が可能であるにもかかわらず、球状黒鉛の内部に介在物が存在するからといって、それが直ちに球状黒鉛の核として作用したと考えるのは早計であると思われる。また、Mgの黒鉛球状化作用に関連した説として脱酸脱硫説がある。この説もMgの化学的性質にばかり目をうばわれ、それが気化して気泡になるという物理的性質の方は見落されている。黒鉛の球状化に直接役立つのは脱酸脱硫ではなく、Mgの気泡である。Mgが気化し得ないような高圧下ではいくら脱酸脱硫をしても球状黒鉛は得られない。これらの詳細については別報⁽⁵⁾を参照されたい。

V. 結 論

本研究の主な結果は次のようにまとめられる。

- (1) ポーラスプラグを通して直接吹き込む方法および溶融鉄中への溶解度の圧力依存性を利用して Ar, N₂, CO₂ 等のガスを気泡として分散させることによって球状黒鉛が形成された。
- (2) 凝固後の組織中には、空洞、中空の球状黒鉛および完全に詰まった球状黒鉛が観察された。
- (3) 本実験の結果とその関連現象について気泡説の立場から考察を行った。

文 献

- (1) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 鋳物, **49**(1977), No.5 に掲載予定。
- (2) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 564。
- (3) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 464。

- (4) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 471。
- (5) 張 博, 山本 悟, 川野 豊, 尾崎良平: 金属学会誌, **41**(1977), 479。
- (6) 球状黒鉛鋳鉄の理論と実際: 日本金属学会, 鋳鉄分科会編, (1965), 212。
- (7) 師岡保弘: 金属学会会報, **8**(1969), 598。
- (8) J. Keeverian and H.F. Taylor: Trans. A.F.S., **65**(1957), 212。
- (9) K. Herfurth: Freiberg-Forsch., H. Sect. B, **105**(1965), 267。
- (10) K. I. Washchenko and A. P. Rudoy: Trans. A.F.S., **70**(1962), 855。
- (11) I. Minkoff: Mod. Casting, **41**(1963), 66。
- (12) D. D. Double and A. Hellawell: Acta Met., **17**(1969), 1071。
- (13) I. Minkoff: Joint conference on the solidification of metals, Brighton, 1967, Paper No. B/111/15, ISI Publication, (1968), 110。
- (14) E. J. Freise and A. Kelly: Proc. Roy. Soc. London, A **264**(1961), 269。
- (15) M. Oron and I. Minkoff: Phil. Mag., **9**(1964), 1059。
- (16) 山本義治: 京大工学修士論文, 1974。
- (17) W. C. Johnson, B. V. Kovacs and J. A. Clum: Scripta Metallurgica, **8**(1974), 1309。
- (18) J. Keeverian, H. F. Taylor and J. Wulff: Amer. Foundryman, **23**(1953), 6, 85。
- (19) A. Wittmoser: Giesserei, **38**(1951), 469。
- (20) A. P. von Rosenstiel and H. Bakkerus: Giesserei Techn.-Wissen. Beih., **16**(1964), 149。
- (21) R. J. Warrick: Cast. Met. Res. J., **2**(1966), Sept., 97。
- (22) J. Pirs: Giesserei Forschung, **26**(1974), 129。
- (23) M. H. Jacobs, T. J. Law, D. A. Melfold and M. J. Stowel: Metals Technology, **1**(1974), 490。
- (24) 桃崎順二郎: 京大工学博士論文, 1959。
- (25) 川合保治, 森 克己, 岸本 誠, 石倉勝彦, 下田俊郎: 鉄と鋼, **60**(1974), 29。

急冷凝固および時効した Cu-0.4 at% Nb 合金の超伝導について

永 田 明 彦* 平 山 浩 士**
能 登 宏 七* 和 泉 修*

Akihiko Nagata, Hiroshi Hirayama, Kōshichi Noto and Osamu Izumi: Superconductivity in a Splat-Quenched and Aged Cu-0.4 at% Nb Alloy. The superconducting transition temperature and the critical current density of a splat-quenched Cu-0.4 at% Nb alloy were measured after age-treatments and the structure of some samples was observed by transmission electron microscopy. The results obtained are summarised as follows.

