Nb-Ti 超電導材料の最近の動向

武井 広 見*

1. はじめに

超電導材料研究、導体開発およびマグネット技術の分野において、多くの経験が積み重ねられた結果、現在では、核融合、MHD 発電、エネルギー貯蔵、高エネルギー物理、磁気浮上等への超電導の大型応用が行われようとしている^{(1)~(3)}。この意味において、超電導現象を利用した応用開発は物理学からエンジニアリングの分野に移ろうとしている。1911 年、オランダの Kamerlingh-Onnes により超電導現象が発見された後、1950 年代になって、Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって微視的理論が展開され、超電導現象の本質が解明されるに至った。ほぼ同じ時期に、Nb-Zr や Nb₃Sn 等において優れ

図1 Cu 安定化 Nb-Ti 極細多芯超電導導体 (外径: 1.5 mm, Nb-Ti フィラメント: 846 本, Cu/Nb-Ti 断面積比: 3, 臨界電流: 800 A, 5 T)。

* 豊橋技術科学大学講師; 工学部電気・電子系
Recent Trends in Nb-Ti Superconducting Materials;
Hiromi Takei (Dept. of Electrical Engineering and
Electronics, Toyohashi Univ. of Technology, Toyohashi)
Keywords: niobium-titanium alloy, superconductor, critical
temperature, upper-critical field, critical-current density,
martensitic transformation, omega transformation
1982 年 9 月 30 日受理

た臨界特性 (臨界温度 T_c , 上部臨界磁界 H_{c2} , 臨界電流密度 J_c) が見出され、1960 年代にはいるとそれらの材料を用いた実用化研究が急速に進められるようになった。超電導線材として最初に実用化されたのは Nb-Zr 合金 (Nb-25%Zr, Nb-33%Zr, 質量パーセント, 以下略) である。しかし、この材料は加工硬化が激しく安定化材との複合加工が困難であり、また H_{c2} が低いことから、Cu 安定化 Nb-Ti 極細多芯線 (図1) が開発され、導体の磁気不安定性が解消されるに至り全く用いられなくなった。Nb-Ti 合金も初期には Ti 濃度の高い Nb-65%Ti 合金が用いられたが^{(4)~(6)}、やはり加工性と臨界特性に問題があり、現在では低 Ti 濃度の合金が使用されている。すなわち、アメリカでは Nb-46.5%Ti、ドイツでは Nb-50%Ti 合金が標準組成となり、我が国でもこれらの合金に近い組成のものが用いられている。さらに、我が国では第3添加元素による Nb-Ti 合金の改良研究が活発に行われ、Nb-Ti-Zr⁽⁷⁾、Nb-Ti-Ta⁽⁸⁾、Nb-Ti-Zr-Ta⁽⁹⁾ 等の 3 元、4 元合金が開発された。

Nb-Ti 超電導体は、磁界が 9 T (tesla) を越えると J_c が急激に減少するため、通常 8~9 T までのマグネット

図2 Nb-Ti および Nb₃Sn 線材の臨界電流に及ぼすひずみの影響⁽¹⁰⁾ (○, △は応力下, +は応力除去後)。

に用いられている。それ以上の高磁界に対しては Nb_3Sn 金属間化合物系超電導体が使われる。しかし、 Nb_3Sn 化合物は極めて硬くて脆く、図 2 に示すように 1% 以下のひずみで J_c が著しく減少するために⁽¹⁰⁾、特に電磁力の大きな核融合等の大型マグネットの開発では高度な技術が要求される。このため、HeII を用い導体温度を 2 K 以下にして J_c を増加させることにより、Nb-Ti 系超電導体を 12 T の高磁界にまで使おうとする動きもある⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

Nb-Ti 超電導材料に関して、これまで既に材料特性^{(13)~(15)}、機械的性質⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、導体加工⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾等についていくつかの集録があるが、ここでは、材料の基礎研究と導体開発の関連に着目しながら、最近の Nb-Ti 系材料研究の動向をまとめた。

2. Nb-Ti 合金系における相変態

(1) 平衡状態図

超電導臨界特性のなかで特に J_c は、析出物や格子欠陥が磁束線に対するピン止め中心になるため、析出物の分布や転位組織と密接な関係がある。超電導導体の製造工程で内部組織を最適化し J_c を増加させるためには、相変態に関する情報が実用的な観点からも極めて重要である。

図 3 に、Larbalestier によってまとめられた Nb-Ti 系の平衡状態図を示す^{(13)(20)~(27)}。高温相の β 相は bcc で、Ti と Nb の原子半径がほぼ等しいため、格子定数は組成依存性が小さく、Ti 濃度の増加と共にわずかに減少する (Nb: 0.330 nm, Nb-44%Ti: 0.328 nm)⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。 α 相は hcp で ($a_\alpha=0.296$ nm, $c_\alpha=0.471$ nm, $c/a=1.59$)、粒界やセル壁に優先析出し易く、加工により析出は著しく促進される^{(28)(30)~(33)}。石田ら⁽²⁸⁾は、 α 相は、溶体化処理材では $\{100\}_\beta$ 面を晶癖面とする板状の遷移相 (t 相) を経て析出し、加工材では β 相から直接析出すると考えている。 α 相と β 相の方位関係は、溶体化処理材、加工

図 3 Nb-Ti 合金の状態図。

材共に、 $bcc \rightarrow hcp$ マルテンサイト変態における Burgers の関係 $\{(0001)_\alpha // (1\bar{1}0)_\beta, [11\bar{2}0]_\alpha // [111]_\beta\}$ に一致している⁽²⁸⁾⁽³³⁾。 α 相析出の温度が低く析出速度が遅いため、状態図で α 相と β 相の境界を実験的に決めるのは難しく、研究者により結果が異なっている。図 3 の Kaufman⁽²⁰⁾の境界線は正則溶体近似による計算結果であり、実験データの存在しない 900 K 以下の領域についても推定している。また、Koulら⁽³⁴⁾は熱力学的考察からモノテクノイド反応を含む新しい状態図を提案しており、特に Ti-Nb 系ではスピノーダル分解が起る可能性が大きいことを指摘している。

