Nb-60 Ti-5 Zr 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**

Masahiro Kitada and Toshio Doi : Applied Magnetic Field vs Critical Current Density Characteristics of Superconducting Nb-60 Ti-5 Zr Alloy Sheets. Applied magnetic field (H)-critical current density (J_c) characteristics of rolled Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 300°~500°C were measured at 4.2°K in order to examine the anisotropic effect. The results are as follows :

(1) The most suitable heat treatment to increase the magnitude of J_c of the sheets is ageing at 300° or 350°C for at least about 500 or 100 hr, respectively. For the sheets aged at 350°C for 125 hr, the critical current densities $J_c(//)$ and $J_c(\perp)$, which correspond to the rolled planes parallel and perpendicular to the direction of an applied magnetic field, are determined as 1.1×10^5 and 5.8×10^4 A/cm² at 70 kOe and 3.7×10^4 and 1.8×10^4 A/cm² at 90 kOe, respectively.

(2) In case of ageing at 400°~500°C, the anisotropic effect of H - J_c characteristics (the ratio of $J_c(//)$ to $J_c(\perp)$) increases with increasing ageing temperature.

(3) The peak effect is observed in the H - $J_c(\perp)$ characteristics of the sheets and depends upon the ageing temperature and time, while it is not shown in the H - $J_c(//)$ characteristics.

(Received February 27, 1970)

I. 緒 言

硬超電導体の磁石材料としての用途は物性研究用や MHD 発電用マグネットに利用するのが主な目的であったが、最近では大型の泡箱用マグネット、核融合用の強磁場発生、超高圧電子顕微鏡用、超高速磁気浮揚列車、超電導送電線などが考えられ、ますますその重要性が増している。よく知られているように、70~90 kOe の強さの磁場を発生させるための超電導マグネットのコイル材料としては、合金系と化合物系材料があり、通常、前者ではその形状が細線で、後者では薄板状で用いられている。合金系材料を薄板状として用いることができれば、充てん率(安定化のために Cu 中に超電導材料を埋め込むが、そのときに超電導体が Cu と超電導体の複合ケーブル全体に占める体積割合)が大きくなることが期待され、また、細線の加工に比して薄板状の加工の方が容易で経済的であり、より大きな電流容量を有する超電導ケーブル(Cu 中に何枚かの超電導体が埋め込まれた複合ケーブル)の製造ができるなどの利点が考えられる。しかしながら、磁場-臨界電流密度(以後 H - J_c 特性と略す)特性に異方性があり、外部磁場と圧延板の面が直角なときには、平行なときの J_c (このときの J_c はほぼ細線の J_c に等しいと推定される)の数分の一に減少するため、 J_c の大きさが磁場と圧延面が直角な部分で支配されて線と同程度の大きさの電流を流すことができないことが欠点とされている⁽¹⁾。したがって、磁場と圧延面が直角なときの J_c を線の J_c と同程度まで大きくすれば、この欠

点はなくなる。著者らは、先に Nb-40 Zr-10 Ti(数字は at% で以後同じ)合金板の H - J_c 特性の異方性について報告した⁽¹⁾⁽²⁾。前報⁽¹⁾⁽²⁾では、磁束線をピン止めする格子欠陥(析出物も含めて)の分布が、圧延板においては丁度 1 冊の本の紙の積み重ねのように格子欠陥の少ない部分と多い部分が交互に層状に形成され、この格子欠陥の分布が外部磁場の方向によって異方性をもつために磁束線のピン止めの強さにも外部磁場と圧延板のなす角度によって異方性があらわれ、圧延面と磁場の方向が直角であるときに J_c が小さくなるのは、この条件で格子欠陥部分による磁束線のピン止め力が最も小さくなるためであると考えた。これに対して、線の場合に H - J_c 特性の異方性がみられないのは、磁束線をピン止めする格子欠陥の分布が年輪状に形成されているために磁場の方向が異なっても磁束線のピン止め力に異方性が生じないからであると推定した。

