

## NATIONAL INSTITUTE FOR FUSION SCIENCE

核融合科学研究所共同研究  
核融合炉用先進超伝導導体  
研究調査報告書 2 先進金属系超伝導導体

編集責任  
太刀川恭治、山本純也、三戸利行

(Received - Feb. 19, 1997)

NIFS-MEMO-22

Mar. 1997

**RESEARCH REPORT**  
**NIFS-MEMO Series**

This report was prepared as a preprint of work performed as a collaboration research of the National Institute for Fusion Science (NIFS) of Japan. This document is intended for information only and for future publication in a journal after some rearrangements of its contents.

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to the Research Information Center, National Institute for Fusion Science, Nagoya 464-01, Japan.

核融合科学研究所共同研究  
核融合炉用先進超伝導導体  
研究調査報告書 2

先進金属系超伝導導体

平成9年3月

編集責任

核融合科学研究所

太刀川 恭治  
山本 純也  
三戸 利行

# Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device

## Part 2

### - Metallic Superconductors other than Nb<sub>3</sub>Sn -

#### Abstract

A comprehensive report on the present status of the development of Nb<sub>3</sub>Sn superconductors was published as the NIFS-MEMO-20 in March, 1996 ( Part 1 of this report series ). The second report of this study covers various progress so far achieved in the research and development on advanced metallic superconductors other than Nb<sub>3</sub>Sn.

Among different A15 crystal-type compounds, Nb<sub>3</sub>Al has been fabricated into cables with large current-carrying capacity for fusion device referring its smaller sensitivity to mechanical strain than Nb<sub>3</sub>Sn. Other high-field A15 superconductors, e. g. V<sub>3</sub>Ga, Nb<sub>3</sub>Ge and Nb<sub>3</sub>(Al,Ge), have been also fabricated through different novel processes as promising alternatives to Nb<sub>3</sub>Sn conductors. Meanwhile, B1 crystal-type NbN and C15 crystal-type V<sub>2</sub>(Hf,Zr) high-field superconductors are characterized by their excellent tolerance to mechanical strain and neutron irradiation. Cheverel-type PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> compound has gained much interests due to its extremely high upper critical field.

In addition, this report includes the recent progress in ultra-fine filamentary NbTi wires for AC use, and that in NbTi/Cu magnetic shields necessary in the application of high magnetic field. The data on the decay of radioactivity in a variety of metals relating to fusion superconducting magnet are also attached as appendices. We hope that this report might contribute substantially as a useful reference for the planning of fusion apparatus of next generation as well as that of other future superconducting devices.

Keywords: superconductor, A15 type compound other than Nb<sub>3</sub>Sn,  
B1 type compound, C15 type compound, Cheverel type compound,  
new AC wire, magnetic shield, radioactivity

March 1997

Editors: K. Tachikawa, the late J. Yamamoto and T. Mito  
National Institute for Fusion Science

## はじめに

核融合科学研究所では、将来の核融合炉への応用を目指した先進超伝導導体の総合的な評価を目的として、平成7年度より3カ年計画で、共同研究「核融合炉用先進超伝導導体」（研究代表者：太刀川恭治）を進めている。平成7年度には $Nb_3Sn$ 系超伝導導体を取り上げ、最新のデータを紹介すると共に、歴史的な製造法も含んだ形での $Nb_3Sn$ 系超伝導導体の総合的なデータベースを構築し、核融合炉用先進超伝導導体・研究調査報告書1・ $Nb_3Sn$ 系超伝導導体（NIFS-MEMO-20, March, 1996、編集責任：太刀川恭治、山本純也）として出版された。

平成8年度は、 $Nb_3Sn$ 系以外の先進金属系超伝導導体について幅広く調査研究を行った。 $Nb_3Al$ 系化合物は、超伝導特性劣化の歪みに対する感受性が低いことから、強大な電磁力が加わる核融合炉用などの大型超伝導コイルへの応用に適した導体と考えられ、国際熱核融合炉計画（ITER）にもその採用が検討されている。 $V_3Ga$ 、 $Nb_3Ge$ 、 $Nb_3(Al,Ge)$ などのA15型化合物超伝導体も、高磁界特性に優れていることから、 $Nb_3Sn$ に代わる導体として期待され、種々の製法により作製されている。また、 $NbN$ 等のB1型化合物や $V_2(Hf,Zr)$ 等のC15型化合物は、超伝導特性の歪み依存性がなく耐中性子照射性に優れた材料として、従来の超伝導材料では対応できない部分への超伝導応用を広げる可能性を持つなど、各種の興味ある高磁界用金属系化合物材料が研究されている。一方、最近、先進的な交流用超伝導導体に進歩が得られており、大型超伝導機器の運転に伴って必要な、金属系磁気シールド材の研究開発も進んでいる。さらに核融合炉では、超伝導関連金属の放射能特性のデータも重要な参考資料となる。本研究調査報告書は、これらの金属系超伝導材料に関する、これまでの研究開発の総括と最新の情報の集大成として、有意義なデータベースとなることが期待される。

酸化物超伝導体の発見以後、金属系超伝導体の研究は、超伝導研究の中で必ずしも脚光をあびる位置を占めてはいないのが現状である。このため、それぞれに優れた特徴を持つ金属系超伝導体が見つまっているにも関わらず、実用超伝導導体と呼べるのは $NbTi$ と $Nb_3Sn$ 系の導体に限られてきた。しかし、酸化物超伝導導体はようやく小型超伝導コイルへの応用が始まったばかりであり、大型超伝導コイルへの応用は、設計検討すら成り立たない段階である。核融合炉等への超伝導の大型応用を考えた場合、より実用化に近い金属系超伝導導体についてのデータベースを構築し、その現状と今後の展望について総合的に評価することが本研究の目的である。

核融合科学研究所で建設を進めている大型ヘリカル装置は、全ての超伝導コイルを巻き終わり、平成10年の実験開始を目指して、最後の組立の段階に入っている。大型ヘリカル装置では、必要磁界、信頼性、経済性、巻き線作業性などの観点から $NbTi$ 導体を採用したが、より高磁界が要求される将来の核融合炉のためには、先進超伝導導体の研究開発が必要不可欠とされている。核融合炉用等の大型超伝導応用では、超伝導状態を維持するための低温装置の動作温度が液体ヘリウム温度か液体窒素温度であるかは本質的な問題とはならず、むしろ、工業的に製作可能で高

い信頼性を持つ超伝導コイルシステムを構築できることが先決である。この観点からも、様々な金属系超伝導体についてその特性を比較検討し将来性について総合的に評価することが重要であると考えられる。さらに、超伝導発電機、磁気浮上列車等にも金属系超伝導体の大型応用が絡みつつある現在、本研究調査報告書が核融合装置のみならず広く超伝導技術分野に役立つことを期待したい。最近では、小型冷凍機の性能アップに伴い、安価な金属系超伝導体を用いた直冷型超伝導マグネットも普及し始めている。

最後に核融合科学研究所において装置技術研究主幹として、低温・超伝導分野の研究開発をリードされた山本純也教授が平成9年1月5日に逝去され、本共同研究もその道の半ばにして他界された。以後、三戸利行助教授が本共同研究の責任者として引継いで進めることとなったことをお断りする。

## 研究調査概要

### 1. 調査研究の背景と目的

核融合科学研究所が現在すすめている大型ヘリカル装置（LHD）の建設も、超伝導コイルの巻線作業の終了時期にきており、次世代の核融合炉用の超伝導コイルの設計・製作の一助となるよう、昨年より先進超伝導材料の調査研究を開始し、まず $Nb_3Sn$ 導体を取り上げ、すでに報告書はNIFSより出版されている。本年は引き続き $Nb_3Sn$ 以外の先進金属系超伝導材料を取り上げ、開発の歴史から現在の研究状況を調査することとした。

### 2. 研究調査内容

各章の研究調査内容は次のとおり、

#### 第1章 緒言

本研究の目的、ならびに $Nb_3Sn$ 以外の先進金属系超伝導導体の研究開発の歴史と現状を概観する。

#### 第2章 $Nb_3Al$ 系化合物と線材

$Nb_3Al$ 系化合物線材の各種製法の特徴、超伝導特性、応用例等について開発研究の歴史と現状について調査しまとめる。本章には、 $Nb_3(Al, Ge)$ 、 $Nb_3(Al, Si)$ も含める。

#### 第3章 その他のA15型化合物と線材

$Nb_3Al$ 系以外のA15型化合物ならびにそれらの線材の開発研究の歴史と現状について調査しまとめる。

#### 第4章 B1、C15、Chevrel型および新しい化合物と線材

2、3章で取り上げなかった金属系超伝導化合物とそれらの線材について、開発研究の経緯と現状について調査しまとめる。

#### 第5章 NbTi線材の交流特性の進歩

新しいマトリックスや、人工ピンの導入などにより交流特性が向上しているNbTi線材の特徴、超伝導特性、応用例などについて現状を調査しまとめる。

#### 第6章 金属系超伝導磁気シールド体

超伝導応用における磁気シールドの総論、およびNbTi等の金属系超伝導磁気シールド体の研究開発の現状について調査しまとめる。

さらに、巻末に第2章～第6章に関連する研究機関、および超伝導機器関連金属の放射能特性を一覧表としてまとめた。

# 目 次

第1章 緒言	1
第2章 Nb <sub>3</sub> Al系化合物と線材	3
2.1 総論	3
2.2 粉末法、Nb-tube法及びC.C.E.法線材	7
2.2.1 粉末法によるNb <sub>3</sub> Alの線材化	7
2.2.2 Nb-Tube法によるNb <sub>3</sub> Alの線材化	9
2.2.3 C.C.E.法によるNb <sub>3</sub> Alの線材化	13
2.3 急冷法による線材	15
2.3.1 融体急冷法	15
2.3.2 高エネルギービーム照射法	17
2.3.3 直接通電法	22
2.4 ジェリーロール (JR) 法による大容量線材	26
2.4.1 製法	26
2.4.2 超伝導特性	27
2.4.3 応用例	30
2.5 Nb <sub>3</sub> Al線材の応力・歪特性	36
2.5.1 臨界電流の一軸歪み依存性	38
2.5.2 臨界電流の曲げ歪み依存性	41
2.5.3 臨界電流の横圧縮歪み依存性	42
2.5.4 まとめ	44
第3章 その他のA15型化合物と線材	45
3.1 Nb <sub>3</sub> Ge化合物と線材	45
3.1.1 高臨界温度Nb <sub>3</sub> Geの発見までの経過	45
3.1.2 高臨界温度Nb <sub>3</sub> Ge化合物の作製条件と構造的特徴	46
3.1.3 化学蒸着 (CVD) によるNb <sub>3</sub> Ge線材の作製法	47
3.1.4 線材開発・応用の可能性	51
3.2 V <sub>3</sub> Ga化合物と線材	54
3.2.1 V <sub>3</sub> Ga拡散テープ	54
3.2.2 V <sub>3</sub> Ga極細多芯線	57
3.2.3 In situ V <sub>3</sub> Ga線材	58
3.3 V <sub>3</sub> Si化合物と線材	61
3.3.1 V-Si二元系	61
3.3.2 V-Si-Cu三元系	62
3.4 A15型超伝導化合物のまとめ	68
3.4.1 はじめに	68
3.4.2 A15型化合物の臨界温度T <sub>c</sub>	69
3.4.3 A15型化合物の上部臨界磁界 B <sub>c2</sub>	74
3.4.4 A15型化合物の臨界電流密度J <sub>c</sub>	75
3.4.5 A15型超伝導化合物の線材化プロセス	77
3.4.6 おわりに	78

第4章 B1,C15, Chevrel型および新しい化合物と線材	79
4.1 B1型化合物と線材	79
4.1.1 B1型化合物	79
4.1.2 製法と超伝導特性	81
4.1.3 線材化研究	83
4.2 C15型化合物と線材	87
4.2.1 超伝導C15型化合物の特長	87
4.2.2 直接加工を利用したC15型化合物の線材化法	89
4.2.3 非晶質テープからの析出を利用したC15型化合物の線材化	91
4.2.4 V2(Hf,Zr) 極細多芯線の製造法と超伝導特性	92
4.3 Chevrel型化合物と線材	96
4.4 ホウ素を含む新しい化合物	101
第5章 NbTi線材の交流特性の進歩	105
5.1 交流用NbTi線材における低交流損失化	105
5.1.1 交流用超伝導機器の効率	105
5.1.2 交流用NbTi線材における開発課題	106
5.2 超極細多芯超伝導線材	107
5.2.1 近接効果とヒステリシス損失	107
5.2.2 Bc1の増大と量子化磁束線の可逆運動	108
5.2.3 結合損失と渦電流損失	110
5.3 マトリクスの改善と交流特性	110
5.3.1 Cu-Ni-Mn マトリクス交流用線材	110
5.3.2 Cu-Si マトリクス交流用線材	112
5.4 人工ピン導入型交流用NbTi線材	114
5.4.1 人工ピンによる交流用線材のJc向上	114
5.4.2 高磁界交流用マグネットの可能性	115
5.5 大容量交流用NbTi熱線導体	116
5.5.1 低磁界輸送電流劣化現象	116
5.5.2 kA級交流用NbTi熱線導体の交流通電特性	117
第6章 金属系超伝導磁気シールド体	120
6.1 超伝導磁気シールド	120
6.2 金属系超伝導磁気シールド材とその特性	122
6.3 NbTi/Nb/Cu多層板の構造と製造工程	123
6.4 多層円筒の磁気シールド特性	125
6.4.1 直流高磁界シールド特性	125
6.4.2 交流磁界シールド特性	126
6.5 多層板の直流高磁界シールド特性	128
6.6 多層板の臨界電流密度	130

添付付表：関連研究機関一覧表

超伝導関連金属の放射能特性一覧表

索引

調査研究体制



## 第1章 緒言

本報告書の第1部(NIFS-MEMO-20, March, 1996)では、最近高磁界発生に実用されるようになった $Nb_3Sn$ 導体の各種製法、高磁界及び交流特性、歪一応力特性、照射効果、臨界電流測定法等について幅広く研究調査を行った。さて、これら金属系超伝導体の研究は現在までに約40年の歴史があり、その種類は数百になるといわれる。本報告では、 $Nb_3Sn$ 以外に実用の可能性のある、新しい金属系超伝導体について研究調査を行った。

代表的な金属系超伝導体であるA15型化合物には、 $Nb_3Sn$ より超伝導臨界温度 $T_c$ 及び上部臨界磁界 $B_{c2}$ の高いいくつかの化合物があり、基礎面及び実用面から多くの研究がなされている。例えば、 $Nb_3Ge$ は最も $T_c$ の高い金属系超伝導体として、また、 $V_3Ga$ は先に高磁界発生記録を作った超伝導線材として知られている。 $Nb_3Al$ は $Nb_3Sn$ の次世代の高磁界超伝導体として期待されており、すでに大容量導体も試作されているが、その本質的に優れた特性を引き出す、工業的な製造法はまだ確立されていない。さらに、3元系の $Nb_3(Al,Ge)$ は4.2 Kにおいて40 Tに達する $B_{c2}$ を持っている。

$NbN$ 等のB1型化合物は、A15型に次いで高い $T_c$ を持つ化合物であり、化学的に安定なデバイス薄膜として関心を持たれたが、薄膜化すると高い $B_{c2}$ が得られるので、連続的な蒸着法で線材化が図られた。一方、 $V_2(Hf,Zr)$ 等のC15型(ラーベス型)化合物は、他の金属間化合物のように硬く脆くないユニークな材料であり、実験室的には多芯線も作製され、 $Nb_3Sn$ と同程度の高磁界特性が得られている。B1型及びC15型化合物は、超伝導特性の歪依存性がなく、また、耐中性子照射性もA15型より1桁優れている特長を持っている。

$PbMo_6S_8$ 等のシュプレル型化合物は、4.2 Kで50 Tの極めて高い $B_{c2}$ をもち、従来の課題であった臨界電流密度 $J_c$ も製造プロセスの改善により着実に上昇している。また、最近新しい化合物として、 $Nb_3Ge$ と同程度の23 Kの $T_c$ を持つ硼素を含む化合物が発見され、注目されている。

$NbTi$ 線材は、現在各種超伝導マグネットに広く用いられているが、本報告ではその交流特性の進歩についても述べる。交流特性は電力応用に重要視されているが、核融合炉マグネット導体としても考慮される特性の一つである。最近、 $0.1\mu m\phi$ という超極細多芯線が開発されて、10年前に比べて交流損失が1/10~1/100に低減されている。また、交流超伝導線材に適した新しいマトリックス材や人工ピン導入線材も開発されている。さらに、本報告では金属系超伝導磁気シールド体についても述べる。超伝導体は、高磁界発生に用いられる一方、有効な磁界遮蔽体としても役立つ。核融合装置では、大きいもれ磁界を伴うので、磁界シールド法についても研究調査を行う必要がある。

本報告では、前述した各種の新しい超伝導化合物の製造プロセスについても広く記述されている。開発の手順としては、高い $T_c$ や $B_{c2}$ を示す超伝導体について、実用的に重要な、大きい $J_c$ の得られる製法が研究されている。また、シンプルな製法ほど工業化が容易であり、優れた超伝導体

を実用化するには、工業化し易いプロセスの開発が必要である。

金属系超伝導体は、酸化物系高温超伝導体に比べて、結晶異方性がない、粒界弱結合がない、経年変化がない等の長所がある。本報告でとりあげる種々の化合物はまだ興味ある可能性を多く残しており、新しいブレークスルーを生む材料が現われる余地がある。また、これらの化合物線材の製造技術やコイル化技術等の蓄積は、高温超伝導体の実用化に対しても、種々のヒントと高いポテンシャルを与えると考えられる。

## 第2章 Nb<sub>3</sub>Al系化合物と線材

### 2.1 総論

Nb<sub>3</sub>AlはNb<sub>3</sub>Snと同じA15型の結晶構造を持つが、30T以上というNb<sub>3</sub>Snよりも高い $\mu_0 H_{c2}$ (4.2K)を持つため、実用化されたNb<sub>3</sub>SnやV<sub>3</sub>Gaの次の素材として早くから関心が持たれていた。そしてブロンズ法による線材の作製が、Nb<sub>3</sub>SnやV<sub>3</sub>Gaに引き続いて1970年代に研究されたが、成功には至らなかった。Nb<sub>3</sub>Alにブロンズ法を適用しても主としてA15型以外の化合物が生成し、Nb<sub>3</sub>Alはわずかしが得られない。因みにブロンズ法で生成しうるA15型化合物はNb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Ga, V<sub>3</sub>Ge それにV<sub>3</sub>Siである。しかし、20.7KのT<sub>c</sub>と約40Tの $\mu_0 H_{c2}$ をもつNb<sub>3</sub>(Al,Ge)の発見や、Nb<sub>3</sub>Alの歪みに対する超伝導特性の劣化が、Nb<sub>3</sub>Snよりも優れていることが見いだされて、1980年代に開発されたTi添加Nb<sub>3</sub>Sn線材に代わる先進材料として、核融合装置、NMR分析装置等の高磁界マグネット用に再び注目されるようになった。

ところが多くの新材料に長所と短所とがあるように、Nb<sub>3</sub>Al(Ge)にもいくつかの短所がある。Fig.2.1-1に、Nb-Al二元系平衡状態図を示す(1)。第1の問題点は、NbとAlを拡散反応させたとき、状態図に見られるNbAl<sub>3</sub>やNb<sub>2</sub>AlのAlに富む中間化合物がまず生成され、Nb<sub>3</sub>AlはNbとNb<sub>2</sub>Alとの反応でゆっくり生成されることである。第2の問題点は、化学量論組成のA15相が1800℃付近の高温でしか存在しないことである。優れたT<sub>c</sub>およびH<sub>c2</sub>を持ったA15型化合物は化学量論組成において得られる。Fig.2.1-1からわかるように、Nb<sub>3</sub>Alにおいては通常室温で得られるものはAl量の不足したT<sub>c</sub>の低い化合物である。したがって高いT<sub>c</sub>やH<sub>c2</sub>を得るには、高温でNb<sub>3</sub>Alを生成させておいて室温へ急冷しなければならないが、このような高温での反応を通常の熱処理によって行くと、生成されるNb<sub>3</sub>Alの結晶粒が粗大化して実用材料として肝心のJ<sub>c</sub>が著しく低下してしまう。このような問題点を解決するため、現在のところ以下に述べるような製造プロセスが研究開発されている。

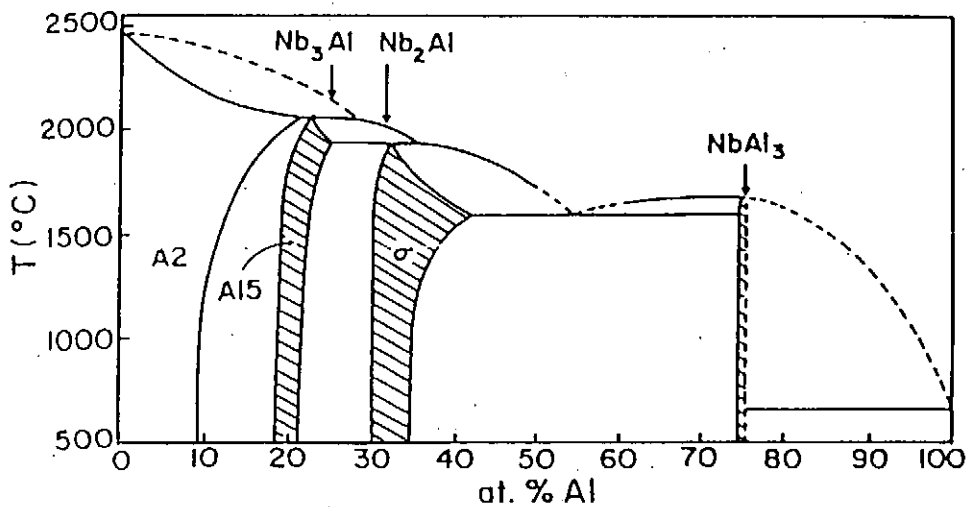


Fig.2.1-1 Nb-Al binary phase diagram.

まず、NbとAlとを直接反応させる拡散法において、第1の問題点を避けるために、Alを極めて薄い層としてAlの供給量を限定して、Alに富む中間化合物の生成を抑制しようとする方法がある。この試みはイタリアのCeresaraらによるJelly-Roll(JR)法が最初であり(2)、以後ENEAとCNRで共同開発され、LMI社から市販された。349芯の多芯線が開発され、15.6Kの $T_c$ と $2 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ の $J_c$ が得られている(3)。我が国では、原研と住友電工で共同開発され、12Tで40kAの大容量導体や100m長さのCable-in-Conduit導体の試作に成功している(4)。また、金材技研のNb管の中にAl合金棒を挿入して加工するNbチューブ法や(5)、東北大工学部のAlを被覆したNbチップを加工する、クラッドチップ押し出し法(6)なども、この直接拡散法に入れることができる。Nbチューブ法では、Nb中に挿入したAl合金芯の太さが $0.2 \mu\text{m}$ 以下にまで細くなると $\text{Nb}_3\text{Al}$ 相が生成されるようになる。また、NbとAlの混合微粉末を加工する粉末加工法がMITのグループにより研究された(7)。 $J_c$ 値は、粉末粒度、加工度、Al量などにより支配される。小型コイルも試作された。Fig.2.1-2に、このような実用化に適した直接拡散法で作製した $\text{Nb}_3\text{Al}$ 線材の $J_c$ -磁界曲線を、 $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ 実用線材の値と共に示した(8)。文献(3)-(7)の線材の特性は、製造条件にもよるが、すべてFig.2.1-2の斜線の範囲内にある。これらの線材の $H_{c2}$ と高磁界中の $J_c$ は、Ti添加 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ の $J_c$ を凌駕するには至っていない。この原因は、前述の第2の問題点、すなわち化学量論組成からはずれた化合物が形成されているためと考えられ、直接拡散法では $J_c$ 特性の飛躍的向上は困難であると考えられる。

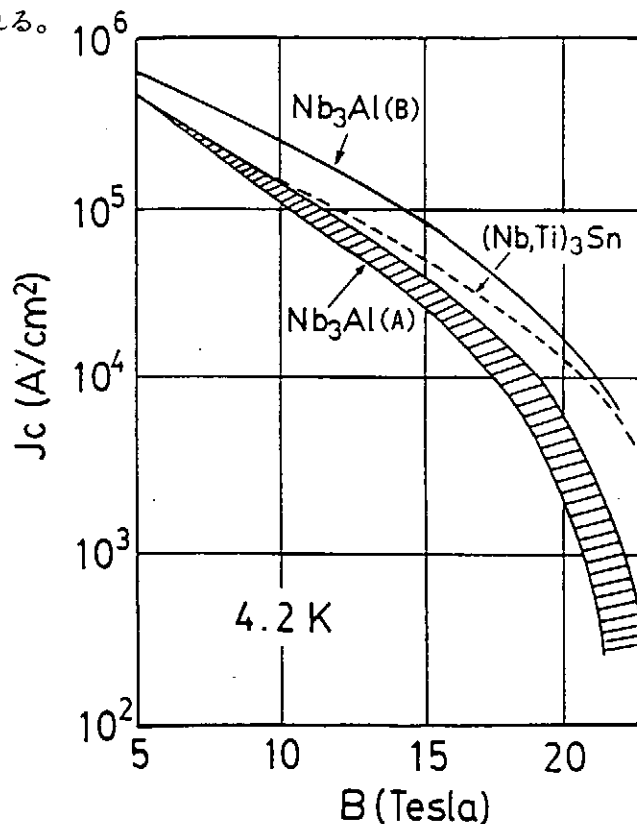


Fig.2.1-2  $J_c$ -B curves of  $\text{Nb}_3\text{Al}$  conductors.

(A) direct diffusion processed long wire.

(B) quench-and-annealed Laboratory scale wire.

そこで、化学量論組成のNb<sub>3</sub>Alを低温まで持ち来すための急冷法が種々試みられている。その一つが高エネルギービーム照射法で、エネルギー密度の高いレーザービームや電子ビームを使って急速加熱急冷却を行い、結晶粒の成長を抑制して粗大化を避けるとともに、化学量論組成に近い化合物を得ようとするものである(9)。また、直接A15相を急冷するのではなく、NbにAlがとけ込んだbcc相を急冷する方法もある(10)。Fig.2.1-1に示したように、Nb側のbcc相は、高温になるとその固溶域が著しく拡がり、3:1に近い組成を持つようになる。このような高温でAlを多く固溶しているbcc相を急冷して室温に持っていくと、固溶体はA15相に相変態している時間がなく、そのまま準安定なbcc過飽和固溶体となる。次にこの固溶体を低温で熱処理するとNb<sub>3</sub>Alが変態析出してくる。このような過飽和bcc固溶体からA15相への相変態によって得られるNb<sub>3</sub>Alは著しく微細な結晶組織を持ち、その結果、Fig.2.1-2に示すように高磁界においても、これまでの超伝導線材では到達することのできなかつた大きなJ<sub>c</sub>値を得ることができるようになり、今後の進展が期待される(11)。

また最近、Fig.2.1-1に見られるσ相(Nb<sub>2</sub>Al)とNbの拡散反応でA15相を生成させるプロセスが研究されている(12)。σ相とNbの微粉末をNb管に充填してテープに加工し、熱処理を行う。線材化は容易であるが、熱処理温度が1300-1400℃と高い問題点がある。しかし、σ相とNb粉末の機械混合によるメカニカルアロイングで熱処理温度を若干下げることが可能である。22Tの磁界で2x10<sup>8</sup>A/m<sup>2</sup>以上のJ<sub>c</sub>が得られており、高磁界では(Nb,Ti)<sub>3</sub>Snよりも優れたJ<sub>c</sub>が得られている。Nb<sub>3</sub>Al系超伝導線材が有効な用途としては、歪み特性が重視される核融合炉のような大型高磁界マグネットのほか、NMR析用超高磁界(>21T)マグネットや、冷凍機冷却型超伝導マグネットなどがあげられる。後者の用途については、競合するBi系酸化物高温超伝導体の線材と比較して、均一性や経年変化に対してすぐれている。しかしながら高性能なNb<sub>3</sub>Al系線材の実用的な製造方法はまだ確立されていない。Nb<sub>3</sub>Al系化合物においては、比較的簡単で巧妙な製造プロセスの開発が、今後の課題と言える。

## <2.1 参考文献>

- (1) J.L. Jorda, R. Flukiger, A. Jurod and J. Muller, IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 557.
- (2) S. Ceresara, M. V. Ricci, N. Sacchetti and G. Sacerdoti, IEEE Trans. Magn. MAG-11 (1975) 263.
- (3) L M I 社カタログ.
- (4) Y. Yamada, N. Ayai, K. Takahashi, K. Sato, M. Sugimoto, T. Ando, Y. Takahashi and M. Nishi, Adv. Cryogenic Engr. Materials 40 (1994) 907.
- (5) T. Takeuchi, Y. Iijima, M. Kosuge, T. Kuroda, M. Yuyama and K. Inoue, IEEE Trans. Magn.25 (1989) 2068.
- (6) 齊藤 栄、池田千里、池田圭介、花田修治、日本金属学会誌53 (1989) 458.
- (7) C.H. Thieme, S Pourrahimi, B.B. Schwartz and S. Foner, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 260.

- (8) 太刀川恭治、I S T E Cジャーナル 8巻, No.1 (1995) 43.
- (9) 熊倉浩明、戸叶一正、塚本 進、入江宏定、太刀川恭治、日本金属学会誌 51 (1987) 465.
- (10) K. Togano and K. Tachikawa, Adv. Cryogenic Engr. Materials (1988) 451.
- (11) 飯嶋安男、小菅通雄、竹内孝夫、井上 廉、1995年秋季低温工学・超電導学会講演概要集 p272.
- (12) K. Tachikawa, K. Sakinada and M. Kobayashi, Cryogenics 33 (1993) 1091.

## 2.2 粉末法、Nb-tube 法及び C.C.E. 法線材

Nb<sub>3</sub>Al は低温では拡散生成速度が遅く、高温拡散生成では結晶粒が粗大化して大きい J<sub>c</sub> が得にくいという性質を持つ。この問題を克服するため、拡散距離を極端に短くすることで、低温で拡散生成しやすくし、Nb/Al 拡散対当たりの I<sub>c</sub> が小さい点を、多量の拡散対を線材中に組み込むことで克服した種々の Nb<sub>3</sub>Al 線材製造法が研究された。このような製法で最初に提案されたのはジェリーロール法で、次いで粉末法、Nb-tube 法、及び C.C.E. 法が研究された。ジェリーロール法は 2.4 で詳しく述べるので、ここでは残りの 3 種類の線材化法について述べる。

### 2.2.1 粉末法による Nb<sub>3</sub>Al の線材化

MIT のグループが提案した製法で、高純度の Nb 粉末 (75~100 μm) 及び Al 粉末 (≤5 μm) を約 3 対 1 の比で混合し、金属パイプに詰め、冷間加工で線状に強加工する。次いで 700~1100℃ で熱処理して Nb<sub>3</sub>Al を拡散生成させる(1)。この製法は、線材中に多量の Nb/Al 拡散対が存在し、拡散距離が短くても、Nb<sub>3</sub>Al 体積率が大きいので、大きな J<sub>c</sub> 及び I<sub>c</sub> を得ることができる。T<sub>c</sub> および H<sub>C2</sub> (4.2 K) は高温熱処理するほど高くなるが、最適熱処理時間が短くなる。例えば、Fig.2.2-1 に示すように 1100℃ で 1.5 分間の高温熱処理した後、750℃ で 3 日間の高秩序化熱処理 (Nb<sub>3</sub>Al は、700~800℃ の低温熱処理を追加すると、結晶構造の秩序度が向上し、T<sub>c</sub>、H<sub>C2</sub> 及び高磁界での J<sub>c</sub> が改善される) をほどこした粉末法 Nb<sub>3</sub>Al 線材は 16 K の T<sub>c</sub> と 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> の J<sub>c</sub> (4.2 K, 19.5 T) を示す。この値はブロンズ法 (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材で得られるベストの高磁界 non-Cu overall J<sub>c</sub> (4.2 K) に匹敵している。しかも低磁界での J<sub>c</sub> (4.2 K) は (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材よりずっと高い。ただし、このような高温短時間熱処理は実用的ではない。工業レベルで実現可能な条件 (例えば 800℃ で 8 時間) まで熱処理温度を下げると J<sub>c</sub> (4.2 K, 17.5 T) = 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>、T<sub>c</sub> = 15.3 K まで特性は下がる。この場合も粉末法 Nb<sub>3</sub>Al 線材は 12 T 以下の低磁界での J<sub>c</sub> (4.2 K) は (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材より優れている。

なお粉末法で作成した線材では断面積比が 10<sup>5</sup> を越える強い冷間加工を加えないと、優れた超伝導特性が得られない。このような強度の冷間加工をえるには、高純度で、加工性の優れた Nb 粉末、Al 粉末を出発原料にしなくてはならない。特に Nb 粉末は表面酸化の問題が深刻で、多くの研究所で研究されたにもかかわらず、この方法による線材が工業化できなかったのは、表面酸化の問題が解決できなかったためである。Nb 粉末は通常は Nb を水素化合物にして、粉末に砕き、使用直前に脱水素処理して Nb 粉末を得る方法で表面酸化を極力抑える。

粉末法で作成した Nb/Al 又は Nb/Al/Ge テープを電子ビームもしくはレーザービームを使って連続的に高温短時間熱処理を施す方法が金属材料技術研究所で研究された。この製法の Nb<sub>3</sub>(Al,Ge) テープは 2×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> の J<sub>c</sub> (4.2 K) を 28 T で示した(2)(3)。ただし、J<sub>c</sub>-B 特性はピーク効果を示し、10 T の J<sub>c</sub> (4.2 K) は 3×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> 以下でありそれほど高くない。

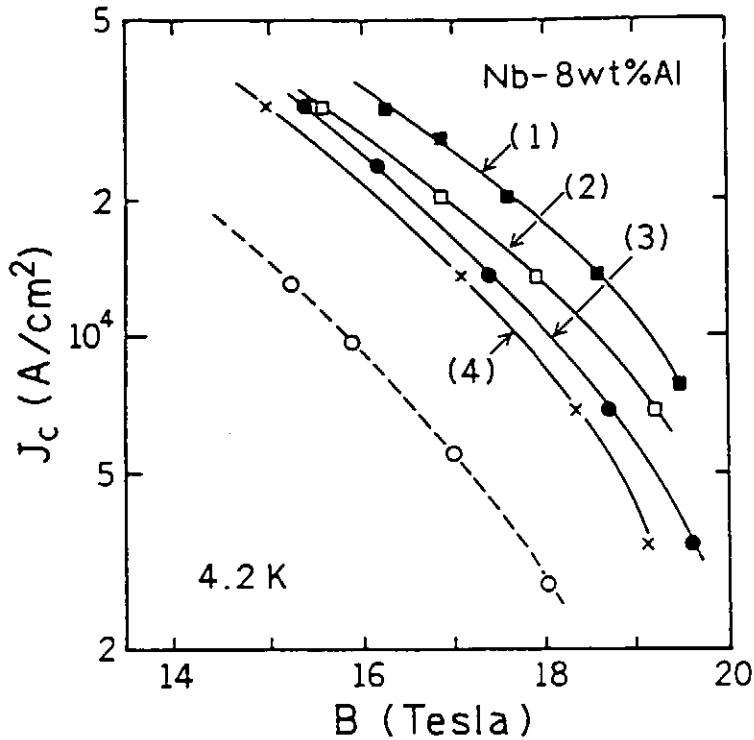


Fig.2.2-1 Overall  $J_c$  vs  $B$  for powder metallurgy processed Nb-Al using the fine powder Nb-8wt%Al wires with nominal areal reduction of  $R=3.4 \times 10^5$  and heat treatment of followings: (1) 1.5 min at 1100°C followed by 750°C for 4 days, (2) 5 min at 1000°C followed by 750°C for 4 days, (3) 40 min at 900°C followed by 750°C for 3 days, (4) 800°C for 8 h. The dashed curve is for the best earlier Nb-Al wire, with larger powders and  $R=8 \times 10^4$ .

また、粉末法で作製した Nb/Al 線材を融点直下の高温で、数秒間通電加熱で熱処理し、次いで低温溶融金属中に落とし、急冷して過飽和 bcc Nb-Al 固溶体を作製し、そこから Nb<sub>3</sub>Al 相を析出させる製法が MIT で検討され、22 T、4.2 K で  $1 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> を越える優れた高磁界  $J_c$  特性が報告されている(4)。原理の詳細は 2. 3 で述べる。

最近、 $\sigma$  相と呼ばれる中間化合物 Nb<sub>2</sub>(Al,Ge) の粉末と Nb 粉末から出発する Nb<sub>3</sub>(Al,Ge) テープ線材が東海大で研究されている(5)。この製法はアーク溶解で作製した Nb<sub>2</sub>(Al,Ge) インゴットを砕いて作製した粉末と Nb 粉末、場合によって若干の MgO 粉末を混ぜ、Nb チューブに詰込み、溝ロール、平ロールでテープ状に加工する。1300~1500°C で拡散熱処理し、700°C で高秩序化熱処理を施すと Fig.2.2-2 に示すように 21.5T で  $2.5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 以上の高い  $J_c$  (4.2 K) を得る。また、この MgO 添加により  $J_c$  が大幅に改善されることが見いだされている。



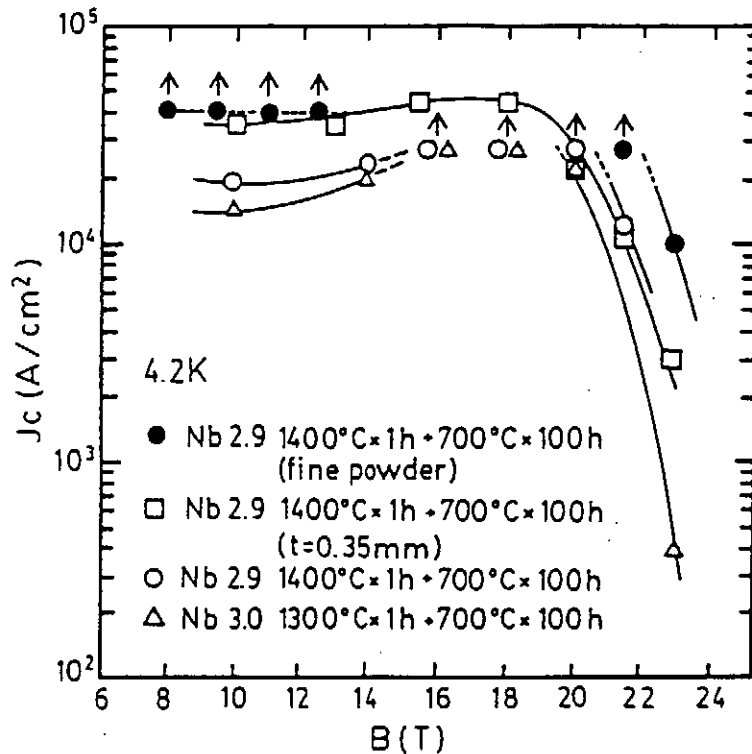


Fig.2.2-2 Typical  $J_c$  vs  $B$  curves for  $Nb_3(AI,Ge)$  tapes fabricated from mixture of  $Nb_2(AI,Ge)$  powder and Nb powder. The index numbers show the nominal atomic ratio of Nb/(Al+Ge).

### 2.2.2 Nb-tube 法による $Nb_3Al$ の線材化

粉末法の難点、表面酸化の問題を避けるには、バルク状の原料から出発すれば良いとの考えから、金属材料技術研究所のグループが提案した製法である。Nb と Al のいずれの金属も冷間加工性の優れた材料である。ところが Nb/Al 複合体の冷間加工性は良くない。それは Al の硬度が、Nb の硬度と比べ、 $1/3$ 以下と小さいため、複合加工時に Al のみが優先的に変形するためである。Al に Mg、Ag、Zn、Cu、Ge等を若干添加すると Fig. 2.2-3 に示すように硬度が増加し、Nb の硬度とほぼ同じにすることができる(6)(7)。しかも加工による硬度増加も類似してくる。このため Nb/Al-X ( $X=Mg, Ag, Zr, Cu, \text{ or } Ge$ ) 複合体の伸線加工性は極めて良好となる。このため複合体中の Al-X 合金の径が  $0.1\mu m$  以下になるまで強加工しても超極細多芯線形状を留めている。なかでも超伝導特性を劣化させないという点で Mg 及び Ag 添加が好ましい。

具体的な製造方法は、まず、Al-X 合金棒を Nb-tube に詰め込み、単芯複合線に伸線加工する。この単芯複合線を百数十本束ねて Nb-tube 中に再複合し、伸線加工する。この複合過程を 3 回繰り返して、Nb マトリックス中に数百万芯の Al-X 合金フィラメントを持つ複合線材を作製する。実

際に製作された超極細多芯線材の断面写真を Fig. 2.2-4 に示す。この線材を 750~1100℃で熱処理すると 15~16 K 程度の  $T_c$  と粉末法線材とかなり類似した  $J_c$ -B 特性を示す。すなわち、12~14 T 以下の低磁場ではブロンズ法 (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材を上回る大きい  $J_c$  (4.2 K) を示すが、 $\mu_0 H_{c2}$  (4.2 K) は 21~22 T であり、高磁場中での  $J_c$  は (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材の方が高い。 $H_{c2}$  が比較的低いのは、低温拡散熱処理で化学量論組成から Nb よりにずれた組成の Nb<sub>3</sub>Al が生成するからである。

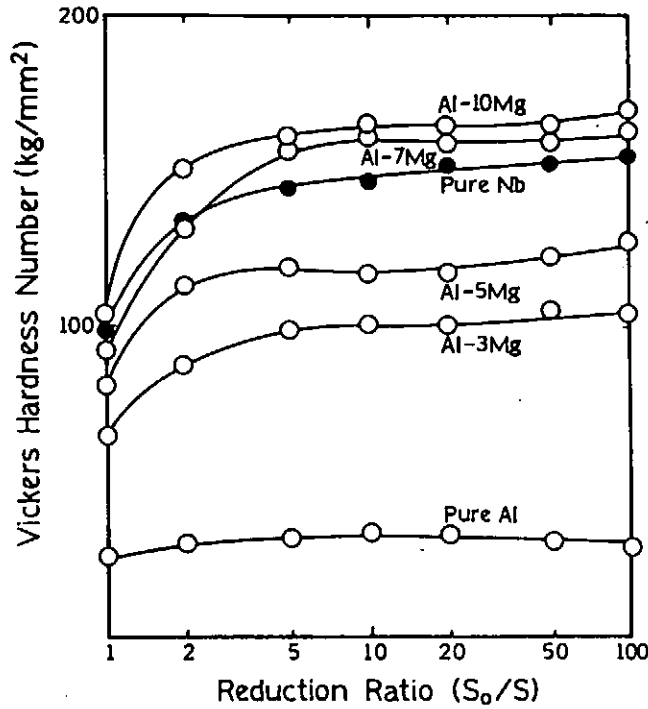


Fig.2.2-3 Vickers hardness vs reduction ratio curves for pure Nb, pure Al, Al-3, -5, -7, and -10at%Mg alloys.

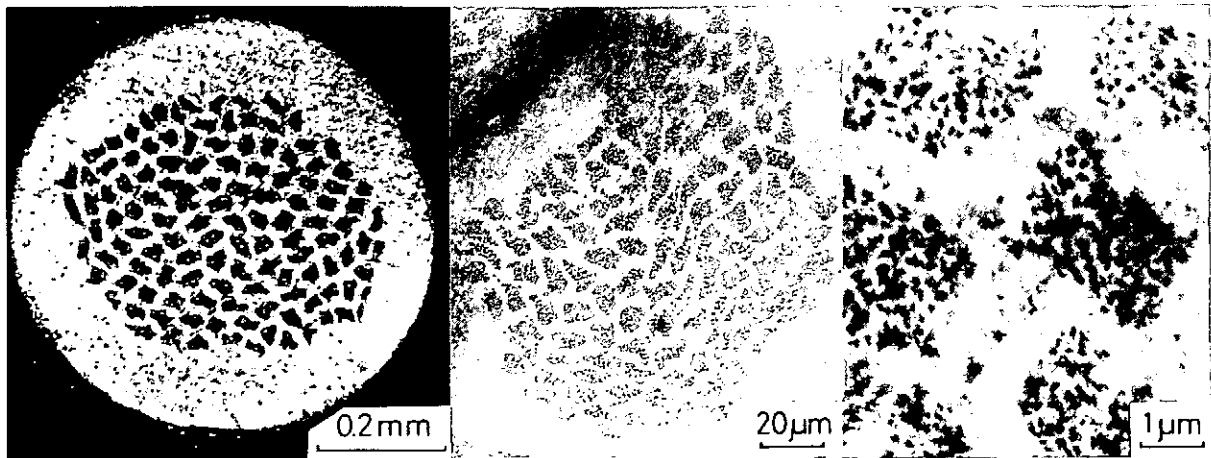


Fig.2.2-4 Scanning electron micrographs of transverse cross-section for unreacted 1.8 million-core Nb/Al-7at% Mg composite wire with 0.7 mm diameter.

Nb-tube 法では Al 合金芯径のコントロールが正確にでき、Al 芯径が40~50 nm の時、最も優れた超伝導特性が得られた。また、反応過程も詳しく研究され、拡散距離を短くしても新たな反応経路が生じるわけではなく、たんに拡散時間が極端に短縮され、Al 供給源が短時間で消失するため、 $NbAl_3$ 、 $Nb_2Al$  が順次不安定になり、 $Nb_3Al$ が低温で生成することが判明した(7)。このような拡散反応は粉末法、Nb-tube 法、C.C.E.法、及びジェリーロール法による  $Nb_3Al$ 生成反応に共通している。

この製法による  $Nb_3Al$ のピン止めセンターは結晶粒界ではなく、Nb/ $Nb_3Al$ 界面である。従ってテープ状に加工するとテープ面に平行に磁場をかけた時の方が大きい  $J_c$  を示す。超伝導/常伝導界面ピンの有効性は短い拡散距離を利用した製法の  $Nb_3Al$ が持つ共通の性質である。

化学量論組成に近い  $Nb_3Al$ を得るため、Nb-tube 法で作製した線材を電子ビームや通電加熱で連続的に高温短時間熱処理する事が試みられた。粉末法線材の場合と同じく  $T_c$  及び  $H_{c2}$  は向上したが、 $J_c$ -B 特性が大きなピーク効果を示すようになり、低磁場での  $J_c$  は低下した。

興味深いのは、Fig. 2.2-5 に示した、液体Gaを通電加熱の電極の片側と、急冷用の冷媒とを兼ねさせた連続熱処理法で、Nb-tube 法線材を2000℃に連続的に急熱し、次いで連続急冷する。急冷により、Nb-Al bcc フィラメントが線材中に生成し、 $Nb_3Al$ は観察されない。

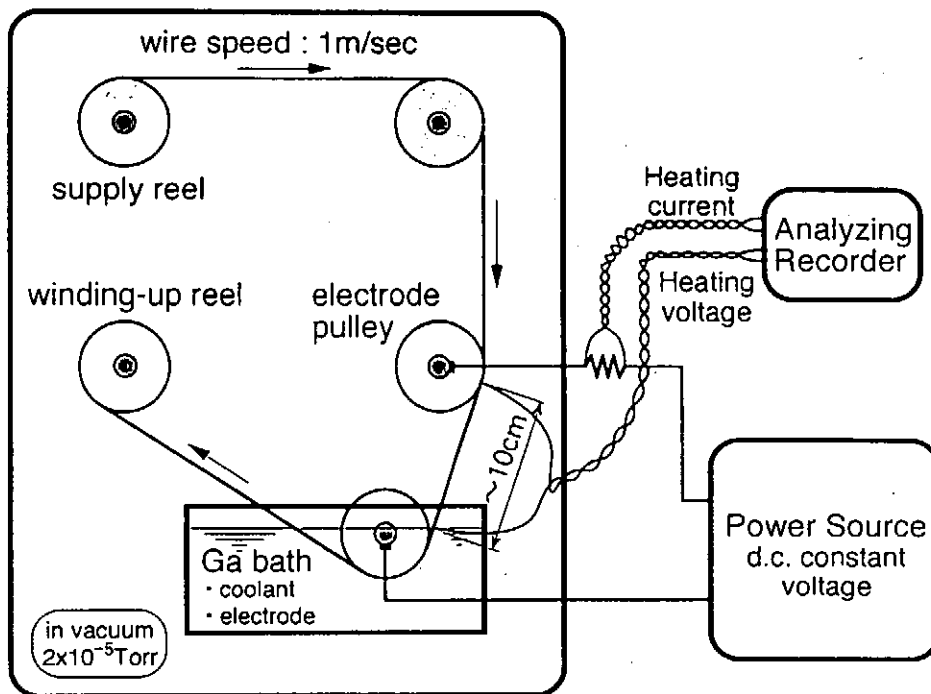


Fig.2.2-5 Diagram of continuously ohmic-heating/rapid-quenching system.

次いで、この線材を 700～900℃ で熱処理すると、Nb<sub>3</sub>Alがフィラメント中に多量に析出し、Fig.2.2-6 に示す優れた超伝導特性を示す。T<sub>c</sub>=17.2 K、 $\mu_0 H_{C2}(4.2 K)=25-26 T$  と高くなり、J<sub>c</sub> (4.2 K, 20 T) は 2～3×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup> の大きな値を示した(8)。この熱処理法は、比較的厚い Al 合金芯径の複合線材でも優れた特性を示す（2 回スタック線材で優れた特性を示す）。さらに、過飽和 bcc フィラメントは、50 % の断面減少率の冷間加工が可能である。従って、この状態での撚り線化による大容量導体化や、銅との複合化、さらには Wind & React 法によるコイル化も可能である。今後のさらなる発展が望まれる。原理の詳細は 2. 3 で述べる。なお、連続通電加熱・急冷処理は Nb マトリックスを使ったジェリーロール法の Nb/Al線材にも試みられ、類似した優れた強磁場特性が報告されている。

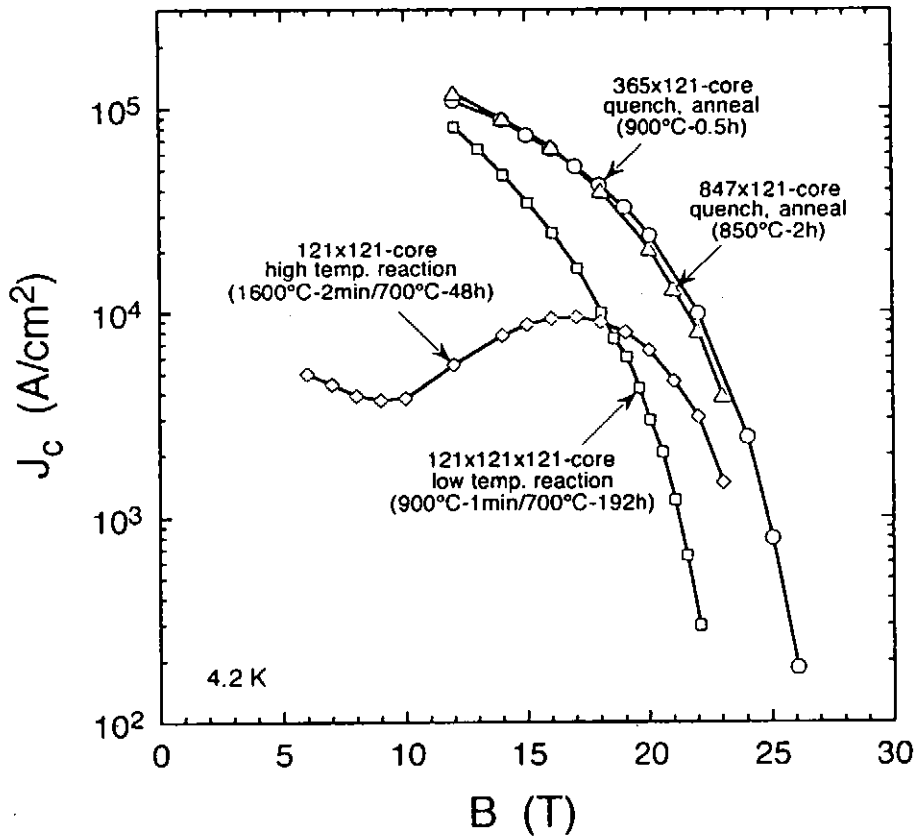


Fig.2.2-6 Typical J<sub>c</sub> vs B curves for Nb-tube processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Al wires (stacked twice) continuously ohmic-heated, continuously rapid-quenched, and then annealed. Data of Nb-tube processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Al wires obtained by conventional heat treatments are also shown in this figure.

