Ti-Nb-Hf合金の超電導特性について*

加藤俊宏**, 和田 仁***, 太刀川恭治***

Superconducting Properties of Ti - Nb - Hf Alloys

Toshihiro Katoh, Hitoshi Wada and Kyoji Tachikawa

Synopsis

In order to achieve improvements in superconducting properties of the Ti - Nb superconductor, effects of ternary additions of Hf have been studied on 42 Ti - Nb - Hf alloys with compositions of 25~65 at. %Nb, 0~15 at. %Hf and the balance Ti. Critical temperatures are found to depend upon Hf addition and aging temperature. In as - rolled Ti - 40at. %Nb - 3at. %Hf alloy the critical temperature is raised by about 0.3K over Ti - 40at. %Nb alloy. Aging at 800°C can raise critical temperatures of high Hf alloys by 0.6~1.8K. The upper critical field at 4.2K of as - rolled Ti - 40at. %Nb - 3at. %Hf reaches 11.7 tesla, a value higher by 0.4 tesla than that of Ti - 40at. %Nb alloy. High field critical current densities are also improved by the 3at. %Hf addition. 2 step aging treatment is found effective in enhancing critical current densities of high Hf alloys. No degradation in fabricability is caused by a few at. %Hf additions.

1. 緒 言

1911年に発見された超電導現象は、低温物理学の興味の対象にとどまっていたが、1950年代の後半に超電導に遷移する温度(臨界温度 T_c)が高く、また、高い磁場中でも超電導特性を示す材料が発

見された。これらの材料を使うと、ほとんど電力消費なしに大電流を流したり強磁界を発生させたりできることから、応用に強い関心ももたれるようになった。1960年代に入ると、この種の超電導材料の開発が始められ、加工困難な材料の線材化の方法、組織の改善による特性の向上や、線材の特性の安定化法などについて研究が進められた。その結果、1960年代には Ti - Nb 合金を主流とする合金材料が実用化され、それを用いた超電導マグネットが広く使われるようになった。

物質が超電導状態を示すには、温度、磁場および、流れている電流の大きさに制限があり、それぞれ、臨界温度 T_c 、臨界磁界 H_c 、および臨界電流密度 J_c と呼ばれ、Fig. 1 示す曲面の内側の状態で超電導状態が実現される。Fig. 2 にすでに開発さ

昭和57年 3 月22 日 受付

*1980 年 Applied Superconductivity Conference, Santa Fe, USA, 1980 年日本金属学会秋期講演大会(福岡)および1980年日本低温工学協会研究発表大会(東京)にて発表

**大同特殊鋼㈱研究開発本部中央研究所

***科学技術庁金属材料技術研究所, 工博

Fig. 1. Critical surface of a superconductor in temperature(T)-magnetic field (H)-current density(J) space. For (T , H , J) points below the critical surface, sample is superconducting (schematic).

Fig. 2. Critical temperature T_c and critical field H_{c2} of several superconductors.

れた、超電導材料の主なものの臨界温度 T_c と上部臨界磁界 H_{c2} を示す。図中の○印で示したものが合金系超電導材料、それ以外が、化合物系超電導材料であり、図からわかるように、一般に合金系超電導材料の T_c および H_{c2} は化合物系に比べて低い。しかし、化合物系超電導材料は一般に脆いため、線材化するのが困難で、また、応力を加えた時の超電導特性の劣化が著しい。従って、大きな電磁力が働らく、大型の超電導マグネットへの応用には合金系の材料が実用的である。

ところで、最近のエネルギー問題を背景に、核融合研究分野においても、プラズマ封じ込めのために必要な高磁界を得るため、大型の超電導マグネットが作製される段階となっている。しかし、現在広く用いられている、Ti-Nb 合金では、高磁界における特性がやや不足であり、上部臨界磁界 H_{c2} および高磁界における臨界電流密度（臨界電流を導体断面積で割ったもの）、 J_c 、を改善する必要がある。Ti-Nb 合金の臨界磁界はパウリ常磁性効果¹⁾によって規制されるが、この効果は原子番号の大きな元素を添加し、スピン軌道散乱の効果を増すことにより弱められる^{2)~4)}ことが知られている。また、常電導状態の電気抵抗 ρ_n を大きくすると上部臨界磁界 H_{c2} が上昇することも知られている。そこで、Ti-Nb 合金の高磁界における超電導特性を改善するため、合金元素を添加し、多元合金化する研究が広く行われてきた^{5)~11)}。

本研究は、添加元素として、原子番号72の Hf を選び、Ti-Nb-Hf 系の合金について、冶金学的な立場から、熱処理条件や、製造条件などが超電導特性に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

