Nb-Zr-Ti 3 元 合 金 の 超 電 導 特 性*

土井俊雄** 三谷正男** 梅沢 正**

Toshio Doi, Masao Mitani and Tadashi Umezawa: Superconducting Properties of Nb-Zr-Ti Ternary Alloys (Studies of Hard Superconductor, I). Nb-Zr-Ti ternary alloys of varying compositions were produced by levitation melting, and the critical temperature, critical current density vs. applied magnetic field, electrical resistivity at 293° and 77°K were measured in addition to observations of the optical microscopic structure.

The critical temperature of the Nb-30 at% Zr alloy showed a maximum value of 10.9°K. Since over the wide composition range the critical temperature was found to be over 8°K, there is the possibility that these alloys can be used as solenoids for the superconducting magnet.

Especially, the critical current density vs. applied magnetic field of the Nb-40 at%-10 at% Ti alloy was favorable, and the critical current density at the applied magnetic field was 4.0×10^4 , 2.7×10^4 and 1.5×10^4 A/cm² at 60, 70 and 80 KOe, respectively.

In this experiment, the uniform cold working and heat treatment were carried out on the specimens. Therefore, further improvement in the properties of the alloys may be achieved by some other alternative treatment.

(Received July 16, 1965)

I. 結 言

500 MW の MHD 発電プラントを建設する場合、直径 1 m、長さ 10 m 位で、100 KOe 以上の強磁場を発生するマグネットが必要と予想されているが、これを従来の銅線を使った電磁石でつくると、建設費が 12~13 億円かかり、運転に 200 MW の電力が必要となる。これでは折角 500 MW の発電機を作つても、実際に使える電力は 300 MW にすぎない。これに対して超電導材料を使用したマグネットであれば建設費に 15 億円を要するが、運転のために必要な電力は 1 MW 以下で済み、維持費は比較にならないほど

少なくなるといわれている⁽¹⁾。

このような特徴を示す超電導材料は従来の銅線などを使つて電気を流すもの、たとえば送電線、変圧器、核融合反応用マグネット、物性研究用マグネットなどの無損失電力機器として、従来のものよりはるかに小型で高性能の機器を作ることが出来るため、各国ともその開発に力を入れている。

各種機器に使用される超電導材料としては、いまのところ Table 1 に示す 4 種が代表的なものである⁽²⁾。この表からあきらかなように化合物系である V₃Ga, Nb₃Sn は T_c (転移温度), H_{c2} (通電電流零において超電導性を失う最大

Table 1 Typical characteristics of some important type II high-field superconductors.

Composition	T _c	H _{c2} (T=0°K)	I _c (4.2°K)	H (⊥ I)	Reference
V ₃ Ga	14.5°K	270 KOe	10 ⁵ A/cm ²	80 KOe	very brittle
Nb ₃ Sn	18.0°K	210 KOe	>2×10 ⁵ A/cm ²	80 KOe	very brittle
Nb-Ti	9.7°K	145 KOe	2×10 ⁴ A/cm ²	80 KOe	very ductile
Nb-Zr	10.8°K	130 KOe	5×10 ⁴ A/cm ²	60 KOe	ductile

** 株式会社日立製作所 中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表; 硬超電導体の研究 (第 1 報)

磁場)が高いが材質が脆い。これに対して Nb-Ti, Nb-Zr は

(1) 前田: 電気学会核融合専門委員会 (1964 年 11 月)。

(2) T. G. Berlincourt: Brit. J. Appl. Phys., **14** (1963), 749.

T_c , H_{c2} が低い材質がしなやかなので 塑性加工 (以後単に加工という) が割合に容易である。前者に対しては主

2. T_c の測定方法

超電導体は完全反磁性を示す。これを利用して T_c の測

Table 2 Analytical values of material.

(a) Analytical values of Nb

Purity (%)	Impurity (%)									
99.70	Ta	Ti	Fe	Si	Ca	Na	C	H	N	O
	0.08	0.01	0.02	0.02	0.08	0.007	0.06	0.002	0.01	0.01

(b) Analytical values of Zr

Purity (%)	Impurity (%)												
Zr+Hf	Al	Cl	Cr	Fe	Mn	N	Ni	Pb	Ti	U	C	Mg	Hf
>99.7	0.01	<0.001	0.015	0.09	<0.0025	<0.0025	<0.003	<0.003	<0.003	<0.002	0.01	<0.001	2.5

(c) Analytical values of Ti

Purity (%)	Impurity (%)						
99.5	C	Fe	Si	O	N	H	
	0.02 ~0.08	0.02 ~0.15	0.02 ~0.10	0.01 ~0.10	0.001 ~0.01	0.01	