本研究は前報⁽¹⁾⁽²⁾で報告した Nb-40 Zr-10 Ti 合金よりも強い磁場(70~90 kOe)で使用できると考えられる Nb-Ti-Zr 系の Nb-Ti 側合金である Nb-60 Ti-5 Zr 合金の薄板状試料の H - J_c 特性を調べたものである。実験の主な目的は J_c (とくに外部磁場と圧延面が直角なときの J_c)を最大とする時効処理条件を見出すことにある。さらに、 H - J_c 特性とマクロにみた析出との関係、板の集合組織、引張強さおよび前報⁽³⁾で報告した析出現象などとの関係を調べて H - J_c 特性の異方性の原因を追求して、異方性をできるだけ小さくする(したがって、主に圧延面と磁場の方向が直角のときの J_c を大きくする)ための知見を得ることもある。なお、金属組織と H - J_c 特性との関係などについては次報で述べる。

(3) 北田, 土井: 金属学会誌, **33**(1969), 1115.

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

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表

(1) 北田, 土井, 梅沢: 金属学会誌, **34**(1970), 1.

(2) 北田, 土井: 金属学会誌, **34**(1970), 5.

II. 実験方法

浮揚溶解装置により作製した 10ϕ (単位は mm, 以下同じ) の鋳塊を, 鍛造により $5t$ としたのち $1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{ hr}$ の均質化焼鈍を行ない出発材料とした。試料は均質化した $5t$ の試料を冷間圧延して $0.05t$ とし, これを $2w \times 20l$ に切り, 10^{-6} mm Hg (下) の真空中で石英管 (透明) に封入後 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ で時効処理を行なった。なお, 試料を石英管に封入する際, 試料は Nb 箔で包んだ。この試料の主な不純物の量は Table 1 のごとくである。

H - J_c 特性の測定は, 前報⁽¹⁾ですでに述べた方法にしたがい, 板の圧延方向と電流方向とは常に平行で ($\alpha=0^{\circ}$ のみ), 圧延方向 (電流方向) と磁場の方向も常に直角である。また, 圧延面と磁場のなす角度 β は 0° と 90° である。Fig. 1 に磁場の方向, 電流方向, 圧延方向, 圧延面の間の関係を図示した。本文中においては $\alpha=0^{\circ}, \beta=0^{\circ}$ のときの J_c を $J_c(//)$, $\alpha=0^{\circ}, \beta=90^{\circ}$ のときの J_c を $J_c(\perp)$ で示す。なお, 本実験では β の中間角度 ($0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の間) については測定しなかった。

Table 1 Chemical composition of impurities (wt%) in specimen

Mg	Fe	Mn	Si	Al	Mo
<0.00005	0.1~0.05	0.005~0.01	<0.0005	<0.0001	<0.0005
Cu	W	Su	Cr	O	
0.0001~0.00005	<0.01	<0.0005	<0.0005	370 ppm

Fig. 1 Schematic representation of the relation among rolled plane, rolling direction, of applied field and direction of current

III. 実験結果と検討

1. 300°C で時効した試料の H - J_c 特性

Fig. 2 に 300°C で時効した例として, それぞれ 250, 360, 880 hr 時効した試料の $\beta=0^{\circ}$ と $\beta=90^{\circ}$ における H - J_c 特性を示す。Fig. 2 には圧延したままの板 (as rolled) の H - J_c 特性をも示した。圧延したまま (したがって, 磁束線をビ

Fig. 2 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 300°C

ン止めするものとしては転位, 空孔, 不純物原子だけで析出物はない状態) では 20 kOe で 10^3 A/cm^2 , それ以上の磁場では 10^2 A/cm^2 以下となり J_c は極めて小さい。 $J_c(//)$ と $J_c(\perp)$ の差は $10^2 \sim 10^3\text{ A/cm}^2$ (高い磁場でその差が小さい) で極めて小さいが, $J_c(//)$ の方が大きい。Fig. 2 からわかるように, 300°C の時効では析出速度が非常に小さいため 250 hr 程度の時効処理をしなければ J_c が 10^5 A/cm^2 程度まで増加しない。 H - $J_c(\perp)$ 特性の特徴は, 時効時間の短い試料では低磁場における $J_c(\perp)$ が低く, 高磁場側で低磁場側の $J_c(\perp)$ より大きな, 山の形を示していることである。後述するように 300°C 以外の時効によっても時効の初期にこの特徴は観察されるが, 本実験の範囲内では H - $J_c(//)$ 特性にはこのような山はみられない。