### 2.2.3 C.C.E.法による Nb<sub>3</sub>Al の線材化

Nb-tube 法の欠点は3回ものスタック工程と大きな加工率を必要とすることである。この問題を低減するため東北大のグループが提案したのが C.C.E. 法 (Clad-Chip Extrusion 法) である。Fig.2.2-7 に示すように、厚さ 1 mm の Nb 板の表裏に厚さ 0.14 mm の Al 箔を重ね、冷間ロール加工で最終的に厚さ 0.2 mm の Al-Nb-Al 三層クラッド箔を作製する。このクラッド箔を約 10 mm 角の細片に裁断し、銅合金容器に詰め込み、押し出し加工、伸線加工により断面減少率で  $3 \times 10^6$  程度の冷間加工をして Nb 厚さが  $0.08 \mu\text{m}$  程度に達するような複合線にする。最終的に  $750 \sim 1100^\circ\text{C}$  で熱処理して、Nb<sub>3</sub>Al を拡散生成させる。この製法での断面減少率は粉末法の場合より 1 桁程度大きく、また、Nb-tube 法の場合より 2 桁程度小さい(9)。このようにして得た線材は、粉末法、Nb-tube、あるいはジェリーロール法で作製した Nb<sub>3</sub>Al 線材と極めて類似した  $J_c$ -B 特性を示す。高磁界特性は高温熱処理するほど良くなるが、最適熱処理時間が短くなるため、実施が困難となる。

この製法はジェリーロール法と類似しており、工業化も比較的容易と考えられ、今後の発展が期待される。

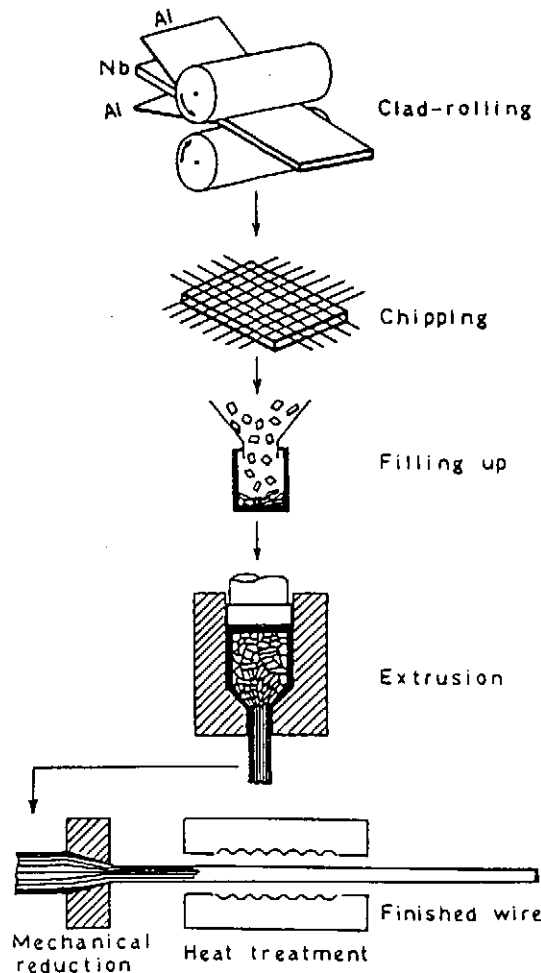


Fig.2.2-7 Fabrication process of fine-multilayer Nb<sub>3</sub>Al superconductor by the clad-chip extrusion method shown schematically

<2.2 参考文献>

- (1) C. L. H. Thieme, S. Pourrahimi, B. B. Schwartz, and S. Foner, "Improved High Field Performance of Nb-Al Powder Metallurgy Processed Superconducting Wires" Appl. Phys. Lett. Vol.44(2) (1984) 260-262.
- (2) 熊倉浩明、戸叶一正、塚本進、入江宏定、太刀川恭治、「電子ビーム照射により作製した Nb<sub>3</sub>Al及び Nb<sub>3</sub>(Al,Ge) 複合テープの組織と超電導特性」日本金属学会誌、第51巻 (1987) 465-471.
- (3) H. Kumakura, K. Togano, K. Tachikawa, Y. Yamada, S. Murase, E. Nakamura, and M. Sasaki, "Synthesis of Nb<sub>3</sub>Ga and Nb<sub>3</sub>Al Superconducting Composites by Laser Beam Irradiation" Appl. Phys. Lett. Vol. 48(9) (1986) 601-603.
- (4) C. L. H. Thieme, S. Pourrahimi, and S. Foner, "Nb<sub>3</sub>Al Wire Produced by Powder Metallurgy and Rapid Quenching from High Temperatures" IEEE Trans. Magn. MAG-25 (1989) 1992-1995.
- (5) K. Sakinada, M. Kobayashi, M. Natsuume and K. Tachikawa, "Superconducting Properties of A15 Nb<sub>3</sub>(Al,Ge) Tape Fabricated by a New Process" Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 40 (1994) 923-930.
- (6) 飯島安男、竹内孝夫、井上廉「Nb/Al-Mg 複合法により作製した Nb<sub>3</sub>Al 極細多芯線の超電導特性」低温工学、Vol.23, (1988) 296-301.
- (7) 竹内孝夫、小菅通雄、飯島安男、長谷川晃、木吉司、松本文明、井上廉、「ニオブチューブ法 Nb<sub>3</sub>Al極細多芯線の微視的組織と超電導特性」日本金属学会誌、第55巻、(1991) 472-480.
- (8) Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi, and K. Inoue, "Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary Wires Continuously Fabricated by Rapid Quenching" Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 40, (1994) 899-905.
- (9) 斉藤栄、池田千里、池田圭介、花田修治、「クラッドチップ押し出し法により作製した Nb<sub>3</sub>Al線材の超伝導特性に及ぼす加工度の影響」日本金属学会誌、第54巻、(1990) 737-740.

## 2.3 急冷法による線材

### 2.3.1 融体急冷法

総論にも述べたように、 $Nb_3Al(Ge)$ は優れた超伝導特性を有するが、機械的に脆く直接線材化するのには難しい。そこで、これらの化合物を急冷して一旦加工性に富む非晶質相や、過冷却されたbcc相とし、線材に加工したり、コイルに巻いたりした後、熱処理により化合物相を析出させる方法が検討されている。この方法に先鞭をつけたのは、ベル研究所のTsueiで、スパッタ法により、 $Nb_3Ge$ の非晶質薄膜(厚さ $1\sim 2\mu m$ )をTa基板上に作製し、熱処理して $T_c$ を測定した(1)。非晶質状態では $T_c$ は非常に低いですが、熱処理により $730^\circ C$ でA15相が微細に析出しはじめ、 $T_c$ が上昇する。この非晶質 $Nb_3Ge$ は、スパッタ法で作製しているために長尺線材の作製には不向きであり、長尺化には液体急冷法の適用が望ましい。また化学量論組成のA15型 $Nb_3Ge$ は準安定相であるために、非晶質から析出させた場合は化学量論組成からはずれたものになり、したがって充分高い $T_c$ は得られない。そこで化学量論組成が安定相になり、超伝導特性の優れたA15型 $Nb_3(A1_{1-x},Ge_x)$ 系について、液体急冷法の適用が試みられている(2)。ただし、急冷によって得られるのは非晶質相ではなく、NbにAlやGeが過飽和にとけ込んだbcc結晶質相であるが、やはり可とう性に富み、加工することができる。

急冷は、溶融させた試料を金属基板に接触させることによって行うが、室温への冷却ではbcc単相を得るのは困難であり、急冷基板を $600^\circ C$ 程度に加熱することにより、基板と試料との密着性を改善して急冷効果を高め、過飽和bcc相の出現を容易にしている。この方法で $x=0\sim 0.3$ の範囲で完全なbcc単相が得られている。基板には銅を用い、これにアーク溶解したNb-Al-Ge合金をガス圧で吹き付けることにより急冷試料が作製されているが、試料と銅との密着性は極めて良好で、銅基板をそのまま超伝導体の安定化材として利用することも考えられる。この急冷試料を $750^\circ C$ 以上で焼鈍するとA15相が微細に析出してくる。

Fig.2.3-1には、急冷直後のbcc相と、 $850^\circ C$ で熱処理をして完全にA15相とした場合のX線回折パターンを示す。結晶化した後の $T_c$ として $18.2 K$ が得られているが、これはバルクの試料よりも少し低い値である。

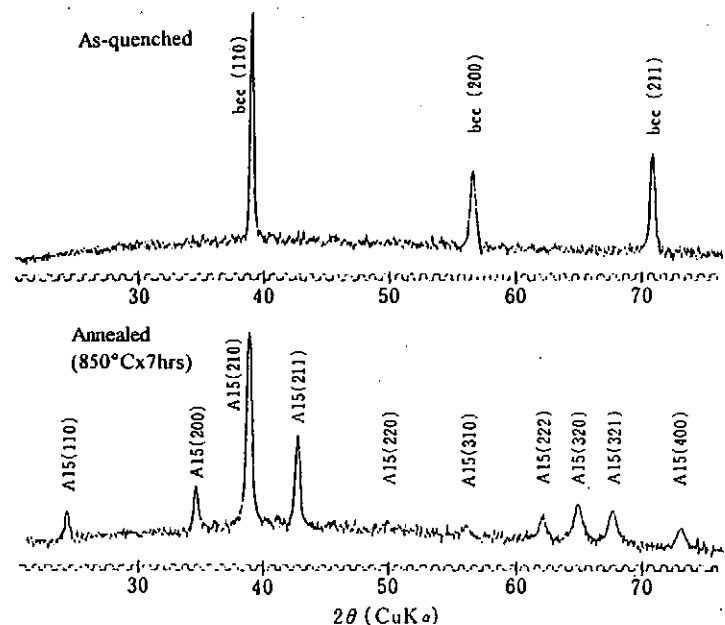


Fig. 2.3-1 X-ray diffraction patterns of quenched Nb-Al tapes.

As quenched (above), Annealed (below)

Fig.2.3-2には熱処理後の $J_c-H$ 曲線を示した。参考のために、すでに実用化されている高磁界で優れた $J_c$ 値を有する $V_3Ga$ 線材のデータも併せて示した。 $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$ では、高い $H_{c2}$ を反映して特に高磁界での $J_c$ 値が優れているが、全磁界領域で高い $J_c$ 値を示す。このように高い $J_c$ が得られるのは、Fig.2.3-3に示すようにbcc過飽和相から析出するA15相の結晶粒が微細であって、結晶粒界が磁束線のピン止めになるためと考えられる。 $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$ の場合は、 $850^\circ C$ 、1時間の熱処理で析出するA15相の結晶粒径は数百オングストロームという極めて小さなものである。

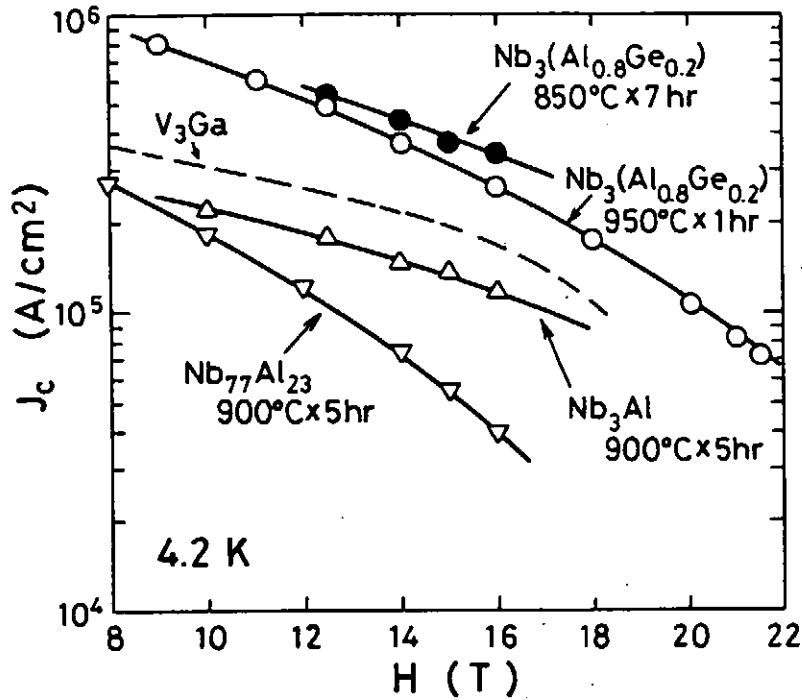


Fig.2.3-2  $J_c-H$  curves for Nb-Al-(Ge) alloy tapes obtained by liquid quenching and subsequent annealings.

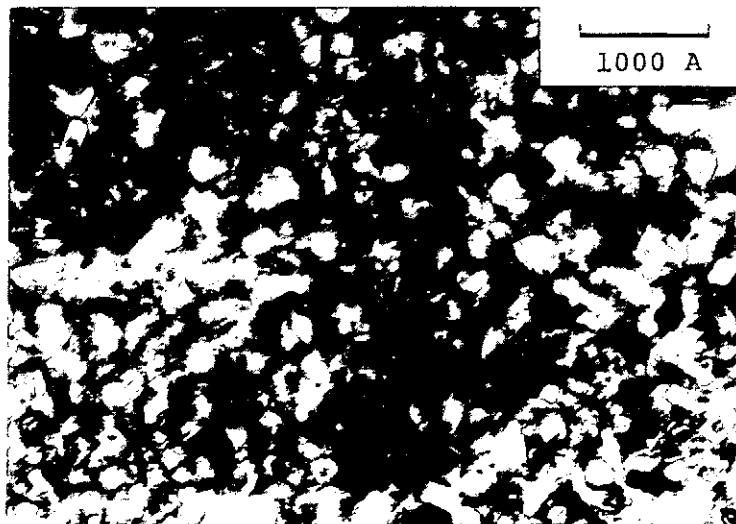


Fig.2.3-3 Microstructure of  $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$  sample.

The sample was annealed at  $850^\circ C$  for 1 hr after quenching from melting state. Fine A15 phase was obtained by the annealing of quenched bcc phase.



以上はサイズが小さな短尺試料についての結果であるが、高速運動する加熱銅基板テープ上に連続的に融体を噴出させて急冷し、数メートルの銅-合金複合テープを作製する連続融体急冷装置も開発されている(3)。Fig.2.3-4にその概念図を示す。約10gのNb-Al(Ge)合金を高周波浮遊溶解によって溶かす。融体の温度が十分に上昇した時点で高周波溶解装置の電源を切って石英ガラス製のノズルに落下させ、加圧すると先端から融体が噴出し、ノズルの下に置かれている銅テープ上に連続的に吹き付けられる。銅テープを毎秒10~20mの速さで駆動させると、融体は銅テープの長手方向に均一に拡がって急冷され、銅-(Nb-Al(Ge))合金からなる複合テープを得ることができる。形成された合金層の厚みは20 $\mu$ m程度、幅は2~4mmで、銅基板上に密着した状態で得られる。なお、短尺テープの場合と同様に銅基板をあらかじめ500℃前後に加熱しておくことで基板上への融体の濡れ性が改善されて冷却速度が上昇するためにbcc過飽和固溶体を得やすくなる。最後に熱処理を行い、微細なA15相を析出させて超伝導複合テープとする。

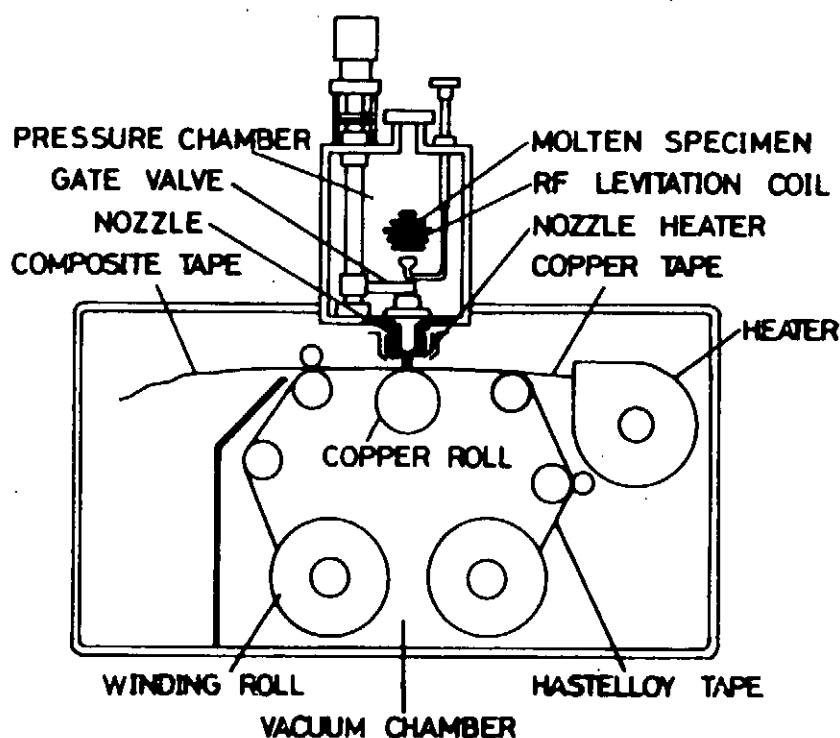


Fig.2.3-4 Continuous liquid quenching apparatus.

### 2.3.2 高エネルギービーム照射法

総論において述べたように、化学量論組成を持ったNb<sub>3</sub>Alは1,600℃以上の高温でのみ安定に存在し、これより低い温度では、化学量論組成よりもNbに富んだ化合物しか得られない。しかし、通常の方法で高温の反応熱処理を行うと、生成される化合物の結晶粒が著しく粗大化し、高いJ<sub>c</sub>が得られない。高いT<sub>c</sub>を持ち、かつJ<sub>c</sub>も高い化合物を得るには、線材をなるべく短時間で高温まで加

熱し、その後急速に冷却して結晶粒の粗大化を抑制するのが有効である。このように試料を急加熱・急冷却するためには、エネルギー密度の高いビーム照射を利用するのが有効である。高エネルギービーム照射法には、電子ビーム照射法（４）とレーザービーム照射法（５）とがあるが、ここでは電子ビーム照射法について述べる。

Fig.2.3-5 に電子ビーム照射装置の概念図を示す。細く絞ったエネルギー密度の高い電子ビームを用い、移動するテープ状の試料表面に連続的に照射する。電子ビームの最適な加速電圧やビーム電流は、試料サイズによって変化するが、一例として、幅5mm、厚さ100 $\mu$ mのテープでは、加速電圧20kV、ビーム電流が5~25mA程度である。また、試料表面のビームスポット径は1~2mm程度にする。この電子ビーム照射法の特徴は次の通りである。

[1] エネルギー密度が高く、かつ照射時間が短いため、局部的に急速加熱し急冷することが可能となり、そのため化学量論組成が得られて本質的に $T_c$ 、 $H_c2$ が高いうえ、微細結晶で $J_c$ の高い $Nb_3Al(Ge)$ 化合物相が得られる。

[2] 素材テープを高速で運動させて連続的に電子ビームを照射することによって長尺化が容易である。

この方法では、ビーム照射用の試料として、あらかじめ目的とする超伝導化合物の構成元素を含む素材テープを用意する必要があるが、これは、例えばよく知られている粉末法で作製することができる。粒径が約50 $\mu$ mのNb粉末とAl粉末とを充分均一に混合してNbの中に詰め込み、これをテープに加工する。するとNb粉末とAl粉末はそれぞれ密接した細い繊維状に塑性変形する。ただし、Nb粉末がこのような細かい繊維状に加工されるためには、酸素などの不純物の少ない水素還元処理により作製した粉末である必要がある。

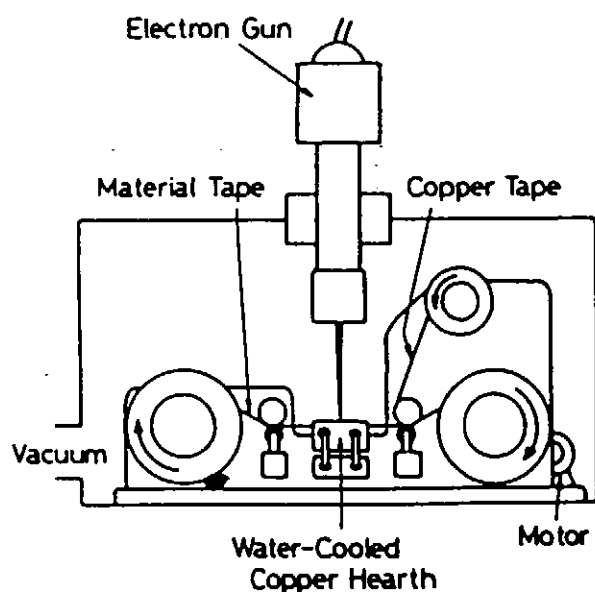


Fig.2.3-5 Apparatus for continuous electron beam irradiation.

このようにして作製した複合体を移動させながらその表面に電子ビームを照射すると、Nb 繊維とAl 繊維とが反応して、目的とする $Nb_3Al$  超伝導化合物が生成する。Fig.2.3-6に、出力400Wで電子ビーム照射したテープ断面の走査電子顕微鏡写真を示す。電子ビームの出力がある臨界値以内の場合は、試料内のAl繊維のみが熔融して周囲の固相Nbと反応し、この図のように照射後も繊維状の組織が残る。しかしながら電子ビーム出力が臨界値を越えた場合は、Nbシースも含めた照射領域全体が熔融してしまい、繊維状の組織は失われ、かわって通常の凝固組織が得られる。このような凝固組織においては高い $J_c$ が得られず、じたがってビーム出力が臨界値を越えないよう注意深く制御する必要がある。

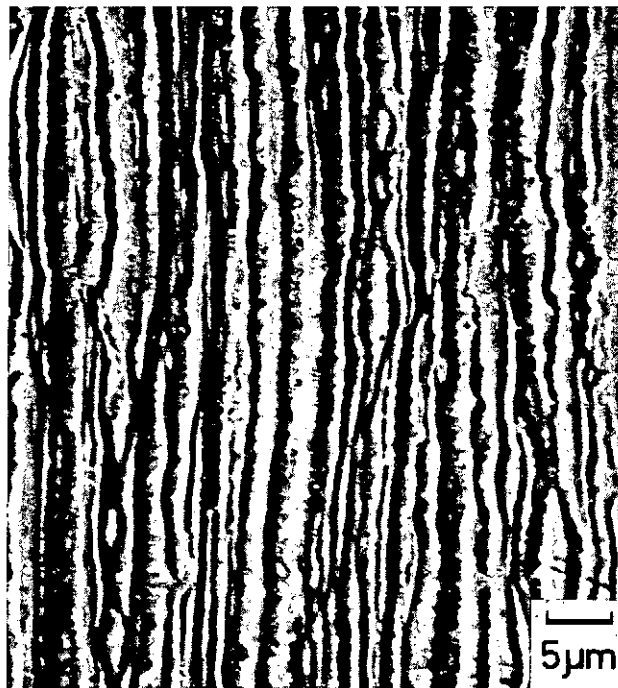


Fig.2.3-6 Cross sectional view of Nb-Al composite tape after electron beam irradiation at a power level to retain the fiber structure.

$Nb_3Al$ と同様にして、Nb,AlおよびGeの粉末の混合体から出発して $Nb_3(Al_{1-x},Ge_x)$ を得ることもできる。この場合、Geはテープに加工した後も粒径約 $0.5\mu m$ の微細な粒子となってテープ内に分散しているが、Ge量が $x=0.2$ 程度の少量の場合はテープへの加工性を阻害することはない。

Fig.2.3-7に、このようにして得られた $Nb_3Al$ および $Nb_3(Al,Ge)$ 複合テープの $T_c$ を、電子ビーム出力に対して示す。いずれも、超伝導-常電導遷移曲線の中点とともに、その遷移幅も示してある。電子ビーム照射したNb-Alテープは、17K前後の $T_c$ を示し、その後700℃の熱処理を加えると、 $T_c$ は上昇して18K以上の値を示す。また、 $Nb_3(Al,Ge)$ では、超伝導遷移の開始が20.2Kの高い値が得られる。これらの値は化学量論組成を有する $Nb_3Al$ や $Nb_3(Al,Ge)$ の $T_c$ にほぼ等しく、電子ビーム照射によってほぼ化学量論組成を持った化合物が生成されることがわかる。

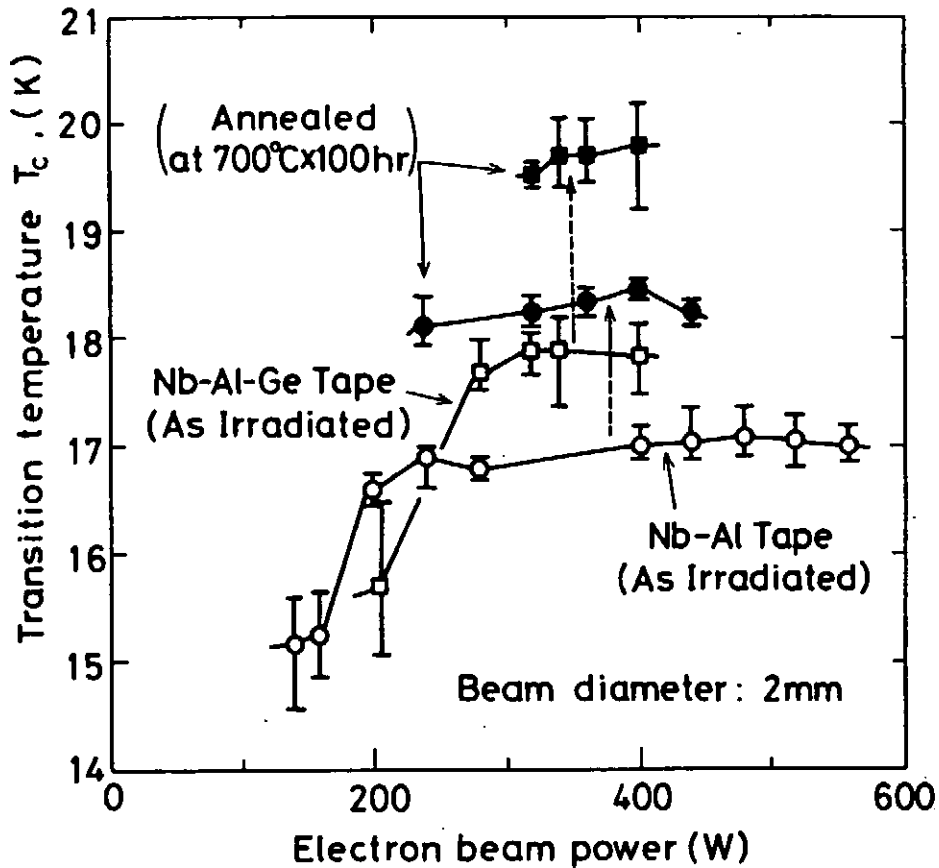


Fig.2.3-7  $T_c$  of as-irradiated and annealed Nb-Al and Nb-Al-Ge tapes as a function of electron beam power.

このように電子ビーム照射によって高い $T_c$ が得られるのは次の理由による。照射した電子ビームはエネルギー密度が高いため、テープの送り速度を高くして局所的な照射時間を短くしても、テープは2,000℃前後の十分高温にまで加熱される。しかし、ビーム径が1~2mmと小さいため、このような高温にまで達するのは照射された領域近傍に限定され、このため照射部分の熱は速やかに拡散していく。その結果、十分に速い冷却速度が得られ、高温で安定な三対一の化学量論組成を持った $Nb_3Al$ や $Nb_3(Al,Ge)$ をそのまま室温に持ってくるのが可能になる。ただし、このように急冷した直後においては、化学量論組成であってもNb,AlおよびGeの原子配列の規則度が十分ではない。照射後に700℃前後で熱処理を行うと、原子の再配列が起きて規則度が向上し、さらに高い $T_c$ が得られるようになる。

またビーム出力が臨界値以内でかつ臨界値に近い場合は、前述したように繊維状の組織が得られ、また高温から急冷却されるために微細な結晶粒を持った化合物が得られ、高い磁界中においても高い $J_c$ 値が得られる。Fig.2.3-8に電子ビーム照射によって得られた $Nb_3Al$ および $Nb_3(Al,Ge)$ 複合テープの代表的な $J_c$  (照射断面積当たり) の磁界依存性を示す。試料はすべてFig.2.3-6に示すような繊維状の組織を有する。比較のために通常の熱処理によって得られた $Nb_3Al$ 線材のデータも示した(6)。照射直後の試料では、共に $J_c$ は17~18Tでゆるやかな極大値をとり、さらに磁界が上昇

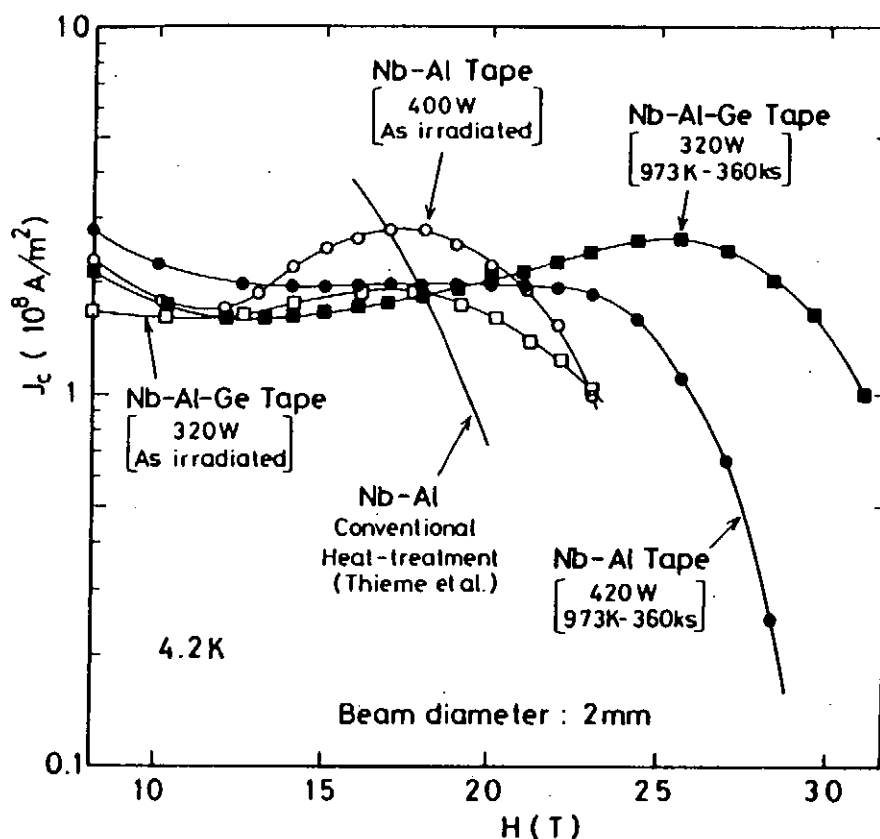


Fig.2.3-8 Typical  $J_c$ - $H$  curves for electron beam irradiated Nb-Al and Nb-Al-Ge composite tapes. Data of composites obtained by conventional heat treatment (7) are also shown.

すると減少する。この減少のしかたは $Nb_3(Al,Ge)$ の方がゆるやかであるが、これは $Nb_3(Al,Ge)$ の方が $Nb_3Al$ よりも $H_{c2}$ が高いためである。一方、照射後に $700^\circ C$ で焼鈍をした試料では、焼鈍しない試料に比べて $J_c$ - $H$ 特性は明瞭に改善されており、 $Nb_3Al$ テープでは $\sim 2.3$  Tまで、 $Nb_3(Al,Ge)$ テープでは $\sim 2.7$  Tの高磁界まで $J_c$ はほとんど低下しない。このように、照射後の焼鈍により高磁界での $J_c$ 値が向上するのは、焼鈍によって $T_c$ が上昇し、これによって $H_{c2}$ も上昇するためである。高磁界側のKramerプロットから外挿により求めた $\mu_0 H_{c2}(4.2K)$ は、 $Nb_3Al$ で $\sim 31$  Tであり、 $Nb_3(Al,Ge)$ では $35\sim 40$  Tと予想されている。

電子ビーム照射した試料の $J_c$ は、 $Nb_3Al$ では $25$  Tまで、また $Nb_3(Al,Ge)$ では $30$  Tの磁界まで $10^4 A/cm^2$ 以上と、通常の熱処理により得られた試料と比較して高磁界特性が格段に優れているのがわかる。同様な優れた高磁界特性はレーザービーム照射した試料においても得られている(5)。また、実用線材であるTi添加した $Nb_3Sn$ や $V_3Ga$ と比較しても、高磁界における $J_c$ 特性は電子ビーム照射した試料の方がはるかに優れている。Thiemeらによる通常の粉末法 $Nb_3Al$ 線材は、 $1,100^\circ C$ で90秒の反応熱処理をした後、 $750^\circ C$ で4日間の焼鈍をしたものであり、反応熱処理温度が

低いために $T_c$ が1.6 Kと低く、従って $H_{C2}$ も低くて高磁界で高い $J_c$ が得られない。高い $T_c$ を得るには反応温度を高くする必要があるが、これを通常の熱処理により行くと、総論のところでも述べたように生成する $Nb_3Al$ の結晶粒が著しく粗大化し、 $J_c$ が大幅に低くなってしまふ。これに対して電子ビーム照射やレーザービーム照射では、照射時間が極めて短時間であるためテープの急加熱、急冷却が可能となり、結晶粒の粗大化が抑制されて十分に高い $J_c$ が達成されている。

### 2.3.3 直接通電法

Fig. 2.1-1の状態図において、2000℃前後の高温領域におけるAlに富んだNb-Al固溶体相を急冷すると過飽和なbcc相が得られる。その中でも最近では線材に電流を流してジュール熱で直接加熱・反応させた後、溶融金属中に浸して急冷する方法で特性の優れた線材が得られるようになってきており、注目されている。この直接通電法を粉末法やNb-tube法による $Nb_3Al$ 線材に適用した結果については2.2.1及び2.2.2に述べられているが、その他にもジェリーロール法によって作製したNb-Al素線材に直接通電法が試みられているので、ここではその結果について述べる(7)。

Nb巻芯にNbシートとAlシートを巻き付けて作製した単芯ビレットを静水圧押し出しの後、伸線加工を行う。これらを多数本束ねてNb管の中に挿入して多芯ビレットとし、さらに静水圧押し出しを行った後伸線加工する。このようにして長さが約200mの素線材を作製している。線径は0.5mm、フィラメントの本数は36、フィラメント径は $55\mu\text{m}$ で、マトリックス比は1.5である。これをFig.2.2-5に示す装置を用いて直接通電加熱—急冷却を行った。テープの送り速度は1m/秒としている。加熱温度は約2000℃で、Fig.2.1-1に示したように、この温度ではNbにAlが多量にとけ込んだ固溶体が形成される。この温度から試料を除冷した場合は、NbにおけるAlの固溶限が低下することに対応して $Nb_3Al$ が析出してくるが、冷却速度が高いとbcc相をそのまま室温に持ち来ることができる。急冷直後の線材をX線回折で調べた結果、 $Nb_3Al$ の生成は認められず、NbにAlが過剰にとけ込んだ過飽和のbcc相が得られたとしている。これにより、通電加熱したあとでGa浴中へ浸すことで十分な冷却速度が得られ、過飽和のbcc相が得られることがわかる。このようにして得られた線材を800℃で10時間の熱処理を行ってbcc→ $Nb_3Al$ への相変態を起こさせると微細な $Nb_3Al$ が析出し、臨界電流特性の優れた線材が得られる。20Tにおける臨界電流は、4.2Kで15A、1.8Kでは38Aと報告されている。また、磁化法による測定で17.8Kの $T_c$ (オンセット)が得られている。この $T_c$ は化学量論組成を持った $Nb_3Al$ の値よりもやや低いですが、通常の熱処理を行った試料の $T_c$ よりは高い値である。

さらにこの方法で作製された線材を使って小型ソレノイドコイルの試作も行われている。通電加熱で得られた線材に絶縁を行い、ソレノイドコイルに巻き、800℃の二次熱処理を行っている。このコイルの外観をFig.2.3-9に、またコイルの緒元をTable 2.3-1に示した。このコイルを21テスラ超伝導マグネットの中心に設置し、4.2Kならびに2.0K、21Tまでのバイアス磁界のもとで通電試験を行っている。4.2Kにおいては、コイルの $I_c$ は線材の $I_c$ にほぼ等しく、この結果はコイルの作製に

使用した長さ137mの線材には $I_c$ のバラツキがほとんどないことを示している。2.0Kにおける通電試験の結果をFig.2.3-10に示す。Fig.2.3-10には、使用した線材（50cm長さ）の $I_c$ -磁界特性も示してある。コイルの $I_c$ は線材の $I_c$ よりも小さくなっているが、これは熱暴走によってクエンチが起こっているためであり、銅などの付加によって線材の安定化をはかれば、コイルの $I_c$ は線材の $I_c$ に等しくなるとしている。21Tでのコイルの発生磁界は0.6Tであり、また本線材においても他のNb3Al線材と同様に優れた耐歪み特性が期待できることを考えあわせると、通電法によるNb3Al線材が高磁界での各種の応用に有望であるといえることができる。

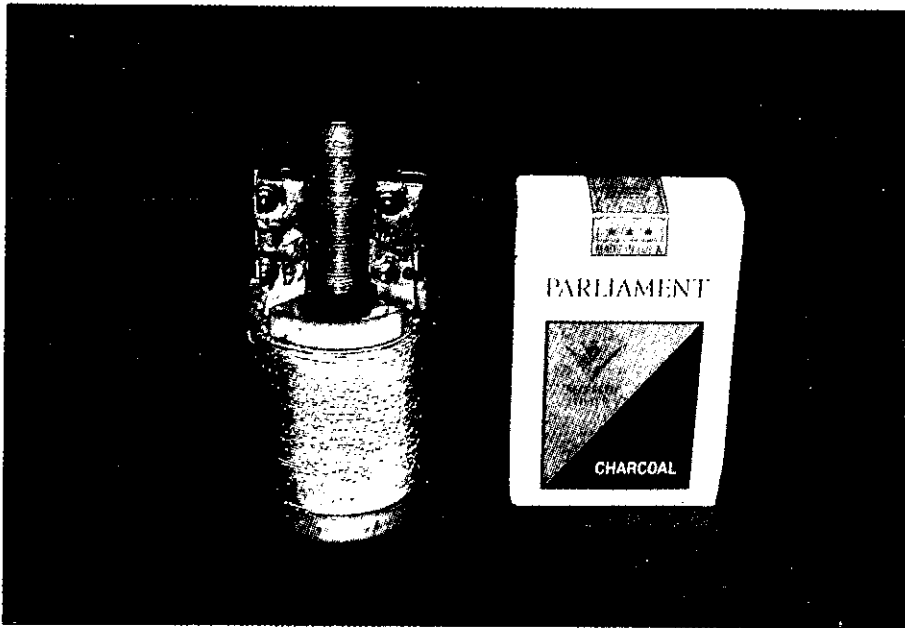


Fig.2.3-9 Nb<sub>3</sub>Al coil fabricated by applying rapid quenching after ohmic-heating.

Table 2.3-1 Parameters of the Nb<sub>3</sub>Al coil fabricated by applying rapid quenching after ohmic-heating.

Bore	20 mm
Outer diameter	45.6 mm
Height	50 mm
Number of turns	1331
Length of wire	137 m
Inductance	0.022H

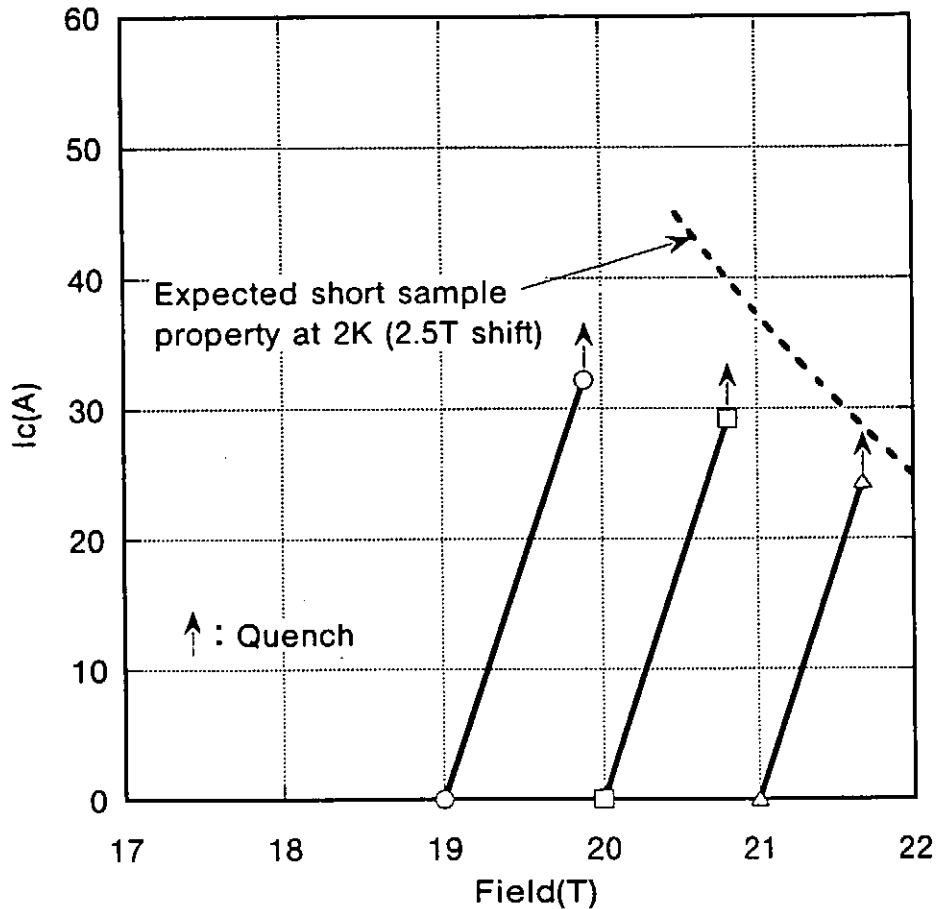


Fig.2.3-10 Performance test of the  $Nb_3Al$  coil at 2.0K.

$I_c$ -B curve of the wire (50 cm length) is also shown in the figure.

一方、総論でも述べたように、 $Nb$ と $Nb_2Al$  ( $\sigma$ 相)との反応によって $Nb_3Al$ を形成させる線材化法もあるが、この方法においても直接通電法が試みられている(8)。素線材は粉末法によって作製している。アーク溶解によって $Nb_2Al$ を作製し、これを粉砕して得た粉末と $Nb$ 粉末とを1:1に混合して $Nb$ 管に詰めてテープに加工した。通電加熱処理は銅製の電極に試料を機械的に取り付けて、真空中で60Hzの交流を通電することにより行っている。ただし金属浴中へのクエンチは行っておらず、電極への熱伝導により試料の冷却を行っている。通電中の最高温度は1800~1900℃程度である。通電加熱後のX線回折により、直接A15相が形成され、過飽和のbcc相はほとんど形成されないことがわかるが、これは仕込み組成が $Nb:Al=3:1$ であり、かつ最高温度がA15相が安定な範囲を超えていないためである。しかし、かなり大きな冷却速度が得られるため、高温で安定な化学量論組成のA15相がそのまま室温に持ち来たらされるために高い $T_c$ が得られる。通電加熱後800℃で10時間のアニールを行った試料ではA15相の結晶規則度が増大し、 $T_c=18.5K$ 、また $B_{c2}$ は27Tと報告されている。また冷却度が高いためにA15結晶粒の成長が抑制され、21Tで $4100A/cm^2$ と通常の熱処理と比較してかなり高い $J_c$ 値が得られている。



<2.3 参考文献>

- (1) C.C. Tsuei, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 262.
- (2) K. Togano, H. Kumakura, T. Takeuchi and K. Tachikawa, IEEE Trans. Magn., MAG-19 (1983) 414.
- (3) K. Togano and K. Tachikawa, Adv. Cryogenic Engr. Materials 34 (1988) 451.
- (4) 熊倉浩明、戸叶一正、塚本 進、入江宏定、太刀川恭治、日本金属学会誌 第51(1987) 465.
- (5) H. Kumakura, K. Togano, K. Tachikawa, Y. Yamada, S. Murase, M. Sasaki and E. Nakamura, IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987) 952.
- (6) C.H. Thieme, S Pourrahimi, B.B. Schwartz and S. Foner, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 260.
- (7) 福田州洋、木村守男、岩城誠三、酒井修二、森合英純、飯島安男、竹内孝夫、井上廉、小林典男、低温工学 投稿中。
- (8) 原田直幸、市子原英樹、関 裕也、大崎 堅、多田直文、酒井修二、渡辺和男、低温工学 第31卷 (1996) 526.

## 2.4 ジェリーロール（JR）法による大容量線材

### 2.4.1 製法

Nb<sub>3</sub>Alは、Nb<sub>3</sub>Snと同じ金属間化合物系の超伝導材料であるものの高磁界特性が良好で歪みに対して強いことから、高磁界中で大電磁力を受ける核融合炉や電力貯蔵用の大容量超伝導材料として期待される。しかしながら、Nb<sub>3</sub>Alは、A15型金属間化合物であり、合金系のNbTiと比べると脆く、加工性が悪い。このため、線材製造方法としては、所定の形状に加工した後、目的の超伝導化合物を熱処理することにより得られる。Nb-Al系の状態図(1)からNb<sub>3</sub>Alは、1600℃以上の高温においては化学量論組成の3：1の化合物として安定に存在することが予測されるが、低温ではAlが不足し、臨界温度(T<sub>c</sub>)の低い化合物が生成する(2)。しかし、NbとAlの拡散距離を短くすることにより1000℃以下の温度でも良好な超伝導特性を有するNb<sub>3</sub>Alが生成できることからジェリーロール（JR）法(3)、(4)、(5)が実用化に向けて開発されている。

Fig.2-4-1にジェリーロール（JR）法によるNb<sub>3</sub>Al超伝導多芯線材の作製工程を示す。

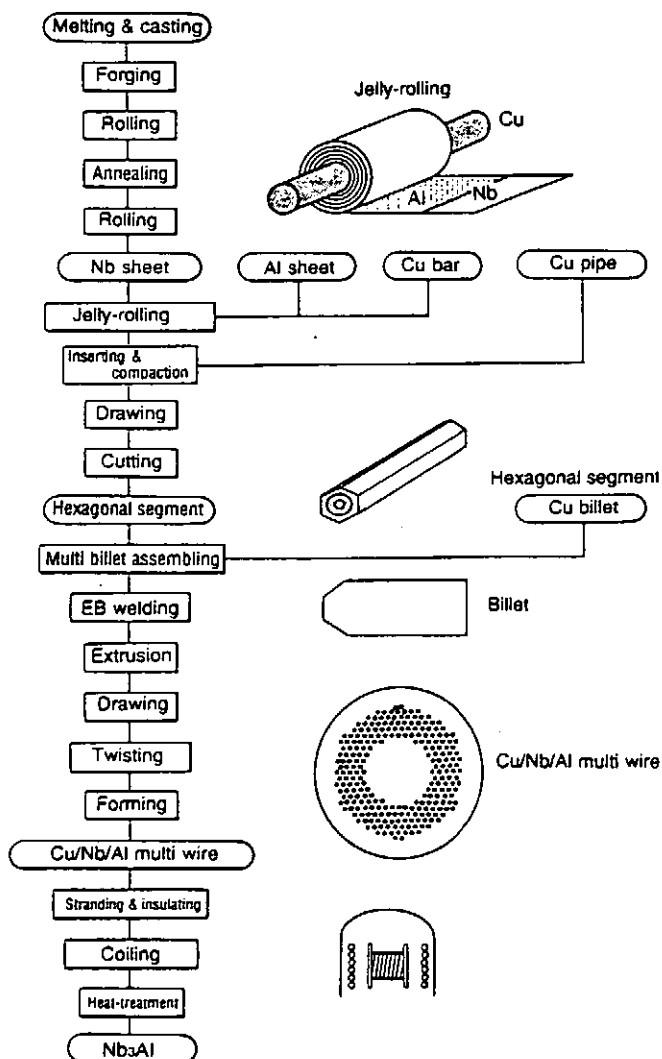


Fig.2-4-1 Fabrication process of Nb<sub>3</sub>Al Jelly-roll method.