(1) In the samples as splat-quenched and aged at a relatively low temperature, the size of the precipitates (Nb particles) is small ($< 0.05 \mu\text{m}$) and the superconductivity does not appear above 4.2 K. But after aging at 700°C for 4 hr, large precipitates ($0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$) are observed and then the superconductivity appears above 4.2 K.

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

(2) The highest T_C observed is 5.8 K when the sample is aged at 900°C for 4 hr, and the highest J_C is about 95 A/cm² when it is aged at 800°C for 4~8 hr.

(3) The transition temperature T_C and the critical current density J_C of this sample show strong dependences on the size and the spacing of the Nb-precipitates. Therefore, it is considered that the superconductivity in this alloy is due to the proximity effect of Nb particles which precipitate on the grain boundaries.

(Received October 6, 1976)

I. 緒 言

0.1~5 at% の微量の Nb を含む Cu 合金が超伝導を示すことが最近報告され^{(1)~(3)}, Cu 自体は極低温 (0.05 K) でも, 超伝導を示さない⁽⁴⁾ので, 超伝導体である Nb ($T_C = 9.2$ K) が何らかの形で超伝導通路をつくると考えられる. すなわち, クーパー対 (Cooper pair) のリークによる近接効果⁽⁵⁾ (proximity effect) によると考えられ, Tsuei ら⁽²⁾ は結晶粒内にあらわれた微細析出物が, Gupta ら⁽³⁾ は結晶粒界に析出した Nb 粒子が超伝導通路をつくると考えた. いずれの研究においても最終的に 800°C で時効析出処理をおこなっているが, その微細組織は不明な点が多い. そのうえ, 組織状態すなわち Nb 粒子の大きさや分布等を種々かえた実験はおこなわれていない.

本研究では, Cu-0.4 at% Nb 合金を溶湯より急冷凝固し, Nb を Cu マトリックスに過飽和に固溶させ, その後の時効処理により Nb 粒子を析出させ超伝導特性の測定をおこない, 時効析出した Nb 粒子の寸法と間隔などと超伝導特性 (超伝導臨界温度および超伝導臨界電流密度) との関連を明らかにすることを目的とした.

II. 実験 方 法

99.99% 純度の無酸素銅と 99.5% 純度の Nb を用いアーク溶解により Cu-20 wt% Nb 母合金を約 40 g 作製した. 試料の Cu-0.4 at% Nb (0.56 wt% Nb) 合金は高純度アルミナなつば中で, 無酸素銅に Cu-20 wt% Nb 母合金を添加して, 高周波炉を用い真空溶解・鋳造により約 1 kg 溶製した. 急冷凝固には遠心急冷法⁽⁶⁾ (冷却速度は $10^5 \sim 10^6$ °C/sec) を用い, 幅約 1 mm, 厚さ約 0.05 mm のリボン状の試片を得た. その後, 試片を石英管に真空封入して, 2 種類の時効処理をおこなった. 1 つは 500~900°C での 4 hr の等時時効であり, 他は 800°C での等温時効である.

超伝導特性を決めるための電気抵抗の測定は, 普通の四端子法により, 試料電流 (I_s) および温度を種々に変えておこなった. 電圧端子間の距離は約 2 cm である.

組織観察は, りん酸-アルコール水溶液中で電解研磨した試片について透過電顕 100 kV でおこなった.

硬度測定は, 急冷凝固材では厚さが不均一で困難のため, 同一素材から得た圧延材を溶体化, 焼入れ, 時効処理し, ビッカース微小硬度計で 300 g 荷重で測定した.

III. 実験 結 果

1. 超伝導特性の測定結果

臨界電流の測定は, 外部磁場が零, 温度が 4.2 K の条件でおこなった. Fig. 1 は種々の温度で 4 hr 時効した場合の試料電流 (I_s) に対する抵抗 (R) の変化を示している. 600°C 時効では, 超伝導は認められないが, 700°C 以上の時効では, 4.2 K で超伝導があらわれていることがわかる. R - I_s 曲線の外挿により求めた上りの電流値 (I_c) を, 重量法により求めた試料の平均断面積で割って臨界電流密度 (J_c) を求めた. Fig. 2 は 800°C で等温時効した試片に

Fig. 1 Resistance vs current in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched and aged at various temperatures (4 hr isochronal).

