が約 65 μ m、46Pd 側にできた生成相が約 50 μ m であった。更に Fig.3-3-2 (b) に示す SEM 観察によって Ti_3Pd 相と思われる非常に薄い層が観察された。そこでこの拡散対を更に詳しく調査する為、TEM 観察に供した。Fig.3-3-3 は明視野像 (a) と領域 B, C, D から得られた回折パターン (b), (c), (d) を示す。回折パターンから、領域 B は β -Ti、領域 C は Ti_3Pd 相、領域 D は Ti_2Pd 相であることがわかる。TEM 観察により A15 構造であるとされる Ti_3Pd 相が観察でき、場所により層厚が約 100nm~2 μ m までの変化があった。この熱処理材では 998K の熱処理では観察できなかった Ti_3Pd 相が生成していることがわかった。そこで EPMA による定量分析を行うために、熱処理時間を 3600ks に延長し、相厚の拡大を図った。Fig.3-3-4 は 948K-3600ks の拡散熱処理を施した Ti/Ti-46at.%Pd 拡散対の SEM 像 (a), (b) とその濃度プロファイル (c) である。(c) より、組成の変化が 3 つ観察され、生成相が 3 相出来ていることが確認できた。Ti 側から順に約 Ti-8~11at.%Pd, 約 Ti-25at.%Pd, 約 Ti-33at.%Pd であり、状態図と比較するとそれぞれ β -Ti, Ti_3Pd , Ti_2Pd 相であると考えられる。この結果より、今までバルク状態で確認され

なかった Ti_3Pd 相が拡散対法により観察することができた。

以上の拡散対法による実験結果より、 Ti_3Pd 相は β -Ti と Ti_2Pd の 2 相の包析反応により生成することが示唆されたため、次にその生成過程を調査した。まず始めに Ti-25at.%Pd 合金において、包析反応の初期組織である β -Ti, Ti_2Pd の 2 相を 973 K-360 ks の熱処理によって出現させた。Fig.3-3-5 (a) より、白っぽい領域は Ti_2Pd 相、黒っぽい領域は β -Ti 相であることが EDX 分析の結果より判った。その後、包析温度以下であると考えられる 948 K で時効処理を行い、(a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) の順に Ti_3Pd の生成過程を観察した。Fig.3-3-5 (b) より、948 K-230.4 ks 時効材では β -Ti と Ti_2Pd との相境界で Ti_3Pd が生成しているのがわかる。次に (c) 948 K-360ks 時効材では Ti_3Pd 相の領域が拡大し、 Ti_2Pd 相、 β -Ti 相とも丸みを帯び、2 相の界面拡散により包析反応が進行している。さらに (d) 948 K-518.4 ks 時効材では、ほぼ全域にわたり Ti_3Pd 相が生成した。

これら拡散対法、多相合金法の実験結果より、 Ti_3Pd 相は平衡相であることを確認したので、その結晶構造について調査を行った。 Ti_3Pd 相の結晶構造は Ti_4Pd 相とされていた頃より、A15 型構造であると言われている。A15 型構造は β -タングステン型構造ともいい、 A_3B 組成の金属間化合物がとる結晶構造である。結晶構造の模式図を Fig.4-2-1 に示す。Pd 原子は体心立方格子を組み、Ti 原子は各面に 2 個ずつそれらが互いに直交するように並ぶ。1 つの単位格子は、Ti 原子 6 個と Pd 原子 2 個で構成される。

Ti_3Pd 相が A15 型構造であることを確認するために、898K で 100 時間時効を施した Ti-25at.%Pd の回折パターンを $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 012 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 122 \rangle$ 方向から撮影した。この時効材ではほぼ Ti_3Pd 単相であると同定できる。これらのパターンをステレオ三角形上の方向[hkl]に入射方向をそろえて並べたものを Fig.3-3-7 に示す。これらのパターンは A.F.Jankowski による格子定数($a=0.482 \text{ \AA}$)を用いて、全て A15 型構造で指数付けが可能であり、方向のずれもなかった。

上述の通り、 Ti_3Pd 相が A15 型構造であることが確認できた。この構造は超伝導化合物として知られており、Ti 原子が[100]方向に鎖状に並び、しかもその原子間距離は元素単体の結晶構造のときより小さくなっている。このように密につながった鎖状構造が d バンドの状態密度を高めてフェルミ面での状態密度を大きくし、その結果 T_c を高めていると考えられている。したがって A15 型化合物の T_c は、その組成比や結晶の秩序度に敏感に影響される。また、A15 型化合物は一般に T_c とともに H_{c2} も高く、そのことが実用的に重要であるひとつの要因となっている。Nb₃Sn および V₃Ga は A15 型構造をもつ実用化合物超伝導材料である。

以上のことより、A15 型構造である Ti_3Pd 相も超伝導性を示すのではないかと考え、調査を行った。まず、電気抵抗測定を行った。948 K-3.6 ks 熱処理した Ti-25at.%Pd 合金を電気抵抗に供した結果を Fig.3-3-8 に示す。低温に向かうにつれて電気抵抗も低下し、約 3.5 K で電気抵抗が急激に減少し、超

伝導性を示していることがわかる。さらに低温になると電気抵抗は0になり、完全な超伝導状態へ遷移した。

次に帯磁率測定を行った結果を Fig.3-3-9 に示す。縦軸 χ (カイ) は磁化率(M/H)のことで、加えられた磁場(H)に対して試料がどれだけ磁化(M)したかを表す値である。H = 1000 Oe では、温度を下げると磁化率は増加していくが、0 K 近くで急激に減少する。これは常磁性だった試料がある温度以下で反磁性になったことを示し、超伝導性を表していることがわかる。H=2Oe での χ は、実験値 (χ_{exp}) から常磁性における計算値 (χ_{p}) を引いた値 ($\chi = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{p}}$) である。約 3.4 K で実験値が急激に減少し反磁性であることを示し、超伝導性を表していることがわかる。

更に、磁化測定を行った結果を Fig.3-3-10 に示す。超伝導状態での磁化ベクトルは外部磁界の増加とともに

$$\mathbf{M} = -\mathbf{B}_a/\mu_0 = -\mathbf{H}_a$$

に従って増加し、臨界磁界 H_c に達するとゼロになり超伝導性が消えて常伝導性を示す。Fig.4-3-2 を見ると T = 5 K では常磁性を示しているが、T = 2 K では反磁性を示していたものがある磁場で常磁性に変化している。よって T = 2 K では超伝導であることがわかる。このとき、反磁性が壊れる磁場 (下部臨界磁場) H_{c1} と $4\pi M$ がゼロになる磁場 (上部臨界磁場) H_{c2} が一致せず、ゆるやかにカーブしているので第二種超伝導体であることが判明した。

3-4. Ti 過剰域における状態図の修正

以上の結果をまとめた修正状態図を Fig.3-4-1 に示す。従来の状態図には存在しなかった A2 / B2 規則-不規則変態の存在を確認し、またその規則相は TiPd 相の領域が拡大していることがわかった。更に拡散対法、多相合金法よりバルク金属の状態ですべて Ti₃Pd 相が生成することを突き止め、その組成は Ti-25at.%Pd であることを確認した。

※ 参考文献

- (1). H. C. Donkersloot and J. H. N. Van Vucht, J. Less-Common Met. 20 (1970) 83-91.
- (2). H. Okamoto, J. Phase. Equilib., 14 (1993) 1-9.
- (3). V. C. Solomon, M. Nishida, Mater. Trans. 43 (2002) 897-901.
- (4). V. C. Solomon, M. Nishida, Mater. Trans. 43 (2002) 908-915.
- (5). R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Ishikawa, K. Ishida, Intermetallics. 8 (2000) 869-875.
- (6). A. F. Jankowski, J. Alloys Comp. 182 (1992) 35-42.

- (7). 藤浦雅子, 修士論文, (2004)
- (8). 本城純治, 卒業論文, (2004)
- (9). 本城純治, 修士論文, (2006)
- (10). 東博之, 卒業論文, (2006)

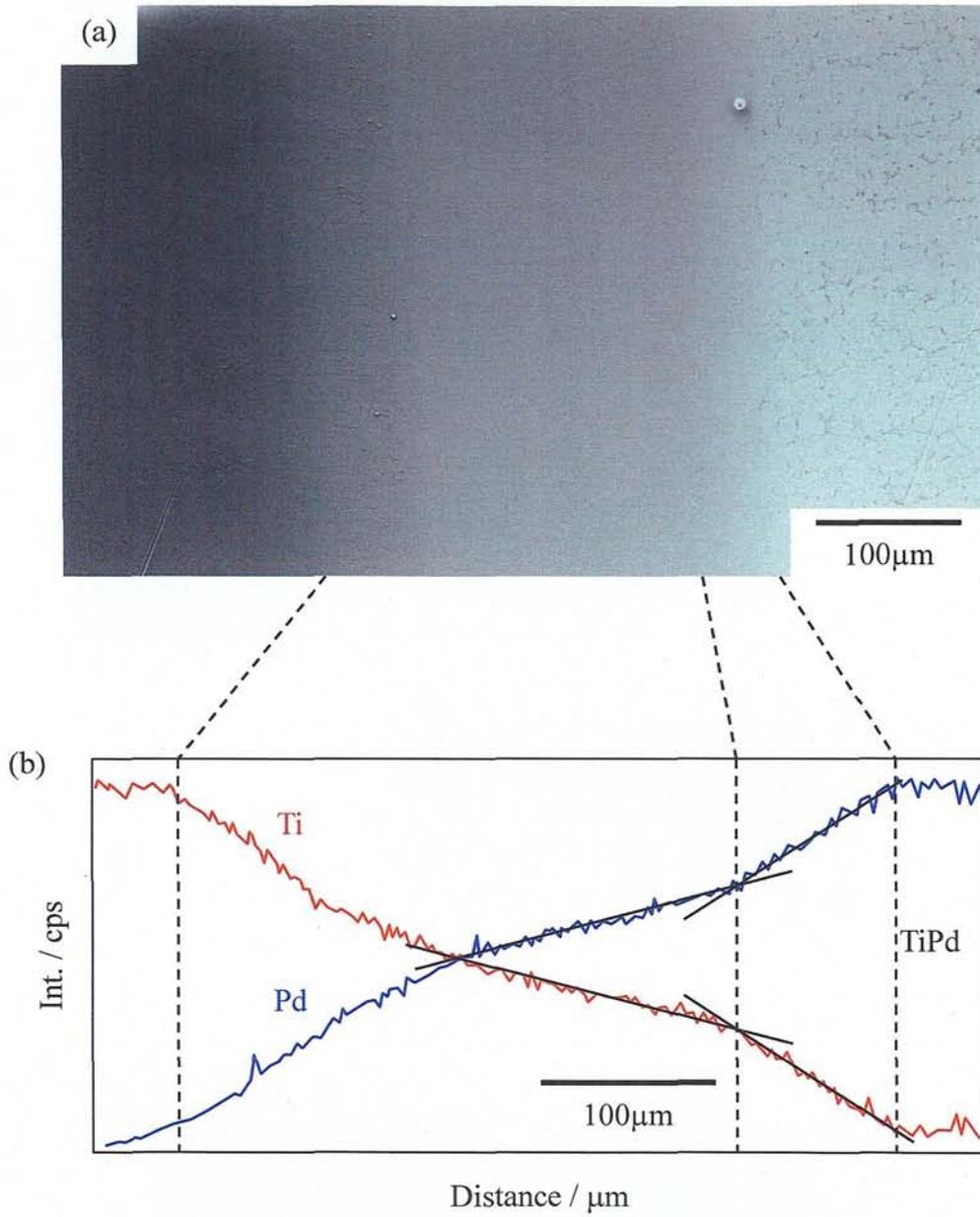


Fig.3-1-1 (a) SEM micrograph of the Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1273K for 360ks. (b) Line analysis in (a).

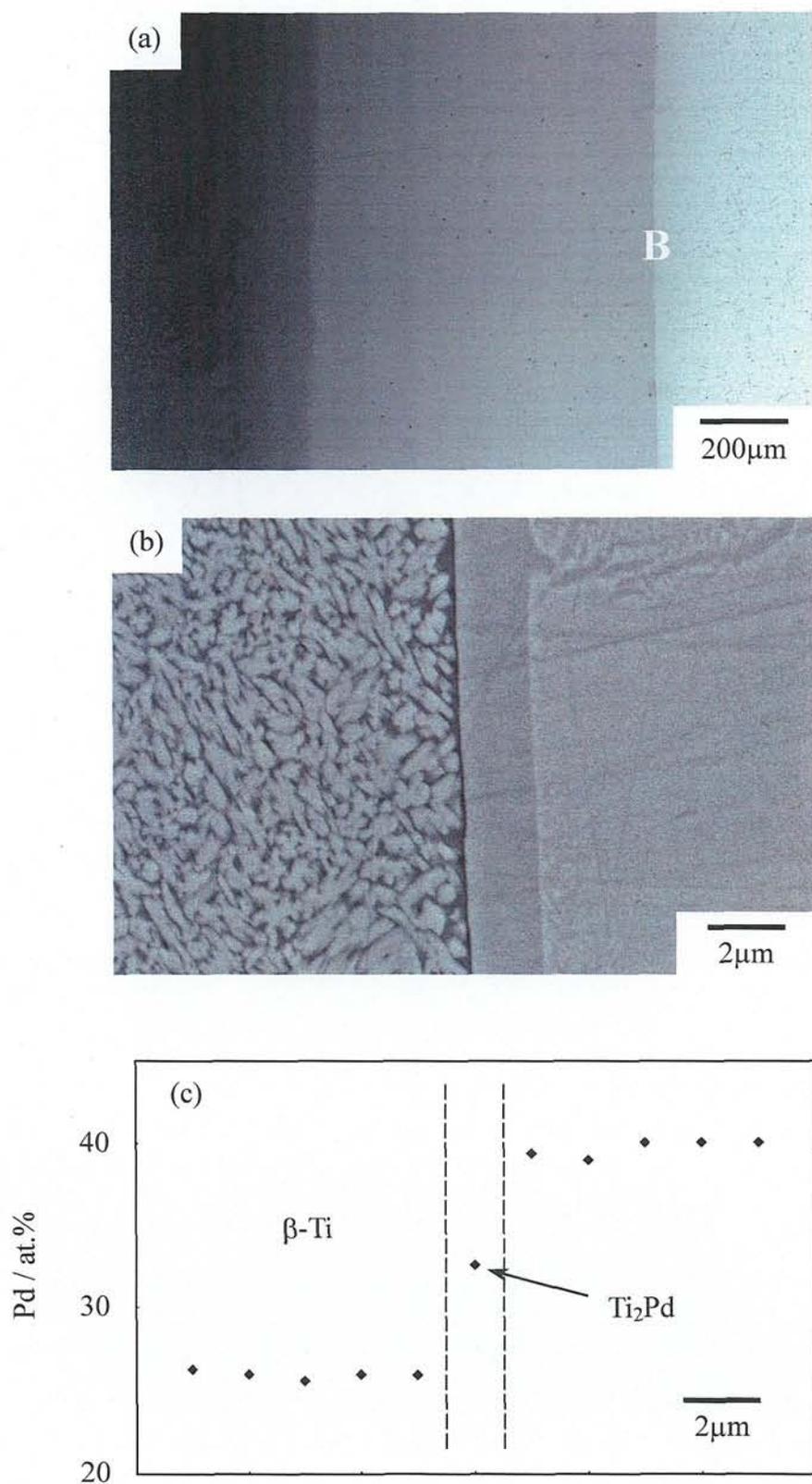


Fig.3-2-1 SEM micrographs of Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1233K for 360ks, and (b) taken from area B in (a). (c) Pd concentration in (b).

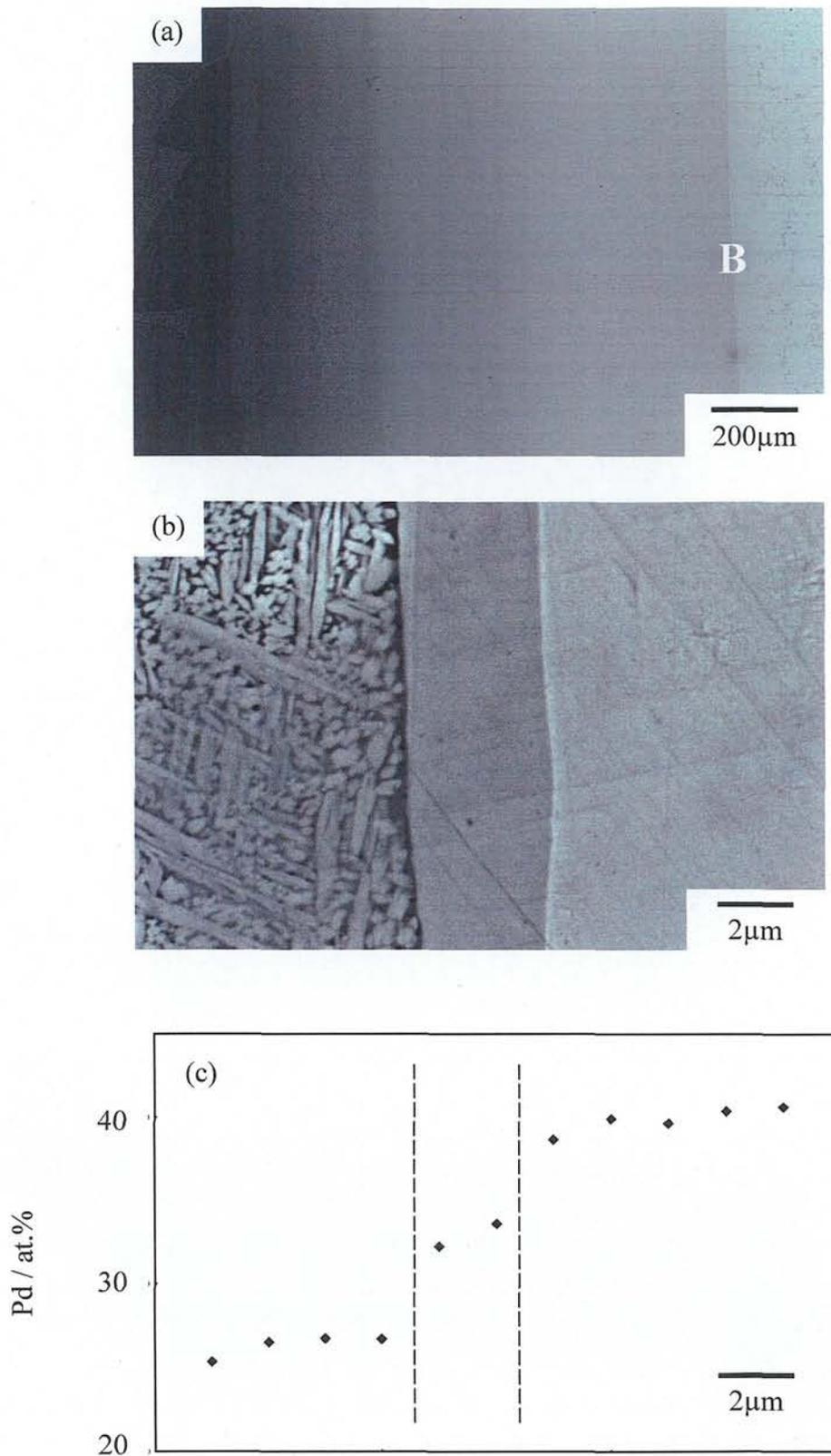


Fig.3-2-2 SEM micrographs of Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1253K for 360ks, and (b) taken from area B in (a). (c) Pd concentration in (b).

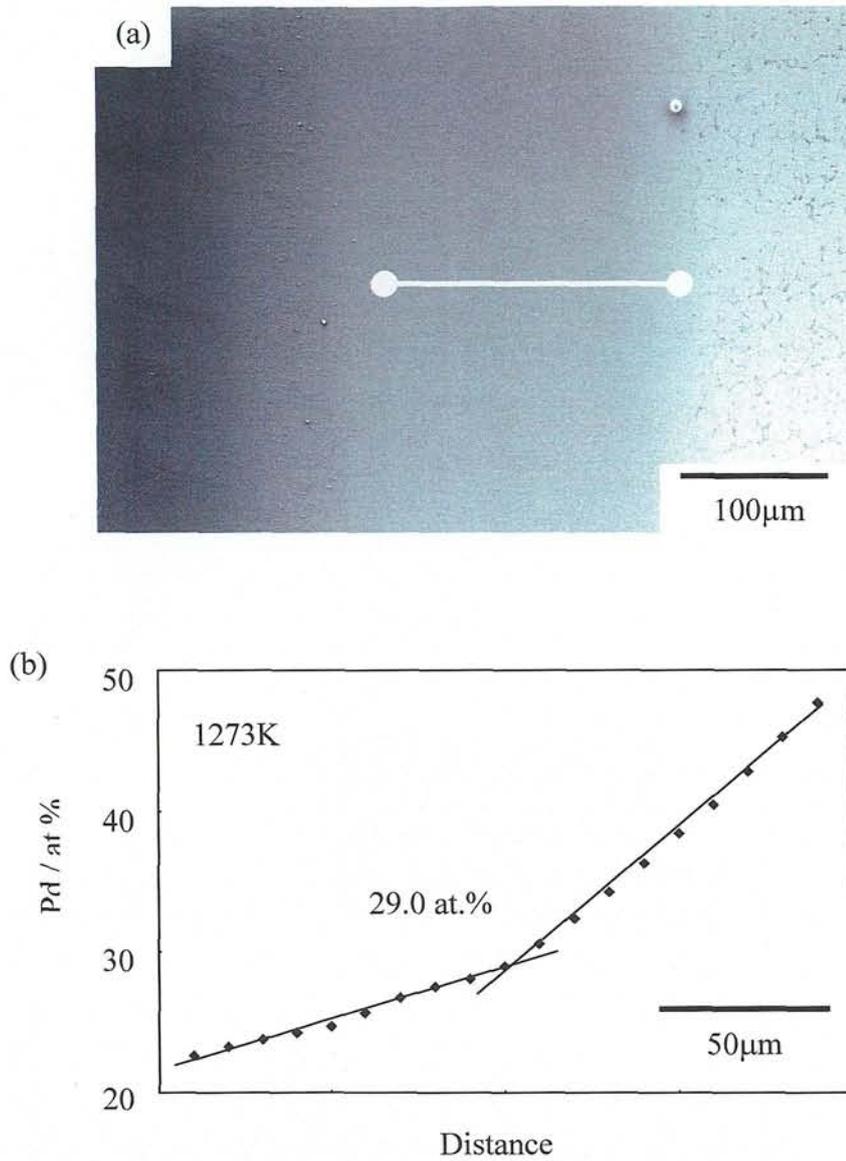


Fig.3-2-3 (a) SEM micrograph of the Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1273K for 360ks. (b) Pd concentration in (a).

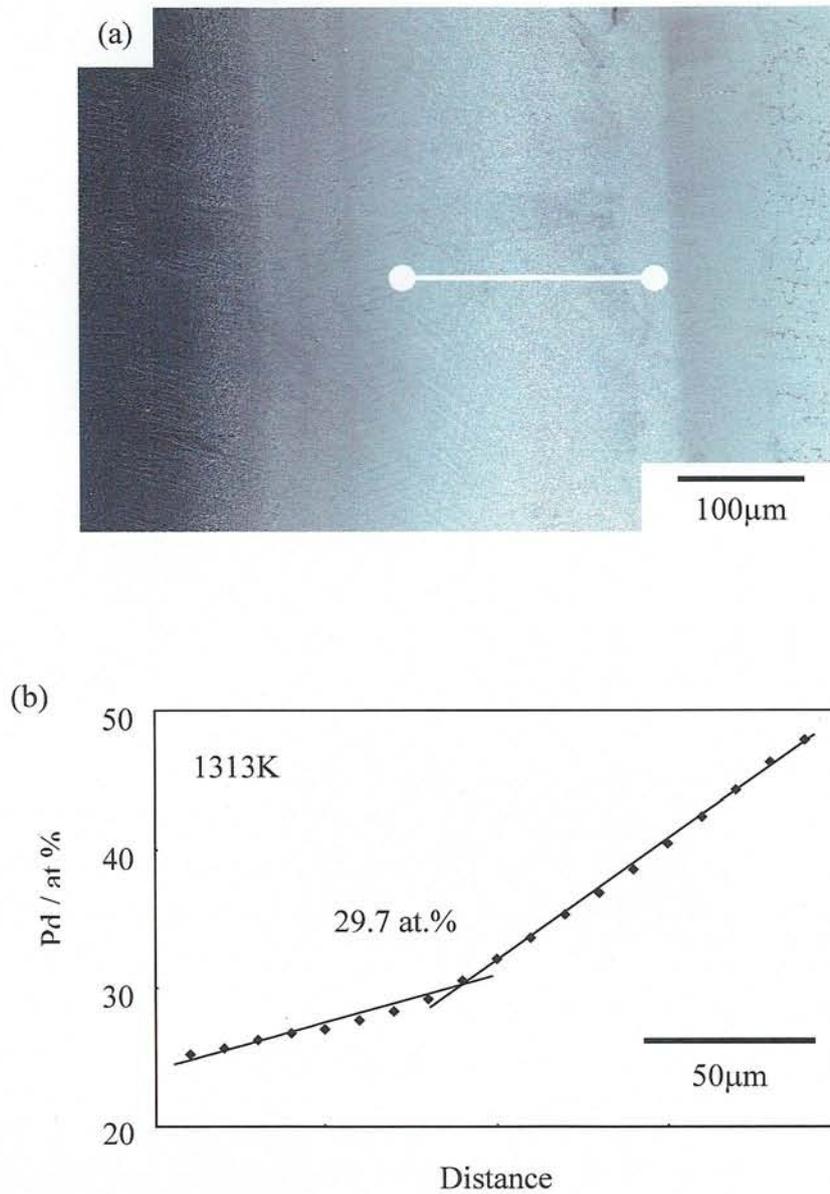


Fig.3-2-4 (a) SEM micrograph of the Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1313K for 360ks. (b) Pd concentration in (a).

