

氏名	石田文彦 いしだふみひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1295号
学位授与の日付	昭和55年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Nb基超電導合金の臨界電流密度に関する金属学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 村上陽太郎 教授 高村仁一 教授 中村陽二

論文内容の要旨

超電導合金の臨界温度 (T_c) と上部臨界磁場 (H_{c2}) は合金組成によってほぼ決まるが、臨界電流密度 (J_c) は合金の微細構造に対して極めて敏感で、析出物や転位などによって著しい影響を受けることが知られている。しかしその詳細は未だ十分に解明されていない。本論文は J_c の大きい Nb 基超電導合金を開発する目的で時効析出挙動と特に J_c との関係をもとに金属学的に研究した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は緒論で、超電導合金の現状と問題点を明らかにし、本研究の目的と方針を述べている。

第2章は Nb-Ti 合金に関する研究で、まず透過電子顕微鏡観察と制限視野電子線回折法を用いて Nb-60%Ti 合金の時効析出の挙動を究明し、550℃の時効で最初に整合ひずみを有する板状の遷移相が $\{100\}_\beta$ 面に平行に析出し、さらに時効が進むと α 相が $\{111\}_\beta$ 面に析出すること、また低温時効では、例えば 350℃の時効で40% Nb の組成の合金においても θ 相の析出が起こること、また加工によって析出が促進されるが、一方時効温度が低い程、Ti 量が多い程、析出相の微細化が起こることなどを見出し、ついで加工組織と時効析出組織と J_c との関係を検討し、99.99%の塑性加工によって転位密度のみの増大をはかっても J_c の増加は1桁程度に過ぎないが、350℃のような比較的低温の時効処理によって、数 100 Å の微細な析出物を密に分散させた組織によって、 J_c は最大3桁も増大させ得ることを明らかにし、Nb-65%Ti 合金を98.5%以上の加工を加えた後、350℃で長時間の時効処理を行うと、従来の Nb-25%Zr 合金にくらべて遙かに高い J_c の値が得られることを認め、適当な時効処理が超電導合金の性能向上に大きく寄与することを示し、合金開発に対する重要な指針を与えている。

第3章では、Nb-Ti-Zr 3元系合金の時効析出の基礎を明らかにするため、固相における平衡関係を主としてX線回折法によって究明し、900, 800, 700, および570℃の等温断面状態図を確定し、ついで広範囲の組成について、 H_{c2} , T_c , J_c , および硬度を測定し、Nb-Zr 側の Nb-40%Zr-10%Ti 合金と、Nb-Ti 側の Nb-60%Ti-5%Zr 合金及びそれぞれの近傍の組成の合金が H_{c2} と T_c が高く、前者と後者の合金の 4.2 K における H_{c2} はそれぞれ 105 および 113 kOe で、 T_c はそれぞれ 10.3 および 8.6 K であるこ

とを見出し、さらに前者とその近傍の合金では、600~900℃で、 $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ 反応が起こり、塑性加工を重量させるか、時効温度を低く選んで、 β' 相と β'' 相の間隔を小さくすると J_c は増大させ得ること、また後者とその近傍の組成の合金の時効特性は Nb-Ti 2 元系合金のそれと類似し、350~550℃に起る $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 変態を利用する析出処理温度を低くする程、微細な析出物が密度高く分散し、大きい J_c が得られることなどを明らかにし、とくに Nb-60%Ti-5%Zr 合金は展延性に富むため、Cu 被覆の安定化複合線材として実用化され、優れた特性を示すことを述べている。

第4章は、上述のように Nb-65%Ti 合金および Zr 添加合金で優れた性能が得られるが、さらに微量元素の添加によって時効の促進と J_c の向上をはかるために行った研究である。Nb-60%Ti 合金に、添加元素とし、Si, Ge, Ni, O, N, C, Cu, Co, Fe, Cr, Pd, Pt, Zr, Al, Mo, V, W, Au, Ag, Sn, Zn, Pb, Bi, Ta, Hf の25種類を選び、それぞれ1%程度を添加し、時効析出挙動と J_c および機械的性質におよぼす影響を究明し、Si, Ge, Ni, O あるいは N の添加が有効で、時効析出が著しく促進され、強加工後の500℃前後の温度における数時間の時効処理によって、微細で密な α 相の析出が起こり、高い J_c が得られること、一方固溶体硬化による塑性加工性の低下を考慮に入れると、侵入型元素である O および N は2%以下、置換型元素の Si, Ge, および Ni 3%以下の添加が望ましいことなどを明らかにしている。