として脆さを解決するための数多くの製法が発表されており、すでに実用化されている。後者は 100 KOe 以上の強磁場での使用は困難ではあるが、製造が割合に容易であるため各国で試作を行なっている。

われわれは合金系ならびに化合物系の超電導材料の研究を行なっているのであるが、まず Nb-Zr-Ti 3 元系のかなり広範囲の成分試料について、 T_c , 磁場-臨界電流 ($H-I_c$) 特性を測定したので、その結果を報告することとした。

II. 試料および実験方法

1. 試料

原料としての Nb は日本真空 KK 製, Zr は日本鉱業 KK 製, Ti は KK 神戸製鋼所製の 8φ の棒を用いた。その分析値を Table 2 に示す。

溶解は Levitation Melting (浮揚溶解) 装置を用いて総量約 5 g を溶かして 4.5 φ の割型銅モールドに鋳込み、約 4.5 φ × 30 l のインゴットを作った。溶解の雰囲気は Ar ガス 0.5 気圧にした。この装置を用いるとルツボからの汚染が全くなく、かつ金属が十分に攪拌されるので均質性のよい合金が得られた。分析は Zr を蛍光 X 線, Ti を分光分析により行なつたが溶解、加工中の減量はほとんどなく、配合値と分析値はほとんど変らなかつた。本研究に用いた試料の分析値を Table 3 に示す。なお、本報告では成分値はすべて at% で示す。

T_c の測定には 4.5 φ × 20 l のインゴットを用い、 $H-I_c$, $\rho_{77^\circ K}$ および $\rho_{293^\circ K}$ の測定ならびに光学顕微鏡組織の観察は T_c の測定を終了した試料を 1.0 φ まで冷間でロールならびに引抜き、ここで 600°C × 1 hr の真空熱処理を行ない、しかる後 0.25 φ まで冷間伸線したものを用いた。

定を行なつた。これから決められる T_c は、熱力学的転移点と一致すると考えてよい。

約 100 mH のコイルの中に 4.5 φ × 20 l のサンプルを入れ、各温度におけるインダクタンスの変化を 1 kC の万能ブリッジで測定した。このコイルによる磁場は 10 Gauss 程度で、 T_c にはほとんど影響をおよぼさない。

つぎに温度の問題であるが、数年前に電気試験所で研究されていた活性炭を利用したクライオスタット⁽³⁾を作り、満足すべき温度制御を得ることが出来た。大体 4.2~10°K

Table 3 Analytical values of samples.

Sample No.	Analytical values (at%)		
	Nb	Zr	Ti
915	95.9	4.1	0
016	95.8	4.2	0
815	90.0	10.0	0
515	80.9	19.1	0
715	70.3	29.7	0
712	70.0	30.0	0
615	62.4	37.6	0
612	62.0	38.0	0
512	54.0	46.0	0
925	98.9	0	1.1
745	61.1	0	38.9
655	52.6	0	47.4
565	44.5	0	55.5
742	32.8	0	67.2
652	23.1	0	76.9
642	33.0	5.0	62.0
732	41.7	5.9	52.4
552	18.1	6.9	75.0
825	80.0	10.0	10.0
735	70.0	10.0	20.0
555	50.3	11.1	38.6
542	26.8	11.2	62.0
632	39.0	13.0	48.0
722	56.0	16.0	28.0
532	35.9	17.3	46.9
725	70.0	20.0	10.0
635	60.0	20.0	20.0
545	50.0	20.0	30.0
535	52.3	23.9	23.8
622	48.0	24.0	28.0
625	63.0	27.0	10.0
522	40.1	32.5	27.4
525	49.9	40.0	10.1

(3) 鈴木, 水口: 電気試験所集, 23 No. 4 (1959), 304.

の範囲で 0.01°K 程度, $10^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{K}$ で $0.01^{\circ}\sim 0.05^{\circ}\text{K}$ 程度, $20^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{K}$ で 0.1°K 以下の制御が可能である。温度

Fig. 1 Critical temperature of Nb-46 Zr sample (Nb-46 Zr). ($T_c = 9.49^{\circ}\text{K}$)

計としては Allen-Bradley's Carbon Resistor, $1/4\text{ W}$, $100\ \Omega$ を利用した。Fig. 1 にその測定結果の一例を示す。

3. H - I_c 特性の測定方法

H - I_c 特性の測定は Cu のシャント抵抗 ($1.2\text{ m}\Omega$) と並列

Fig. 2(a) Effect of Zr content on critical temperature of Nb-Zr alloys.

