日本金属学会誌

第 34 卷

論 文

Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金板の磁場-
臨界電流密度特性について*

北田正弘** 土井俊雄** 梅沢 正**

Masahiro Kitada, Toshio Doi and Tadashi Umezawa: Applied Magnetic Field-Critical Current Density Characteristics for Superconducting Nb-40 Zr-10 Ti Alloy Sheets. Anisotropies in the $H-J_c$ characteristics of the rolled Nb-40 Zr-10 Ti alloy sheets were investigated. $H-J_c$ characteristic of various heat-treated specimens were measured at 4.2°K in a transverse magnetic field.

The results are as follows:

(1) When the rolled plane is parallel to the applied magnetic field, the critical current density is 1.7×10^5 A/cm² at 60 kOe. In case the rolled plane is normal to the applied magnetic field, however, the critical current density decreases to about $\frac{1}{3}$ to $\frac{1}{6}$ of the above value.

(2) The most suitable treatment to increase the critical current density of the specimens is the intermediate heat treatment at 700°C for 1 to 5 hr.

(3) When the rolled plane is fixed parallel to the applied magnetic field and only the angle of the rolling direction to the applied magnetic field is changed, the critical current density of the specimens is not dependent upon the above angle. But, when the rolled plane is normal and the rolling direction is parallel to the applied magnetic field, the critical current density decreases to about $\frac{1}{2}$ to $\frac{1}{3}$ of the value for the specimen whose rolling direction is normal to the applied magnetic field.

(Received May 22, 1969)

I. 緒 言

合金系硬超電導体の臨界電流密度 (以後 J_c と呼ぶ) は硬超電導体の金属組織と密接に関係し、転位、不純物原子および析出物などの存在により非常に大きな変化をする。一般に圧延法によって製造された板状の材料においては、引抜法により作られた線材料に比較して内部微細構造の異方性は大きい。つまり線材料においては磁束線の有効なピン止め点となるような転位の壁あるいはファイバー境界 (以後この場所に優先析出する析出物の偏在性も含めてこれらの部分を欠陥層と呼ぶ) は丁度木材の年輪のような形 (線の

横断面) を持っているのに対して、圧延により製造された板の欠陥層は1冊の本のように薄板状の欠陥層が欠陥の少ない薄板と交互に積み重ねられたような形をしている。この板材料の方向性の強さは圧延加工による集合組織とこのファイバー境界部分に時効処理によって優先析出した析出物の量や組成、大きさなどによって差が出てくるが、加工方向を軸としてこの軸に直角な磁場中で試料を回転した場合を考えると、磁場に対する組織の異方性は線材料に比較して、板材料の方が非常に大きい。このため内部微細構造に敏感な J_c は外部磁場と超電導合金板との角度 (あるいは電流の方向) により大きな異方性を有するようになる。Nb⁽¹⁾, Nb-Zr 合金⁽²⁾⁽³⁾, その他の Nb 合金⁽⁴⁾⁽⁵⁾ などの超電導合金

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

* 1967年10月 本会札幌大会に発表; 硬超電導体の研究 (第9報)

(1) D. Kramer and C. G. Rhode: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 192.

板においては、外部磁場と板の圧延面が平行なときに最も J_c が大きく、直角な場合には最小となることが報告されている。したがって製造価格とか品質管理などの点で優れていても、実際にマグネットを巻いた場合には、磁場の方向と板の面が直角になるような部分があると、この部分で全体に流すことのできる電流値は低く押えられて、それ以上の電流を流すことはできない。そのため、超電導合金板の実用化はこの H - J_c (磁場-臨界電流密度) 特性の異方性に左右され、したがって、この異方性の除去が大切な問題となってくる。本研究は、線材として大きな J_c を有する Nb-40 Zr-10 Ti 合金の圧延板の H - J_c 特性の異方性を詳細に調べて、板材料としての実用性、および実用化の目途となるような基礎的な知見を得ることを目的として、種々の加工と熱処理を加えた試料の H - J_c 特性の異方性を調べたものである。本報では、まず H - J_c 特性の測定結果について報告する。

II. 実験方法

試料は電子ビーム溶解炉で 45ϕ (単位は mm, 以下同じ) の鋳塊とし、加工と熱処理を加えて 1^t の板にしてから、 $950^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の均一化焼鈍を行ない出発材料にした。最終熱処理試料はこの 1^t の板を 0.1^t まで冷間圧延して熱処理を行ない、中間熱処理試料は途中 0.2^t で熱処理してから 0.1^t の板にした。 H - J_c 測定用に使った試料の大きさは $2'' \times 0.1^t \times 15^t$ である。

H - J_c 特性の測定は全て 4.2°K の液体ヘリウム中で行なった。臨界電流値は試料と並列につないだ $2 \text{ m}\Omega$ のシャント抵抗の電圧が数 μV に達したときの値をとった。また H - J_c 特性の異方性は Fig. 1 (a) のように、板の圧延方向を電流の方向と平行にして電流の方向 (= 圧延方向) と外部磁場を直角とし、電流の方向を軸として圧延板を回転し、圧延板の圧延面と外部磁場との角度を変えて測定した。このとき、外部磁場と圧延板の圧延面が平行なときを 0° とし、