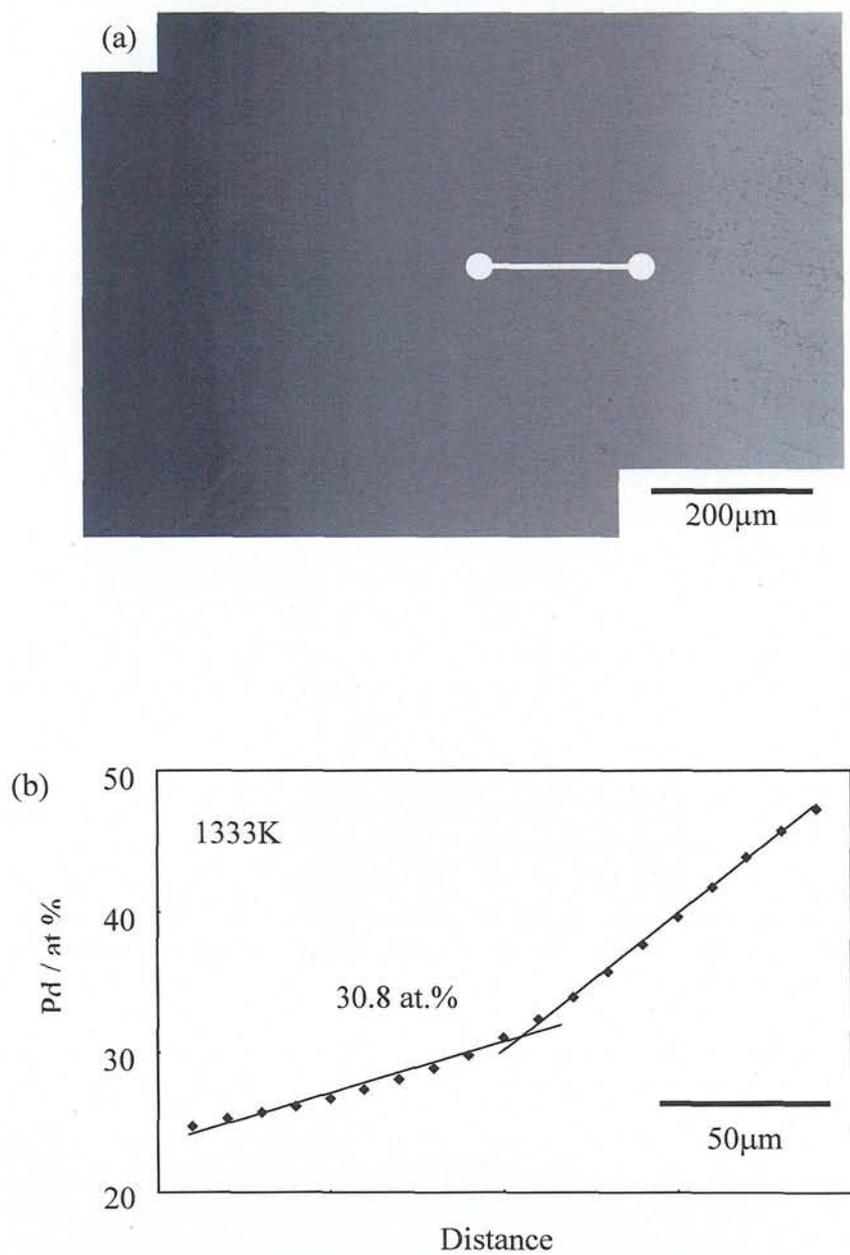


Fig.3-2-5 (a) SEM micrograph of the Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1333K for 360ks. (b) Pd concentration in (a).

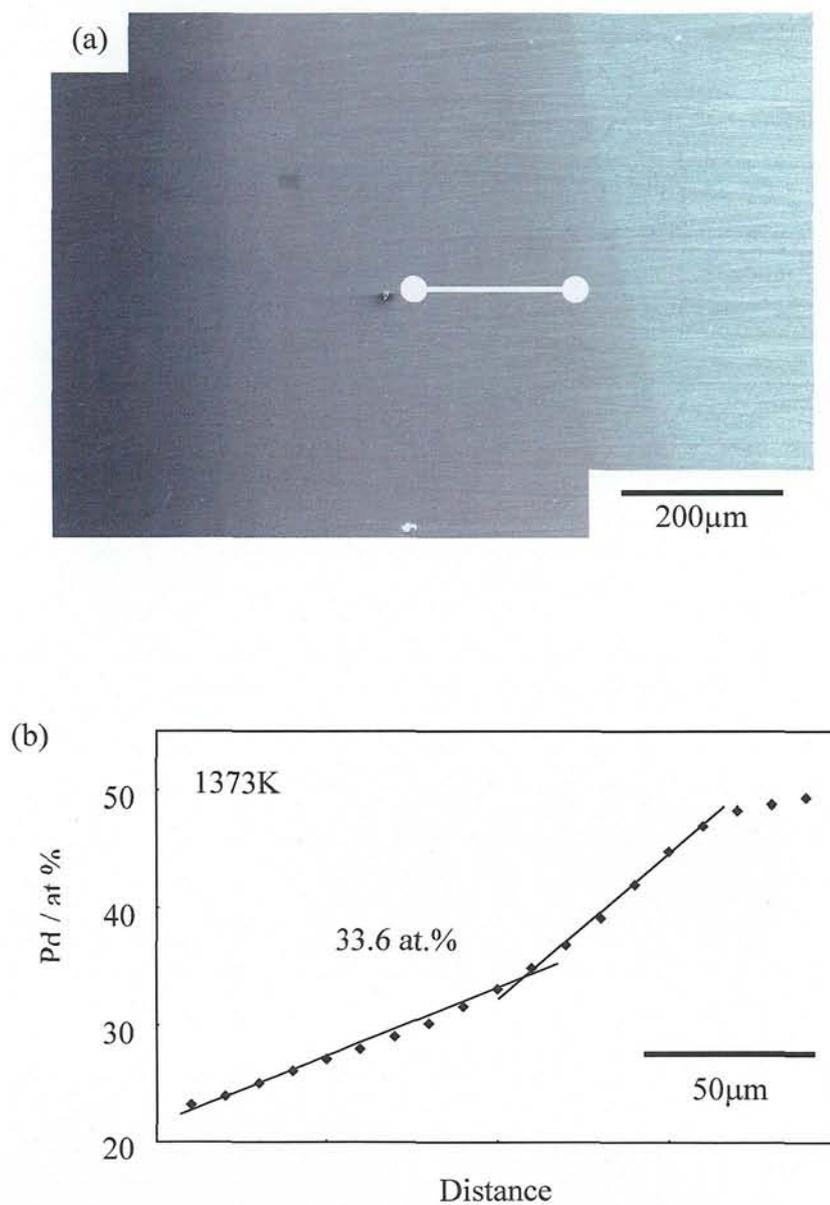


Fig.3-2-6 (a) SEM micrograph of the Ti / Ti-50at.%Pd diffusion couple heated at 1373K for 360ks. (b) Pd concentration in (a).

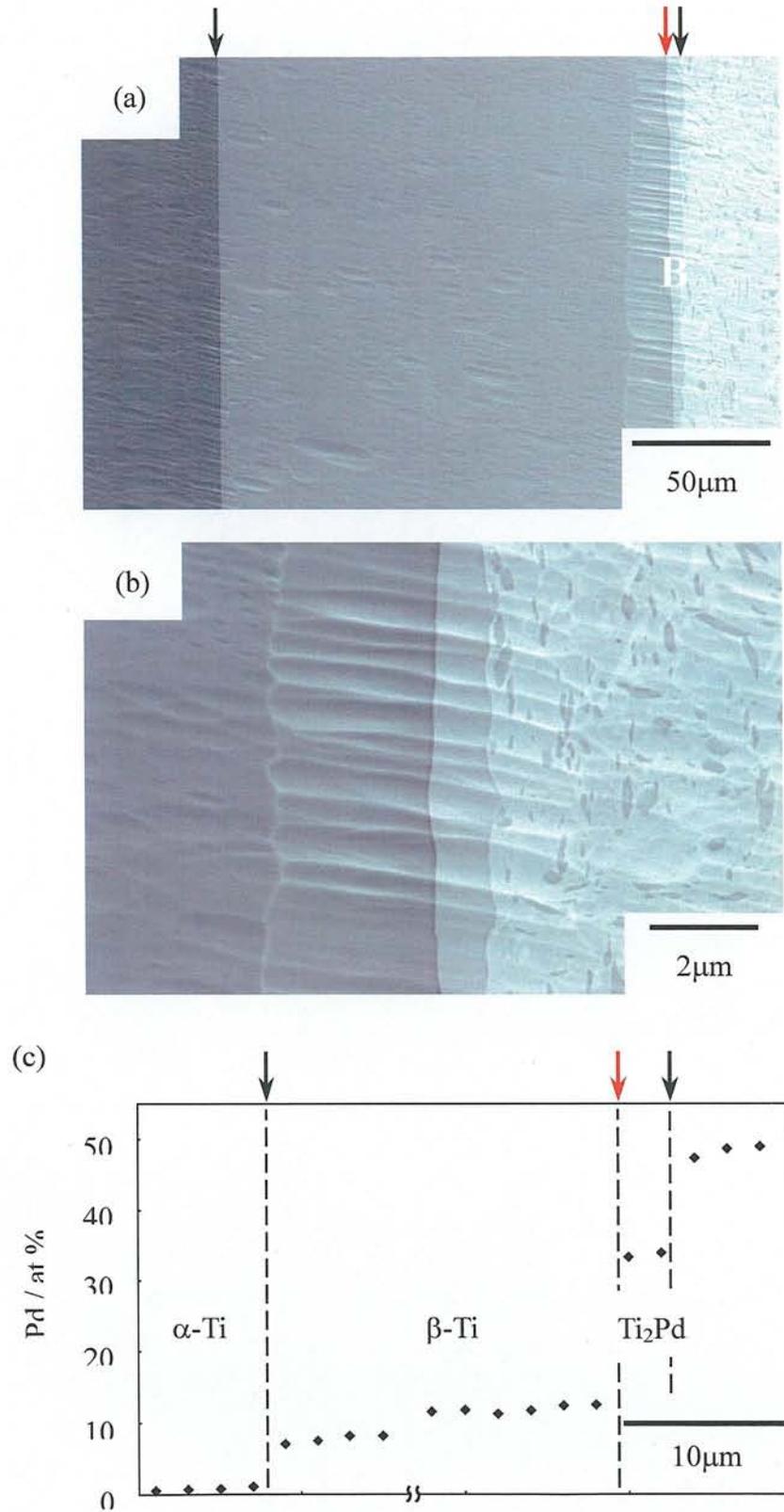


Fig.3-3-1 (a) SEM micrographs of Ti / Ti-46at.%Pd diffusion couple heated at 998K for 1440ks, and (b) taken from area B in (a). (c) Pd concentration in (b).

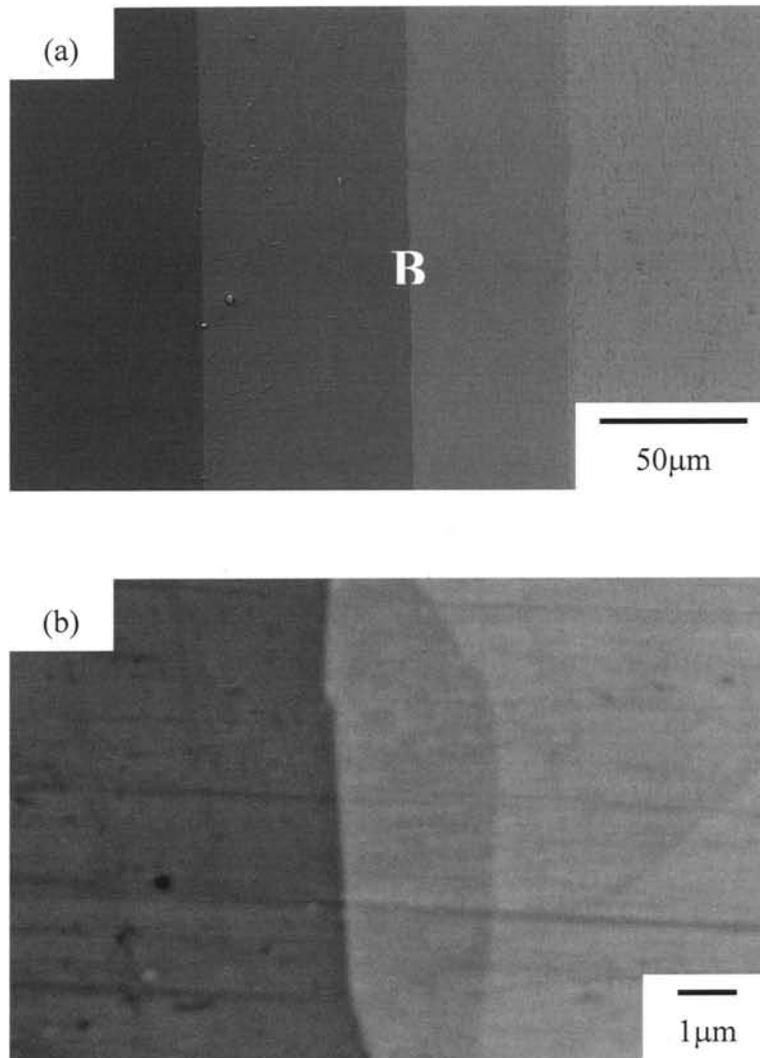


Fig.3-3-2 (a) SEM micrographs of the Ti/Ti-46at.%Pd diffusion couple heated at 948K for 1800ks, and (b) taken from area B in (a).

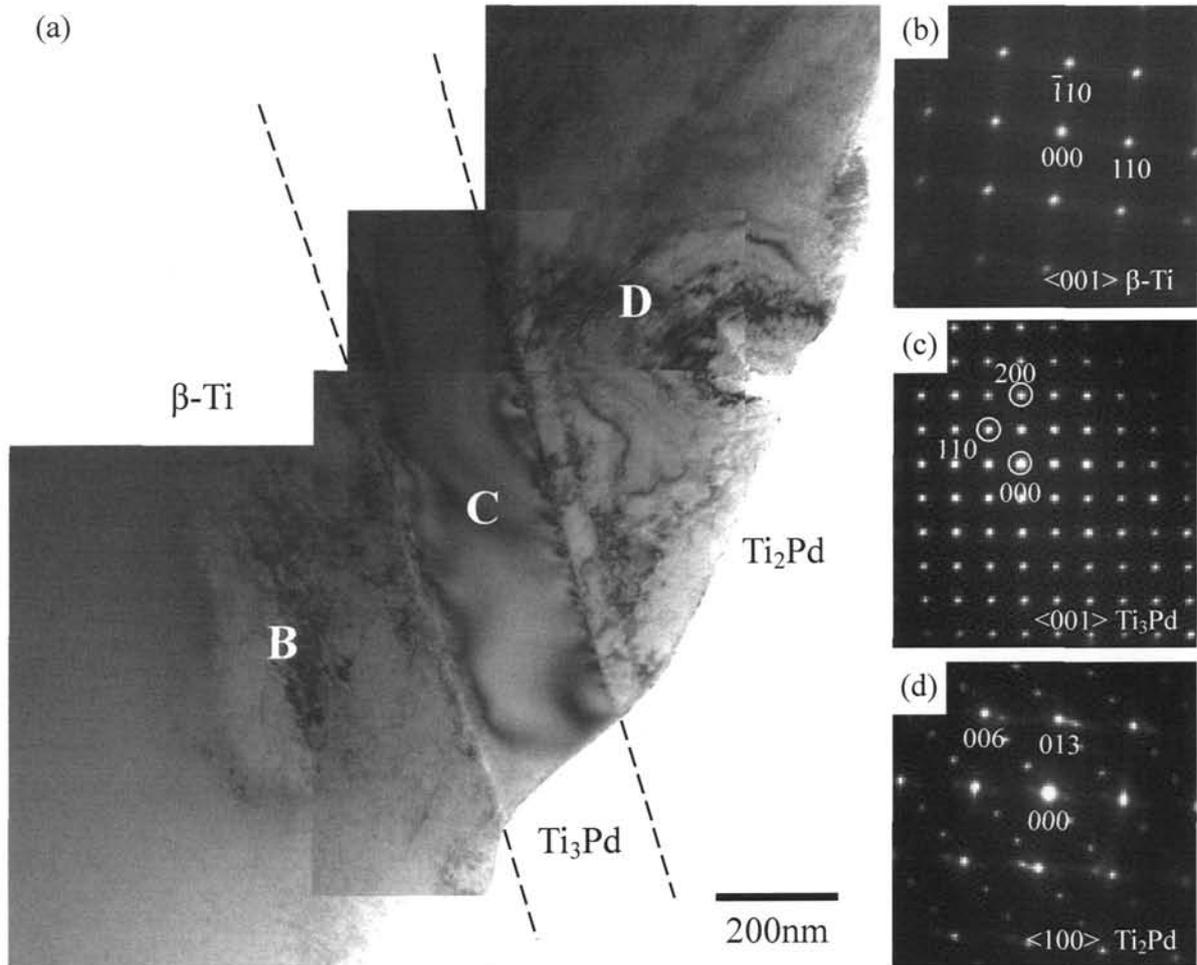


Fig.3-3-3 (a) Bright field image, (b), (c) and (d) electron diffraction patterns taken from areas B, C and D in (a), showing Ti_3Pd compound formed in Ti/Ti-46at%Pd diffusion couple hold at 948K for 1800ks.

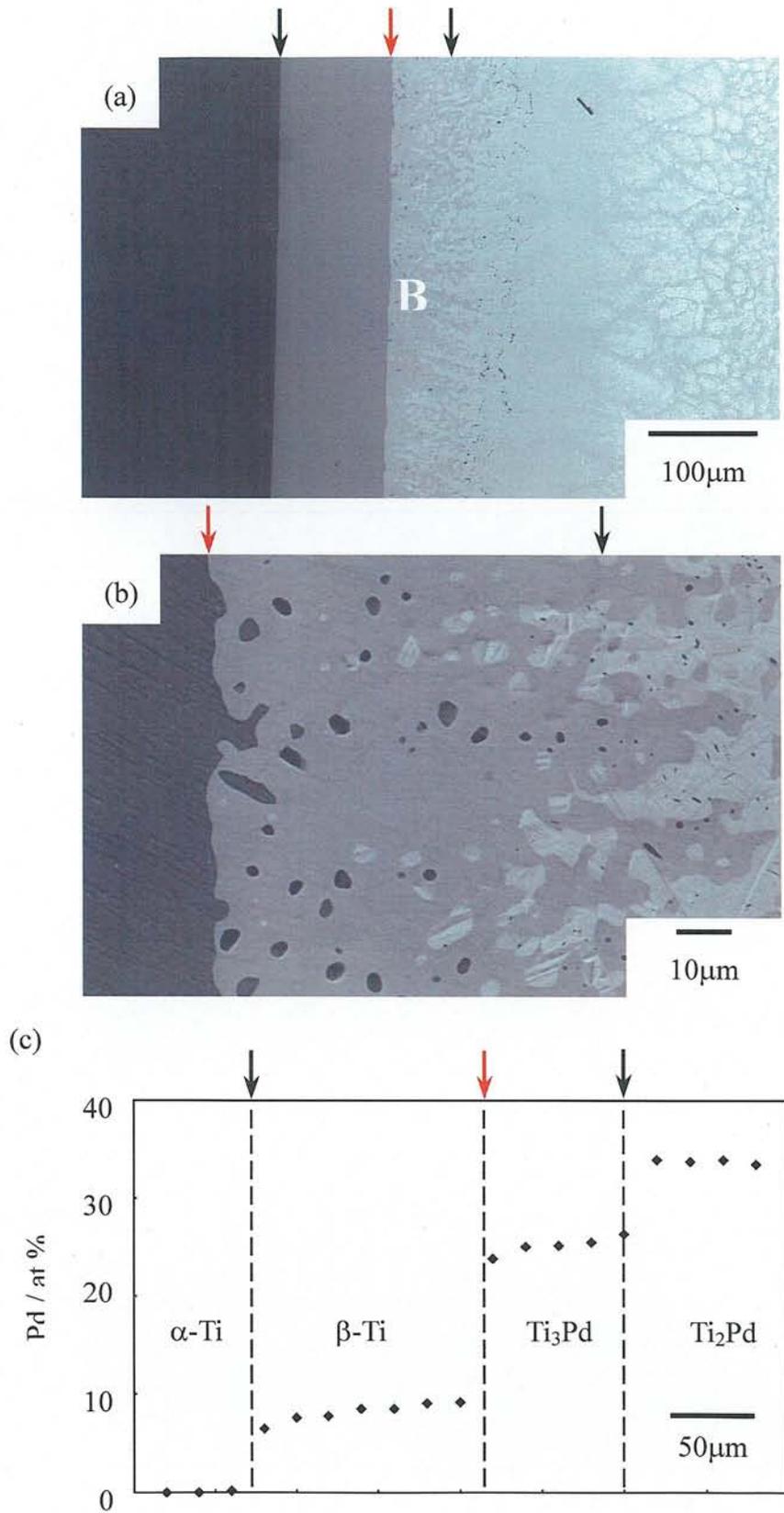


Fig.3-3-4 (a) SEM micrographs of the Ti/Ti-46at.%Pd diffusion couple heated at 948K for 3600ks, and (b) taken from area B in (a). (c) Pd concentration in (a).

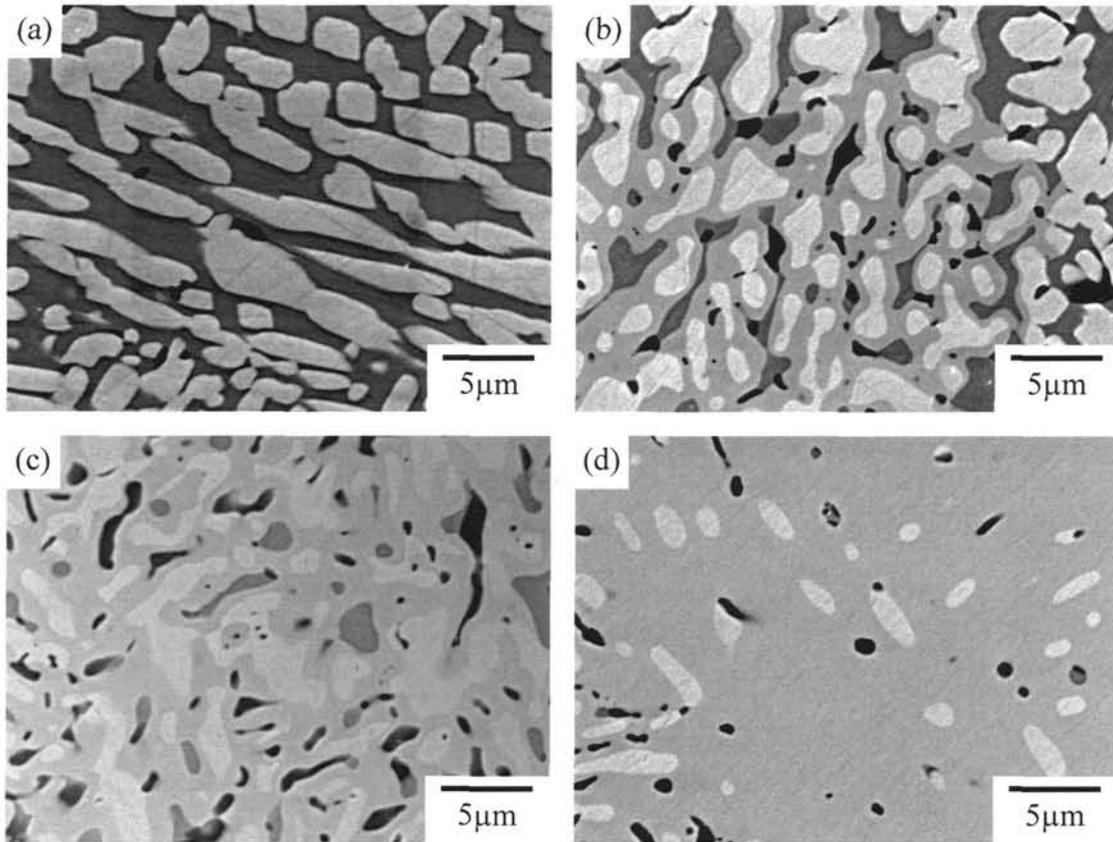


Fig.3-3-5 SEM micrographs showing the formation of Ti_3Pd with peritectoid reaction $\beta-Ti$ and Ti_2Pd compound in $Ti-25at\%Pd$ alloys aged at (a) 973K for 360ks, (b), (c) and (d) 948K for 230.4, 360 and 518.4 ks, respectively.

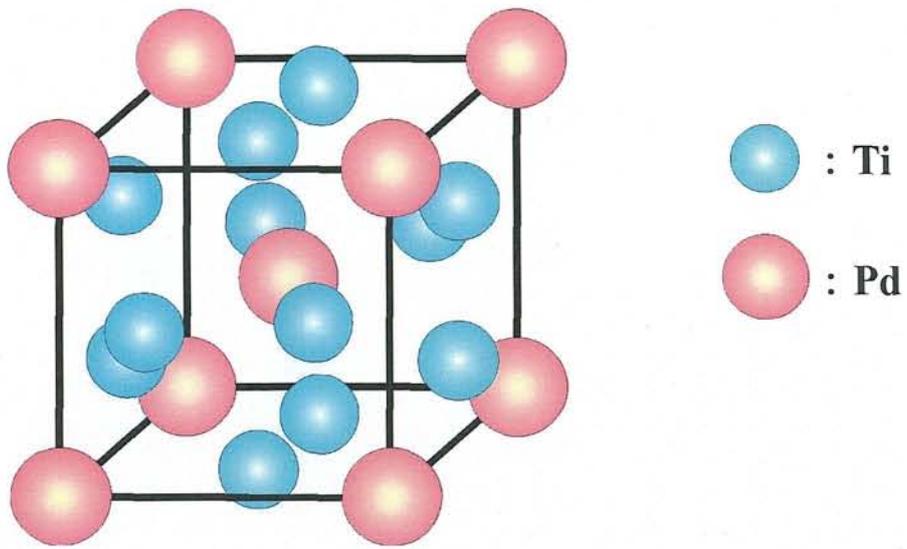


Fig.3-3-6 Crystal Structure of Ti₃Pd intermetallic compound.