Fig. 2(b) Effect of Ti content on critical temperature of Nb-Ti alloys.

に $0.25\phi \times \text{約 } 100\text{ l}$ の試料を U 字型に曲げ In ハンダで両端を直流電源に接続し、シャント抵抗から電圧端子をとり出し、一定磁場で電流を徐々に増加していき電圧端子に発生する電圧が数十 μV に達したときの電流の値をその磁場での臨界電流値 I_c とした。なお、測定はすべて 4.2°K で行なつた。試料を U 字型とした関係上、磁場と電流の方向は平行から直角、さらに平行に移行したことになる。

4. $\rho_{77^{\circ}\text{K}}$ および $\rho_{293^{\circ}\text{K}}$ の測定方法

$0.25\phi \times 110\text{ l}$ の試料におおの 2 個の電流および電圧端子を取付け、液体 N_2 中と常温の油中で $10\ \mu\text{V}$ の直流を流して、 100 mm 間の電圧降下を電位差計で測定して、液体窒素温度における電気比抵抗 $\rho_{77^{\circ}\text{K}}$ と常温における電気比抵抗 $\rho_{293^{\circ}\text{K}}$ とを求めた。

5. 光学顕微鏡組織の観察方法

0.25ϕ の試料の横断面ならびに縦断面の組織は機械研磨したのち $\text{HF } 5\text{ cc}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\ 10\text{ cc}$, $\text{H}_2\text{O}_2\ 10\text{ cc}$, $\text{H}_2\text{O } 50\text{ cc}$ の水溶液で腐食し、光学顕微鏡で観察した。

III. 実 験 結 果

1. T_c

Nb-Zr 2 元合金の T_c は Fig. 2(a) のとおりである。Hulm ら⁽⁴⁾ の測定結果とよく一致した結果が出た。20~30 Zr で最大の T_c を示すことが明らかである。

Nb-Ti 2 元合金の T_c は Fig. 2(b) のとおりである。この結果も Hulm ら⁽⁴⁾ の測定結果とよく一致しており、50 Ti のところで T_c が最大値 9.9°K を示す。

Nb-Zr-Ti 3 元合金の T_c を三角図に示すと Fig. 3 のと

Fig. 3 Critical temperature of Nb-Zr-Ti alloys.

(4) J. K. Hulm and R. B. Blaughner : Phys. Rev., **123** (1961), 1569.

おりである。等 T_c 線は図上の実線のように示され、 T_c の最大値は Nb-30 Zr のところである。すなわち、Nb-Zr 合金に Ti を添加すると T_c が低下する。

2. $H-I_c$ 特性

全試料について $H-I_c$ を測定したが、そのうちの代表的なものを図示する。

Fig.4 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-Zr alloys.

Fig.5 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-Ti alloys.

Fig.4 は Zr 含有量を変えた Nb-Zr 2 元合金の特性である。本実験の成分範囲内では Zr の量を増すとともに強磁場での特性が良好となる。

Fig.5 は Ti 含有量を変えた Nb-Ti 2 元合金の特性である。Nb-Zr 合金の場合と同様に Ti の量が増すとともに強磁場での特性が良好となる。しかし、全体として Nb-Zr 合金に比べ I_c の値がかなり低い。

Fig.6 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-Zr-Ti alloys.

Fig.6 は各種 Nb-Zr-Ti 3 元合金の特性である。Zr+Ti の量が増すとともに強磁場においてもかなりの I_c を示す。

80 KOe 程度までの磁場においては、Nb-40 Zr-10 Ti 合金の $H-I_c$ 特性が最良である。

3. $\rho_{77^\circ K}$ および $\rho_{293^\circ K}$

0.25 ϕ 線の 77 および 293°K における電気比抵抗は Fig. 7 および 8 のとおりである。Zr+Ti の含有量が多くなるとともに電気比抵抗が増加する。なお、この値は成分だけではなく加工度、熱処理条件などの相違によつても変わる。

T_c 直上での電気比抵抗 (残留抵抗 ρ_n) は測定していないが、 $\rho_{77^\circ K}$ および $\rho_{293^\circ K}$ の値と同様に、Zr+Ti の量を増すとともに増加するものと考えられる。

4. 光学顕微鏡組織

Photo.1~3 は各種 2 元ならびに 3 元合金の組織である。いずれも典型的なフィラメント状組織を示している。

Fig. 7 Electrical resistivity ($\mu\Omega$ -cm) at 77°K of 0.25 mm diam wires.

