U. D. C. 537. 312. 42 : 669. 293. 295. 296. 018. 588

Nb–Zr–Ti 3元合金の磁場–電流特性

Critical Current of Superconducting Nb–Zr–Ti Ternary Alloys in Magnetic Field

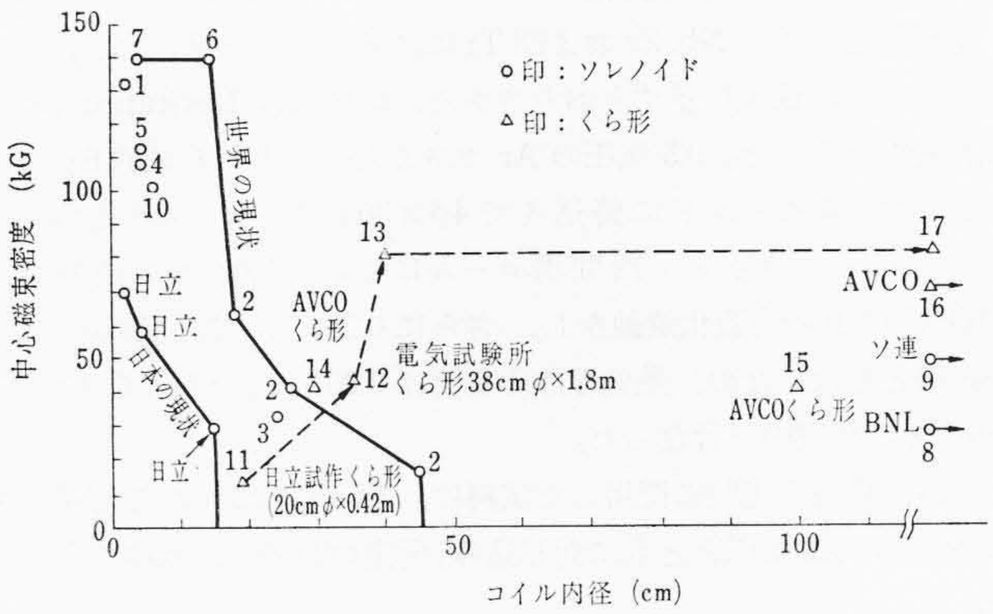
土井俊雄* Toshio Doi　石田文彦** Fumihiko Ishida
川辺潮** Ushio Kawabe　北田正弘** Masahiro Kitada

要旨

Nb–40 at. pct Zr–10 at. pct Ti（以後 at. pct を省略する）および Nb–5 Zr–60 Ti 合金の直角磁場 (H) 中における許容臨界電流密度 (J_c) に及ぼす析出の影響を調べた。前者に対しては $\beta\rightarrow\beta'+\beta''$ 変態，後者に対しては $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ 変態の及ぼす影響を検討した。これら変態の起こる 700 および 500℃ で熱処理すると J_c が著しく増加するのは，β' および α 相の存在によると考えられる。β, β' および β'' 相の共存状態では臨界温度 (T_c) の最も低い β' 相が weaker superconductor となり，また，β と α 相の共存状態では T_c の低い α 相が normal conductor (4.2°K においては) となって，磁束線をピン止めすると考えられる。さらに，これらピン止め点の大きさおよび分布状態も J_c に影響を与えることが明らかになった。700℃ で3時間中間熱処理した Nb–40 Zr–10 Ti 合金の 4.2°K における臨界磁場 (H_r) は 105 kOe，40 および 80 kOe における J_c はそれぞれ 3.6×10^5 および 5.0×10^4 A/cm^2，また，T_c は 10.3°K であった。500℃ で1時間最終熱処理した Nb–5 Zr–60 Ti 合金の 4.2°K における H_r は 113 kOe，90 kOe における J_c は 3.0×10^4 A/cm^2，また，T_c は 8.6°K であった。

1. 緒言

1911年 H. K. Onnes 氏が超電導現象を発見して以来，数十年間は工業的な面への応用にはさして見るべきものがなかったが，1956年に Buck 氏[1]が超電導コンピュータ素子としてのクライオトロンを発明することにより電子工学の方面への応用の道が開けようとした。しかし，IBM などでの精力的な研究にもかかわらず動作時間が長いことなどが問題となり，コンピュータ素子への応用は困難であるといわれていたが，最近はまた，大容量メモリ素子として脚光を浴びつつある。一方，従来の純金属材料の研究に代わって，合金，化合物材料の研究が盛んとなり，ついに1961年に Nb_3Sn や Nb–Zr のような高い磁場まで通電しうる材料が発見され，超電導マグネットへの応用が試みられるようになり，現在実用の装置として稼働している超電導マグネットは小形のものを含めると100個を越えている。図1は超電導マグネットのコイル内径と中心磁束密度との関係を示したものである。この図から明らかなように，ここ数年の進歩はめざましく，内径 15 cm で中心磁束密度 140 kG という大きなものがすでに完成している[2]。



1. GE　1/4 inφ−132 kG
2. ANL　70 inφ−67 kG，11 inφ−42 kG，18 inφ−17 kG
3. AVCO　10 inφ−32.8 kG
4. RCA　1.25 inφ−107 kG
5. BNL　1.25 inφ−112 kG
6. RCA　15 cmφ−140 kG
7. BNL　2.5 cmφ−140 kG
8. BNL　16 フートφ…30 kG 計画中
9. ソ連　5 mφ−50 kG 計画中
10. Magnion　5 cmφ−103 kG
11. 日立くら形　20 cmφ−16 kG
12. 電試くら形　38 cmφ−45 kG 計画中
13. 電試くら形　40 cmφ−80 kG 未定
14. AVCO くら形　30 cmφ−40 kG
15. AVCO くら形　100 cmφ−43 kG 計画中
16. AVCO くら形　128 inφ−70 kG 計画中
17. 電試くら形　120 cmφ−80 kG 未定

図1　日本と世界の超電導マグネットの現状

2. 超電導 Nb–Zr–Ti 3元合金の磁場–電流特性

2.1 一般

硬超電導体のコイル材料としての最も重要な特性の一つである H–J_c 特性は材料の内部微細構造にきわめて敏感である。一般に，加工および熱処理などを加えて転位および析出物などを導入し，不均質な状態にすると J_c は高くなる。これは転位，析出物などが磁束線の移動を妨げる障壁になるためである。混合状態にある磁束線の運動および磁束線と欠陥との相互作用に関する理論的解析はすでに多くなされている[3]~[6]。しかしながら，Nb–Zr 合金などの臨界磁場の高い硬超電導体については微細構造の解析が困難であること，さらにピン止め機構の完全な解析が得られていないことなどのために，H–J_c 特性と微細構造との定量的関係はもちろんのこと定性的にも不明の点が多い。

本報は，Nb–Zr–Ti 合金の H–J_c 特性に及ぼす析出の影響を検討したものである。H–J_c 特性に及ぼす析出の影響についてはすでに多くの報告が出されている。

Nb–Zr 合金では[7][8] 2相分離，共析変態および ω 変態，また Nb–Ti 合金[9]~[11] については $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ 変態およびマルテンサイト変態の影響が検討されている。これらの研究でピン止めには析出物の種類のみでなく，その大きさと分布状態もきわめて重要な因子となり，cohelence length のオーダでの微細構造が問題であることが明らかになった。

試料として選んだ Nb–40 Zr–10 Ti および Nb–5 Zr–60 Ti 合金の H_r は 100 kOe 程度，80 kOe での J_c は 10^4 A/cm^2 のオーダであり，J_c に及ぼす析出の影響はきわめて大きい[12]~[14]。Nb–40 Zr–10 Ti 合金に対しては $\beta\rightarrow\beta'+\beta''$ 変態，Nb–5 Zr–60 Ti 合金に対しては