(2) マルテンサイト変態とオメガ変態

多くの Ti 合金や Zr 合金においてマルテンサイト変態とオメガ変態の存在が知られている^{(35)~(37)}。Ti-Nb 系合金においても、約 10%Nb までは hcp マルテンサイト相 (α')、それ以上の Nb 濃度では斜方晶マルテンサイト相 (α'') および ω 相が出現する。 α'' 相の格子定数は、Nb-67%Ti の場合 $a_{\alpha''}=0.317$ nm, $b_{\alpha''}=0.485$ nm, $c_{\alpha''}=0.465$ nm であり、これは α 相がひずんだ形と考えられ、 α 相と α'' 相の c 軸、 α'' 相の a, b 軸と α 相の斜方晶軸が対応する⁽²⁶⁾。 β 相との方位関係は、 $[100]_{\alpha''}$ と $[010]_{\alpha''}$ がそれぞれ $\langle 001 \rangle_\beta$ と $\langle 110 \rangle_\beta$ から 2° 傾き、 $[001]_{\alpha''}$ と $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ が平行であり⁽³⁰⁾、これは Burgers の関係に準ずると言える。図 3 には、 $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態の M_s 点と組成の関係が示されている^{(25)~(27)}。Ti 濃度が 65% 以下の M_s 点は十分調べられていないが、高 Ti 濃度側の M_s 点を外挿すると、4.2 K では 43~50%Ti となり、実用合金においてマルテンサイト変態の生ずる可能性が指摘されている⁽¹⁶⁾。Baker⁽²⁷⁾は Nb-65%Ti 合金の形状記憶効果を、Easton と Koch⁽³⁸⁾は Nb-48%, -45%Ti 合金を 4.2 K で引張試験し擬弾性やセレーションを報告している。これらは加工誘起マルテンサイト変態が可逆的に動く双晶に起因すると考えられている。Pasztor と Schmidt⁽³⁹⁾は、超電導体の擬弾性やセレーションをアコースティックエミッションで調べ、導体やマグネットのトレーニング効果との関係を考察し、室温において導体に予ひずみを与えることがトレーニング効果の減少に有効であるとしている。

ω 相は、焼入れ中やその後の時効によって生じる⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。Hickman⁽²⁹⁾によると、 ω 相は Nb-58%Ti 合金では 473 K 以上の時効により析出するが、50~55%Ti 合金ではその存在は認められないとされていた。しかし最近、44%Ti⁽²⁸⁾、48%Ti 合金⁽³³⁾でも ω 相が析出することが報告されている。 ω 相は hcp で、その格子定数は $a_\omega=0.463$ nm, $c_\omega=0.284$ nm ($c_\omega/a_\omega=0.613$)、 β 相との方位関係は $(2\bar{1}10)_\omega // (1\bar{1}1)_\beta$, $[0001]_\omega // [111]_\beta$ である⁽²⁸⁾

(33) (40). ω 相の c 軸は β 相の $[111]_{\beta}$ 軸に, 3つの a_{ω} 軸は β 相の $[1\bar{1}0]_{\beta}$, $[0\bar{1}1]_{\beta}$, $[10\bar{1}]_{\beta}$ に対応し, $a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta}$, $c_{\omega} = (\sqrt{3}/2) a_{\beta}$ ($c_{\omega}/a_{\omega} = \sqrt{3}/2\sqrt{2} = 0.613$) の関係を満たすため ω 相は β 相によく整合する. また, ω 相粒子の形状は, 主軸が c_{ω} 軸に一致する回転楕円体である⁽³³⁾.
 (40). ω 相形成のメカニズムについては, 西山⁽³⁶⁾による詳細な解説を参照されたい. ω 相の析出は, 焼入れ速度や加工によっても影響される. 急冷により α'' 相が形成されたり, 時効前の加工により α 相の析出が促進されると, ω 相の形成は抑制される⁽³⁰⁾. 堀内ら⁽⁴¹⁾は, Nb-19%Ti-33%Zr-15%Ta 4 元合金は, 823 K 以上では 2 相分離 $\{\beta \rightarrow \beta' (\text{Nb-rich } bcc) + \beta'' (\text{Zr-rich } bcc)\}$, 823 K で 3 相共存 ($\beta \rightarrow \alpha + \beta' + \beta''$), 823 K 以下では共析変態 ($\beta \rightarrow \alpha + \beta''$) することを報告している. ここで, ω 相は, 2 相分離, 3 相共存, 共析変態過程いずれの場合も準平衡相として存在する. この ω 相は, $c_{\omega}/a_{\omega} = 0.627$ であり, Zr 系合金で観察されている ω 相に類似していると考えられている.

3. 超電導臨界特性

T_c および H_{c2} は電子構造に大きく依存するため化学組成によってほぼ決められるが, J_c は磁束線のピン止め中心の分布状態によって著しく変化する. 特に導体製造メーカーでは, 導体の製造技術開発の一環として, 内部組織を最適化するための加工・熱処理条件の研究に力が入られ, 近年の Nb-Ti 系実用導体の J_c は著しく改善されている. これに関連して, 最近, 藤井⁽⁴²⁾によって我が国の実用導体の臨界特性に関して, 各メーカーにおける臨界値の定義と測定方法が調べられた. その結果, それらはメーカーの間でかなり異なっており, 数値だけによる単純な比較には問題があることが指摘されている. 臨界値の定義についていくつかの議論があるが^{(43) (44)}, 超電導の広範な応用が進められている現在, 定義の統一と測定方法の標準化が望まれる.