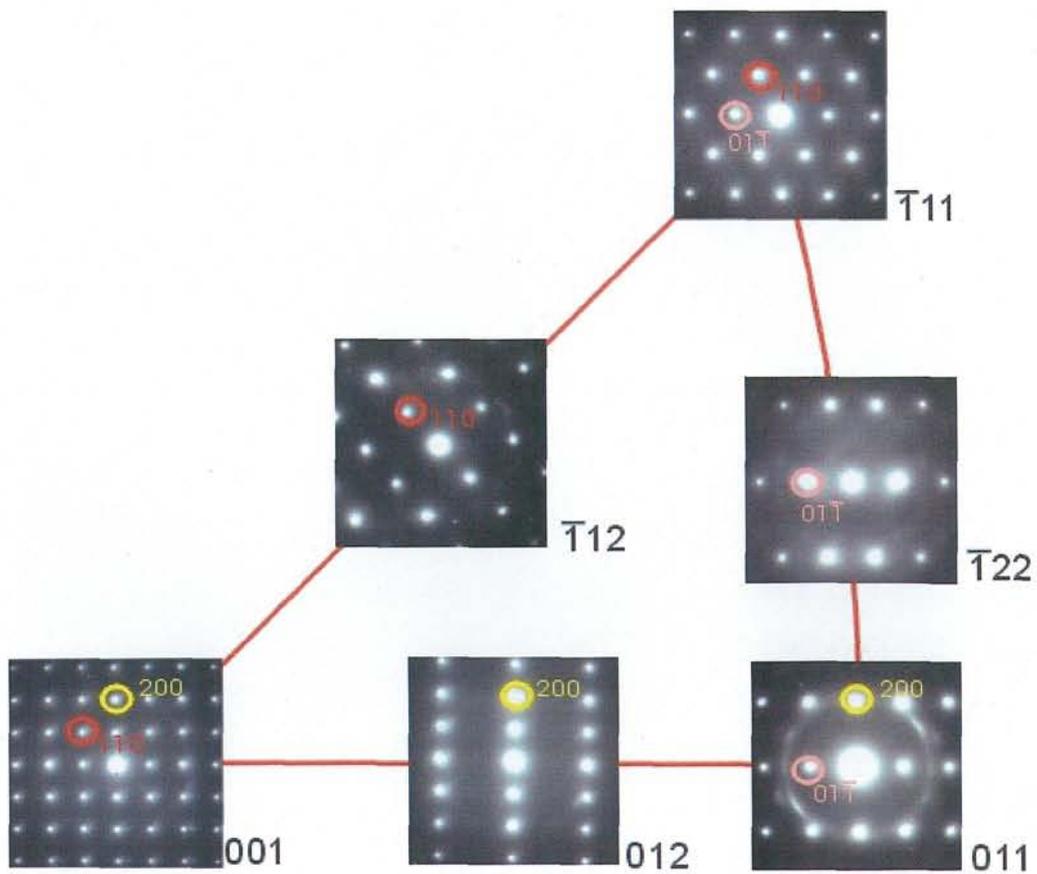


Fig.3-3-7 Diffraction patterns of Ti₃Pd.

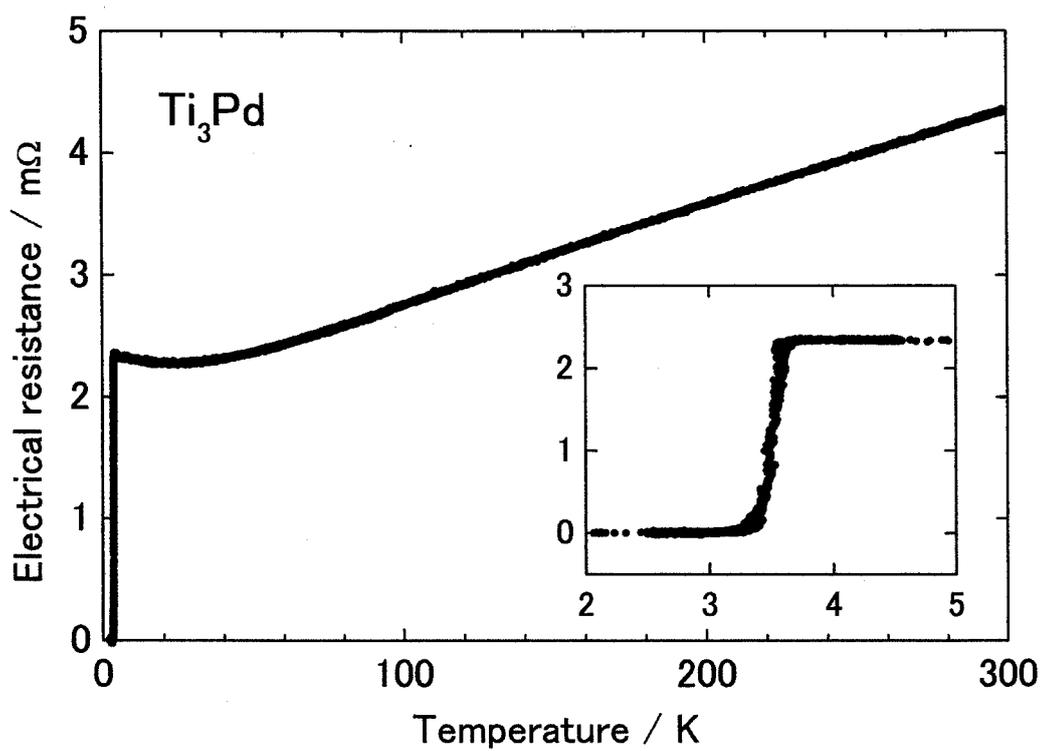


Fig.3-3-8 Electrical resistivity vs. temperature curve.

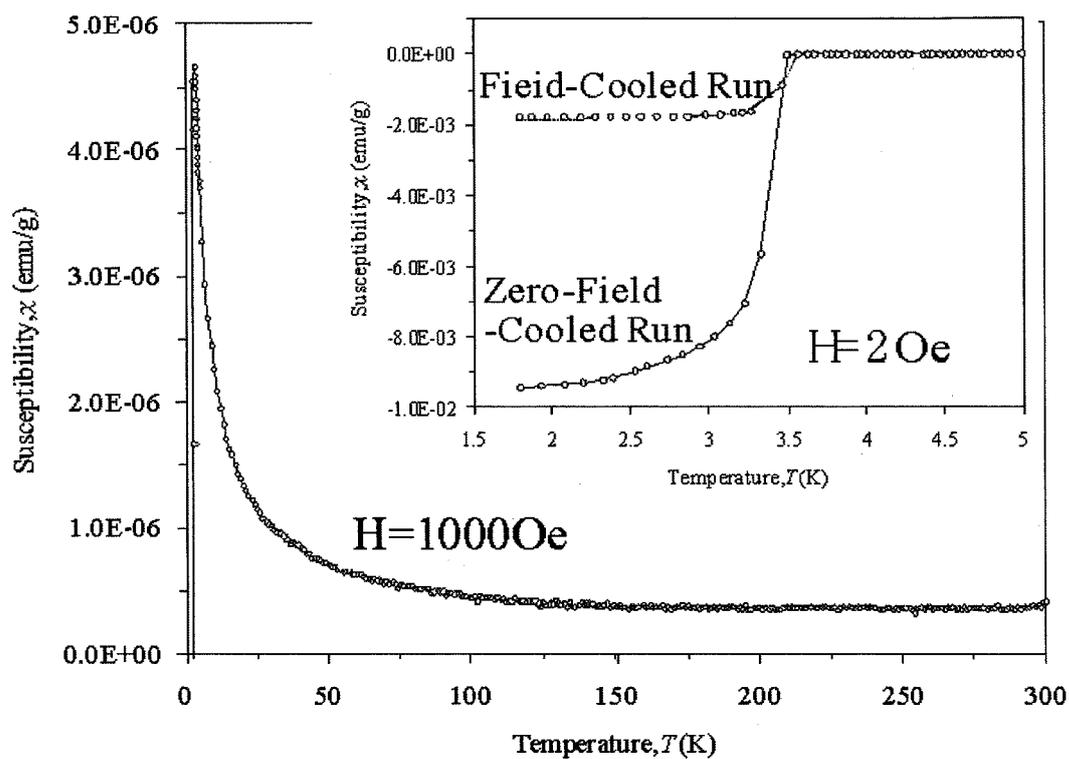


Fig.3-3-9 Susceptibility vs. Temperature Curve in Ti_3Pd compound.

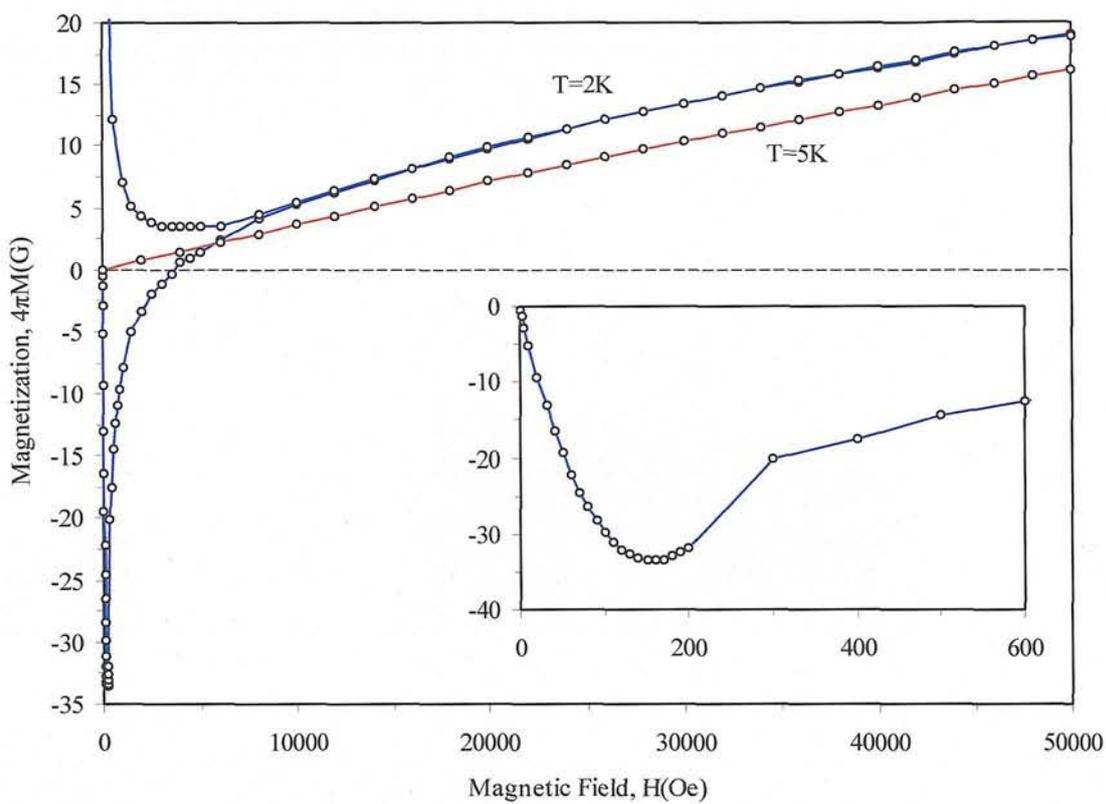


Fig.3-3-10 Magnetization Curve in Ti_3Pd compound.

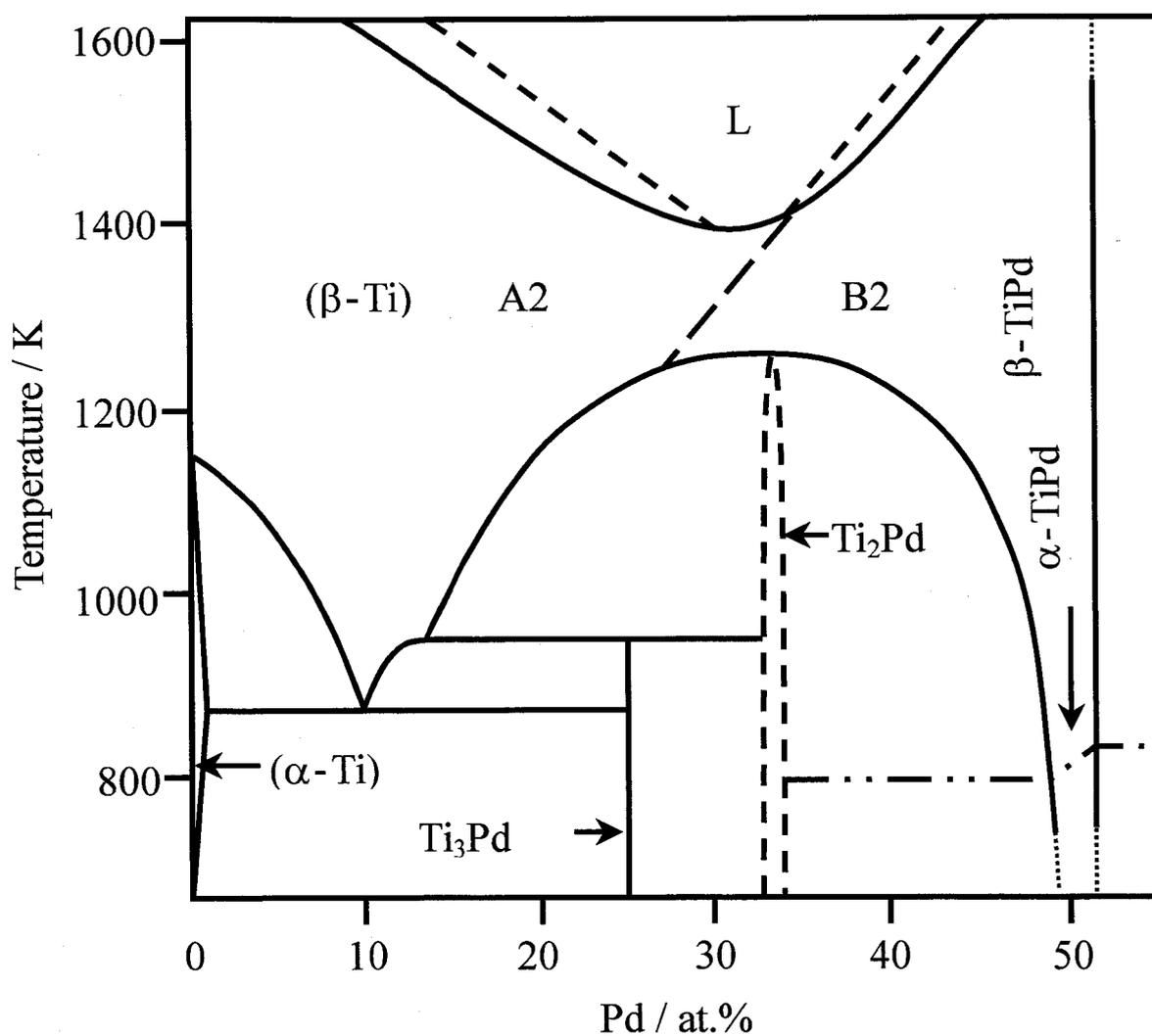


Fig.3-4-1. Ti-rich part of the Ti-Pd phase diagram proposed by the present study.

第 4 章

Zr-Pd 合金実験状態図

第4章 Zr-Pd 合金実験状態図

4-1. ZrPd 化合物の相変態

Fig.4-1-1 (a) は、1273 K で溶体化処理後、急冷した Zr-49at.%Pd 合金の典型的な単斜晶マルテンサイトの明視野像、(b), (c) は (a) 中の領域 B, C から得られた回折パターンである。(c) は (b) を $[1\bar{1}0]^*$ 軸まわりに約 70° 回転することで得られた。(b), (c) 中の全てのスポットは $a = 0.66611 \text{ nm}$, $b = 0.87499 \text{ nm}$, $c = 0.54235 \text{ nm}$, $\beta = 108.21^\circ$ の単斜晶として指数付けが可能であった。以上のように 1273 K から急冷した試料には全て単斜晶マルテンサイトが観察され、Zr-50,51at.%Pd においても同様の組織を確認した。

Fig.4-1-2 に 873~1173K-360ks 時効した Zr-51at.%Pd 合金の DSC 曲線を示す。時効温度が 1073K 以上の試料ではマルテンサイト変態による吸熱と発熱のピークが対になって観察された。又 1173K で時効を行った試料より 1073K で時効を行ったほうが吸熱、発熱のピークのどちらとも高温側へ移動しているのがわかる。この現象は後の修正状態図で説明するが、1073K の試料でなんらかの相分離が起きている可能性が示唆される。一方、時効温度 973K 以下の試料では DSC の上限温度である 950K までの加熱ではピークは観察されなかった。そこで後の熱分析は、高温型 DSC を用いて行った。Fig.4-1-3 は 973K-360ks 時効した Zr-49~51at.%Pd 合金の DSC 曲線である。図に示すようにどの試料も組成に依存せず 1040K 付近に吸熱のピークがみられた。この現象は、共析変態のような拡散型の相変態が約 1040K で起こると考えられる。

次に時効温度 973K 以下の試料において、微細構造を調査するために、TEM 観察を行った。Fig.4-1-4 (a) は、973K-360ks 時効した Zr-49at.%Pd 合金の明視野像で、ラメラ構造のような組織を呈している。

(b) と (c) の回折パターンは、(a) 中の領域 B と C からそれぞれ得られたものである。領域 B は、 $a=1.031 \text{ nm}$, $c=0.694 \text{ nm}$ の $\text{Zr}_9\text{Pd}_{11}$ 化合物として指数付けすることができる。しかし、領域 C はどの Zr-Pd 系化合物でも指数付けできなかった。明視野像がラメラ構造のような組織を呈していることから(a) 中の領域 C は、従来の状態図には存在しない未知の Zr 過剰化合物であることが考えられる。

4-2. $Zr_{13}Pd_{12}$ 包析化合物

4-1.より ZrPd 相が Zr_9Pd_{11} 化合物と未知の Zr 過剰化合物に共析変態することが示唆されたため、後の実験を拡散対法により確認を行った。 $Zr-15at.\%Pd / Zr-60at.\%Pd$ をアーク溶解により接合し拡散対を作製、1023~1273K で拡散熱処理を施し生成相の調査を行った。従来の Zr-Pd 二元系状態図によると、1023~1243K における生成相は Zr_2Pd , ZrPd, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4 の4相であり 1273K では Zr_2Pd , ZrPd, Zr_3Pd_4 の3相であるとされる。このことを基に、拡散対から得られた濃度プロファイルについて考察し、相境界を決定する。本実験を進める過程において、明らかに未知の Zr 過剰化合物（以下、X 相とする）が生成し、従来の状態図と異なる結果を得た。

拡散対法に生成した相を比較すると、その違いにより以下の4つの Type に分類することができる。以下にこれらを Type I ~IV として結果を示す。なお Zr_2Pd 相および Zr_3Pd_4 相は、初期状態から母合金が2相組織であるため、はっきりとした相としては観察されづらく、隣接する相との判別が困難であることを申し添える。

- Type I (生成相: Zr_2Pd , ZrPd, Zr_3Pd_4)

本 Type は 1273K-360ks 拡散熱処理を施した試料のみである。Fig.4-2-1 に界面付近の面分析結果を示す。それぞれ左端が $Zr-15at.\%Pd$ 、右端が $Zr-60at.\%Pd$ である。はっきりと確認される生成相が3つ観察することができ、左から層厚 30 μm 、150 μm 、230 μm であった。次に線分析を行った。結果を Fig.4-2-2 に示す。(a) は SEM 写真、(b) は (a) 中のライン上を分析した結果で縦軸に X 線強度、横軸に距離を示す。左側から $\beta-Zr + Zr_2Pd$ の2相域で始まり、強度の違いより3つの相が確認できた。3相ともプロファイルの傾きが平坦なことから、組成幅は狭いことが分かる。更に相境界を重点的に定量分析した結果を Fig.4-2-3 に示す。その結果、 Zr_2Pd , ZrPd, Zr_3Pd_4 の3相であることが確認でき、従来の状態図通りの実験結果を得た。本実験結果よりも各相の組成幅が狭いことが分かる。

- Type II (生成相: Zr_2Pd , ZrPd, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4)

本 Type は 1223K-720ks, 1173K-864ks, 1148K-1800ks, 1123K-3600ks 拡散熱処理を施した試料で確認された。従来の二元系状態図によると、 $Zr-15at.\%Pd / Zr-60at.\%Pd$ 対における生成相は、 Zr_2Pd , ZrPd, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4 の4相である。このことを基に EPMA 分析結果から相境界を決定していく。1223K-720ks 時効材の面分析結果を Fig.4-2-4 に示す。はっきりと確認される生成相が3つ観察できた。次に線分析を行った。結果を Fig.4-2-5 に示す。(a) は SEM 写真、(a) 中のライン上を分析した結果である。面分析では確認しづらかったが、強度値の違いより4つの相が確認できた。1273K-360ks 拡散対同様、4相ともプロファイルの傾きが平坦なことから、組成幅は狭いことが分かる。Fig.4-2-に定量分析の結果を示す。その結果、 Zr_2Pd , ZrPd, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4 の4相が生成していることが確認でき、従来の状態図通りの結果を得た。1223K-720ks 拡散対以外の試料においても、同様の結果を Fig.4-2-7~13 に示す。

- Type III (生成相 : Zr_2Pd , X, $ZrPd$, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4)

本 Type は 1098K-3600ks, 1073K-3600ks, 1058K-3600ks, 1048K-1530ks 拡散熱処理を施した試料で確認された。従来の二元系状態図によると、Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd 対における生成相は、 Zr_2Pd , $ZrPd$, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4 の 4 相である。Fig.4-2-16 に 1073K-3600ks 時効材の面分析結果を示す。はっきりと確認される生成相が 3 つ観察できたが、従来の状態図と比較しても生成相の数が少ないため、線分析を行った (Fig.4-2-17)。 Zr_2Pd と思われる相の Pd 過剰側に層厚 7~10 μ m 程度の生成相の存在が、計 5 つの相を確認した。次に詳細を調査するために定量分析を行った (Fig.4-2-18)。その結果、 Zr_2Pd と $ZrPd$ の 2 相間に未知の相 X が存在し、その組成は 47.6~48.3at.%Pd であることが分かった。定量分析においては、X 相の存在が認められたが、SEM 像では相境界が明瞭に判別できなかったため、更に腐食を施し SEM 観察を行った。尚、腐食液には $H_2O : HNO_3 : HF = 9 : 9 : 2$ を用いた。Fig.4-2-19 より、腐食前では観察困難だった X 相が明瞭に観察することができ、その存在が明らかとなった。1073K-3600ks 拡散対以外の試料においても、各分析結果を Fig.4-2-14, 15, 20~23 に示す。

- Type IV (生成相 : Zr_2Pd , X, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4)

本 Type は 1023K-3600ks 拡散熱処理を施した試料のみである。従来の二元系状態図によると、Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd 対における生成相は、 Zr_2Pd , $ZrPd$, Zr_9Pd_{11} , Zr_3Pd_4 の 4 相である。Fig.4-2-24 の界面付近の面分析結果より、4 つの相が確認でき、線分析結果 (Fig.4-2-25) でも同様の結果を得た。次に定量分析の結果を Fig.4-2-26 に示す。従来の状態図では存在するはずの $ZrPd$ 相が観察されず、入れ替わるように X 相が確認された。またその組成は 47.6~48.4 at.%Pd であり、 $Zr_{13}Pd_{12}$ と表記することができる。

これら拡散対法によって得られた実験結果を Table.4-2-1 にまとめる。これより $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物は包析反応によって生成することが示唆される。そこで Zr-45at.%Pd 合金を 1073K で時効し、その形成過程を光学顕微鏡で観察した (Fig.4-2-27)。(a) は 2 相組織であり、 $ZrPd$ 相は約 873K でマルテンサイト変態を起こすため、室温ではマルテンサイト変態による双晶や表面起伏が観察される。(b) は $ZrPd$ 相の周囲を包み込むように $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物が生成しており、3 相共存を確認した。更に (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) と時間を追うごとにその領域は拡大することから、 $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物は典型的な包析反応により生成することが確認できた。また拡散対の実験より、包析点はおよそ 1100K であることがわかった。

4-3. 等原子比近傍における状態図の修正

Fig.4-3-1 は今回の実験の全てをまとめた実験平衡状態図である（点線は Waterstrat.らによって決定された状態図）。大きな修正が2つあり、1つは ZrPd 化合物が 1040K で Zr_9Pd_{11} と $Zr_{13}Pd_{12}$ の2相に共析変態すること、もう1つは $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物が Zr_2Pd と ZrPd の2相の包析反応により生成することである。以上のことより等原子比近傍の Zr-Pd 合金が高温形状記憶材料として使用する場合、共析反応による ZrPd 相の相分解が形状記憶効果と超弾性効果の起源であるマルテンサイト変態と競合し、形状記憶特性が劣化することが予想される。