Fig. 8 Electrical resistivity ($\mu\Omega$ -cm) at 293°K of 0.25 mm diam wires.

IV. 考 察

硬超電導材料としては T_c , H_{c2} , I_c の出来るだけ大きなものが望ましい。BCS-Bogolyubov 理論⁽⁵⁾によると, T_c は次式で表わされる。

$$k T_c = 1.14 \langle \hbar \omega \rangle_{av} \exp \{-1/N(0)V\} \quad (1)$$

ここで $\langle \hbar \omega \rangle_{av}$ は Fermi surface で電子を散乱させるフォノンの平均エネルギー, $N(0)$ は Fermi surface にお

ける状態密度, V は電子間相互作用の強さを表わすパラメータで, 当然電子-フォノン相互作用の強さの自乗に比例する。ここで Goodman ら⁽⁶⁾にしたがい $\langle \hbar \omega \rangle_{av}$ を $3/4 k \theta$ に等しいとおくと

$$T_c/\theta = 0.855 \exp \{-1/N(0)V\} \quad (2)$$

となる。ここで θ は Debye 温度である。したがって T_c の高いものは θ が高く, 常温における電気抵抗も大きい。また, $N(0)$ による効果も大きくこれはとくに成分比による T_c の変化の様子を知る上でも重要である。

これらは T_c の高い超電導体を見つげ出すのに必要な予備的知識を与えるとはいえ, 個々のパラメータの正確な知識が少ないために, 経験則に沿った線で追求しなければならない現状である。

$$H_c = 1.75 [4\pi N(0)]^{1/2} k T_c \quad (3)$$

から明らかなように, T_c が大きいと熱力学的臨界磁場 H_c もまた大きい。しかし, 現在研究を行なっている Nb-Zr-Ti 系合金の T_c はすべて 10°K 近辺であり, H - I_c 特性をよくする点ではあまり問題にする必要はなく, むしろ金属組織学的な面の考察が重要である(もちろん T_c が大きいに越したことはなく, また新しい合金系を研究する場合は重要な量である)。すなわち enhancement (H_{c2}/H_c) を大きくすることであり, このためには電子の mean free path を短くし, coherence length を長くしてパラメータ κ を大きくすることであつて, 組成の問題や不純物の影響が重要であるゆえんである。したがって, 現在得られているもののうち, 特性のよい 525 (Nb-40 Zr-10 Ti) などの近辺, とくに Ti の量のもつと少ない合金および第四元素を不純物として加えた合金を研究する必要がある。しかし, この enhancement には限度があり, Clogston⁽⁷⁾⁽⁸⁾ らの理論からは, Nb-Zr-Ti 系合金に対して $H_{c2}(4.2^\circ\text{K}) \sim 12$ 万 Oe と求められる (NMR の実験結果いかなんでは, もつと大きな可能性はある)。したがって, これ以上の臨界磁場を持つものを求めようとすると T_c の高いものを研究しなければならない。

しかし, GLAG 理論によれば, 硬超電導体の H_{c2} はバルクな状態での T_c , H_c , γ などにより決定され,

$$H_{c2} \approx 2.58 \times 10^4 \rho_n \gamma T_c [1 - (T/T_c)^2] \quad (4)$$

で表わされる。

したがって, T_c , ρ_n , γ の大きなものは H_{c2} が大きいこ

(6) B.B. Goodman, J. Hillairet, J.J. Veyssie and L. Weil: Proc. 7th International Conf. on Low Temp. Phys. 1960 (Univ. of Toronto Press, Toronto, 1960), 316.

(7) B.S. Chandrasekhar: Appl. Phys. Lett., 1 (1962), 7.

(8) A.M. Clogston: Phys. Rev. Lett., 9 (1962), 226; T. G. Berlincourt and R.R. Hake: Phys. Rev. Lett., 9 (1962), 293.

(5) J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer: Phys. Rev., 108 (1957), 1175; N.N. Bogolyubov: Sov. Phys. JETP, 7 (1958), 41.