(1) 臨界温度 (T_c) および上部臨界磁界 (H_{c2})

図 4, 5 に, Nb-Ti 合金の T_c および 4.2 K の H_{c2} と組成の関係を示す^{(45)~(55)}. 図中の黒色の印は, J_c を増加させるための加工と熱処理が加えられた線材に関する結果である. T_c , H_{c2} 共に Ti 濃度の増加に伴い測定者による差異が大きくなっている. これは Ti の過飽和度の増加によって試料作製中に α 相や ω 相の析出が起こり易くなり, マトリックスの組成が変化することによると考えられる. また, T_c に比べて H_{c2} のばらつきが大きいのは, H_{c2} の測定値は試料電流の大きさや試料の加工履歴によって変化するだけでなく, T_c の遷移幅が高々 0.1~0.2 K であるのに対し, H_{c2} のそれは 0.5~1.0 T あり, 臨界値の決め方によっても異なることによる.

図 4 Nb-Ti 合金の臨界温度 (T_c).

図 5 Nb-Ti 合金の 4.2 K における上部臨界磁界 (H_{c2}).

Hawksworth ら⁽⁵⁶⁾は, ピンニング力 F_p ($F_p = J_c \cdot B$, B 磁束密度) ~ 磁界曲線で $F_p \rightarrow 0$ の磁界を H_{c2} とするのが妥当としている. この方法に従えば, 微小電流を通电して抵抗発生開始点から求めた H_{c2} より約 1 T 低くなり, 従来の測定値が過大評価されている可能性もある. T_c が極大値を示す組成は, Bychkov ら⁽⁴⁸⁾の結果以外は Nb-25%Ti (価電子濃度 $e/a = 4.6$) であり, 電子比熱係数の極大値の組成にはほぼ一致しており⁽⁵⁷⁾, 実用合金の組成よりかなり低 Ti 濃度側にある. H_{c2} は Nb-40%Ti で極大を示した後, Ti 濃度の増加と共に急激に減少する. Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov 理論によると⁽⁵⁸⁾, 第 2 種超電導材料の 0 K の臨界磁界 $H_{c2}^*(0)$ は, 式 (1) で表せる.

$$\mu_0 H_{c2}^*(0) = 3.11 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c \quad (1)$$

ここで, ρ_n , γ は常電導状態の比抵抗および電子比熱係数である. H_{c2} の極大値が T_c のそれより高 Ti 濃度側に移っているのは, Ti 濃度の増加に伴い比抵抗が著しく増加することに起因している^{(54) (59)}. Nb-Ti 合金の電気抵抗は, Ti 濃度の増加と共に絶対値が増加するだけ

でなく、温度勾配が減少し負の勾配を示すようになる⁽⁶⁰⁾
(61).

T_c に及ぼす第3添加元素の効果は、Ta, Hf, V, Zr 等について調べられているが^{(8) (45) (46) (50) (62) (63)}, いずれも添加量の増加に伴い T_c は低下する傾向にあり, Nb-Ti 2 元合金の最大値を著しく上昇させる元素は見出されていない. 最近, 井上ら^{(64) (65)} は Nb-Ti-Si, Nb-Ti-Si-B 合金を単ロール法で急冷凝固し, リボン状のアモルファス超電導材料の作製に成功している. 図 6 に T_c の測定結果を, 遷移金属系列の結晶状態およびアモルファス状態(ベイパークエンチ法による)の T_c と比較して示す. 結晶状態の T_c は価電子濃度が 4 と 5 の間および約 7 でシャープな極大を示すが, アモルファス状態になるとブロードなひとつの極大のみとなる. 急冷凝固の T_c もベイパークエンチによるものとはほぼ一致している. アモルファス超電導材料は, 強度や耐曲げ性の機械的特性および耐照射特性が良好であるが, Nb-Ti 系では今のところ T_c は結晶試料の約 1/2 である. なお Nb-Ti 系の窒化物は, T_c が 16 K 以上になることが知られている⁽⁶⁶⁾.

J_c の値は, H_{c2} 近傍で急激に減少するので, 核融合や粒子加速器用の高磁界マグネット (10~12 T) に Nb-Ti 系導体を用いるには, H_{c2} を上昇させることが望まれる. 図 7 に, 超電導状態と常電導状態の自由エネルギーと磁界の関係の模式図を示す⁽⁶⁷⁾. 超電導状態の自由エネルギーは磁界の増加と共に上昇し (D→C), 常電導状態の自由エネルギーが磁界に依存しない場合は (A→C), C 点にて超電導と常電導の自由エネルギーが一致し遷移が起こる. 式 (1) によって求められる Nb-Ti 合金の $\mu_0 H_{c2}^*(0)$,

図 6 Nb-Ti 系アモルファス合金の臨界温度 (T_c)⁽⁶⁴⁾.

すなわち C 点の磁界は 17~18 T になるが, 実際には高々 14~15 T の値しか得られていない. これは, Pauli 常磁性効果により常電導状態の自由エネルギーが減少し

図 7 超電導と常電導状態の自由エネルギーの磁界による変化⁽⁶⁷⁾ (A→J: 常電導状態の自由エネルギー, D→C: スピン-軌道散乱効果を無視した場合の超電導状態の自由エネルギー, D→M→J, D→G→J: スピン-軌道散乱効果を考慮した場合の超電導状態の自由エネルギー).

図 8 常電導状態の比抵抗 (ρ_n), 電子比熱係数 (γ), 臨界温度 (T_c) および上部臨界磁界 (H_{c2}) に及ぼす Ta, Hf 添加の影響^{(13) (65 原子%Ti 一定)}.