※ 参考文献

- (1). L. A. Bendersky, J. K. Stalic, R. Portier, R. M. Waterstrat, *Journal of Alloys and Compounds*, 236 (1996) 19-25.
- (2). R. M. Waterstrat, A. Shapiro, A. Jeremie, *Journal of Alloys and Compounds*, 290 (1999) 63-70.
- (3). K. Anderko, *Z. Met.* 50 (1959) 681-686.
- (4). L. A. Bendersky, J. K. Stalic, R. M. Waterstrat, *Journal of Alloys and Compounds*, 201 (1993) 121-126.
- (5). P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1991)
- (6). 西浦智弘, 卒業論文, (2004)
- (7). 開田将史・卒業論文, (2005)
- (8). 開田将史・修士論文, (2007)

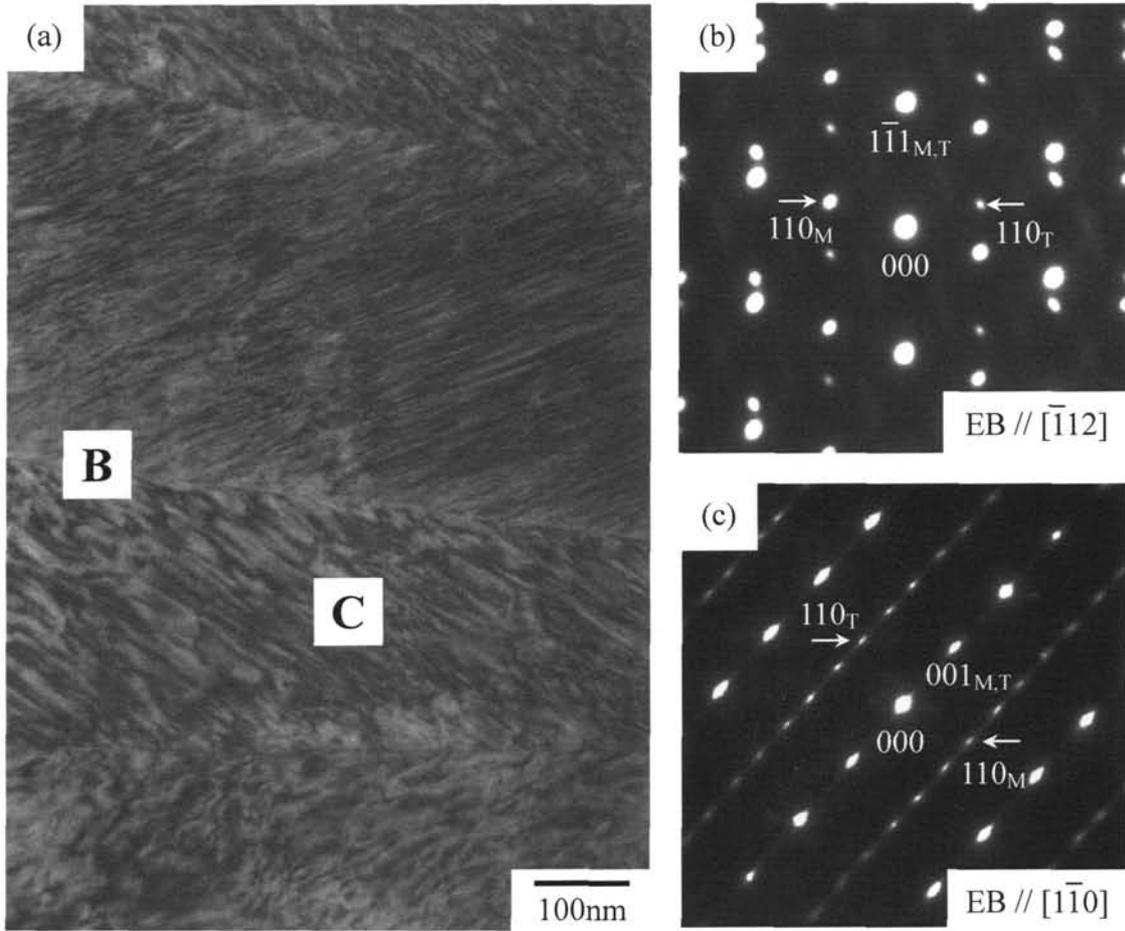


Fig.4-1-1 (a) Bright field image of martensitic phase in the solution treated Zr-49at%Pd alloy. (b) and (c) Electron diffraction patterns taken from the areas B and C in (a), showing $\{111\}$ and $\{001\}$ twin relations, respectively.

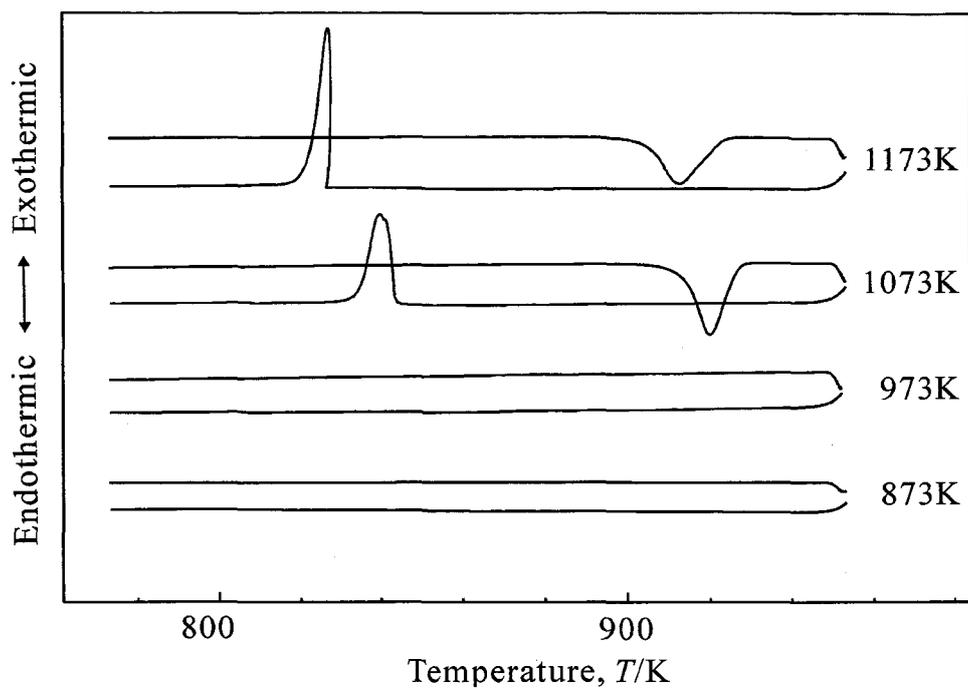


Fig.4-1-2 DSC curves in the Zr-51at%Pd alloy aged at various temperatures for 360ks.

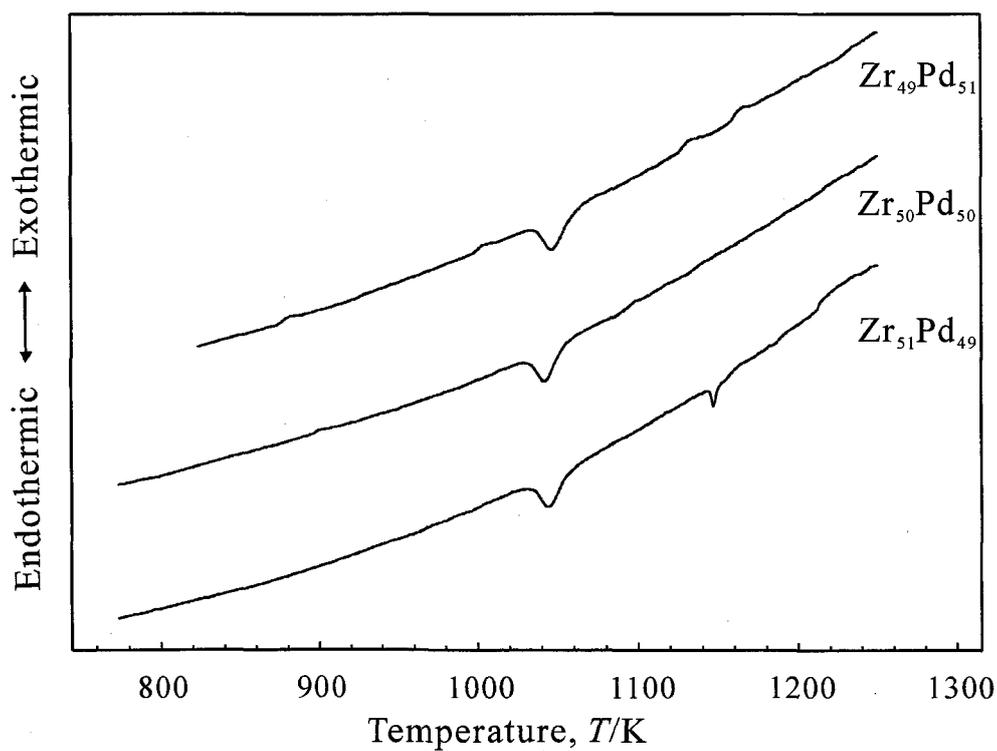


Fig.4-1-3 DSC curves in the Zr-49, 50 and 51at%Pd alloy aged at 973 K for 360ks measured with high temperature apparatus.

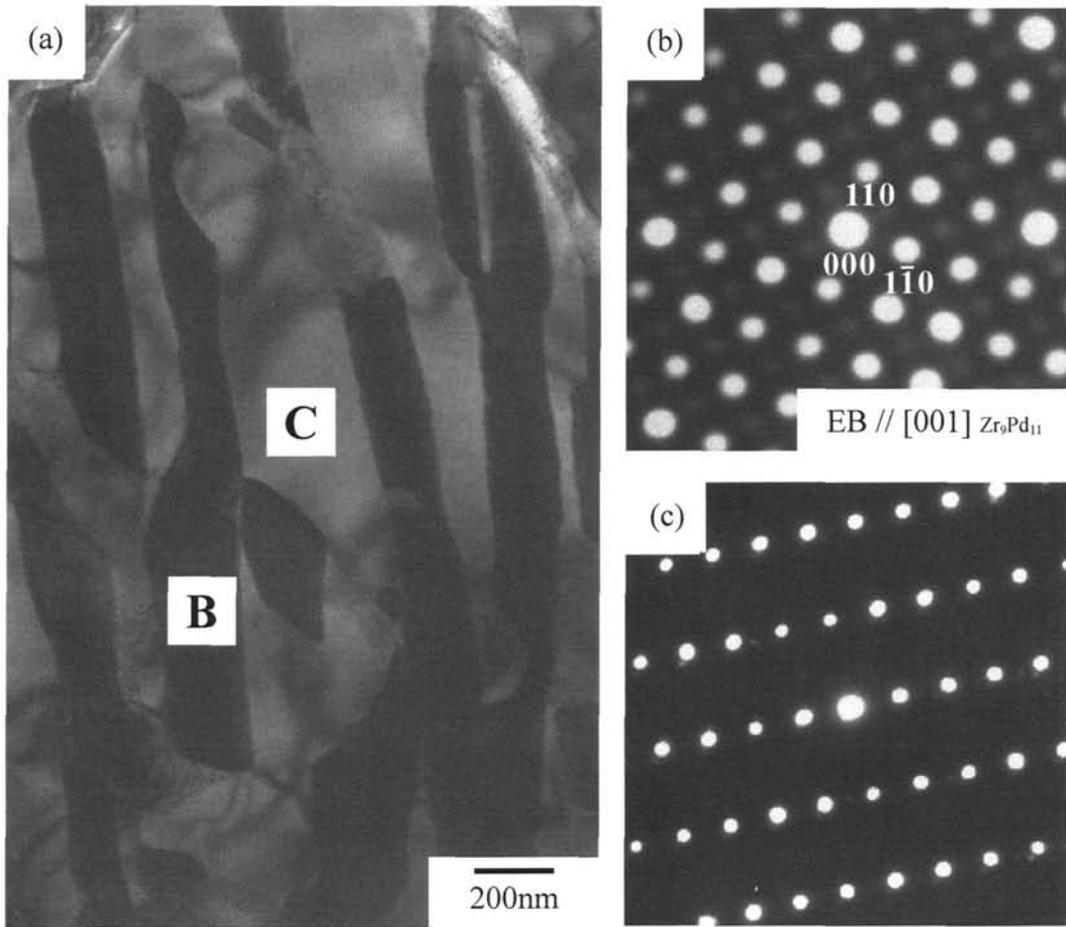


Fig.4-1-4 (a) Bright field image of lamella-like structure in the Zr-49at%Pd alloy aged at 973 K for 360ks. (b) and (c) Electron diffraction patterns taken from the areas B and C, respectively.

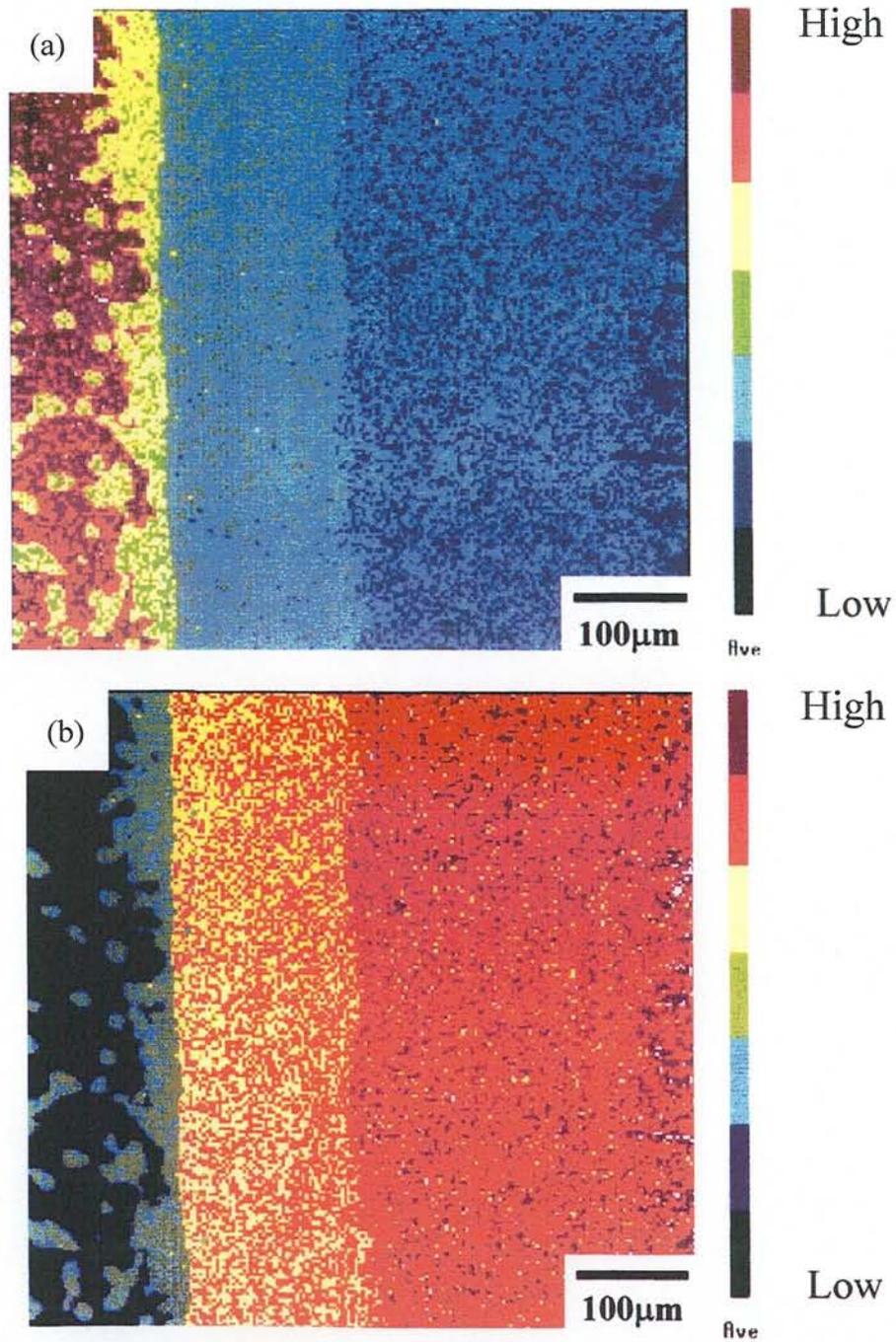


Fig.4-2-1 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1273k-360ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

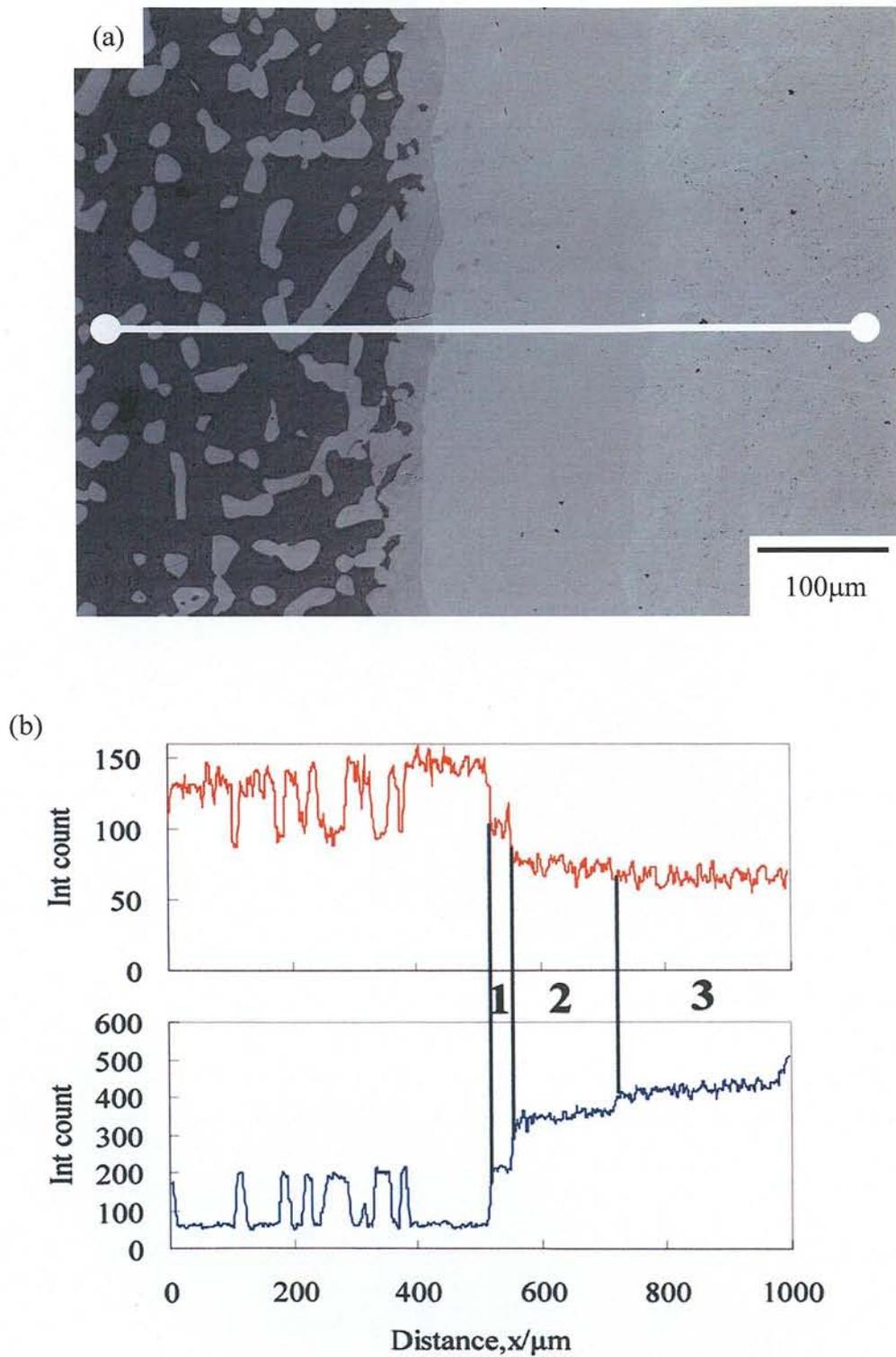


Fig.4-2-2 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1273k-360ks. (b) Line analysis in (a).

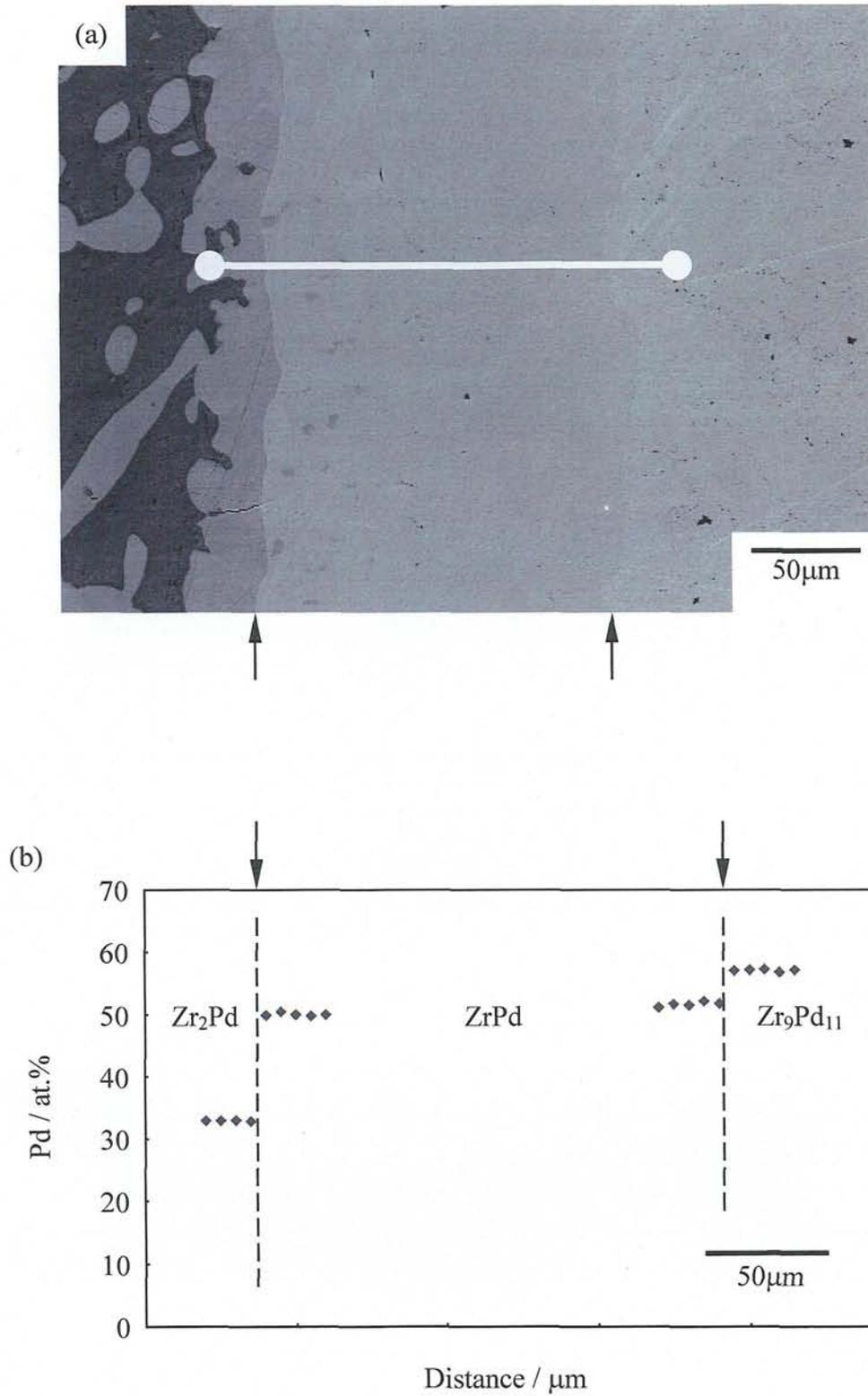


Fig.4-2-3 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1273k-360ks. (b) Pd concentration in (a).