Fig. 1 Schematic representation of α and β relation between rolled sheet and applied magnetic field

直角のときを 90° とした (以後この角度を β とする)。次に圧延方向による変化を観察するために、Fig. 1 (b) のように圧延方向を 0° として圧延面内で 90° まで回転した数個の角度 (この角度を α とする) を有する試料を切り取り、この試料について $\beta=0^\circ$ から 90° までの H - J_c 特性を測定した。

また、X線回折はデバイ・シェラー法で行なった。

III. 実験結果

1. 圧延板の J_c の熱処理温度依存性と その X 線解析結果

Nb-40 Zr-10 Ti 合金の H - J_c 特性はすでに報告したように、 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で中間熱処理を行ない⁽⁶⁾、 J_c を増大させる。このときの相分離反応は $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ で表わされる。圧延板の場合も相分離反応はこれと同様であり、 J_c の熱処理温度あるいは処理時間依存性を最初に調べた。Fig. 2 に $\alpha=0^\circ$, $\beta=0^\circ$ における最終熱処理と中間熱処理に対する依

Fig. 2 Critical current density vs. applied magnetic field of Nb-40 Zr-10 Ti sheets, α , $\beta=0^\circ$

- (2) M. S. Waker and M. J. Fraser : *Superconductors*, Interscience, (1965), 99.
- (3) 太刀川, 吉田 : 本会東京大会 第 60 回講演概要集, (1967), 175.
- (4) E. Hoag : *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 1183.
- (5) Tomiyama, M. Watanabe, T. Hirasawa, M. Umeda, M. Kimura, Y. Aiyama and T. Nagashima : 1967 年低温国際会議前刷, III-12 a 7-1.

存性を示した。これからもわかるように、中間熱処理をすれば線材と同程度の J_c を有する板材が得られる。圧延板の場合も線材と同様に中間熱処理をした試料の J_c の方が大きい。Table 1 はこれらの試料について X 線回折し、解析した結果を示す。 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ においては $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ で

- (6) 土井, 三谷, 梅沢 : 金属学会誌, **30** (1966), 133.

示される 2 相分離反応が起こり、 β' と β'' とが析出する。700°C×1 hr 程度ではまだ β が残留しているが、700°C×10 hr 位になると β 相はほとんど観測されなくなり、完全に 2 相分離をする。僅かに X 線に観測される α 相は、試料の加熱と冷却時に出現したのと考えられる。570°C では α , β , β'' も析出するはずであるが、X 線のには観測されなかった。多分熱処理時間が短かいためであろう。

Table 1 Results of X-ray analysis on Nb-40 Zr-10 Ti alloy

Process of heat treatment	Phase
1 ^t (950°C×1 hr) →0.2 ^t →0.1 ^t → { 570°C×1 hr 700°C×1 hr 800°C×1 hr 1100°C×1 hr →700°C×10 hr→0.1 ^t	β β , β' , β'' , α β , β' , β'' , α β β' , β''

2. 焼鈍試料とこれを時効した試料の H - J_c 特性

焼鈍された試料において、析出物は存在せず、加工による集合組織も破壊されて、新しく再結晶した欠陥の非常に

Fig.3 Critical current density vs. applied magnetic field of Nb-40 Zr-10 Ti sheets

少ない結晶粒からできている。しかしながら、組織的異方性が全くないわけではなく、結晶型と焼鈍前の加工度依存するような再結晶集合組織、あるいは再結晶中の転位の消滅過程において、残留したままの転位などが異方性をもって分布している。

Fig.3(a)は、1100°C×1 hr 均質化焼鈍した試料の $\alpha=0^\circ$ で $\beta=0^\circ$ と 90° における H - J_c 特性である。均質化焼鈍した試料の J_c は、析出物あるいは格子欠陥が非常に少ないので、時効試料に比較して J_c は非常に小さいが、 $\beta=0^\circ$ に比較して $\beta=90^\circ$ のときの J_c は幾分小さくなっている。Fig.3(b)は、1100°C×1 hr の均質化焼鈍処理をした上記の試料に、さらに 700°C×1 hr の時効を行なったときの $\alpha=0^\circ$ で $\beta=0^\circ$, 90° における H - J_c 特性で、焼鈍試料と同様に $\beta=0^\circ$ のときの J_c の方が 90° のときより大きく、僅かながら H - J_c 特性の異方性を示している。

3. 圧延加工試料とこれを 700°C で時効した試料の H - J_c 特性

Fig.4 は 0.2^t で 1100°C×5 hr の焼鈍をしたのち、0.1^t に冷間圧延した試料と、これを 700°C×1 hr 時効した試料

Fig.4 Critical current density vs. applied magnetic field of Nb-40 Zr-10 Ti sheets

の $\alpha=0^\circ$ で $\beta=0^\circ$, 90° のときの H - J_c 特性である。加工のままの試料の H - J_c 特性の異方性は、焼鈍試料に比較して、外部磁場との角度 β への依存性が、かなり大きくなっている。