(A→J), L点において遷移が起こるためと考えられている⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾. 一方, 原子番号の大きな元素を添加するとスピン-軌道散乱効果が顕著になり, 超電導状態も常磁性を示すことによってエネルギーが低下し(D→G, D→M→F), Pauli 常磁性効果を緩和することが期待される⁽⁷⁰⁾. 図 8 に, Nb-49%Ti 合金に Hf と Ta を添加した結果を示す⁽¹³⁾. ここで, T_c 近傍での H_{c2} の温度勾配から求めた値であり, $H_{c2}^*(0)$, $H_{c2}^*(2K)$ は Pauli 常磁性効果を見無視して GLAG 理論から算出した 0 K と 2 K における臨界磁界である. また $H_{c2}(2K)$, $H_{c2}(4.2K)$ は測定結果である. Ta および Hf を 10 原子 % 以上添加すると, $H_{c2}(2K)$ は GLAG 理論値, $H_{c2}^*(2K)$ にはほぼ一致しており, スピン-軌道散乱効果によって Pauli 常磁性効果が緩和されたものと考えられる. Ta による同様の効果は, 末永⁽⁴⁵⁾や堀内ら⁽⁷¹⁾も認めている. Ta による H_{c2} の上昇は, 4.2 K では大きくないが温度の低下と共に顕著になり, 2 K では最高 15.5 T で 2 元合金の最高値を 1 T 以上上回っている. Hf の効果は Ta に比べて小さく, Ta との複合効果もない⁽⁵⁰⁾. 堀内ら⁽⁶³⁾⁽⁷¹⁾は, Nb-36%Ti-25%Ta-6%Zr の 4.2 K の H_{c2} として 13.1 T を報告しているが, Larbalestier らの結果ではむしろ 2 元合金の値を下回っており⁽¹³⁾, この合金では加工や熱処理の影響が大きいものと思われる. Nb-22%Ti-22%Zr の 4.2 K の H_{c2} として 13.6 T が報告されているが⁽⁷²⁾, 最近の Ralls ら⁽⁵⁴⁾の結果では, Nb-Ti 2 元系と Nb-Zr 2 元系の間に H_{c2} の極小があり, Nb-Ti-Zr 3 元合金では H_{c2} の上昇は期待できないようである. この外, V 添加も H_{c2} を低下させる⁽⁵²⁾.

(2) 臨界電流密度 (J_c)

Cu 安定化 Nb-Ti 極細多芯線は, 大径銅管に Cu 被覆 Nb-Ti 六角線を稠密充填して組立てた複合ビレットの熱間押し出し^{(73)~(77)}あるいは静水圧押し出し⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾と, 押し出し材の伸線加工によって作製される. Cu との複合後は, Cu と Nb-Ti の界面に金属間化合物が形成されるため Nb-Ti の溶体化処理温度まで加熱することができないので, 予め均質化処理した Nb-Ti を複合ビレットに組込む. そして, 押し出し後の伸線工程で所定回数の中間時効を行い, 磁束線のピン止め点を分散させて J_c を増加させる. 押し出し条件や加工・熱処理条件の最適化により実用導体の J_c は著しく向上しているが, 極細多芯線のため析出物の同定や分布状態の把握が難しく, そのメカニズムの詳細は必ずしも明らかでない.

実用合金の組成範囲(46~50%Ti)でも, Ti の過飽和度の差のために時効挙動は著しく異なる. Ti 濃度の低下と共に, 時効前の冷間加工度の影響が大きくなり, 低 Ti 濃度の合金で高い J_c を得るには, 合計の加工度が断面積比 $10^5 \sim 10^6$ の強加工が必要である⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾.

従って, 断面積の大きな導体の場合は, 加工度を十分大きくとれないので高 Ti 濃度の合金を用いる方が有利である. しかし, Ti 濃度の高い合金は, 約 6 T 以下の低磁界の J_c は高いが, H_{c2} が低いため高磁界性能が劣る傾向がある⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾. 低温で長時間時効した後, 高温時効する 2 段階時効によって J_c は増加するが, この処理は低加工材, 高 Ti 合金で有効である⁽⁸²⁾. また, 中間時効後の冷間加工, さらにこれを繰返すことによって J_c が著しく増加することが知られており, 特に高磁界の性能が良好になる⁽³¹⁾⁽³²⁾⁽⁷³⁾⁽⁸³⁾.

Nb-Ti 合金は伸線加工により, ファイバー軸 $\langle 110 \rangle$, ファイバー面 $\{001\}$ の集合組織を形成し⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾, セル組織を呈する⁽³¹⁾⁽³²⁾⁽⁸⁵⁾. 図 9 に, West ら⁽⁸⁶⁾により実用導体を用いて調べられた, セル径の逆数と J_c の関係を示す. 図 9 には, Neal ら⁽⁸⁵⁾による析出物のほとんど認められない Nb-42%Ti 合金における J_c とセル径の逆数の直線関係を併せて示している. West らの実用導体の J_c は Neal らの直線関係を上回っており, 磁束線のピン止め点として析出物の効果が大きいことが示唆される. また磁界の大きさによって, 有効なピン止め点が異なることが知られており, 低磁界では析出物, 高磁界では微細なセル組織の効果が大きい⁽¹⁵⁾. 強加工後時効される実用導体では, 一部 ω 相の存在する報告もあるが, 主要な析出物はセル壁に優先析出する α 相と考えられる^{(31)~(33)(81)(86)}. 石田ら⁽⁸¹⁾は, Nb-Ti 合金の場合, J_c は 10 nm 程度の析出物が 20 nm 程度の間隔で分散した組織において最大になると予測している. また, 実際に Nb-44%Ti 合金の析出物を調べ, 10 nm 以上の析出物が存在する場合, J_c と析出物間隔の逆数には直線関係が成り立つと述べている. Best ら⁽⁸⁷⁾は, α 相を析出させた線材を圧延し, 厚さ方向の α 相間隔を減少させ, 幅方向のそれを増加させた試料では, 図 10 に示すように磁界印加方向による J_c の異方性が生じ, 異方性は試料

図 9 セル径(d)の逆数と 5 T における臨界電流密度の関係⁽⁸⁶⁾(直線は Neal ら⁽⁸⁵⁾による Nb-42%Ti 合金の結果).

図 10 臨界電流密度とアスペクト比 (a/b , a : 幅, b : 厚さ) の関係に及ぼす磁界の印加方向の影響⁽⁸⁷⁾ (試料に垂直 $\perp$, 平行 $\parallel$).

図 11 653 K で時効した Nb-48%Ti 合金のグレイン半径および粒子間距離と時効時間の関係⁽³³⁾.