* 日立製作所中央研究所 工学博士
** 日立製作所中央研究所

表1　Nb, Zr, Ti の分析値　(単位は ppm)

混合物質	Nb	Zr	Ti
O_2	320	770	1,580
H_2	10	10	10
N_2	90	20	40
Cr	<10	<5	<5
Al	5～1	5～1	5～1
Cu	<1	5～1	50～10
Fe	100～50	100～50	1,000～500
Si	<10	10～5	500～100
W	<100	—	—
Zr	<100	strong	<5
Ti	5～1	10～5	strong
V	<10	—	—
Mn	—	50～10	100～50
Mg	—	5～1	10～5
Sn	—	<5	100～50
Co	—	<0.1	<0.1
Hf	—	25,000	—

$\beta \rightarrow \alpha+\beta$ 変態の影響を検討した。前者は700℃，後者は500℃での析出過程を光学顕微鏡，電子顕微鏡，X線回折，硬度，電気抵抗および引張り試験などによって解析され，これらの温度で熱処理した試料の H-J_c 特性，T_c および H_r が測定された。

2.2　試料および実験方法

原材料としての Nb, Zr および Ti には 8 ϕ の棒を用いたが，その化学分析値は表1に示すとおりである。溶解には Levitation Melting 装置を用いた。0.5 気圧の Ar ガスふんい気中で総量約 6 g で溶解し，水冷銅モールドに鋳込んで $4\phi\times30\,l$ のインゴットを作製した。このインゴットを冷間溝ロールによって 2.0ϕ まで圧延後，1,100℃×5 h の均質化焼鈍をし，さらに 0.25ϕ まで冷間伸線して実験試料とした。なお，熱処理は1または 0.25ϕ で，すべて 1×10^{-6} mmHg の真空中で行なった。

なお，時効の実験に使用した試料は，Nb ハクに包んで石英管中に Ar ガス 0.8 気圧とともに封じ込み，所定の時効後，水中で急冷した。

H-J_c 特性の測定はステンレス鋼のシャント抵抗を並列に $0.25\phi\times30\,l$ の試料を I_n はんだで直流電源に接続して行なった。シャント抵抗から電圧端子を取り出し，一定磁場中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 μV に達したときの電流値をその磁場中での臨界電流値とした。なお，測定はすべて 4.2°K，磁場と電流との方向は直角にして行なった。H_r は $0.25\phi\times30\,l$ の試料に 5 mA の直流を流しておいてパルス磁場をかけ 0.1 mV の電圧が発生したときの磁場をとった。T_c は電気抵抗法によったが，試料 ($0.25\phi\times20\,l$) の抵抗が $\frac{1}{2}R_n$ に達したときの温度を T_c とした。ここで R_n は常電導のときの抵抗である。なお，設定電流は 1 mA であった。

組織観察用の腐食液には HF : H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O の体積比が 1 : 2 : 2 : 10 の混合液を用いた。電子顕微鏡観察はカーボン2段レプリカ法により，シャドウイングには Pt-20 Pd 合金を使用した。電子顕微鏡は日立製 HS-6 形を 50 kV で使用した。X線解析には直径 114.6 mm の Debye-Scherer カメラによって銅の K_α 線を用いて写真をとった。硬度の測定にはビッカース微小硬度計を使用し荷重を 200 g とした。

引張り試験にはテンシロン引張り試験機を用い，標点距離 50，ひずみ速度 1.67×10^{-4}/s で行なった。電気抵抗の測定にはポテンショメータを用い $0.25\phi\times70\,l$ の試料で 10 mA の設定電流で求めた。

2.3　実験結果

2.3.1　Nb-40 Zr-10 Ti 合金の H-J_c 特性および T_c に及ぼす析出の影響

Nb-40 Zr-10 Ti 合金の 700℃ における析出過程を検討した。

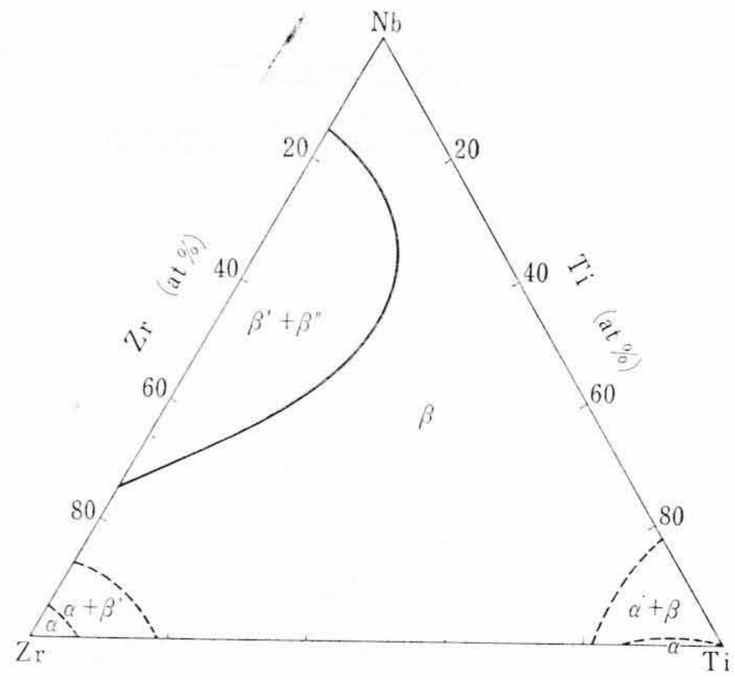
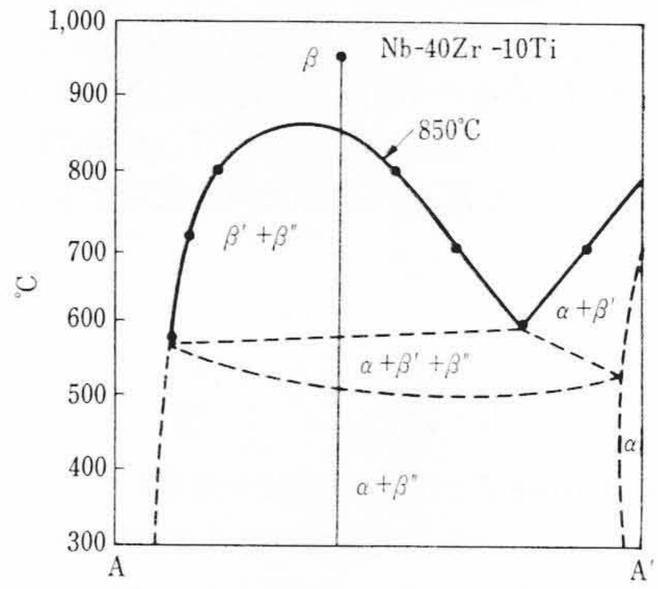


図2　Nb-Zr-Ti 3元合金の 700℃ における等温断面図



(A, A' はそれぞれ Nb-10 Ti，Zr-10 Ti を示す)