一般に, 電流と磁場の方向が直角なときに, H_{c2} の近くにおいて J_c に異常な極大がみられる現象は LeBlanc⁽⁴⁾, Berlincourt⁽⁵⁾らにより初期の研究がなされ, これを peak 効果と呼んだ。その後も peak 効果については多くの研究がみられるが, DeSorbo⁽⁶⁾により Nb においては酸素を含有させたときにだけ peak 効果が顕われるということが見出

(4) M. A. R. LeBlanc and W. A. Little : Proc. VII Internat. Conf. on Low Temp. Physics, (1961), 362.

(5) T. G. Berlincourt : Phys. Rev., **114** (1959), 969.

(6) W. G. DeSorbo : Phys. Rev., **134** (1964), A1119; Rev. Mod. Phys., **36** (1964), 90.

された。また、Hauser⁽⁷⁾、Hake⁽⁸⁾らは冷間加工した試料では、ごく普通に peak 効果のあらわれることを見出し、超電導体中の格子欠陥と磁束線の相互作用がある強さの磁場の下で、とくに強くなることがその原因であるとした。Berlincourt と Hake⁽⁹⁾ は Ti-Mo 合金圧延板で、圧延面と磁場とが直角のときに(つまり $J_c(\perp)$ のとき)だけ peak 効果が顕われるということを示した。しかしながら、本実験の圧延したままの試料においては peak 効果はあらわれなかった。これまで報告された peak 効果における J_c の最小値と最大値の差は通常 10^2 A/cm^2 のオーダーで、大きい場合でも 10^3 A/cm^2 程度が多い。本実験の Fig.3 で示される H - $J_c(\perp)$ 特性では、 $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ もの大きな差がみられる。一方、Fig.3 では従来一般に観察されている peak 効果に比較して peak の山がかなりなだらかなであり、磁場に対してもかなりの幅をもち、 H_{c2} の近くではない(この合金では 120 kOe 程度である)。しかし、peak 効果の一種と考えるとよいように思われる。すなわち peak 効果の起こる可能性が、格子欠陥と磁束線の相互作用の強さの磁場依存性に基づくとしてされているためである。外部磁場が強くなると磁束線の間隔は変化し(小さくなる)、磁束線のコヒーレンス長あるいは磁束線の間隔が析出物などのピン止め作用をする格子欠陥間の距離あるいは格子欠陥の大きさなどと同程度の大きさのときに最も磁束線と格子欠陥の相互作用が強くなると考えられるから⁽¹⁰⁾、析出物などの大きさがこの条件を満たすとき J_c の最大がみられる。このような格子欠陥と磁束線の相互作用のサイズ依存性を考慮すれば必ずしも H_{c2} の近くでのみ格子欠陥と磁束線の相互作用の大きさが極大になる必要はなく、また、格子欠陥のサイズに幅があれば peak 効果の peak の幅も広がってくると考えられるからである。前報⁽³⁾で報告した Nb-60 Ti-5 Zr 合金の析出物のサイズは $300 \sim 350^\circ\text{C}$ で時効したとき $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 位までの幅があり、上述のような磁束線を格子欠陥の相互作用の磁場依存性があっても不思議ではない。

$J_c(\perp)$ の peak 効果(と一応呼ぶ)は時効時間の増大とともに次第に小さくなり、ついには peak 効果を示さなくなる。したがって、時効時間依存性からもこの $J_c(\perp)$ が極大になる現象は格子欠陥(ピン止め点)と磁束線の相互作用であるといえる。しかし、 $J_c(\parallel)$ では現在まで得られた実験結果では peak 効果は示されない。この $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ の違いや析出物と磁束線との相互作用などの詳細は次報で述べたい。

- (7) Hauser J.J and R.G.Treuting: J. Phys. Chem. Solids, **24**(1963), 371.
- (8) R.R.Hake, D.H.Leslie and C.G.Rhodes: Proc. VIII Internat. Conf. on Low Temp. Phys., London, (1962).
- (9) T.G.Berlincourt and R.R.Hake: Phys. Rev., **131**(1963), 140.
- (10) J.Friedel, P.G.De Gennes and J.Matignon: Appl. Phys. Letters, **2**(1963), 119.