のアスペクト比 (a/b , a 幅, b 厚さ) の増加と共に著しくなることを報告している。長村ら⁽³³⁾は X 線小角散乱により時効挙動を調べ、析出物間の間隔は時効前の加工によって減少するが、加工度への依存性は小さく、また時効時間によっても変化しないとしている (図 11)。この結果からは、加工度の増加に伴う析出の促進は、個々の析出物の成長速度の増加によると考えられる。

ピンニング力 (F_p) は、式 (2) に示すスケーリング則に従うことが知られている⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾。

$$F_p = J_c \times B = [H_{c2}(T)]^n f(h), \quad h = H/H_{c2} \quad (2)$$

ここで、 $f(h)$ は ($F_p/F_{p \max}$) と h の関係を与える関数で温度に依存しない。 n は実験的に決められる指数で $n=1.5 \sim 2.5$ である。Larbalestier ら⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁶⁸⁾ は 4.2 K 以下における実用導体のスケーリング則を調べ、Nb-50.4%Ti 合金の例を図 12 に示すように、この法則が良

図 12 Nb-50.4%Ti 合金における規格化されたピンニング力 ($F_p/F_{p \max}$) と 磁界 (H/H_{c2}) の関係⁽⁵⁵⁾。

図 13 Nb-46.5%Ti 合金を用いた導体の小コイルテストにおける臨界電流密度と最大経験磁界の関係⁽⁸⁰⁾。

く成立することを報告している。実用導体の n 値は 2.0~2.1 であった。ある温度における $f(h)$ と、 $F_{p \max}$ および H_{c2} の温度変化を知れば、任意の温度と磁界における J_c をスケーリング則から予測することができる。また、 $h \geq 0.75$ では $(F_p/F_{p \max})$ は $(1-h)$ に比例しており、この関係は H_{c2} 近傍の J_c の推定に有効である。Segal らは⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽⁸⁰⁾、12 T 高磁界マグネット用の導体を開発するため、Nb-Ti および Nb-Ti-Ta 合金の 1.5~4.2 K における高磁界性能を調べている。図 13 に、Nb-46.5% Ti 合金を用いた導体の小コイルテスト結果を示す。図から明らかなように、この導体は約 2 K 以下に冷却することにより、12 T において 4.2 K の Nb₃Sn 導体の性能を上回ることができる⁽⁸⁰⁾。なお、12 T 以上の磁界では、Nb-43%Ti-25%Ta 合金の性能が最も優れている⁽¹²⁾。将来の核融合等の大型高磁界マグネットにおいて、Nb₃Sn 化合物系導体がいられるか、He II により Nb-Ti 合金系導体を 2 K 以下に冷却して使われるかは、今後の大容量導体の実証試験の結果による。

J_c に及ぼす第 3 添加元素の影響が、 J_c の向上や不純物元素の許容量を決める観点から調べられている。石田⁽⁹⁰⁾は 25 種類の添加元素の効果を調べ、ミスフィットパラメータ、 $\varepsilon \{ \varepsilon = (a_0 - a_1)/a_0, a_0: \text{Nb(Ti) の原子半径, } a_1: \text{添加元素の原子半径} \}$ の大きな Si, Ge, Ni, O, N は (図 14)、 α 相を微細化し J_c を著しく増大させることを報告している。O については、従来から α 相の析出を促進し J_c を増加させることが知られているが、2000 ppm を越えると加工性を悪化させるので通常 1000 ppm 以下に抑えられる^{(82)(84)(91)~(93)}。和田ら⁽⁶²⁾によると、Hf は時効析出を抑制するが α 相を微細化することにより J_c を増加させるので、Nb-Ti-Hf 合金では 1073 K の高温時効で T_c を上昇させた後冷間加工し、さらに 673 K の低温時効を行う 2 段階処理⁽⁹⁴⁾が適するとしている。Nb-5% Ti-42%Zr⁽⁷⁾、Nb-19%Ti-33%Zr-15%Ta⁽⁹⁾⁽⁴¹⁾ 等 Zr 量

の多い合金を用いた導体では、2 相分離 ($\beta \rightarrow \beta' + \beta''$) を起こさせる熱処理と冷間加工により微細組織を形成させ J_c を増加させており、特に低・中磁界の J_c が高い特徴がある。

4. 最近の Nb-Ti 系大容量導体

Nb-Ti 合金系の極細多芯導体は、生産技術的には工業規模の製造工程が確立し、また、これまで多くのマグネットに用いられた実績から最も信頼性の高い導体であり、将来にわたって実用導体の重要な位置を占めると考えられる。次に、Nb-Ti 合金系実用導体の最近の開発動向について述べる。

大型マグネットの設計では、マグネット保護の観点からインダクタンスを小さくするため、ターン数を少なくし電流値を大きくする。特に核融合では、大容量導体の開発が不可欠であり、トカマク型核融合実験炉には 20~30 kA (10~12 T) の導体が必要とされる。最近の大型マグネットとしては、日本原子力研究所のトカマク用超電導マグネット開発のテスト装置であるクラスターテストコイル (最大磁界: 7 T, 蓄積エネルギー: 20.8 MJ, 重量: 6.6 トン/コイル)⁽⁹⁴⁾と、アメリカの Lawrence Livermor 国立研究所のミラー型核融合テスト装置の陰陽コイル (最大磁界: 7.68 T, 蓄積エネルギー: 409 MJ, 総重量: 340 トン)⁽⁹⁵⁾がある。それらにはそれぞれ臨界電流 3000~5000 A (7 T)⁽⁹⁴⁾および 10000 A (7.5 T)⁽⁷⁷⁾⁽⁹⁶⁾の 4 角形断面のモノリシック導体がいわれている。後者の導体には、安定性を良好にするため冷却溝付き銅板を成型被覆し、はんだで接着している⁽⁹⁶⁾。現在、国際エネルギー機関 (IEA) の協定のもとに、アメリカ、ユーラトム、スイス、日本の国際協力により、アメリカの Oak Ridge 国立研究所で行われる LCT (Large Coil Task) 計画が進められており、各国それぞれ独自の設計により合計 6 個の大型コイルを製作中である。その内 5 個のコイルに、10000 A 級 (8 T) の Nb-Ti 導体がいられる^{(97)~(100)}。それらの導体は、門形形状のハウジング銅の中に成形平角燃線を入れはんだで合体した構造や、ステンレス鋼帯を芯としてその囲りに燃線した構造等の極めて複雑な複合導体であり (図 15)⁽⁹⁸⁾⁽¹⁰⁰⁾、導体構造の比較からも実験の結果が目される。プラズマのジュール加熱用等のパルスマグネット用導体では、磁界の変動に伴う損失を減少させるため、導体を細分化し図 16 に示すような燃々線構造とする。さらに、Nb-Ti フィラメント間や素線間の結合損を低減させるため、各フィラメントを Cu-Ni 合金の高抵抗層で囲み、かつ素線外皮を Cu-Ni とした 3 層構造線が開発されている^{(101)~(103)}。また、図 16 の導体では、ケーブリングによって高純度 Al が加えられ、導体の安定性が著しく向上している