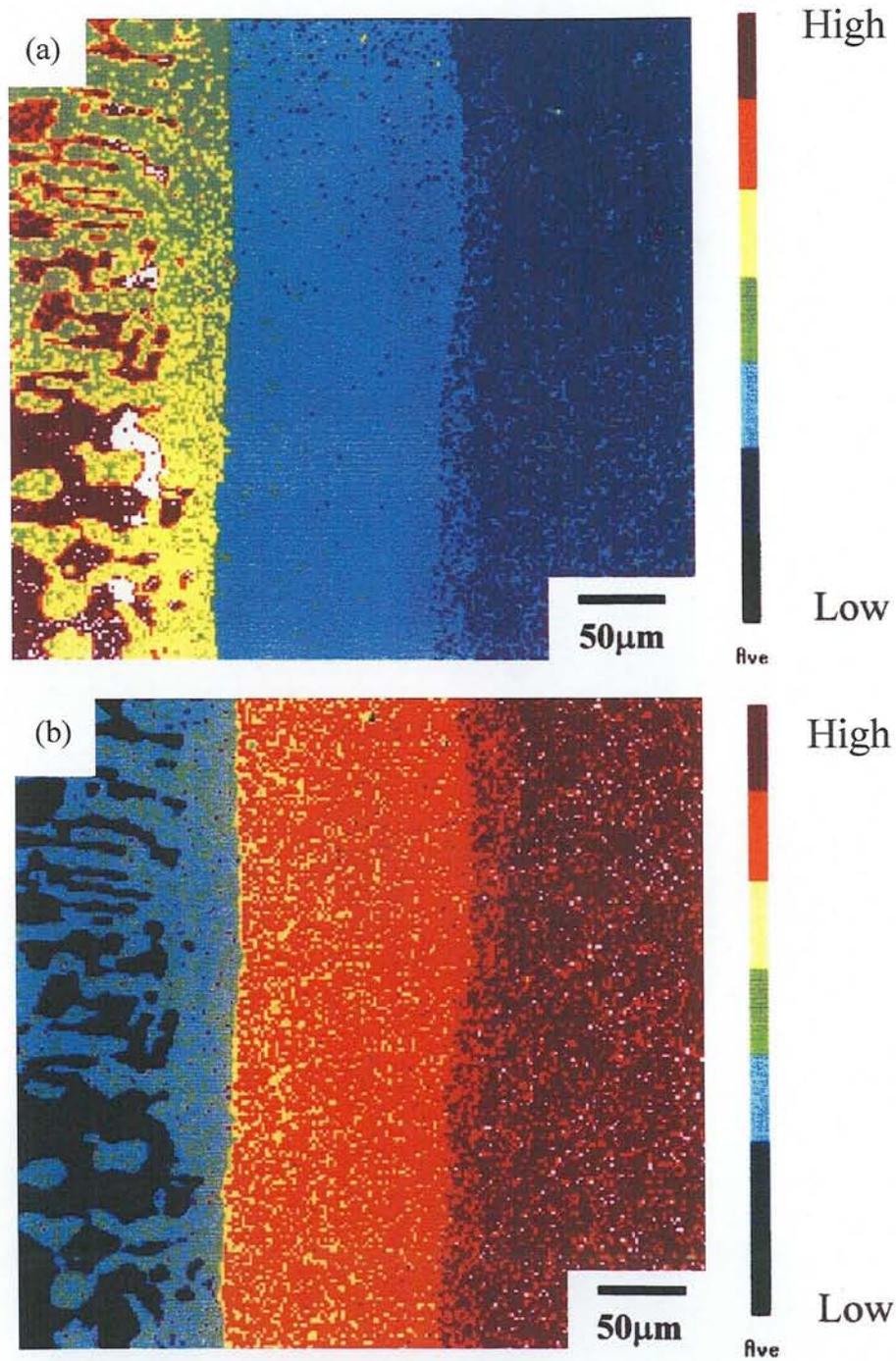


Fig.4-2-4 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1223k-720ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

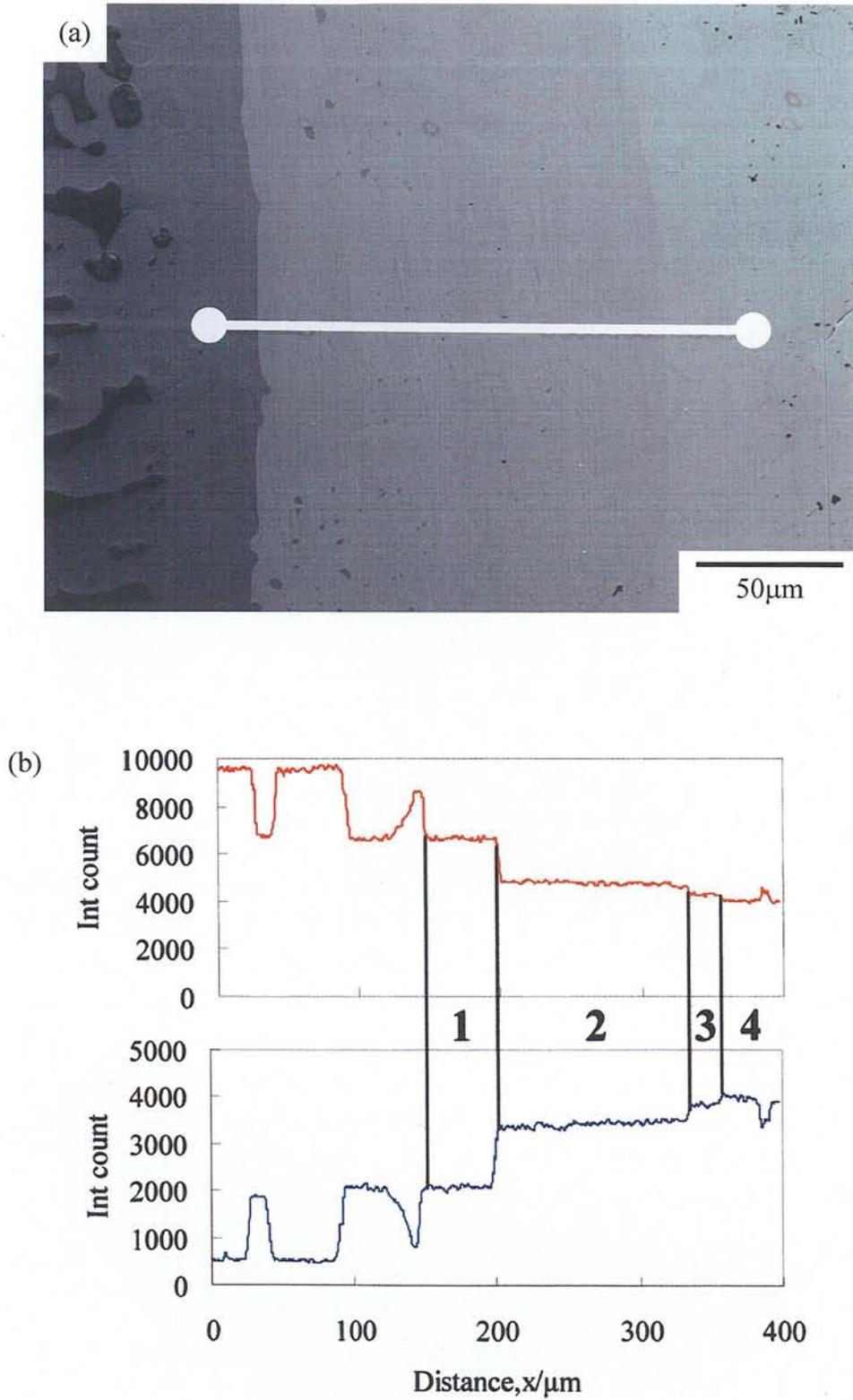


Fig.4-2-5 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1223K-720ks. (b) Line analysis in (a).

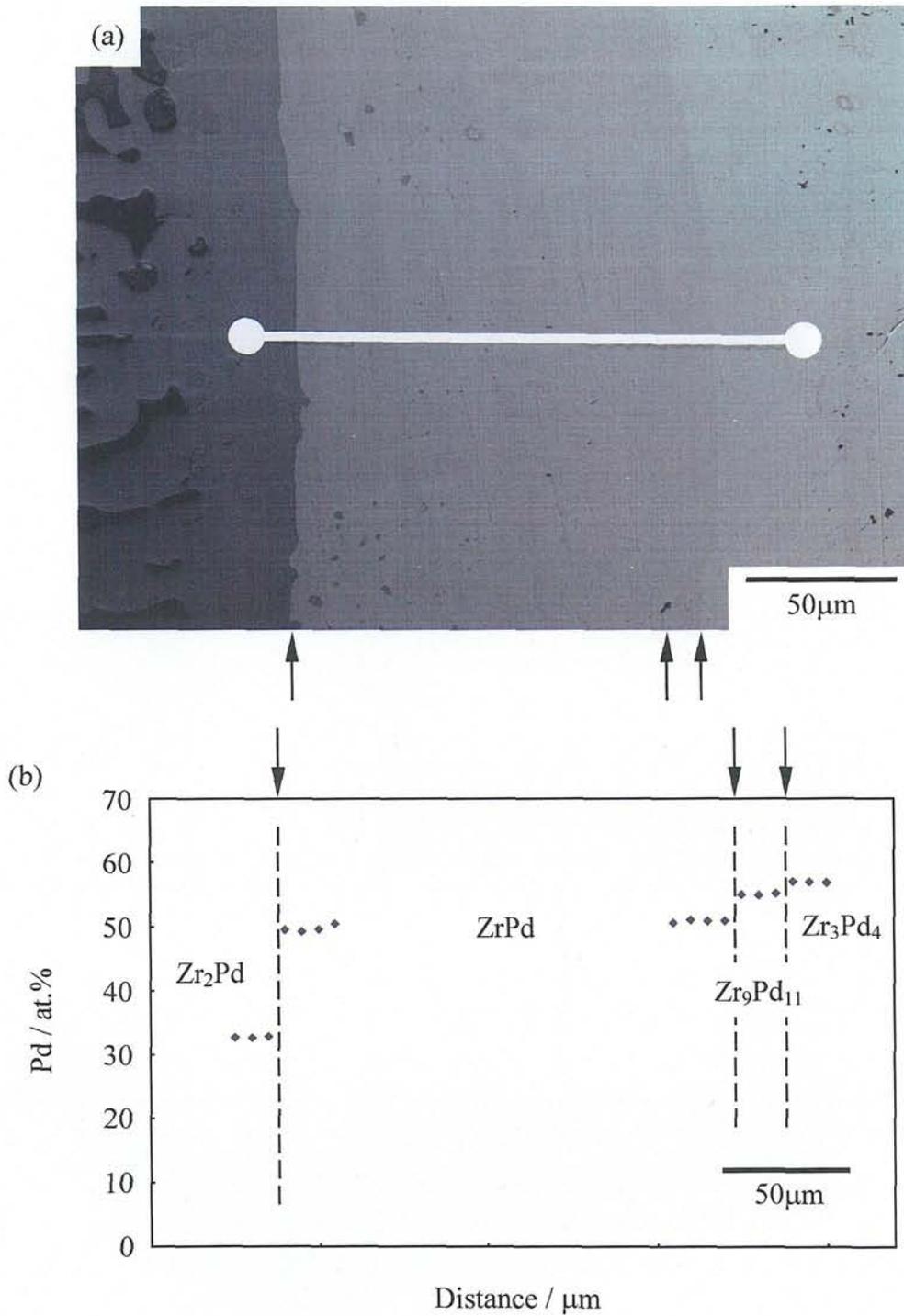


Fig.4-2-6 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1223K-720ks. (b) Pd concentration in (a).

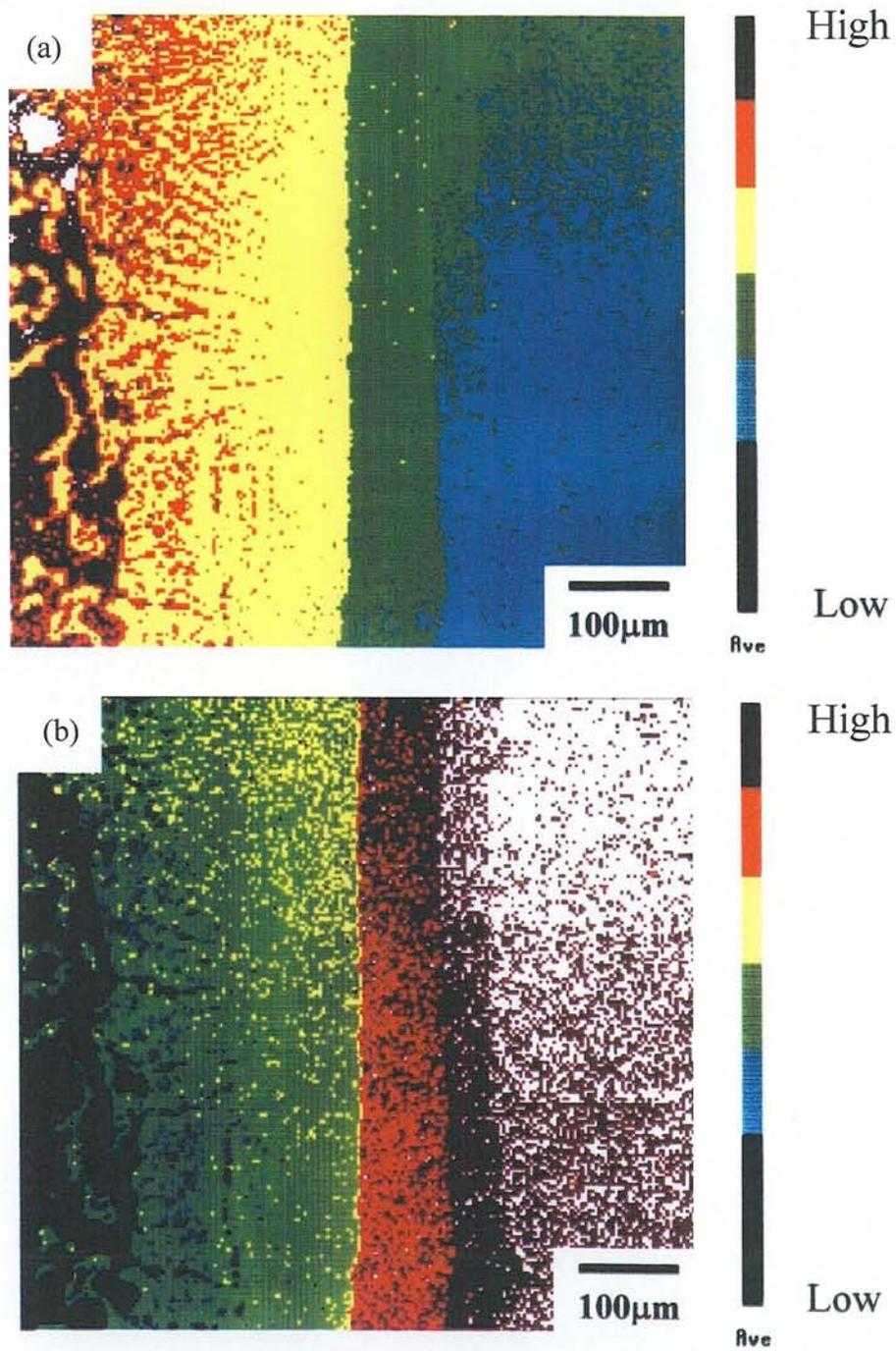


Fig.4-2-7 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1173K-864ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

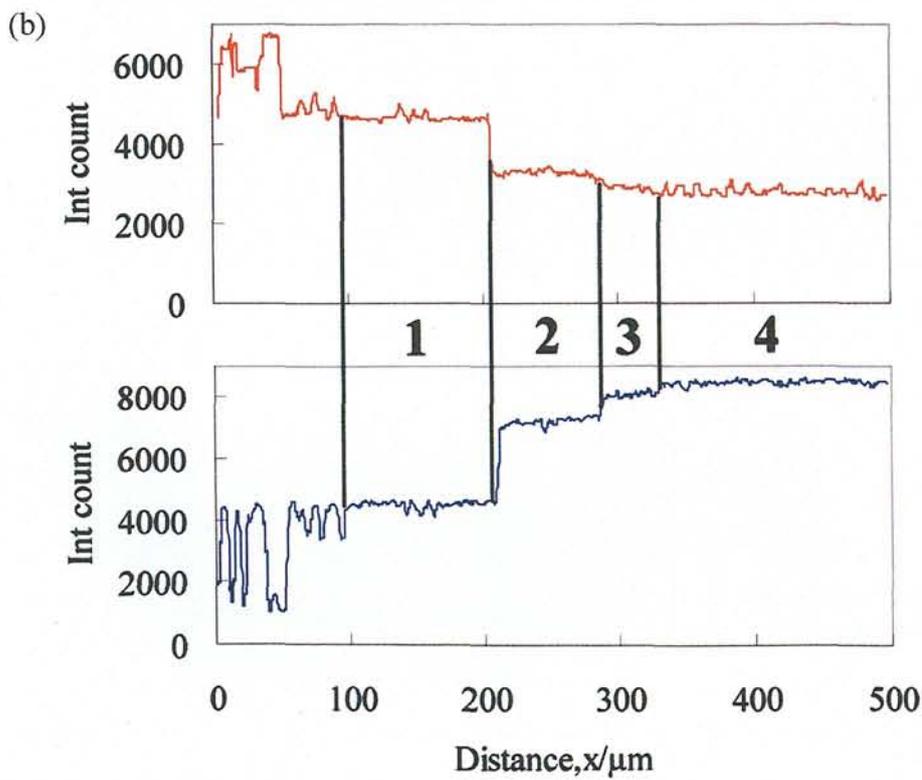
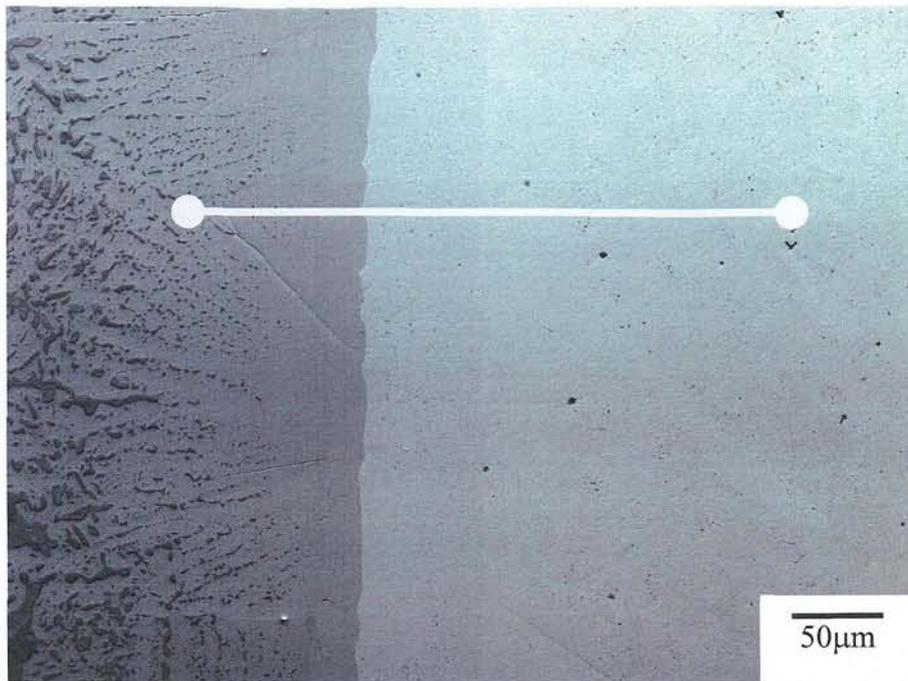


Fig.4-2-8 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1173k-864ks. (b) Line analysis in (a).

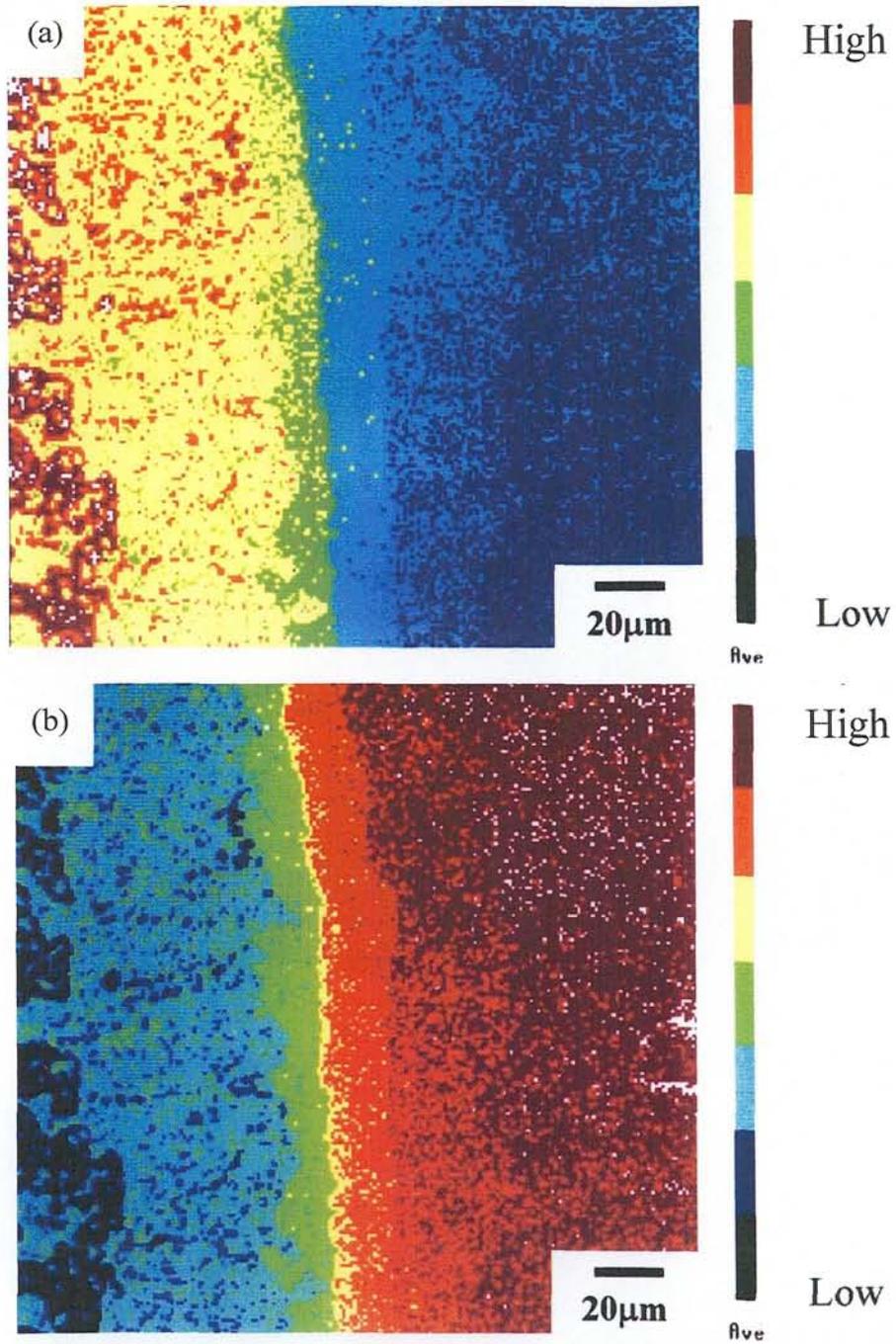


Fig.4-2-9 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1148K-1800ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

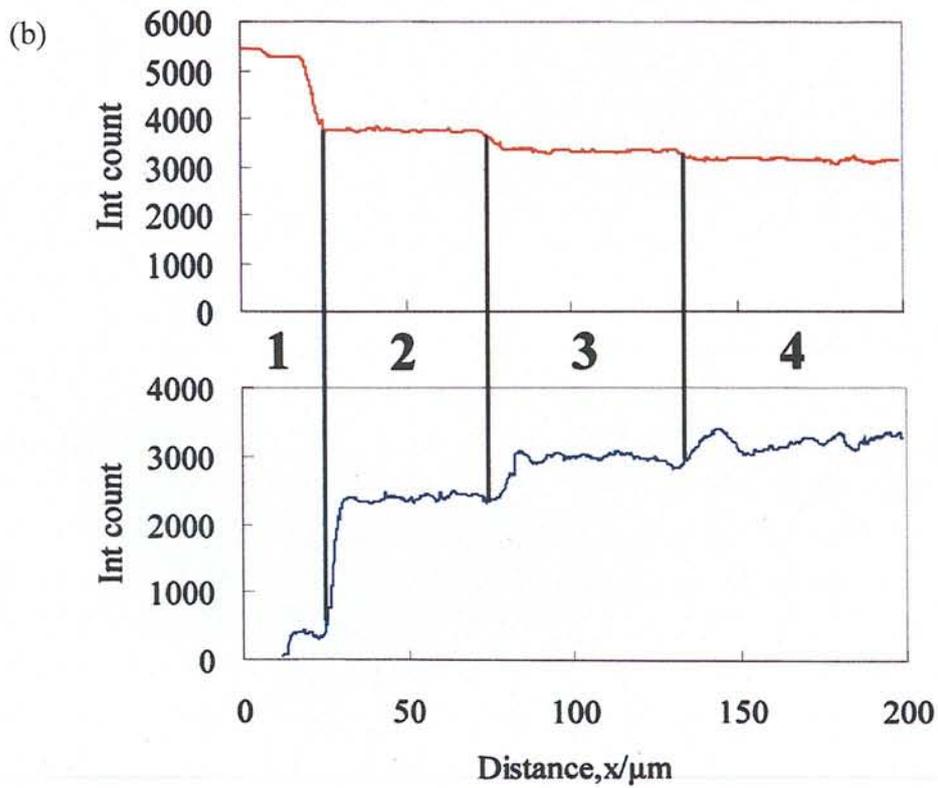


Fig.4-2-10 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1148K-1800ks. (b) Line analysis in (a).