Fig. 2 Resistance vs current in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched and aged for various time (800°C isothermal).

おける R - I_s 曲線であり, 2~48 hr では, I_s の小さい領域で全試片超伝導を示している.

Fig.3 は 800°C で 16 hr 時効した試料について, 抵抗 (R) の温度変化を種々の電流値 (I_s) に対して実験した結果である. I_s が小さくなるほど超伝導遷移温度は高くなり, かつ急激に遷移することを示している. 超伝導臨界温度 (T_c) は, Fig.3 の R - T 曲線の立上りの温度, すなわち完全に超伝導となる温度を $I_s=0$ に外挿して求めた.

Fig.3 Resistance vs temperature in a Cu-0.4 at% Nb alloy aged at 800°C for 16 hr (various sample current).

Fig.4 は I_s を 6 mA (一部 3 mA と 5 mA を含む) と一定とし, 4 hr 等時時効した場合の抵抗の温度変化を示す. 縦軸は, 高温側で平衡に達した抵抗値 (R_0) で規格化してある. $I_s \approx 6$ mA, $T = 4.2$ K の条件で, 800°C 以上の時効では明らかに超伝導を示すが, 750°C 以下では超伝導を示さない. 超伝導遷移は時効温度が高いほど高温側に移っている. Fig.5 は, $I_s \approx 6$ mA とした場合の 800°C 等温時効した試片の抵抗の温度変化を示している. $T = 4.2$ K で, 48 hr 時効した試料は抵抗が零とならず, 超伝導は完全ではないが, それより時効時間の短い試料は 4.2 K で完全に超伝導を示している. 800°C での時効では, $I_s \approx 6$ mA での超伝導遷移温度は, 時効時間が 8 hr で一番高くなる.

Fig.4 Resistive transition in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched and aged at various temperatures (4 hr isochronal).

Fig.5 Resistive transition in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched and aged for various time (800°C isothermal).

時効温度および時効時間に対して T_c と J_c とを描いた図がそれぞれ Fig.6 および 7 である. Fig.6 は 4 hr 等時時効試料の結果であり, T_c は時効温度とともに上昇し, 900°C で最大値約 5.8 K を示すのに対し, J_c は約 800°C 付近で最大値約 95 A/cm² を示している. 600°C 時効では, 4.2 K 以上で超伝導を示していない. Fig.7 は 800°C 時効での T_c と J_c の変化であり, T_c は約 8 hr で最大値 5.6 K をとり, J_c は 4~8 hr の間で最大値約 95 A/cm² を示している.

Fig.6 T_c and J_c vs aging temperature in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched (4 hr isochronal).

Fig.7 T_c and J_c vs aging time in a Cu-0.4 at% Nb alloy splat-quenched (800°C isothermal).

2. 硬度測定結果

急冷凝固したリボン状の試片で硬度測定を試みたが、試片の厚さが不均一のため困難であった。このため同一素材より得た 0.2 mm 厚の圧延材を 1035℃ で 1 hr 溶体化後氷水中に焼入れ、その後種々の温度で 4 hr 時効し、300 g 荷重で硬度測定をおこなった。Fig. 8 がその結果であり、硬度の最大は 600℃ 付近にあらわれている。これは超伝導特性 T_c , J_c が最良になる温度よりかなり低い温度である。

Fig.8 Hardness vs aging temperature in a Cu-0.4at% Nb alloy rolled (4 hr isochronal).