図 14 Nb-Ti 合金に対するミスフィットパラメータ (ε) とピッカース硬度の関係⁽⁹⁰⁾ (Nb: 40 原子%, 添加元素: 1 原子%)。

図 15 LCT 用大容量導体の例⁽⁹⁸⁾⁽¹⁰⁰⁾. (mm) 図 16 パルスマグネット用大容量導体⁽¹⁰¹⁾ (臨界電流: 7000 A, 5 T). (mm)

る⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾. これは極低温では Al は Cu に比べ電気抵抗が低いだけでなく, Al の磁気抵抗効果が小さいことによる. この外にも, 種々の Al 安定化導体が提案されている^{(104)~(107)}. 電子技術総合研究所では, 図 16 の導体を用い, 蓄積エネルギー 3.8 MJ のパルスマグネットを開発中である⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾. これまで, いくつかのパルスマグネットが開発されているが, 最近, アメリカの Argonne 国立研究所では, 最大磁界 6.5 T, 蓄積エネルギー 3.3 MJ のマグネットで, 6.3 T を 1 秒で達成するのに成功している⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾.

大容量導体の開発には, 超電導線材の製造技術の外に, 門形ハウジング銅の製造, ヘリウムへの熱伝達特性を良好にするための安定化銅の表面加工, 超電導線材の燃線および安定化材との集合体, 複合導体の接続等多

くの技術開発が不可欠である. さらに, 複合導体としての機械的挙動や超電導特性の把握, また, 照射効果や疲労による使用環境での性能変化等, 今後, 多くのデータの蓄積が必要である.

5. おわりに

Nb-Ti 系合金は, 優れた超電導特性と機械的性質を兼ね備えることから, 将来共に実用超電導体の主流を担うと考えられる. 超電導の大型応用において, 導体性能はシステム全体の設計を左右する重要なパラメーターである. 今後, さらに基礎研究の積み重ねと, 斬新な考えによる導体開発が望まれる.

最後に, 本稿の執筆にあたり丁寧なご議論をいただいた豊橋技術科学大学 野口精一郎教授ならびに太田昭男助教授に感謝いたします. また, 資料の提供と共に貴重なご助言をいただいた住友電気工業株式会社 横田 稔主任研究員ならびに永田正之技師に感謝いたします.

文 献

- (1) 太刀川恭治: 日本金属学会会報, **17**(1978), 300.
- (2) 安河内 昂, 小山健一: 電気学会雑誌, **99**(1979), 731.
- (3) G.Gamota: IEEE Trans. Magn., **MAG-17**(1981), 19.
- (4) J.B.Vetrano and R.W.Boom: J. Appl. Phys., **36**(1965), 1179.
- (5) J.Sutton and C.Baker: Phys. Letters, **21**(1966), 601.
- (6) D.Kramer and C.G.Rhodes: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1967), 1612.
- (7) T.Doi, F.Ishida, U.Kawabe and M.Kitada: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1793.
- (8) 田中光雄, 小俣虎之助, 橋本康男, 石原克己: 三菱機技報, **43**(1969), 1642.
- (9) 堀内健文, 文珠義之, 多田羅 勇: 神戸製鋼所技報, **23**(1973), 51.
- (10) J.W.Ekin: IEEE Trans. Magn., **MAG-13**(1977), 127.
- (11) H.R.Segal, T.M.Hrycaj, Z.J.J.Stekly, T.A.de Winter and K.Hemachalmas: Proc. of 8th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research, IEEE Service Center, (1979), 225.
- (12) H.R.Segal, T.A.de Winter, Z.J.J.Stekly and K.Hemachalam: IEEE Trans. Magn., **MAG-17**(1980), 53.
- (13) D.C.Larbalestier: Superconducting Materials, Ed. by S.Foner and B.B.Schwartz, Plenum Press, (1981).
- (14) D.C.Larbalestier: Adv. in Cryo. Eng., **26**(1980), 10.
- (15) A.D.McInturff: Treatise on Materials Science and Technology, **14**(1979), 99.
- (16) C.C.Kock and D.S.Easton: Cryogenics, **17**(1977), 391.
- (17) 一柳 肇: 低温工学, **13**(1978), 115.
- (18) E.Gregory: Proc. of Int. Conf., New York, (1976), 1.
- (19) 村瀬 暁, 小池吉康: 塑性と加工, **20**(1979), 172.