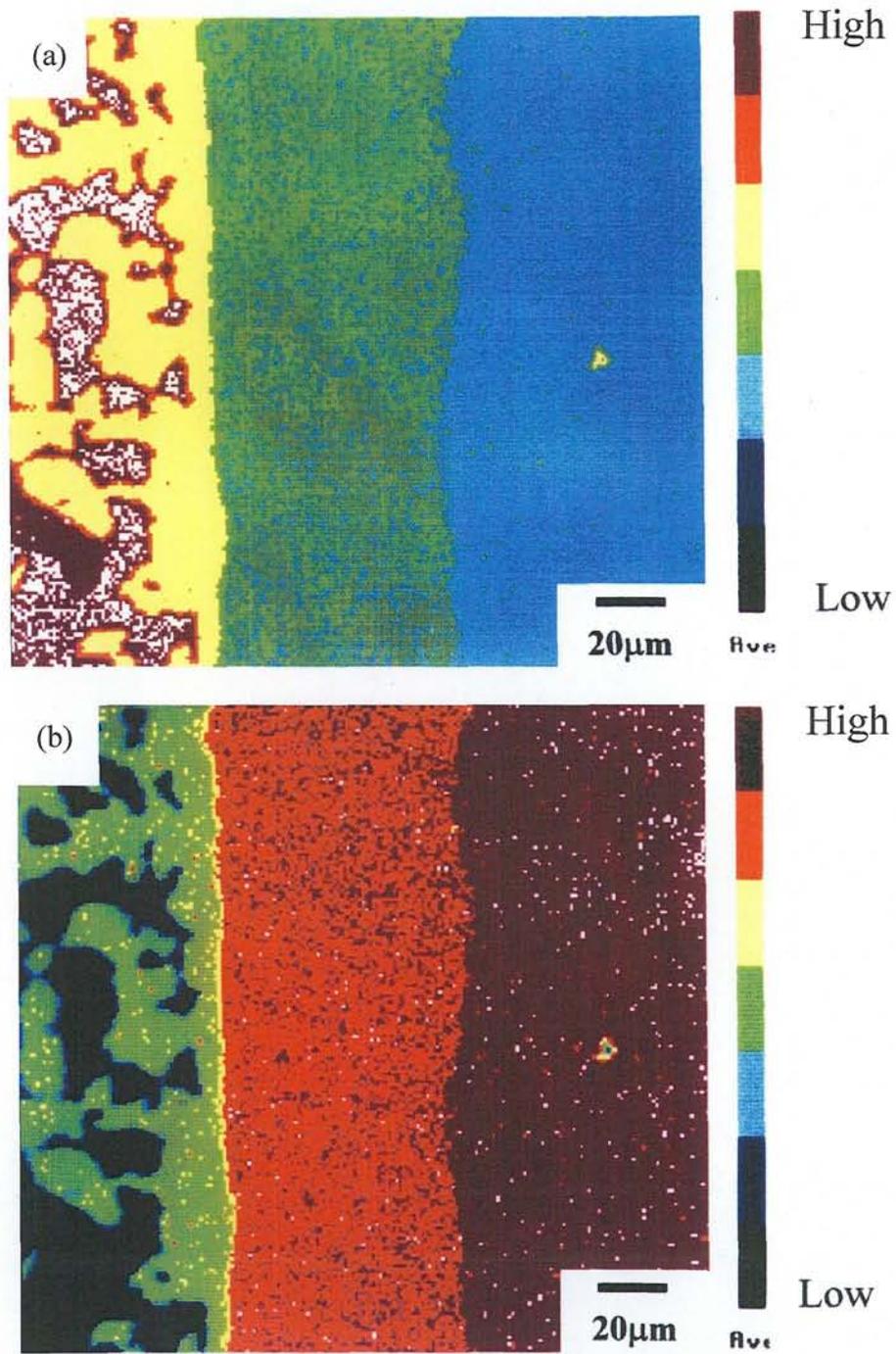


Fig.4-2-11 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1123K-3600ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

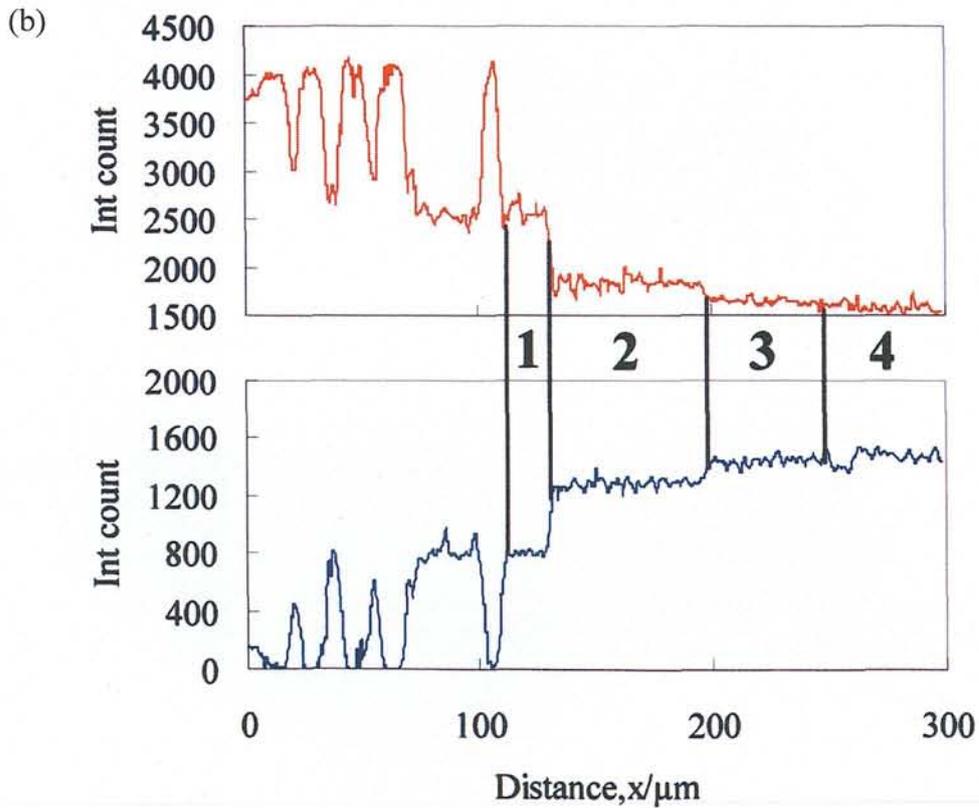
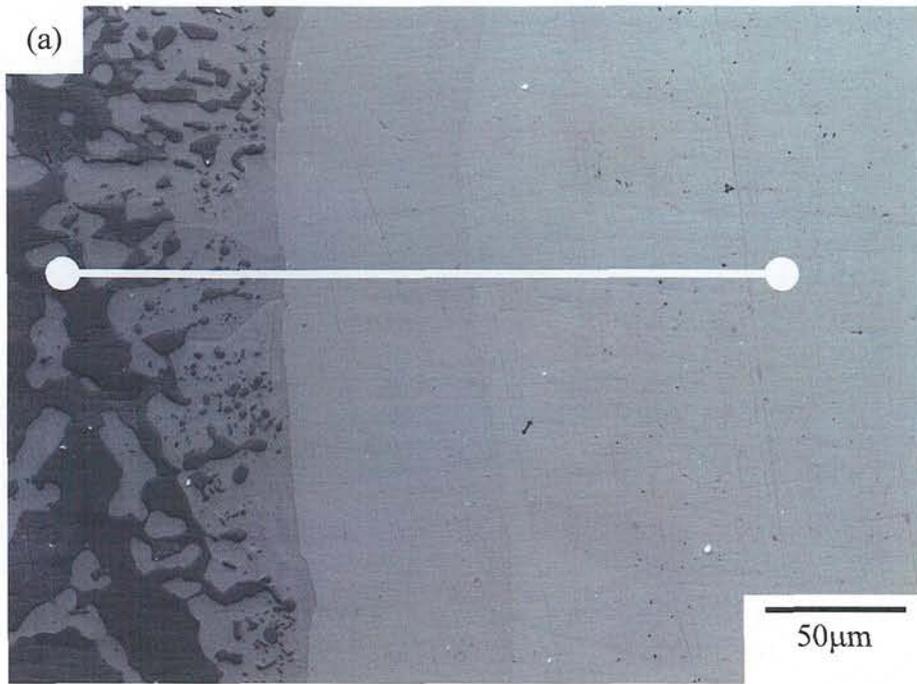


Fig.4-2-12 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1123K-3600ks. (b) Line analysis in (a).

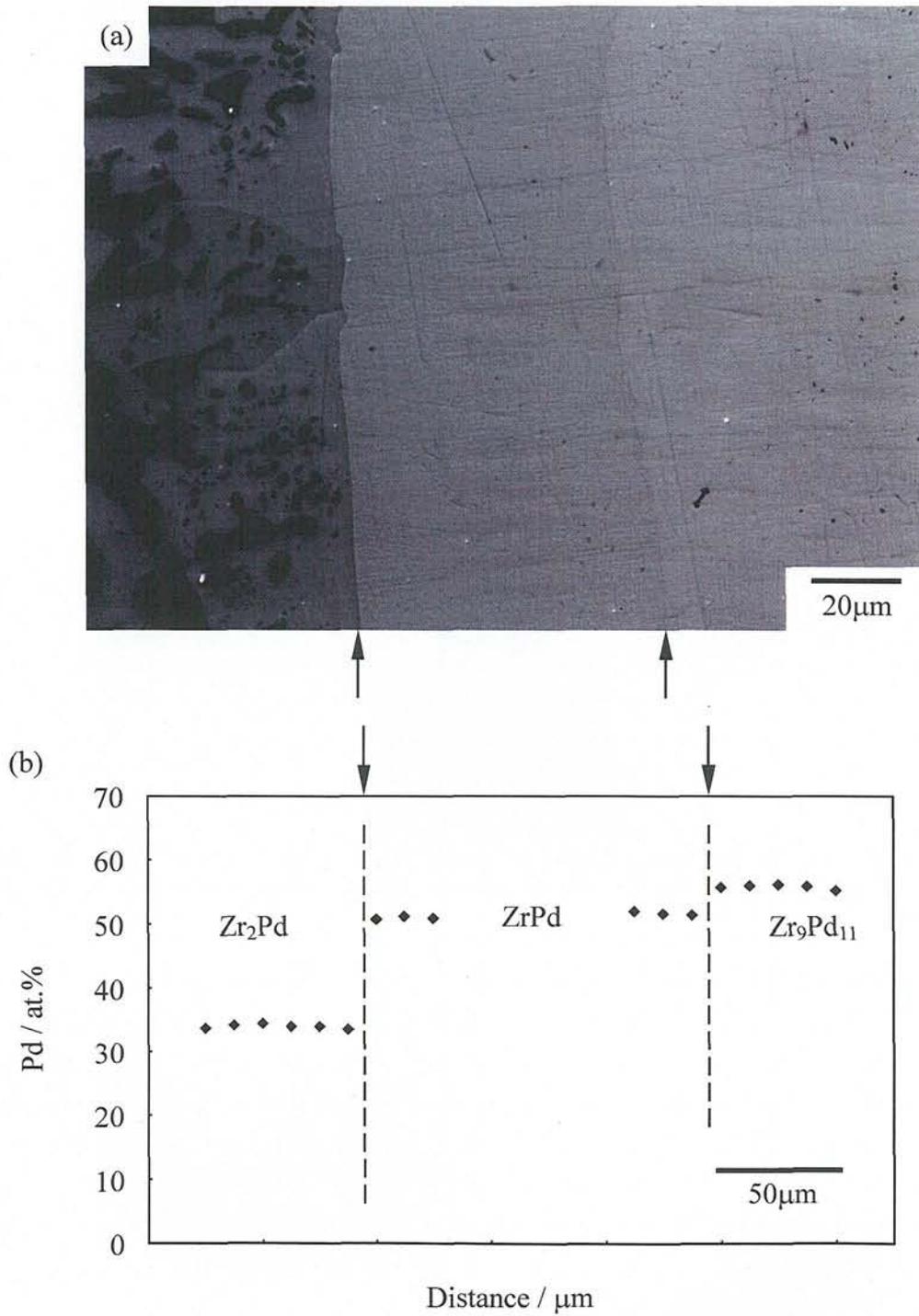


Fig.4-2-13 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1123K-3600ks. (b) Pd concentration in (a).

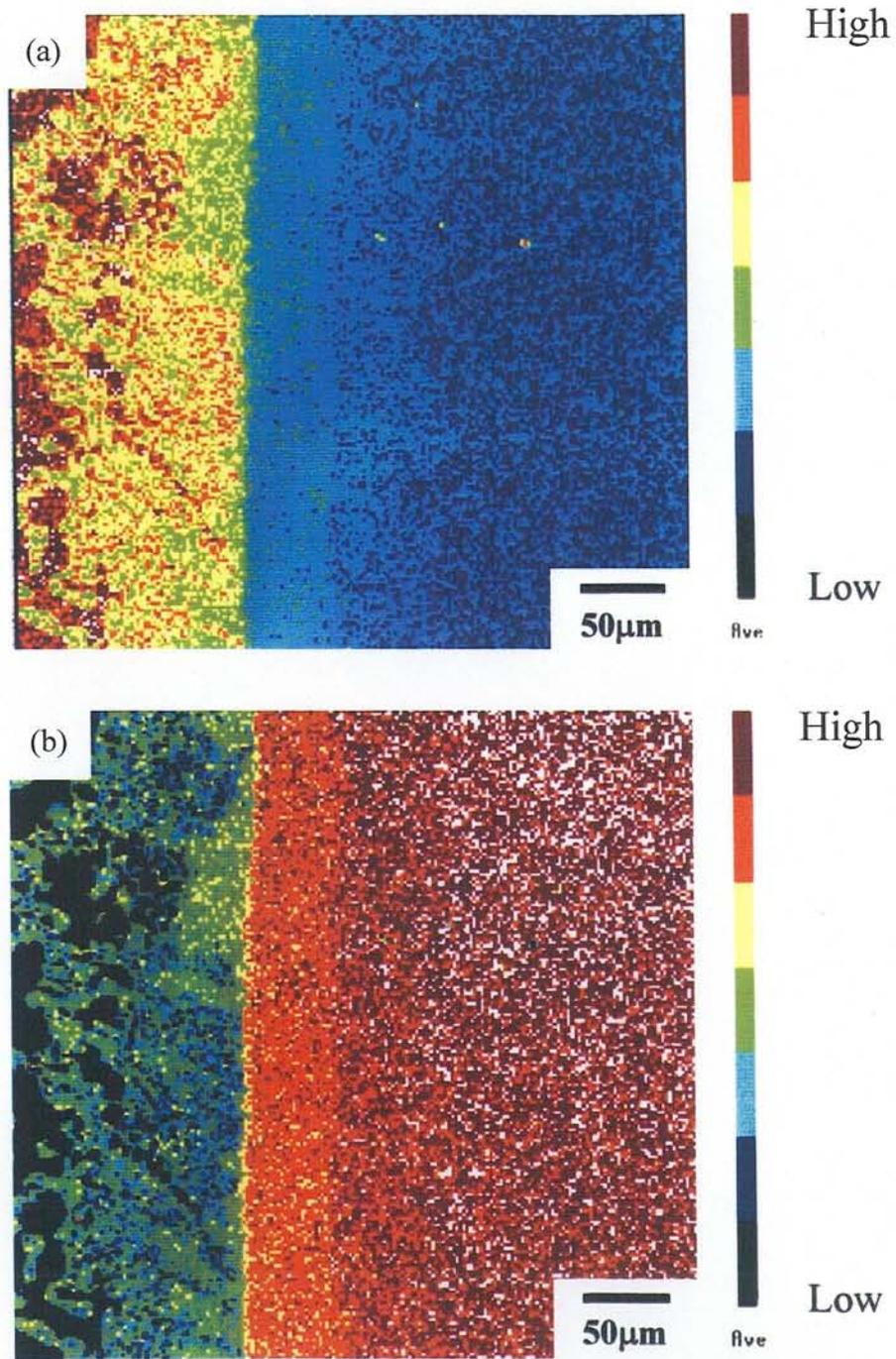


Fig.4-2-14 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1098K-3600ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

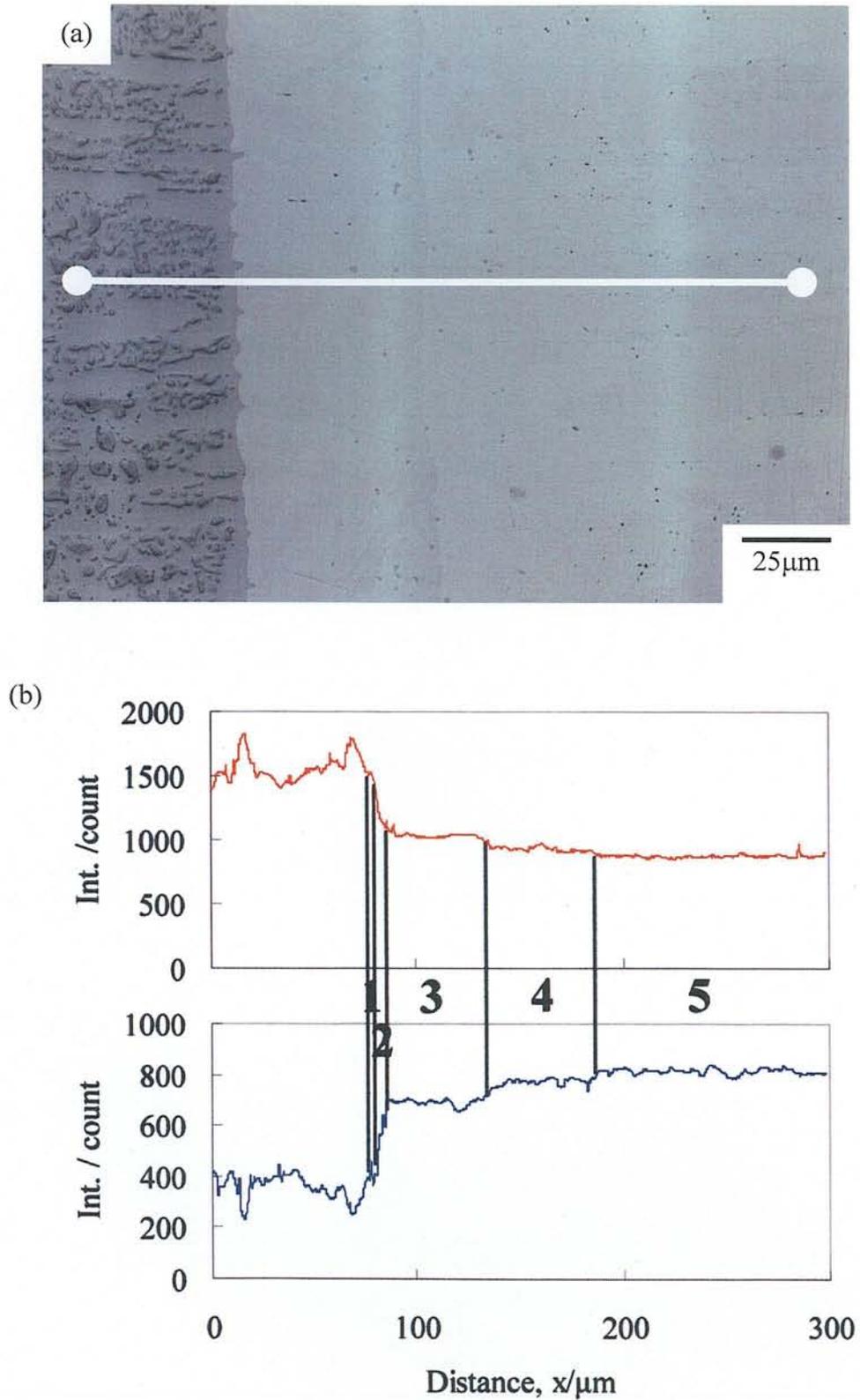


Fig.4-2-15 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1098K-3600ks. (b) Line analysis in (a).

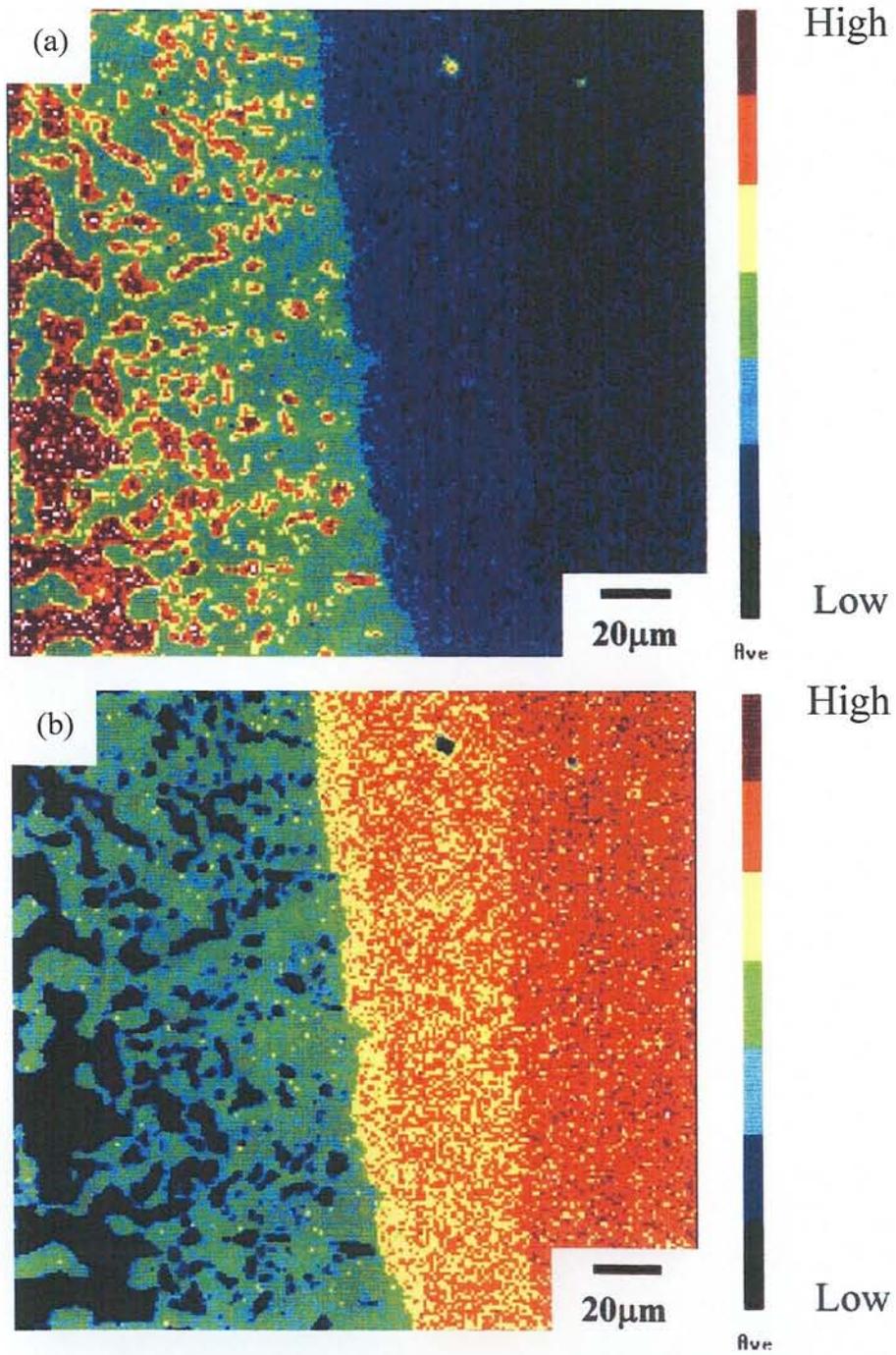


Fig.4-2-16 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1073k-3600ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

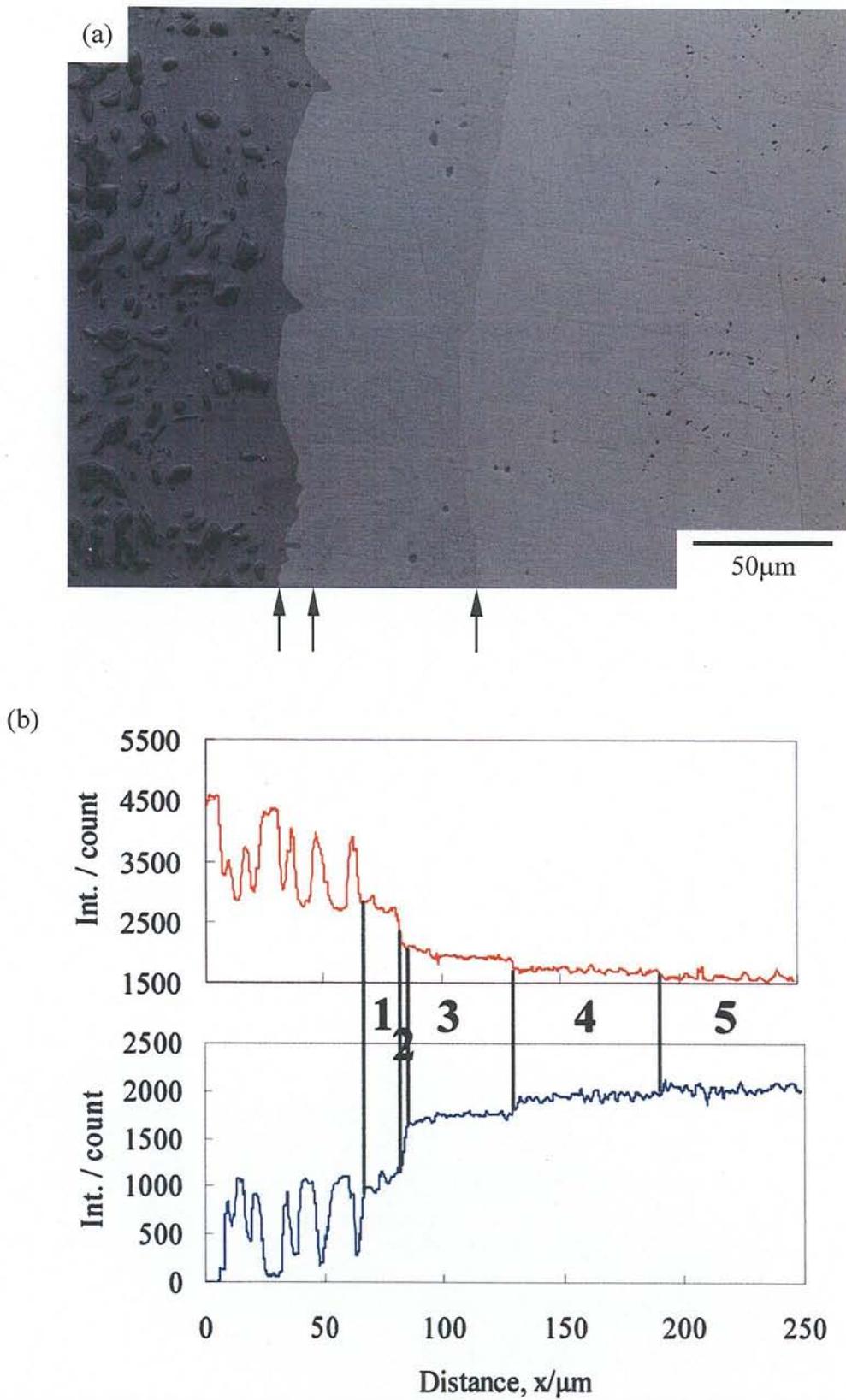


Fig.4-2-17 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1073K-3600K. (b) Line analysis in (a).