高純度NbおよびAlシートを無酸素銅棒を中心に重ね巻き（ジェリーロール）した後、無酸素銅パイプに挿入する。この単芯Cu/Nb/Al線を伸線し、セグメントとし、銅のビレット中に充填し、真空中で電子ビーム溶接により封じ切り、ビレットが作製される。このビレットを押出し、伸線加工することにより多芯線とし、ツイスト加工、撚線加工を施し、コイルが作製される。伸線においては、ブロンズ法 $Nb_3Sn$ で行われている中間熱処理は行われず、最終状態で $Nb_3Al$ 生成熱処理を行う。このようにJR法は、（１）多芯化構造、（２）安定化材の付与、（３）長尺線材化など、実用的な大容量 $Nb_3Al$ 超電導線材の製法として利点を有する。

## 2.4.2 超伝導特性

### （１）臨界電流密度

Fig. 2-4-2にJR法 $Nb_3Al$ 超電導線材の臨界電流密度( $J_c$ )の磁界依存性を示す(6)。 $J_c$ は、 $800 \times 10$ 時間の1段熱処理でITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)のTF(Toroidal Field)コイル用超伝導素線に要求(7)されている $700 A/mm^2$ (12T, 4.2)を越える $800 A/mm^2$ が得られている。また、 $1050^\circ C \times 1$ 分の短時間熱処理の後、 $750^\circ C \times 50$ 時間の2段熱処理を加えることにより、 $1020 A/mm^2$ (12T, 4.2K)が得られ、より高磁界まで高い $J_c$ が維持されている。Kramerプロットにより求められる臨界磁界( $B_{c2}$ )は、前者が21Tに対し、後者は22.4Tである。 $B_{c2}$ の向上は、生成熱処理温度が $800^\circ C$ から $1050^\circ C$ へ高くなったことにより、Nb-Al系状態図(1)から予想されるように、A15相の組成比率が化学量論組成に近づいたと考えられる。しかし、2段熱処理の1段目の高温熱処理は短時間熱処理のため、リアクト・アンド・wind法による製作が可能な特定のコイルへの適用に限られるものと考えられる。

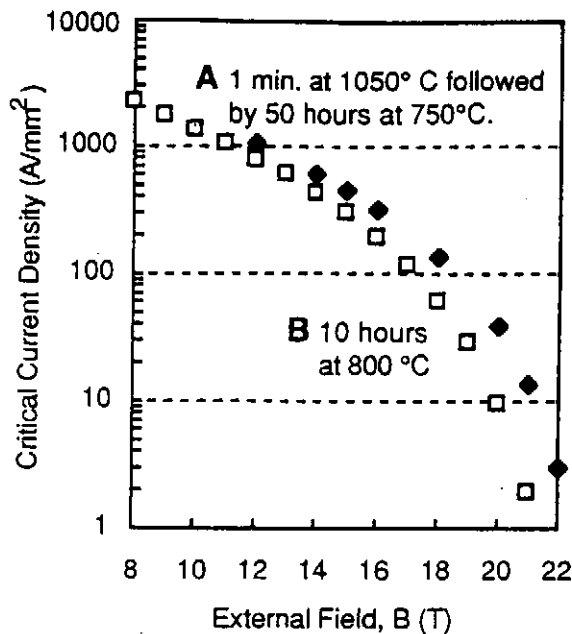


Fig.2.4-2  $J_c$  at 4.2K against the magnetic field.

Nb<sub>3</sub>Alの生成熱処理条件として、高温、短時間熱処理により、高磁界特性の良好なデータが得られているが、熱容量の大きな超伝導コイルを作製する場合は、例えば安定化材のCuの融点1083℃以下で安定に温度制御できる長時間の熱処理条件が必要である。Fig.2-4-3は、ITERのNb<sub>3</sub>Alインサートコイル(8)用に開発された線材である。Table2-4-1に線材の諸元を示す。伸線加工性は良好で、最終径の0.81mmφで線材長は、4000mが得られている(9)。熱処理条件は、同様の設計で作製された線材を用いて、熱処理時間、昇温、降温パターンのJ<sub>c</sub>への影響を調査した結果(10)を基に、大型コイル全体が安定して高J<sub>c</sub>が得られる条件として、750℃×80時間の条件で熱処理を行った結果、J<sub>c</sub>は0.1μV/cmの電界定義で600A/mm<sup>2</sup>(12T,4.2K)が得られている。

Table 2.4-1 The parameters of a prototype Nb<sub>3</sub>Al strand for ITER-TF coil.

Item	Parameter
Diameter	0.81 mm
Number of filaments	66
Cu/Non-Cu ratio	1.75
Filament diameter	58 μm
Twist pitch	30 mm
Cr Plating thickness	2 μm

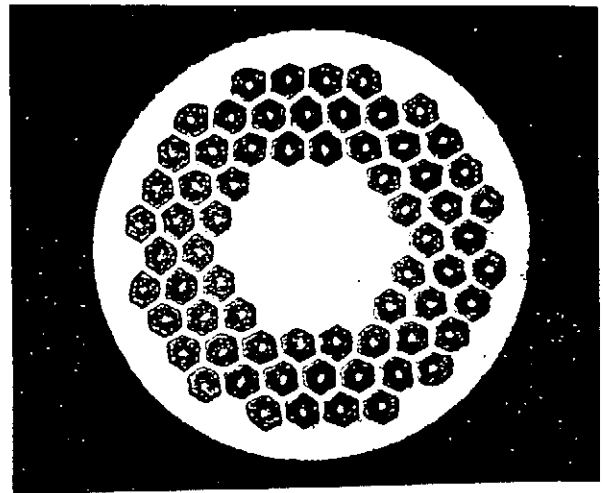


Fig.2.4-3 Cross-sectional view of Nb<sub>3</sub>Al/Cu multifilamentary strand by Jelly-Roll.

また、核融合用超伝導線材において安定性向上のため、比抵抗値の低い安定化Cuにより構成される超伝導線が必要とされている。ITERにおいて、0T、臨界温度(T<sub>c</sub>)直上温度において超伝導線の比抵抗値は1.55×10<sup>-10</sup>Ωm以下であることが求められている(7)。一方、線材表面には素線間の結合損失を低減するため、Crメッキが施されており、このCrは700℃以上の熱処理により銅マトリックス中に拡散し、比抵抗値を増加させることが報告されている(11)。Fig.2-4-3の線材は、素線中央部に多くの安定化Cuを配置することによりCrの拡散による比抵抗値の増加を抑制し、ITERの超伝導線の比抵抗値の仕様を満足する1.5×10<sup>-10</sup>Ωmが得られている(12)。これにより、高J<sub>c</sub>に加え、低比抵抗値の安定化Cuを有する長尺のJR法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線材が得られている。

## (2) B<sub>c2</sub>-T、J<sub>c</sub>-T-B特性

Nb<sub>3</sub>Al超伝導コイル設計のための基礎データとして、B<sub>c2</sub>-T、J<sub>c</sub>-T-B特性の測定が行われている(13)。試料はITER仕様と同じCu比1.5、線径0.8mmφのJR法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線材で800×10

時間の熱処理を行っている。Fig.2-4-4に $B_{c2}$ -T特性を示す。ゼロ磁界での $T_c$ は15.4K、0Kにおける $B_{c2}$ は22.4Tであり、波線で示す化学量論組成に近いと思われる $Nb_3Al$ バルク試料(14)の値に比べると低い。Jordaらの $T_c$ と組成の関係(2)によると、この試料のA15相のAl組成は21から22at%となり、熱処理温度800℃で得られる平衡相の組成(4)と一致する。実線は、測定結果を $B_{c20}$ (0Kの $B_{c2}$ )と $T_{c0}$ (0Tの $T_c$ )を係数として(1)式にあてはめたもので、測定値とほぼ一致している。

$$B_{c2}(T) = B_{c20}(1 - (T/T_{c0})^2) \quad (1)$$

Fig.2-4-5に8,10,12Tにおける $J_c$ の温度特性を示す。12T,4.2Kにおける $J_c$ は、700A/mm<sup>2</sup>である。 $T_c$ より十分に低い温度では、 $J_c$ は温度に対して線形であるが、 $T_c$ 近くでは $J_c$ の温度依存性は小さくなっている。Hampshireらは、Taを添加した $Nb_3Sn$ 線材の $J_c$ -T-B特性を測定し、 $J_c$ を温度と磁界の関数とする(2)式の実験式で表している(15)。

$$J_c(B,T) = C B^{-0.5} (1 - t^2)^2 b^{-0.5} (1 - b)^2 \quad (2)$$

$$t = T/T_{c0} \quad b = B/B_{c2}(T) \quad C = \text{係数}$$

$Nb_3Al$ 超伝導線についても、Fig.2-4-5の測定結果を用い、(2)式へのあてはめが試みられている。なお、 $Nb_3Al$ 超伝導線の $B_{c2}$ の磁界依存性については、Fig.2.4-4の $B_{c2}$ -T特性を(1)式にあてはめた結果が用いられている。その結果をFig.2.4-5の実線で示しているが、測定を行った全領域で測定値とかなり良い一致を示している。

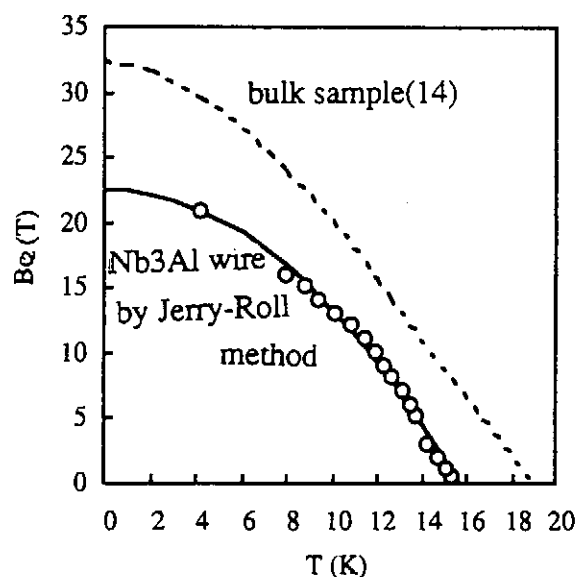


Fig.2.4-4  $B_{c2}$ -T characteristics of  $Nb_3Al$ .

○;  $Nb_3Al$  wire prepared by Jerry-Roll method with heat treatment of 800℃ and 10 hours.  
 ---; Bulk sample (14).

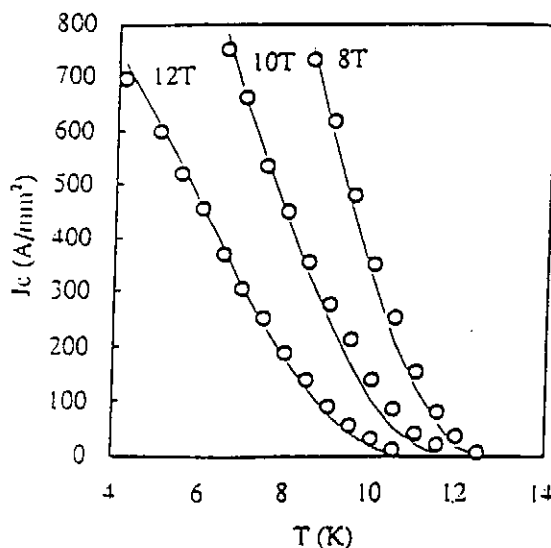


Fig.2.4-5  $J_c$ -T-B characteristics

### 2.4.3 応用例

以上のJ R法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線の高J<sub>c</sub>化など超伝導特性向上の開発とともに長尺線材の開発が行われ、Nb<sub>3</sub>Alケーブル・イン・コンジット導体およびNb<sub>3</sub>Al超伝導コイルの開発など、大容量Nb<sub>3</sub>Al超伝導線材の応用を目指した開発が順次行なわれている。以下にいくつかの例を示す。

#### (1) 13Tコイル試験

Fig.2-4-6にJ R法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線による小コイルの外観とTable 2-4-2に使用線材およびコイルの諸元を示す(5)。3mm厚さのステンレスボビンにガラス絶縁を施した後、エポキシ樹脂を含浸し、ステンレス線で押さえ巻きされている。コイルは13Tのバックグラウンド磁界下において線材の臨界電流値50Aまでクエンチなしで通電している。

Table 2.4-2 Parameters of the coil.

Strand	Wire diameter	1.09 mm
	Number of filament	91
	Filament diameter	65 μm
	Cu/Non-Cu ratio	2.6
	Twist pitch	50 mm
	length	110 m
Coil	Inner diameter	36 mm
	Outer diameter	59 mm
	Height	111 mm
	Turns	633
	Layers	8
	Self inductance	5.65 mH

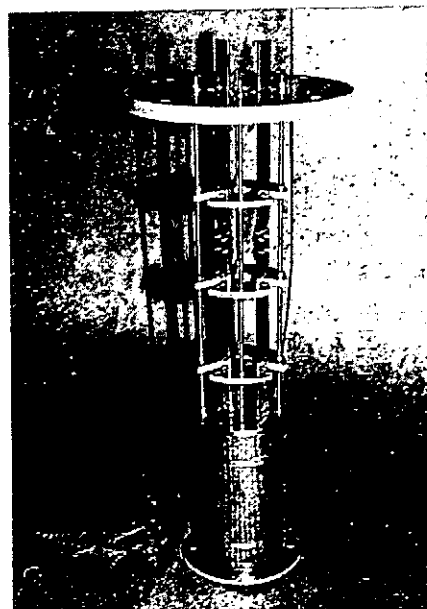


Fig.2.4-6 13T Nb<sub>3</sub>Al coil.

(2) 12T - 10kA 導体

核融合炉用超伝導コイルは、大口径のボア中に高磁界を発生させるため通電電流が数10 kAという大電流になり、用途から完全安定化が要求され、冷却能力を向上させるため、強制冷却という手段が取られる。核融合用導体の実現性を実証するため、定格10kA 級の強制冷却タイプの導体が設計、製作されている。J R 法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線を熱処理前に3×3×3×12本の複合撚線にして、これにステンレステープをコンジットとの摩擦保護のためにラッピングし、CuNi合金のコンジット中に挿入し、締め付けられている。Fig.2-4-7に試作されたケーブル・イン・コンジット導体の外観およびTable2-4-3に諸元を示す(16)。

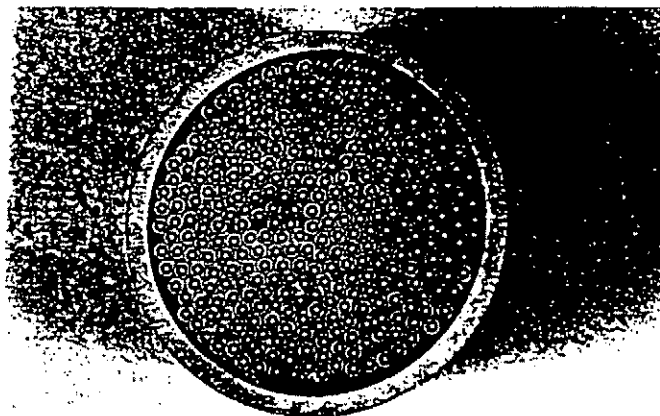


Fig.2.4-7 Cross section of the 10 kA class Nb<sub>3</sub>Al conductor.

Table 2.4-3 Specifications of the conductor.

<b>Conductor</b>	
Conductor type	Cable in conduit forced flow type
Outer diameter	23.0 mm
Conduit	CuNi(1.2t) seamless pipe
Void ratio	38%
<b>Cable</b>	
Nominal current	10 kA (12T,4.2K)
Critical current	> 20 kA (12T,4.2K)
Number of strands	324 (3x3x3x12)
<b>Strand</b>	
Critical current density	> 300 A/mm <sup>2</sup> (12T,4.2K)
diameter	0.88 mm
Number of filament	360
Cu/Non-Cu ratio	2.1
Twist pitch	20 mm
Filament diameter	28 μm

### (3) 12T - 40kA級 導体

Table2-4-4に核融合炉のTFコイルを想定し、設計製作されたJR法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線によるケーブル・イン・コンジット導体の諸元を示す(17)。Nb<sub>3</sub>Al超伝導線は405本の素線が4次撚りされ、外径29mmのCuNi合金のコンジットに挿入されている。臨界電流測定は、12.5Tまでの磁界を印加できるスプリットコイルと超伝導トランスにより100kAまで給電できる装置が用いられ、Fig2-4-8の測定結果が得られている。なお、33kAの運転電流で0.5Tの自己磁界が生じ、この図では自己磁界補正をしている。11.2Tの外部磁界中で46kAのクエンチ電流値が得られ、11.6Tにおいて40kAの臨界電流値が得られており、JR法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線による大容量導体の可能性が示されている。

Table 2.4-4 Major parameters of multifilamentary Nb<sub>3</sub>Al strand and 40 kA cable-in conduit conductor.

Outer diameter	1.02mm
Copper/non-copper ratio	2
Number of filaments	588
Outer diameter of filament	24 μm
Twist pitch of filament	20mm
Outer diameter	29mm
Conduit material	Cu-Ni
Thickness of conduit	1.7mm
Void fraction	35%
Number of strand	405(3x3x3x3x5)
Twist pitch	100/160/200/300/400mm

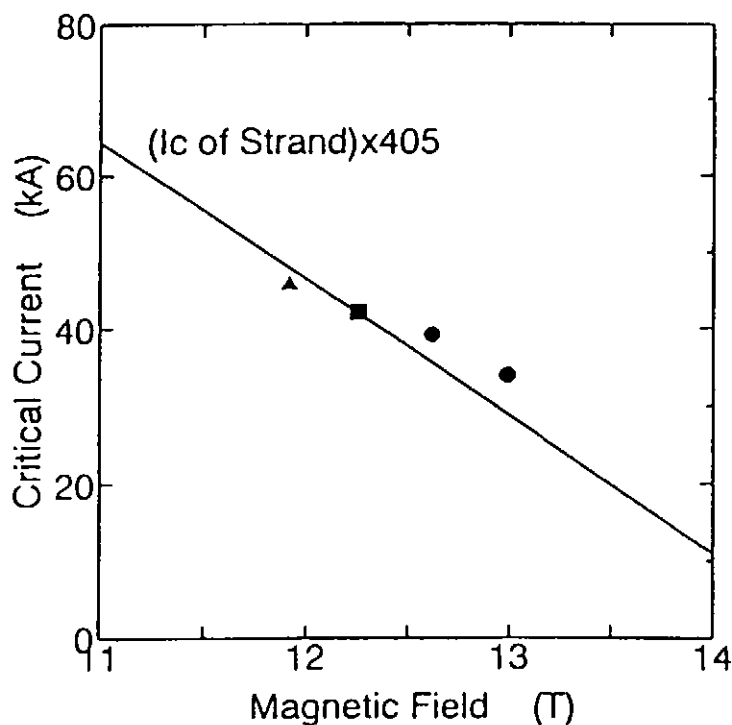


Fig.2.4-8 Measured critical current of the 40 kA Nb<sub>3</sub>Al cable-in-conduit conductor.



(4) 10kA - 100m導体

J R法Nb<sub>3</sub>Al超伝導線を用いた12T磁界発生用コイルを作製するため、100m級のTiコンジットによるケーブル・イン・コンジット導体が開発されている(18)。この導体を用いたコイルの外観をFig2-4-9、諸元をTable2-4-5に、通電試験結果をFig.2-4-10に示す。コイルは、バイアス磁界ゼロの条件下で5.5kA通電により4.5Tの磁界発生、また、7.5Tのバイアス磁界中で5.5kA通電し、4Tの磁界を発生して中心磁界10Tの磁界を発生している。試験装置の制約から、7.5Tのバイアス磁界中で10kAまでの通電がされていないが、12T級の磁界発生の可能性が示されている。

Table 2.4-5 Major parameter of the Nb<sub>3</sub>Al coil.

<b>Coil</b>	
Outer diameter	408 mm
Inner diameter	124 mm
Height	254 mm
<b>Winding</b>	
Outer diameter	372 mm
Inner diameter	154 mm
Height	220 mm
Conductor length	100 m
Number of turns	112 turns
Self inductance	3 mH
Insulation material	Alumina oxide cloth and the epoxy resin
Coolant	Supercritical helium



Fig.2.4-9 The 10 kA Nb<sub>3</sub>Al coil.

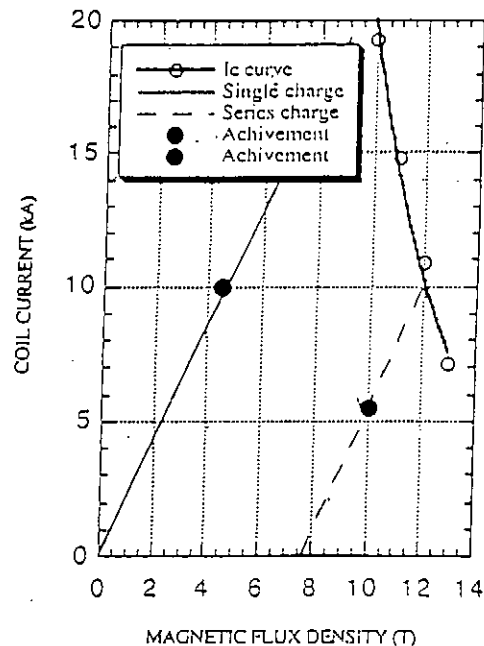


Fig.2.4-10 Load line of the Nb<sub>3</sub>Al coil.

The maximum magnetic flux density was achieved 10 T at 5.5 kA of the current in the series charge operation. And the maximum magnetic flux density was achieved 4.5 T at 10 kA of the current in the single charge operation.

(5) ITER TFコイル用導体

ITER TFコイル用導体の仕様(7)である6個の扇型成形サブケーブル、中心チューブを持つケーブル・イン・コンジット導体が試作されている(6)。Fig.2.4-11に試料導体の形状、Table2.4-6に導体の諸元を示す。厚さ $2\mu\text{m}$ のCrメッキを施した素線を用い4次撚りまで $3\times 4\times 4\times 4$ 本の多重撚りが行われている。4次撚り線をステンステープでラッピングした後、扇形に成形し、液体ヘリウムが通るための穴の開いたTiパイプを中心として、6個の扇形サブケーブルを集合されている。これをコンジットに挿入し、最終的にスウェージにより所定の外径に締め付けている。

この導体の臨界電流の温度および磁界特性は、スイスのSULTAN装置(19)により10~12Tの磁界中で測定されている。この試験結果をFig.2.4-12に示す(20)。臨界電流は、12.2T、6.92Kで36.9kAであった。また4.2K、12Tでは100kA以上と推定されている。

Table 2.4-6 Major parameter of the conductor.

Conductor	Ti conductor	SS conductor
conduit material	Titanium	stainless steel
outer diameter of conduit	41.0mm	41.0mm
inner diameter of conduit	38.9mm	38.6mm
void fraction	37%	38%
outer diameter of inner tube	13mm	13mm
inner diameter of inner tube	11mm	11mm

Cable	Ti conductor	SS conductor
1st stage(pitch,number)	26mm, x3	40mm, x3
2nd	60mm, x4	100mm, x4
3rd	120mm, x4	200mm, x4
4th	205mm, x4	400mm, x3
5th	600mm, x6	800mm, x8

Strand	Ti conductor	SS conductor
diameter of strand	0.812mm	0.329mm
Cu: non-Cu	1.5	1.55
average $J_c$	600A/mm <sup>2</sup>	600A/mm <sup>2</sup>
twist pitch	20mm	41mm

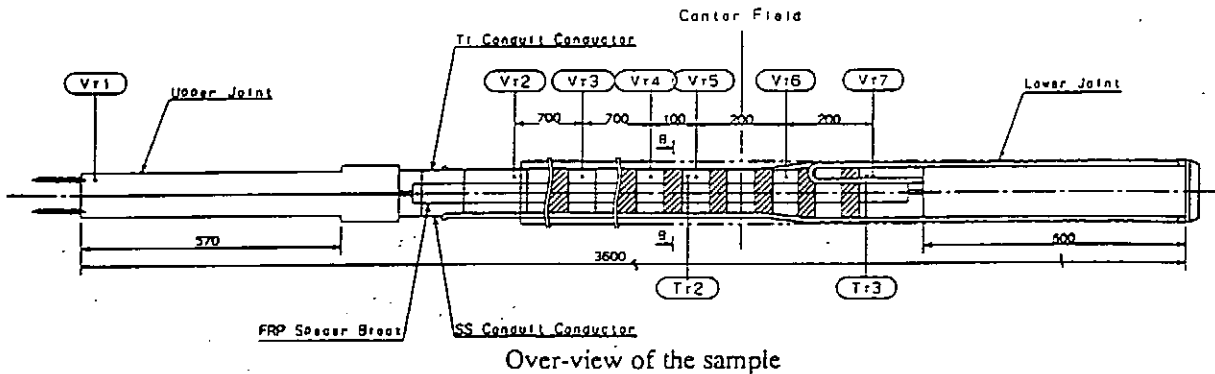
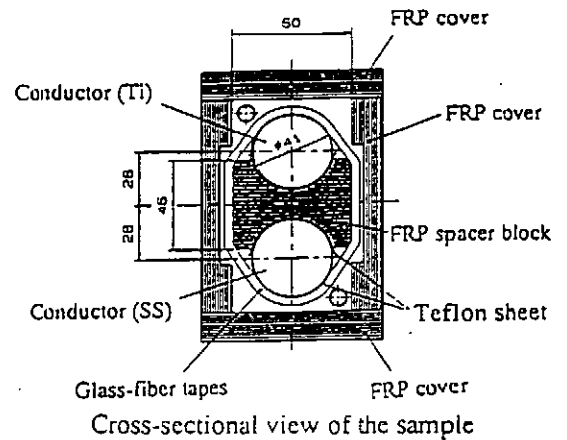


Fig 2.4-11 Over-view and cross-sectional view of the sample.

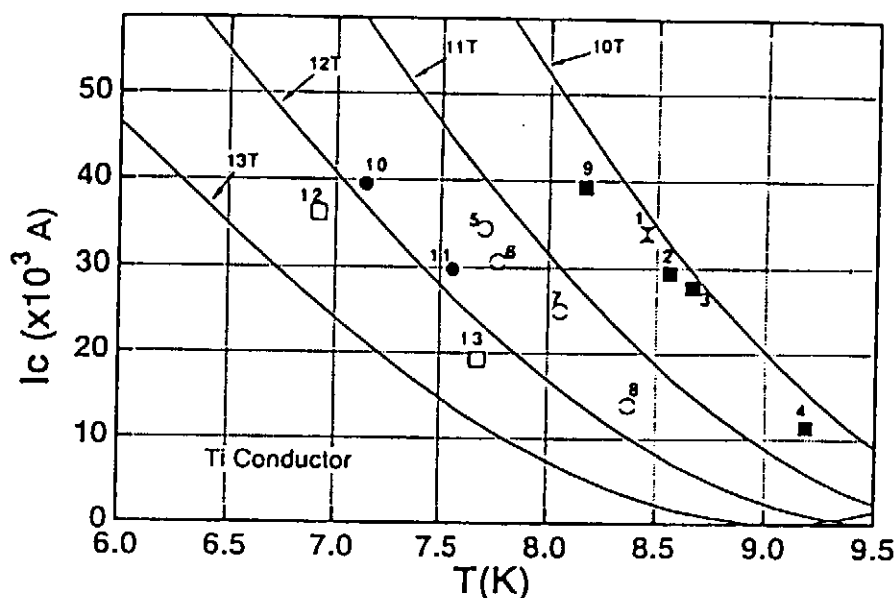


Fig.2.4-12 Summary of all  $I_c$  results of Ti conduit conductor.

The denoted number corresponds to the measurement number.

1 = 10.35 T, 2 = 10.32 T, 3 = 10.30 T, 4 = 10.18 T, 5 = 11.20 T,

6 = 11.33 T, 7 = 11.35 T, 8 = 11.28 T, 9 = 10.39 T, 10 = 11.89 T,

11 = 11.82 T, 12 = 12.24 T and 13 = 12.37 T.

#### <2.4 参考文献>

- (1) J.L.Jorda, et al., *J.the Less-Common Metals*, 75 (1980) 227-239
- (2) J.L.Jorda, et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-17, No.1, (1981) , 557.
- (3) S.Ceresara et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-11, No.2, (1975) , 263.
- (4) R.Bryzzese et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-23, No.2, (1987) , 653.
- (5) K.Ohatsu et al.; IAEA Specialists Meeting on Superconducting Materials and Magnets, Tokyo, September 1989.
- (6) N.Ayai et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond*, vol.5, No.2, (1995) ,893.
- (7) N.Mi $T_c$ hel, *IEEE Trans. on Magnetics*, vol.30, No.4, (1994) ,1602.
- (8) N.Koizumi et al., *IEEE Trans on Magnetics*, vol.32, No.4, (1996), 2236.
- (9) A.Mikumo et al., ICEC16/ICMC, (1996), PS-m1-39.
- (10) 山田他、第53回低温工学・超電導学会講演予稿集(1995)、56.
- (11) 安藤他、低温工学 Vol.22, No.6, (1987), 56.
- (12) N.Ayai et al., ICEC16/ ICMC (1996), PS-m1-40.
- (13) 安藤他、第53回低温工学・超電導学会講演予稿集(1995)、51.
- (14) S.Foner et al., *Phsy.Lett.A31*(1970)349.
- (15) D.P.Hampshire et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-21, (1985) , 289.
- (16) T.Ando et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-27, No.2, (1991) ,1775.
- (17) Y.Takahashi et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-30, (1994) ,2531.
- (18) M.Sugimoto et al., *IEEE Trans. on Appl.Supercond*, vol.5 ,No.2,(1995), 897.
- (19) B.Blau et al., *IEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-28, (1995) ,202.
- (20) Y.Nunoya et al., ICEC16/ICMC, (1996), OB4-5.

## 2.5 Nb<sub>3</sub>Al 線材の応力・歪特性

A15型結晶構造の物質には、Nb<sub>3</sub>Sn、V<sub>3</sub>Ga、Nb<sub>3</sub>Al等すぐれた超伝導特性を有するものが多いが、金属間化合物の性質として機械的には脆いので、これらの線材を高磁界マグネットに適用する場合、応力・歪特性を考慮した線材設計が必要になる。Nb<sub>3</sub>Sn超伝導線材の応力・歪効果については、本研究調査報告書1に基礎的な解説がなされている(1)。

J. W. Ekinによると、上部臨界磁界や臨界温度の弾性歪み感度は超伝導物質に本質的なものであり、化合物層生成条件、線材構成、冶金学的プロセスにはほとんど依存しない(2)。Fig.2.5.1は、A15超伝導体の上部臨界磁界  $B_{c2}^*$  の歪み依存性を示したものである。Nb<sub>3</sub>Alの歪み感度がもっとも小さいことが示されている。

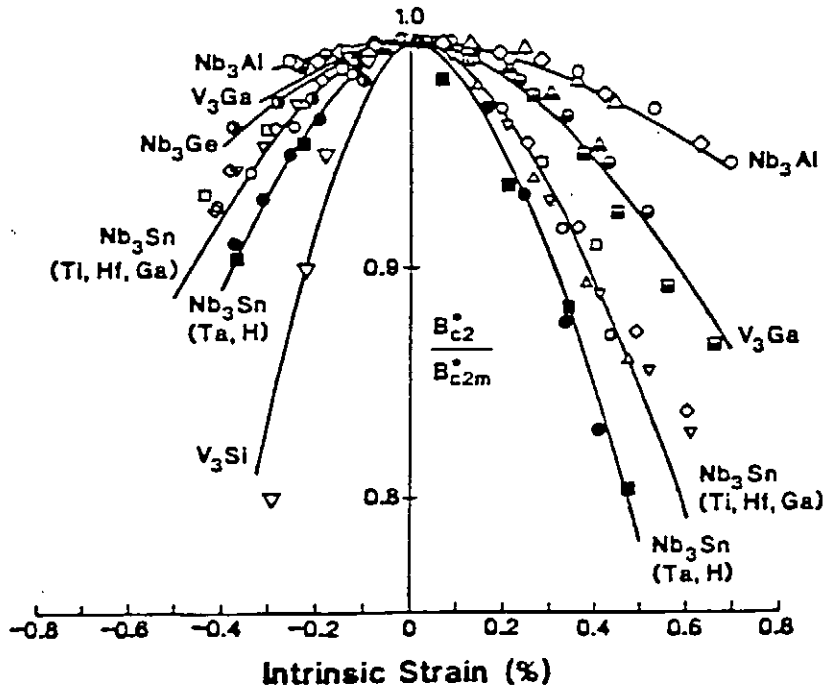


Fig.2.5.1. Effect of uniaxial strain on the upper critical field  $B_{c2}^*$  of practical A15 superconductors ;  $B_{c2}^*$  has been normalized by its maximum (nearly strain-free) value  $B_{c2m}^*$ . Binary Nb<sub>3</sub>Sn is represented by the same curve as for Nb<sub>3</sub>Sn(Ti, Hf, Ga) (2).

通常の臨界パラメーター  $T_c$ 、 $B_{c2}$ 、 $J_c$  になぞらえて、臨界歪み  $\epsilon_c$  を定義することができ、4.2 Kでの  $\epsilon_c$  の B 依存性は (2.5.1) 式で表わされる。

$$\epsilon_c = \epsilon_{c0} (1 - B_{c2}^*/B_{c2m}^*)^{0.6} \quad (2.5.1)$$

ここで、 $B_{c2m}^*$  は、上部臨界磁界  $B_{c2}^*$  の最大値(歪みゼロの状態)であり、 $\epsilon_{c0}$  は、Table 2.5.1 に示したような、物質に固有の値である。この  $\epsilon_{c0}$  の数値が大きい程、その物質の臨界歪み  $\epsilon_c$  の、規格化された  $B_{c2}^*$  に対する依存性は小さいことになり、 $Nb_3Al$  がもっともすぐれた値を示している。物理的には、 $\epsilon_c$  は高磁界(または高温)で、 $\epsilon_c < \epsilon_{inv}$  の場合にのみ意味を持つ。高磁界マグネットの設計においては、マグネットの機械的設計に対するこのような歪み効果の制約は、構造材の降伏強度等の通常の機械的設計基準よりも厳しいものになる。しかしながら、通常の機械的性質の観点からも、 $Nb_3Al$  線材は  $Nb_3Sn$  線材に比べて有利となる。

Table 2.5.1 Values of  $\epsilon_{c0}$  for use in Eq (2.5.1) to determine the 4.2 K field dependence of the critical strain parameter  $\epsilon_c$  (2).

	Compression (%)	Tension (%)
$Nb_3Al$	-3.9	3.5
$V_3Ga$	-2.6	2.1
$Nb_3Ge$	-2.3	---
$Nb_3Sn$	-1.8	1.5
$V_3Si$	-0.8	---

Table 2.5.2 Parameters for  $Nb_3Al$  and  $Nb_3Sn$  wires fabricated through Jelly-Roll process (3).

Superconductor	$Nb_3Al$	$Nb_3Sn$
Wire size (mm)	1.21 × 1.88	1.35 × 1.95
Number of filaments	264	180
Cu/non Cu ratio	2.48	1.63
Filament diameter ( $\mu m$ )	62	90

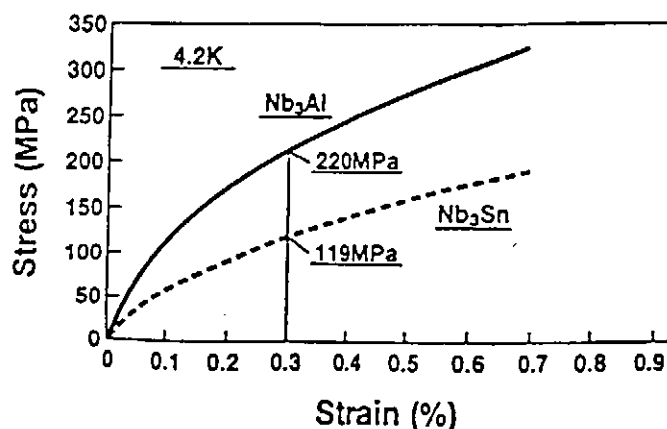


Fig. 2.5.2 Characteristics of tensile stress vs. strain at 4.2 K for the  $Nb_3Al$  and  $Nb_3Sn$  wires of Table 2.5.2 (3).

Fig. 2.5.2 は、Table 2.5.2 に示した仕様の Nb<sub>3</sub>Al 線材と Nb<sub>3</sub>Sn 線材の 4.2 K における引張応力-歪み曲線を示したものである(3)。これらの線材は、ともにジェリー・ロール法で製作されている。0.3% 引張歪みにおける引張応力値を比較すると、Nb<sub>3</sub>Al 線材のそれは 220 MPa と Nb<sub>3</sub>Sn 線材のその約 2 倍となっており、Nb<sub>3</sub>Al 線材の方が強度的にすぐれていることがわかる。Fig. 2.5.3 は、Nb<sub>3</sub>Al 線材の、矩形に加工する前の円断面を示したものである(3)。

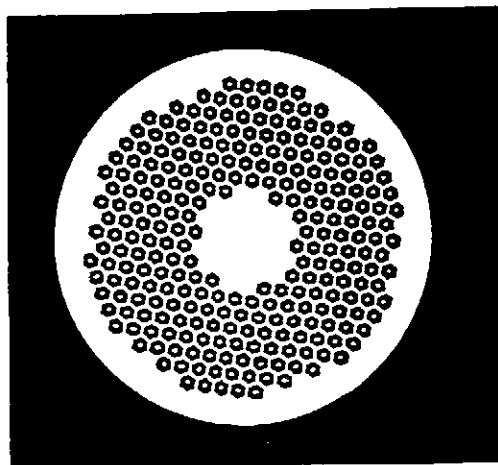


Fig. 2.5.3 Cross-section of original Nb<sub>3</sub>Al wire before rectangular shape of Table 2.5.2 (3).

### 2.5.1 臨界電流の一軸歪み依存性

$B_{c2}$ 、 $T_c$  と異なり、 $J_c$  は化合物層生成条件、線材構成、冶金学的プロセスに強く関連する。J. W. Ekin は、先に示した  $B_{c2}$  や  $\epsilon_c$  と同様に、 $J_c$  においても Nb<sub>3</sub>Al 線材がすぐれた耐歪み性を有することを Nb<sub>3</sub>Sn 線材との比較で示している (Fig. 2.5.4) (2)。この頃の Nb<sub>3</sub>Al 線材の  $J_c$  はまだ低いものであったが、その後の線材化プロセスの技術開発により、現在では (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材に匹敵する  $J_c$  が Nb<sub>3</sub>Al 線材で得られるようになっている。これらの高  $J_c$  の Nb<sub>3</sub>Al 線材でも  $J_c$  の一軸歪み依存性は小さいことが示されてきている。Fig. 2.5.5 は、Table 2.5.3 に示した仕様の複合加工法による Nb<sub>3</sub>Al 超極細多芯線とブロンズ法 (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 極細多芯線の 14 T、4.2 K における  $J_c$  の一軸引張歪み依存性を示したものである(4)。この Nb<sub>3</sub>Al 線材には安定化銅が含まれていないため、予歪みは観測されない。線材に 0.5% の本質的引張歪み (Intrinsic tensile strain) が負荷されると、(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材の 14 T、4.2 K での  $J_c$  は歪みなしの場合の  $J_c(J_{cm})$  の 71% に低下するのに対し、Nb<sub>3</sub>Al 線材のそれは 87% である。

Fig. 2.5.6、Fig. 2.5.7 は、同等の  $J_c$  (12 T、4.2 K) を有するジェリー・ロール法 Nb<sub>3</sub>Al 素線と Nb<sub>3</sub>Sn 素線、および、これらの素線からの燃線を用いた 2 種類のケーブル・イン・コンジット (CIC) 導体

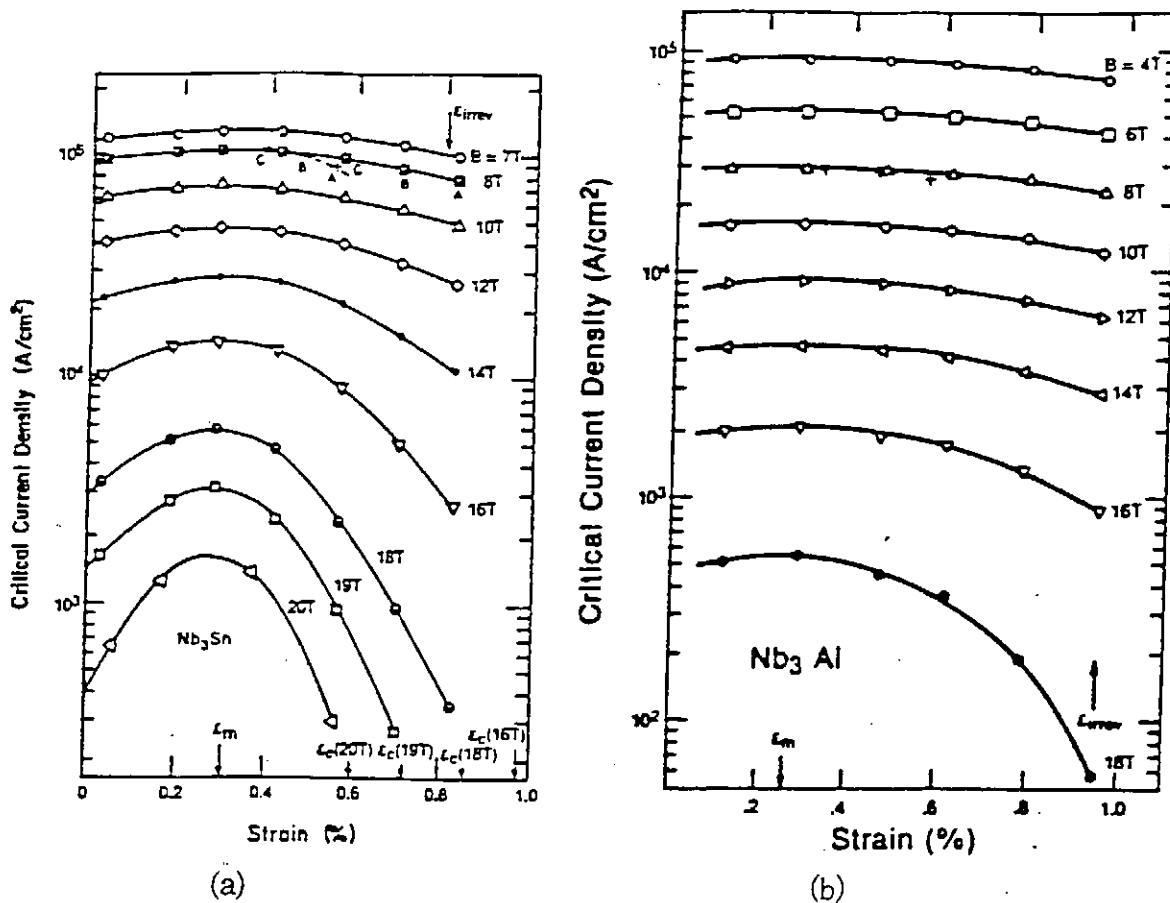


Fig. 2.5.4 Uniaxial strain dependence of critical current density for multifilamentary wires (2).  
 (a)  $Nb_3Sn$ , (b)  $Nb_3Al$

Table 2.5.3. Specifications for a Bronze-processed  $(Nb,Ti)_3Sn$  wire and a composite-processed  $Nb_3Al$  wire (4).

(a)  $(Nb,Ti)_3Sn$  wire

Composition	$Nb/Cu-7.5at\%Sn-0.4at\%Ti$
Diameter	$\phi 1.0 \text{ mm}$
Core	$\phi 5 \mu\text{m} \times 721 \times 7$
Bz/Core	2.5
Barrier	Nb
Cu/non Cu	1.68
Twist pitch	10 $\mu\text{m}$
H. T.	$650^\circ\text{C} \times 200\text{hr}$

(b)  $Nb_3Al$  wire

Core composition	$Al-5at\%Mg$
Diameter	$\phi 1.0 \text{ mm}$
Core	$\phi 0.073 \mu\text{m} \times 151 \times 151 \times 151$
Nb/Core volume ratio for $Nb_3Al$ area	3/1
(Extra Nb)/ $Nb_3Al$ volume ratio	0.8
Twist	none
H. T.	$950^\circ\text{C} \times 60\text{min} \rightarrow 700^\circ\text{C} \times 72\text{hr}$

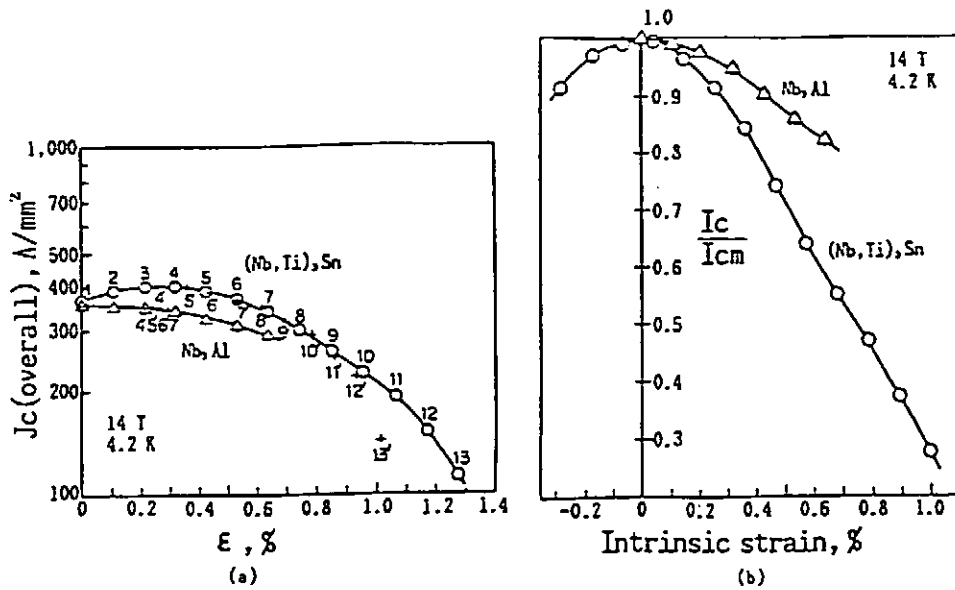


Fig. 2.5.5 Uniaxial strain dependence of  $J_c$ 's at 14 T, 4.2 K, for a Bronze-processed  $(\text{Nb, Ti})_3\text{Sn}$  wire and a composite processed ultrafine filament  $\text{Nb}_3\text{Al}$  wire of Table 2.5.3 (4).

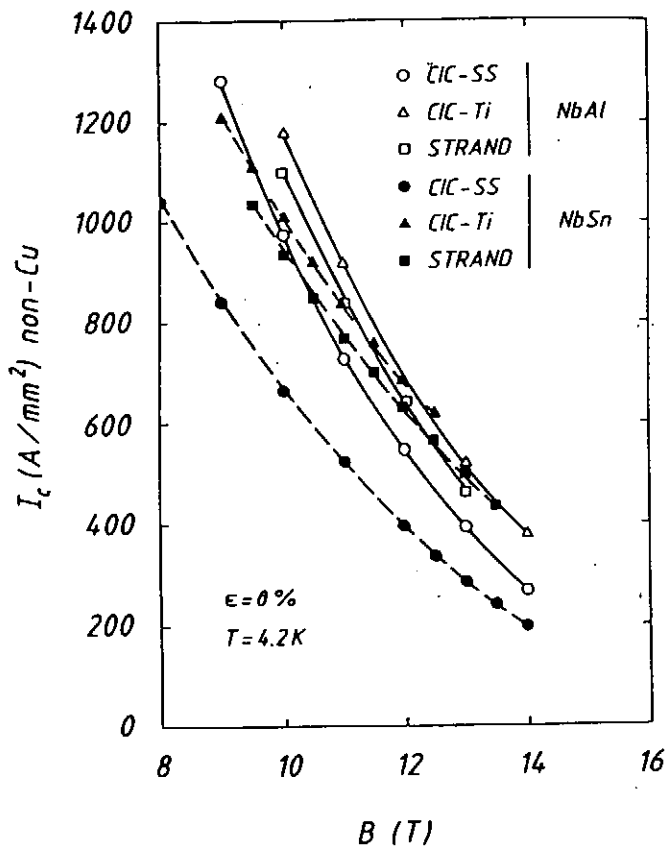


Fig. 2.5.6 Magnetic field dependence of  $J_c'$ 's for a Jelly-Roll processed  $\text{Nb}_3\text{Al}$  strand and their CIC conductors, and for a Bronze-processed  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  strand and their CIC conductors (5).

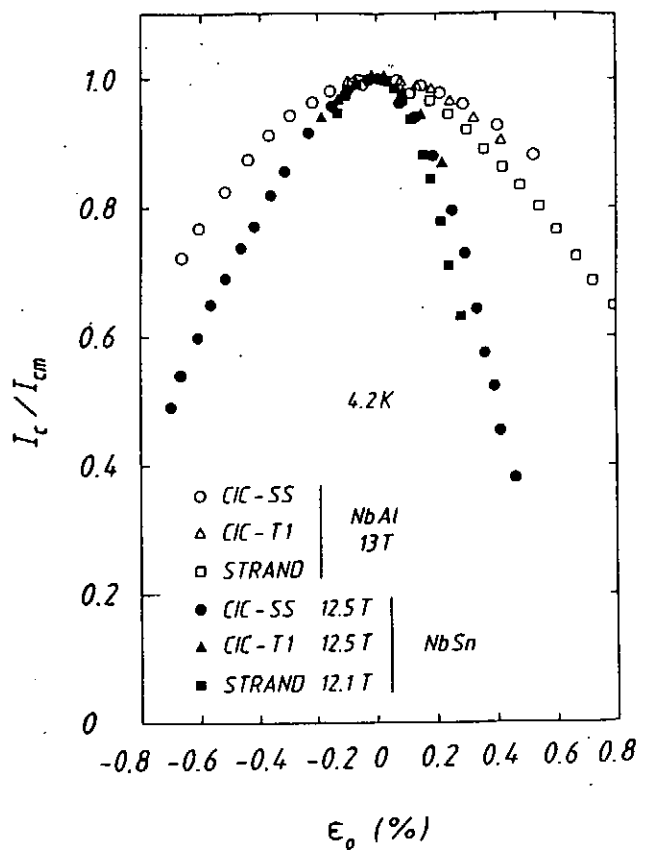


Fig. 2.5.7 Uniaxial strain dependence of normalized  $J_c'$ 's for a Jelly-Roll processed  $\text{Nb}_3\text{Al}$  strand and their CIC conductors, and for a Bronze-processed  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  strand and their CIC conductors (5).