第5章では、Nb-Ti 合金に対して最も有効と考えられた Si を選び、Nb-Ti-Si 系合金の時効析出挙動と超電導特性との関係を研究した結果を述べている。等温時効によって到達する J_c の極大値は、時効前の加工度が大きい程、また Si 量が多い程、大きくなり、時効温度には依存しないことを示し、強加工後、高温、短時間の時効によって高い J_c の値が得られることを明らかにしている。とくに Nb-63.4%Ti-1.0%Si 合金は、99.99%の加工後、500℃で1時間の時効処理によって、例えば、90 kOe のような高い外部磁場で、 $J_c = 4.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の値が得られることを示し、高性能合金の開発に成功したことを述べている。

第6章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

超電導合金の最も重要な特性である臨界電流密度 (J_c) は合金の微細構造に極めて敏感で、析出物や転位などによって著しい影響を受けるが、その詳細は未だ十分に解明されていない。本論文は J_c の高い Nb 基超電導合金を開発する目的で、合金の時効析出挙動と各種の特性とくに J_c との関係の研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) Nb-Ti 合金の J_c は99.99%の強い塑性加工によって転位密度を増加させても1桁程度の増大を示すに過ぎないが、さらに時効析出処理をを行うと、 J_c は最大3桁も増大することを見出した。一方、透過電子顕微鏡観察と制限視野電子線回折法によって、析出相の大きさ、分布密度の観察、析出物の同定などを行って、時効析出挙動と J_c との関係を詳細に調べ、数 100 \AA の大きさの α 相あるいは ω 相が磁束線のピン止めに有効であることを示し、従って析出量を増大させると J_c が著しく大きくなることなどを明らかにし、超電導合金の開発に対する時効析出の寄与を解明して、重要な指針を与えた。

(2) Nb-Ti-Zr 3 元系合金について、まず時効析出挙動の解明に必要な固相平衡関係を示す等温断面状

態図を確定し、広範囲の組成の合金に対して、上部臨界磁場 (H_{c2}), 臨界温度 (T_c), J_c および硬度を測定し、Nb-Zr 側の Nb-40%Zr-10%Ti 合金と、Nb-Ti 側の Nb-60%Ti-5%Zr 合金及びそれぞれの近傍の組成の合金に H_{c2} と T_c の高い値が存在することを見出した。前者では600~900℃で $\beta \rightarrow \beta' + \beta''$ 反応が起こるが、塑性加工を時効析出に重畳させるか、時効温度を低く選んで、層状に析出する β' 相と β'' 相との層間距離を小さくすると J_c が増大すること、また後者の合金に対しては、350~550℃で起こる $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 変態を利用する時効析出の処理温度を低くする程、微細な α 相が密度高く分散して J_c が大きくなることを示し、とくに Nb-60%Ti-5%Zr 合金は展延性に富むため、Cu 被覆の安定化複合線材として優れた超電導特性をもつことを明らかにした。

(3) Nb-65%Ti 合金は優れた超電導特性を示すが、時効析出速度が遅いので、添加元素によって、促進させることを目的として、25種類の第3添加元素の効果を検討し、Si, Ge, Ni, O あるいはNの添加が有効で、時効析出が著しく促進され、強加工後500℃前後の温度における数時間の時効析出処理によって、微細な α 相の析出が起こり、高い J_c が得られることを見出した。一方固溶体硬化による塑性加工性の低下を考慮すれば、侵入型元素であるOおよびNは2%以下、置換型元素のSi, Ge および Ni は3%以下の添加が望ましいことを明らかにした。

(4) Nb-Ti 合金の添加元素として最も有効と考えられた Si を選び Nb-Ti-Si 3元系合金について時効析出挙動の詳細な検討を行い、Nb-63.4%Ti-1.0%Si 合金は、強加工後500℃で1時間の時効処理によって、例えば 90 kOe のような高い外部磁場で、 J_c が $4.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い値が得られることを示し、高性能合金の開発に成功した。

以上要するに本論文は従来明確でなかった Nb 基合金の時効析出組織と J_c との関係を解明し、 J_c の向上のための合金の微細構造を制御する方策を明らかにし、優れた超電導特性を得るための多くの基礎的資料を提供し、高性能の超電導合金の開発にも成功したもので、学術上、工業上寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。