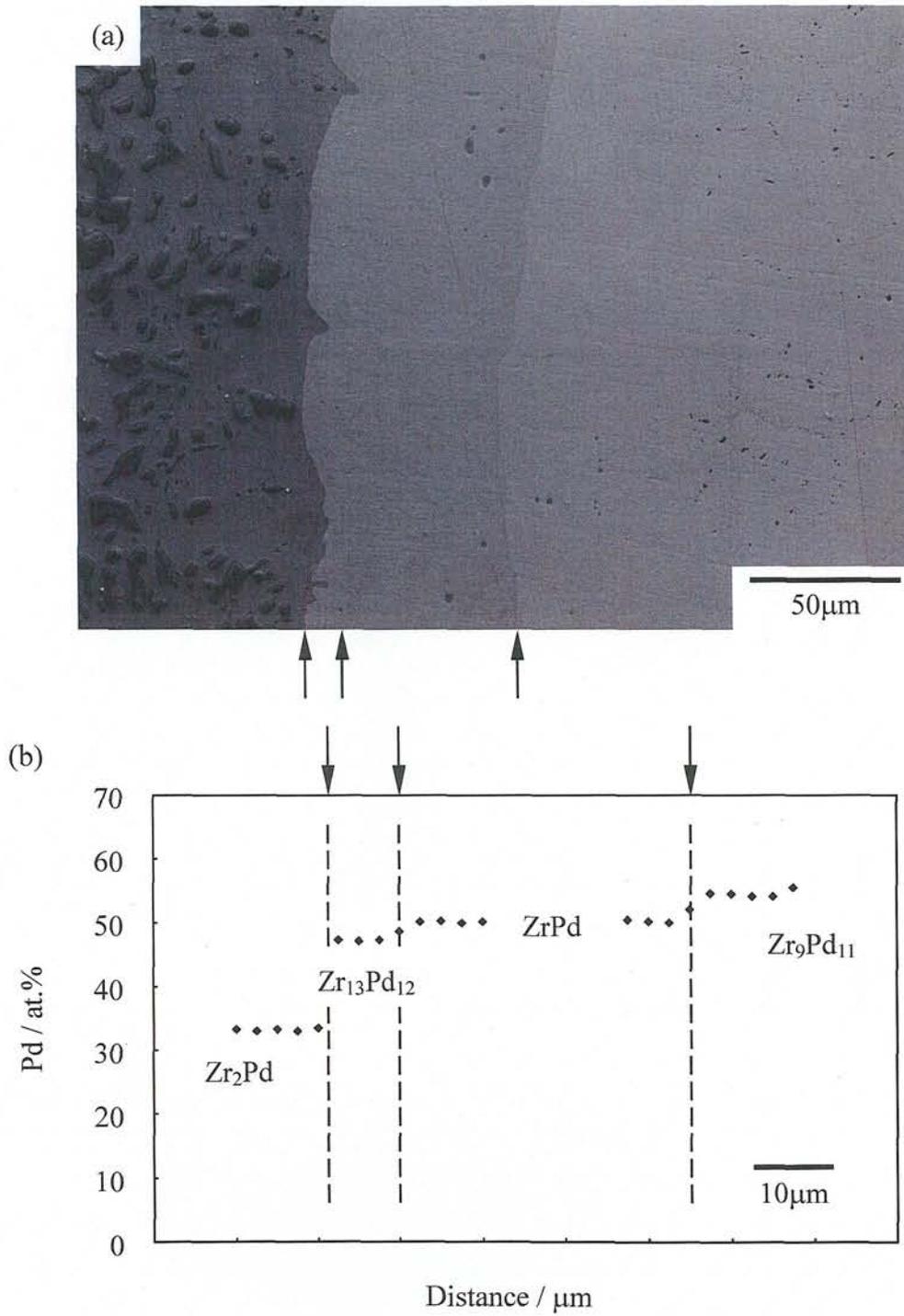


Fig.4-2-18 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1073K-3600ks. (b) Pd concentration in (a).

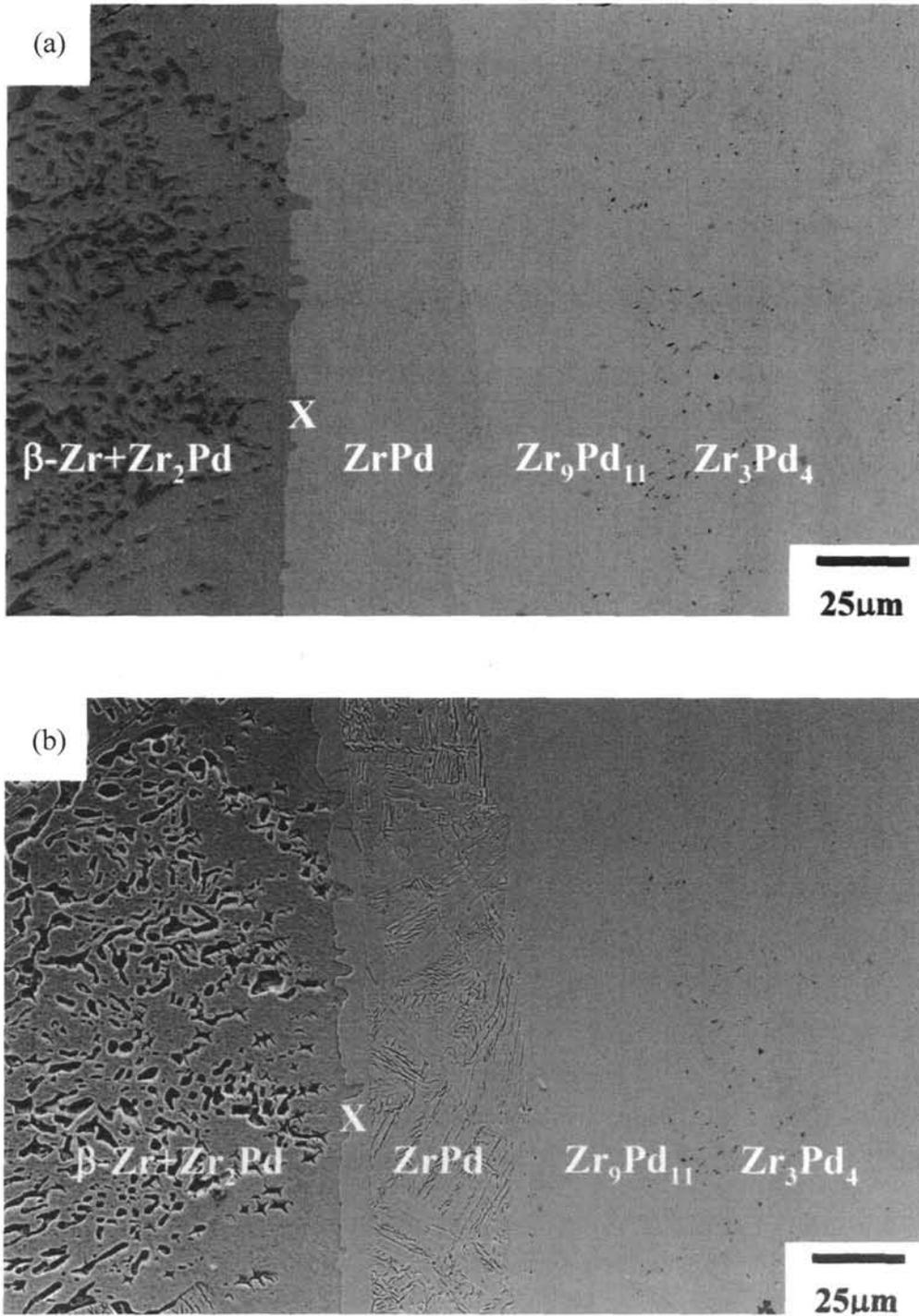


Fig.4-2-19 SEM micrographs of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1073k-3600ks. (a) Before etching. (b) After etching.

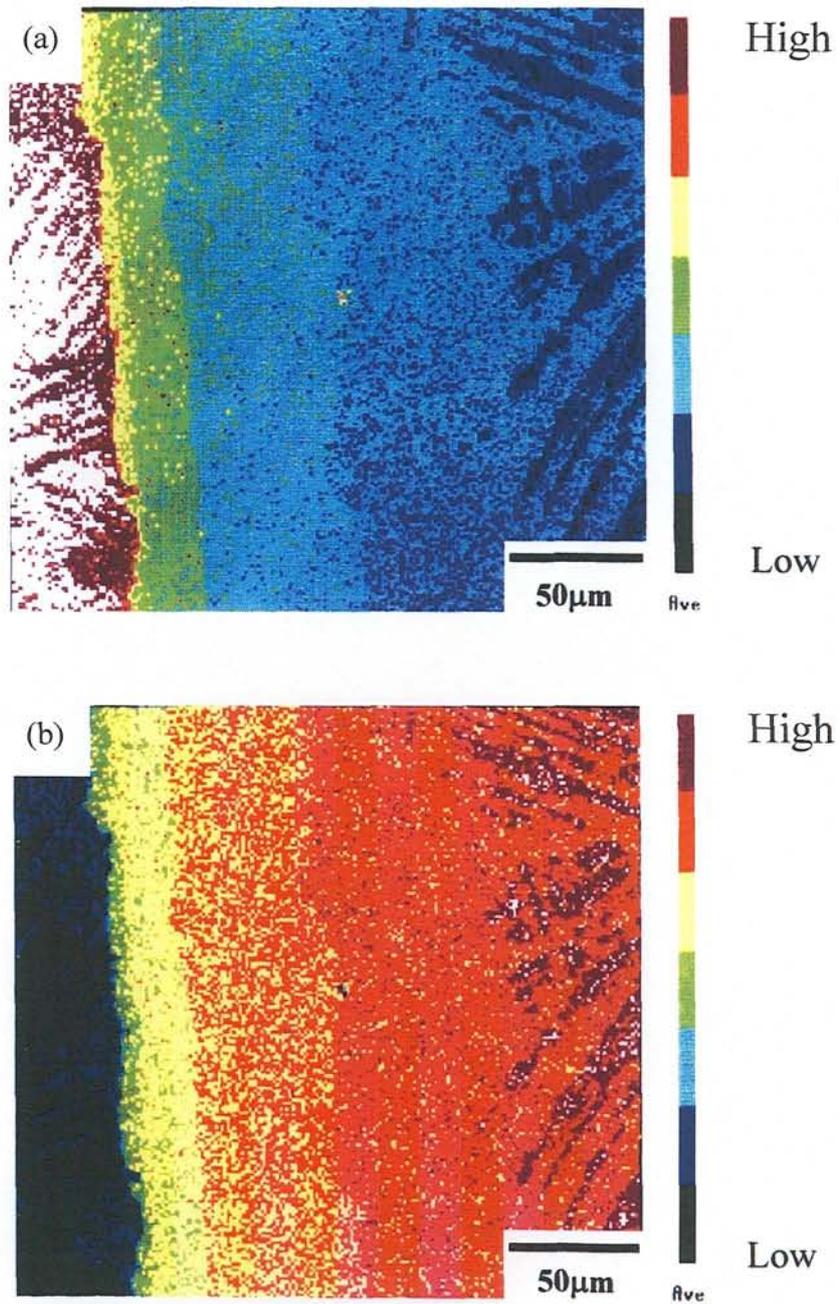


Fig.4-2-20 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1058K-3600ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

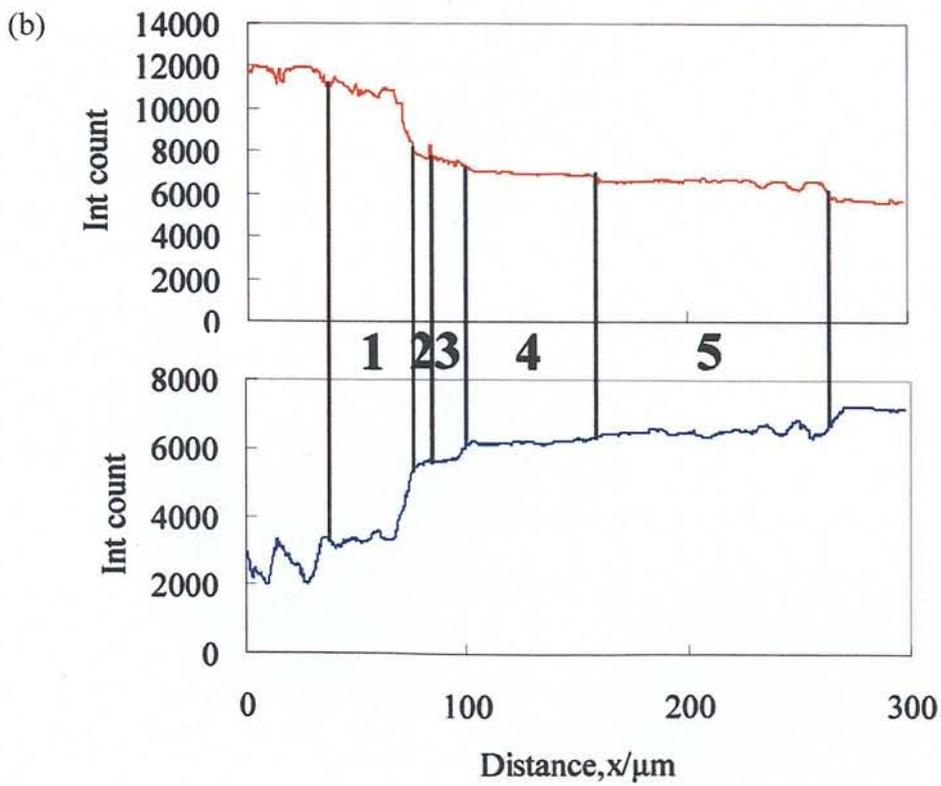
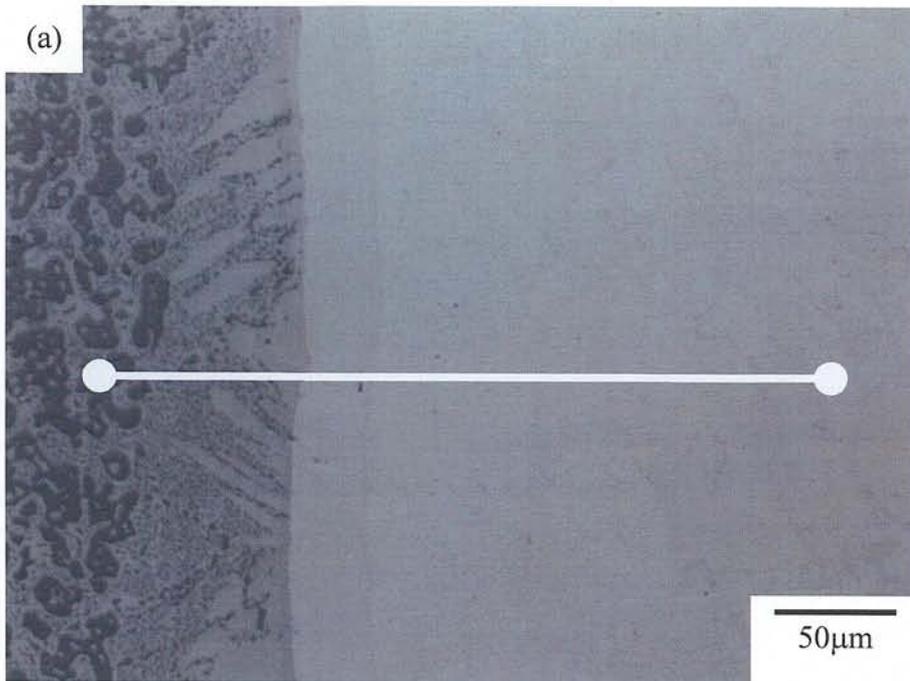


Fig.4-2-21 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1058K-3600ks. (b) Line analysis in (a).

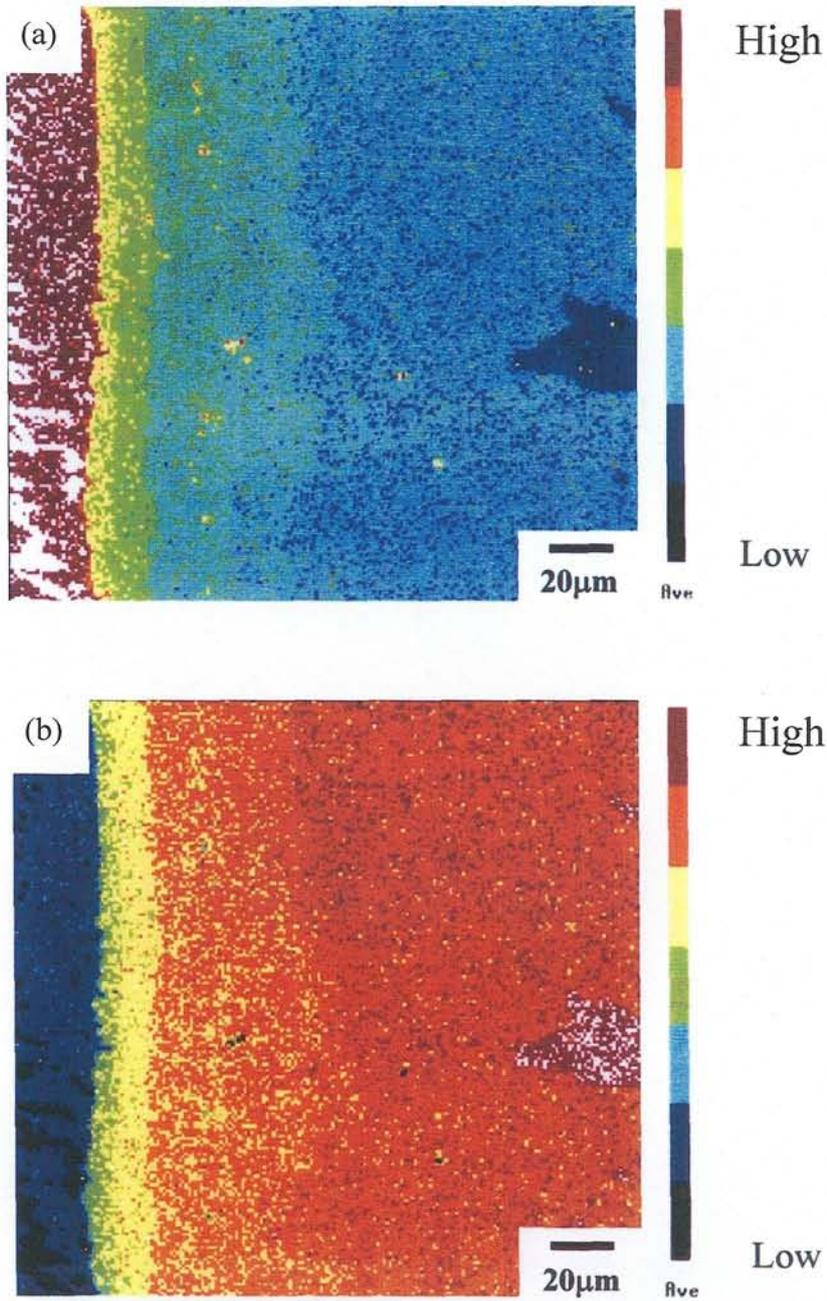


Fig.4-2-22 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1048K-1530ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

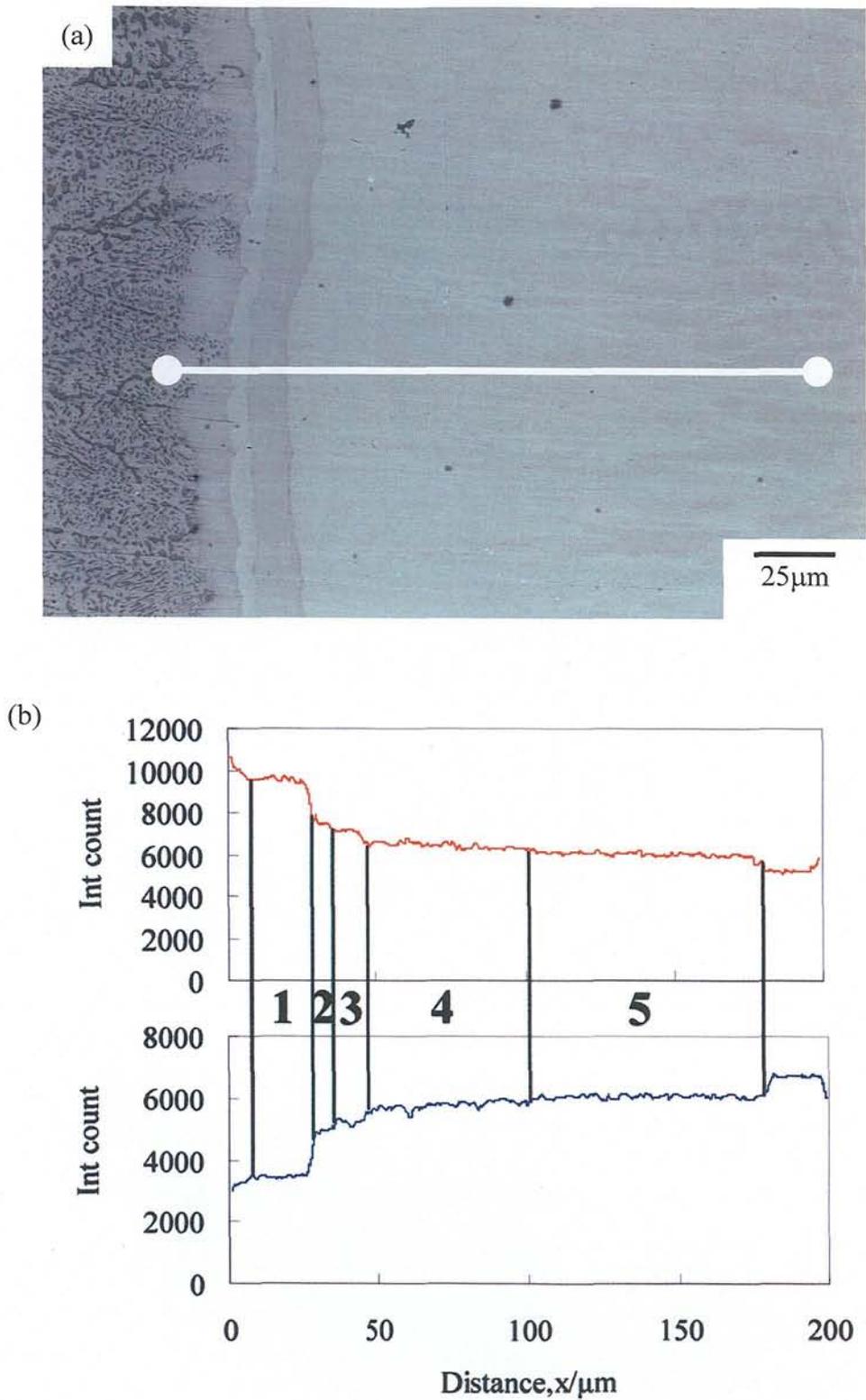


Fig.4-2-23 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1048K-1530ks. (b) Line analysis in (a).

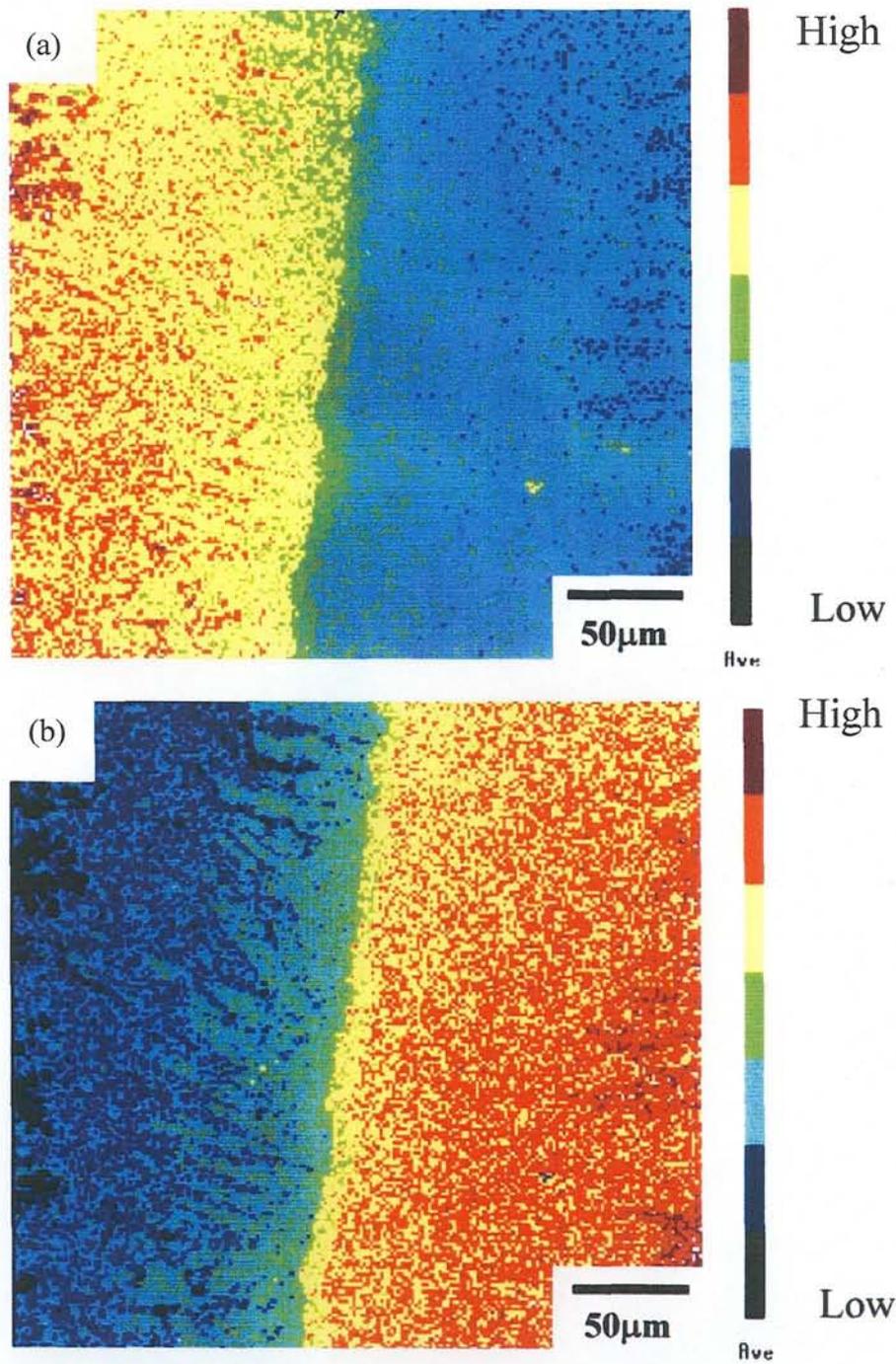


Fig.4-2-24 Map analysis of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1023K-3600ks. (a) Zr map image. (b) Pd map image.