2. 350°C で時効した試料の H - J_c 特性

350°C で時効した試料の H - J_c 特性を Fig.3~5 に示す。 350°C で時効した試料の H - J_c 特性も 300°C で時効した試料と同様に時効時間の短い場合には、 H - $J_c(\perp)$ 特性に peak 効果があらわれる。

$350^\circ\text{C} \times 5 \text{ hr}$ 時効した試料を、圧延のままの試料と比較すると初期時効により敏感に $J_c(\parallel)$ の増加を示す。これに対して、 $J_c(\perp)$ では 10^4 A/cm^2 のオーダーの増加はみられず、圧延のままの試料 ($\sim 10^2 \text{ A/cm}^2$) に比較しても $5 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ 程度 (30 kOe で) の増加しかない。時効時間が $350^\circ\text{C} \times 20 \text{ hr}$ になると $J_c(\parallel)$ 、 $J_c(\perp)$ の両者ともかなり大きくなるが、 $J_c(\parallel)$ の方は 5 hr までの時効でかなり大きくなるので $J_c(\perp)$ の増加率の方が $J_c(\parallel)$ の増加率より大きい。Fig.4 に示されるように、時効時間を 50 hr 、 70 hr と増すに従って低磁場側の $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ は増加するが、高磁場側、と

Fig.3 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 350°C

Fig.4 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 350°C

Fig. 5 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 350°C

くに 90 kOe における $J_c(//)$ と $J_c(\perp)$ は飽和して, Fig. 5 (Fig. 13 参照) に示すように 125 hr 前後の時効時間を境に $J_c(//)$ は若干減少する。しかしながら, 80 kOe 以下の磁場では $J_c(\perp)$ は 400 hr の時効までわずかに増加する傾向がある。時効時間が 125 hr 以上では $J_c(\perp)$ の増加率は $J_c(//)$ の増加率より大きく, 400 hr まで増加している。これらの J_c の変化は, 時効時間の増大による析出物粒子の大きさ (あるいは種類) や分布密度の変化が原因とみられ, 前述の peak 効果とも深いつながりのあることが推定される。また, 全体的な傾向として, 時効時間の増大とともに $J_c(//)$ と $J_c(\perp)$ の差, つまり H - J_c 特性の異方性は小さくなる。

3. 400°, 450°, 500°C で時効した試料の H - J_c 特性

Fig. 6~10 に 400°, 450° および 500°C で時効した試料の H - J_c 特性を示す。

Fig. 6, 7 からあきらかなように, 400°C の時効によって

Fig. 6 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 400°C

Fig. 7 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 400°C

Fig. 9 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 450°C

Fig. 9 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 450°C

Fig. 10 Critical current density vs applied magnetic field of Nb-60 Ti-5 Zr sheets aged at 500°C

得られる $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の値は 300°C および 350°C で時効した場合に得られた値より全般的にかなり小さい (それぞれの磁場に対して). さらに, 40~50 kOe 以下の $J_c(\parallel)$ は 75 hr 前後を境にして減少し, 一方, $J_c(\perp)$ は $J_c(\parallel)$ に遅れて増加してゆく (350°C で時効した場合と同様の挙動である) が, 時効時間が 75 hr 以上になるとあまり変化がなくなる. しかし, 80 kOe 付近の高磁場では (Fig. 13 参照) 最大の J_c は 25 hr 付近にある. また, 時効初期に低磁場側の $J_c(\perp)$ が低く, 時効時間が増すと低磁場側の $J_c(\perp)$ は増大するが高磁場側の $J_c(\perp)$ はある時効時間以降では減少してくるという傾向 (80 kOe では 25 hr 以降) は 350°C で時効した試料と同様である. さらに, 300°C および 350°C で時効した試料の $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ の比に比較して 400°C で時効した試料の $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ の比は 2 倍位大きく, いわゆる H - J_c 特性の異方性が大きい.