の $J_c$ の磁場依存性と $J_c$ の一軸歪み依存性をそれぞれ示したものである (5)。外部歪みを加えない場合の $J_c$ は、Ti コンジット導体(CIC-Ti)、素線(STRAND)、SUS コンジット導体(CIC-SS)、の順になっており、また、12~13T において、CIC-Tiでは $Nb_3Al$ と $Nb_3Sn$ の $J_c$ は同等であるものの、熱膨張係数が大きい SUSをコンジット材に用いたCIC-SSでは $Nb_3Sn$ 導体の $J_c$ 低下が著しい (Fig. 2.5.6)。Fig. 2.5.7 の規格化した $I_c$ の一軸歪み依存性は、 $Nb_3Al$ については 13T、 $Nb_3Sn$ については素線は12.1 T、CIC 導体は12.5 T での測定値であるので、13Tで $Nb_3Sn$ の素線、導体に歪みを加えた場合の $I_c$ 低下はさらに大きくなる。

## 2.5.2 臨界電流の曲げ歪み依存性

実際のコイルにおいてある曲率で曲げられた状態にある線材には、内側には圧縮歪み、外側には引張歪みが複合された曲げ歪みが負荷されている。一軸引張歪みに比べて測定が簡便であるため、臨界電流の歪み依存性はしばしば曲げ歪みに関して評価される。

Fig. 2.5.8 は、Table 2.5.4 に仕様を示したジェリー・ロール法 $Nb_3Al$ 線材の12 T、4.2 Kにおける $I_c$ の曲げ歪み依存性をブロンズ法 $(Nb,Ti)_3Sn$ 線材のそれと比較して示したものである (6)。 $I_c$ が5% 低下する曲げ歪みは、 $(Nb,Ti)_3Sn$ 線材では0.5% であるのに対し、 $Nb_3Al$ 線材の場合、 $\phi 70 \mu m$  フィラメントでは0.8%、 $\phi 37 \mu m$  フィラメントでは1% とすぐれている。Fig. 2.5.9 は、 $\phi 37 \mu m$  フィラメントの $Nb_3Al$ 線材と $(Nb,Ti)_3Sn$ 線材の $J_c$ の磁界依存性を示したものである (6)。歪み依存性を考慮すれば、12T 以上の高磁界マグネット用としても $Nb_3Al$ 線材の方が有利になることがわかる。 $\phi 62 \mu m$  フィラメントを有するジェリー・ロール法矩形断面 $Nb_3Al$ 線材でも同様の傾向が確認されている (3)。

Table 2.5.4. Specifications for Jelly-Roll processed  $Nb_3Al$  wires (6).

Item	Specifications	
Wire diameter (mm)	0.8	0.8
Cu/non Cu ratio	1.44	2.1
Number of filaments	222	48
Filament diameter ( $\mu m$ )	37	70

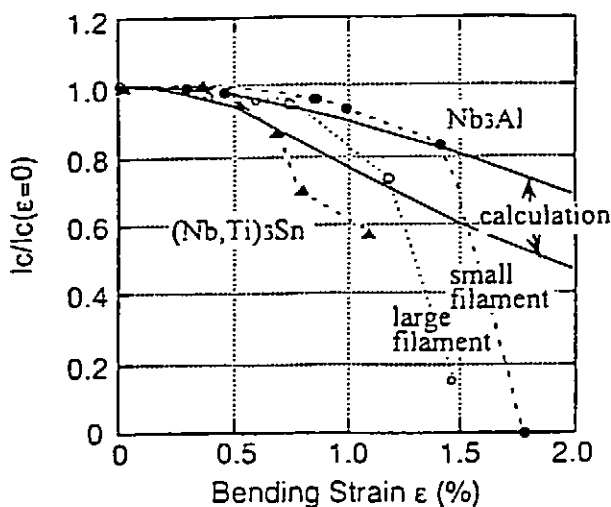


Fig. 2.5.8 Bending strain dependence of normalized  $I_c$ 's at 12 T, 4.2 K, for Jelly-Roll processed  $Nb_3Al$  wires and a Bronze-processed  $(Nb,Ti)_3Sn$  wire of Table 2.5.4 (6).

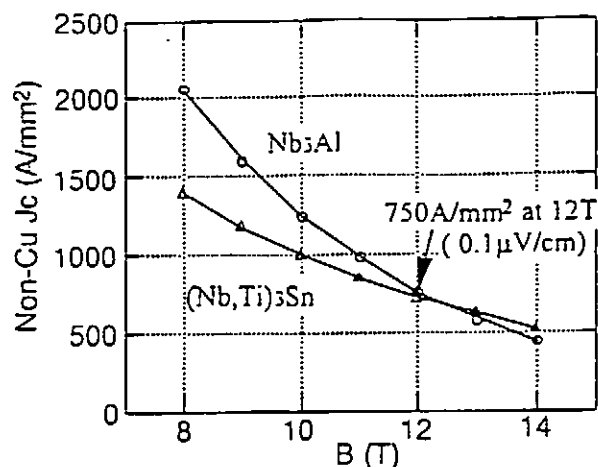


Fig. 2.5.9 Magnetic field dependence of  $J_c$ 's for the wires of Table 2.5.4 (6).

### 2.5.3 臨界電流の横圧縮歪み依存性

J. W. Ekin は、ブロンズ法  $Nb_3Sn$  線材について横方向圧縮応力による  $I_c$  の可逆的低下を初めて見出した(7)、(8)。円断面の線材に、10T、100 MPa の横圧縮応力を加えると、 $I_c$  は約 30 % 低下したが、これは一軸歪みの場合に比べて約 7 倍大きいとしている。

Fig. 2.5.10 は、Table 2.5.5 に示した仕様のともに円断面のジェリー・ロール法  $Nb_3Al$  線材とブロンズ法  $(Nb,Ti)_3Sn$  線材の 12 T、4.2 K における  $I_c$  の横圧縮応力依存性を示したものである(9)。 $I_c$  の低下度の横圧縮応力依存性は、 $(Nb,Ti)_3Sn$  線材の方が非常に大きく、また、 $Nb_3Al$  線材の  $I_c$  低下は 100 MPa の横圧縮応力から始まっているのに対し、 $(Nb,Ti)_3Sn$  線材の  $I_c$  は 60 MPa から急激に低下が始まっている。Fig. 2.5.11 は、Table 2.5.2 に仕様を示した、矩形断面を有する、ともにジェリー・ロール法による  $Nb_3Al$  線材と  $Nb_3Sn$  線材の 12 T、4.2 K における  $I_c$  の横圧縮応力依存性を示したものである(3)。これらの線材の 4.2 K における引張応力-歪み曲線は、Fig. 2.5.3 に示した。この  $Nb_3Al$  線材は、12 T、4.2 K で、 $852 A/mm^2$  という高い  $J_c$  を有する。200 MPa の横圧縮応力を負荷した場合、 $Nb_3Al$  線材、 $Nb_3Sn$  線材の  $I_c$  低下はそれぞれ 5%、30%であったが、応力を除くと、 $Nb_3Al$  線材の  $I_c$  は初期の値に戻ったのに対し、 $Nb_3Sn$  線材では初期  $I_c$  値の 80 % にしか戻らなかったことが示されている。

Table 2.5.5. Specifications for the Nb<sub>3</sub>Al and Nb<sub>3</sub>Sn wires (9).

Wire	Nb <sub>3</sub> Al	Nb <sub>3</sub> Sn
Fabrication process	Jelly-roll process	Bronze-process
Wire diameter	0.8 mm	1.0 mm
Filament diameter	33 μm	3.5 μm
Cu/non Cu ratio	3.0	1.86
Heat treatment	10 hr @ 800°C	120 hr @ 650°C
Non-Cu critical current density (J <sub>c</sub> )	820 A/mm <sup>2</sup> @ 8 T 230 A/mm <sup>2</sup> @ 12 T	905 A/mm <sup>2</sup> @ 8 T 406 A/mm <sup>2</sup> @ 12 T

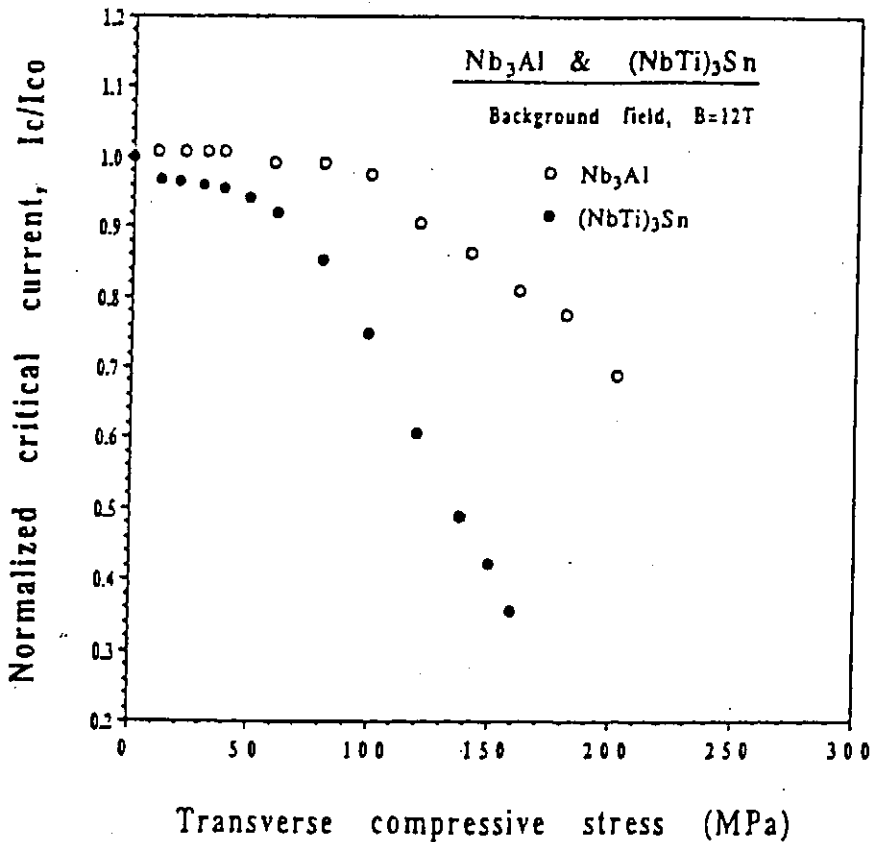


Fig. 2.5.10. Transverse compressive stress dependence of normalized I<sub>c</sub>'s at 12 T, 4.2 K, for a Jelly-Roll processed Nb<sub>3</sub>Al wire and a Bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn wire of Table 2.5.5 (9).

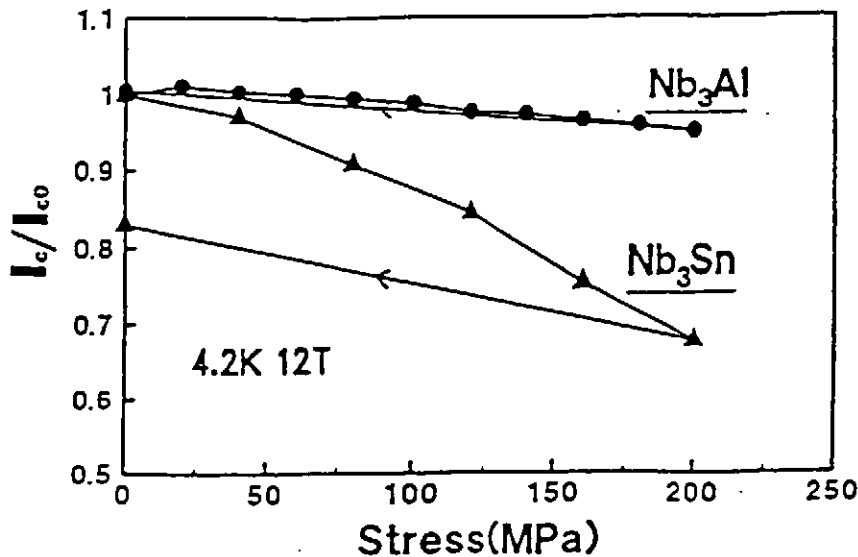


Fig. 2.5.11 Effects of transverse compressive stress on normalized  $I_c$ 's at 12 T, 4.2 K, for the rectangular shaped Nb<sub>3</sub>Al and Nb<sub>3</sub>Sn wires of Table 2.5.2 (3).

#### 2.5.4 まとめ

J. W. Ekin によって Nb<sub>3</sub>Sn 線材に対する Nb<sub>3</sub>Al 線材の耐歪み性の観点での優位性が示唆されて以来、このことは、実用線材開発に向けて行われた多くの測定データで確認されてきている。現在では、ジェリー・ロール法を中心とした線材製造技術の進歩により、外部歪みを加えない状態での高磁界での  $J_c$  が (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材に匹敵する Nb<sub>3</sub>Al 線材が得られるようになっている。

すぐれた耐歪み性を生かして Nb<sub>3</sub>Al 線材を高磁界大型マグネットに適用するため、安定した長尺化技術の確立等、一層の技術開発が望まれる。

#### <2.5 参考文献>

- (1) 太刀川恭治、山本純也編、核融合科学研究所共同研究 核融合炉用先進超伝導体 研究調査報告書 1 Nb<sub>3</sub>Sn 系超伝導導体 (NIFS-MEMO-20)、p.34 (1996)
- (2) J. W. Ekin, Adv. Cryog. Eng., 30, 823 (1984)
- (3) Y. Sakagami, et al., ICEC16/ICMC, Preprint (1996, Kitakyushu)
- (4) K. Kamata, et al., Proceedings MT-11, p.1231 (1989, Tsukuba)
- (5) 綾井直樹、他、低温工学・第3回材料研究会シンポジウム、予稿 (1995、秋田)
- W. Specking, Final Report Contract ERB 5000/CT 95 0044 NET(NET95-379), (July 1995)
- (6) K. Aihara, et al., ICEC16/ICMC, Preprint (1996, Kitakyushu)
- (7) J. W. Ekin, J. Appl. Phys., 62, 4829 (1987)
- (8) J. W. Ekin, Adv. Cryog. Eng., 34, 547 (1988)
- (9) D. Zeritis, et al., Appl. Phys. Lett., 57, 506 (1990)

3.1 Nb<sub>3</sub>Ge 化合物と線材

3.1.1 高臨界温度 Nb<sub>3</sub>Ge の発見までの経過

高 T<sub>c</sub> の化合物系超伝導体はその多くが、A-15 型構造をもっており、格子定数が小さくなるほど T<sub>c</sub> が高い傾向であった(Fig.3.1-1)。高 T<sub>c</sub> Nb<sub>3</sub>Ge の発見以前から、Ge が Ga, Al よりも原子半径が小さいので Nb<sub>3</sub>Ge が Nb<sub>3</sub>Ga や Nb<sub>3</sub>Al よりも格子定数が小さくなり、その結果 Nb<sub>3</sub>Ge の T<sub>c</sub> がそれらの T<sub>c</sub> より高くなる可能性があることが類推されていた。しかし Nb-Ge の状態図(Fig.3.1.2)(1)では、平衡状態においては、A-15 構造を作る Ge 組成は 17-19% であり、化学量論的な Nb<sub>3</sub>Ge 組成にはならず、通常のアーク溶解法では T<sub>c</sub> が 6.9K であった。ところが熔融状態からの急冷により 17K となった(2)。これらの経過を踏まえ、1973 年 Gavalier(3) がスパッタ法で 22.3K の T<sub>c</sub> を達成した。さらに Tarutani ら(4) が蒸着法で、Kawamura ら(5)、Braginski ら(6) が化学蒸着 (CVD) 法で同様な結果を得た。これらの非平衡方法で作製することにより化学量論的な Nb<sub>3</sub>Ge 組成に近づいたためである。

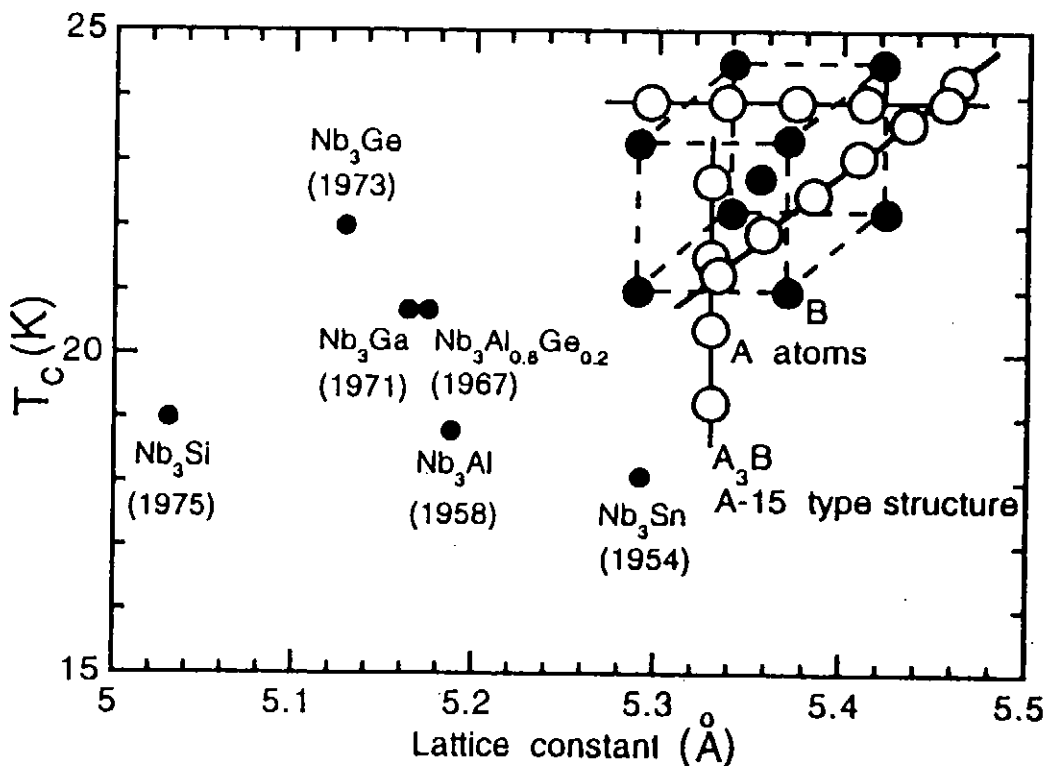


Fig.3.1-1 T<sub>c</sub> versus lattice constant with A-15 type crystal structure (Nb<sub>3</sub>Ge: endpoint in the resistance; Nb<sub>3</sub>Si: onset in the resistance; others: onset in the induction).

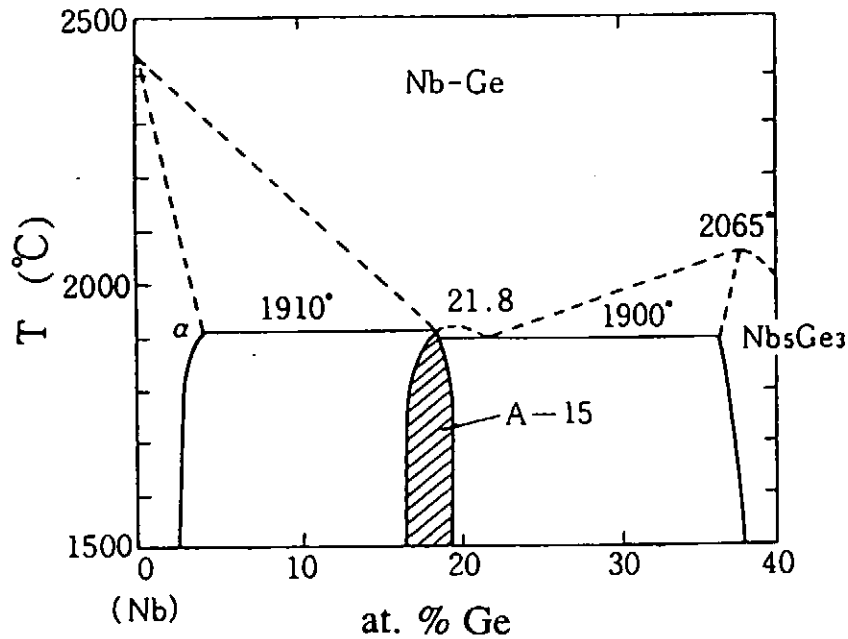


Fig.3.1-2 Nb-Ge binary phase diagram.

### 3.1.2 高臨界温度 $Nb_3Ge$ 化合物の作製条件と構造的特徴

スパッタ法では  $600\sim 950^\circ\text{C}$ 、蒸着法では  $750\sim 950^\circ\text{C}$ 、CVD 法では  $900\sim 950^\circ\text{C}$  の下地温度で 22K 程度の  $T_c$  が得られている (Fig.3.1-3)(7)。 $1000^\circ\text{C}$  以上では  $Nb_3Ge$  の準安定状態が壊れるため、最適温度より低温側では非晶質となったり金属塩化物ガスの不完全な還元反応等のため  $T_c$  が低下する。蒸着法では酸素分圧が  $10^{-6}$  トル程度で  $T_c$  が一番高く、 $10^{-8}$  トル以下になると  $T_c$  がむしろ減少している(8,9)。また、 $10^{-5}$  トルの窒素の導入でも  $T_c$  が上昇している(10)。スパッタ膜では 1% 以上の酸素が入っていないと  $T_c$  が高くないとの結果もある(11)。酸素等の不純物が原子の移動を抑えるとか(8)、不純物が Ge サイトに入って安定化する(10)とか考えられている。CVD 法では酸素・窒素・エタンガス等の導入により  $T_c$  はむしろ低下する(12)。蒸着法やスパッタ法ではガス圧力が 1 トル以下であるのに対し、CVD 法では 1 気圧であり、不純物ガスの総量が多いこと、還元しきれない 0.2% 程度の塩素ガスが  $Nb_3Ge$  に含まれること等のために、必要とされる不純物ガスレベルに既に達しているためと考えられる。

スパッタ試料においても(11,13)、また CVD 試料においても(14,15)高  $T_c$  試料では  $Nb_5Ge_3$  相が共存している。高  $T_c$  試料のマクロな Nb 組成が化学量論組成かまたはそれよりよりむしろ低いことと対応している(14,16,17)。 $Nb_5Ge_3$  相の存在が高  $T_c$  (低格子定数)の  $Nb_3Ge$  相の生成の要因になっている可能性がある(15)。

スパッタ試料についての  $T_c$  の膜厚依存性特性が蒸着中の下地温度の変化に大きく影響されるということが、一連の異なった膜厚試料並びに膜の陽極酸化エッチングにより薄くしていった試料の  $T_c$  測定により示されている(18)。

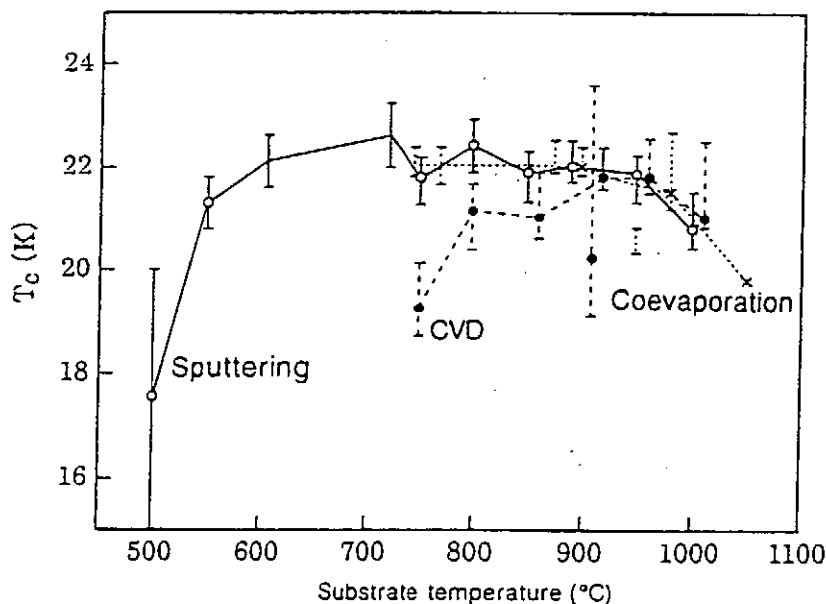


Fig.3.1-3  $T_c$  versus substrate temperature of  $Nb_3Ge$  films prepared by various techniques.

### 3.1.3 化学蒸着(CVD)による $Nb_3Ge$ 線材の作製法

線材化法としては製作速度の速いCVD法の研究が行われてきた。Fig.3.1-4にCVD装置の一例を示す(14)。NbとGeの塩化物を水素還元して下地に蒸着させる方法である。出発原料としては $NbCl_5$ 、 $GeCl_4$ を用いる方法(17,19)、Nb、 $GeCl_4$ を用いる方法(20,21)、及び図に示すようにNb、Geを用いる方法がある(14,22,23)。

高磁界での高 $J_c$ 特性線材作製の主要パラメータは導入ガス中のNb/Ge比と下地温度である。高 $J_c$ 特性を得るためには高 $T_c$ であるとともに微細なピン止め点の導入が必要である。ピン止め点としては、まず結晶粒界が挙げられる。スパッタ膜では下地温度が700°C程度と低いためA-15 $Nb_3Ge$ 相の結晶粒径が350Åと小さくピン止め点として効果があるが、CVD試料では結晶粒径が1000Å以上となり有効ではない(24)。Braginskiらは1-5%の $Nb_5Ge_3$ 相の導入で $J_c$ が最大となることを報告している(25)。CVD試料で粒径が50~600Åの $Nb_5Ge_3$ 相の結晶粒が観測されている(24,26)。 $Nb_5Ge_3$ 相の結晶粒径は下地温度が低い方が小さくピン止め点としては有利となるが下地温度が低くなると $T_c$ も低下する傾向となる(Fig.3.1-3参照)。Fig.3.1-5にハステロイ下地 $Nb_3Ge$ テープのピンニング特性を示す。磁場方向がテープ面と平行な場合は、下地温度 $T_s$ (913-834°C)の減少と共にピン力密度 $F_p$ の最大値である $F_{pmax}$ は増加し、同時に $F_{pmax}$ における $h(=H/H_{c2})$ として定義される $h_p$ は0.5から0.2に減少する傾向にある(27)。これはKramerのモデルから予測される結果と似た傾向である(28)。磁場方向がテープ面と垂直な場合は $h_p$ はすべての試料で0.15-0.2となっている。この値は粒界ピン止めの場合に期待される値である。SEM写真では下地と垂直方向に約10 $\mu m$ 厚の $Nb_3Ge$ 相の全体にわたって粒界を示す痕跡が観察されている(Fig.3.1-6)(27)。Fig.3.1-5で最も $F_p$ の高い試料Eのテープ表面SEM写真には0.1 $\mu m$ 径程度の $Nb_5Ge_3$ 相の結晶粒が観測されている(Fig.3.1-6)。なお $Nb_5Ge_3$ 相の結晶粒径は膜厚の低下とともに小さくなるので、一般的には膜厚が薄いほど $J_c$ 特性は良くなる(29)。

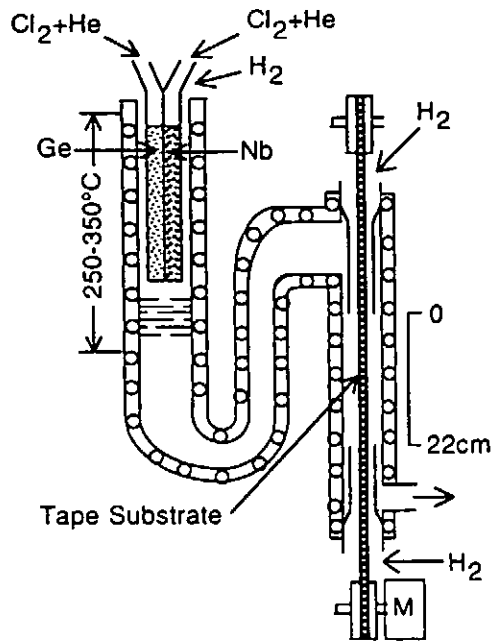


Fig.3.1-4 Schematic of the CVD apparatus for fabricating  $Nb_3Ge$  tapes.

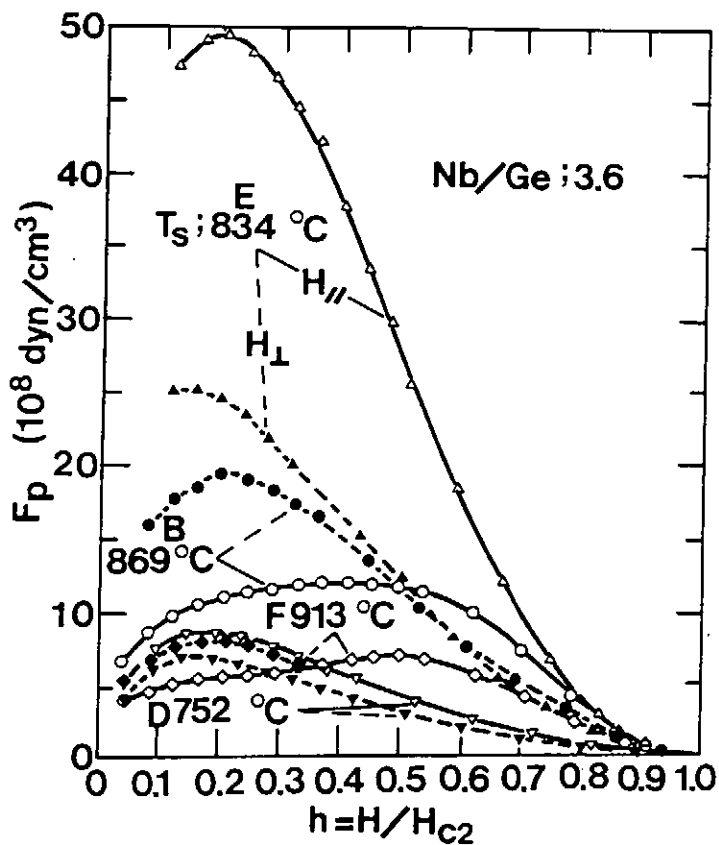


Fig.3.1-5 Pinning force density  $F_p$  vs reduced magnetic field  $h=H/H_{c2}$  for  $Nb_3Ge$  tapes prepared at deposition temperatures  $T_s$  in the ranges of 752-913°C and at 3.6 of the Nb/Ge ratio in gas phase.  $H_{\parallel}$ , or  $H_{\perp}$  means that magnetic field is applied parallel, or perpendicular to the tape plane.



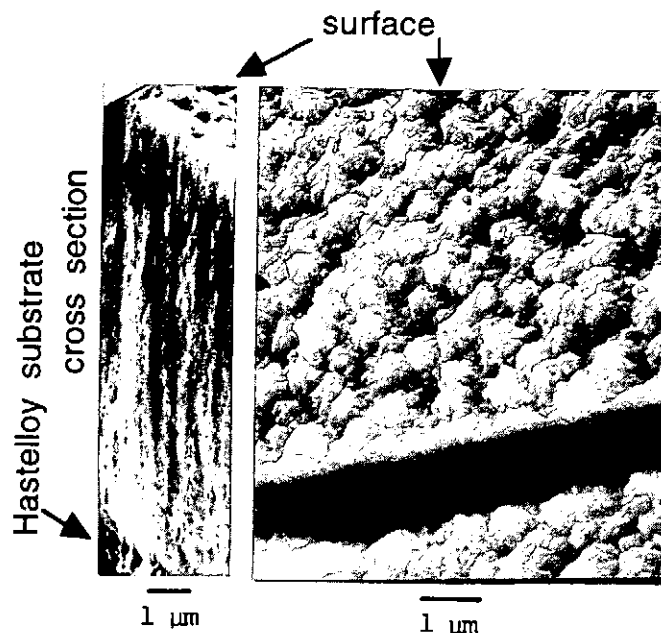


Fig.3.1-6 SEM micrographs for the fractured  $Nb_3Ge$  tape of specimen E in Fig.3.1-5.

CVD法による実用規模(長尺で  $Nb_3Ge$  膜厚の厚い)  $Nb_3Ge$  線材作製の最も困難な点は、塩化ゲルマニウムガスの水素による還元速度が塩化ニオブガスの還元速度より速いため原料ガスの排出側 (Fig.3.1-4 で 22 cm の位置)の方が導入側 (0 cm の位置) よりも炉中の塩化ゲルマニウムガスの濃度が少なくなり、下地テープの位置により膜組成が異なることである。 $Nb_3Ge$  テープの組成分布の不均一性を少なくするためには塩化物ガスの還元蒸着による消耗を少なくすることが必要であり、そのためにはガス速度を速くするか、または下地テープの反応ガスへの曝露長(この場合は 22 cm)を短くすることが必要である。このような製作条件では線材の製作速度が遅くなる。下地の加熱は通常は(Fig.3.1-4 に示すように)外部加熱である。この場合には下地テープばかりでなく炉の内壁にも蒸着する。それに対して、比電気抵抗の高い下地テープを用いた通電加熱法では、下地にのみ蒸着させることが出来る。この場合には炉の内壁に蒸着しないので原料ガスの消耗が少なく、組成の均一化が図られるばかりでなく、製作速度を速くすることが出来る。また、外部加熱法では炉の内壁にも蒸着するので蒸着によりガス流路が狭められることによる長時間蒸着への懸念があるのに対し、通電加熱法ではガス流速も比較的少なく長時間のCVD炉の稼働安定性が良い。さらに、作製後も炉内に蒸着物がつかないのでただちに次の生産にとりかかることが出来る。この方法で膜厚  $11 \mu m$  で 200 m 長の  $Nb_3Ge$  テープが 30cm/分の速度で製作されている。この場合の原料金属の利用効率は 40% 程度となっている(21)。

図 3.1-7 の白丸印は 6.4mm 幅,  $25 \mu m$  厚の銅テープ下地で 6cm/分の速度で 20m 長製作した  $Nb_3Ge$  テープの  $J_c$ -B 特性を示す。上部臨界磁界を外挿値から 32T と推定している(20)。黒丸印は 2.5mm 幅,  $100 \mu m$  厚の Hastelloy テープ下地による通電加熱法で 4cm/分の速度で 17m 長製作した  $Nb_3Ge$

テープの特性を示す(30)。 $\mu_0 H_2$  は外挿値から 25.7T であるが、引っ張りにより  $Nb_3Ge$  膜がほぼ応力フリーになった場合には 27.2T となっている(31)。ハステロイド下地  $Nb_3Ge$  テープの高磁界特性が銅下地の場合の特性より悪くなっている(22,30,32)最大の原因は下地のハステロイドが  $Nb_3Ge$  と反応することである(33,34)。スパッタ法の特徴が最も良い(Fig.3.1-7 の三角印、 $\mu_0 H_2$  : 34T(35))のは CVD 法より下地温度が低いこと、結晶粒径が小さいこと、下地のサファイアと  $Nb_3Ge$  の熱膨張係数が近いこと及びサファイアが  $Nb_3Ge$  と反応しないこと等のためである。

$Nb_3Ge$  テープの安定化のための銅の付着法については、ニッケルを  $0.2 \mu m$  (または銅を  $1-2 \mu m$ ) 電着してから真空中  $700^\circ C$  で、30 分熱処理し、その後で銅を  $10-30 \mu m$  電着することで比較的良好な安定性が得られている(30)。

$Nb_3Ge$  テープの  $T_c$  の曲げ歪み依存性特性はブロンズ法で作製した  $Nb_3Sn$  単芯線の  $T_c$  の引っ張り歪み依存性特性と同程度となっている(Fig.3.1-8)(34, 36, 37)。 $Nb_3Ge$  テープの  $H_2$  の歪み依存性は  $Nb_3Sn$  よりも少なく、A-15 型超伝導体の中で最も少ない  $Nb_3Al$  よりも大きいことが報告されている(38)。 $Nb_3Ge$  テープの  $H_2$  の歪み依存性が  $Nb_3Al$  と同程度である可能性があるとの報告もある(39)。

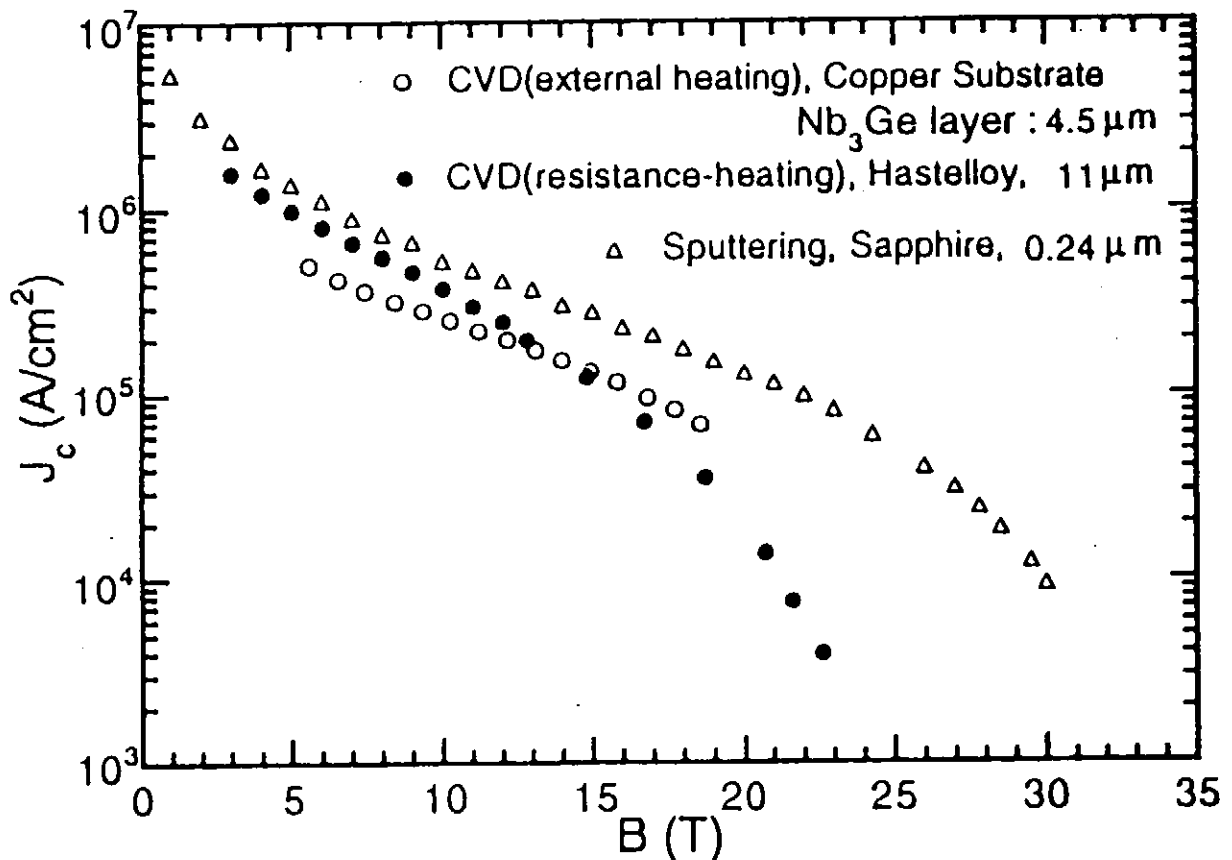


Fig.3.1-7  $J_c$ -B characteristics of the  $Nb_3Ge$  tapes and film.

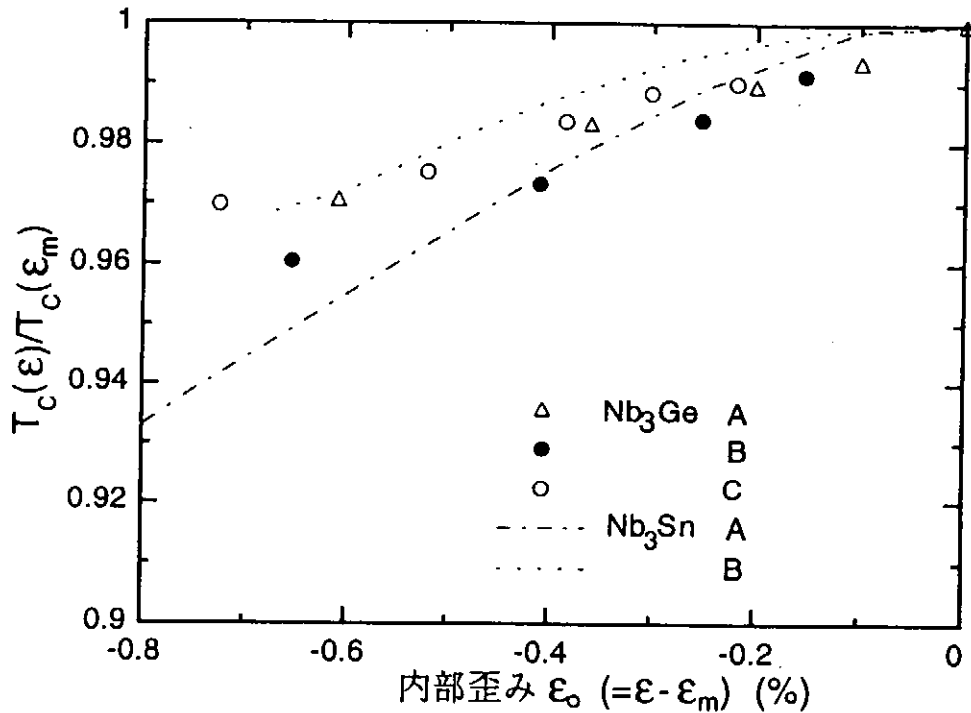


Fig.3.1-8 Normalized critical temperature,  $T_c(\epsilon)/T_c(\epsilon_m)$ , as a function of intrinsic strain,  $\epsilon_0 = \epsilon - \epsilon_m$ , where  $\epsilon_m$  is the strain in which  $T_c$  is maximum in a  $T_c - \epsilon$  curve, for Nb<sub>3</sub>Ge tapes and Nb<sub>3</sub>Sn wires.

### 3.1.4 線材開発・応用の可能性

不純物ガスによるピン止め点の導入(12)、多層蒸着(22)、間欠蒸着(40)による結晶粒の微細化等により線材特性の向上が期待される。上記通電加熱法は下地テープにのみ蒸着できるので非常に有効な方法であるが、比電気抵抗が高くしかも Nb<sub>3</sub>Ge と反応しない下地テープの開発、通電加熱に伴う炉内テープ温度分布の不均一性(30)、等の問題がある。通電加熱法に代わる方法として高周波加熱や赤外線レンズ集光等により、比電気抵抗の低い下地テープを用いても、炉の内壁に蒸着させずに下地テープにのみ蒸着させることができれば、製作の高速度化と安定化が進み、実用規模線材開発への大きな進展となる。

Nb<sub>3</sub>Ge は Nb<sub>3</sub>Sn の応用分野としての高磁界マグネットや超伝導送電ケーブル用の先進的代替を目指して線材化の研究が行なわれてきた。14K 以上の温度では Nb<sub>3</sub>Sn に比べて低交流損失(41)、高  $J_c$ (42)となっている。50m 長の銅下地 Nb<sub>3</sub>Ge テープにより 1 m 長の同軸型送電ケーブルが試作されている(43)。連続製作した 3mm 幅ステンレステープ下地 60m 長 Nb<sub>3</sub>Ge テープにより内径 24mm、外径 37mm の小型コイルが製作されている(44)。Nb<sub>3</sub>Ge は冷凍機冷却型マグネットやケーブル・イン・コンジット型マグネットなど 4.2K 以上の温度で使用されるマグネット用線材としての使用が期待される。最近、トカマク型核融合炉用を目指したスパッタ法による抗高張力繊維強化型 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の研究が進められているが(45)、Nb<sub>3</sub>Ge においても、200 本の 20  $\mu$  m 径のアルミナ繊維束への化学蒸着と、それに続く銅の電着とアルミ含浸による多芯線の作製に成功している(25)。核融

合炉用超伝導線材として繊維強化型線材の要請があれば、今後の研究開発によりそれに適う Nb<sub>3</sub>Ge 線材が期待できるかも知れない。

### <3.1 参考文献>

- (1) 工藤, 相原, 川辺, 低温工学 10 (1975) 39.
- (2) B.T.Matthias, T.H.Geballe, R.H.Willens, E.Corenzwit and G.W.Hull, Jr.Phys.Rev.139 (1965) A1501.
- (3) J.R.Gavaler, Appl.Phys.Lett.23 (1973) 480.
- (4) Y.Tarutani, M. Kudo and S. Taguti, Proc. 5th Int. Cryogenic Engineering Conf., Kyoto. 1974 (IPC Science and Technology, Guilford,1975) p.477.
- (5) H.Kawamura and K.Tachikawa, Phys.Lett.50A (1974) 29.
- (6) A.I.Braginski and G.W.Roll, Appl.Phys.Lett.25 (1974) 762.
- (7) 中川愛彦:真空 22 (1979) 1
- (8) A.B.Hallak, R.H.Hammond, T.H.Gaballe and H.B.Zubeck.:IEEE Trans.Mag.Mag-13 (1977) 311
- (9) B.Krevet et, W.Schauer, F.Wuchner and K.Schulze: Appl.Phys.Lett.36 (1980) 704
- (10) R.A.Sigsbee: Appl.Phys.Lett.29 (1976) 211
- (11) R.H.Buitrago, L.E.Toth, A.M.Goldman, J.Schwanebeck and M.Dayan, Appl.Phys.Lett. 32 (1978) 341
- (12) A.I.Braginski, G.W.Roland, M.R.Daniel, A.T.Santhanam and K.W.Guardipee, J.Appl.Phys.49 (1978) 736.
- (13) Lin Li, Bai-ru Zhao, Ping Zhao, Sou-quan Guo and You-xiang Zhao, J.Low.Temp. Phys.45 (1981) 287.
- (14) Y.Nakagawa, H.Yamasaki and Y.Kimura, J.Appl.Phys.61 (1987) 305.
- (15) F.Weiss, O.Demolliens, R.Madar, J.P.Senateur and R.Fruchart, J.Phys.45 (1984) 1137.
- (16) L.R.Testardi, R.L.Meek, J.M.Poate, W.A.Royer, A.R.Storm and J.H.Wernick, Phys.Rev. B11 (1975) 4304.
- (17) M.Suzuki, H.Ouchi and T. Anayama, Jpn.J.Appl.Phys.23 (1984) 991.
- (18) M.Suzuki, N.Suzuki and T. Anayama, Jpn.J.Appl.Phys.21 (1982) 840.
- (19) H.Kawamura and K. Tachikawa, J.J.Appl.Phys.16 (1977) 2037.
- (20) M.F.Maley, L.R.Newkirk, J.D.Thompson and F.A.Valencia, IEEE Trans.Magn.Mag17 (1981) 533.
- (21) Muller, A.Z.Metallkde 71 (1980) 507.
- (22) A.I.Braginski, M.R.Daniel, G.W.Roland and J.A.Woollam, IEEE Trans.Mag14 (1978) 608.
- (23) T.Asano, Y.Tanaka and T.Tachikawa, Cryogenics 25 (1985) 503.
- (24) M.R.Daniel, A.I.Braginski, G.W.Roland, J.R.Gavaler and A.T. Santhanam, Adv.Cryog.Eng.24 (1978) 459.
- (25) A.I.Braginski, J.R.Gavaler, G.W.Roland, M.R.Daniel, M.A.Janocko and A.T.Santhanam, IEEE Trans. Mag13 (1977) 300.
- (26) A.T.Santhanam, J.Appl.Phys.48 (1977) 3347.
- (27) Y.Nakagawa, M.Umeda and Y.Kimura, Adv.Cryog.Eng.34 (1988) 477.
- (28) E.J.Kramer, J.Appl.Phys.44 (1973) 1360.
- (29) A.I.Braginski, G.W.Roland and A.T.Santhanam, IEEE Trans.Mag15 (1979) 505.
- (30) Y.Nakagawa, M.Umeda and Y.Kimura, Cryogenics,27 (1987) 558.

- (31) Y.Nakagawa and M.Umeda, *J.Appl.Phys.*75 (1994) 2131.
- (32) T.Asano, Y.Tanaka and T.Tachikawa, *Cryogenics* 27 (1987) 386.
- (33) 橋川龍也、鈴木光政、穴山武、第36回低温工学研究発表会予稿集、(1986) 143.
- (34) Y.Nakagawa and M.Umeda, *Cryogenics* 36 (1996) 579
- (35) M. Suzuki, T.Anayama, K.Watanabe, N.Toyota, N.Kobayashi, K.Noto and Y.Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, (1985) L767.
- (36) T. Luhman, M. Suenaga and C. J. Klamut, *Adv. Cryog. Eng.* 24, (1978) 325.
- (37) 黒田、和田、低温工学 28, (1993) 274 .
- (38) J. W. Ekin, *Adv. Cryog. Eng.* 30, (1984) 823.
- (39) 中川、梅田、第55回低温工学・超伝導学会講演概要集、(1996).
- (40) T.Fukami, H.Kuriyaki, K.Watanabe, M.Matsumoto, *Proceeding of International Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuoka, Japan, 1985,* edited by K. Yamafuji and F. Irie, 118.
- (41) J.D.Thompson, M.P.Maley and L.R.Newkirk, *IEEE Trans.Magn.Mag-13* (1977) 429.
- (42) R.V.Carlson, R.J.Bartlett, L.R.Newkirk and F.A.Valencia, *IEEE Trans.Magn.Mag-13* (1977) 648.
- (43) J.D.Thompson, M.P.Maley, L.R.Newkirk, F.A.Valencia, R.V.Carlson and G.H.Morgan, *IEEE Trans. Mag. Mag-17* (1981) 149
- (44) V.Cernusko, M.Jerger, K. Frohlich and M.Polak, *IEEE Trans. Magn. Mag-23* (1987) 577.
- (45) K. Arai, H.Tateishi, M.Umeda, K. Agatsuma and S. Takizawa, *IEEE Trans. Magn. Mag-30* (1994) 2164.