3. 透過電顕観察結果

Cu 中に Nb が分散した試片における超伝導特性は、析出する Nb 粒子の寸法と分布に関係すると考えられるので、透過電顕で組織の観察をおこなった。その結果を Photo.1 に示す。Photo.1(a)は急冷凝固のままの組織であり、析出は局部的に、特に粒界上に細かくあらわれているに過ぎない。このような細かい析出物は時々粒内にも観

察される。Photo.1(b)は 500℃ で 4 hr 時効した試片の組織であり、析出物は 0.05 μ m 以下の大きさで粒内にも比較的均一に分散しているが、しかしこの時効条件でも粒界に析出しやすい傾向がみとめられる。Photo.1(c)は 700℃ で 4 hr 時効した試片の組織であり、粒内に大小の Nb 析出粒子がみられる。大きい析出物は粗く、細かい析出物は密に分布している。Photo.1(d)は 800℃ で 4 hr 時効した試片の組織であり、700℃ 以下の時効でみられた細かい析出物は極めて少なくなり、0.1~0.2 μ m の大きさの析出物が不均一に析出している。これらの析出物は移動前の粒界に析出したことを示す分布をしており、これら粒子の間隔は 0.2~0.6 μ m である。Photo.1(e)は 800℃ で 16 hr 時効した場合の組織であり、Photo.1(d)と較べると、析出物はさらに大きく、間隔も広がっていることがわかる。Table 1 に代表的時効条件における細かい析出物および粗い析出物の寸法と間隔を示す。

Table 1 Size and spacing of Nb particles in a Cu-0.4at% Nb alloy splat-quenched and aged.

Aging condition	Fine ppt.		Coarse ppt.	
	Size (μ m)	Spacing (μ m)	Size (μ m)	Spacing (μ m)
500℃×4 hr	<0.05	<0.1~0.15	—	—
700℃×4 hr	<0.05	≤0.05	0.07~0.14	0.37~0.74
800℃×4 hr	—	—	0.07~0.19	0.19~0.57
800℃×16 hr	—	—	0.08~0.22	0.22~0.73

IV. 考 察

本研究では、溶湯から急冷凝固のままあるいは 600℃ で 4 hr 時効した Cu-0.4at% Nb 試料においては 4.2 K

Photo.1 Electron micrographs of a Cu-0.4at% Nb alloy splat-quenched.

以上に超伝導は観察されなかった。これまで報告されている Cu-Nb および Cu-Nb-Sn 希薄合金の結果では、凝固のままではほとんど加工を加えずに 4.2 K で超伝導を示す結果⁽²⁾⁽⁷⁾と示さない結果⁽⁸⁾があるが、その後の熱処理により前者は超伝導特性が改善され、後者は超伝導を示すようになる。本研究においても、700°C 以上の温度で 4 hr 以上時効した場合、4.2 K 以上で超伝導を示した。このような希薄 Cu-Nb 合金にあらわれる超伝導は Tsuei ら⁽²⁾や Gupta ら⁽³⁾により Nb 超伝導体の近接効果によると説明されている。しかし、上記の如く、Tsuei らは結晶粒内の微細析出物が、Gupta らは粒界析出物が超伝導通路になると考えた。

本研究では、Cu-0.4 at% Nb 合金の圧延材で最高硬化を示したのは 500~600°C で 4 hr 時効した場合である (Fig. 8)。この時効条件の急冷凝固試料は 0.05 μm 以下の微細析出物が密に析出している (Photo. 1(b) および Table 1) が 4.2 K 以上では超伝導を示さない (Fig. 6)。この結果は、粒子の分散が硬度に寄与する分布より粗い方が超伝導特性に適していると推察される。0.1~0.2 μm の大きさの Nb 粒子が 0.2~0.7 μm の間隔で析出した 800°C 以上の時効 (Photo. 1(d) および (e)) の場合、超伝導状態は 4.2 K 以上であられる (Fig. 6 および 7)。これらの析出物は粒界析出しやすく、時効以前に存在した粒界、すなわち移動前の粒界に析出したと考えられる分布をしていることが Photo. 1(e) および (d) より明らかである。

このように Cu-0.4 at% Nb 合金を時効してあらわれる超伝導は、粒界に沿って析出した比較的大きい Nb 粒子の近接効果に基づく超伝導通路によりひきおこされるものと考えられる。超伝導があらわれる場合の析出物の寸法に関しては、Cu-Pb 合金における Raub ら⁽⁹⁾の結果と良く一致している。