Fig. 8, 9 は 450°C で時効した試料の H - J_c 特性であり, $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ は 400°C 以下の時効試料に比較してかなり小さく, その $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ は小さいものでも 10 前後で非常に大きい. 450°C で時効した試料の J_c の時効時間依存性は, 前述までの 300°C~400°C で時効した試料と異なり, J_c が時効時間に対して二つのピーク† (後のピークは長時間の時効を詳細に行っていないので不明確である. Fig. 13 参照) を有することである. これは前報⁽³⁾ でも析出物との関係であろうと報告したが, 析出物の種類 (G.P. 帯, κ 相, α -Ti 相⁽³⁾) が異なれば当然析出物の分散度や析出物と磁束線との相互作用にも変化が起ってくるので時効による析出物相の変化に対応しているものと思われる.

Fig. 10 は 500°C で時効した試料の H - J_c 特性であるが, 450°C で時効した試料の H - J_c 特性よりさらに H - J_c 特性の異方性が大きくなっている. 500°C の時効では, J_c の大き

† 磁場に対する $J_c(\perp)$ の peak 効果と区別するため, 片仮名で示す.

さそのものも小さく, 150~200 hr で J_c は飽和してくる. 析出の挙動⁽³⁾ から考えて, 450°C で時効した場合と同様に時効時間に対して J_c が複数のピークを示す可能性も考えられるが, J_c の値そのものが小さいので本実験では 200 hr 以上の時効時間の試料について細かな検討を加えなかった.

以上述べてきたように, 400°C~500°C で時効した試料の H - J_c 特性は J_c の値そのものが 350°C などの低温で時効したものに比較して小さいばかりではなく, $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ も大きく, これらの結果から 400°C~500°C は Nb-60 Ti-5 Zr 合金板に対しての適当な熱処理温度とはいえない.

4. 時効温度および時効時間と H - J_c 特性の異方性との関係

前述のように, Nb-60 Ti-5 Zr 合金板の H - J_c 特性は 350°C で時効した場合が最もよいと思われる. Fig. 11 は 70~

Fig. 11 Relation among ageing temperature, ageing time, and $\{J_c(\parallel)/J_c(\perp)\}$ (C ; at 70 to 90 kOe) of Nb-60 Ti-5 Zr sheet

90 kOe (70~90 kOe では試料により多少の差はあるが, $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ の値は余り変わらないので 70~90 kOe の $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ の平均をとって示した) で得られた $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ から超電導合金板の H - J_c 特性の異方性 $J_c(\parallel)/J_c(\perp) = C$ を求め, 時効時間と時効温度との関係をプロットしてみたものである. 70~90 kOe で最も $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ が小さい値は 1.5 で, 300°C~350°C の長時間時効試料である. $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ が最も大きいのは 500°C で時効した試料で 15 である. しかしながら, 前述のように $J_c(\perp)$ が peak 効果を示したり, 低磁場側と高磁場側の $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ が時効時間に対して同じような挙動 (時効時間に対する J_c の増加の仕方) を示さないの, 低磁場から高磁場までのそれぞれの磁場の強さでの $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ の時効時間あるいは時効温度を調べ, 析出物の大きさや分散度, ピン止め力あるいは磁束線の間隔 (磁場が高くなると小さくなる) による析出物と磁束線との相互作用の強さを考慮に入れて将来検討する必要がある.

一方, $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ で H - J_c 特性の異方性を示すと, 前報⁽²⁾ で考察したように, 合金板の格子欠陥層と磁束線の相互作用の強さを相対的に $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の条件で考え

て議論する場合には、 $J_c(\perp)$ が $J_c(\parallel)$ より小さくなるという原因を研究する上で有効であるが、工学的な意味では必ずしも適当な材料の特性判定の表現とはいえない。なぜならば、 $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ がともに小さくてもその差が小さければ $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ は小さく、一見 H - J_c 特性に異方性がなくて特性のよいようにみられ、 $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ が両方とも大きくてもその差が大きければ $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ は大きくなり特性は劣っているように見える。この欠点を是正するためには、 $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ の大きさをも含めた表示法にすればよい。たとえば、 $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ に $J_c(\parallel)$ 、 $J_c(\perp)$ あるいは $J_c(\parallel) + J_c(\perp)$ を乗じたり、逆に $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ をこれらで除して、その値を比較して特性の良し悪しの目安とすることができる。Fig. 12 はその試みとして $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ を $J_c(\parallel) + J_c(\perp)$ で除した例 (Fig. 12 中 C で示した) で†、数の小さくなるほど異方性が小さく $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ が大きいことを示す。Fig. 11 と比較した場合、300°~400°C ではあまり変化はないが、450°C 前後ではかなり様相が異なっている。300°~400°C の時効温度であまり変化のないのは、Nb-60 Ti-5 Zr 合金板をこの温度領域で時効した場合には、 $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ が大きくなると H - J_c 特性の異方性も小さくなることを示している。450°C で Fig. 11 および Fig. 12 で示した数値が時効時間に対して一度増加してその後減少するのは、Fig. 8 および Fig. 9 で示したように、 $J_c(\perp)$ が peak 効果を示すためでもある。