図3　Ti 含有量を 10% と一定にした Nb-Zr-Ti 合金の平衡状態図

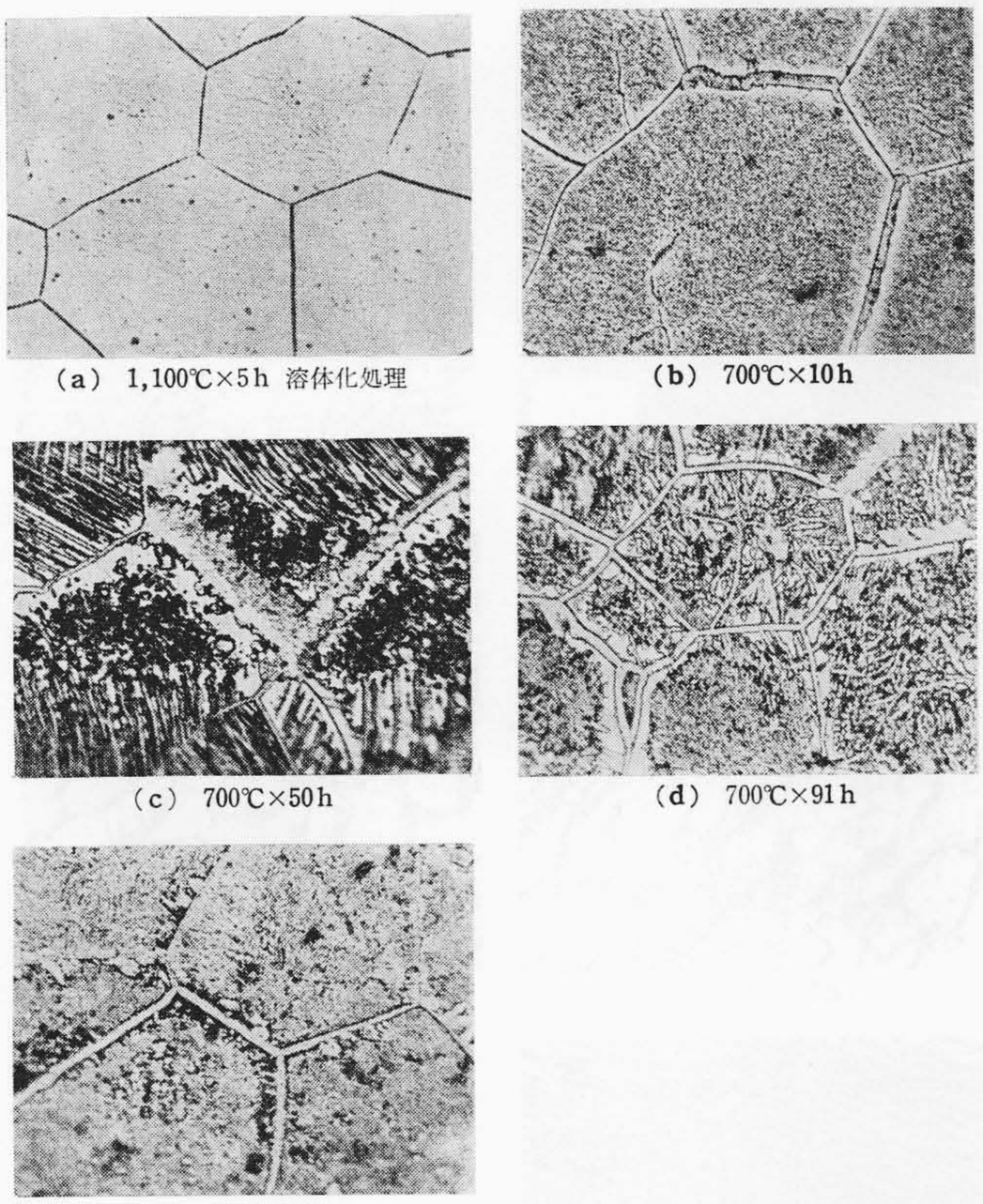
Nb-Zr-Ti 合金の 700℃ における等温断面図を図2に[15]，また Ti 含有量を 10% 一定としたときの3元合金切断状態図の概略を図3に示す。

1,100℃×5 h の溶体化処理後 700℃ で熱処理すると過飽和 β 固溶体は β' と β'' 相に変態する。1,100℃×5 h の溶体化処理材，また，さらに 700℃ で 10, 50, 91 および 503 時間熱処理した試料の光学顕微鏡と電子顕微鏡レプリカ写真を図4および図5に示す。

1,100℃×5 h の溶体化処理材は，組織観察とX線解析によれば体心立方晶の β 固溶体であった。700℃×10 h の熱処理では，粒内に均一に粒状析出が起こるとともに粒界に粒界反応による析出相が多少見られる。また，X線回折写真ではマトリックス β 相からの反射線の両側に β' および β'' 相からの反射線も認められた。50 時間熱処理では粒界反応が顕著になっている。この粒界反応によって生じた析出相を電子顕微鏡で観察すると，図5(c)のようなパーライト状の組織であった。また，粒内の粒状析出物は図5(d)のようなウイドマンステッテン状またはパーライト状の組織になっている。91 時間熱処理ではウイドマンステッテン状組織は消失し，ほとんどパーライト状の組織になっている。また，X線回折パターンは β' と β'' 相からの反射線のみで β 相のそれは認められない。503 時間熱処理材の組織は 91 時間熱処理材のそれとほとんど差がなく，パーライト状の組織である。したがって，91 時間前後の熱処理で β' と β'' 相の2相のみからなる状態になったと考えてよい。

溶体化処理後 700℃ で熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金のビッカース硬度 (H_V)，引張り強さ (σ_B)，電気抵抗比 ($\rho_{300°K}/\rho_{15°K}$)，T_c および 40 kOe での J_c と熱処理時間との関係を図6に示す。

熱処理時間を増すとともに H_V, σ_B は減少していく。10 時間熱



(a) 1,100℃×5h 溶体化処理　(b) 700℃×10h　(c) 700℃×50h　(d) 700℃×91h　(e) 700℃×503h

図4　1,100℃の溶体化処理ならびにこれを700℃で各時間熱処理したときのNb-40 Zr-10 Ti合金の光学顕微鏡写真 (×560)