電子ビーム溶解により精製された高純度の原料を用い、42種類の Ti-Nb-Hf 合金を、高純度 Ar ガス (99.999% 以上) 中でアーク溶解し、約80g のロッド状インゴットを作製した。その組成は Nb が 25~60at.%, Hf が 0~15at.% で残部 Ti である。溶解に際しては、酸素などのゲッターとして、Zr を用い、原料を溶解する前に必ず Zr を溶解し、雰囲気中の O, N などの不純物ガス成分を吸着させ、試料へのこれらの混入を極力抑えるように努めた。また、試料は、少なくとも5回以上表裏を繰返し溶解し、これにより均質な合金を作製するように努めた。

溶解後、得られたロッド状インゴットを、 10^{-5} Torr 以下の高真空中で、 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 加熱し、均質化した後、冷間圧延と $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の歪取り焼きなましを繰返して行い、最終的には、冷間加工率80%で、板厚 0.2mm の板とした。

各組成の板より、 $0.2\text{mm} \times 1\text{mm} \times 20\text{mm}$ の板状試料を切出し、 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で各 24hr の時効を行った。時効に際しては石英ガラスのアンプルに試料と、ゲッター材として Zr 箔を入れ Ar ガスを減圧

状態で封入したのち、アンプルごと加熱する方法をとった。また、一部の試料については、板厚 1mm で 800°C 24hr の時効後、0.2mm まで冷間圧延し、その後 400°C × 24hr の時効を施す、二段時効処理を行った。

これらの試料について、四端子抵抗測定法により臨界温度 T_c を測定した。このうち比較的高い T_c を示した試料について、13T あるいは 17T の超電導マグネットを用いて、4.2K における上部臨界磁界 H_{c2} を測定した。測定は抵抗測定法を採用し、測定電流密度は約 1A/cm² とした。なお、 T_c および H_{c2} は、それぞれ超電導から常電導への遷移の midpoint をもって決定した。

4.2K における臨界電流密度 J_c は、主に H_{c2} の高い試料について 13T 超電導マグネットを用いて測定した。 J_c は超電導体断面あたりの電流とした。

これらの測定結果をもとに、Ti - 40at.% Nb (TN40) 合金および、Ti - 40at.% Nb - 3at.% Hf (TNH4003) 合金を次のような工程で加工し、複合線を作製した。

前述の板状試料作製時と同様の方法で作製した均質なインゴットを、適宜、中間焼きなましを加えながら、冷間圧延とスウェーjingを繰返し、最終的に ϕ 3mm の線材とした。これを 1000°C 1hr の真空焼きなまし後、外径 5mm 内径 3mm の銅パイプに挿入し、冷間圧延、スウェーjingおよび

線引を施して外径 0.5mm の単芯の複合線とした。工程途中、複合線の外径が 1.6mm のものを一部六角断面形状に線引した後、外径 7mm 内径 5mm の銅パイプに 7 本挿入し、冷間圧延、スウェーjingおよび線引を施し、外径 0.5mm の 7 本芯の複合線を作製した。これらの線材について、各種条件の熱処理による特性の変化を調べた。

このほか、一部の試料について、加工および熱処理による硬さの変化を調べた。また、X線回折により、時効前後での相変化を調べた。

3. 実験結果

供試材の配合組成を Fig. 3 に示す。図中、黒丸印が配合組成である。分析の結果、主成分はほぼ目標値の $\pm 0.5\%$ 以内、不純物は O が 500~1000 ppm, N が 70~150 ppm であった。これはほぼ、Fermilab の大型加速器用合金材の規格を満たしていることが確認された。

Fig. 4 に 40at.% Nb 系の合金の加工および焼きなましによる硬さの変化を示す。図中の試料名は合金の主成分の配合組成を意味し例えば TN40 は 40at.% Nb - Ti, TNH4003 は 40at.% Nb - 3at.% Hf - Ti, TNH4006 は 40at.% Nb - 6at.% Hf - Ti という具合に前 2 桁が Nb 量、後 2 桁が Hf 量を示している。図中 (a) に 1100°C で 1hr 焼きなまし後の加工硬化の様子を Hf 添加量をバ

Fig. 3. Nominal compositions of specimens.

Fig. 4. (a): Vickers hardness as behaviour a function of reduction of area (40Nb series alloys)
(b): Annealing behaviour of cold worked 40Nb and 45Nb series alloys.

Fig. 5. Critical temperature of as-rolled Ti-Nb-Hf alloys studied.