Fig. 12 Relation among ageing temperature, ageing time, and $\{J_c(\parallel)/J_c(\perp)\} / \{J_c(\parallel) + J_c(\perp)\}$ (C; at 70 to 90 kOe) of Nb-60 Ti-5 Zr sheet

Fig. 13 は 70~90 kOe における $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の代表例として 80 kOe での $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の値を時効時間に対してプロットしたものである。前節で H - J_c 特性の代表的な例を示して時効時間と時効温度による H - J_c 特性を説明したが、peak 効果があるので磁場の強さにより $J_c(\perp)$ の増加の速さに違いがあり、ピーク効果のある磁場の方が時効初期の J_c の増加率が大きい。300°~400°C の時効温度では、前節で述べたように J_c は比較的単調に増加 (増

減) するが、450°C で時効したときには時効時間に対して J_c のピークが二つみられる。300°~400°C で数千時間以上の長時間時効をした場合には、あるいは析出相の変化により時効時間に対して複数のピークが現われなはいとはいえないが、1000 hr 程度までは中間相などの析出はなく⁽³⁾、

Fig. 13 Critical current density (A/cm² at 80 kOe) vs ageing time of rolled Nb-60 Ti-5 Zr sheets and wire

したがって J_c も単調な変化をするものとみられる。500°C においては 100 hr 前後で最大値をとるだけで、450°C でみられたような時効時間に対する二つのピークがみられない。析出物の種類が時効時間によって変わることを考慮すれば⁽³⁾、時効時間に対して二つのピーク (5 hr 以内にあるものと推定される) を示してよいと思われるが、50 hr 程度までの J_c の変化を詳細に調べなかったため不明である。

5. 線材および他の合金板との比較

Fig. 13 中に 80 kOe における線材†† (0.25 mmφ で Fig. 13 中 wire と示す) の J_c を示した。 J_c の最も大きな 350°C の場合だけ示した。300°C×1000 hr 時効した試料の J_c は 350°C×400 hr 時効した試料の J_c より小さい。400°~500°C で時効した場合も板試料と同様に 350°C で時効した試料の J_c より小さい。

350°C で時効した場合には、線試料の方の J_c の上り方が遅い。線試料の場合 300~400 hr の時効時間ではほぼ J_c は飽和するが、 $J_c(\parallel)$ より大きくならない。つまり、板試料の $J_c(\parallel)$ の方が線の J_c より大きい。この傾向は 70~90 kOe においても同じである。時効時間に対してみると、時効初期には線の J_c は板の $J_c(\perp)$ より小さく 150 hr 位で $J_c(\perp)$ より大きくなり、 J_c の飽和となったところでは、 $\{J_c(\parallel) + J_c(\perp)\} / 2$ にはほぼ等しくなっている。しかし、板の $J_c(\parallel)$ 、

† $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ を $J_c(\parallel) + J_c(\perp)$ で除した場合、単位は cm²/A となって単位電流を流すに要する試料断面積ということになるが、この値の物理的な意味が不確かなので、単なる目安として単位は省いた。

†† 本実験で用いた合金板と同じ原料、同じ溶解方法で作製して、線引した試料で、試料中の不純物量は Table 1 と同じ程度である。

$J_c(\perp)$ と線の J_c とは試料の加工方法および加工度(線は 98.4%, 板は 99.0%, 何れも断面減少率)が異なるため, 磁束線をピン止めする格子欠陥の分布, 大きさなどが異なり, 厳密な比較はできない. 線の J_c よりも板の方の J_c の増加が短時間の時効時間で大きいのは, 板の加工度が大きいことも一因となっているであろう.