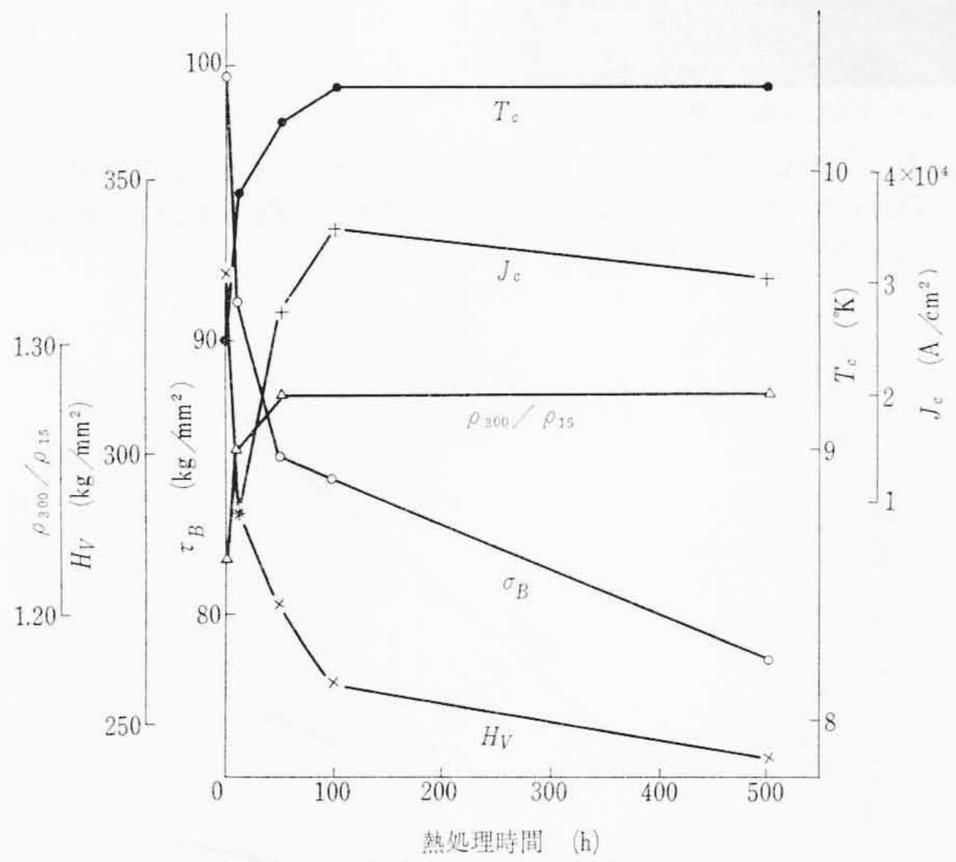
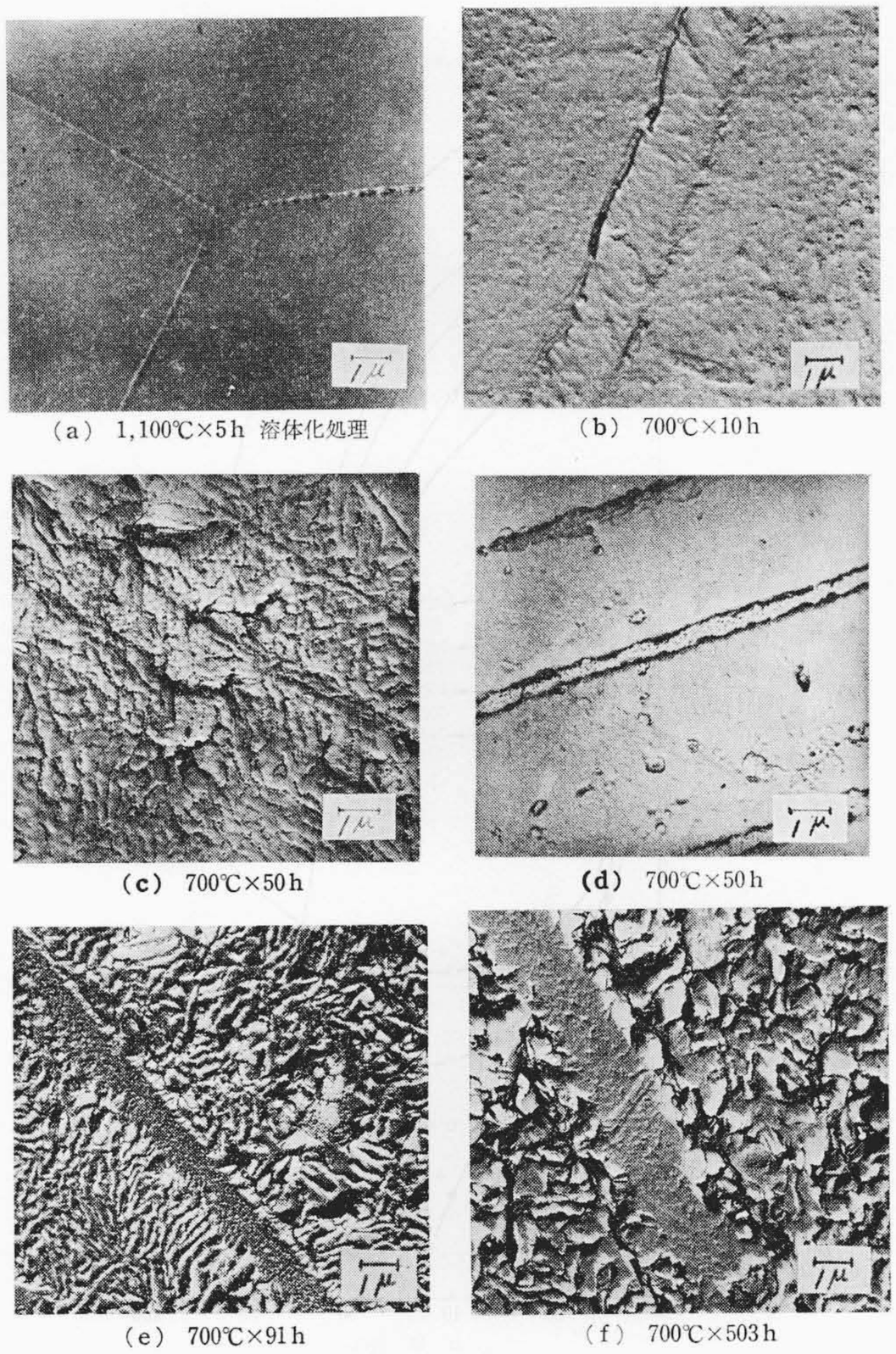


図6　700℃で熱処理したNb-40 Zr-10 Ti合金の各種特性と熱処理時間との関係

処理材の H_V, σ_B は溶体化処理材のそれより低いので，この時間ではすでに過時効になり，内部応力は溶体化処理材のそれより減少している。電気抵抗比は熱処理時間を増すと増加していくが91時間で一定になる。すなわち組織観察とX線解析の結果と同様に91時間前後の熱処理でほぼ平衡状態に達したことを示す。過飽和固溶体 β の T_c は9.3°Kであるが熱処理によって連続的に高くなり91時間の熱処理で10.3°Kと一定になる。700℃での平衡相 β' と β'' に相当する組成の固溶体の T_c はそれぞれ8.5および10.3°Kである[12]。

したがって91時間熱処理材の T_c はこの β'' 相のそれに等しい。β, β' および β'' 相のうち T_c の最も高い β'' 相の値になり，以



(a) 1,100℃×5h 溶体化処理　(b) 700℃×10h　(c) 700℃×50h　(d) 700℃×50h　(e) 700℃×91h　(f) 700℃×503h