次に、析出粒子の寸法とその空間的分布が超伝導特性にどのように関係するかについて考察する。一般に超伝導材料の T_c はその組成によりおおよそ一義的に決まる値であるが、合金系超伝導材料にみられるように J_c は超伝導体の微細組織に大きく依存することが知られている^{(10)~(12)}。また試料寸法による T_c の変化に関しては、超微粒子の場合にバルクの場合よりも T_c が上昇するという報告^{(13)~(15)}があるが、これは粒子寸法が 0.01 μm 程度の場合で、近接効果の考慮を必要としない他の測定法、たとえば帯磁率等により粒子自体の T_c が測定されている。しかし、まだ Nb 粒子についての報告は見当たらない。他方、Cu 中で Nb を細線にした Cline ら⁽¹⁶⁾の実験では、試料線の直径が減少すると T_c は低下するという結果を示している。しかし、本研究における Cu-0.4 at% Nb 合金の超伝導は Nb ($T_c = 9.2\text{ K}$) が合金中に完全に連続的に析出することに基づくものではなく、 T_c も時効条件すなわち組織状態に大きく影響されている (Fig. 6 および 7)。この材料の超伝導は Nb 内のクーパー対のリークによる近接効果と考えることがで

き、この場合の T_c に関しては Silvert ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が粒子寸法との関係を理論的に明らかにしている。それによると粒子が小さくなると、すなわち粒子の大きさがコヒーレンスの長さ (coherence length) の約 3 倍以下になると T_c は急激に低下し超伝導はあらわれなくなる。純 Nb のコヒーレンスの長さは 0.038 μm といわれている⁽¹⁹⁾ので、約 0.1 μm が超伝導を示す臨界寸法と考えられる。本結果では、0.1~0.2 μm の粒子は 4.2 K 以上の温度で超伝導を示すが、0.05 μm 以下の析出物では超伝導は生ぜず Silvert らの結果とよく一致している。また彼らの理論では粒子の径が大きくなるほど T_c は高くなり、この傾向も本結果と良く一致している。しかし、本実験結果では、800°C で長時間時効すると、粒子径は大きくなるが、 T_c は逆に低下する傾向を示している。これは Table 1 で明らかなように粒子間隔が増大するためと考えられる。ここで引用した Silvert らの理論⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾では、超伝導粒子の大きさのみが問題とされ、粒子間隔は全く考慮されていない欠点がある。他方 Gupta ら⁽³⁾が Cu-0.6 at% Nb 合金の解析に用いた Deutscher ら⁽⁵⁾の考えは層状試片における近接効果を取り扱い、クーパー対のリークの距離が問題とされている。Cu 中に Nb が分散した場合に対して計算した結果、Gupta らは 0.6 μm の間隔でも 6.3 K の T_c を得ることができると示しており、本研究の結果もこれとはほぼ一致している。しかし Gupta らは組織状態をえていないため、粒子寸法に対する考察はかけている。

一方、近接効果による J_c についての理論は見当たらないが、 J_c は T_c より組織に敏感であることがバルク超伝導体の場合の類推から予想される。本研究の結果では、Fig. 6 および 7 の示すように、 J_c は T_c よりも時効条件に敏感である。 J_c は等温時効の場合も等時時効の場合も共に極大値を示す曲線となり、析出粒子寸法が 0.1~0.2 μm で粒子間隔が最小になるあたりの条件で J_c が最大値をとる。もちろん析出物の寸法にも依存するが、 J_c は析出物の間隔にはるかに強く依存し、析出粒子間隔が或る値を越えると J_c は急激に減少するものと考えられる。

以上の如く、 T_c および J_c とともに、バルク Nb ($T_c = 9.2\text{ K}$, $J_c \geq 10^5\text{ A/cm}^2$) に比較すると低い値であるが、0.1~0.2 μm の析出粒子をさらに多量にかつ密に分散させるよう Nb 量を増加すると、 T_c および J_c の高い A-15 型超伝導化合物 (たとえば Nb₃Sn あるいは V₃Ga) を分散させる方法で、 T_c および J_c の上昇をはかることができるものと思われる。このような考えのもとに Cu-Nb-Sn および Cu-V-Ga 希薄合金を本研究と同一方法で研究し、Cu-Nb 合金より高い T_c および J_c が得られている⁽²⁰⁾。