加工試料を 700°C×1 hr 時効処理した試料の H - J_c 特性をみると、 J_c は同様に $\beta=0^\circ$ のときが最も大きく、また、低磁場側程 $\beta=90^\circ$ のときの J_c に対する差が大きくなっている。

4. 中間熱処理試料の H - J_c 特性と金属組織

Fig.5 に 0.2^t (このときの圧延率は 80%) において 700°C

$\times 1 \text{ hr}$ の時効をしてから、 0.1^t まで冷間圧延した中間熱処理試料の $\alpha=0^\circ$ で β だけを変化させた場合の H - J_c 特性を示す。 J_c は中間熱処理した試料が最も大きいが、Fig. 5 でわかるように、 J_c の β 角度依存性は相当大きい。60 kOe で比較すれば、 $\beta=0^\circ$ のときの J_c に対して $\beta=90^\circ$ のときの J_c は $1/2 \sim 1/3$ になっている。

Fig. 6 は、 0.2^t で $700^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr } 45 \text{ min}$ 中間熱処理した試料の H - J_c 特性の異方性である。これからわかるように、 H - J_c 特性の β 角度依存性は $700^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の中間熱処理をした試料よりも若干小さくなり、60 kOe において、 $\beta=0^\circ$ と 90° のときの J_c の比は $1/2$ 程度に減少している。しかし、時効が進んだため、かえって過時効となって、全体的に

J_c は小さくなっている。

Fig. 7 は、上記 2 試料の 30~80 kOe における β 角度依存性をまとめたものである。

Fig. 5 Critical current density vs. applied magnetic field of Nb-40 Zr-10 Ti sheet, $\beta=0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ and 90° at $\alpha=0^\circ$

Fig. 6 Critical current density vs. applied magnetic field of Nb-40 Zr-10 Ti sheet, $\beta=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$, and 90° at $\alpha=0^\circ$

Fig. 7 Critical current density vs. β -angle of Nb-40 Zr-10 Ti sheet at $\alpha=0^\circ$

5. 圧延方向 α に対する H - J_c 特性の異方性

圧延加工された板試料は、それぞれかなり強い集合組織を有している。集合組織の形成されているということは、磁束線の主なピン止め点となる析出物や不純物、および格子欠陥の異方性などのほかに、単結晶程ではないにしても結晶自体はほとんど同じような方向に、同じ結晶方位を描いている。したがって、圧延板からの試料の切り取り方によって、電流の向きと圧延方向との関係、磁束線の運動する方向と圧延板の結晶方位の角度が異なってくる。つまり、

Fig. 8 Critical current density vs. α -angle of Nb-40 Zr-10 Ti sheets at $\beta=0^\circ$ and 90°

β を一定にして α を変化させれば、圧延方向の H - J_c 特性の異方性がわかる。実際に、板材料で超電導マグネットを巻こうとする場合には、磁場と板との関係が上述のごとくになることが当然予想される。

Fig. 8 は、 β 角度が 0° と 90° のとき α を変えた場合の H - J_c 特性の α 角度依存性である。これは $700^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr } 45 \text{ min}$ の中間熱処理をした試料の測定結果である。 $\beta=0^\circ$ 、つまり、外部磁場と圧延面が平行という条件で α を変えても J_c は目立った変化を示していない。このことは、 $\beta=0^\circ$ のときに、 H - J_c 特性は α 角度に依存しないといってよい。しかし、 $\beta=90^\circ$ の試料においては、 $\alpha=0^\circ$ (圧延方向に平行) のときに J_c が最も大きく、 $\alpha=90^\circ$ で最小となっており、明らかに α 角度依存性を示し、その異方性は低磁場側程大きい。

IV. 総 括

本実験の結果を総括すると、つぎのとおりである。

(1) Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金板においても、外部磁

場と圧延面が平行なときには、線材と同程度の大きな J_c が得られる。最も J_c を大きくする熱処理条件は、 700°C において、1~5 hr 中間熱処理したときである。

(2) 焼鈍試料、加工試料、これらを時効した試料、中間熱処理試料の全てにおいて、程度の差はあるが、 H - J_c 特性の異方性が存在する。これらの試料においては、 $\alpha=0^\circ$ のとき、 $\beta=90^\circ$ の J_c は $\beta=0^\circ$ のときの J_c の $1/2 \sim 1/3$ 程度である。

(3) $\beta=0^\circ$ のときの H - J_c 特性の α 角度依存性はほとんどないが、 $\beta=90^\circ$ のときには異方性を示し、その大きさは $\alpha=0^\circ$ のときの J_c に対して $\alpha=90^\circ$ のときの J_c が数分の一位である。

以上、Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金板の H - J_c 特性の測定結果について述べてきたが、金属組織および圧延によりできた集合組織との関係については次報で報告する。

終りに、研究の機会を与えて下さった日立中央研究所故前田清治郎博士ならびに谷口 哲博士に深謝いたします。