図5　1,100℃の溶体化処理ならびにこれを700℃で各時間熱処理したときのNb-40 Zr-10 Ti合金の電子顕微鏡レプリカ写真

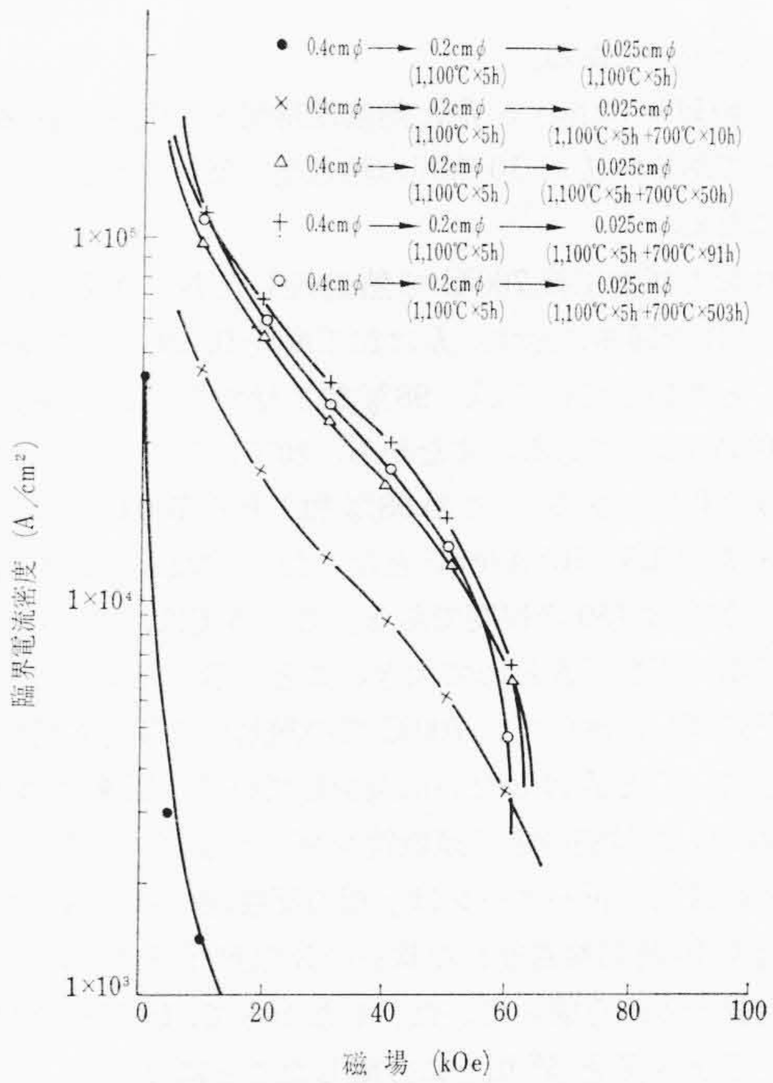


図7　溶体化処理後700℃で熱処理したNb-40 Zr-10 Ti合金の H-J_c 特性

後変化しないことは組織観察，X線解析および電気抵抗比の測定結果と一致して，91時間の熱処理で2相分離はほぼ完了したことを示す。図7は溶体化処理後700℃で熱処理した試料の H-J_c 特

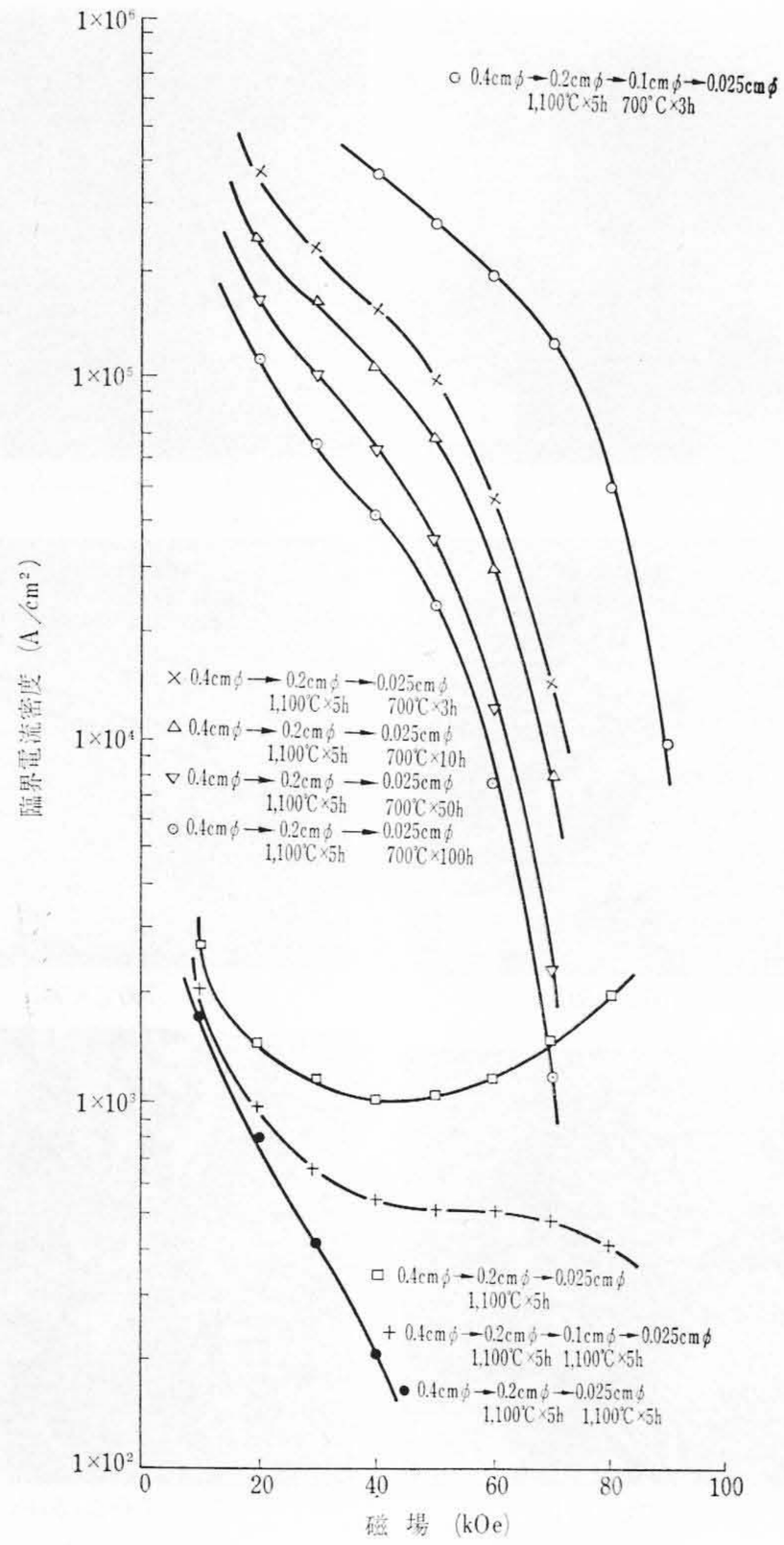
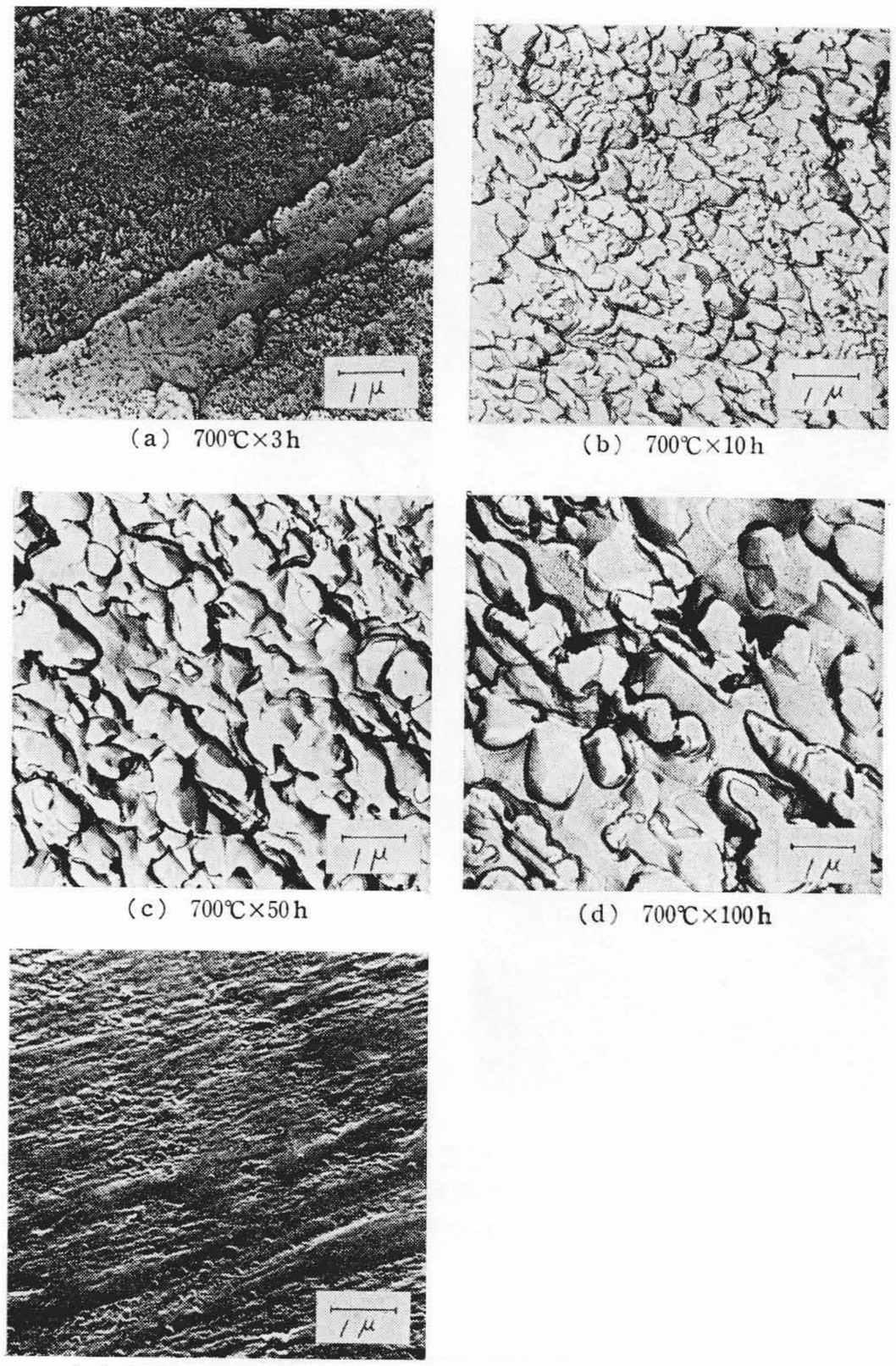