- (20) L.Kaufman and B.Bernstein : *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, (1970) .
- (21) M.Hansen and K.Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958) .
- (22) A.G.Imgram, D.N.Williams, R.A.Wood, H.R.Ogden and R.I.Jaffee : WADC Technical Report, Part II, (1961), 59.
- (23) G.N.Ronami, S.M.Kuznetsova, S.G.Fedotov and K.M.Kostantinov : Moscow Univ. Phys. Bulletin, **2**(1970), 55.
- (24) K.J.Jepson, A.R.G.Brown and J.A.Gray : *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I.Jaffee and N.Promisel, Pergamon Press, (1970), 677.
- (25) P.Duweze : Trans. ASM, **45**(1953), 934.
- (26) A.R.G.Brown, D.Clark, J.Eastbrook and K.S.Jepson : Nature, **201** (1964), 914.
- (27) C.Baker : Met. Sci. J., **5** (1971), 92.
- (28) 石田文彦, 松浦圭助, 土井俊雄 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 217.
- (29) B.S.Hickman : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1329.
- (30) B.A.Hatt and V.G.Rivlin : Brit. J. Appl. Phys., **1** (1968), 1145.
- (31) I.Pfeiffer and H.Hillmann : Acta Met., **16** (1968), 1429.
- (32) J.Willbrand and W.Schlump : Z. Metallk., **66** (1975), 714.
- (33) K.Osamura, E.Matsubara, T.Miyatani and Y. Murakami : Phil. Mag., **42**(1980), 575.
- (34) M.K.Koul and J.F.Breedis : Acta Met., **18** (1970), 579.
- (35) 西山善次 : マルテンサイト変態, 丸善, (1971) .
- (36) 西山善次 : 日本金属学会会報, **14** (1975), 499.
- (37) B.S.Hickman : J. Mat. Sci., **4** (1969), 554.
- (38) D.S.Easton and C.C.Koch : *Shape Memory Effect in Alloys*, Ed. by J.Perkins, Plenum Press, (1975) .
- (39) G.Pasztor and C.Schmidt : J. Appl. Phys., **49** (1978), 886.
- (40) W.G.Brammer, Jr. and C.G.Rhodes : Phil. Mag., **16**(1967), 477.
- (41) 堀内健文, 文珠義之, 多田羅 勇, 永井信幸 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 1057.
- (42) G.Fujii : Cryogenics, **21** (1981), 21.
- (43) R.L.Powell and A.F.Clark : Cryogenics, **17** (1977), 697; **18** (1978), 137.
- (44) D.T.Read, J.W.Ekin, R.L.Powell and A.F. Clark : Cryogenics, **19** (1979), 327.
- (45) M.Suenaga and R.M.Ralls : J. Appl. Phys., **40** (1969), 4457.
- (46) P.H.Bellin, H.C.Gatos and V.Sadagopan : J. Appl. Phys., **40** (1969), 3982.
- (47) J.K.Hulm and R.D.Blaugher : Phys. Rev., **123** (1961), 1569.
- (48) Yu.F.Bychkov, R.Herzog and I.S.Khukhareva : Cryogenics, **21** (1981), 741.
- (49) C.R.Spencer, P.A.Sanger and M.Young : IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 76.
- (50) D.G.Hawsworth and D.C.Labalestier : Adv. in Cryo. Eng., **26** (1980), 479.
- (51) H.Hillmann and K.J.Best : IEEE Trans. Magn., **MAG-13** (1977), 1568.
- (52) P.H.Bellin, H.C.Gatos and V.Sadagopan : J. Appl. Phys., **41** (1970), 2057.
- (53) H.T.Coffey, J.K.Hulm, W.T.Reynolds, D.K. Fox and R.E.Span : J. Appl. Phys., **36** (1965), 128.
- (54) K.M.Ralls, R.M.Rose and J.Wulff : J. Appl. Phys., **51** (1980), 3316.
- (55) K.F.Hwang and D.C.Larbalestier : IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 400.
- (56) D.G.Hawsworth and D.C.Larbalestier : IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 249.
- (57) E.M.Savitskii, V.V.Baron, V.V.Efimov, M.I. Bychkova and L.F.Myzenkova : *Superconducting Materials*, Plenum Press, (1973), 230.
- (58) B.B.Goodman : Progr. Phys., **49** (1966), 445.
- (59) T.G.Berlincourt and R.R.Hake : Phys. Rev., **131** (1963), 140.
- (60) S.L.Ames and A.D.McQuillan : Acta Met., **2** (1954), 831.
- (61) D.T.Read : Cryogenics, **18** (1978), 579.
- (62) H.Wada, K.Tachikawa and T.Kato : IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 61.
- (63) 堀内健文, 文珠義之, 永井信幸 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 882.
- (64) A.Inoue, H.M.Kimura, T.Masumoto, C. Suryanarayana and A.Hoshi : J. Appl. Phys., **51** (1980), 5475.
- (65) A.Inoue, A.Hoshi, C.Suryanarayana and T. Masumoto : Scr. Metall., **14** (1980), 1077.
- (66) C.M.Yen, L.E.Toth and Y.M.Sky : J. Appl. Phys., **38** (1967), 2268.
- (67) N.R.Werthamer, E.Helfand and P.C. Hohenberg : Phys. Rev., **147** (1966), 295.
- (68) D.G.Hawsworth and D.C.Larbalestier : IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 49.
- (69) Y.Shapira and L.J.Neuringer : Phys. Rev., **140** (1965), 1638.
- (70) L.J.Neuringer and Y.Shapira : Phys. Rev., **148** (1966), 362.
- (71) T.Horiuchi, K.Matsumoto and Y.Monju : *Proc. of 8th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, IEEE Service Center, (1979), 274.
- (72) N.E.Alekseevski, O.S.Ivanov, I.I.Raevskii : and N.V.Stepanov : Sov. Phys. Dokl., **12** (1968), 898.
- (73) P.R.Critchlow, E.Gregory and B. Zeitlin : Cryogenics, **11** (1971), 3.
- (74) D.A.Colling, T.A.de Winter, W.K.McDonald and W.C.Turner : IEEE Trans. Magn., **MAG-13** (1977), 848.
- (75) B.P.Strauss, R.H.Remsbottom, P.J.Readon, C.W.Curtis and W.K.McDonald : IEEE Trans. Magn., **MAG-13** (1977), 487.
- (76) 武井広見, 奥田 繁, 永田正之, 横田 稔, 川島 真生 : 住友電気, **118** (1981), 131.
- (77) R.M.Scanlan : *Proc. of 8th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, IEEE Service Center, (1979), 260.
- (78) G.E.Meyer, R.J.Jelinek and E.W.Colling : *Int. Conf. Manuf. Supercond. Mater.*, ASM, (1977), 59.
- (79) 森合英純, 石上祐治, 参木貞彦, 多田直文 : 日立評論, **63** (1981), 29.
- (80) H.R.Segal, K.Hemachalam, T.A.de Winter and Z.J.J.Stekly : IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 807.
- (81) 石田文彦, 土井俊雄 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 1053.
- (82) 鈴木卓哉, 古戸義雄, 池田 县, 田中靖三, 目黒 信一郎, 大竹 功 : 古河電工時報, **54** (1973), 5.