### 3.2 V<sub>3</sub>Ga化合物と線材

#### 3.2.1 V<sub>3</sub>Ga拡散テープ

V<sub>3</sub>Gaは、電子比熱の温度係数  $\gamma$  が大きいため、高い  $B_{c2}$  をもつことが期待されたが、 $T_c$  が約 15.0 Kで、Nb<sub>3</sub>Sn の約18.0 Kに比べて低く、パウリ常磁性限界のため、 $B_{c2}(4.2 K)$  は Nb<sub>3</sub>Sn とほぼ同じ21 T程度に抑えられる。しかし、この結果 Fig.3.2-1 に示すように、高磁界では Nb<sub>3</sub>Sn より大きい  $J_c$  を示す。

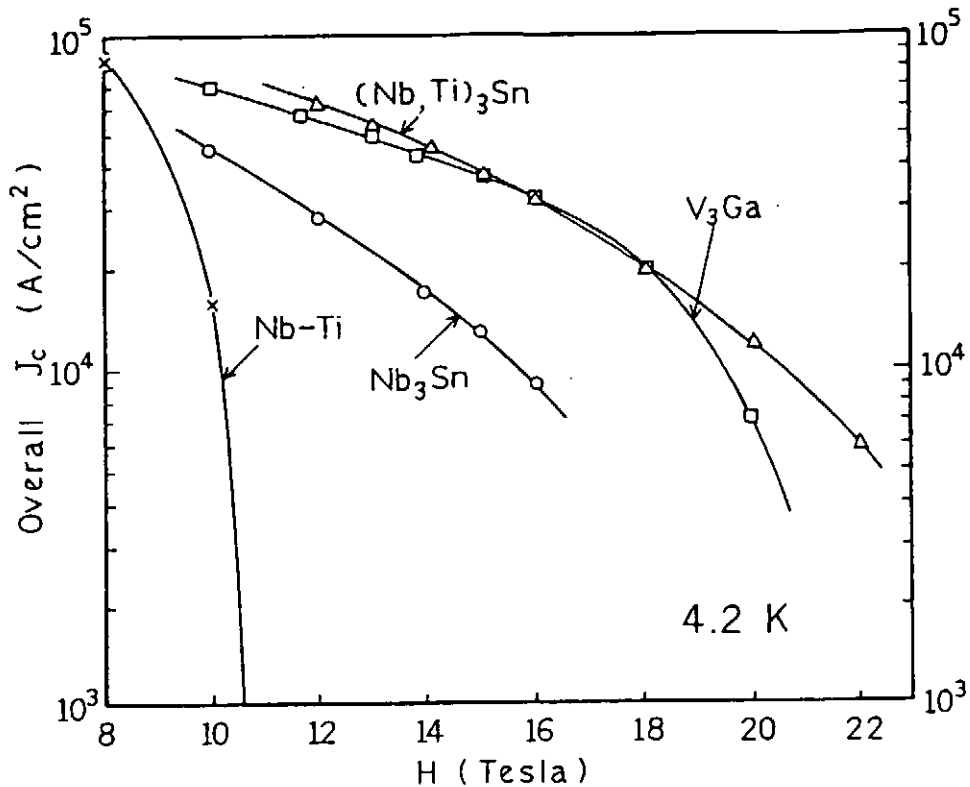


Fig.3.2-1 Non-Cu  $J_c$  versus magnetic field curves of different superconductors

最初に、V下地テープと融点の低い(29.7°C)Gaとの拡散反応によるV<sub>3</sub>Ga線材の作製が研究された。しかし、Gaに富む化合物が主に生成され、V<sub>3</sub>Gaは高温での熱処理で、Fig.3.2-2(a)に示すように、Gaに富む化合物の粒界拡散で鋸歯状に僅かに生成されるのみであった。ところが、GaにCuを添加すると、粒界拡散から平面的なバルク拡散に変化し、V<sub>3</sub>Gaが容易に生成されるようになる(1)、(2)。しかも、CuはV<sub>3</sub>Ga相に固溶しないため、同図(b)に示したように、V<sub>3</sub>Ga相から押し出されて拡散境界に集積して反応を一層促進する。その結果、V<sub>3</sub>Gaテープの連続的な作製を可能にするとともに、その超伝導特性を低下させることがない。Fig.3.2-3に、拡散法によるV<sub>3</sub>Gaテープの連続的な作製装置を示した。



Nb<sub>3</sub>Sn拡散テープ(3)を外層マグネットに用い、高磁界特性のよいV<sub>3</sub>Gaテープを内層マグネットに用いて、1976年、17.5 T超伝導マグネットが金属材料技術研究所に設置された(4)。このマグネットは、それまでの超伝導マグネットによる発生磁界の約15 Tを大幅に更新した。Fig.3.2-4(a)に17.5 T超伝導マグネットを示したが、内径31mm,外径400mm,高さ600mmとコンパクトなサイズであった。同図( b)に示すように、このマグネットは2台の小型ヘリウム液化機に連結されて、10 Kまで約6 hで冷却され、ついで約100 lの液体ヘリウムがデュワー内に送られる。液体ヘリウムの蒸発量は、自然蒸発量とフル励磁時に、それぞれ1.5 l/hと4.5 l/hであった。この超伝導マグネットは10年間以上故障なく稼働して、超伝導線材の高磁界特性測定に用いられた。

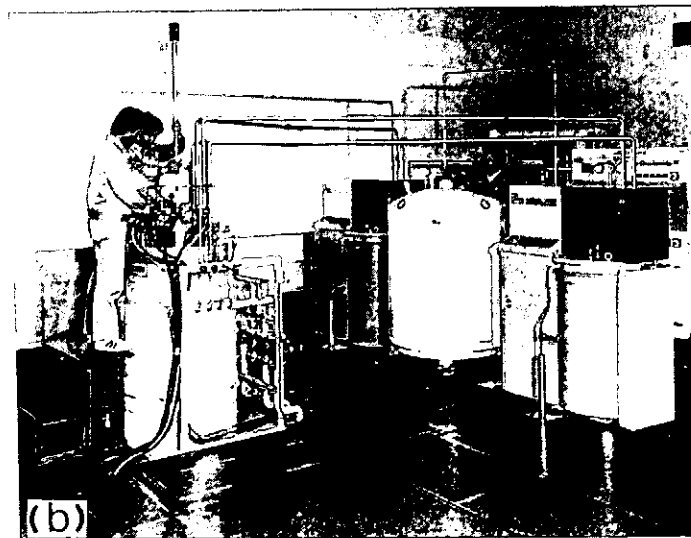
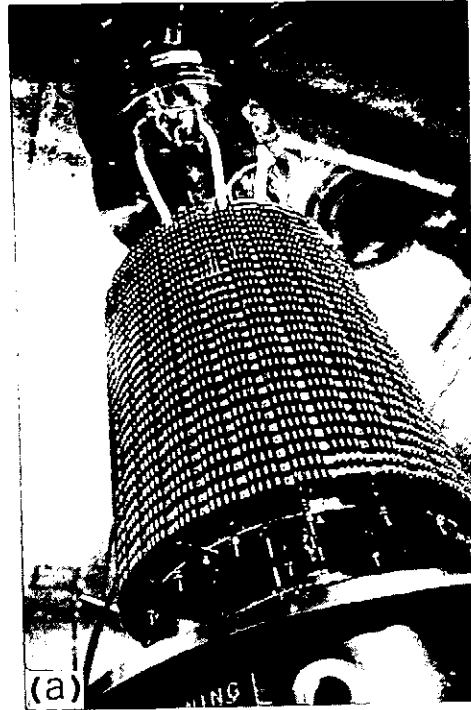


Fig 3.2-4 (a) 17.5 T superconducting magnet lifted up from the Dewar.  
(b) Refrigeration system connected to the 17.5 T superconducting magnet.



$V_3Ga$ 拡散テープは、700℃で生成後、600℃で焼鈍する2段熱処理を行うと、 $T_c$ で約0.4K、 $B_{c2}$ で約1.0Tの向上がえられる(5)。このテープは、4.2Kで18.1Tを発生した超伝導マグネットに用いられた(6)。このような2段熱処理は、 $Nb_3Al$ 等の他のA15型化合物の高磁界特性改善にも有効であるが、 $Nb_3Sn$ に対しては効果がない。A15型化合物拡散テープは、ブロンズ法などの他の製法による化合物線材に比べて、線材全断面積当たりの $J_c$ が大きく、また、高磁界特性も若干優れている特長がある。一方、垂直磁界不安定性のため、マグネットの励磁速度が遅く、電磁氣的攪乱に弱い欠点をもっている。しかし、高磁界内層マグネットの端部に高安定度の極細多芯線材を用い、優れた高磁界特性の求められる中央部に拡散テープを使用する試みもなされ、成功を収めた(7)。

### 3.2.2 $V_3Ga$ 極細多芯線

3.2.1で述べた、 $V_3Ga$ 相の拡散生成におけるCuの触媒的効果は大きい波及効果をもたらした。すなわち、前述のCu量を増してCu基のブロンズ合金とし、その内にV芯を埋め込んだ複合体を加工後熱処理すると、V芯の周りに $V_3Ga$ 相が容易に生成されることが見出された(8)。このプロセスにより、1974年、わが国で世界ではじめて化合物極細多芯線が工業化されるとともに(9)、化合物極細多芯線を用いて小型の10T超伝導マグネットが作製された(10)。Fig.3.2-5にこの最初の極細多芯線の断面を示したが、この製法はいわゆるブロンズ法として $Nb_3Sn$ 極細多芯線の作製にも広く用いられた(11)。

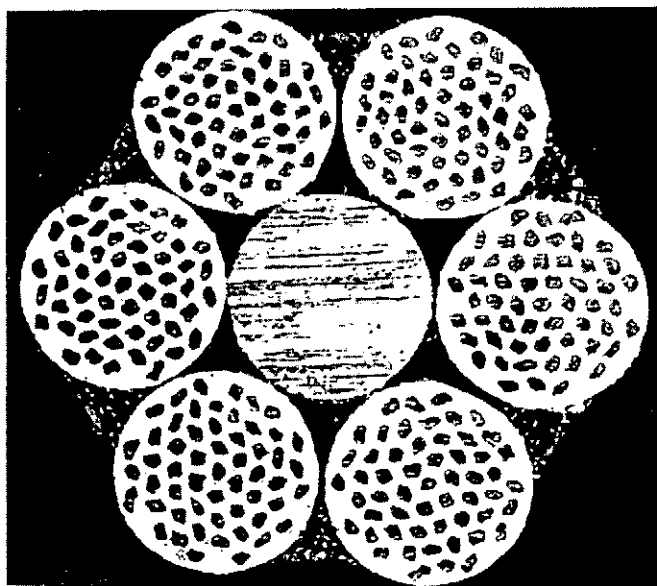


Fig.3.2-5 Cross-section of the multifilamentary  $V_3Ga$  wire initially produced in Japan.

Fig.3.2-6 に、Cu-Gaマトリックス中のGa量と、700℃の熱処理により生成されるV<sub>3</sub>Ga層厚の関係を示したが、ブロンズ中のGa量は、固溶限に近い18-20at%が適当である。さらに、V芯へのGa添加や(12)、マトリックスへのMgの微量添加による高磁界特性の改善も研究された(13)。V<sub>3</sub>Ga極細多芯線は、引き続き13T超伝導マグネットの製作に用いられたが、その後ブロンズ法Nb<sub>3</sub>SnにおけるTi添加効果が見出されて(14),(15)、Fig.3.2-1 に示した原料価格の安い(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn線材におきかえられた。一方、Fig.3.2-6 からわかるように、V<sub>3</sub>Ga生成熱処理後のブロンズ中の残留Ga量が多いため、最近交流用線材としての検討もなされている(16)。

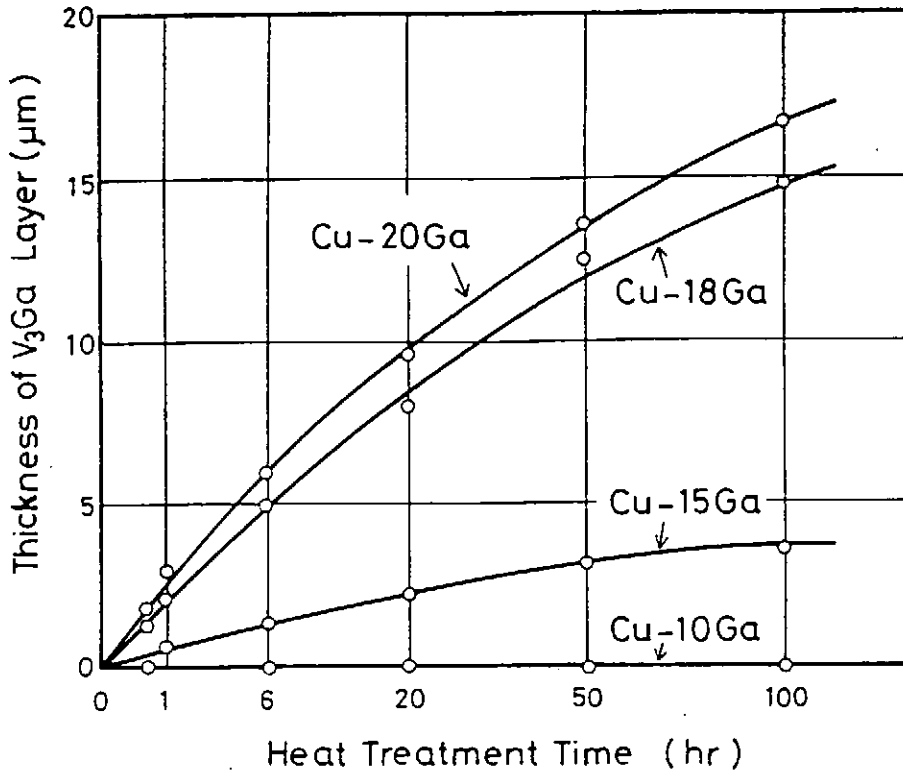


Fig.3.2-6 Thickness of V<sub>3</sub>Ga versus reaction time at 700℃ for V/Cu-Ga composite tapes with quoted Cu-Ga alloy composition.

### 3.2.3 In situ V<sub>3</sub>Ga線材

インサイチュー(in situ)法による線材加工は、Nb<sub>3</sub>Sn線材について研究されているが(17)、V<sub>3</sub>Ga線材についても研究され、極めてよい特性がえられている(18)。

種々の組成のCu-V合金をAr雰囲気中のアーク溶解で溶解し、Fig3.2-7(a)に示したようなインゴットを作製する。CuとVは、互いに全く固溶することなく、2相に分離し、Cuマトリックス中に微量なVのデンドライトが分散した、同図(b)に示したような組織が得られる。このCu-V合金インゴットは中間焼鈍なしに、細線に加工することが出来る。線材に加工後はCuマトリックス中に、

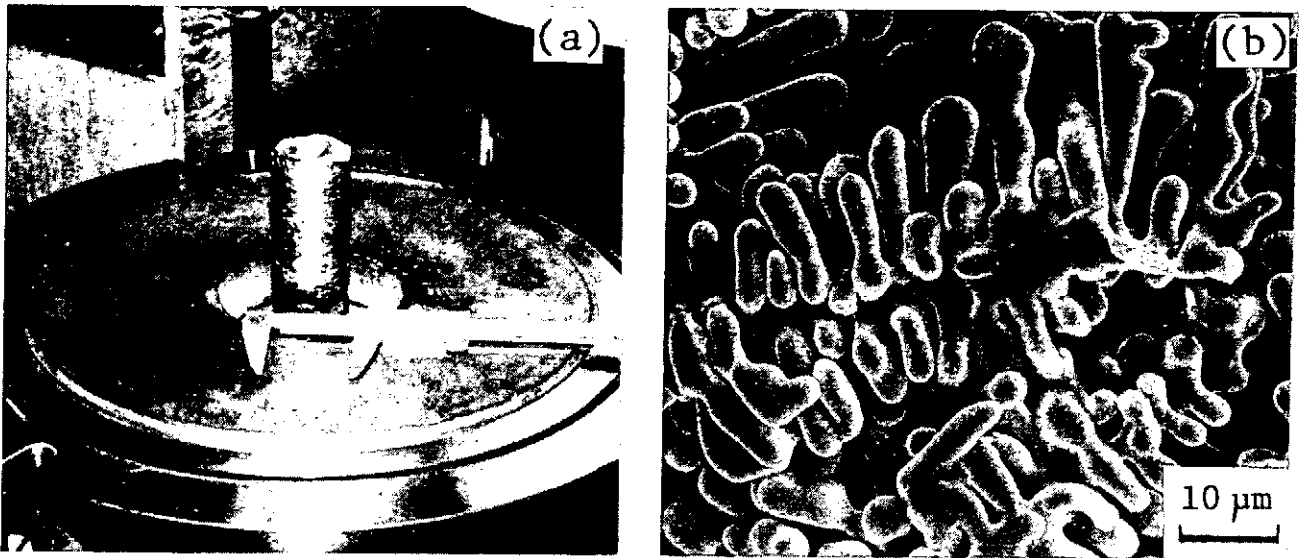


Fig.3.2-7 (a) Cu-35at.%V alloy ingot prepared by Ar-arc melting.  
 (b) SEM structure of V dendrites in the Cu-35at.%V ingot.

厚さ $0.1-0.3\ \mu\text{m}$ 、幅 $1-2\ \mu\text{m}$ のリボン状に変形したVの極細繊維が密に分散した組織となる。この線材の表面に Fig.3.2-3 に示した装置を用いて連続的にGaを被覆後、 $450^\circ\text{C}$ に加熱してGaを内部に拡散させ、ついで $\text{V}_3\text{Ga}$ 相を生成させるため、 $500^\circ\text{C}$ で100 h程度の熱処理を行う。

超伝導特性は、Cu-V合金のV濃度と加工度、Ga拡散量、熱処理条件等に依存する。Fig.3.2-8に種々のV濃度の線材の4.2 Kにおける $J_c$ -磁界特性を示した(18)。Ga添加量は18at%であるが、17 Tで線材全断面積当たり $1 \times 10^5\ \text{A}/\text{cm}^2$ の $J_c$ がえられる。この値は、ブロンズ法 $\text{V}_3\text{Ga}$ 線材の約5倍であり、またインサイチュー法 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 線材より、はるかに高い値となる。 $T_c$ と $B_{c2}$ (4.2 K)は、それぞれ15.2 K、約22 Tである。 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ や $\text{V}_3\text{Ga}$ 等のA15型化合物では、通常結晶粒界が磁束線のピン止めセンターとなるが(19)、インサイチュー $\text{V}_3\text{Ga}$ 線材では、 $\text{V}_3\text{Ga}$ 極細繊維の表面がピン止めセンターとなるため、高い $J_c$ 値がえられるものと考えられている。

一方、インサイチュー線材では、分散した繊維が一種の繊維強化の役割を果たし、ブロンズ法線材に比べて格段に高い機械的強度をもっている。(Cu-35at%V)+10at%Gaインサイチュー線材は、1.4%の歪量まで $J_c$ に低下がみられない(17)。この線材はGa添加量が少ないが、ブロンズ法 $\text{V}_3\text{Ga}$ 線材と同等の高磁界特性を有している。

インサイチュー $\text{V}_3\text{Ga}$ 線材は、15-17 Tでの線材断面積当たりの $J_c$ が大きく、機械的強度も大きいので、14.4 T超伝導マグネットの製作や(20)、18.1 T超伝導マグネットの中間層の巻線として用いられた(6)。

$\text{V}_3\text{Ga}$ 線材の研究は、超伝導マグネットによる高磁界発生に貢献したほか、拡散生成におけるCuの顕著な効果が見出されて、ブロンズ法その他の新製法の開発に発展し、化合物系極細多芯線がはじめて作製された。

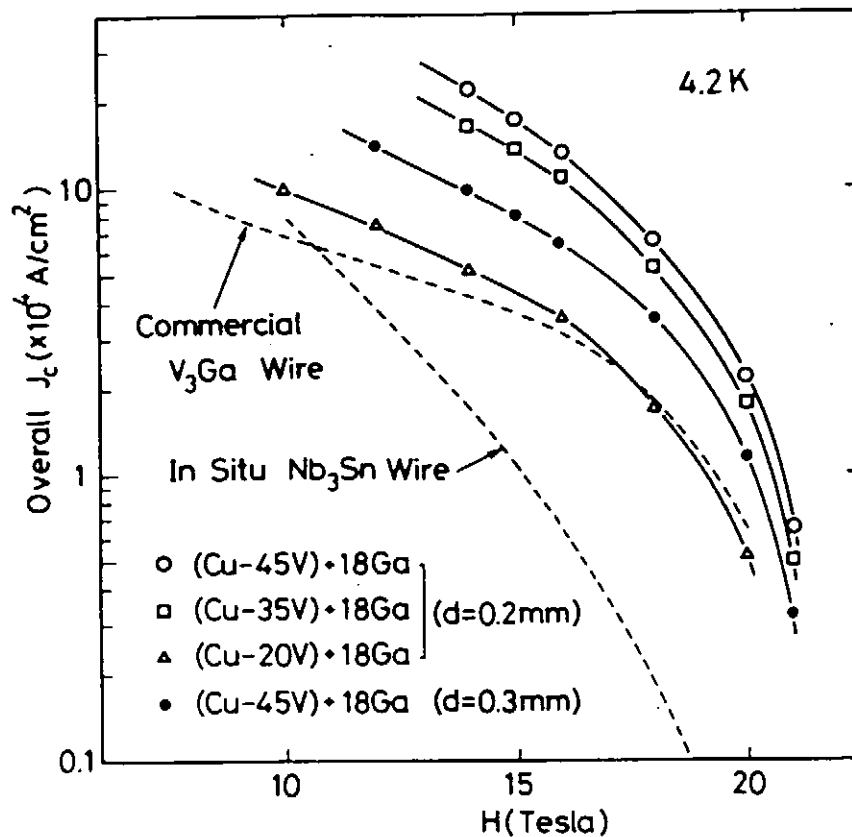


Fig.3.2-8 Overall  $J_c$  versus magnetic field curves of insitu-processed  $V_3Ga$  wires prepared from Cu-V alloy with different V concentration.

<3.2 参考文献>

- (1) K.Tachikawa and Y.Tanaka, Jpn.J. Appl. Phys., Vol.6(1967), P782.
- (2) 田中吉秋, 太刀川恭治, 住山一貞, 日本金属学会誌, Vol.34(1970), P835.
- (3) NIFS-MEMO-20, Mar.(1996), P32.
- (4) 太刀川恭治, 田中吉秋, 井上廉, 伊藤喜久男, 浅野稔久, 低温工学, Vol.11(1976), P252.
- (5) 竹内孝夫, 飯嶋安男, 井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, Vol.49(1985), P784.
- (6) K.Tachikawa, K.Inoue, M.Saeki, K.Aihara, T.Fujinaga, H.Hashimoto and R.Saito, IEEE Trans.on Magnetics, Vol.MAG-23(1987), P907.
- (7) K.Tachikawa, unpublished data.
- (8) K.Tachikawa, Proc.ICEC-3(Berlin), Iliffe Sci.and Tech.Pub.,(1970), P339.
- (9) Y.Furuto, T.Suzuki, K.Tachikawa and Y.Iwasa, Appl.Phys.Letters, Vol.24 (1974), P34.
- (10) 太刀川恭治, 低温工学, Vol.10(1974), P124.
- (11) NIFS-MEMO-20, Mar.(1996), P2.
- (12) D.G.Howe and T.L.Francavilla, "Filamentary A15 Superconductors", Plenum Pub.Corp.,(1980), P103.
- (13) K.Tachikawa, Y.Tanaka, Y.Yoshida, T.Asano and Y.Iwasa, Trans.on Magnetics, Vol.MAG-15(1979), P391.
- (14) K.Tachikawa, T.Asano and T.Takeuchi, Appl.Phys.Letters, Vol.39(1981), P766.
- (15) K.Tachikawa, H.Sekine and Y.Iijima, J.Appl.Phys., Vol.53(1982), P5354.
- (16) K.Tachikawa, T.Ajioka, M.Endo and Y.Tanaka, Adv.in Cryogenic Engr./Materials, Vol.38(1992), P821.
- (17) NIFS-MEMO-20, Mar.(1996), P28.
- (18) H.Kumakura, K.Togano and K.Tachikawa, Adv.in Cryogenic Engr./Materials, Vol.28(1982), P515.
- (19) E.Nembach and K.Tachikawa, J.Less-Common Metals, Vol.19(1969), P359.
- (20) K.Oishi, N.Takei, Y.Tanaka and K.Yamada, IEEE Trans.on Magnetics, Vol.MAG-24(1989), P1393.

### 3.3 V<sub>3</sub>Si化合物と線材

V<sub>3</sub>Si化合物は、単結晶の育成が容易なためA15型化合物の電子構造やマルテンサイト変態などに関する基礎的な研究がこの物質を用いてなされている。しかし、V<sub>3</sub>Siの臨界温度T<sub>C</sub>は17 K、また上部臨界磁界 $\mu_0 H_{C2}$ (4.2K)は20Tを越えており、その超伝導特性は実用線材のNb<sub>3</sub>Snと比較して遜色ない。中性子照射による超伝導特性の劣化もNb<sub>3</sub>Snと同程度である。V<sub>3</sub>Siの高磁界用材料としての線材化研究は、[1] VとSiの二元系での拡散反応（蒸着法(1),(2)、真空グリース被覆法(3)）、[2] Cuを介在させたV-Si-Cu三元系での拡散反応（ブロンズ法(4-9)、ECN法(10)、改良型ブロンズ法(11-13)）の二つに大きく分類できる。Nb<sub>3</sub>Snの場合には、Cu-Sn合金とNbとを拡散反応させるブロンズ法を用いて、微細な結晶粒組織でSnに富む中間化合物をバイパスしてNb<sub>3</sub>Snだけを拡散生成できる。このブロンズ法の発明は、Nb<sub>3</sub>Sn化合物の実用化を一気に加速させた。一方、V<sub>3</sub>Siにブロンズ法を適用した場合には、Cu-Si合金（便宜上ブロンズと呼ぶ）中のSi濃度が高いとV<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が優先的に生成し、overall J<sub>C</sub>特性の優れたものは得られない。むしろ、これを契機にV<sub>3</sub>Si化合物の線材化研究は後退していった。本節では、1980年代はじめまで広範に研究が進められていたV<sub>3</sub>Siの線材化研究をまとめるとともに、最近になって交流用線材として再開されたV<sub>3</sub>Si極細多芯線材の開発状況について紹介する。

#### 3.3.1 V-Si二元系

石英ガラス管にVを封入して熱処理すると、ガラスから供給されたSi蒸気とVとが反応し、意図せずにV<sub>3</sub>Siを生成してしまった経験を有する研究者は多い。これを積極的に利用したのがKochらによるV線表面へのSiの蒸着法である(1)。次いで、これを発展させた方法に太刀川らによるSiグリース被覆法がある(3)。Nb<sub>3</sub>SnやV<sub>3</sub>Gaでは溶融メッキによりSnやGaをNbやVに容易に塗布できるが、融点の比較的高いSiでは溶融メッキは困難である。一方、真空シール用のSiグリースは室温で塗布性に富む。これをVテープ表面に厚さ0.1mm程度塗布した後、1000℃で真空雰囲気中で熱処理すると、V表面にV<sub>3</sub>Si化合物層が厚さで約1.5 $\mu$ m生成する。昇温途中に500℃で30分間程度の予備加熱処理を施しグリースをいったん白い粉状に変化させることがポイントで、この予備加熱を省略するとグリースが一気に分解・蒸発して結局Vと反応しない。V<sub>3</sub>Siの拡散生成過程においてSiに富む中間化合物の生成が抑制できていたかどうかは不明であるが、生成相としてはV<sub>3</sub>Siのみである。得られたT<sub>C</sub>は17 K、J<sub>C</sub>(overall J<sub>C</sub>)は6 Tと20 Tでそれぞれ3 $\times 10^9$  A/m<sup>2</sup> (9 $\times 10^7$  A/m<sup>2</sup>)と3 $\times 10^8$  A/m<sup>2</sup> (9 $\times 10^6$  A/m<sup>2</sup>)、また $\mu_0 H_{C2}$ (4.2K)は21Tである。優れた超伝導特性にも拘わらず長尺化に研究が移行しなかった理由として多芯線化が困難であったことと、大発展したNb<sub>3</sub>Sn線材と比べて圧倒的に有利な点が当時見あたらなかったことが挙げられる。このほかに、必ずしもマグネット用線材を目指していないが、SiO<sub>2</sub>基板にVフィルムをスパッターで蒸着させてから熱処理し、SiO<sub>2</sub>を分解させてフィルムと基板の界面にV<sub>3</sub>Siを拡散生成させる方法も報告されている(2)。この方法は350℃とい

う低温でも  $V_3Si$  の生成が可能である特徴を有する。  $J_C$  は  $3.5T$  で  $7 \times 10^9 A/m^2$  である。

### 3.3.2 V-Si-Cu三元系

$V_3Ga(Nb_3Sn)$  の拡散生成で成功を収めた Cu 添加に着眼して  $V_3Si$  にブロンズ法を初めて適用したのはブロンズ法の発明者の太刀川らである(4)。最初の試みは  $V_3Ga$  の表面拡散法に類似した方法で、Cu-(20-25)at%Si を V テープ表面に溶融メッキし(1100℃)、これを 700-1050℃ で熱処理して V と反応させて  $V_3Si$  層を生成する方法である。溶融メッキ温度が高くまた極細多芯構造にすることが困難であることから、その後は次に述べるいわゆるブロンズ法に線材化の研究が自然に移行していった。吉田、太刀川による、Si 濃度が 9.5at% 以下の Cu-Si 固溶体 (ブロンズ) 管に V 棒を挿入した複合体を出発材料にし、これを ~600℃ で中間焼鈍を入れながら冷間で線またはテープに伸線加工し 700-1050℃ で熱処理する方法(5)は、基本的には、 $Nb_3Sn(V_3Ga)$  の場合のブロンズ法で Sn(Ga) を Si に替えただけのまさにブロンズ法そのものである。彼らは、 $V_3Si$  が Cu-Si 合金と V との拡散反応で生成するがその  $V_3Si$  層は非常に薄く、むしろこの  $V_3Si$  層とブロンズの間には  $V_5Si_3$  層が優先的に厚く生成すること (Fig.3.3-1)、 $Nb_3Sn(V_3Ga)$  と異なって中間化合物のバイパスが十分でないこと、したがって、単純にブロンズ法を適用したのでは、 $J_C$  は  $3T$  で  $3 \times 10^9 A/m^2$  までは達するが overall  $J_C$  ( $3T$  で  $10^8 A/m^2$ ) に換算すると大きな値が得られないことを報告した。一方、Livingston は Cu-Si 合金中

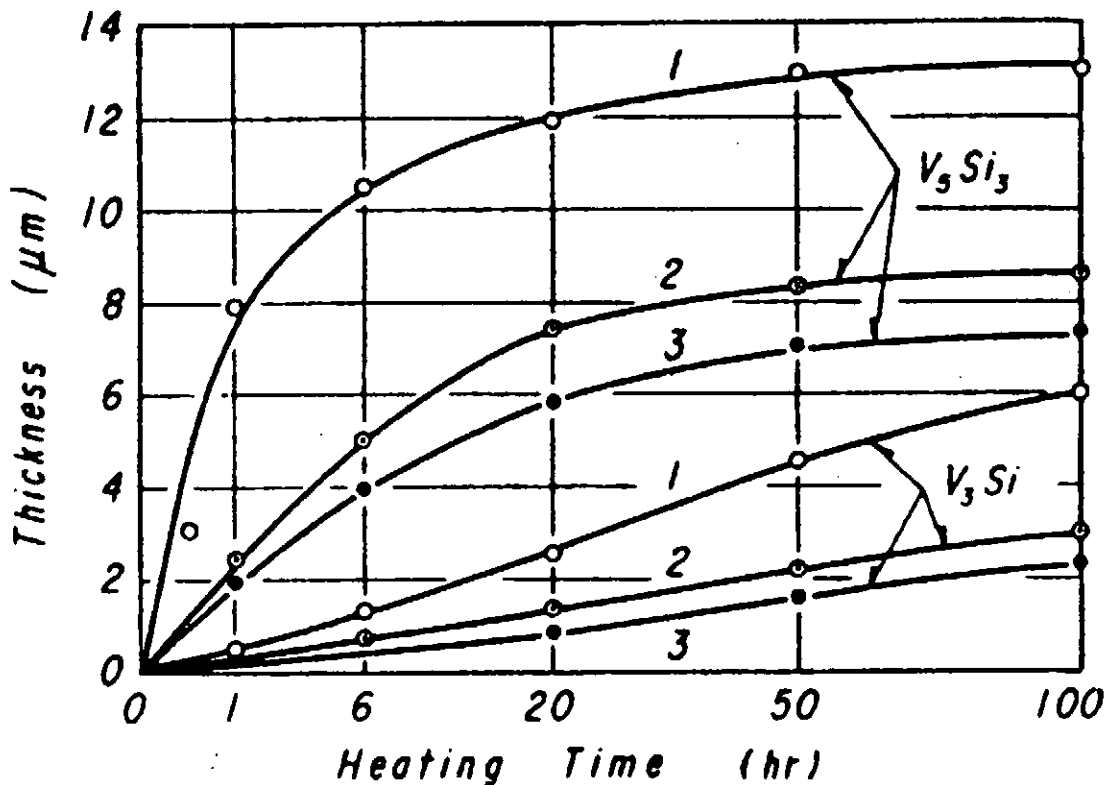


Fig.3.3-1 Thickness of  $V_5Si_3$  and  $V_3Si$  layers as a function of heating time, for [Cu-24at%Si]-coated V-tape samples reacted at (1)950℃ and (2)800℃, and for (3)bronze processed V/Cu-9.5at%Si samples reacted at 950℃(5).

のSiの化学ポテンシャルに注目して、(1)Si濃度を1at%以下にすると $V_5Si_3$ 化合物がバイパスできて $V_3Si$ のみを拡散生成できること、(2)Si濃度の高いブロンズとVとの拡散反応でも、ブロンズに含まれるSiの総量(モル数)をV/Si比で $\sim 3$ に抑制し長時間の熱処理を行えば、ブロンズのSi濃度が減少して一旦生成した $V_5Si_3$ が分解し、結局 $V_3Si$ が厚く生成することを明らかにした(6)。Cu-Si-V三元系状態図をFig.3.3-2に示す(7)。同じ結晶粒サイズで比較すると $Nb_3Sn$ に匹敵する $J_C$ が得られ、要素的ピン止め力は $Nb_3Sn$ にほぼ匹敵する(8)。しかし、 $V_3Si$ 層の占有率を高めようと長時間の熱処理を行うと、 $V_3Si$ の結晶粒が粗大化して化合物相当りの $J_C$ が減少してしまい、結局 overall  $J_C$ は低い。SuenagaらもV/Si比が $\sim 3$ でV芯径が $30\mu m$ 程度の19芯のCu-8at%Si/V線を試作したがoverall  $J_C$ は4Tで $10^8 A/m^2$ 程度で低い値しか得られていない(9)。

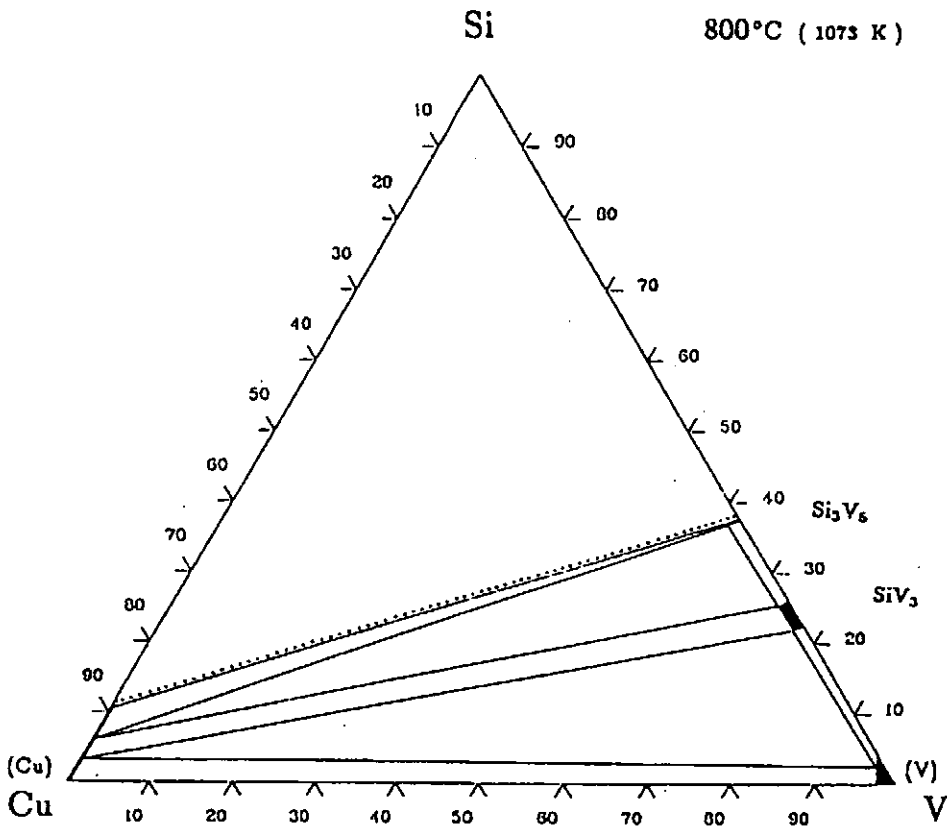


Fig.3.3-2 V-Cu-Si ternary phase diagram at 800°C(7).

Beijnenらも、太刀川らの研究に触発され、粉末冶金を利用した $Nb_3Sn$ の製造法のECN法を、 $V_3Si$ 線材の製法に適用した(10)。 $VSi_2$ 化合物と10%のCuとの混合粉末が充填されたV管を芯材にし、これとCuマトリックス材とのCu/V/( $VSi_2+Cu$ )複合体を伸線加工し熱処理する方法である。Fig3.3-3に、ブロンズ法で作製した $V_3Si$ 線材(4),(9)と比較して、 $J_C$ の磁界依存性を示す。化合物相あたりの臨界電流密度はブロンズ法とECN法でほとんど差が無い。なお、これらの $J_C$ 値は、Cuを介在しない場合と比較すると若干低めである。

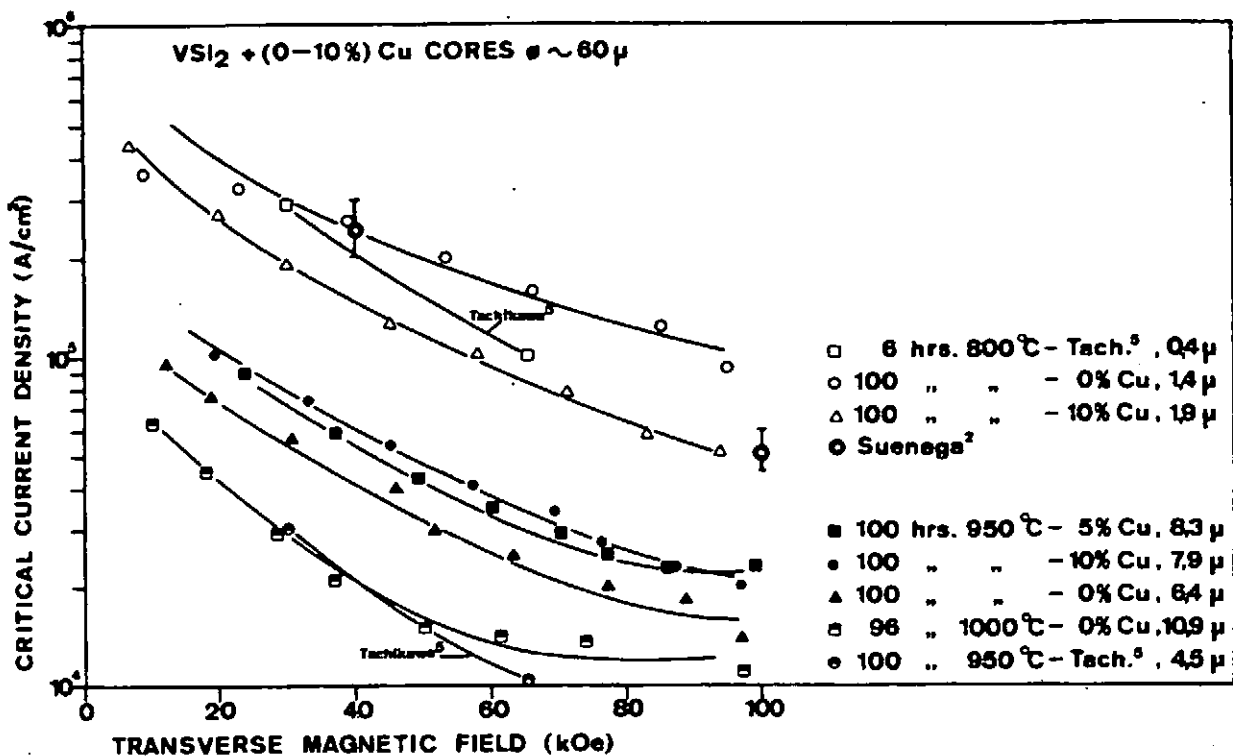


Fig.3.3-3 Critical current densities of ECN processed  $V_3Si$  multifilamentary wires(10).

For comparison, the data of the bronze processed  $V_3Si$  wire(9) and tape(4) are given in the figure.

以上述べたように、結晶粒の粗大化を抑制したまま $V_3Si$ の占有率の向上が実現できないので overall  $J_c$  は低く、そのため1980年代後半から実用化のための研究は中断していた。しかし、近年の交流超伝導機器研究の活発化にともない、 $V_3Si$ が新しい交流用化合物極細多芯線材として再び注目されつつある。これまではoverall  $J_c$  の向上に大きな障害をもたらすと考えられていた $V_5Si_3$ 層が、フィラメント間の結合電流を遮断する高電気抵抗バリアとして $Nb_3Sn$ 線材にない利点として認識されるからである。 $V_5Si_3$ の電気抵抗率は $\sim 15 \mu \Omega \text{cm}$ (4.2K)で十分大きい(14)。竹内らは、ブロンズ中のSiの総量(モル数)を $V_3Si$ に相当するV/Si比3より若干多めに調整すること及びフィラメント径を $1 \mu \text{m}$ 以下にすることによって、短時間の熱処理で拡散反応を終了させ、結晶粒を粗大化させずに、いったん厚く生成した $V_5Si_3$ の一部を $V_3Si$ に変換させる方法(改良型ブロンズ法)を考案した(11)。Fig.3.3-4に $850^\circ\text{C}$ で熱処理したときのブロンズ中の残留Si濃度、 $V_3Si$ 及び $V_5Si_3$ 化合物の層厚の時間依存性を示す。比較のため従来のブロンズ法に対応するSiが過剰(V/Si比:1.4)な場合も記されている。Siの供給を適正に抑制すると、ブロンズ中のSi濃度は比較的速やかに熱処理時間とともに低下する。それに伴い $V_5Si_3$ 層は成長が止まり逆に分解を始め、かわって $V_3Si$ 層が厚く生成する。V芯径を細くすると、拡散反応は短時間で終了する。フィラメント中の $V_3Si$ の占有



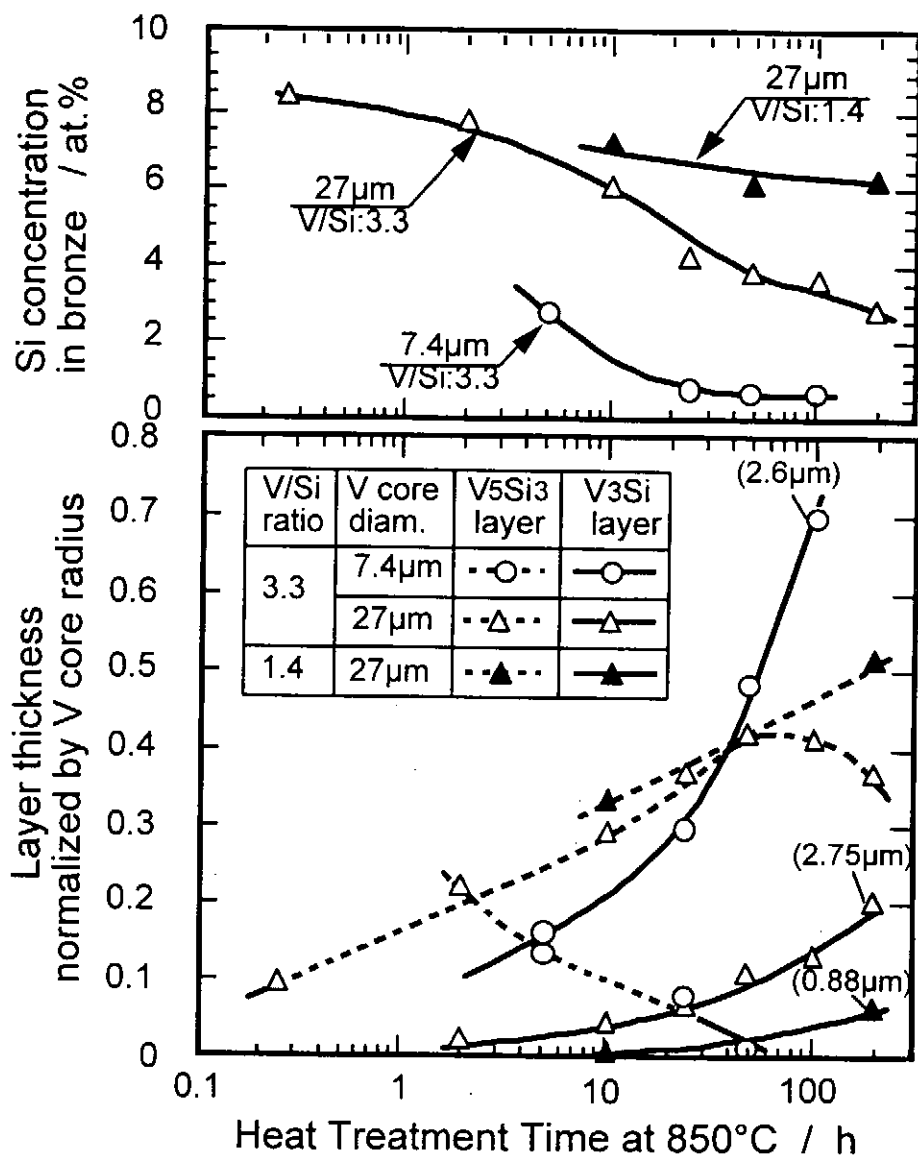


Fig.3.3-4 Residual Si concentration in the bronze, and layer thickness of  $V_3Si$  and  $V_5Si_3$  compounds normalized by V core radius as a function of heat treatment time at  $850^\circ C$  for the modified bronze-processed  $V_3Si$  multifilamentary wires with various V core sizes and overall V/Si ratios(11).

率は100時間で~90%にも達する。Fig.3.3-5に示すように、V芯径が減少するとoverall  $J_C$ は大幅に増加する。各記号の脇に記した数値は $850^\circ C$ での最適熱処理時間で、V芯径の減少とともに短くなる。V芯径が $\sim 1\mu m$ まで細くなると、高磁界特性が若干劣化するものの交流用線材で重要な低磁界のoverall  $J_C$ は引き続き増加し、5Tで $1.3 \times 10^9 A/m^2$ となり交流用ブロンズ法 $Nb_3Sn$ 線材の値に匹敵する。低磁界のoverall  $J_C$ がV芯径の減少とともに増加し続けるのは、最適熱処理時間が短くなって $V_3Si$ 結晶粒の粗大化が抑制されるためである。また、V芯径が細くなって超伝導-常伝導( $V_5Si_3$ 層, V芯)界面密度が増加して体積ピン止め力が向上していることも挙げられる。実際、平角多芯

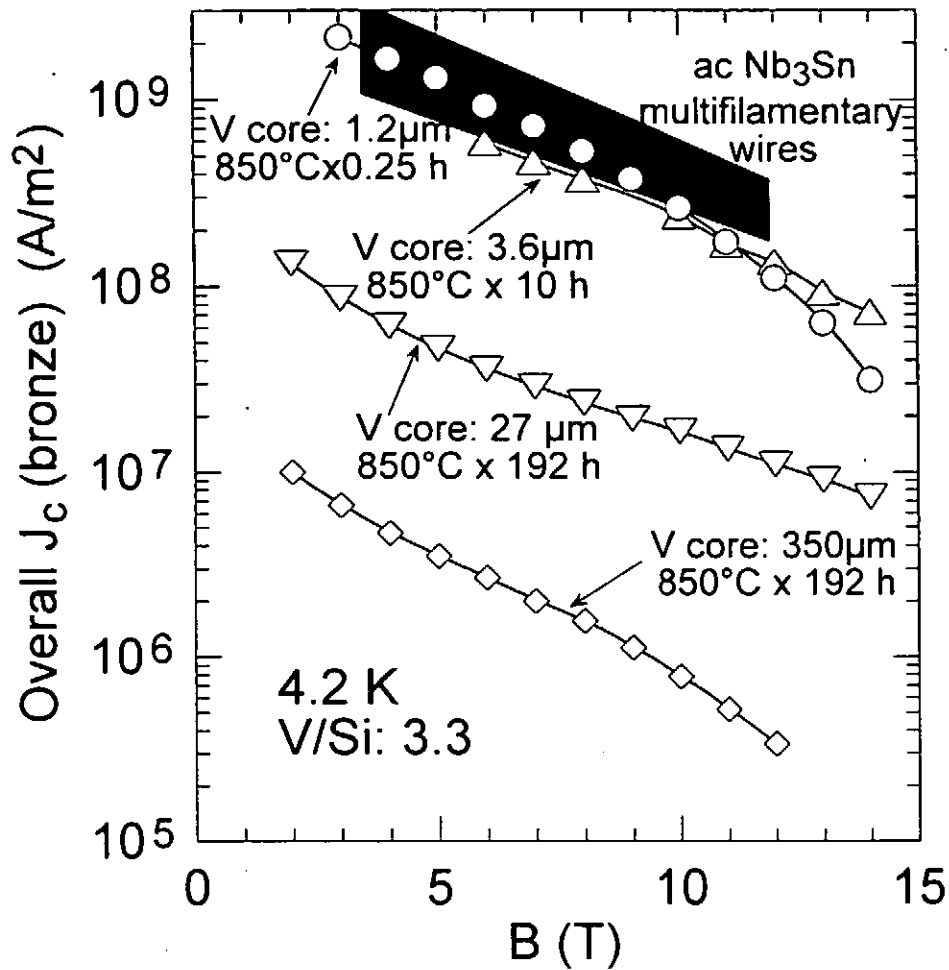


Fig.3.3-5 Overall  $J_c$  vs.  $B$  curves for the modified bronze-processed  $V_3Si$  multifilamentary wires with various  $V$  core sizes(12).