図8　加工後700℃で熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金の H-J_c 特性



(a) 700℃×3h　(b) 700℃×10h　(c) 700℃×50h　(d) 700℃×100h　(e) 700℃×3h中間熱処理

図9　700℃で3～100hの最終熱処理(a)～(d)ならびに700℃×3hの中間熱処理(e)したNb-40 Zr-10 Ti 合金の電子顕微鏡レプリカ写真

性を示したものである。

また，40 kOeにおける J_c と熱処理時間との関係は図6に示したとおりである。J_c は10時間の熱処理で著しく増加し，91時間で最大になる。

加工材および加工後700℃で熱処理したNb-40 Zr-10 Ti 合金の H-J_c 特性を図8に示す。J_c は加工度を0，94および98%と増していくと増加していくが，98%加工材でも，40 kOeにおいては 1×10^3 A/cm² である。すなわち，加工による J_c の増加分はたかだか5倍程度である。この98%加工材を700℃で3時間熱処理すると J_c は 1.5×10^5 A/cm² となった。すなわち，熱処理による J_c の増加分は150倍程度である。この事実は，この合金の J_c に対する析出の影響がきわめて大きいことを示したものである。

最終熱処理材において，700℃での熱処理時間を3時間からさらに増していくと J_c はしだいに減少していく。図9は加工後700℃で熱処理した試料の電子顕微鏡レプリカ写真である。

加工材のX線回折パターンは β 相の反射線のみであったが，この加工材を10時間熱処理した試料のX線回折パターンは β' と β'' 相の反射線のみから成っていた。したがって，10時間の熱処理で β 相の大部分が β' と β'' 相とに分離したことになる。

図9から明らかなように，熱処理時間を3時間からさらに増していくと2相分離によって生成した β' と β'' 相はしだいに成長していく。写真の球状の部分は β' と β'' 相のいずれに相当するかは不明であったが，組織の粗大化を表わす量として球状析出物間の間隔(d)を測定し，その逆数と20，40および60 kOeでの臨界電流値 I_c (A/0.025 cm. dia.) との関係を示すと図10のようになる。

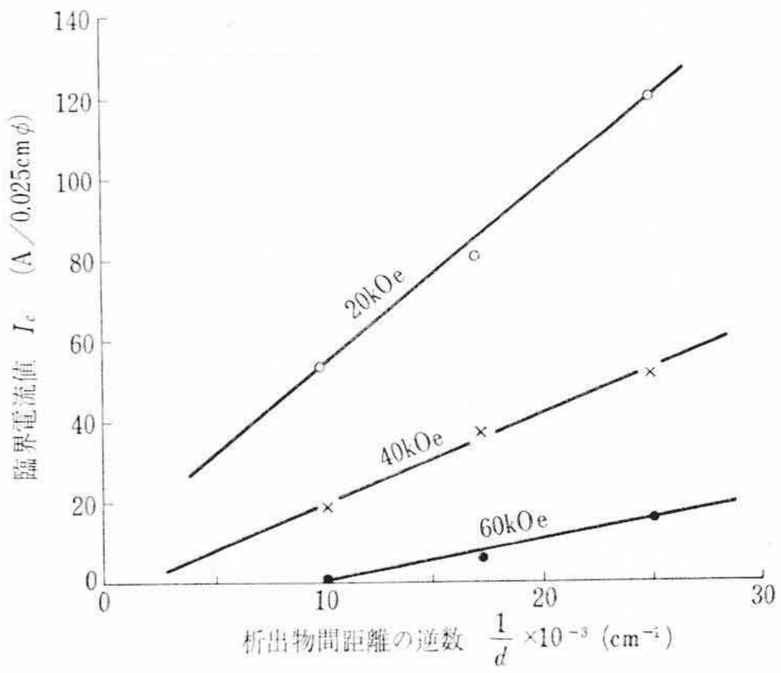


図10　加工後700℃で熱処理したNb-40 Zr-10 Ti 合金の析出物間距離の逆数と臨界電流値との関係

d と I_c との間には直線関係が成立している。700℃で3時間の熱処理後さらに94%加工した試料の J_c はNb-40 Zr-10 Ti 合金の中では最大であった。700℃で3時間熱処理後加工した試料の電子顕微鏡レプリカ写真(図9(e))と3時間熱処理後の試料のそれ(図9(a))とを比較すると，その組織において著しい差が認められる。