ラメーターとして示す。40at.% Nb系では、Hfを3at.%添加しても、硬さは、40at.% Nb-Ti二元合金とはほぼ変わらずむしろやや軟化している。しかし、6at.%以上のHf添加では、Hf量と共に硬さが著しく増大する。このように3 at.%程度のHf添加では、硬さの増大はみられず、また加工硬化挙動も二元合金と変わらないことから、加工性は二元合金と差がないことが予想される。3at.%程度のHf添加によって、硬さが増大しないのは、30at.% Nb-Ti系でもみられるのに対し、50, 60at.% Nb-Ti系では通常の固溶硬化が起こる。

Fig. 4 (b)は、加工減面率80%の試料を各温度で1hr焼きなましたときの軟化特性を示したものである。各合金とも約400°Cから軟化しはじめ、600°Cではほぼ完全に軟化している。

Fig. 5に各試料の加工状態の臨界温度 T_c を示した。高Nb含有材ほど高い T_c を示すが、Hf添加による T_c の変化はNb量によって異なり、30

Fig. 6. Upper critical field at 4.2K of as-rolled Ti-Nb-Hf alloys studied.

Fig. 7. Critical temperature of 40Nb series alloys as a function of aging temperature (aging period=24 hours).

at.% Nb以上では3at.% Hf付近に T_c のピークがみられる。また40at.% Nb-Ti (TN40)と40 at.% Nb-3at.% Hf-Ti (TNH4003)を比較すると、後者の T_c が約0.3K高い。一般に、 T_c と臨界磁界 H_{c2} とは比例関係にあることから、Hf 3at.%の添加により、 H_{c2} の上昇が期待される。

Fig. 6は、加工状態における、Ti-Nb-Hf合金の臨界磁界 H_{c2} の測定結果である。 T_c の測定結果から期待されたごとく、 H_{c2} は33~42at.% Nb, 0~3at.% Hf, 58~67at.% Tiの組成領域でピークを示す。この場合、最高の H_{c2} は、Ti-40at.% Nb-3at.% Hf (TNH4003)で得られ、11.7Tであった。

Fig. 7は、40at.% Nb-Ti系合金の臨界温度 T_c に及ぼす、時効の影響を示したものである。TNH4003は600°Cまでの時効では最も高い T_c を示し、時効の影響をあまりうけない。一方、Hfを6at.%

以上添加した合金の T_c は、600℃以下の時効で低下するが、800℃の時効で著しく上昇する。この傾向はとくに高 Hf の合金ほど顕著である。30at.% Nb - Ti 系合金でも同様の現象が観察された。X 線回折によれば、6at.%以上の Hf を含有する合金では800℃×24hrの時効後、 α - Hf の析出が認められた。高 Hf 含有合金の T_c が、800℃時効で上昇するのは α - Hf 析出により、マトリックスの Nb 量が相対的に増したためと考えられる。

次に、高い臨界磁界 H_{c2} を示した TNH4003 について単芯および7芯の複合線を作製し、臨界電流密度 J_c を測定した。比較材として、TN40 の複合線も同様に作製し、測定を行った。

Fig. 8 は、単芯の複合線の時効による J_c の変化を、印加磁界をパラメーターとして示したものである。TN40, TNH4003 いずれの合金においても、最高の J_c を与える時効条件は、磁界が6.5T以上とそれ以下で異なる。それぞれの合金の最適条件で時効した場合の J_c を比較すると、とくに高磁界側で差がみられ、TNH4003 の方が高くなっている。また、最適時効温度が、TN40 に比べ TNH4003 の方が、約30℃だけ高温側となっており、析出速度が、Hf 添加により変化していることが推察される。

Fig. 9 は同様に単芯の複合線の J_c に及ぼす時効

時間の影響を調べた結果である。TN40 の8Tにおける J_c はほぼ20hrの時効で飽和し200hrで低下しはじめる。また、低磁界における J_c も50hrの時効ではほぼ飽和している。これに対し TNH4003 では、8Tにおける J_c は100hrまで、また低磁界における J_c も100~200hrあるいはそれ以上まで増加しており、3at.%の Hf の有無で析出挙動が大きく変化することがわかる。

次に二つの合金の複合線について、加工と時効の組合わせによる J_c の変化を調べた。線引加工の途中に400℃×6hrの中間時効を最高3回入れて、複合線を作製し、 J_c を測定した。しかし、本研究の範囲内では J_c の向上は認められず、むしろ、過時効による J_c の劣化がみられた。中間時効の効果については、今後の研究課題である。