線の体積ピン止め力の磁界方位に対する角度依存性から結晶粒界と超伝導-常伝導界面のそれぞれの寄与が評価でき、 $V$ 芯径の減少とともに超伝導-常伝導界面によるピン止め力の寄与は増大する(12)。超伝導有効芯径 $D_{EFF}$ は $V_5Si_3$ 層が残っていると約 $3\mu m$ である(13)。静水圧押出しを利用せずに溝ロール等で実験室的に伸線加工したにも拘わらず、得られた $D_{EFF}$ はブロンズ法 $Nb_3Sn$ 極細多芯線に匹敵する。これは、 $V_5Si_3$ 層が、フィラメント間の結合を抑制し、交流損失の低減に有効であることを示す。

ブロンズ法 $V_3Si$ 線材の耐歪み特性は、曲げ試験(9)と引っ張り試験(15)でそれぞれ調べられている。Fig.3.3-6に示すように、 $V_3Si$ は他のA15化合物と比較して歪み感受性が最も大きい。優れた耐歪み特性が要求される核融合炉用マグネットには好ましい結果ではない。しかし、一般にフィラメント径が細くなると耐歪み特性が向上することが多いので、フィラメント径が $1\mu m$ 以下の改良型ブロンズ法 $V_3Si$ 線材について、耐歪み特性を早急に評価する必要がある。

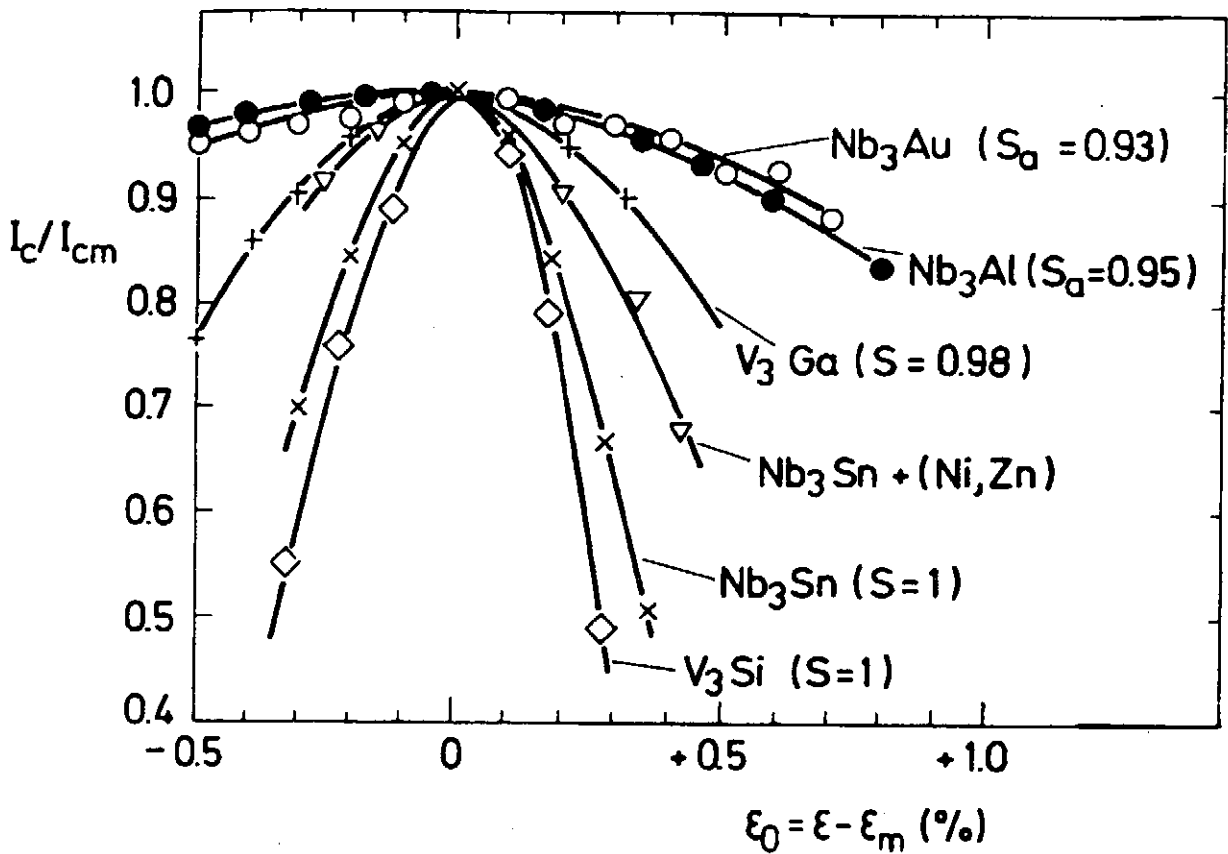


Fig.3.3-6 Tolerance to uniaxial tensile strain for a series of A15 type compounds(15).

<3.3 参考文献>

- (1) D. Koch, G. Otto and E. Saur: Phys. Lett., 4(1963) 292.
- (2) G. Oya, K. Akada, J. Kazumi, Y. Sawada and Y. Onodera, J. Appl. Phys., 56(1984), 177-183.
- (3) K. Tachikawa and Y. Yoshida: Japan J. Appl. Phys., 12(1973) 1107-1108.
- (4) K. Tachikawa, Y. Yoshida and L. Rinderer: J. Mat. Sci., 7(1972) 1154-1160.
- (5) 吉田勇二、太刀川恭治: 日本金属学会誌 37(1973) 558-564.
- (6) J. D. Livingston: J. Mater. Sci. 12(1977) 1759-1763.
- (7) Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ed. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, ASM Int'l, 1995, p.10060
- (8) J. D. Livingston: Phys. Stat. Sol.(a), 44(1977) 295-301.
- (9) M. Suenaga and W. B. Sampson: 1972 Appl. Supercond. Conf., IEEE, New York (1972), p.481-485.
- (10) C. A. M. van Beijnen and J. D. Elen: IEEE Trans. Magnetics, 11(1975), 243-246.
- (11) T. Takeuchi and K. Inoue: J. Appl. Phys., 74(1993) 6454-6456.
- (12) 竹内孝夫、伊藤喜久男、井上 廉: 低温工学, 29(1994) 386-395.
- (13) T. Takeuchi, Y. Nemoto, K. Itoh, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda: Adv. Cryo. Engr., 42(1996), in press.
- (14) F. Nava, O. Bishi and K. N. Tu: Phys. Rev. B 34(1986), 6143-6150.
- (15) R. Flükiger, R. Isernhagen, W. Goldacker and W. Specking: Adv. Cryo. Engr., 30 (1984), 851-858.

### 3.4 A15型超伝導化合物のまとめ

#### 3.4.1 はじめに

Fig.3.4-1に、各種金属系超伝導材料の $T_c$ と4.2Kにおける $B_{c2}$ を示したが、 $A_3B$ 組成のA15型化合物は、 $T_c$ と $B_{c2}$ が高く、重要な超伝導体であることがわかる。Fig.3.4-2に、A15型結晶構造を示したが、白丸で示したA原子が[100]方向に3次元的に鎖状に配列した立方晶構造となっている。このようなA15型をとりうる元素をTable 3.4-1に示したが、A,B元素の原子半径( $r_A, r_B$ )の比が1に近い時にA15型構造が安定となり、これから外れるに従い結晶化が困難となる。また、高い $T_c$ を示すA15型化合物は、Fig.3.4-1に示すように、Nb基またはV基である。なお、Nb基では $r_A > r_B$ であり、V基では $r_A < r_B$ である。

Table 3.4-1 Atomic radius (Å) of some of the constituent elements in A15 intermetallic compound,  $A_3B$ .

A atom	V : 1.31, Nb : 1.51
B atom	Si : 1.33, Ge : 1.36 Ga : 1.38, Al : 1.39 Sn : 1.45,

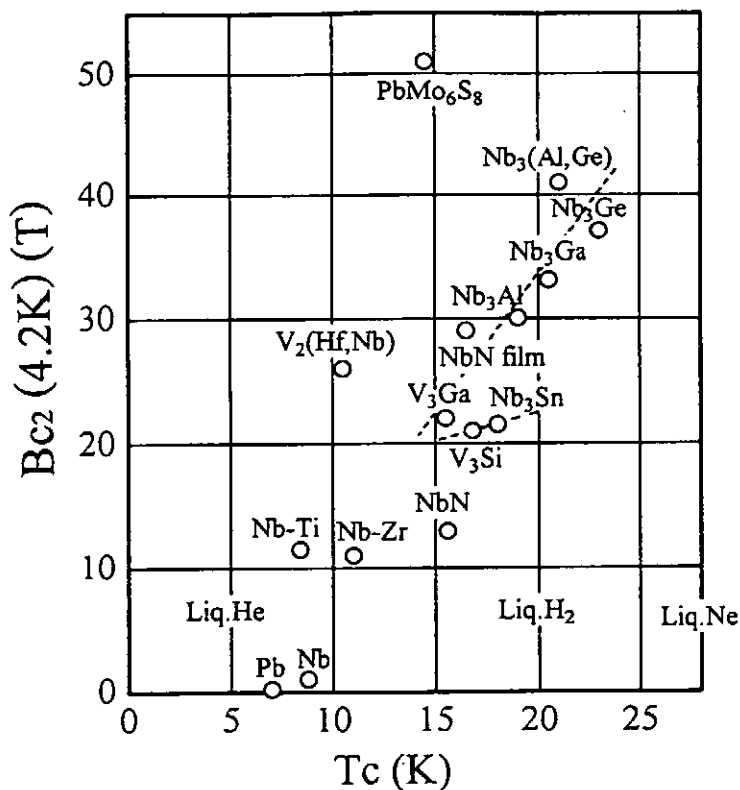


Fig.3.4-1  $B_{c2}(4.2\text{ K})$  versus  $T_c$  of different metallic superconductors

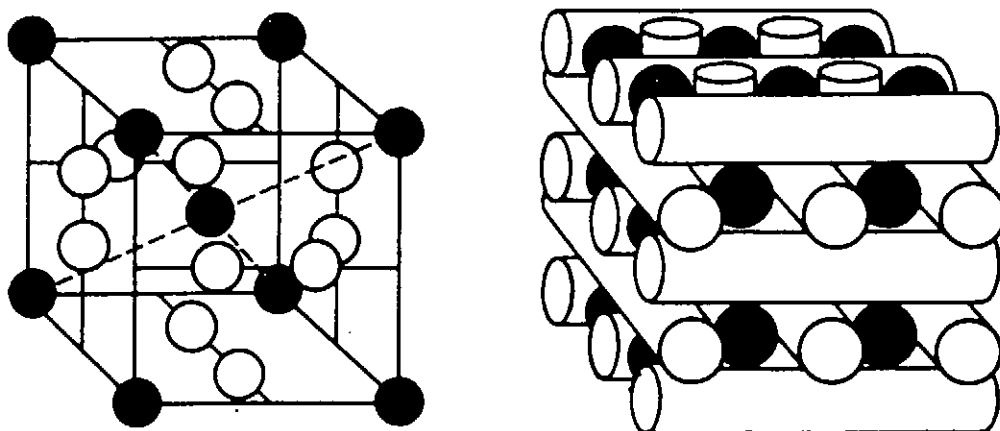


Fig.3.4-2  $A_3B$  A15 crystal structure. Open circle: A atom, Closed circle: B atom, Bar: Chain of A atoms.

### 3.4.2 A15型化合物の臨界温度 $T_c$

A15型化合物の $T_c$ に影響を与える因子についてのべる。 Fig.3.4-2のA原子のチェーン方向の原子間距離は、元素単体の結晶構造より10%程度小さく、このように密な鎖状構造がdバンドの状態密度を高めてフェルミ面電子状態密度 $N_0$ を大きくし、高い $T_c$ を生むと考えられている。 Fig.3.4-3には、A15型 $Nb_3Ge$ の格子定数と $T_c$ の関係を示したが、A原子間距離が短くなる(格子定数が小さくなる)と $T_c$ が顕著に上昇する。従ってA15型化合物の $T_c$ は、結晶構造の秩序度と $A_3B$ の組成比に敏感に依存する。

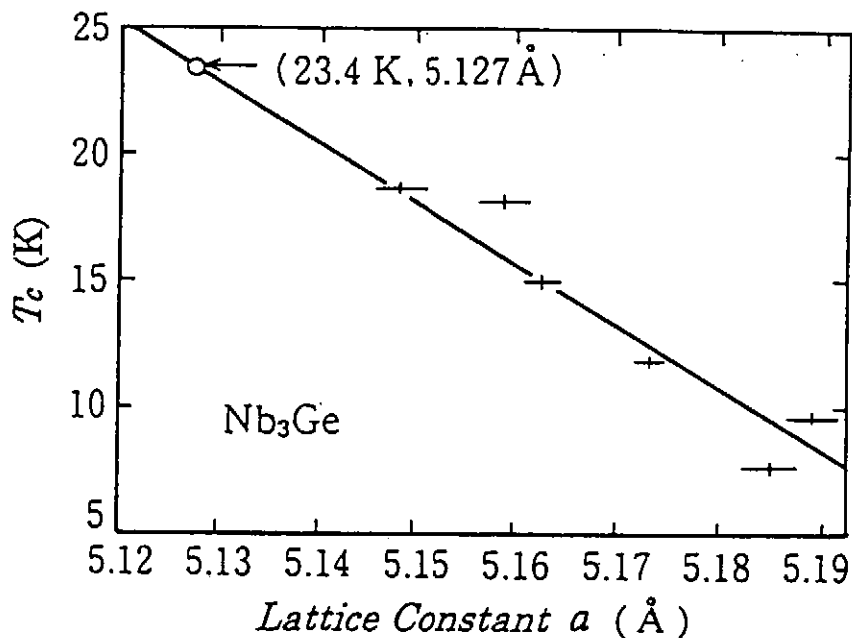


Fig.3.4-3  $T_c$  versus lattice parameter of  $Nb_3Ge$

結晶秩序度の影響の顕著な例として、Fig.3.4-4(a),(b)に、A15型化合物の $T_c$ の中性子照射による低下と、焼鈍による回復を示した。照射により、結晶秩序度が劣化すると $T_c$ が低下するが、焼鈍により $T_c$ が急速に回復し、典型的な結晶秩序度の回復の効果が見られる。

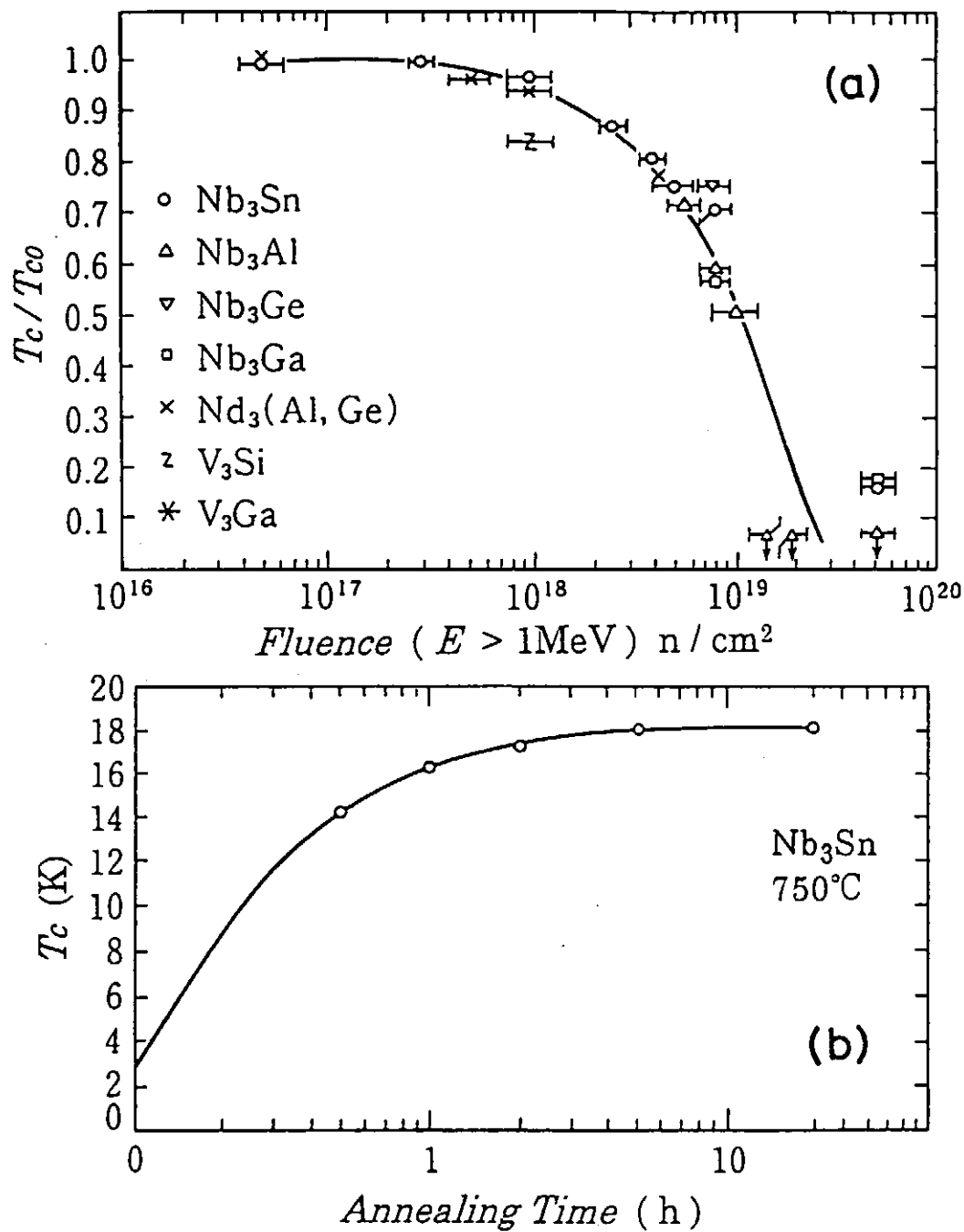


Fig.3.4-4 (a) Degradation in  $T_c$  of A15 compounds by neutron irradiation.

(b) Recovery in  $T_c$  of  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  by the annealing at  $750^\circ\text{C}$  after the neutron irradiation.

次にFig.3.4-5に、A15相の組成と $T_c$ の関係の例を示した(1)。A15相の固溶線は包晶(包析)型であり、Ga,Al,Ge等のB原子の固溶度は温度と共に減少する。1800-2000℃で25at%の化学量論比組成であったものが、1000℃では約20at%となる。A15型 $V_3Ga$ も比較的広い固溶範囲をもち、 $T_c$ はGa濃度に依存するが、温度による固溶度の変化は小さい。これに対し、 $Nb_3Sn$ と $V_3Si$ は固溶域がせまく、容易に化学量論比組成がえられる。Fig.3.4-5に示した $Nb_3Al$ 等は、高温から急冷して化学量論比に近い組成にすると高い $T_c$ がえられ、これをさらに700℃付近で焼鈍すると結晶秩序度が改善されて、 $T_c$ が若干高められる。

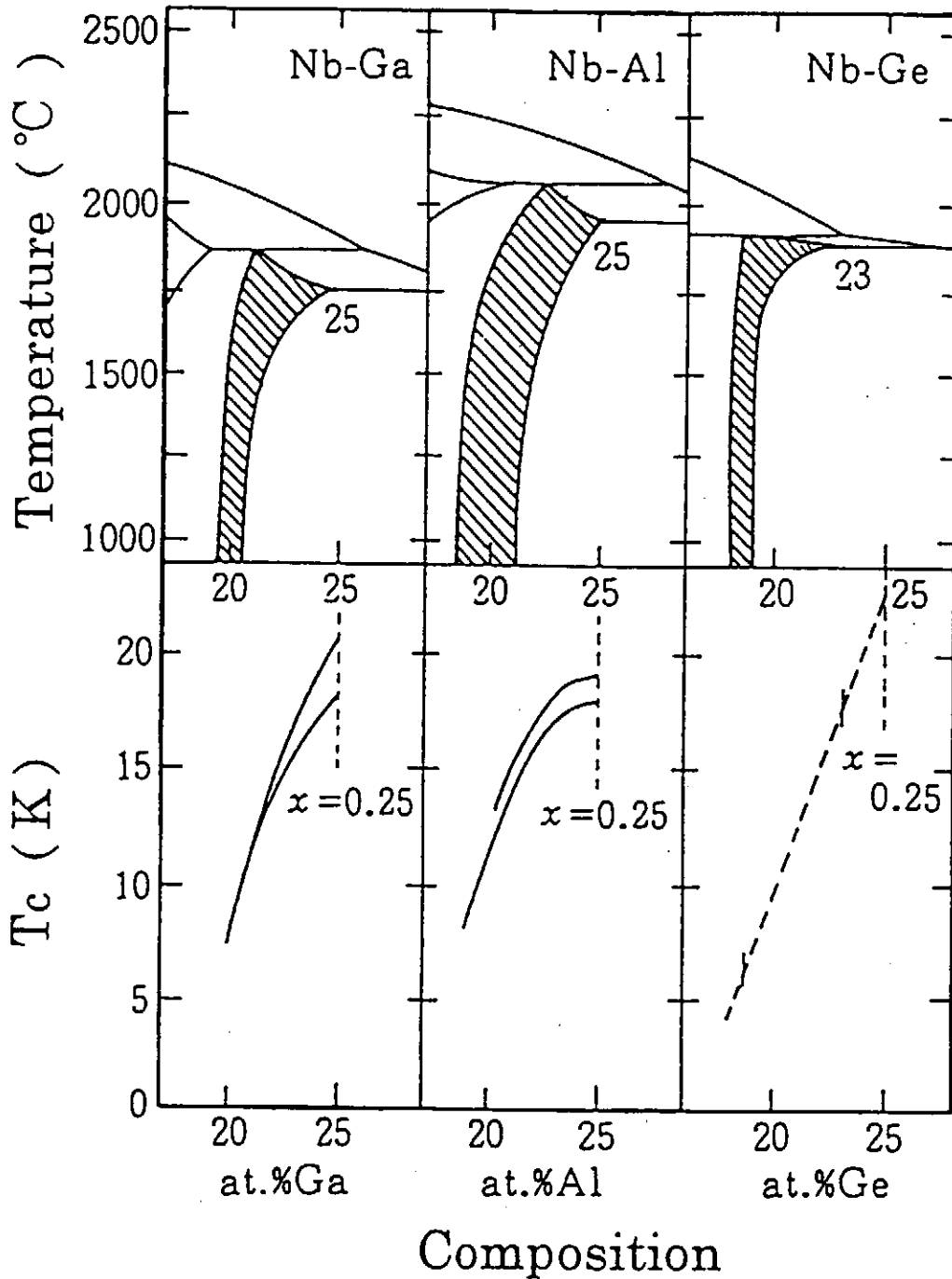


Fig.3.4-5 Phase diagram and composition dependence of  $T_c$  in Nb-Ga, Nb-Al and Nb-Ge system.

A15型化合物の $T_c$ に影響を及ぼす他の因子として、低温における格子不安定性がある。A15型化合物は、温度を下げると通常の金属材料とは逆に、結晶格子の軟化を生ずる。この格子の軟化が、BCS理論におけるフォノンと格子の相互作用を容易にし、高い $T_c$ を生じるのに役立つと考えられている。しかし、軟化に伴い結晶格子は復元性を失い、立方晶から正方晶にマルテンサイト変態する。この相変態は、低温ステージを用いた透過電顕により、 $V_3Si$ 、 $V_3Ga$ 等について直接観察されている(2),(3)。低温変態は、合金添加や不純物添加により抑制される。Fig.3.4-6にTi添加 $Nb_3Sn$ におけるTi添加量の変態温度に対する影響を示した(4)。この低温変態では、間隔の狭いラメラ組成を生じ、そのため内部摩擦が増大する。Fig.3.4-6では、Ti添加量(x原子%)の増加に従い、内部摩擦の上昇する温度(変態温度)が低下し、変化量が小さくなる。なお、このマルテンサイトラメラは、高磁界における磁束線のピン止め点となる可能性も指摘されている。

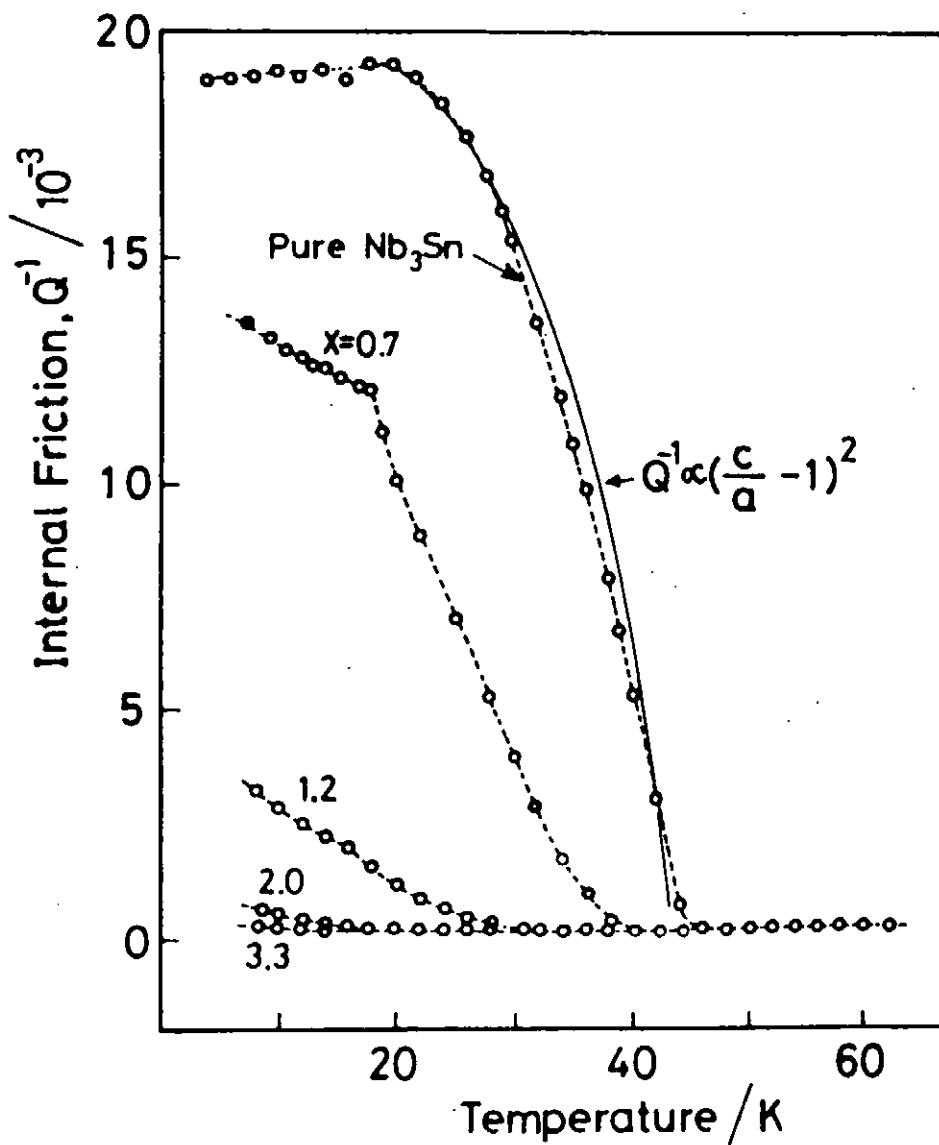


Fig.3.4-6 Temperature dependence of internal friction in  $(Nb, Ti)_3Sn$  at low temperatures. Solid line is calculated values.



この低温変態温度が低下すると、一般に $T_c$ は上昇する。Fig.3.4-7には、種々の $Nb_3Sn$ 試料の変態温度と $T_c$ の関係を示した(5)。変態温度が低下するに従い $T_c$ が上昇する傾向があり、もし格子の軟らかい立方晶状態が低温まで維持出来ると、 $Nb_3Sn$ の $T_c$ は19.0Kとなる。このような低温変態温度と $T_c$ の関係は、ラーベス型超伝導化合物についても報告されている(6)。

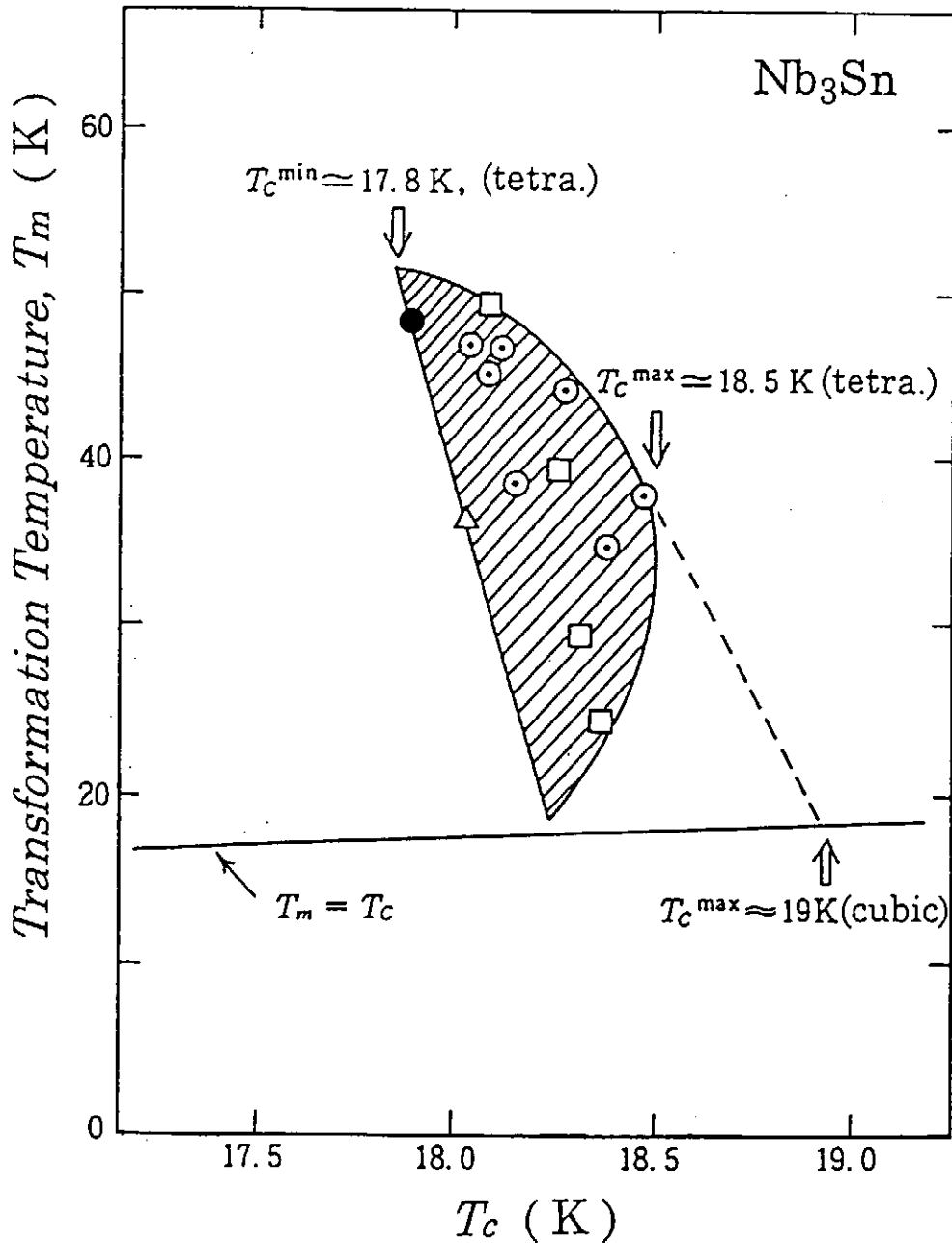


Fig.3.4-7 Relation between martensitic transformation temperature and  $T_c$  in  $Nb_3Sn$ .

### 3.4.3 A15型化合物の上部臨界磁界 $B_{c2}$

Nb-Ti等の合金系線材は、1.7Kに使用温度を下げてでも発生磁界の限界は、12Tであり、それ以上の磁界発生には $B_{c2}$ の高いA15型等の化合物系線材の使用が不可欠となる。第2種超伝導体の $B_{c2}$ は $\gamma \cdot \rho_n \cdot T_c$ に比例するため、合金添加等により $\rho_n$ を増加させると $B_{c2}$ が高められる。ここで、 $\gamma$ は電子比熱の温度係数、 $\rho_n$ は $T_c$ 直上の正常状態の比抵抗である。Table 3.4-2には、ブロンズ法 $Nb_3Sn$ におけるTi添加による $Nb_3Sn$ 中のTi量と特性の関係を示した(7)。 $\rho_n$ が増加すると $B_{c2}$ が高められるが、Ti量が多すぎて $T_c$ が低下すると $B_{c2}$ の増加も抑えられる。

Table 3.4-2 Ti concentration in  $Nb_3Sn$ ,  $T_c$ ,  $\rho_n$ ,  $B_{c2}$  (4.2K), and  $(dB_{c2}/dT)_{T=T_c}$  for bronze-processed  $Nb_3Sn$  composites reacted at 750°C for 100h.

Supecimen	Ti in $Nb_3Sn$ (at%)	$T_c$ (K)	$\rho_n$ ( $\mu\Omega \cdot m$ )	$B_{c2}$ (4.2K) (T)	$(dB_{c2}/dT)_{T=T_c}$
Nb/Cu-7Sn	0	17.2	0.08	19.5	2.0
Nb/Cu-7Sn-0.2Ti	1.05	17.7	0.21	25.1	2.45
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	1.60	17.5	0.33	26.4	2.65
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	2.71	16.2	0.41	26.1	2.65
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	3.65	15.6	0.55	24.8	2.75
Nb/Cu-7Sn-1.5Ti	3.92	15.2	0.58	24.2	2.8

一方、 $V_3Ga, Nb_3Al$ 等ではパウリ常磁性限界のために $B_{c2}$ が抑えられ、 $T_c$ を高めないと $B_{c2}$ が増加しない。従って、 $V_3Ga, Nb_3Al, Nb_3Ge$ 等では、Fig.3.4-1からもわかるように、 $T_c$ の上昇に伴い $B_{c2}$ が顕著に増加する。しかし、 $V_3Si, Nb_3Sn$ では $T_c$ を高めても $B_{c2}$ はあまり上昇せず、Table 3.4-2に示したように $\rho_n$ の増大が有効である。また、 $Nb_3Al$ 系等では、3.4.2でのべた高温からの急冷後焼鈍する2段熱処理により、Fig.3.4-8の $I_c$ -磁界曲線にみられるように、 $T_c$ のみならず $B_{c2}$ も高められる(8)。 $V_3Ga$ も $Nb_3Al$ ほどではないが、2段熱処理の効果がある(3.2節の文献(5))。一方、このような2段熱処理は、 $V_3Si$ や $Nb_3Sn$ の $T_c$ や $B_{c2}$ の改善には効果がない。

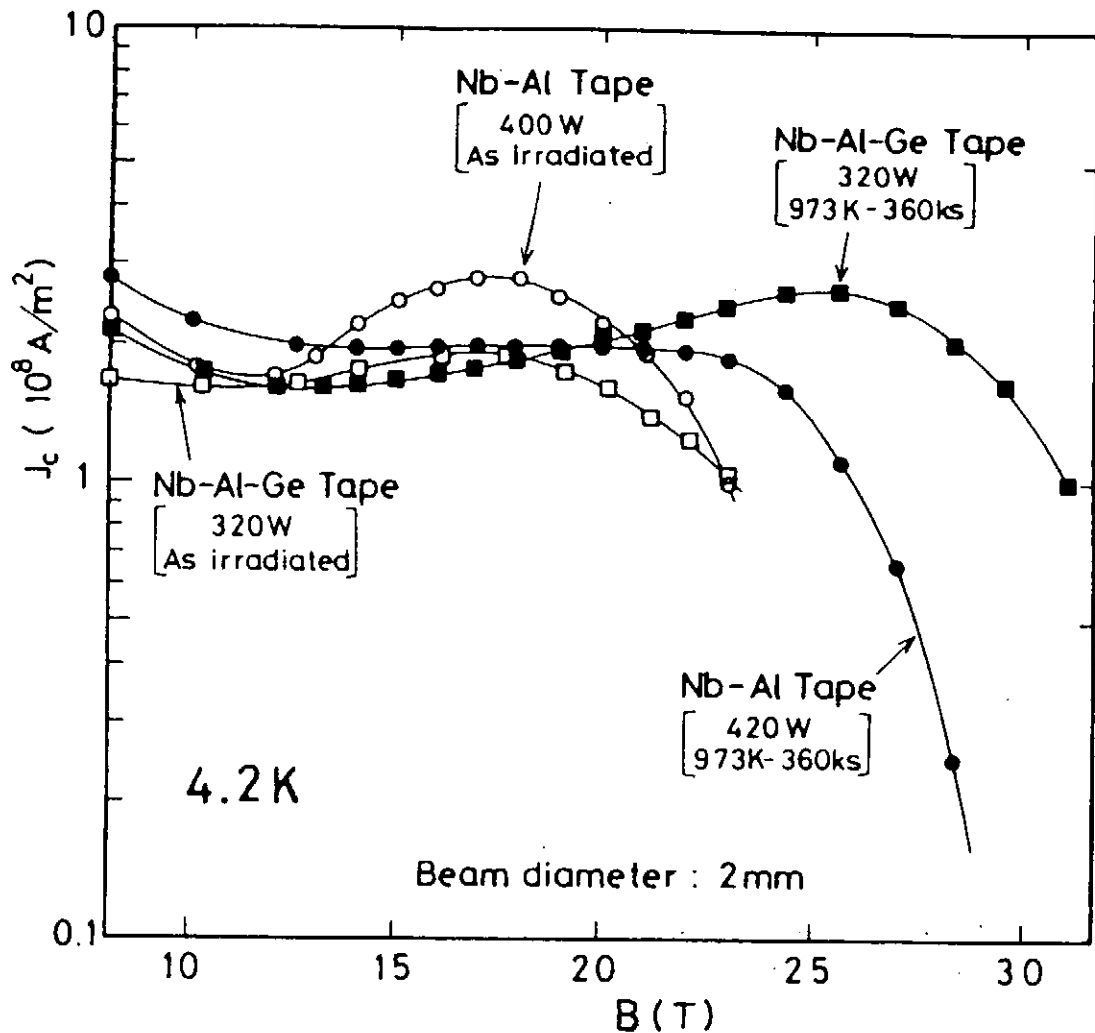


Fig.3.4-8  $J_c$ - $B$  curves of electron beam irradiated Nb-Al and Nb-Al Ge tapes.  
Solid symbols are  $J_c$  values after the annealing at 700°C for 100h.

#### 3.4.4 A15型化合物の臨界電流密度 $J_c$

Nb-Ti等の合金系線材では、強加工で生ずる転位網や熱処理による $\alpha$ -Tiの析出が有効なピン止め点となるが、金属間化合物では、Fig.3.4-9に示したように、結晶粒内には転位や析出がなく、ピン止め点として有効な欠陥は結晶粒界しか観察されない(9)。従って、金属間化合物の $J_c$ は結晶粒度に強く依存する。Fig.3.4-10には、ブロンズ法 $V_3Ga$ における粒界密度(結晶粒径の逆数)と $J_c$ の関係を示した(10)。 $J_c$ は結晶粒界密度にほぼ比例して増加する。一般に、A15型化合物を生成する熱処理温度が高くなると、結晶粒が粗大化して $J_c$ が低下する。また例えば $Nb_3Sn$ の場合、MgやGeの微量添加で結晶粒を微細化すると $J_c$ の改善がえられる(11),(12)。このように化合物系超伝導体で大きい $J_c$ をうる指針は、合金系超伝導体より単純といえる。但し、極細超伝導繊維が分散したインサイチュー線材では、繊維界面が有効なピン止め点になると考えられている(13)。なお、Fig.3.4-8の $J_c$ - $B$ 曲線にみられる、いわゆるピーク効果は、試料の結晶粒が粗く、低磁界の $J_c$ が低下したためと考えられる。しかし、ピーク磁界より高磁界側では、 $J_c$ は結晶組織に依存しなくなり、その領域におけるピン止め点は明瞭ではない(10)。

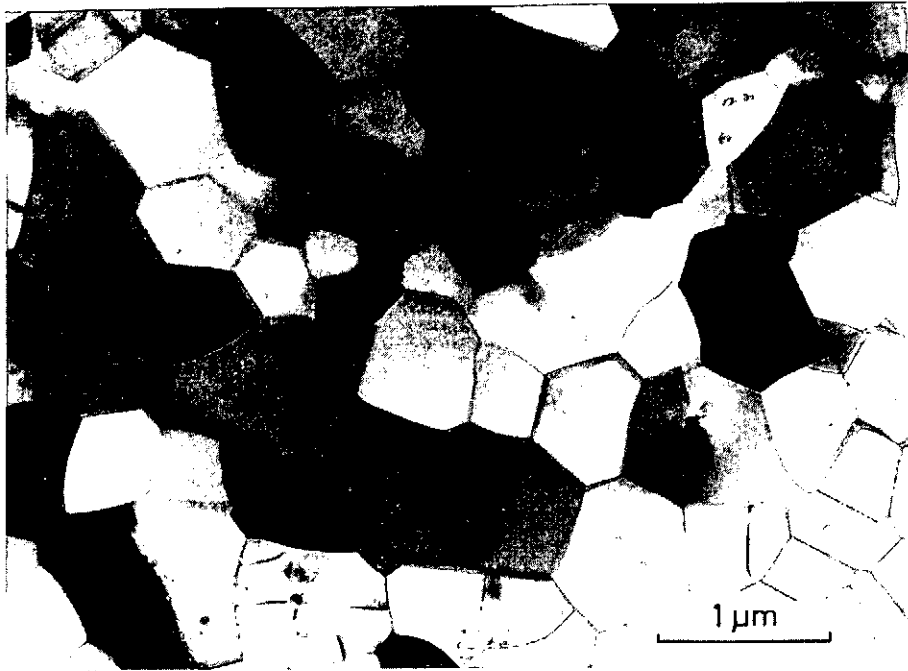


Fig.3.4-9 Transmission electron micrograph of  $V_3Ga$  grains heat treated at  $700^\circ C$  for 48h.

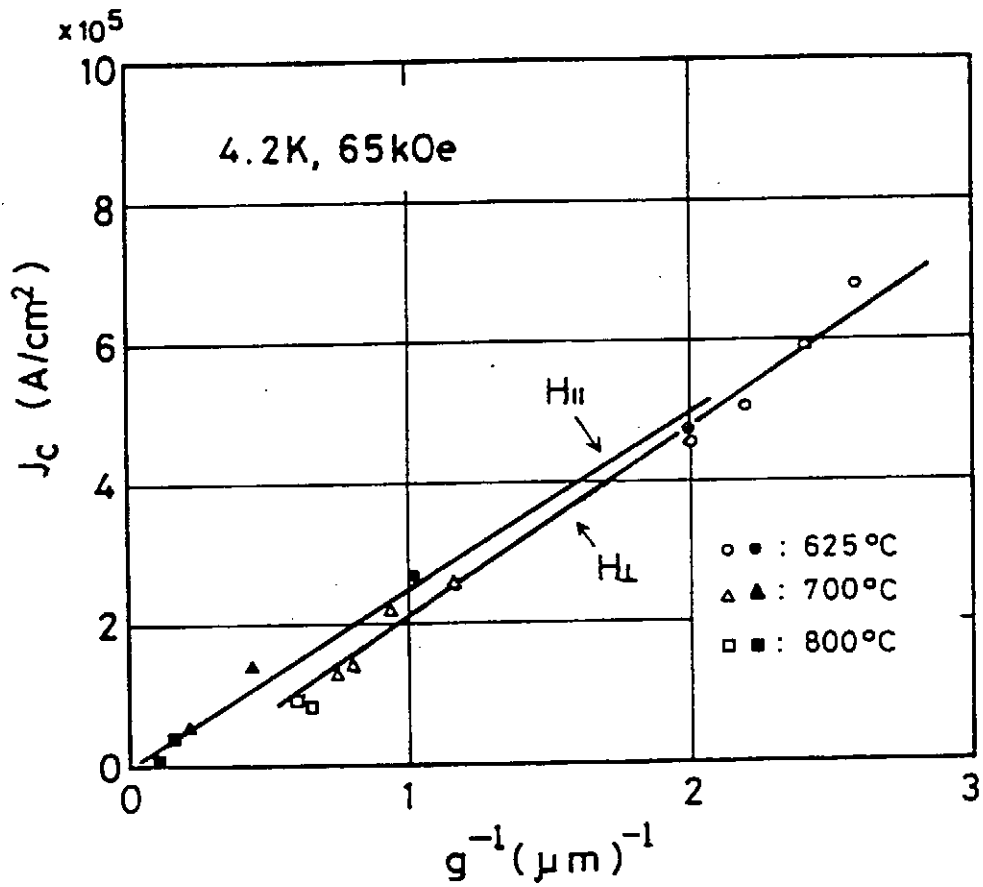


Fig.3.4-10  $J_c$  measured at 4.2 K and 6.5 T versus reciprocal of  $V_3Ga$  grain size( $g$ ).

### 3.4.5 A15型超伝導化合物の線材化プロセス

A<sub>3</sub>BのA15型化合物の線材化法をまとめると次のように分類される。

(1)直接拡散法：B元素が低融点の場合(Ga,Sn等)、高融点のNbやVテープの表面にB元素を連続的に拡散させ熱処理する。また、B元素が加工容易な場合(Sn,Al等)、Nbと複合して加工後熱処理を行う。

(2)ブロンズ法：B元素をCuと合金させてブロンズとし、NbやVの芯と複合して加工後熱処理する。CuはA15相生成を促進するのに有効である。インサイチュー法等もこの方法の一種である。

(3)粉末法：A元素とB元素の混合粉末、A<sub>3</sub>B化合物の粉末あるいはB元素に富む中間化合物とA元素の混合粉末をシース加工して熱処理する。

(4)連続蒸着法：電子ビーム蒸着、スパッターあるいはCVDを連続的にを行い、基材の上にA<sub>3</sub>B化合物をコーティングする。

一般に線材化プロセスは、シンプルなことが工業化に重要である。ブロンズ法は、大量生産が可能であり極細多芯線が加工出来るため代表的な製法となっている。ブロンズ法が通用できるA15型化合物は、V<sub>3</sub>Ga、V<sub>3</sub>Si、Nb<sub>3</sub>Sn及びV<sub>3</sub>Geに限られる。これらのうち、V<sub>3</sub>Geは本報告では、他でふれられていない。V<sub>3</sub>Geは、T<sub>c</sub>とB<sub>c2</sub>が低い、V-Al合金芯を用い、Cu-Ge合金をマトリックスとしてブロンズ法で作製すると、Fig.3.4-11に示すように、Al量に伴いT<sub>c</sub>とB<sub>c2</sub>が急激に上昇する興味ある挙動を示す(14)。

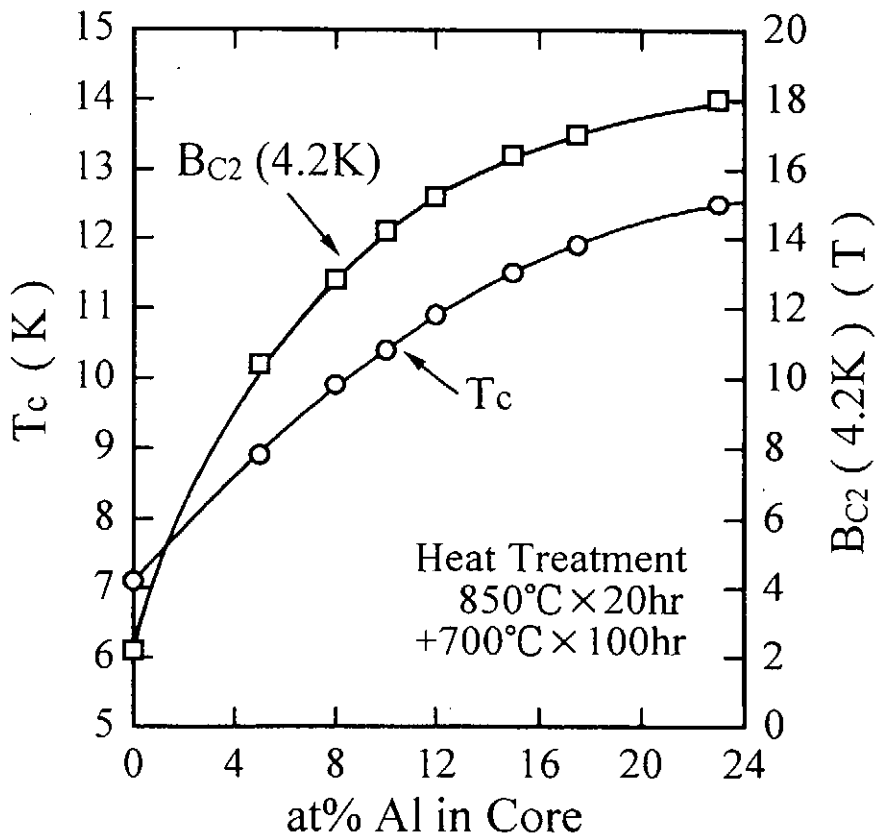


Fig.3.4-11 T<sub>c</sub> and B<sub>c2</sub>(4.2 K) versus aluminum concentration in the vanadium core for V-Al/Cu-Ge composites reacted at 850°C for 20h followed by the annealing at 700°C for 100h.

また、Fig.3.4-1に示すNb<sub>3</sub>Gaも本報告でふれられていないが、高いT<sub>c</sub>とB<sub>c2</sub>をもつ。しかし、Nb<sub>3</sub>Al同様、化学量論比のA15相が高温でしか安定でない。Nbテープを溶融Ga浴を連続的に通過させ、その表面にGaに富む中間化合物層を生成させ、ついでその両面をNbテープではさんで加工後熱処理する方法でNb<sub>3</sub>Gaテープが作製された(15)。1800℃の高温で短時間熱処理後、800℃で焼鈍すると、約20KのT<sub>c</sub>と、6.5Tで3.5×10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>のJ<sub>c</sub>がえられている。

なお、化合物極細多芯線の材料面からの最近の文献としては、(16)がある。

### 3.4.6 おわりに

A15型化合物は、金属系超伝導体で最も高いT<sub>c</sub>をもつ材料として、基礎面からも実用面からも極めて多くの研究がなされて来た。本節でのべたように、そのT<sub>c</sub>には結晶秩序度、化学量論比組成、低温変態等が影響を与える。また、B<sub>c2</sub>はT<sub>c</sub>とρ<sub>n</sub>に依存し、J<sub>c</sub>は主として結晶粒度に依存する。

なおA15型超伝導化合物には2つのグループがあると思われる。一つはFig.3.4-1に点線で示したV<sub>3</sub>Ga, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Ga, Nb<sub>3</sub>Geのグループで、他はV<sub>3</sub>Si, Nb<sub>3</sub>Snである。前者は組成がA<sub>3</sub>BよりB原子に乏しい方にずれ易く、後者はこのずれが殆どない。そのため前者に属するNb<sub>3</sub>Al等では、化学量論比組成をうるため高温からの急冷や蒸着が必要となる。そして前者では、A15相生成後の焼鈍でT<sub>c</sub>, B<sub>c2</sub>が改善されるが、後者ではその効果がない。また、実用的にも前者は超伝導特性の歪感受性が弱く、後者は強い。Flukigerらによると、結晶秩序度の高い超伝導化合物ほど歪感受性が強い(3.3節の文献(15))。さらに、前者では、B<sub>c2</sub>はT<sub>c</sub>に伴って増加し、高磁界特性の改善にT<sub>c</sub>の上昇が必要である。これに対し、後者ではB<sub>c2</sub>の増加にはT<sub>c</sub>よりρ<sub>n</sub>の増加が有効である。今後、A15型化合物には、なお特性改善の可能性が秘められていると考えられる。

本稿の内容は、文献(17)を参照にした。終わりに本節の内容に対し、参考資料を提供していただいた、大阪府立大学豊田直樹教授に深甚な謝意を表す。

### <3.4 参考文献>

- (1) R.Flukiger, "Superconductor Materials Science", Plenum Press, (1981), Chap.8.
- (2) M.J.Goringe and V.Valdre, Proc.Royal Soc., A295 (1966), P192.
- (3) E.Nembach, K.Tachikawa and S.Takano, Phil.Magazine, Vol 21 (1970), P869.
- (4) 熊倉浩明, 太刀川恭治, C.L.Snead Jr, and M.Suenaga, 日本金属学会誌, 49巻 (1985), P792.
- (5) N.Toyota et al., J.Phys.Soc.of Japan, Vol 57 (1988), P3089.
- (6) 井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 39巻 (1975) P1266; 本報告 4.2項.
- (7) H.Sekine, K.Itoh and K.Tachikawa, J.Appl.Phys., Vol 63 (1988), P2167.
- (8) 熊倉浩明, 戸叶一正, 塚本進, 入江宏定, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 51巻 (1987), P465.
- (9) E.Nembach and K.Tachikawa, J.Less-Common Metals, Vol 19 (1969) P359.
- (10) 田中吉秋, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 40巻 (1976), P515.
- (11) K.Togano, T.Asano and K.Tachikawa, J.of Less-Common Metals, Vol 68 (1979) P15.
- (12) K.Tachikawa, M.Terada, M.Endo and Y.Miyamoto, Cryogenics, Vol 33 (1993), P205.
- (13) H.Kumakura, K.Togano and K.Tachikawa, Adv.in Cryogenic Engr./Materials, Vol 28 (1982), P515.
- (14) K.Tachikawa, H.Sekine and K.Togano, IEEE Trans.on Magnetics, MAG-15 (1979), P762.
- (15) 福田左登志, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, 39巻 (1975), P544.
- (16) 竹内孝夫, まてりあ, 35巻 (1996), P220.
- (17) 太刀川恭治, "電気伝導の基礎と材料", 日本材料科学会編, 掌華房, (1991), P214.