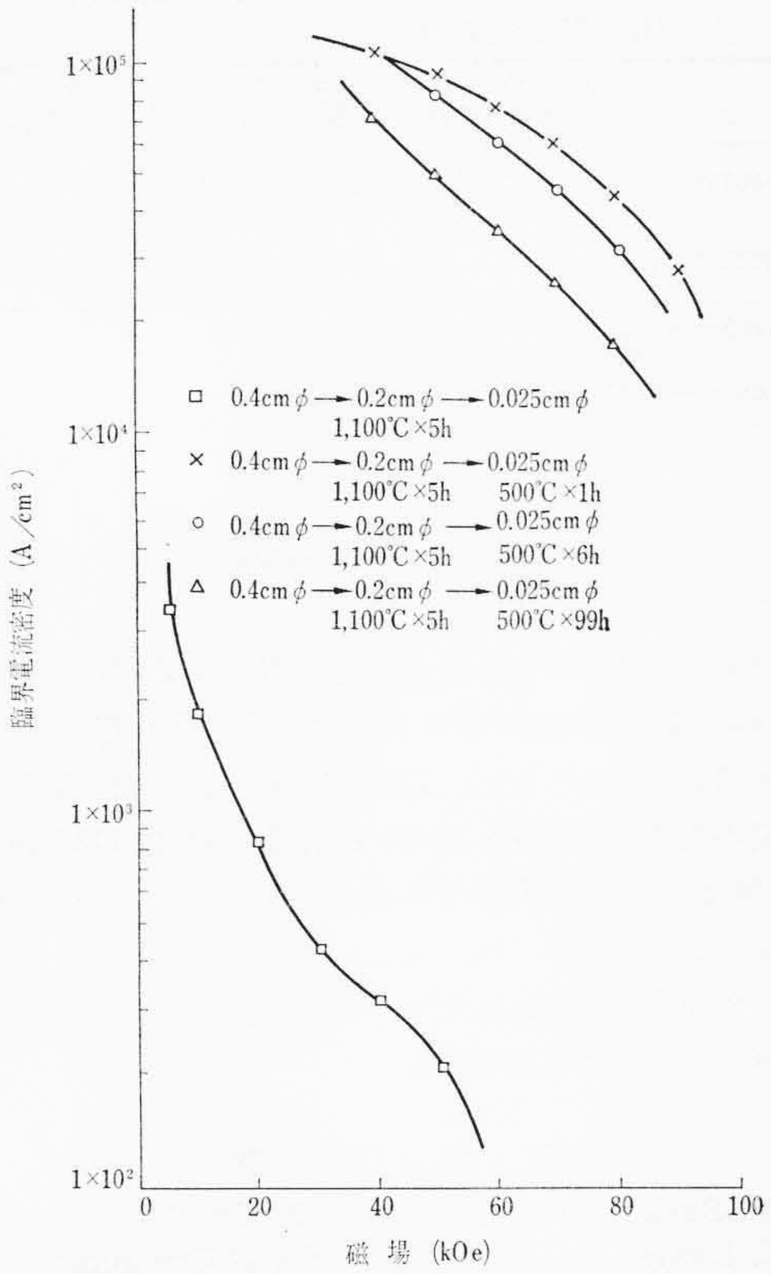


図 11 加工後 500℃ で熱処理した Nb-5 Zr-60 Ti 合金の H-J_c 特性

2.3.2 Nb-5 Zr-60 Ti 合金の H-J_c 特性に及ぼす析出の影響

この合金は 500℃ で $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ 変態する。加工材に 500℃ で熱処理した試料の H-J_c 特性を図 11 に示す。

500℃ で 1 時間熱処理した試料の J_c は 40 kOe で 1×10^5 A/cm^2 であり，熱処理による J_c の増加分は約 3,000 倍である。しかしながら熱処理時間を 1 時間からさらに増していくと J_c はしだいに減少していく。図 12 は加工後 500℃ で 1 および 99 時間熱処理した試料の電子顕微鏡レプリカ写真である。

すでに 1 時間の熱処理で加工組織のファイバーに沿って微細な α 析出物が認められ，99 時間の熱処理では直径約 1μ の大きさに成長している。したがって，500℃ での熱処理時間を 1 時間からさらに増していくと J_c が減少していくのは，この α 析出物の成長によると推測される。

また，T_c は加工材では 8.2°K，500℃×1 h の熱処理材では 8.6°K であった。

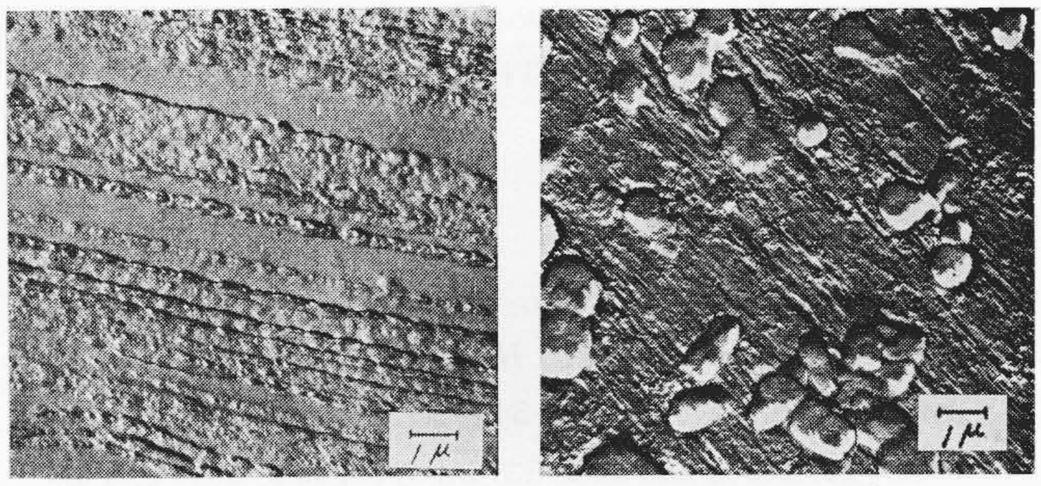
2.4 結 果 の 検 討

2.4.1 転 移 温 度

溶体化処理後 700℃ で熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金の T_c と熱処理時間との関係を考えてみる。

図 6 において T_c は β 相のみからなる溶体化処理材の 9.3°K から β' と β'' の 2 相が共存する 91 時間熱処理材の 10.3°K まで変化し，この反応の進行過程にある 10 および 50 時間熱処理材ではそれぞれ 9.9 および 10.2°K である。いま β, β' および β'' に相当する組成の固溶体の T_c はそれぞれ 9.3，8.5 および 10.3°K であるから[12]，10 および 50 時間熱処理材の T_c はこれらのいずれの相の値でもない。

もし，$\beta \rightarrow \beta'+\beta''$ 変態が連続析出の形態をとるならば，変態の進行とともにマトリックスの組成は連続的に変化していくので，T_c も 9.3 から 10.3°K の間を連続的に変わる。また不連続析出の形態であっても β, β' および β'' 相間に proximity effect が生ず



(a) 500℃×1 h (b) 500℃×99 h

図 12 加工後 500℃ で熱処理した Nb-5 Zr-60 Ti 合金の電子顕微鏡レプリカ写真

れば，同様な T_c の変化を示すと考えられる[16][17]。この合金の 2 相分離の形態は，X 線回折パターンには β, β' および β'' 相の反射線のみしか確認されず，また粒界反応の存在は不連続析出形であることを示している。しかしながら，10 時間熱処理材では図 4 (b) に示されるように連続析出形を示す粒内に均一に分布した粒状析出物が顕著に認められ，連続析出が同時に進行している可能性も考えられる。したがって，現段階では 10 および 50 時間熱処理材の T_c は proximity effect によるものであると断定はできない。

2.4.2 臨界電流密度

硬超電導体の磁場中での J_c は試料中に欠陥を導入すると増加するのは欠陥がローレンツ力による磁束線の移動を防止するエネルギー障壁になるためである[3][4]。このピン止め力の一つとしては，欠陥とマトリックスとの間に生じた局部的な内部応力が考えられ，加工によって転位密度を増すと J_c が増加するのはこれに起因する[18]。

また試料中に存在する微細な常電導体とか weaker superconductor も磁束線をピン止めする[19]。不純物の添加，析出によって J_c が増加するのは主としてこれに起因する。Nb-40 Zr-10 Ti および Nb-5 Zr-60 Ti 合金の加工材と熱処理材の H-J_c 特性を示す図 8 および図 11 から明らかなように，これら合金の H-J_c 特性に及ぼす熱処理の効果は加工のそれよりも著しく大きい。

熱処理による J_c 増加は，析出物の存在自体によるピン止め効果のほかに析出ひずみによる内部応力増加からの寄与も考慮しなければならない。

図 7 において，Nb-40 Zr-10 Ti 合金を溶体化処理後 700℃ で 1 時間以上の熱処理材の H_V と σ_B は減少（すなわち，内部応力の減少を示す）しているにもかかわらず J_c は増加している。したがって，この合金においては析出による J_c の増加は析出物自体が主因である。Nb-40 Zr-10 Ti 合金を 700℃ で時効すると $\beta \rightarrow \beta'+\beta''$ 変態が起こり，β, β' と β'' 相あるいは β' と β'' 相の共存した状態になる。これら 3 相のうち，β' 相の T_c は 8.5°K と最も低い[12]。したがって，これらの相が共存した状態では β' 相の部分の order parameter は最も低く，ここに磁束線はピン止めされる。すなわち，β' 相は weaker superconductor として J_c 増加に寄与したと考えられる。

Nb-5 Zr-60 Ti 合金を 500℃ で熱処理すると $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ 変態が起こる。