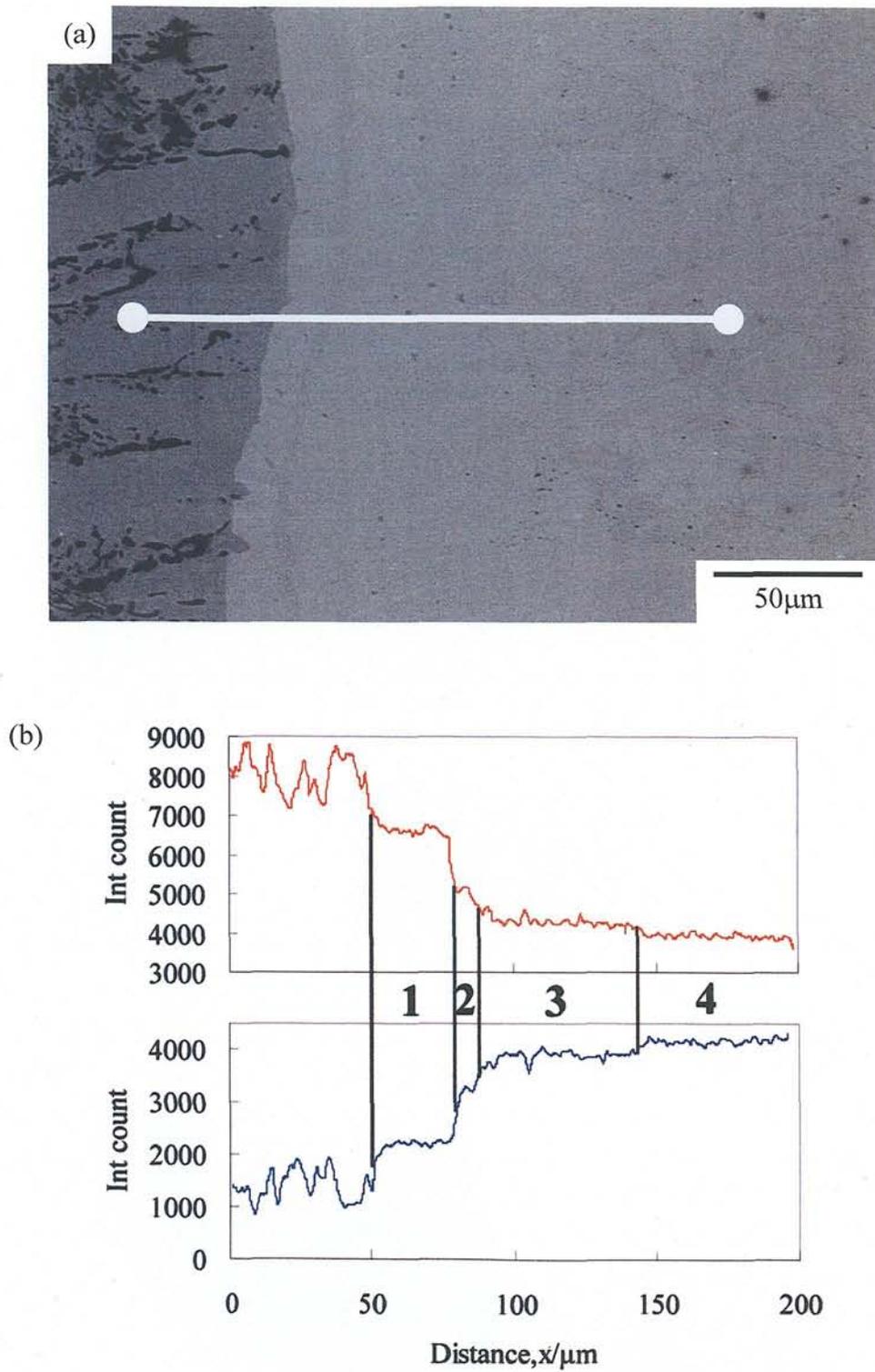


Fig.4-2-25 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1023K-3600ks. (b) Line analysis in (a).

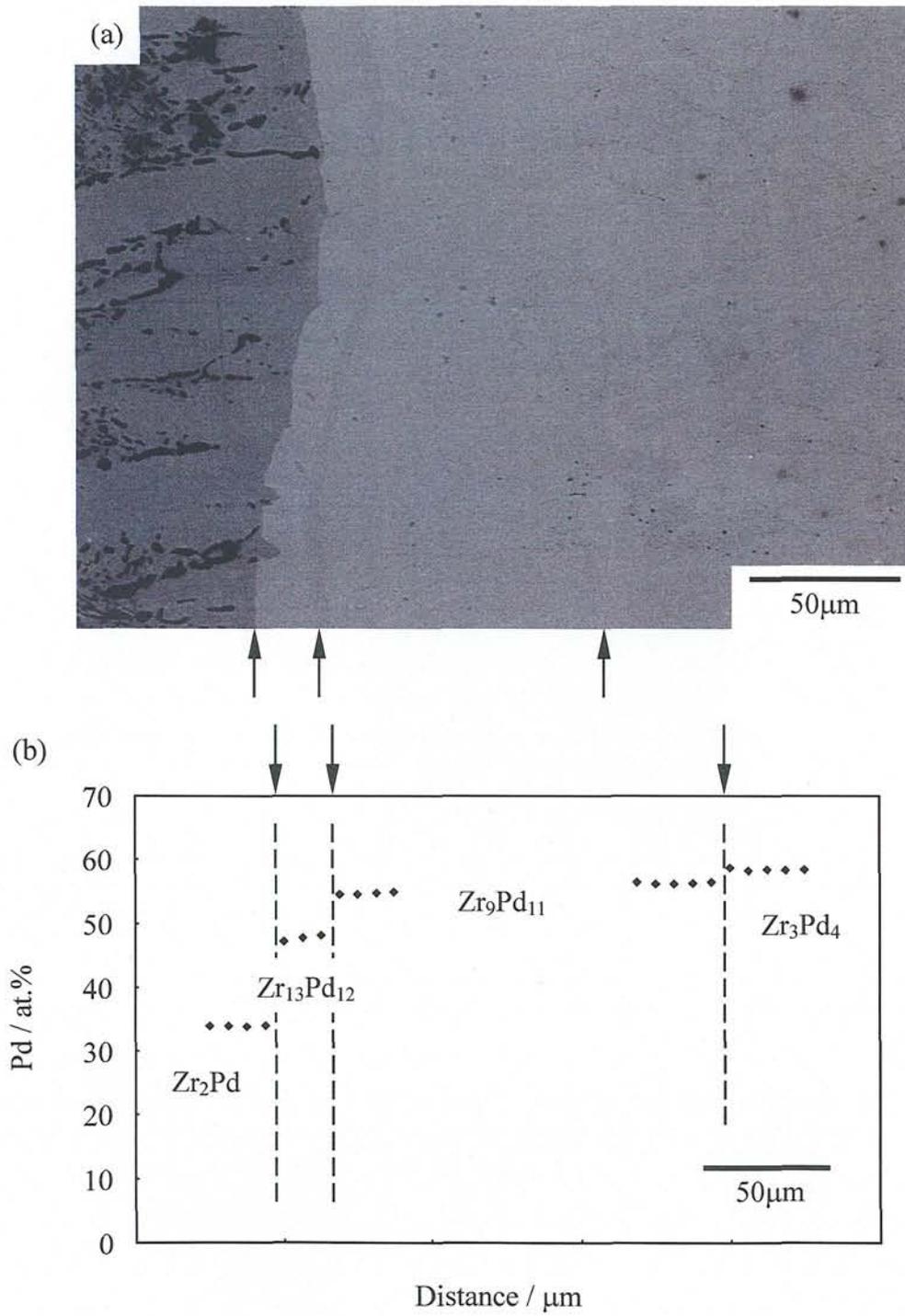


Fig.4-2-26 (a) SEM micrograph of the diffusion couple Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd annealed at 1023k-3600ks. (b) Pd concentration in (a).

Table 4-2-1. Equilibrium composition

Annealing temp.(K)	Annealing time (h)	Equilibrium composition (at.%Pd)						
		Zr ₂ Pd/	Zr ₂ Pd/	Zr ₂ Pd+Zr ₁₃ Pd ₁₂ /	Zr ₁₃ Pd ₁₂ /	Zr ₁₃ Pd ₁₂ /	Zr ₂ Pd+ZrPd/	Zr ₁₃ Pd ₁₂ +ZrPd/
		Zr ₂ Pd+Zr ₁₃ Pd ₁₂	Zr ₂ Pd+ZrPd	Zr ₁₃ Pd ₁₂	Zr ₁₃ Pd ₁₂ +ZrPd	Zr ₁₃ Pd ₁₂ +Zr ₉ Pd ₁₁	ZrPd	ZrPd
1273	100	-	32.9	-	-	-	50.0	-
1223	200	-	33.0	-	-	-	49.6	-
1173								
1123	1000	-	33.5	-	-	-	50.7	-
1073	1000	33.5	-	47.4	48.7	-	-	50.2
1023	1000	34.1	-	47.3	-	48.2	-	-

Annealing temp.(K)	Annealing time (h)	Equilibrium composition (at.%Pd)						
		ZrPd/	ZrPd/	Zr ₁₃ Pd ₁₂ +Zr ₉ Pd ₁₁ /	ZrPd+Zr ₉ Pd ₁₁ /	Zr ₉ Pd ₁₁ /	Zr ₉ Pd ₁₁ +Zr ₃ Pd ₄ /	ZrPd+Zr ₃ Pd ₄ /
		ZrPd+Zr ₉ Pd ₁₁	ZrPd+Zr ₃ Pd ₄	Zr ₉ Pd ₁₁	Zr ₉ Pd ₁₁	Zr ₉ Pd ₁₁ +Zr ₃ Pd ₄	Zr ₃ Pd ₄	Zr ₃ Pd ₄
1273	100	-	51.9	-	-	-	-	57.2
1223	200	50.7	-	-	55.1	55.2	57.1	-
1173								
1123	1000	51.4	-	-	55.8	#	#	-
1073	1000	52.0	-	-	54.6	#	#	-
1023	1000	-	-	54.6	-	56.5	58.7	-

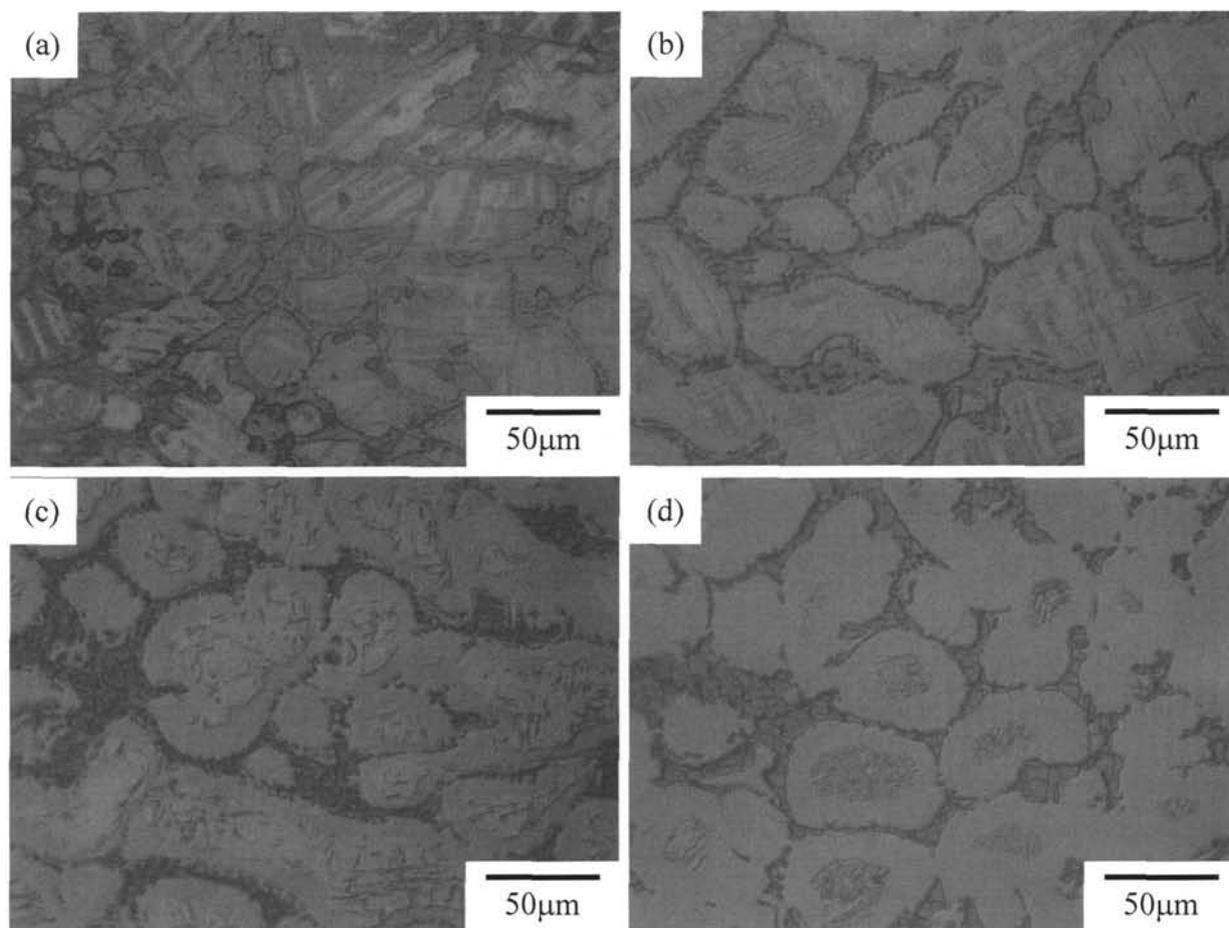


Fig.4-2-27 Optical micrographs showing the formation of $Zr_{13}Pd_{12}$ compound with peritectoid reaction between Zr_2Pd and $ZrPd$ in Zr-45at.%Pd, (a) solution treated and quenched from 1273 K (b), (c) and (d) aged at 1073 K for 176.4, 360 and 810 ks, respectively.

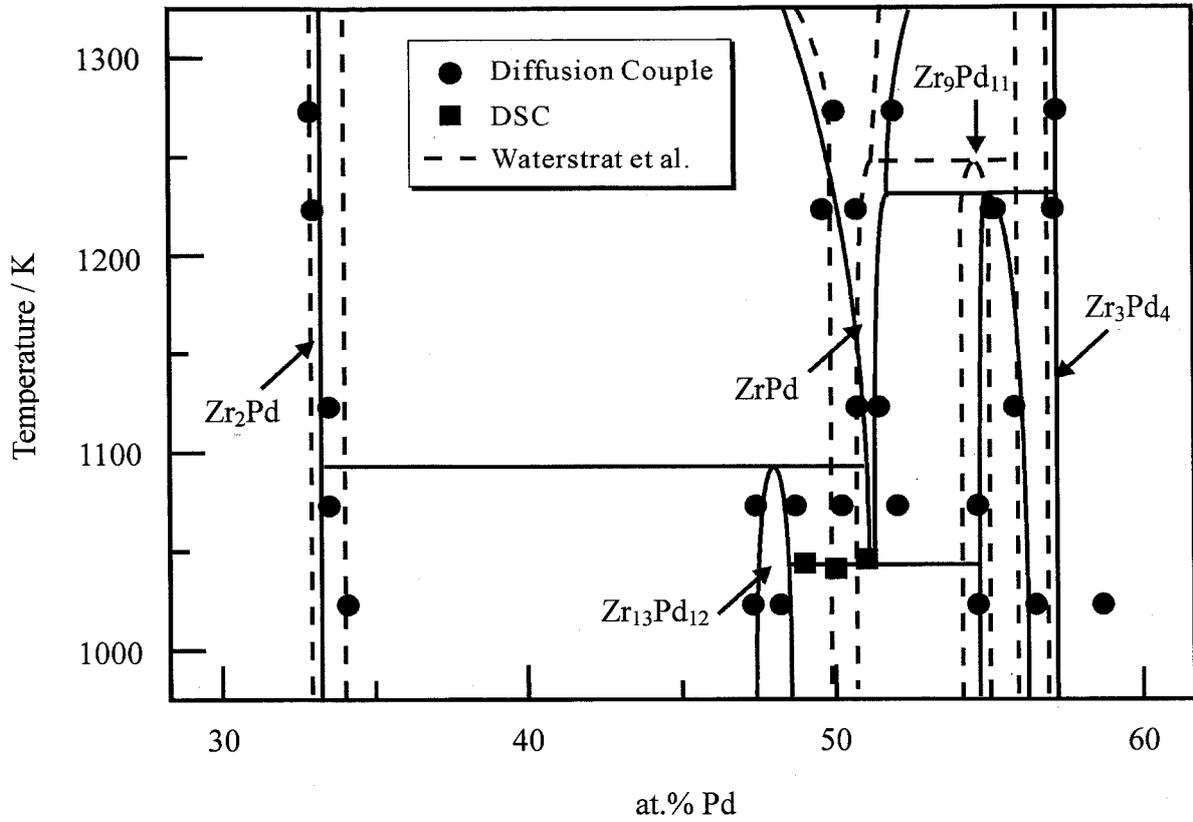


Fig.4-3-1 Summary of the experimental results plotted between Zr_2Pd and Zr_3Pd_4 in Zr-Pd binary phase diagrams assessed by Waterstrat.

第 5 章

結 論

第5章 結論

Ti-Pd 二元系合金は、等原子比組成において約 800K で熱弾性型マルテンサイト変態を起こすことから、高温型形状記憶合金として注目されている。しかしながら、Ti-Pd 合金の形状記憶効果に重要な役割を果たす相変態に関する報告は少なく、その機構を明らかにする上で必要な内部構造についての詳細な研究は行われていない。Ti-Pd 合金の形状記憶効果を最大限に発揮させるには、その組織制御が不可欠であるため、基本となる状態図の確立が急務となっている。

一方、Zr-Pd 二元系合金は、唯一の実用形状記憶合金である Ti-Ni 系や先の Ti-Pd 系の主たる構成元素である Ti を同族元素である Zr と置換したものであることから、高温型形状記憶合金の候補材の 1 つと考えられている。以前の研究によると、等原子比近傍の Zr-Pd 合金は、高温域からの急冷によってマルテンサイト変態することが報告されているが、Ti-Pd 合金と同様にその報告は少ないのが実状である。

本研究は、Ti-Pd, Zr-Pd 2 元系合金を研究対象に定め、実験平衡状態図の検証・探索を行ったものである。各章のまとめを以下に示す。

第 1 章「緒論」では、本論文の導入として状態図の作成法や Ti-Pd, Zr-Pd 合金の用途それらの状態図における問題点について述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章「研究の手法」では、拡散対法や多相合金法など、本研究に共通する実験方法についての説明を行った。

第 3 章「Ti-Pd 合金実験状態図」では、TiPd 化合物の組成範囲や 30at.%Pd / 1180K 以上において見出した A2 / B2 規則-不規則変態の相境界の決定、包析反応により生成する Ti_3Pd 化合物の確認とその超伝導特性について調査を行った。従来より提案されている岡本の状態図によると、TiPd 化合物は、約 1550K 以下の温度において 47~53 at.%Pd の範囲で存在するとされている。しかしながら、本研究において DSC 測定や拡散対法により実験を行ったところ、Ti 過剰側で前述の A2 / B2 相境界まで連続的に存在することを確認した。一方、 Ti_3Pd 化合物においては、拡散対を 948K に長時間保持

した場合にその存在が認められ、更に EPMA による定量分析結果より Ti-25at.%Pd という組成幅のないライン化合物であることを突き止めた。また本実験結果より Ti_3Pd 化合物は包析反応により生成することが示唆されたため、 $\beta-Ti$, Ti_2Pd の 2 相からなる Ti-25at.%Pd 合金を 948K で時効処理することで、その生成過程を調査した。 Ti_3Pd 化合物は 2 相の相境界で生成し、144h 時効材では、ほぼ全域にわたり Ti_3Pd 単相となった。このことから、 $\beta-Ti + Ti_2Pd \rightarrow Ti_3Pd$ で表される包析反応によって生成する化合物であると結論づけた。また TEM 観察や X 線回折の結果より、 Ti_3Pd 化合物の結晶構造は A15 構造であることから、電気抵抗測定、帯磁率測定に供したところ、超伝導遷移温度 3.4K の第二種超伝導体であることが分かった。

第4章「Zr-Pd 合金実験状態図」では、ZrPd 相近傍の組成について検討を行った。Zr-49~51at.%Pd 合金に時効処理を施し DSC 測定に供したところ、950K までの加熱において、時効温度 973K 以下の試料では、相変態によるピークは観察されなかった。そこでピークが観察されなかった試料を TEM により組織解析を行ったところ、ZrPd 相がある温度以下で従来の状態図にはない未知の Zr 過剰化合物と Zr_9Pd_{11} 相に分解し lamellae-like な組織を呈していた。そこで、以後の実験では Zr-15at.%Pd / Zr-60at.%Pd 拡散対を用いて 1023~1273K で時効処理を施したものを EPMA 分析することで相境界の決定を試みた。1073、1023K-1000h 時効処理した試料において、 Zr_2Pd 相と ZrPd 相の間に従来の Zr-Pd 2 元系状態図には存在しない相が観察された。EPMA による定量分析結果より、 $Zr_{13}Pd_{12}$ という組成の化合物と同定した。また、この化合物の場合も Ti_3Pd と同様に包析反応により生成することが示唆されたため、1073K で時効した Zr-45at.%Pd 合金を SEM 観察し、その生成過程を調査した。この結果、 Zr_2Pd と ZrPd の相境界で $Zr_{13}Pd_{12}$ 化合物の生成が確認され、 $Zr_2Pd + ZrPd \rightarrow Zr_{13}Pd_{12}$ で表される、これまでに報告されていない包析反応の存在が明らかとなった。

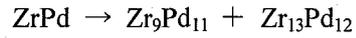
これらの結果を踏まえ、要点をまとめたものを以下に示す。

- Ti-Pd 合金実験状態図

- (1) 拡散対法により、Ti 過剰側 Ti-Pd 合金の A2/B2 規則-不規則変態の存在を見出し、相境界を決定することができた。
- (2) Ti_2Pd 相は、Pd 組成で 32.5~34.0at.% 程度の組成幅があるのではないかと考えられる。
- (3) 多相合金の組織観察の結果、 Ti_3Pd 金属間化合物は $\beta-Ti$ と Ti_2Pd の包析反応によって生成し、包析温度は $963 \pm 5K$ であると見積もられる。
- (4) Ti_3Pd 金属間化合物は A15 型構造と同定され、遷移温度約 3.4K の第 2 種超伝導体であることを見出した。

- Zr-Pd 合金実験状態図

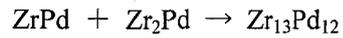
(1) 拡散対法の結果より、ZrPd 相は約 1030K で



なる共析反応により相分解することを見出した。

(2) Zr_2Pd 相と $\text{Zr}_9\text{Pd}_{11}$ 相の組成幅は狭く、 Zr_2Pd 相は line compound である。

(3) 拡散対法、多相合金法により $\text{Zr}_{13}\text{Pd}_{12}$ 相は約 1030K で



で表わされる包析反応により生成し、その包析点は約 1100K である。

以上より、Ti 過剰域における Ti-Pd 2 元系状態図と等原子比近傍における Zr-Pd 2 元系状態図の修正を行った。

謝 辭

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州大学総合理工学研究院 西田稔教授には終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました。私の技術職員としての今日があるのは、私の将来を見据えた先生の熱心なご指導の賜物だと改めて感じている次第です。ここに大変深く感謝申し上げますと共に、今後とも浅学な私にお付き合いいただきますようお願い致します。また森園靖浩准教授には研究のみならず、公私共々大変有益なご指導を賜りました。2001年に私が本学に採用されて以来、先生の幾多におけるご配慮とご支援のおかげで分析・解析技術を習得することができ、本論文をまとめることが出来ました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、それぞれのご専門の立場からご助言いただき、また審査いただきました里中忍教授、高島和希教授、安藤新二教授、岩本知広准教授に深く感謝申し上げます。特に高島教授には、日頃お世話になっているにもかかわらず、御多忙の中、審査に御尽力いただきました。重ねて御礼申し上げます。

千葉昂名誉教授には、ご退官後も引き続き私にお付き合いいただき激励のお言葉をいただくことも度々でした。ここに感謝申し上げます。これからも末永くお付き合い下さいますようお願い致します。

松田光弘助教には、論文作成にあたり様々なご助言を賜りました。今年度は、私の講座以外の業務増加で十分なお支援が出来ない年となりましたが、その一方で情報交換する機会が増えたことを喜んでおります。感謝申し上げますと共に、今後とも宜しくお願い致します。

また研究を共にした材料組織制御学講座の卒業生の皆様に謝意を表します。特に藤浦雅子氏、本城純治氏、西浦智弘氏、開田将史氏の協力は、本研究において不可欠でした。改めて深く感謝致します。

最後に、いかなるときにも私の一番の理解者である両親と、常に支え続けてくれる家族に感謝いたします。