- (83) A.D.McInturff and G.G.Chase: J. Appl. Phys., **44** (1973), 2378.
- (84) F.W.Reuter, K.W.Ralls and J.Wulff: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1143.
- (85) D.F.Neal, A.C.Barber, A.Woolcock and J.A.F.Gidley: Acta Met., **19** (1971), 143.
- (86) A.W.West and D.C.Larbalestier: Adv. Cryo. Eng., **26** (1980), 471.
- (87) K.J.Best, D.Genevey, H.Hillmann, L.Krempasky, M.Polak and B.Turck: IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 395.
- (88) W.A.Fietz and W.W.Webb: Phys. Rev., **178** (1969), 657.
- (89) E.J.Kramer: J. Appl. Phys., **44** (1973), 1360.
- (90) 石田文彦: 日本金属学会誌, **45** (1981), 517, 527.
- (91) M.J.Witcomb and D.Dew-Hughes: J. Mater. Sci., **8** (1973), 1383.
- (92) G.C.Rauch, T.H.Courtney and J.Wulff: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2263.
- (93) R.L.Ricketts, T.H.Courtney, L.A.Shepard and J.Wulff: Met. Trans., **1** (1970), 1537.
- (94) S.Shimamoto, T.Ando, T.Hiyama, H.Tsuji, K.Yoshida, E.Tada, M.Nishi, K.Okuno, K.Koizumi and K.Yasukouchi: *Proc. of 8th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, IEEE Service Center, (1979), 269.
- (95) D.N.Cornish: *Proc. of 8th Int. Eng. Conf.*, (1980).
- (96) E.Adam, E.Gregory and W.Marancik: *Proc. of 7th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, IEEE Service Center, (1977), 1329.
- (97) D.S.Hackley, T.E.Johnson, T.W.Brotherton and P.S.Swartz: *Proc. of 8th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, IEEE Service Center, (1979), 1497.
- (98) M.Nishi, T.Ando, K.Yoshida, K.Koizumi, S.Shimamoto and K.Yasukochi: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 904.
- (99) J.D.Scudiere, R.E.Schwall, K.A.Mortensen, D.W.Hazleton and B.A.Zeitlin: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 912.
- (100) H.Krauth, A.Nyilas, H.Hoflich and J.Rudolf: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 918.
- (101) T.Onishi, H.Tateishi and K.Koyama: *Proc. of 9th Symposium on Eng. Problems of Fusion Research*, (1981), 1314.
- (102) T.Onishi, H.Tateishi and K.Koyama: *Proc. of Workshop on Superconductive Magnetic Energy Storage*, Applied Superconductivity Center Univ. of Wisconsin-Madison, (1981), 455.
- (103) H.Takei, M.Nagata, S.Saito, M.Yokota and M.Kawashima: 文献(102), 494.
- (104) S.W.Van Sciver: *Proc. of Int. Symposium on Superconductive Energy Storage*, (1979), 49.
- (105) M.Young, E.Gregory, E.Adam and W.Marancik: Adv. in Cryo. Eng., **24** (1978), 383.
- (106) K.T.Hartwig: Adv. in Cryo. Eng., **26** (1980), 494.
- (107) H.Hirabayashi, K.Morimoto, M.Wake, R.Yamada, A.Yamamoto, S.Mori, R.Yoshizaki, H.Kawakami, K.Kondo, K.Aihara, Y.Kazawa, H.Kimura, H.Ogata, R.Saito, S.Suzuki and Y.Miyake: J.J. Appl. Phys., (1981), 2243.
- (108) S.H.Kim, R.P.Smith, R.L.Kustom, W.F.Praeg and C.I.Krieger: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 502.
- (109) S.H.Kim and C.I.Krieger: 文献(102), 551.

学術会議だより

金属研究連絡委員会(第12期・第4回)報告

去る1月19日(水)に行われた上記委員会における、審議および報告事項の主なものは、つぎのとおりである。

(1) 第11回国際電子顕微鏡学会議について

標記国際会議の実行委員会委員長である小川京大工学部教授がお見えになり、同会議が1986年に京都で開催されることになった経緯を説明された。そして、これを日本学術会議と日本電子顕微鏡学会の共同主催にしたいので、金研連においてもその実現方に協力してほしい旨の申入れがあった。審議の結果、三本木委員長名で日本学術会議会長あてに共催方を申請することにした。

(2) 昭和59年度文部省科学研究費補助金特定研究に

係る研究領域について

明石委員から提出された“プラズマ化学の基礎と材料プロセスへの応用”を第5部会に申請することとした。

(3) 昭和59年度文部省科学研究費補助金に係る分科・細目等について

従来どおり分科・細目の変更、第2次審査委員の増員を申請することとした。

(4) 昭和58年度学術関係国際会議代表派遣について

本年度の金属関係の代表派遣は困難と予想されるが、第50回国際鋳物会議に大平委員を派遣したい旨申請することとした。

(5) 日本学術会議の改革について

上記に関連する最近の動向について、三本木委員長からの説明があった。

(金属研究連絡委員会委員・山形大学工学部 辛島誠一)