α 相は Ti rich の組成であり，その T_c は約 2°K と推定される[20]。したがって，この α 相は H-J_c 特性の測定温度 (4.2°K) においては常電導となり，β 相中においては磁束線のピン止め点になりうる。

これらピン止め点としての β' と α 相の大きさと間隔が H-J_c 特性を決定する重要な因子となることは図 10 からも明らかである。ピン止め点の大きさ (r) と間隔 (d) は cohelence length (ξ)

のオーダーであるとき，ピン止め効果は最大になると考えられている[21]。いま，Nb-40 Zr-10 Ti 合金と Nb-5 Zr-60 Ti 合金の cohelence length を

$$\xi \simeq \frac{\varphi_0}{2\pi H_{c2}}$$

の関係から概算する。ここで H_{c2} は臨界磁場，φ_0 は一量子磁束（$=2.07\times10^{-7}$ G•cm²）である。H_{c2} は H_r とほぼ等しいと考えると，Nb-40 Zr-10 Ti 合金と Nb-5 Zr-60 Ti 合金の 4.2°K における H_r はそれぞれ 105 と 113 kOe であるから，ξ は約 50 Å となる。図6から明らかなように加工後700℃で10時間熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金の β 相の r と d はともに数千 Å である。したがって，図8において3時間よりもさらに熱処理時間を増すと J_c が減少していくのは，ピン止め点の r と d の値が 50 Å からしだいに離反していくためであろう。溶体化処理後700℃で50，91および503時間熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金のパーライト状組織の層間距離はそれぞれ $4\sim5\times10^{-5}$，$2\sim3\times10^{-5}$ および $6\sim7\times10^{-5}$ cm であった。したがって，このパーライト状組織中の β' 相をピン止め点と考えると，この層間距離が cohelence length に最も近い91時間時効材で J_c は最大になったと考えられる。

同様に Nb-5 Zr-60 Ti 合金を500℃で熱処理すると α 析出物は図12(b)のように99時間で直径約1μになる。すなわち，図11に示すように熱処理時間を1から99時間と増していくと J_c が減少するのは，この α 析出物の粗大化によるものである。

図8において Nb-40 Zr-10 Ti 合金の J_c は，700℃×3hの中間熱処理材の値が最大であった。すなわち，熱処理後加工すると J_c はさらに増加する。図9の(a)と(e)の写真を比較しただけではその微細構造は明らかでないが，β' 相が加工によって微細化し，ピン止め効果がより強くなったと考えられる。

図11に示した Nb-5 Zr-60 Ti 合金の J_c は500℃での熱処理よりは350℃で330時間熱処理したほうが大きかった。これは350℃で熱処理した試料の内部微細構造が J_c を高めるのに効果的であることを示している。

2.4.3 Nb-40 Zr-10 Ti と Nb-5 Zr-60 Ti 合金の超電導特性

700℃で3時間中間熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金および350℃で330時間最終熱処理した Nb-5 Zr-60 Ti 合金の H-J_c 特性，T_c および H_r をまとめると表2のようになる。

Nb-40 Zr-10 Ti 合金の J_c は Nb-5 Zr-60 Ti 合金の J_c に比べて，80 kOe 以下の磁場では高い値を示している。

表2　Nb-40 Zr-10 Ti および Nb-5 Zr-60 Ti 合金の H_r，T_c および H-J_c 特性

組　成	4.2°K における磁場 H_r (kOe)	臨界温度 T_c (°K)	4.2°K における臨界電流密度 J_c (A/cm²) 40 kOe	90 kOe
Nb-40Zr-10Ti*	105	10.3	3.6×10^5	1.0×10^4
Nb-5Zr-60Ti**	113	8.6	2.5×10^5	3.0×10^4

* 0.4 cmφ ⟶ 0.2 cmφ ⟶ 0.1 cmφ ⟶ 0.025 cmφ
1,100℃×5h　700℃×3h
** 0.4 cmφ ⟶ 0.2 cmφ ⟶ 0.025 cmφ
1,100℃×5h　350℃×330h

3. 結　言

(1) Nb-40 Zr-10 Ti 合金を700℃で熱処理すると J_c が増加するのは $\beta\rightarrow\beta'+\beta''$ 変態によって生じた β' 相が β，β'' との3相または β'' 相との2相共存状態では weaker superconductor となり，磁束線をピン止めすることによると考えられる。また，Nb-5 Zr-60 Ti 合金を500℃で熱処理すると J_c が増加するのは，$\beta\rightarrow\alpha+\beta$ 変態によって生じた α 相が normal conductor となって磁束線をピン止めすることによると考えられる。

(2) J_c はピン止め点（β' と α 相）の大きさと間隔に非常に敏感であった。すなわち，組織を微細化し，β' と α 相を cohelence length（この場合数百 Å）のオーダーにするとピン止め効果は最大になる。

(3) 700℃で3時間中間熱処理した Nb-40 Zr-10 Ti 合金の H_r は105 kOe，40および80 kOe における J_c はそれぞれ 3.6×10^5 および 5.0×10^4 A/cm²，また，T_c は10.3°K であった。350℃で330時間最終熱処理した Nb-5 Zr-60 Ti 合金の H_r は113 kOe，40および90 kOe における J_c はそれぞれ 2.5×10^5 および 3.0×10^4 A/cm²，また T_c は8.6°K であった。

終わりに本研究の遂行にあたり，ご指導を賜わった故前田清治郎博士に感謝し，そのご冥福を祈る。

参　考　文　献

(1) D. A. Buck: Proc. IRE, 44, 482, (1956)
(2) J. C. Lawrence: 1967 International Cryogenic Engineering Conference で発表
(3) Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad: Phys. Rev., 131, 2486, (1963)
(4) P. W. Anderson: Phys. Rev. Lett., 9, 306, (1962)
(5) J. Friedel, P. G. De Gennes, J. Matricon: Appl. Phys. Lett., 2, 119, (1963)
(6) L. E. Toth, I. P. Pratt: Appl. Phys. Lett., 4, 75, (1964)
(7) H. B. Shukovsky, K. M. Ralls, R. M. Rose: Trans. Met. Soc. AIME, 233, 1825, (1965)
(8) M. Suenaga, J. L. O'Brien, V. F. Zackay, K. M. Ralls: Trans. Met. Soc. AIME, 239, 992, (1967)
(9) F. W. Reuter, K. M. Ralls, J. Wulff: Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1143, (1966)
(10) J. B. Vetrano, R. W. Boom: J. Appl. Phys., 39, 1179, (1965)
(11) J. Sutton, C. Baker: Phys. Lett., 21, 601, (1966)
(12) T. Doi, M. Mitani, T. Umezawa: J. Japan Inst. Met., 30, 133, (1966)
(13) T. Doi, F. Ishida, T. Umezawa: J. Japan Inst. Met., 30, 213, (1966)
(14) T. Doi, F. Ishida, T. Umezawa: J. Japan Inst. Met., 30, 220, (1966)
(15) T. Doi, F. Ishida, T. Umezawa: J. Japan Inst. Met., 30, 139, (1966)
(16) R. F. Hehemann, S. T. Zegler: Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1594, (1966)
(17) P. G. De Gennes: Rev. Mod. Phys., 33, 225, (1964)
(18) W. W. Webb: Phys. Rev. Lett., 11, 191, (1963)
(19) J. D. Livingston: Appl. Phys. Lett., 8, 319 (1966)
(20) J. K. Hulm, R. D. Blaugher: Phys. Rev., 123, 1569 (1961)
(21) A. R. Strnad, C. F. Hempstead, Y. B. Kim: Phys. Rev. Lett., 13, 794, (1964)