V. 総 括

急冷凝固した Cu-0.4 at% Nb 合金を種々の条件で等温時効および等時時効を行ない、 T_c および J_c の測定と、透

過電子顕微鏡による組織の観察を行ない次の結果を得た。

(1) 凝固のままかあるいは時効温度が低い場合は析出物 (Nb) が $0.05\mu\text{m}$ 以下と小さく, 4.2K でも超伝導は観測されない。

(2) 700°C で 4 hr 以上の時効では, $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の析出物があらわれ, 4.2K 以上の温度で超伝導を示すことが観測された。

(3) T_c および J_c はともに析出物の方法および間隔に依存するが, その程度は J_c の方がはるかにいちじるしい。

(4) 本実験で得られた T_c の最大値は 900°C で 4 hr 時効した場合の 5.8K であり, J_c の最大値は 800°C で 4~8 hr 時効した場合の約 $95\text{A}/\text{cm}^2$ である。

(5) T_c および J_c が高い場合は $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の Nb 粒子が粒界に析出した組織であることが透過電顕観察から明らかになった。したがって本合金の超伝導は粒界に析出した $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の Nb 粒子の近接効果にもとづくものと考えられる。

終りに, 急冷凝固装置利用および低温装置利用の便宜をそれぞれ与えて下さった増本 健教授および武藤芳雄教授および試片の急冷凝固を行なって下さった富沢史郎技官 (現在, 東京電気化学 K.K.) に深謝します。

文 献

- (1) R.H.Borcherts and A.H.Silvert : Bull.Am. Phys.Soc., **13**(1968), 379.
- (2) C.C.Tsuei and L.N.Newkirk : J.Mat.Sci., **8**(1973), 1307.
- (3) A.Das Gupta, B.L.Mordike and L.Schultz : Mat.Sci.Eng., **18**(1975), 137.
- (4) N.Kürti and F.Simon : Proc.Roy.Soc.London, **A 151**(1935), 610.
- (5) G.Deutscher and P.G.De Gennes : Chapter 17, *Proximity Effects in Superconductivity*, Superconductivity Vol.2 ed. by R.D.Parks, Marcel Dekker, New York, (1969), 1005.
- (6) T.Masumoto and R.Maddin : Acta Met., **19**(1971), 725.
- (7) R.Roberge and R.D.McConnell : Scripta Met., **8**(1974), 1267.
- (8) R.G.Sharma and N.E.Aleksivskii : J.Phys. D : Appl.Phys., **8**(1975), 1783.
- (9) C.J.Raub and E.Raub : Z.Physik, **186**(1965), 310.
- (10) A.H.Campbell and J.E.Evetts : Adv. in Physics, **21**(1972), 199.
- (11) E.J.Kramer : J.Electronic Mat., **4**(1975), 839.
- (12) 太刀川恭治 : 超伝導材料の問題点, 強誘電体と超伝導体, 安達健五編, 丸善, (1975), 241.
- (13) S.Matsuo, H.Sugiura and S.Noguchi : J.Low Temp.Phys., **15**(1974), 481.
- (14) S.Matsuo, H.Miyata and S.Noguchi : J.J.Appl. Phys., **13**(1974), 351.
- (15) F.R.Gamble and E.J.Shimshick : Phys.Letters, **28 A**(1968), 25.
- (16) H.E.Cline, B.P.Strauss, R.M.Rose and J.Wulff : J.Appl.Phys., **37**(1965), 5.
- (17) William Silvert and Amrenda Singh : Phys. Rev.Letters, **28**(1972), 222.
- (18) William Silvert : Solid State Communi., **14**(1974), 635.
- (19) 大塚泰一郎 : 超伝導, 強誘電体と超伝導体, 安達健五編, 丸善, (1975), 131.
- (20) A.Nagata, H.Hirayama, K.Noto and O.Izumi : to be published.