となる。これらのことを考慮すると 3 元合金において Zr+Ti 量の多い合金の T_c は低いけれども、 ρ_n は $\rho_{77^\circ\text{K}}$ お

Cross section Longitudinal section
Photo.1 Photomicrograph of sample No.512 (Nb-46.0 Zr alloy), 0.25 diam wire. ($\times 968$)

Cross section Longitudinal section
Photo.2 Photomicrograph of sample No.565 (Nb-55.5 Ti alloy), 0.25 diam wire. ($\times 968$)

Cross section Longitudinal section
Photo.3 Photomicrograph of sample No.525 (Nb-40 Zr-10.1 Ti alloy), 0.25 diam wire. ($\times 968$)

よび $\rho_{293^\circ\text{K}}$ の測定結果から推定して大きいのでかなり大きな H_{c2} を示すことが期待される。事実 Fig.4~6 を見ると明らかなように、 $1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ の I_c を示す磁場をとると (厳密には微小の I_c を示す外部磁場をとらなければならない) T_c の最も高い (10.9°K) Nb-30 Zr 合金では 75 KOe であるのに対して T_c が 8.49°K である Nb-5 Zr-62 Ti 合金は 100 KOe 以上である。前者の $\rho_{77^\circ\text{K}}$ は $31.1 \mu\Omega\text{-cm}$ 、後者の $\rho_{77^\circ\text{K}}$ は $76.3 \mu\Omega\text{-cm}$ であるから ρ_n の寄与が大きいことがわかる。

つぎに I_c を大きくする問題であるが、このためには合金の内部構造を不均質にすることが必要であつて、

(1) 強加工によつて転位、空孔などの格子欠陥の密度を増す。

(2) 熱処理によつて共析変態を行ない 1 相を 2 相に分離したり、過飽和固溶体から他相を析出させたりして相の数を増したり、また非平衡状態の中間相や析出核を導入して成分的に不均質にする。

(3) 熱処理後の加工によつて析出物と転位との相互作用によつてさらに歪エネルギーの高い構造にする。

などの方法がある。

相変態についていえば melt から常温までの間に出来るだけ多くの相変態を起し得るもので、かつ T_c の高い超電導合金を見つけて、それに適当な熱処理と強加工を加えればよさそうである。この一つの論拠として、Nb-Zr 系合金に対しては最も相変態の多い $\beta' + \beta''$ 領域の材料の I_c が他に比べて大きな値を示したこと、また変態の起りにくい Nb-Ti 系合金の I_c が他に比べて小さな値を示したことを挙げる事が出来る。この $\beta' + \beta''$ の領域でも、Nb-Zr 2 元系のときには Zr rich, Nb rich の Nb-Zr 固溶体が共存しているだけであるが、Nb-Zr-Ti 3 元系のときには Zr rich, Nb rich の Nb-Zr-Ti 固溶体が共存するために、さらに複雑な部分的濃度変動が行なわれる可能性が強く、加工度の上昇と相まつて flux をピン止めし得る不均質点が多くなつて、 $H-I_c$ 特性が良好になり得るものと考えられる。以上のことから明らかなように各試料の成分および成分比の違いにより、おのおの最も適当な熱処理条件 (その温度と時間) ならびに加工条件が存在し、現在の画一的処理により得られた試料の中で、その特性のよいものについてさらにこれらの検討を加えるならば、その特性の向上が期待される。

なお、Fig.4~6 で見られるように $H-I_c$ 特性に極大、極小をいくつか持つものがある。この現象は今までも報告されたことがある⁽⁹⁾が、その原因は判然としていない。この原因に関しては後報で詳しく述べる予定である。

V. 結 言

Nb-Zr-Ti 3 元合金のはほぼ全域にわたり実験した結果、上述のように $T_c = 9.16^\circ\text{K}$, 60 KOe において $I_c = 4.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 70 KOe において $I_c = 2.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 80 KOe において $I_c = 1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の特性を示す新しい Nb-40 Zr-10 Ti 3 元合金を見出した。この値は市販品の Nb-25 Zr をわれわれが測定した値 $T_c = 10.9^\circ\text{K}$, 60 KOe において $I_c = 2.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 70 KOe においてほとんど 0 A/cm^2 と比較すると明らかなように、はるかに強い磁場中でかなりの大電流を流し得るすぐれたものである。しかし、理論的にも実験的にも不十分なので最良成分のものについて、さらに詳しい熱処理および加工と超電導特性との関連性に関する実験を加えるならば、より良好な特性が出現すると思われるので続いてこの研究を行なう予定である。また、酸素、水素、炭素などの影響、第四あるいは第五の金属元素を加えて、さらに超電導特性を向上させる研究も予定している。

また、超電導特性測定上の問題の解決、理論的検討に必要な各種の物理測定、たとえばエネルギーギャップの温度変化、penetration depth, coherence length, mean free path などの相互の関係と不純物の影響、NMR からの情報、 H_{c2} ($I=0$) の温度変化、低温における電子比熱などの測定が必要であらう。

(9) C. P. Bean, M. V. Doyle and A. G. Pincus: Phys. Rev. Lett., 9 (1962), 93.