Fig. 10 は TN40 および TNH4003 の単芯および7芯の複合線を375℃×50hr時効した場合の J_c - H 曲線である。Ti - Nb 合金の場合、加工度が大きい程時効後の J_c が向上することが知られているが、Fig. 10 に示すごとく、TNH4003 においても、加工度の高い7芯複合線の方が、 J_c が高くなっている。複合線の Cu を硝酸で溶かし、超電導線の平均の断面積を測定した結果、加工度は、単芯線が99%、7芯線が99.94%であった。また、Hf 添加の効果は、とくに7芯線の高磁界側で顕著

Fig. 8. Critical current density of single core wires as a function of aging temperature (aging period=50hours): (a) TN40, (b) TNH4003

であり、 J_c が大きく改善される。

ところで、Fig. 7 に示すごとく、高 Hf 含有合金では800℃の時効により、 T_c が上昇する。このことから高温の時効と低温の時効を組合わせた二段時効により、高磁界での J_c が改善されることが期待

される。そこで、とくに T_c の増加の著しい 30at.% Nb - Ti 系合金について、800℃で時効後80%加工し、さらに400℃で時効した場合の 8T における J_c を測定し、400℃のみの時効をした場合の J_c と比較した。その結果を Fig. 11 に示す。予想通り、二

Fig. 9. Critical current density at 400°C of single core wires as a function of aging period : (a) TN40, (b) TNH4003

Fig. 10. Critical current density vs. magnetic field for single and 7 core wires of TN40 and TNH4003 aged at 375°C for 50 hours.
Reduction of area : 99% (1 core), 99.94% (7 cores).

Fig. 11. Critical current density at 8 tesla of 30Nb series alloys subjected to 2 step heat treatment consisting of aging at 800°C for 24 hours, intermediate cold working by 80% and second aging at 400°C for 24 hours.

段時効により、 J_c の改善が認められた。このことは、はじめの時効で、マトリックスの β 相の T_c が上昇したことにより、 H_{c2} が増加したためと考えられる。40at.% Nb-Ti 系合金でも同様の調査を行ったが、30at.% Nb-Ti 系程、顕著な効果は認められなかった。

4. 考 察

硬さの測定結果から、本実験で最高の特性が得られた、TNH4003 は、Ti-Nb 二元合金と同様、優れた加工性を示すことが期待され、とくに高加工度の多芯線の製造も問題がないものと考えられる。

さて、Ti-Nb 合金の T_c は数 at.% の Hf 添加により、わずかに上昇する。Nb の T_c に及ぼす Ti および Hf の寄与はやや異なっており、Ti-Nb 合金では、 T_c のピークが 50~70at.% の広い範囲にわたっているのに対し、Nb-Hf 合金¹²⁾の T_c は 85at.% で比較的鋭いピークを示す。このように、Hf は Nb の T_c を Ti より大きく変化させることから、Ti-Nb-Hf 合金の低 Hf における T_c のピークがうまく説明される可能性がある。

X 線回折によれば、Hf が多量に添加された場合の析出相は α 相であることから、Ti-Nb-Hf 合金の磁束ピンニング点は、Ti-Nb 二元合金と同様に、転位組織と微細析出した α 相であると思われる。Fig. 9 にみられるように、 J_c のピークを与える時効時間は、Hf 添加と共に長時間側へシフトする。つまり、Hf 添加は析出速度を鈍化させる。それによって、 α の析出相が微細化され、ミクロ組織の粗大化が妨げられ、そのために J_c が向上するものと思われる。また、Fig. 7 に示した高 Hf 材の T_c が、800℃の時効で上昇するのは前述のごとく α の相析出によるマトリックスの β 相の Nb 量が相対的に増加するため考えられる。この効果を利用して、二段時効処理により J_c を改善することができる (Fig. 11)。その機構は、一段目の 800℃の時効により α 相が析出して T_c が上昇し、その後の加工で、転位組織が発達し、最後の 400℃の時効処理で、さらに微細な α 相が析出して、磁束のピンニング点となるものと考えられる。

一方、時効析出挙動は当然加工度によって変化し、最適時効処理条件が、それによって変化する。本実験では、加工減面率 99.94% の 7 芯の複合線の

J_c が、加工減面率 99% の単芯の複合線の J_c より、短時間の時効でピークとなっている。これは、加工度の大きい 7 芯線の方の析出が早くおこるためと考えられる。高加工度複合線の J_c に対する最適時効温度は、本実験では充分調査できなかったが、単芯線の場合より、低温であることが予想される。