4.1 B1型化合物と線材

4.1.1 B1型化合物

Ti、Nb、Taなどの周期律表IVA族からVIA族に入る遷移金属の炭化物や窒化物は、NaCl型の結晶構造 (Fig.4.1-1) をとるものが多く、これらはB1型化合物 (1) と呼ばれる。全般的に融点が高く、また高い硬度を有している。この系の超伝導性は、1構成原子あたりの価電子数Zによってよく整理される。Table4.1-1に示すようにZが4.0のZrCやHfCは超伝導性を示さないが、4.5あるいは5.0のNbC、MoCやNbNは、10 Kを越える臨界温度 $T_c$ をあらわす。

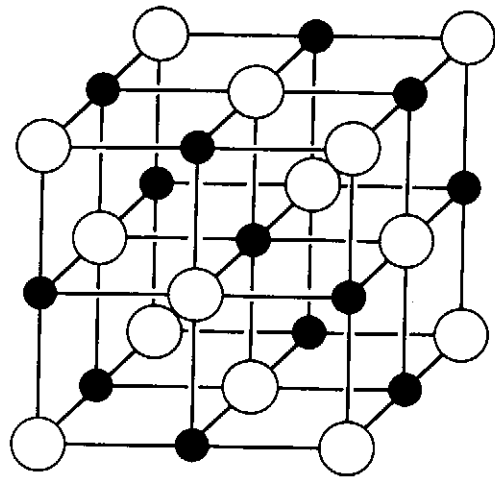


Fig.4.1-1 Unit cell of the cubic B1 structure.

Table 4.1-1 Transition temperatures, upper critical fields, lattice parameters, and valence electrons per atom in B1 compounds.

Compound	$T_c$ (K)	$B_{c2}(4.2K)$ (T)	a (nm)	Z (valence electrons per atom)
TiC	3.4	-	0.433	4
ZrC	-	-	0.469	4
HfC	-	-	0.463	4
VC	-	-	0.416	4.5
NbC	11.5	0.8-4.0	0.447	4.5
TaC	10.3	0.14-0.46	0.445	4.5
MoC	14.3	4.7-9.8	0.428	5
WC	-	-	0.427	5
TiN	5.5	-	0.424	4.5
ZrN	10.7	0.3	0.457	4.5
HfN	8.8	-	0.451	4.5
VN	8.5	-	0.413	5
NbN	17.3	15-29	0.438	5
TaN	6.5	-	0.436	5
MoN	12.5	-	-	5.5
WN	-	-	-	5.5
NbC <sub>0.3</sub> N <sub>0.7</sub>	17.8	6.7-12.5	-	4.85
(NbTi)N	18	13.5-20.0	-	-

B1型化合物の $T_c$ は、電子状態密度 $N(0)$ が小さいため、電子格子相互作用 $V$ の影響を強く受ける (Fig.4.1-2) (2)。NbCなど比較的高い $T_c$ を示す化合物では、格子振動(音響モード)におけるフォノンの分散関係に異常が現れ、特定の波数ベクトルを持つフォノン振動数が低下する。このフォノン異常が、強い電子格子相互作用を導くと考えられている。非遷移金属原子の位置に空孔が増えると $T_c$ は急激に下がり、フォノン異常は消滅する。また、超伝導特性を示さないZrCやHfCでは、フォノン異常は観測されていない(3)。

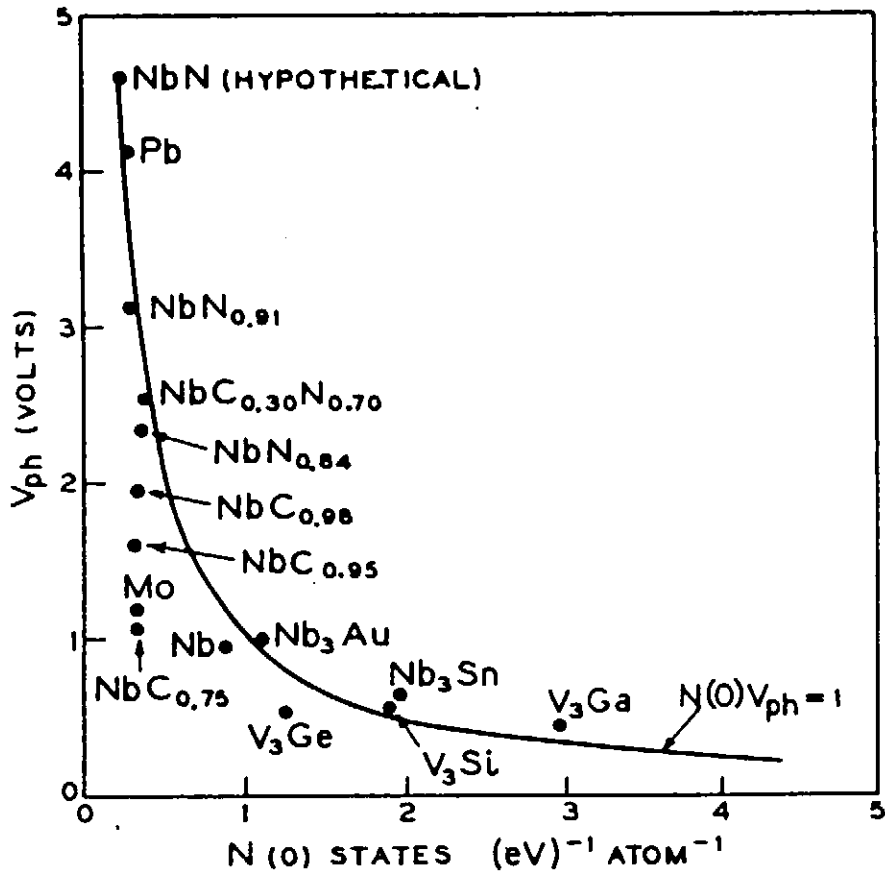


Fig.4.1-2 Values of the attractive phonon interaction as a function of the normalized density of states.

B1型化合物の中で $T_c$ が10Kを越えるものは、Nb系とMo系に多い。Nb系の代表であるNbNは、その高 $T_c$ 特性から高磁界マグネット線材や電子デバイス等への応用が精力的に研究されてきた。B1型NbNは常温で平衡相ではなく、1300℃以上の高温で存在する。また、組成(N/Nb)は化学量論比1になりやすく、Nが不足し、内部に空格子点が形成される。NbNのN原子の一部をC原子で置換したNbCNでは、B1型化合物最高の臨界温度(17.8K)が得られる。他方、Mo系は近年30Kの $T_c$ がMoNで理論的に予測され、注目を浴びるようになった。高 $T_c$ 相の実現や安定化が各機関で追究されたが、NbNを越える高 $T_c$ 特性は得られていない。ここでは、NbNを中心にB1型化合物の製法や超伝導特性の特色および線材化研究を紹介する。



#### 4.1.2 製法と超伝導特性

B1型NbN系材料の主な作製法と超伝導特性を Table 4.1-2 に示す。NbNが高融点材料であるため、初期の頃は焼結法や拡散法により作製された。NbやNbの水素化物の粉末を圧粉整形したものやNbの細線を高温高压の窒素雰囲気中で熱処理し、窒化させる方法(4),(5)である。これらの方法により、 $T_c$ が15Kを越える試料が作製されるが、上部臨界磁場 $B_{c2}$ や臨界電流密度 $J_c$ は低く、拡散法によるもので $B_{c2}=13T$ 、 $J_c=10^7\sim 10^8A/m^2$ である。この作製法は、他のB1型窒素化合物の製作によく利用される。炭化物の合成では遷移金属材料の他にカーボン粉末や $CH_4$ 等のが原材料として使われる。

Table 4.1-2 Superconducting properties of NbN-based and Mo-based B1 compounds prepared by different techniques.

Method <sup>a</sup> (Compound)	Source Materials <sup>b</sup>	Shape	$T_c$ (K)	$B_{c2}(4.2K)$ (T)	$J_c(10T)^c$ ( $A/m^2$ )	Comments	Ref.
PM(NbN)	NbH, N <sub>2</sub>	Bulk	15	8	—	—	4
D(NbN)	Nb wire, N <sub>2</sub>	Wire	16.7	13	$10^7$	—	5
SP(NbN)	Nb(T), Ar-N <sub>2</sub>	Thin Film	15-16	8-46	$5 \times 10^{10}$	on quartz and sapphire plate	10
SP(NbN)	Nb(T), Ar-N <sub>2</sub>	Thin Film	16.5	—	$1 \times 10^8(0T)$	single crystal	9
SP(NbN)	Nb(T), Ar-N <sub>2</sub>	Thin Film	15	26	$1 \times 10^9$	on hastelloy tape	21
SP(NbN)	Nb(T), Ar-N <sub>2</sub>	Fine Wire	16	30-35(e)	$2 \times 10^8$	on carbon fiber	20
SP(NbN)	Nb(T), Al(T), Ar-N <sub>2</sub>	Thin Film	16	—	$1 \times 10^9(21T)$	NbN/AlN multilayer film	12
CVD(NbN)	NbCl <sub>5</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	Thin Film	15.4	—	—	single crystal	8
CVD(NbN)	NbCl <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Fine Wire	17.8	12.5	$2 \times 10^8(7T)$	on carbon fiber	18
CVD (NbCN)	NbCl <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	Fine Wire	17	20-46(e)	$2 \times 10^9(13T)$	on carbon fiber	19
D(MoN)	Mo wire, NH <sub>3</sub>	Wire	12.95	2.5	—	—	16
D(MoC)	Mo wire, CH <sub>4</sub>	Wire	12.22	10.3	—	—	16

<sup>a</sup> PM, powder metallurgy; D, diffusion; SP, sputtering; CVD, chemical vapor deposition.

<sup>b</sup> Nb(T), Nb target for sputter-deposition.

<sup>c</sup> Measurements of  $J_c$  were performed at 4.2K. If the magnetic field differs, its strength is shown. In case of thin films, the field direction is parallel to the film plane.

<sup>e</sup>  $B_{c2}$  values were obtained by extrapolating  $J_c$  vs.  $B$  plots.

非平衡相のB1型NbNの合成には、気相状態から直接反応させるスパッタ法(6),(7)や気相成長法 (Chemical Vapor Deposition:CVD) (8)が有利である。スパッタ法では、Nb板をターゲットとして ArとN<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中でグロー放電させ、NbN薄膜を各種基板上に付着させる。気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) では、Nbの塩化物を原料とし、反応ガスとしてH<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub> (あるいはN<sub>2</sub>)を使用する。気化させたNbCl<sub>5</sub>とH<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>を混合し、約1,000℃に加熱しNbN薄膜を得る。CVD法は、スパッタ法に比べて、製作温度が高くなるため結晶粒は粗大化しやすい。しかしながら、膜堆積速度は高く、0.1μm/分以上である。スパッタ法およびCVD法ともに、T<sub>c</sub>が15K以上の試料を作製できる。また、基板にMgO単結晶(100)面を使用すれば単結晶薄膜を成長させることも可能である。NbN単結晶薄膜は(9)、J<sub>c</sub>やB<sub>c2</sub>は低い、高い安定性を有している。そのためジョセフソンデバイスの基盤材料として注目され、SQUIDや高周波デバイスあるいはコンピュータなどのエレクトロニクス応用研究に利用されている。NbNのB<sub>c2</sub>やJ<sub>c</sub>は、スパッタ薄膜の出現により、著しく向上した。また、興味深いことにそのB<sub>c2</sub>やJ<sub>c</sub>は、磁場印加方向に対して強い異方性を表す。Fig.4.1-3は、内部構造の異なるスパッタ薄膜の膜面に垂直方向と平行方向で測定したB<sub>c2</sub>の温度依存性(10)である。

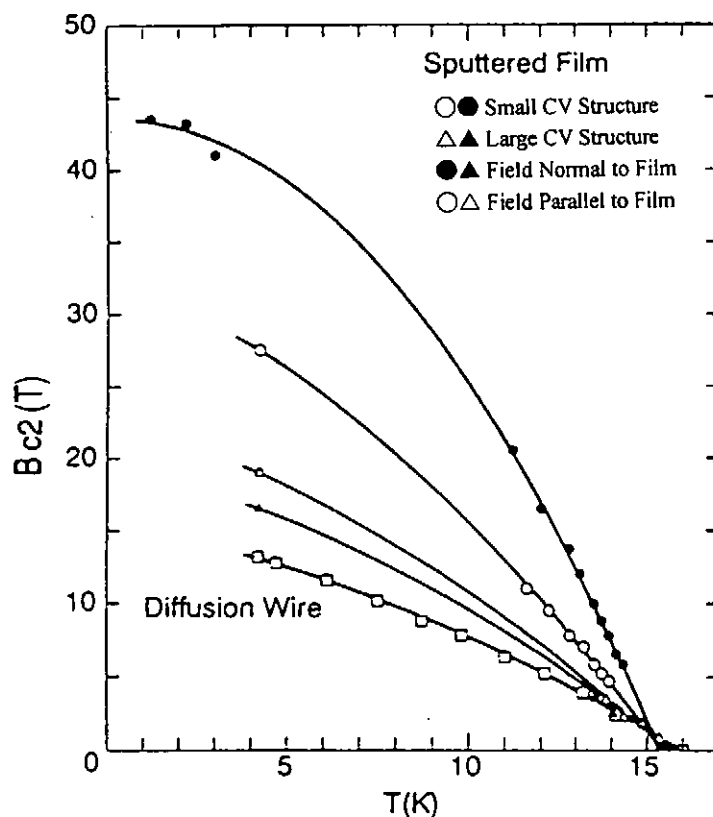


Fig.4.1-3 Temperature dependence of upper critical magnetic field in NbN. The sputtered film consists of columnar grains and voids and its structure is shown as the CV structure.

NbNスパッタ薄膜は、立方晶の[111]方向が基板面に垂直になった微細な柱状晶構造をとる (Fig.4.1-4)。このような薄膜では、膜面に垂直方向で高い  $B_{c2}$  が得られる。また、この柱状晶の粒径が減少すると  $B_{c2}$  は増大し(11)、4.2 Kで 20~40 Tに上昇する。  $J_c$  は、4.2Kでは15Tの磁場で  $1 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  を越える。膜厚が小さな試料 (~100nm厚) では、20Tで  $1 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$  台(12)に達するものもある。NbNとAlNを交互に積層した多層膜(13)では、各NbN層の結晶粒が微細化され、高磁場 (10~20T) における  $J_c$  は  $10^9 \text{ A/m}^2$  台を維持するようになる。以上のように、B1型NbNでは、膜構造や結晶粒径を制御することにより、A15型化合物系材料と同程度の高磁界性能を実現することが可能である。

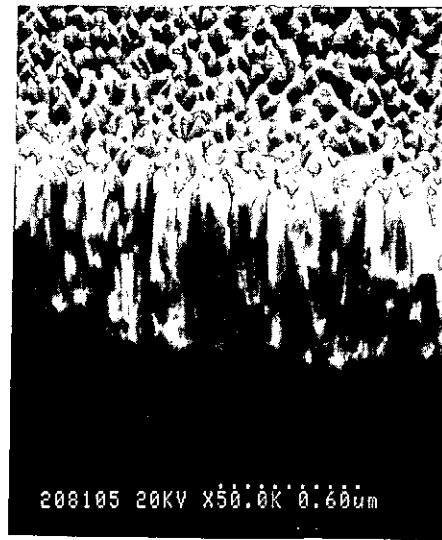


Fig.4.1-4 A SEM photograph of sputtered NbN film which consists of columnar grains grown perpendicularly to quartz surface.

高  $T_c$  の期待されたMo系材料の拡散法による作製結果(14)をTable 4.1-2に併記した。MoCでは安定なB1型構造が実現される。MoNになるとWC型の六方晶系構造の結晶相が大部分を占め、B1相の生成は非常に少ない。気相法による方法では、B1相の単相薄膜の合成報告はあるが、 $T_c$  は13K程度に留まっている(15)。

#### 4.1.3 線材化研究

NbNは、A15型化合物超伝導体に比較して機械的特性に優れており、1%程度の歪みを加えても大きな特性劣化はみられない(Fig.4.1-5)(16)。また、元来内部に原子欠陥を含みやすいためか、放射線照射(Fig.4.1-6)(17)等による欠陥導入に対しても強い耐性を示す。このようなNbNの特色が核融合等の放射線環境下で使用できる線材として注目され、近年長尺線材化の研究が、CVD法やスパッタ法により米国・ドイツ・日本などで進められている。基板には、カーボンファイバーやハステロイ等の金属テープやワイヤーが使用される。カーボンファイバーは、軽量で機械的に高強度であり、また表面に形成されるNbN層と反応し、より  $T_c$  の高いNbCN相を成長させる(18)。G. Wahl(Brown Boveri & Cie)(19)らは、反応プロセスを2回にわけたCVD法により、カーボンファイバー上へB1型NbN相を連続的に製作している。最初のプロセスでは、 $\text{NbCl}_5$  と  $\text{N}_2$  および  $\text{H}_2$  のCVD反応により、カーボンファイバー上に安定な六方晶NbNを作製する。この六方晶NbNを  $\text{CH}_4$  と  $\text{NH}_3$  の混合ガス雰囲気中で熱処理することにより、B1型NbCN相に変える。このようなプロセスを用いて作製した  $0.1 \mu\text{m}$  厚の薄膜では、 $J_c(13\text{T})$  は  $2 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  に達する。スパッタ法による線材化の研究には、高速製作ができるマグネトロンスパッタリングが利用される。M. Dietrich(Kernforschungszentrum Karlsruhe)(20)らは、対向するNbNターゲットの中でカーボンファイバーを移

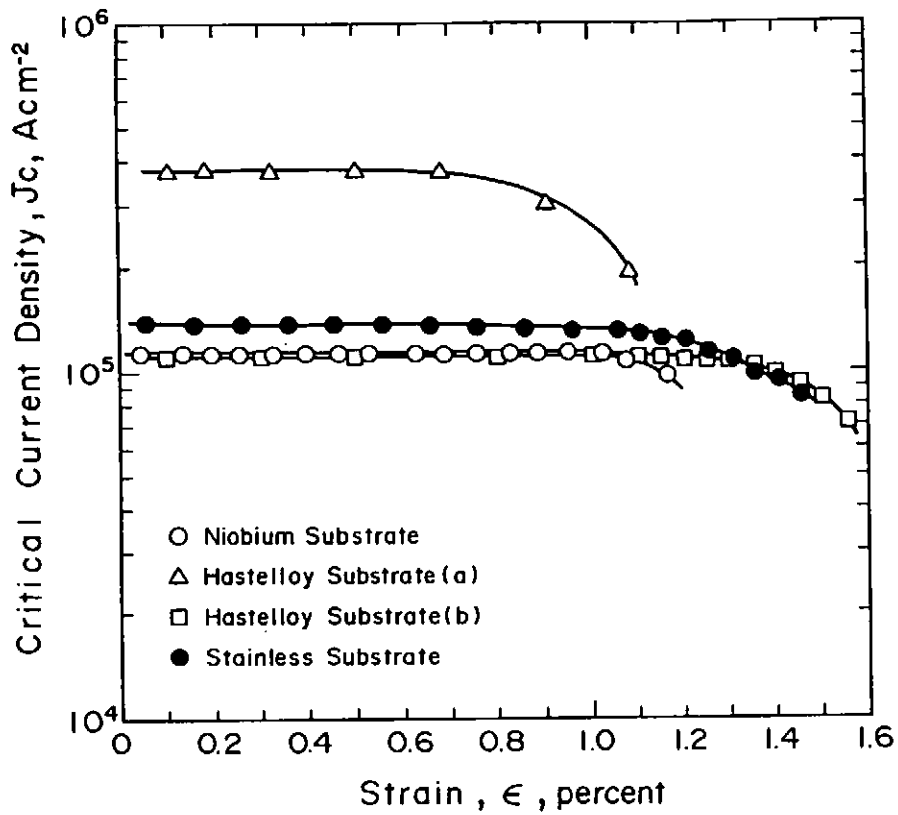


Fig.4.1-5 Strain dependence of the critical current density in NbN films deposited on Nb, Hastelloy and Stainless Steel tapes at 9T except Nb tape(8T).

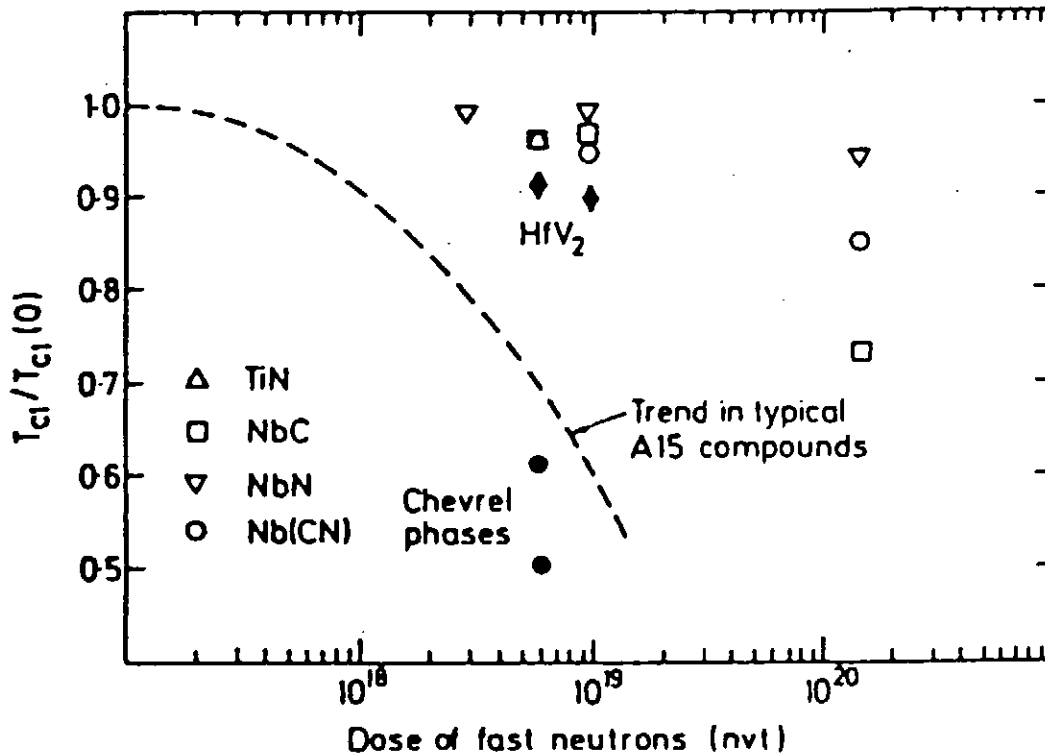


Fig.4.1-6 Fractional reduction in onset critical temperature vs dose of fast neutrons for several superconducting B1 compounds.

動させ、その上に厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ のNbN膜を付着させ、 $4.2\text{K}$ で $J_c(13\text{T})$ が $10^9\text{A/m}^2$ の特性を得ている。R.T.Kampwirth (Argonne National Laboratory)(21)らは、実用レベルでのNbN線製造の可能性を検討するため、約 $0.1\ \mu\text{m}$ /分の高堆積速度で Hastelloyテープ上に、数 $\mu\text{m}$ 厚のNbN膜を作製している。このような高膜厚になると、やはり $B_{c2}$ や $J_c$ は低下するが、それでも膜面に平行方向での $B_{c2}(4.2\text{K})$ は $26\text{T}$ に、 $J_c(20\text{T})$ は $1\times 10^8\text{A/m}^2$ に達する。金属テープや細線上への連続作製の報告もあり、これまで数m長のNbN材がスパッタ法で試作されている(22),(23)。最近になり、NbN線の安定化法も検討され、カーボンファイバー上にスパッタ蒸着されたNbCN極細多芯線を、溶融Alで液体浸透する方法(24)が提案されている。代表的なNbN薄膜やテープ材の $J_c$ の磁場依存性をまとめてFig.4.1-7に示す。CVD法では、膜構造を確実に制御できる製作プロセスを実現させることが重要である。他方スパッタ法は、線材化の手法としては膜堆積速度が低い。膜堆積速度が高く効率のよいスパッタ方式を開発することが課題であろう。

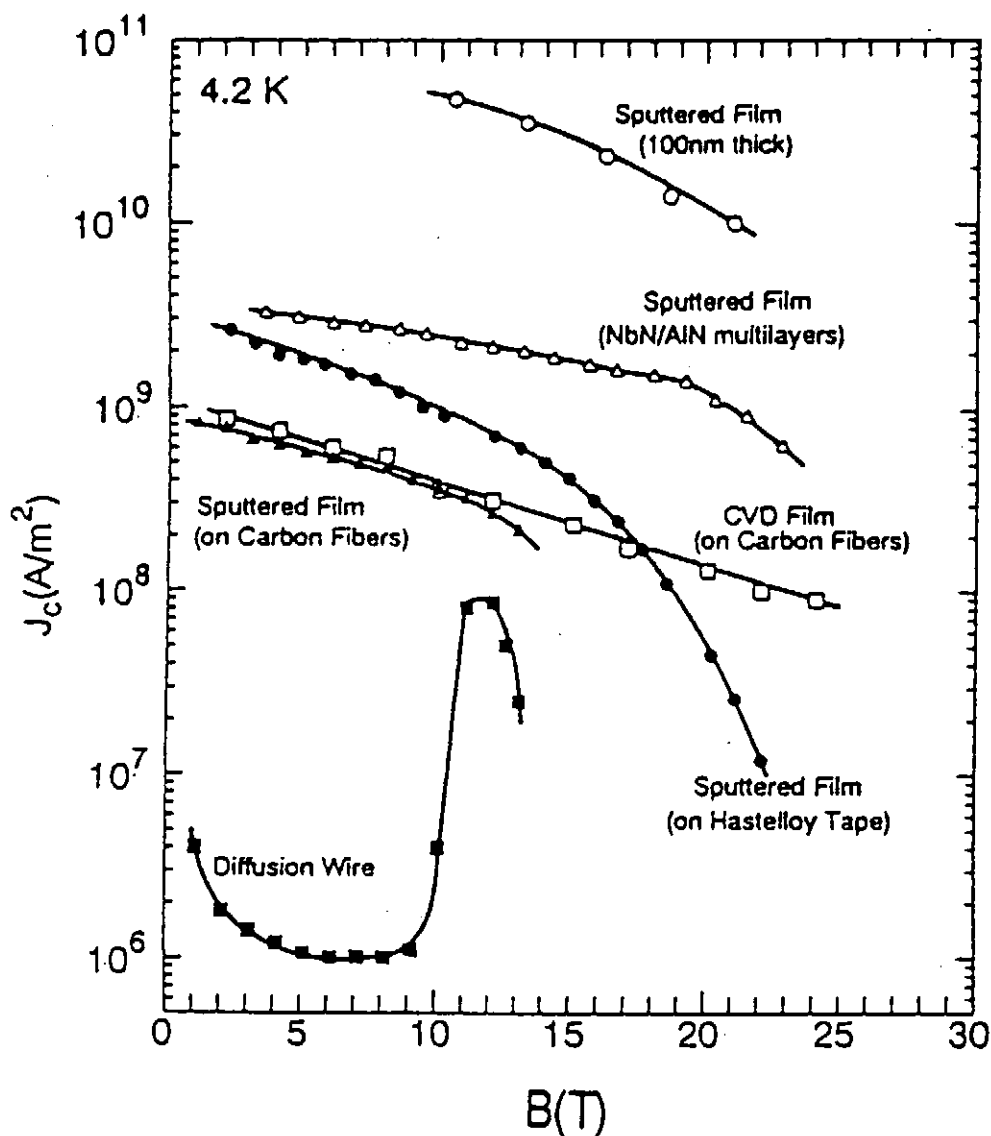


Fig.4.1-7 Magnetic field dependence of the critical current density in NbN.

#### <4.1 参考文献>

- (1) 例えばM.Suzuki : Composite Superconductors, ed. K.Osamura (Marcek Dekker, 1993) 270-285. L.B.Dubrovskaya and S.Z.Nazarova : Phys. Stat. Sol. (a)83(1984) 11-38
- (2) T.H.Geballe et al.,: Physics 2(1966)293-310
- (3) W.Weber: Phys. Rev. B8(1973)5082-5092
- (4) N.Pessall and J.K.Hulm : Physics 2(1966) 311-328
- (5) K.Hechler, E.Sauer, and H.Wizgall : Z. Physik 205(1967) 400-408
- (6) T.Mitsuoka et al.,: J. Appl. Phys. 39(1968) 4788-4791
- (7) J.R.Gavaler et al.,: J. Vac. Sci. Technol. 6(1969) 177-180
- (8) G.Oya and Y.Onodera : J. Appl. Phys. 45(1974) 1389-1397
- (9) S.Kosaka and Y.Onodera : Jpn J. Appl. Phys. Suppl.2 Pt.1(1974) 613-616
- (10) A.Ashkin, J.R.Gavaler, and J.Gregg : J. Appl. Phys. 55(1984) 1044-1047
- (11) M.Suzuki, M.Baba and T.Anayama: Jpn. J. Appl. Phys. Supplement 26-3(1987)947-948
- (12) J.R.Gavaler et al.,: IEEE Trans. Magn. MAG-17(1981) 573-576
- (13) J.M.Murduck et al.,: Appl. Phys. Lett. 52(1988) 504-506
- (14) H.Bauer, E.Sauer and D.Schechinger: Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys. 14(1975)55-59
- (15) H.Ihara et al.,: Phys. Rev. B31(1985)3177-3178
- (16) J.W.Ekin, J.R.Gavaler, and J.Gregg : Appl. Phys. Lett. 41(1982) 996-998
- (17) D.Dew-Huges and R.Jones : Appl. Phys. Lett. 36(1980) 856-859
- (18) W.D.Smith et al.,: IEEE Trans. Magn. MAG-11(1975) 182-184
- (19) G.Wahl and F.Schmadeser : J. Mater. Sci. 24(1989) 1141-1158
- (20) S.Ohshima, M.Dietrich, and G.Linker : J. Appl. Phys. 57(1985) 890-896
- (21) R.T.Kampwirth et al.,: IEEE Trans. Magn. MAG-21(1985) 459-462
- (22) M.Suzuki et al.,: Proc. MRS Int. Meet. on Advanced Materials Vol.6, Tokyo, 1989, 77-81
- (23) H.Morita et al.,: Jpn. J. Appl. Phys. 26 Suppl.26-3(1987) 953-954
- (24) L.T.Summers et al.,: Advances in Cryogenic Engineering Materials 34(1988) 835-842

## 4.2 C15型化合物と線材

### 4.2.1 超伝導 C15 型化合物の特長

2対1の組成比を持つ立方晶の稠密充填構造金属間化合物である C15 型化合物の中で超伝導を示す物質が数多く知られているが、実用的に興味深いのは、高い  $H_{C2}(4.2\text{ K})$  を示す  $V_2Zr$  基及び  $V_2Hf$  基の C15 型化合物に限定される。この化合物は Table 4.2-1 に示すように第3元素添加により、 $T_c$  及び  $H_{C2}$  が向上するのが特徴である。特に Zr、Nb、Ta、又は Cr を  $V_2Hf$  に添加すると  $T_c$  は 10 K 程度までに向上する。これらの値はさほど高いとは言えないが、 $\mu_0 H_{C2}(4.2\text{ K})$  は 20 T を越える極めて高い値を示し(1)、実用  $Nb_3Sn$  線材の  $H_{C2}(4.2\text{ K})$  値に匹敵するので実用面から興味を引き、種々の線材化研究が試みられた。 $V_2(Hf, Zr)$  3 元化合物における擬 2 元化による典型的な  $H_{C2}$  及び  $T_c$  の向上を Fig.4.2-1 に示した。なお、後述するように C15 型化合物の特性は中性子照射や、機械的歪みを受けても、なかなか劣化せず、その点でも実用的興味を引いた。

Table 4.2-1  $T_c$  and  $H_{C2}(4.2\text{ K})$  values obtained for binary and ternary C15 type compounds based on  $V_2Hf$  and  $V_2Zr$ .

	$T_c$ (K)	$H_{c2}(4.2\text{ K})$ (T)
$V_2Zr$	8.6	11
$(V, Nb)_2Zr$	9.8	12.8
$(V, Ta)_2Zr$	9.3	15.1
$(V, Mo)_2Zr$	9.0	13.0
$V_2Hf$	9.3	21.8
$V_2(Hf, Zr)$	10.1	24.0
$(V, Nb)_2Hf$	10.4	25.7
$(V, Ta)_2Hf$	10.0	26.1
$(V, Cr)_2Hf$	9.9	23.4
$(V, Mo)_2Hf$	9.4	—
$(V, Mn)_2Hf$	9.8	—

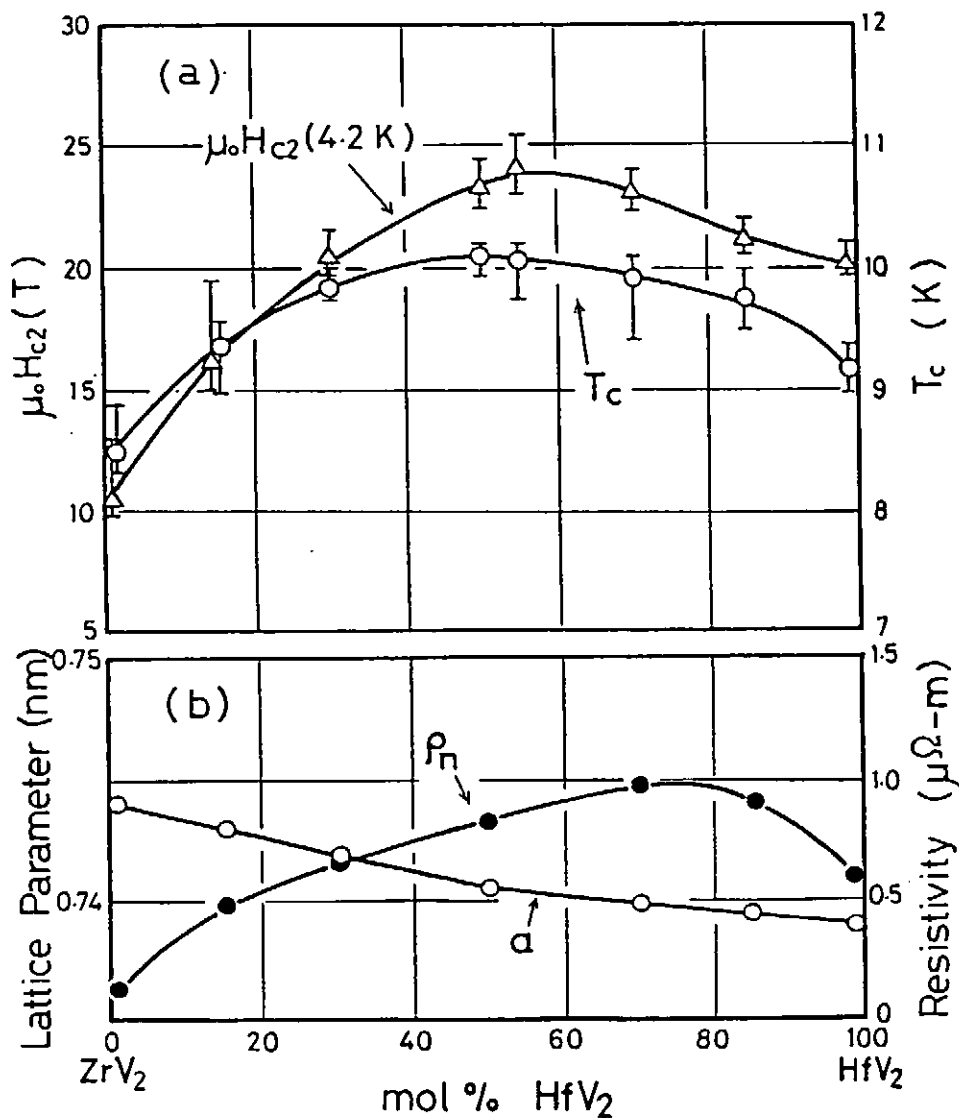


Fig.4.2-1  $T_c$ ,  $H_{c2}(4.2 \text{ K})$ , normal-state resistivity  $\rho_n$ , and lattice parameter  $a$  for pseudo-binary C15 type compound  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  as a function of mole percent  $V_2Hf$ .

この材料がからんだ物性も数多く報告されている。100 K 付近より低温にすると、 $V_2Hf$ の結晶構造は cubic から orthorombic へ、また、 $V_2Zr$  は cubic から rhombohedral へ少し歪んで、マルテンサイト変態を起こす(2)(3)。Fig.4.2-2 に  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  擬二元化合物のマルテンサイト変態温度の組成依存性を示した。 $V_2Hf_xZr_{1-x}$  擬二元化合物は orthorombic と rhombohedral の低温相境界  $x=0.5$  で最高の  $T_c$  と最低のマルテンサイト変態温度 ( $T_1$ )を示し(2)(4)、 $T_1$  と  $T_c$  に強い相関が見られた。この相関は他の  $V_2Hf$ 基及び  $V_2Zr$ 基の C15 型化合物に一般的に見られることが明らかにされている。



$V_2Hf$ が比較的低い $T_c$ を示すにもかかわらず極めて高い $H_{C2}$ を示す理由は、この物質の電子比熱係数が極めて大きいことと、重いHf原子の持つスピン軌道散乱効果を考慮すると説明できる(4)。さらに $V_2Hf_xZr_{1-x}$ 擬二元化合物では、ピッカース硬度がFig.4.2-2に示すように化合物としてはかなり低いことや、デバイ温度も187~219 Kと低いこと等が報告されている(4)。

超伝導線材化法として現在までに、[1]C15型化合物を含むV-Hf-Nb-Ti合金を冷間ロール加工して、テープ線材を作成する方法(5)、[2]熔融状態のV-Hf-Zr合金を急冷し、非晶質テープを作成し、熱処理によりC15相を析出させるテープ線材作製法(6)、及び[3]VとZr-Hf合金の複合体を熱処理して相互拡散反応によりC15型化合物を生成する線材化法等が報告されている(7)(8)。これらの線材化法で、実用的な極細多芯線材が作製できたのは相互拡散反応を利用した製法だけである。

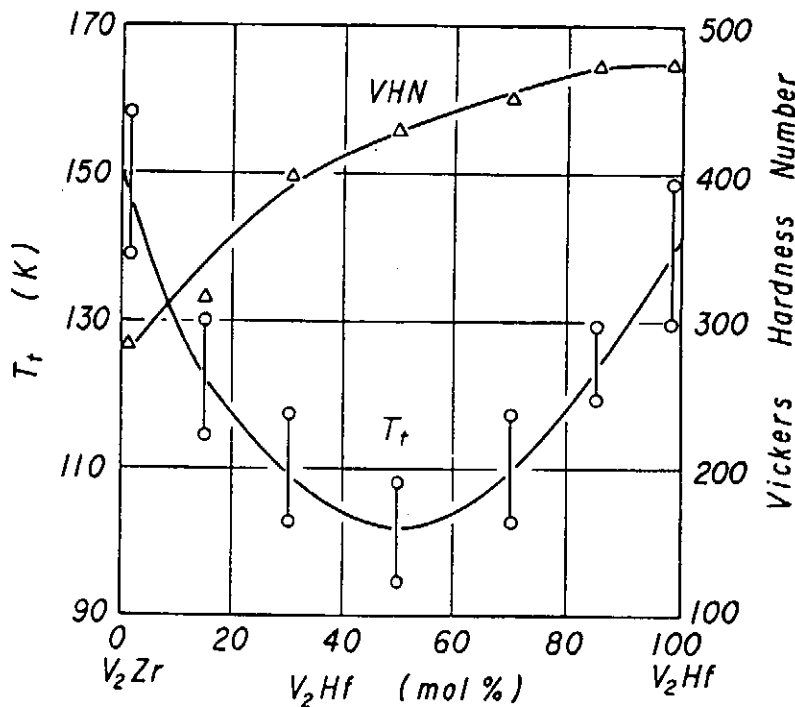


Fig.4.2-2 Lattice transformation temperature  $T_f$  and Vickers hardness for pseudo-binary C15 type compound  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  as a function of mole percent  $V_2Hf$ .

#### 4.2.2 直接加工を利用したC15化合物の線材化法

金属間化合物は一般に室温での塑性加工が難しいが、NiTiや $Ni_3Al$ 等の冷間加工が可能な物質も知られている。C15型化合物は、上述のようにA15型化合物やB1型化合物に比べ、ピッカース硬度が半分以下であり、金属間化合物としては比較的柔らかい。この性質を利用し、多量の $V_2Hf$ 基C15型化合物を含むV-xat%Hf-yat%Ti-(33.3-x-y)at%Nb合金を冷間加工により線材化する研究が行われた(5)。原料はあらかじめ電子ビーム溶解で精製し、配合組成に混ぜて、アルゴン雰囲気下でボタン状インゴットに溶製する。このインゴットから厚さ2 mmの板を切り出し、平ロー

ル加工で、 $200\ \mu\text{m}$  厚さのテープに加工する。加工途中で、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$  で 30 分の中間焼鈍を入れる。中間焼鈍後、アルゴンガス吹き付けによる急冷を行う。特に加工初期では、断面減少率が 4~6% に達した段階で頻繁に焼鈍を行なった。最終的な冷間加工の影響を描えるため、最終段階で 30% の断面減少率のロール加工を施した。このテープ状試料は冷間加工したままでも、超伝導特性を示すが、 $600\sim 1100^\circ\text{C}$  で熱処理すると母相から C15 相が大量に析出し、 $T_c$  及び  $I_c$  が向上する。特に  $I_c$  は 1 桁近く向上する。試料中に C15 相がかなり存在しても冷間加工は可能であるが、C15 相の体積率が 40% を越えると冷間加工は不可能となった。熱処理により C15 相が析出して増え、体積率が 60% 以上になる試料もあった。Fig.4.2-3 に各種の析出熱処理を施した V-xat%Hf-yat%Ti-(33.3-x-y)at%Nb 合金テープの  $J_c$ -B 特性を示した。得られた最高の  $T_c$  及び  $\mu_0 H_{C2}(4.2\ \text{K})$  は、それぞれ 9.9 K 及び 22 T であり、最高の  $J_c(4.2\ \text{K})$  特性は、12 T で  $10^8\ \text{A/m}^2$  であった。これらの値は、実用的に、さほど高い値ではないが、直接冷間加工により超伝導金属間化合物の線材化を試みた珍しいケースで、特筆に値する。ただし、特性的に実用線材に劣るし、初期加工に頻繁に中間焼鈍を入れる必要がある等の欠点があり、実用に至っていない。

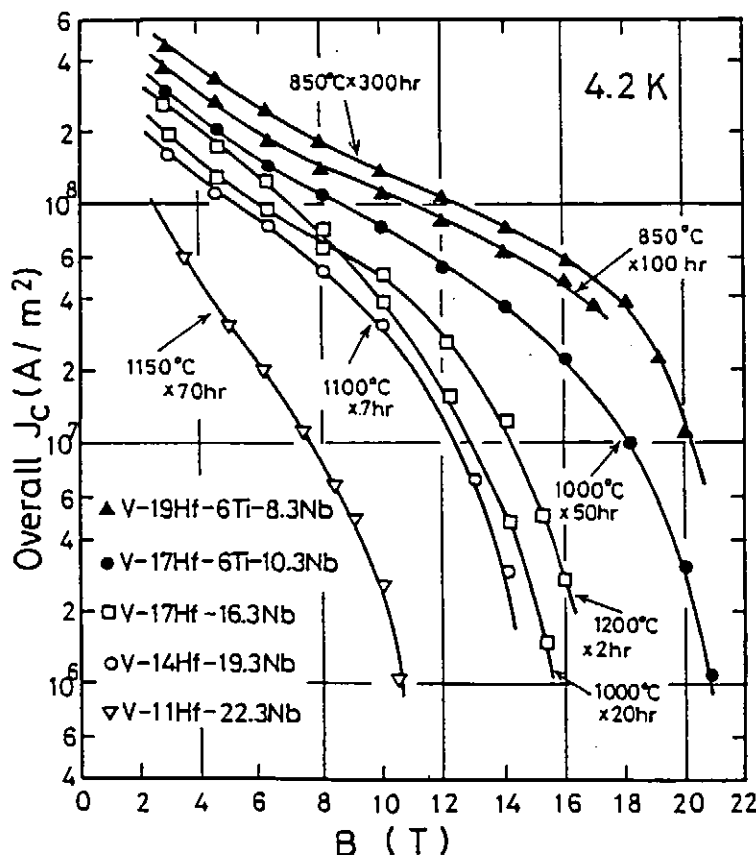


Fig.4.2-3 Overall  $J_c$  vs B curves for cold-rolled V-xat%Hf-yat%Ti-(33.3-x-y)at%Nb alloy tapes heat treated at different conditions.

#### 4.2.3 非晶質テープからの析出を利用した C15 型化合物の線材化

アーク溶解で作成した  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  擬二元系 C15 型化合物は  $x = 0.5$  で最高の  $T_c = 10.1$  K 及び最高の  $\mu_0 H_{C2}(4.2 K) = 23$  T を示すが、 $J_c$  は低い。一方、V-Hf-Zr 3 元合金は共晶合金なので、融点が構成元素の融点より、大幅に低い。共晶組成付近で液相から急冷すると非晶質になる合金が数多く知られおり、この合金でも C15 型の化学量論組成  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  付近では非晶質は得にくい、共晶組成  $V_{40}(Hf_xZr_{1-x})_{60}$  付近では液相急冷で、完全な非晶質が得られる。この非晶質体は 4.2 K では超伝導とならないが、400~1000°C で熱処理すると微細な C15 相が晶出し、優れた超伝導特性を示す。Fig.4.2-4 に、V-Hf-Zr 非晶質テープに種々の熱処理を施した場合の  $J_c$ -B 特性を示した(6)。この線材は  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> と比較的高い  $J_c$  (4.2K, 15T) 値を示す。ただし、 $\mu_0 H_{C2}(4.2 K)$  は 20 T 程度で、あまり高くない。

具体的にはアーク溶製した約 2 g の V-Hf-Zr 合金インゴットを高周波浮遊溶解し、高周波を切り、ヘリウムガスで吹き飛ばし、銅板に吹き付け、急冷して非晶質テープを作成した。Nb または Ta を若干含んだ 4 元系 V-Hf-Zr-X 合金では完全な非晶質テープは作成できなかった。類似の線材化法は  $Nb_3Al$  や  $Nb_3(Al, Ge)$  の線材化に適用されており、それらの結果に比べ、高磁界特性が若干見劣りする。また、実用性に優れた極細多芯線材化も難しい。

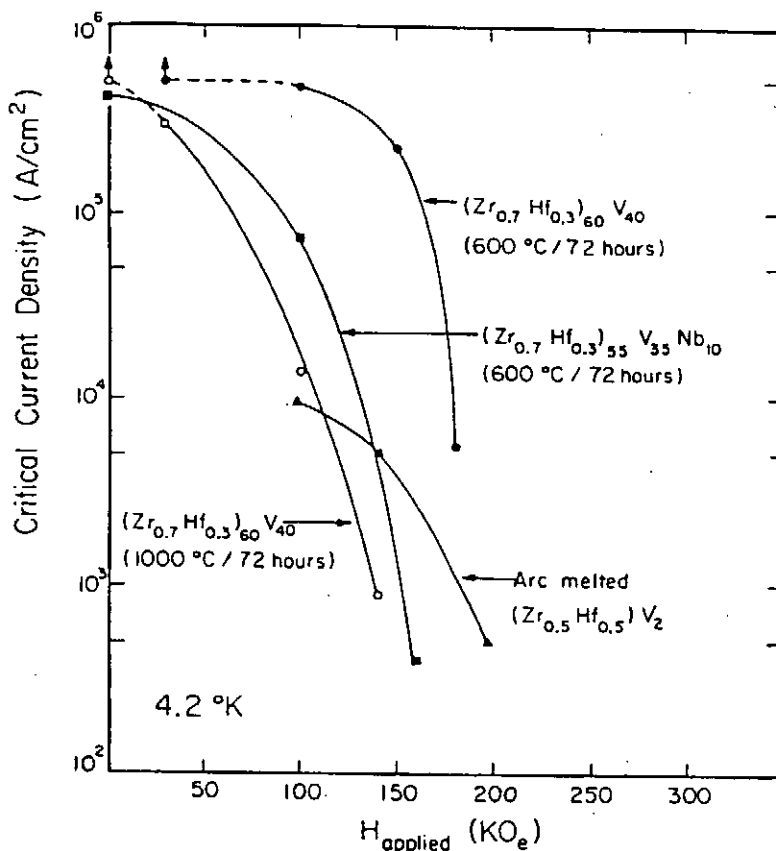


Fig.4.2-4  $J_c$  vs  $H$  curves for several rapidly-quenched Zr-Hf-V-Nb samples. Heat treatment conditions are listed in parentheses.