前節で述べたように, 薄板状の Nb-60 Ti-5 Zr 合金でも, J_c の大きさ(とくに $J_c(\perp)$ の大きさ)が 80~90 kOe で 10^4 A/cm² 以上である)からみれば, 実用に供し得る程度の超電導合金板を得られる. Nb-60 Ti-5 Zr 合金板の用途は 70~90 kOe 程度の高磁場で使用するものであるから, 90 kOe まで $J_c(\perp)$ の大きな材料が必要であり, 一方, 経済的な面から考えれば時効時間の短い方が望ましいから, $J_c(\parallel)$ と $J_c(\perp)$ が飽和値(最大値)に近い 350°C×125 hr 前後の時効を加えた試料の H - J_c 特性を有するものが最適な材料といえる. このときの 70 kOe における $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の値はそれぞれ 1.1×10^5 A/cm² と 5.8×10^4 A/cm², 80 kOe ではそれぞれ 6.5×10^4 A/cm² と 3.5×10^4 A/cm², 90 kOe ではそれぞれ 3.7×10^4 A/cm² と 1.8×10^4 A/cm² である.

先に報告⁽¹⁾した Nb-40 Zr-10 Ti 超電導合金板は $J_c(\parallel)$ が線の場合とほぼ同じであるが, $J_c(\perp)$ は線の $1/2 \sim 1/3$ になるし, 70 kOe 以上になると $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の減少が著しい. これに対して Nb-60 Ti-5 Zr 合金板では前述のように高磁場まで $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ が大きく, 線の J_c に対して板の $J_c(\perp)$ は $3/4 \sim 3/5$, $J_c(\parallel)$ は線の J_c の $9/10 \sim 7/10$ である. しかも, Nb-40 Zr-10 Ti 合金板の 70~90 kOe における $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ は 3~5 で Nb-60 Ti-5 Zr 合金板の $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ は 1.5~2 で, H - J_c 特性の異方性は Nb-60 Ti-5 Zr 合金板の方が Nb-40 Zr-10 Ti 合金板の半分程度である.

今後の問題としては, 主に経済的な理由から J_c を最大とするまでに要する時効時間を短縮することと, $J_c(\perp)$ を線の J_c と同程度まで大きくすることである. 著者のその後の研究によれば, Ge を数%添加した Nb-Ti 合金板を 450°C~500°C で 10 hr 前後時効することにより, Nb-60 Ti-5 Zr 合金板を 350°C×125 hr 時効した試料の J_c と同じ位の J_c を有する合金板が得られる. これらについては, Nb-Ti-Zr 合金板の Ti 濃度依存性などの結果とともに後報する.

IV. 総 括

Nb-60 Ti-5 Zr 超電導合金板の H - J_c 特性の異方性に及ぼす熱処理条件を調べ, 以下の結果を得た.

(1) Nb-60 Ti-5 Zr 超電導合金板の H - J_c 特性が最も良好であるのは, 350°C では 100 hr 以上時効した試料である. 70~90 kOe における H - J_c 特性の異方性の大きさ $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$ で 1.5~2 程度で, 異方性は非常に小さい. 350°C×125 hr 時効した試料の $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ の 70 kOe における値はそれぞれ 1.1×10^5 A/cm² と 5.8×10^4 A/cm², 80 kOe ではそれぞれ 6.5×10^4 A/cm² と 3.5×10^4 A/cm², 90 kOe ではそれぞれ 3.7×10^4 A/cm² と 1.8×10^4 A/cm² である.

(2) 400°C~500°C の間の時効では, 時効温度が高くなるにつれて H - J_c 特性の異方性が大きくなり, $J_c(\parallel)$ および $J_c(\perp)$ も小さくなる.

(3) H - $J_c(\parallel)$ 特性にピーク効果はみられないが, いずれの時効温度でも H - $J_c(\perp)$ 特性はピーク効果を示す. $J_c(\perp)$ のピーク効果は時効時間が増すと小さくなる.