さて、Fig. 6 に示すごとく、 H_{c2} が適量の Hf 添加により上昇するが、この原因として、前述のごとく T_c が上昇することのほかに二つの理由が考えられる。その一つは、Werthamer ら²⁾が提唱すごとく、Ti-Nb-Hf 合金においても重い Hf 原子がスピン軌道散乱効果を増大させて、パウリ常磁性効果による H_{c2} 低下を妨げることである。もう一つは、Berlingcourt と Hake¹¹⁾のデータから、Nb の常電導状態の電気抵抗、 ρ_n は Hf 添加により著しく増大し、Ti 添加の場合よりその割合が大きい。 H_{c2} は、 ρ_n に比例することから、Hf 添加によるこの ρ_n の著しい増大が、 H_{c2} 上昇をもたらすと考えられる。この二つの原因によって、 H_{c2} が上昇するものと考えられる。

また、Kramer の理論¹³⁾によれば高磁界における J_c は H_{c2} に支配される。TNH4003 の高磁界における J_c の改善は、前述した組織の微細化による磁束のピンニング力の増大と、この H_{c2} の上昇の二つの原因により得られるものと思われる。

なお、本実験では、複合線の加工度が断面減少比で高々 10^3 程度であり、従って得られた J_c は実用の Ti-Nb 線に比べて小さいが、加工性が良いことから $10^5 \sim 10^6$ の断面減少比の加工も可能であり、それによってさらに J_c が上昇し、高磁界での J_c が本質的に改良されることが考えられる。

5. 結 言

42種類の組成の Ti-Nb-Hf 合金について、試験を行った結果、Ti-40at.% Nb-3at.% Hf 近傍の組成の合金が最も興味ある超電導特性を示した。

Ti-Nb 二元合金に比較して、3at.% Hf 添加による加工性の劣化は認められない。また、Hf 添加は時効析出速度を遅くする傾向にある。

T_c は 3at.% Hf 添加によりわずかに上昇し、さらに高 Hf 添加材では 800℃の時効により顕著に上昇した。

最大の H_{c2} は Ti-40at.% Nb-3at.% Hf の組

成で得られ、この場合、 $H_{c2}=11.7\text{T}$ (4.2K) となり、Ti-40at.% Nb の 11.3T を 0.4T 上まわった。

3at.% Hf 添加により、高磁界における J_c も改善された。

加工状態や通常の時効処理で低い超電導特性を示す高 Hf 添加材の J_c は、二段時効処理でかなり改善された。

以上、Ti-Nb-Hf 合金の基礎的な超電導特性を調べた結果について述べた。さらに溶解、熱処理および加工条件などについて工業的立場から詳細な試験を行うことにより、Ti-Nb-Hf 三元合金が高磁界特性の優れた実用超電導線として使用される可能性があることが明らかになったと考えられる。また、スピン軌道散乱の効果がより顕著となる 4.2K 以下における応用においても有望である。

最後に、本研究は、科学技術庁金属材料技術研究所と、大同特殊鋼株式会社との共同で行われたものである。本研究遂行にあたり、多大なご協力をいただいた金属材料技術研究所関係各位、とくに電気磁気材料研究部の皆様、大同特殊鋼常務取締役 澤 繁樹 博士および、中央研究所副所長 加藤哲男 博士に対し、感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) T. G. Berlincourt and R. R. Hake : Phys. Rev., **131** (1963), 140
- 2) N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg : *ibid*, **147** (1966), 295
- 3) L. J. Neuringer and Y. Shapira : Phys. Rev. Lett., **17** (1966), 81
- 4) M. Suenaga and K. M. Ralls : J. Appl. Phys., **40** (1969), 4457
- 5) Y. Hashimoto, T. Tanaka, I. Hirata, K. Ishihara and T. Komata : Proc. 1st ICEC, Kyoto, Heywood Temple Industrial Publ. Ltd., (1967), 150
- 6) P. H. Bellin, H. G. Gatos and V. Sadogapan : J. Appl. Phys., **41** (1970), 2057
- 7) V. Sadogapan, H. G. Gatos and G. Olson : *ibid*, **41** (1970), 1874
- 8) R. Loehberg, W. Heller, B. Oswald and U. Zwicker : Proc. 3rd ICEC, Berlin, Iliffe Science and Technology Publ. Ltd., U. K., (1970), 325
- 9) T. Horiuchi, Y. Monju and N. Nagai : Japanese Inst. Metals, **37** (1973), 882
- 10) R. Arndt and R. Ebeling : Z. Metallkde., **65** (1974), 364
- 11) F. Ishida, T. Doi, Y. Aihara and S. Tomiyama : Cryogenic Engineering (in Japanese), **5** (1970), 157
- 12) E. M. Savitskii, V. V. Baron, Y. Efimov, M. I. Bychkova and L. F. Myzenkova : Superconducting Materials, Plenum Press, New York, (1973), 241
- 13) E. J. Kramer : J. Appl. Phys., **44** (1973), 1360