#### 4.2.4 $V_2(Hf,Zr)$ 極細多芯線の製造法と超伝導特性

V と Zr-Hf 合金の拡散対を作り、この C15 型化合物を拡散反応で作成すると、Zr に比べ Hf の方が C15 相に入りやすいため、Zr-Hf 合金中の Hf 濃度が 35~45at% の場合に実際に拡散生成する  $V_2Hf_xZr_{1-x}$  相が  $x \sim 0.5$  となり、最も優れた特性を示す(7)。極細多芯線を作成するにはまず、V マトリックスを作成する。ここで純 V の代わりに V-1~3at%Hf 合金マトリックスを使うと若干硬いため、芯材の硬度とのマッチングが良くなり、複合加工が簡単になり、極細多芯線が作り易くなる(8)。V-Hf 合金インゴットの溶製には通常のアーク溶解炉、Hf-Zr インゴットには電子ビーム溶解炉を使用した。

まず、V 基合金マトリックス棒に穴開け加工し、Zr-Hf 合金棒を挿入して複合体とし、溝ロール加工、スウェーjing加工、伸線加工により線状に冷間加工する。加工率が 20~30% に達した段階で、800℃で1時間の真空焼鈍を施す。この温度での熱処理は、硬くて、加工硬化し易い Zr-Hf 合金芯を完全に焼鈍させ、一方、柔らかくて、加工硬化し難い V マトリックスを半焼鈍状態にするため、芯材とマトリックス材の硬度差が大幅に減少し、良好な複合加工が実現する。複合線材をさらに多数本束ね、V パイプに複合すると、芯数の多い極細多芯線を実現することができる。Fig.4.2-5 に作製された 1425 芯 V/Hf-Zr 極細多芯複合線線の断面を示す(8)。

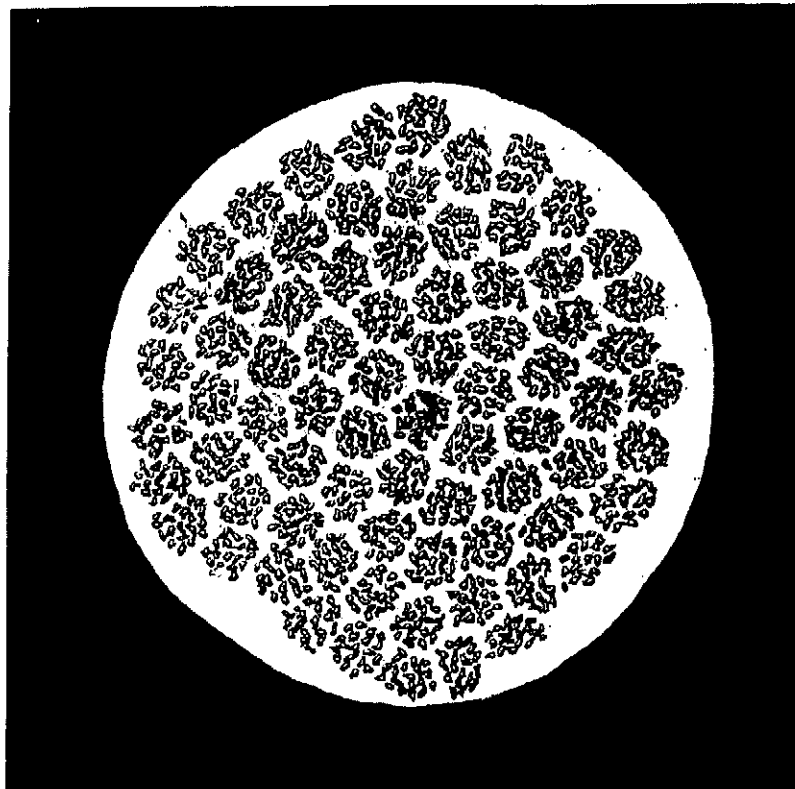


Fig.4.2-5 Cross section of 1425-core  $V_2(Hf,Zr)$  multifilamentary wire.  
Matrix; V-1at%Hf alloy, cores; Zr-45at%Hf alloy, outer diameter, 0.5 mm,  
core diameter, 10  $\mu$ m.

この極細多芯複合線を 850~1050°C で数十~数百時間熱処理すると、芯材とマトリックス材の相互拡散反応により  $V_2(Hf,Zr)$  フィラメントが拡散生成する。この線材で得られた最高の  $T_c$  は 10.1 K であり、 $\mu_0 H_{C2}(4.2 K)$  は 21 T に達する。また、線材製造条件が充分最適化されていないにもかかわらず、この線材の線材全断面積当たりの overall  $J_c(4.2 K)$  は、ブロンズ法による  $Nb_3Sn$  極細多芯線の non-Cu overall  $J_c(4.2 K)$  に匹敵する高い値を示した (ただし、Ti 添加  $Nb_3Sn$  極細多芯線に比べると若干低い)。Fig.4.2-6 に芯材組成を種々変化させ、種々の温度で熱処理した 1425 芯の V/Hf-Zr 極細多芯線の overall  $J_c(4.2 K)$  vs B 特性を示した。

1.8 K に冷却するとこの線材の  $J_c(13T)$  は 3 倍以上に増加し、Ti 添加ブロンズ法  $Nb_3Sn$  極細多芯線 (1.4 倍程度の増加) を凌ぐ  $J_c(1.8 K, 13 T)$  値を示す。これは、 $H_{C2}$  の温度依存性が大きく、 $\mu_0 H_{C2}(1.8 K)$  が 30 T 程度になるためである(8)。

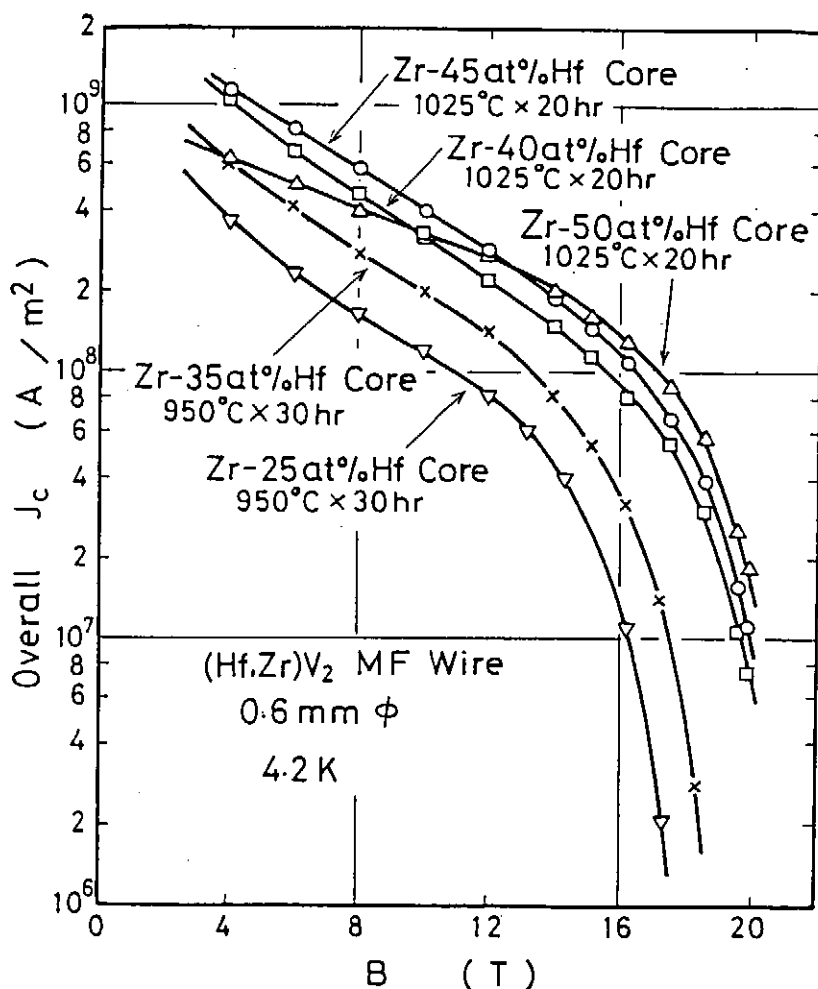


Fig.4.2-6 Overall  $J_c(4.2 K)$  vs B curves for 1425-core  $V_2(Hf,Zr)$  multifilamentary wires with Zr-Hf alloy cores of different compositions.

Nb<sub>3</sub>Snは機械的歪みを加えると、割れが発生しなくても超伝導特性が劣化する。一方、C15型線材の特性は機械的歪みに鈍感で、0.4%までの引張歪みを加えても、Fig.4.2-7に示すように特性は全く劣化しない(9)。これは、強い機械的応力がかかる大型強磁場应用到に有利な性質である。また、この線材は中性子照射に対する耐性にも優れており、Nb<sub>3</sub>Sn等のA15型化合物が10<sup>18</sup>N/cm<sup>2</sup>程度の照射線量で超伝導特性が劣化するのに対し、この化合物は、Fig.4.2-8に示すように、10<sup>19</sup>N/cm<sup>2</sup>程度の中性子線量に耐えられることが報告されている(10)。従って、核融合炉等の中性子照射条件下で使用される線材候補として興味深い。

このように、数々の優れた特長を持つV<sub>2</sub>(Hf,Zr)極細多芯線材ではあるが、[1]原料のHfが高価で、線材も高価なものとなる。また、[2]T<sub>c</sub>がそれほど高くないため、4.2Kで使った場合、T<sub>c</sub>マージンをあまり期待できない等の欠点があり、実用化されていない。しかし、現在の実用材料で対応が難しい応用を開発目標とするとき、この線材を代替材料候補として、考慮、検討すべきであろう。

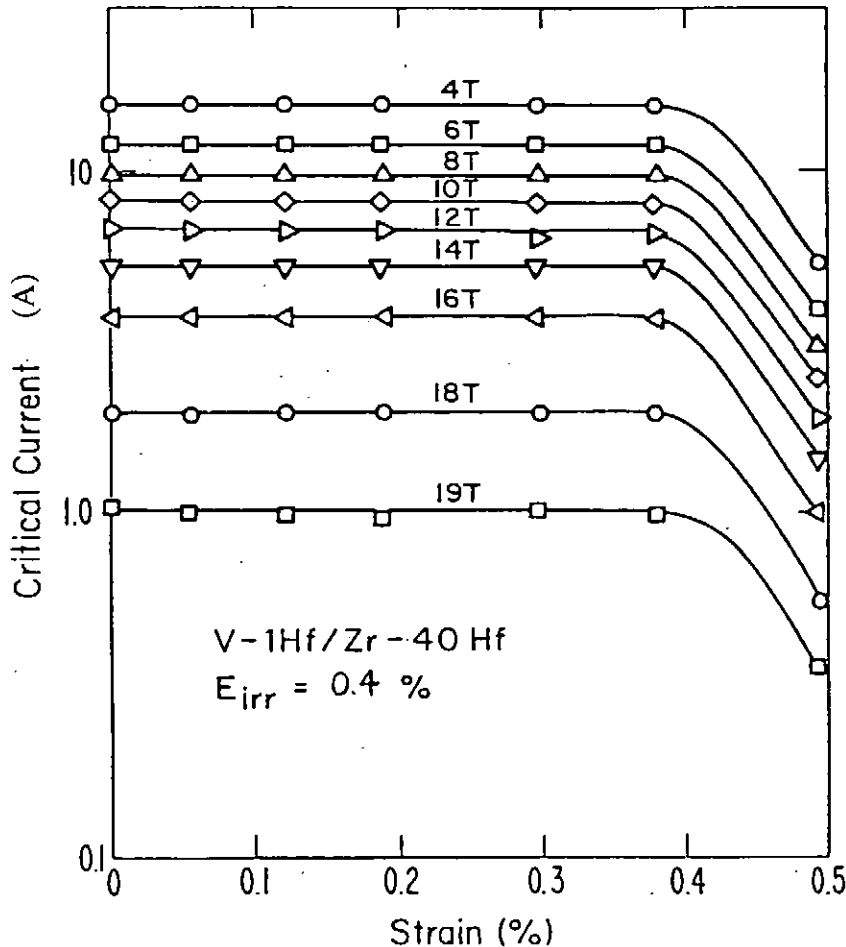


Fig.4.2-7  $I_c$  vs tensile strain curves for single-core V-1at%Hf/Zr-40at%Hf composite wire heat treated at 950°C for 100 h as a parameter of magnetic field.

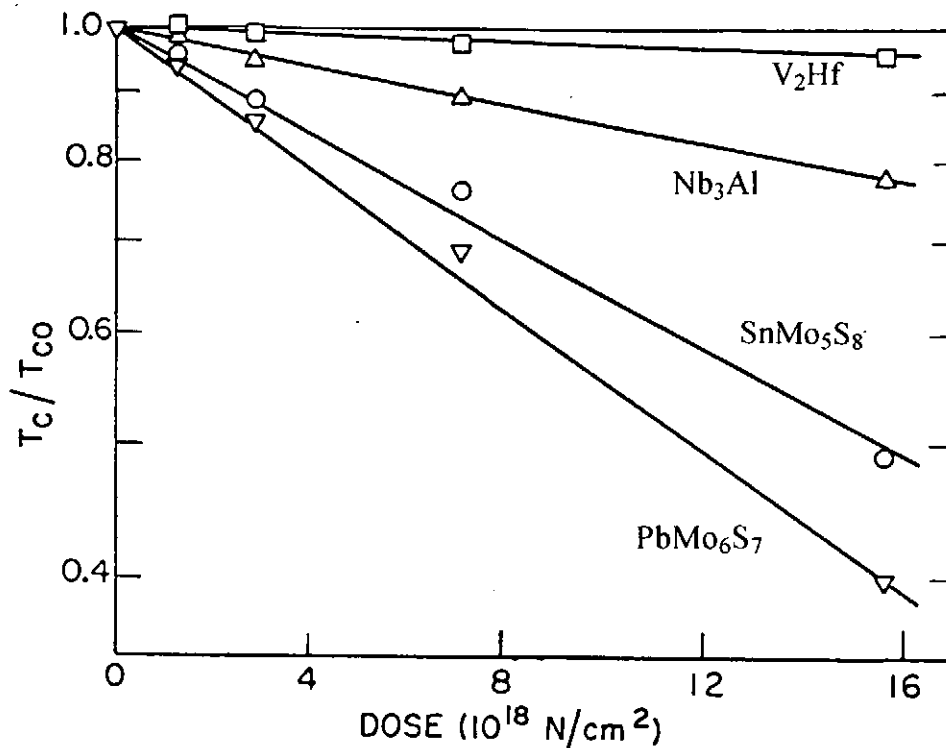


Fig.4.2-8  $T_c/T_{c0}$  vs dose for samples irradiated by neutron beam ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) at 6 K.  
 $T_c$  values are measured after warming up to 300 K.

< 4.2 参考文献 >

- (1) K. Inoue and K. Tachikawa, "Upper Critical Fields of Superconducting Laves Phases in V-Hf-X Ternary Alloys IEEE Pub. No. 72CHO682-5-TABSC (Proc. of 1972 Appl. Supercon. Conf.) (1972) 415-418.
- (2) T. F. Smith, R. N. Shelton and A. C. Lawson, "Superconductivity and Structural Instability of (Hf,Zr)V<sub>2</sub> and (Hf,Ta)V<sub>2</sub>" J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 3 (1973) 2157-2168.
- (3) D. E. Moncton, "Lattice Transformation in the Superconductor ZrV<sub>2</sub> by Neutron Diffraction" Solid State Comm., Vol. 13 (1973) 1779-1782.
- (4) 井上廉、太刀川恭治、「高磁界用超電導材料としての V-Hf-Zr 系 Laves 相化合物の研究」第 39 卷 (1975) 1267-1273.
- (5) K. Inoue, T. Kuroda, and K. Tachikawa, "Some Improvements in Laves Phase High-Field Superconductors" IEEE Trans. on Magn. MAG-15 (1979) 635-638.
- (6) M. Tenhover, "High Critical Current Obtained by Heat Treating Rapidly Quenched Hf-Zr-V Metallic Glasses" (W. M. Keck Lab. Eng. Mater., California Inst. Technol., Paasadena, CA USA). Report 1980, CALT-822-120
- (7) 井上廉、太刀川恭治、「Laves 相化合物複合テープ V/Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> の組織と超電導特性」第 39 卷 (1975) 1247-1273.
- (8) K. Inoue, T. Kuroda, and K. Tachikawa, "Superconducting Properties of V<sub>2</sub> (Hf,Zr) Laves Phase Multifilamentary Wires" J. of Nuclear Materials, Vol. 133 & 134 (1985) 815-818.
- (9) K. Inoue, H. Wada, T. Kuroda, and K. Tachikawa, "Stress Effect on Superconducting Properties of the Composite-Processed V<sub>2</sub>(Hf,Zr)" Appl. Phys. Lett., Vol. 38 (1981) 939-941.
- (10) B. S. Brown, J. W. Hafstrom, and T. E. Klippert, "Changes in the Superconducting Critical Temperature after Fast-Neutron Irradiation" J. Appl. Phys., Vol. 48 (1977) 1759-1761.

### 4.3 Chevrel 型化合物と線材

Chevrel 相  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  超伝導化合物 (臨界温度  $T_c \sim 15 \text{ K}$ ) は、4.2 K において 40-50 T の高い臨界磁界  $B_{c2}$  を有し、20 T 以上の超高磁界マグネット用材料としての実用化のため、多くの線材化研究がなされてきた (1)-(4)。最近、Bi 系高温酸化物超伝導体の銀シーステープで 20 T 以上の高磁界中でも  $10^9 \text{ A/m}^2$  程度の高い臨界電流密度  $J_c$  が得られ、超高磁界マグネットへの応用が考えられているが、超高磁界で発生する大きなローレンツ力に耐え得る機械的強度を銀シーステープのコイルが達成するのは容易ではない。Chevrel 相線材には、超伝導特性に異方性がないこと、Mo, Nb, Ta やステンレスなどのシース材が機械的強度に優れていること、丸線であるためにソレノイド型のコイルに成型しやすいことなど、超高磁界マグネットに応用する上でいくつかの長所があるため、現在でも Geneva 大学を中心として線材化や  $J_c$  に関する研究が進められている (後述) (5), (6)。

これまで、粉末法 (Powder-in-tube 法) による Chevrel 相  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Mo}_6\text{S}_8$  化合物の線材化の研究が行なわれきたが、これらは、Chevrel 相化合物と反応しない Mo をシース材として用いた Geneva 大学 (1),(5)・電子技術総合研究所 (略称、電総研) (3) と、Nb (Ta) シースを用いた他グループとに大別される。後者の方法は、未反応の原料粉末を Nb (Ta) シースに入れ、冷間で伸線加工した後 1000°C 前後の温度で熱処理して Chevrel 相を生成させるもので、三菱電機の久保等によって初めて高  $J_c$  が得られることが実証された (2)。各グループで報告されている  $J_c$  値を Fig.4.3-1 に示す。現在観測されている最高レベルの  $J_c$  は、4.2 K, 22-23 T において  $10^8 \text{ A/m}^2$  程度 (Chevrel 相コアの面積に対して) であって、どの研究グループもほぼ同じ値を得ている (2)-(4)。参考のために高磁界用  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  線材の典型的な  $J_c$  値も同時に示した。

線材の機械的特性も調べられており、Karlsruhe 原子力研究所 (独) の Goldacker 等は、ステンレス等の熱膨脹係数が Chevrel 相より大きい材料を用いて圧縮歪みを付与した線材で 0.3-0.5 % 程度の非可逆歪み領域が観測している (4),(8)。久保等は、マグネシアボピンを用いた 3 層の小コイルの試作を行ない、短尺線の 84% の臨界電流値を観測している (9)。

電総研の山崎等は、Chevrel 相化合物と反応しない Mo をシース材として熱間加工により線材を製作し、その超伝導特性を研究してきた (3),(10)-(13)。Mo シース  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  線材は、常圧下 700°C とした比較的低温での熱処理を施した場合に  $10^8 \text{ A/m}^2 (8\text{T})$  以上の  $J_c$  を得るが、これらの常圧処理線材は、たいへんポーラスなマイクロ組織を有している (10)-(13)。常圧下 700°C で熱処理した線材について、磁界を電流の向きと平行に印加して測定した臨界電流  $J_c(\parallel)$  を通常の  $J_c$  値 ( $J_c(\perp)$ ) と比較したところ、 $J_c(\parallel)$  は  $J_c(\perp)$  と比較してわずか 5-10% しか向上しなかった (Fig.4.3-2) (12),(13)。輸送電流が長手方向に均一に流れていれば、ローレンツ力のかからない配置での  $J_c(\parallel)$  は  $J_c(\perp)$  よりはるかに大きいはずであるから、 $J_c(\parallel) \approx J_c(\perp)$  という結果は、電流が均一に流れず percolative に (ジグザグに複雑な経路をとりながら) 流れていることを意味する。



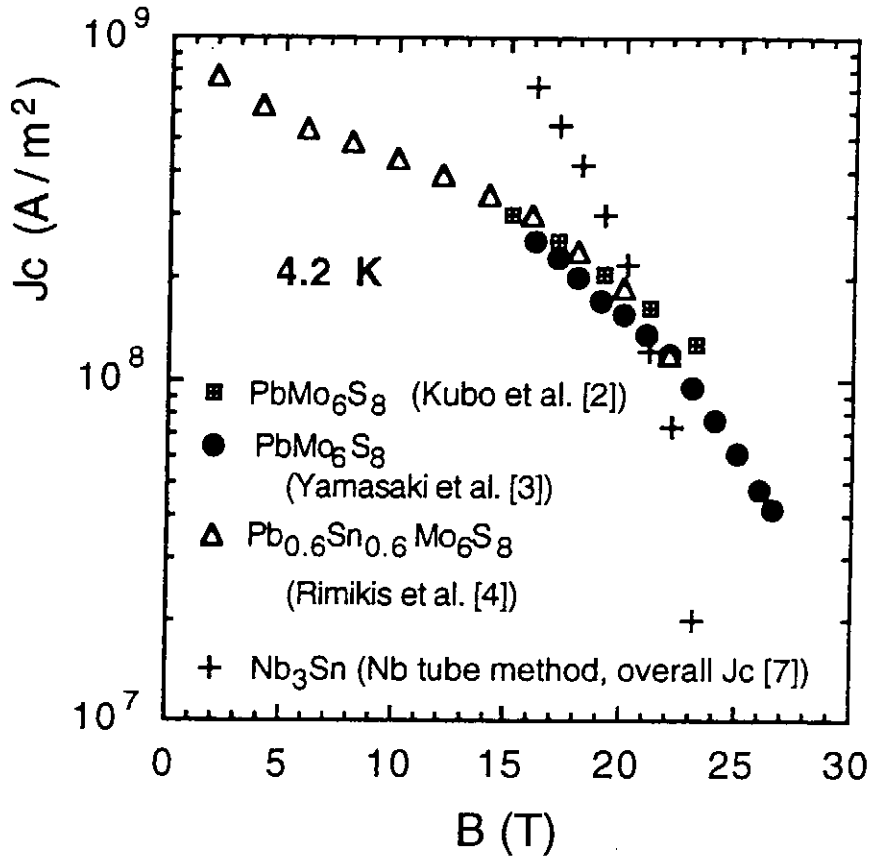


Fig. 4.3-1 Core  $J_c$  of various  $Pb(Sn)Mo_6S_8$  wires and overall  $J_c$  of a  $Nb_3Sn$  wire.

$PbMo_6S_8$  相を緻密化し結晶粒間の結合を強くするため、2000 気圧の Ar ガス中 1100-1200°C にて 12 時間 H I P (熱間等方圧プレス) 処理を行った (12),(13)。1200°C で H I P 処理した  $PbMo_6S_{7.3}$  線材において、 $J_c \sim 10^8 A/m^2$  (23 T) という高い  $J_c$  を観測するとともに、SEM 観察から Chevrel 相結晶粒が強く結合した、緻密なマイクロ組織が得られていることがわかった。これらの H I P 処理線材は、 $J_c = 0.6-5.0 \times 10^8 A/m^2$  (8 T) とバラツキが大きく、 $J_c(\parallel)$  を  $J_c(\perp)$  と比較したところ、 $J_c$  の絶対値と  $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$  比との間には明確な相関があった (Fig.4.3-2)。これは、 $J_c$  の低い線材では輸送電流が percolative に流れ、 $J_c$  の高い線材ではより一様に流れていることを意味する。H I P 処理による  $J_c$  の向上が、Chevrel 相結晶粒間の結合が強化されたためであることがわかった (12),(13)。また、Wisconsin 大学 (米) の LeLay 等は、H I P 処理によって緻密化されたバルク  $Pb(Sn)Mo_6S_{7.6}$  試料の磁化の値が試料サイズにスケールすることから、緻密化された試料には超伝導シールド電流が試料全体を流れている、と結論している (14)。 $PbMo_6S_8$  化合物における弱結合の問題は、試料の緻密度という冶金学的な問題であって、高温酸化物超伝導体の結晶粒界における弱結合のような本質的な問題ではないことが明らかになった。

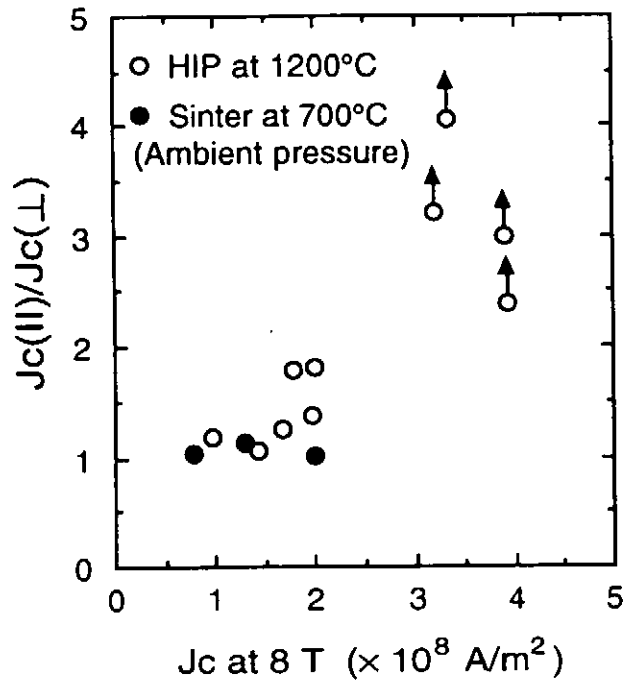


Fig. 4.3-2 Correlation between the  $J_c(\parallel)/J_c(\perp)$  ratios and the absolute  $J_c$  values, observed in wires heat-treated under ambient pressure and wires HIP-treated at 1200°C.

H I P処理した線材の  $J_c$  のバラツキを減少させるため、超高純度の電子ビーム溶解 Mo パイプを用いて SUS, Mo シース層の厚さを減少させた線材を製作したところ、H I P処理による  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  相コアの緻密化がより有効になり、1200°C、2時間の短時間H I P処理を行なった線材で、線材の全長 (27 cm) にわたって均一な高い  $J_c \geq 10^8 \text{ A/m}^2$  (22 T) が再現性よく観測された。なお、Chevrel 相コアの断面積は線材全断面積の約 12%であった (3)。なお、1.9 K においては  $J_c$  は 2-3 倍に向上し、超高磁界マグネットへの応用に当たっては、この  $J_c$  値の向上を計算できる(3),(6)。Fig.4.3-3 の高分解能 S E M写真に示すように結晶粒径は 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  と未だ大きい。結晶粒の微細化等によってピンニング力を向上させ、実用化レベルの  $J_c$  (現状の 2-3 倍) を得ることが今後の課題である。

Wisconsin 大学の Bonney 等は H I P処理したバルク  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  試料の  $J_c$  を磁化測定法によって測定し、Chevrel 相におけるピン止め機構を議論している。彼女らは、8 T 以下の  $J_c$  と結晶粒径とが、平均粒径 0.25-0.5  $\mu\text{m}$  の範囲で反比例することを見だし、低磁界においては結晶粒界がピンニングセンターになっていることを示した (Fig.4.3-4) (15)。しかし、15T 以上の高磁界では臨界電流密度は飽和する傾向を示し、この領域では結晶粒内のピン止めによって  $J_c$  が規定されていることが示唆された (15)。

ごく最近、Geneva 大学の Decroux 等は、(Pb,Snの無い)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  化合物をプリカーサーとして用いる特殊な方法によって作製した原料粉末を利用して SUS, Nb シースの線材を製作し、Chevrel 相コアの断面積を線材の全面積の 20% にまで高めることに成功した [6]。そして、H I P処理に

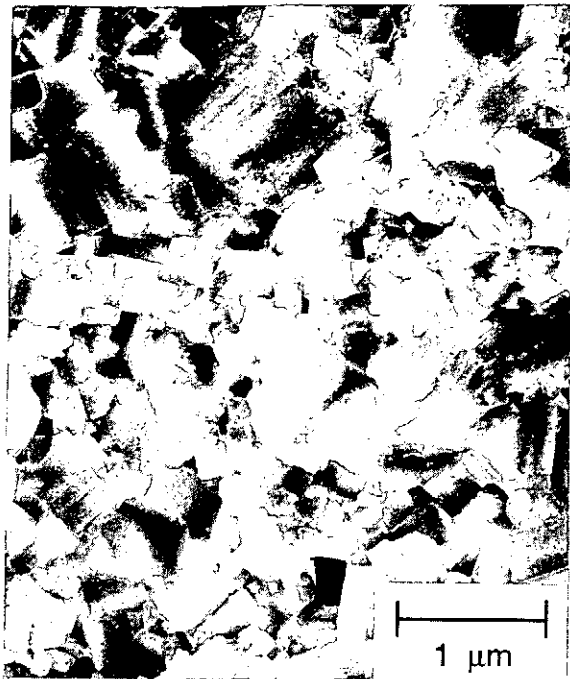


Fig.4.3-3 High-resolution SEM photograph showing the microstructure of a wire HIP-treated for 2h at 1200°C.

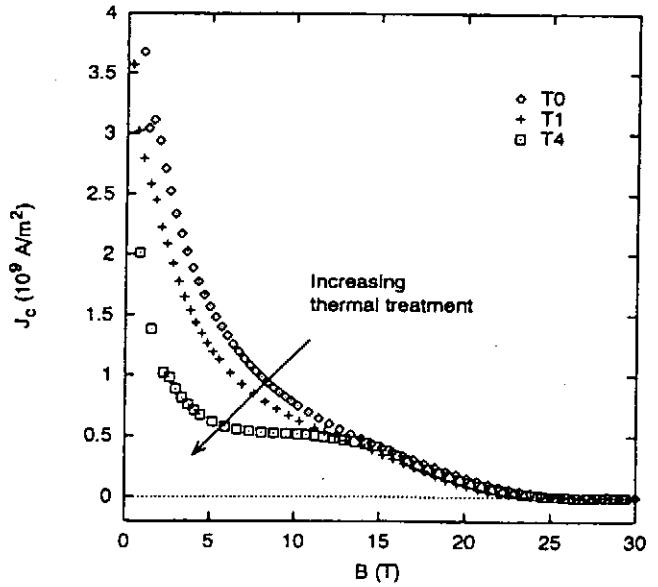


Fig.4.3-4 Magnetization  $J_c$  measured at 4.2 K for  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  specimens. All samples in this figure ( $T_0$ ,  $T_1$  and  $T_4$ ) were first HIP'ed at 800°C for 8h. Then, samples  $T_1$  and  $T_4$  were heat-treated at 1000°C for 20h and 100h, respectively. (Sample  $T_0$  was not heat-treated at 1000°C) Low-field  $J_c$  decreases with increasing thermal treatment and grain size, while high-field  $J_c$  remains nearly constant.

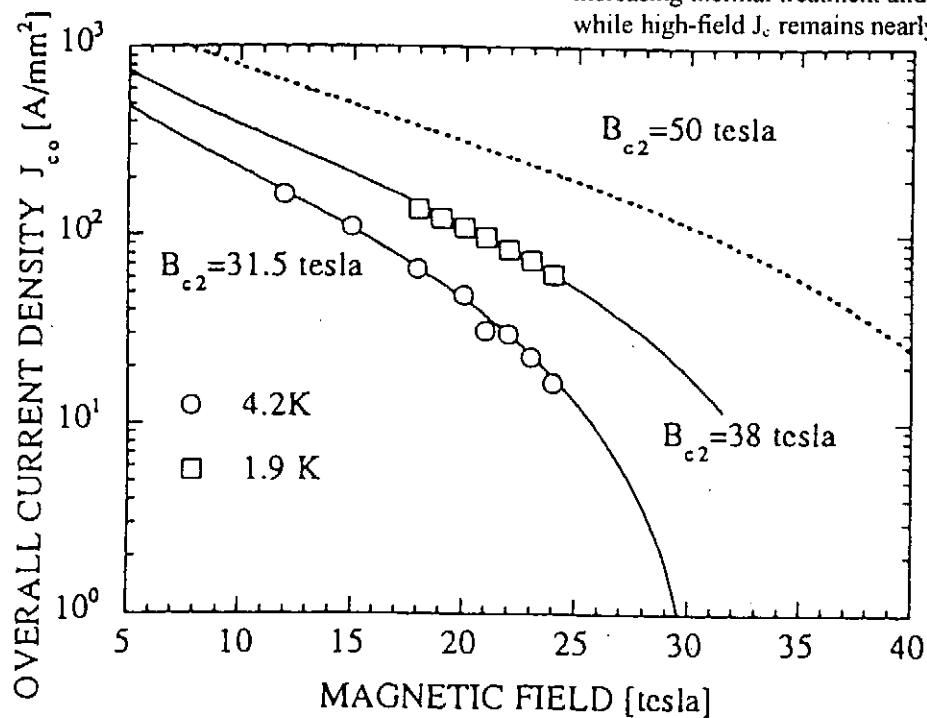


Fig.4.3-5 Overall critical current density of a SUS-Nb sheathed  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Mo}_6\text{S}_8$  wire. The superconducting cross section represents 20% of the total area.

よって Chevrel 相コアを緻密化した線材で、24 T, 2 K において  $63 \text{ A/mm}^2$  という高いオーバーオール  $J_c$  を得ている。彼らは、Kramer プロットによって求めた臨界磁界  $B_{c2}$  の値は 4.2 K で 31.5 T、1.9 K で 38 T と良質のバルク試料で観測されている値  $\sim 50 \text{ T}$  より低い、結晶粒界の特性を改善することによって線材の  $B_{c2}$  を向上させることができれば高磁界中の臨界電流密度をさらに向上させることができると主張している (Fig.4.3-5) [6]。

現在まで、Chevrel 相線材の高磁界中のピン止め機構がどうなっているかについての結論は出ていないが、結晶粒界等の超伝導特性の劣化を防ぐことによる  $B_{c2}$  の向上と、20 T 以上の高磁界において有効に働くピンニングセンターの導入によって高磁界領域の  $J_c$  を向上させることが、Chevrel 相線材実用化の鍵であることは間違いない。

#### <謝辞>

本節の執筆について全面的な協力を得た電子技術総合研究所 山崎裕文氏に感謝します。

#### <4.3 参考文献>

- (1) B. Seeber, C. Rossel and  $\phi$ . Fischer: Physica B 155 (1989) 129.
- (2) Y. Kubo, K. Yoshizaki, F. Fujiwara, K. Noto and K. Watanabe: Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Ikebukuro, Tokyo, Japan, 1988 (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1989), Vol. 6, p. 95.
- (3) H. Yamasaki, M. Umeda and S. Kosaka: J. Appl. Phys. 72 (1992) 1180; H. Yamasaki, ISTEC Journal, (International Superconductivity Technology Center, Tokyo, 1995) Vol. 8, No.1, p. 54.
- (4) G. Rimikis, W. Goldacker, W. Specking and R. Flukiger: IEEE Trans. on Magn. 27 (1991) 1116.
- (5) B. Seeber, L. Erbuque, V. Schroeter, J. A. A. J. Perenboom and R. Grill: IEEE Trans. on Appl. Superc. 5 (1995) 1205.
- (6) M. Decroux, N. Cheggour, A. Gupta,  $\phi$ . Fischer, V. Bouquet, R. Chevrel, M. Sergent and J. A. A. J. Perenboom: IEEE Trans. on Appl. Superc. 7 (1997), in press.
- (7) H. Shiraki, S. Nakayara, M. Tanaka, S. Murase, N. Aoki, M. Ichihara, K. Watanabe, K. Noto and Y. Muto: Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Ikebukuro, Tokyo, Japan, 1988 (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1989), Vol. 6, p. 43.
- (8) W. Goldacker, C. Rieger and W. Maurer: IEEE Trans. on Magn. 27 (1991) 946.
- (9) Y. Kubo, F. Uchikawa, S. Utsunomiya, K. Noto, K. Katagiri and N. Kobayashi: Cryogenics 33 (1993) 883.
- (10) H. Yamasaki and Y. Kimura: J. Appl. Phys. 64 (1988) 766.
- (11) H. Yamasaki, T. C. Willis, D. C. Larbalestier and Y. Kimura: Adv. Cryog. Eng. 36A (1990) 343.
- (12) H. Yamasaki, M. Umeda, Y. Kimura and S. Kosaka: IEEE Trans. on Magn. 27 (1991) 1112.
- (13) H. Yamasaki, M. Umeda, S. Kosaka, Y. Kimura, T. C. Willis and D. C. Larbalestier: J. Appl. Phys. 70 (1991) 1606.
- (14) L. Le Lay, T. C. Willis and D. C. Larbalestier: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 775.
- (15) L. A. Bonney, T. C. Willis and D. C. Larbalestier: IEEE Trans. on Appl. Supercond. 3 (1993) 1582-1585; J. Appl. Phys. 77 (1995) 6377.

#### 4.4 ホウ素を含む新しい化合物

1988年にLa-Ba-Cu-O系で超伝導が発見されて以来、これまでに数多くの銅系の酸化物高温超伝導体が見いだされたが、酸化物ではない化合物においても、近年新しい超伝導体が発見されている。ここではその一つであるホウ炭化物の金属間化合物超伝導体について簡単に述べる。

1994年にMazumdarらはY-Ni-B系において12K付近で超伝導の兆候を見だし(1)、非銅系の超伝導物質を目指す研究者の関心を集めた。その後ベル研のCavaらによって炭素が超伝導の出現に重要であることが見いだされ(2)、さらに超伝導相は15.6Kの $T_c$ を持ち、 $YNi_2B_2C$ と記述される物質であることがわかった(3)。この物質の結晶構造は正方晶で、層状構造の一種と考えることができる(4)。すなわち、岩塩型のYC層と、 $NiB_4$ 四面体の二次元配列からなる $Ni_2B_2$ 面の交互の積層、 $(YC)(Ni_2B_2)(YC)(Ni_2B_2) \dots$ となっている。またこの結晶構造は、重い電子系として知られている $CeCu_2Si_2$ や $URu_2Si_2$ の構造と類似のもので、その点でも注目されている。 $YNi_2B_2C$ のNiは、多くの遷移金属によって置換可能であることがわかっている。これまでに、PtやCoで置換された単相試料が得られており、 $YPt_2B_2C$ で約10Kの $T_c$ が得られているが、Co置換で超伝導になったという報告はまだない。

さらにCavaらは、Y-Pd-B-Cのいくつかの相からなる試料において、 $T_c=23K$ という、金属間化合物としては最も高い超伝導遷移温度を観測した(3)。 $YNi_2B_2C$ との類推から、この超伝導が、同じ結晶構造を持つ $YPd_2B_2C$ に起因するであろうことは容易に推測されるが、仕込み組成をY:Pd:B:C=1:2:2:1として試料を作製しても、超伝導を示さず、またX線回折においても $YPd_2B_2C$ に対応するピークは観測されない。その後、23Kの超伝導相の体積比率が最も高くなるのは、仕込み組成をY:Pd:B:C=1:5:3:0.3とした場合である

ことがわかり、試料の10~20%が超伝導相であることが磁化測定から確認された。しかしながらこの試料においてX線回折パターンをとると、複数の相が認められ、 $YPd_2B_2C$ が23Kの超伝導を示す相であることを断定するまでには至らなかった。またこの試料は、800℃前後で熱処理すると超伝導特性が消滅することから、超伝導相が低温で不安定であることも示唆された。その後池田らは、透過電子顕微鏡観察を含む詳細な研究を行い、23K超伝導相が $YPd_2B_2C$ であることを明らかにしている(4)。Fig.4.4-1に、 $YPd_2B_2C$ の結晶構造を示す。上述したような $(YC)(Pd_2B_2)(YC)$ の層状構造が観測されている。

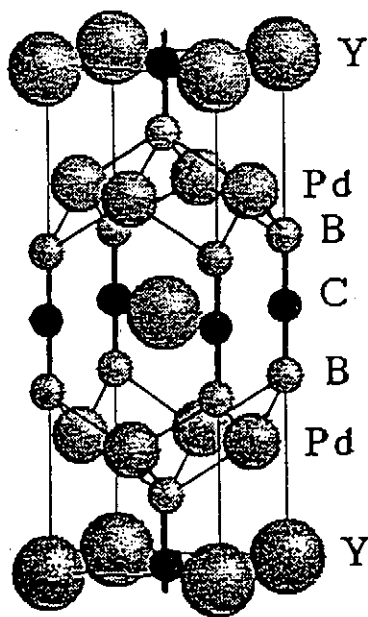


Fig.4.4-1 Crystal structure of  $YPd_2B_2C$  (4).

これらの結果をうけて、 $Y\text{Pd}_2\text{B}_2\text{C}$ の単相化が試みられているが、まだ成功していない。そこで、上述したように $Y\text{Pt}_2\text{B}_2\text{C}$ では単相が得られている点を考慮に入れ、 $Y:\text{Pd}:\text{Pt}:\text{B}:\text{C}=1:2(1-x):2x:2:1$ の仕込み組成から $Y(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ の固溶体を作製し、その構造と超伝導特性を調べる研究が行われた(5)。その結果、 $1 \geq x \geq 0.7$ の領域ではほぼ単相が得られるが、 $x$ が0.7よりも小さくなるに従って不純物相の割合が高くなり、 $x \leq 0.2$ の領域では超伝導相は得られなくなることがわかった。Fig.4.4-2には、得られた $Y(\text{Pd}_{1-w}\text{Pt}_w)_2\text{B}_2\text{C}$ 相の $w$ による $T_c$ の変化を示す(5)。ただし、 $x \leq 0.2$ では、 $Y:\text{Pd}:\text{Pt}:\text{B}:\text{C}=1:2(1-x):2x:2:1$ の仕込み組成では $Y(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ 相は形成されないため、代わりに $1:5(1-x):5x:3:0.3$ の仕込み組成から得られる $Y(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_5\text{B}_3\text{C}_{0.3}$ の試料の $T_c$ を示してある。 $x$ (Pt置換量)が増加するとともに、 $T_c$ は単調に減少し、 $x=1$ で $Y\text{Pt}_2\text{B}_2\text{C}$ の値に一致するようになる。また、 $Y(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ の格子定数も $x$ とともに単調に変化することが報告されている。

さらに、この結晶構造においては、Yサイトを他の種々の希土類元素と置換可能であることもわかっており、そのいくつかは超伝導を示す。Table 4.4-1に、 $\text{REPt}_2\text{B}_2\text{C}$ (RE=土類元素)の場合の $T_c$ を示す。RE=La, Pr およびYの場合に2 K以上で超伝導が観測されている(6)。

以上の結果はバルク材についてのものであるが、 $Y\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ については、マグネトロンスパッタリングによってc軸配向した薄膜が作製されている(7)。ターゲットはアーク溶解で作製され、基板は表面が(001)のMgOで、室温で $Y\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ を蒸着した後、真空中で1050°Cで焼鈍した。

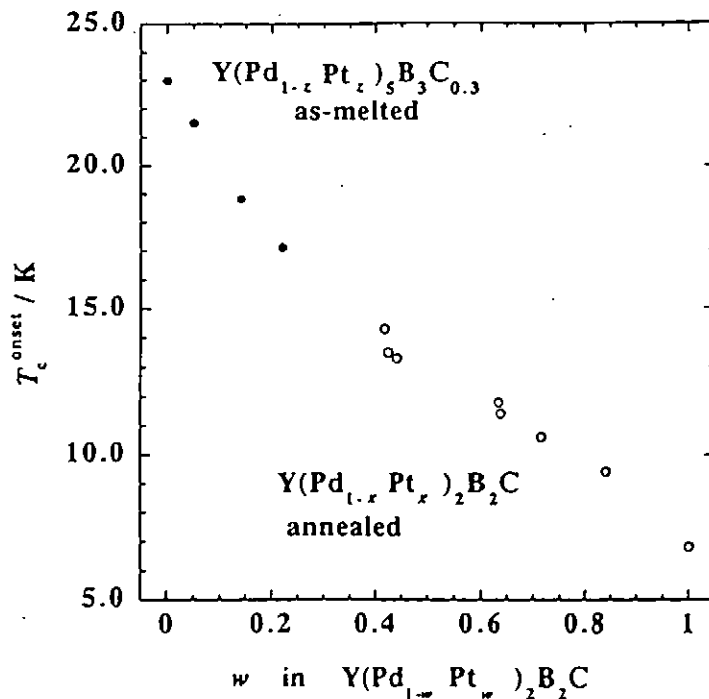


Fig.4.4-2 Dependence of  $T_c$  on the ratio of Pd to Pt in  $Y(\text{Pd}_{1-w}\text{Pt}_w)_2\text{B}_2\text{C}$  system.

形成された膜の厚さは $0.3\mu\text{m}$ で、X線回折の結果、 $c$ 軸が基板に垂直に配向していることがわかった。抵抗法による $T_c$ は15K前後でかなりシャープな遷移曲線が得られており、この値はバルク試料の値にはほぼ一致している。Fig.4.4-3に、抵抗法で測定した4.2Kにおける臨界電流密度 $J_c$ の磁界依存性を示す(7)。磁界は $c$ 軸に平行、および垂直にかけている。図からわかるように、 $J_c$ は磁界方向に関して異方性を示し、面に平行にかけた方が、垂直にかけた場合よりも高い $J_c$ を示す。この異方性は $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の層状結晶構造に由来すると考えられる。ゼロ磁界では $3.5 \times 10^9 \text{A/m}^2$ という、比較的高い $J_c$ を示すが、いずれの磁界方向に対しても、磁界が増加するとともに $J_c$ は急激に低下してしまう。この $J_c$ の磁界依存性は、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ などのA15型化合物と比較してもはるかに大きい。 $J_c$ がゼロとなる磁界から求めた4.2Kにおける上部臨界磁界 $\mu_0 H_{c2}$ は8T前後で、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ の $\sim 21$ Tの半分以下である。

Table 4.4-1  $T_c$  of  $\text{REPt}_2\text{B}_2\text{C}$  bulk samples. (RE=rare earth metal)

$\text{REPt}_2\text{B}_2\text{C}$

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
purity(as-melted)	m	m	m	m	m		m	m	m	m	m	n	n		n
purity(annealed)	s	s	s	s	m		m	s	m	m	m	n	n		n
$T_c$ (as-melted)	10	ns	5-6	ns	ns		ns	ns	ns	ns	10	ns	ns		ns
$T_c$ (annealed)	6-7	ns	3-4	ns							6-7				

m: 1221 with impurity

s: single phase

n: multi-phase without 1221

ns: non-superconductivity above 2K.

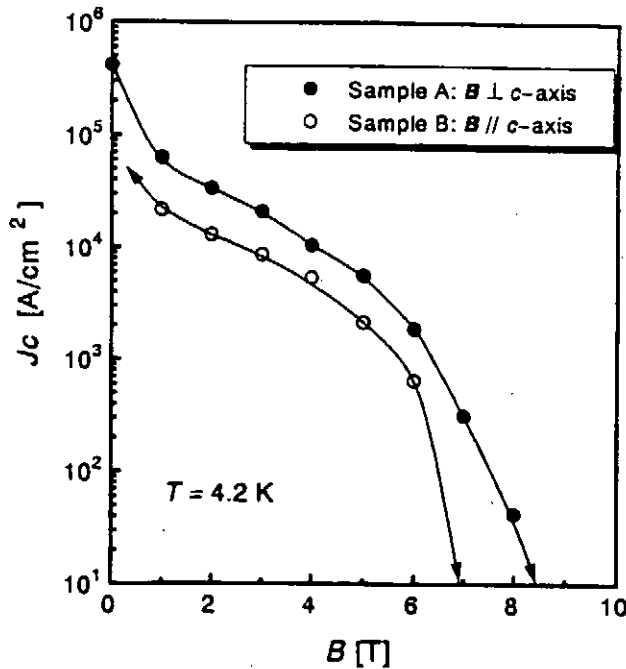


Fig.4.4-3 Critical current density  $J_c$  as a function of magnetic field for  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  thin film.

その他の化合物の $J_c$ については、主にバルク試料において磁化のヒステリシスから結晶粒内の $J_c$ が見積もられている。磁化測定の一例をFig.4.4-4に示す。 $J_c$ に比例する磁化ヒステリシスは、磁界とともに急激に小さくなり、上述のFig.4.4-3と同様な振る舞いを示す。 $\mu_0 H_{c2}$ は5Kで4T、9Kでは1Tと見積もられている。A15型超伝導体と同程度の $T_c$ を有しているにもかかわらず、これらの $H_{c2}$ 値は、A15型超伝導体の $H_{c2}$ に比較するとかなり低い。ヒステリシスから見積もった $J_c$ は、5K 0.1Tで $1 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ 、1Tでは $1 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ と報告されている。これらの値は、A15型化合物の値に比べてかなり低く、Fig.4.4-3の結果とあわせて、通常の方法で作製したホウ炭化物超伝導体には有効なピン止め点が存在していないことを伺わせる。

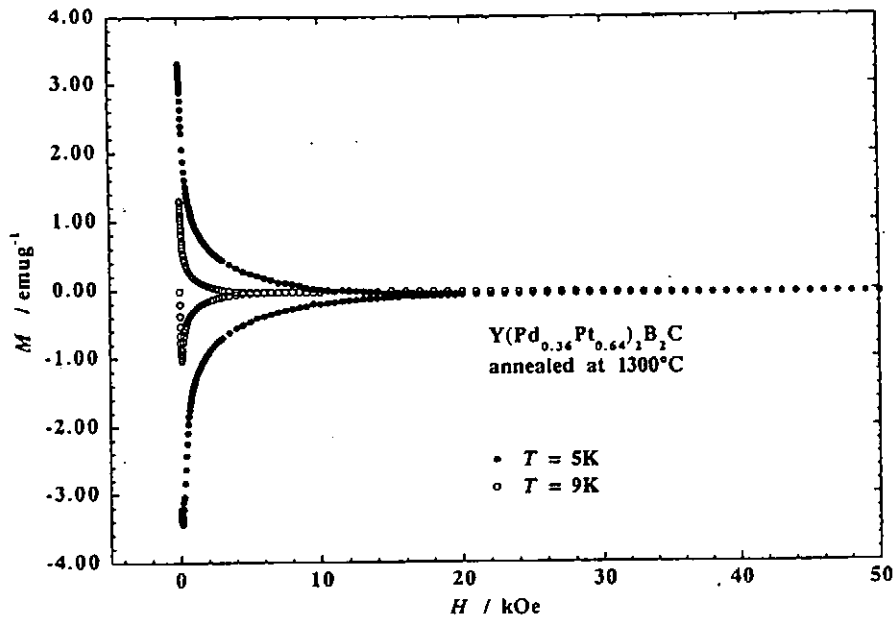


Fig.4.4-4 M-H curves at 5 and 9K of  $\text{Y}(\text{Pd}_{0.36}\text{Pt}_{0.64})_2\text{B}_2\text{C}$  sintered bulk.

#### <4.4 参考文献>

- (1) C.Mazumdar, R. Nagarajan, C. Godart, L.C. Gupta, M. Latroche, S.K. Dhar, C. Levy-Clement, B.D. Padalia, R.Vijayaraghavan, Solid State Commun. 87 (1993) 413.
- (2) R.J. Cava, H.Takagi, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., R.B. van Dover, R.J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S.A. Carter and S. Uchida, Nature 367 (1994) 146.
- (3) R.J. Cava, H.Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki and S. Uchida, Nature 367 (1994) 252.
- (4) S. Ikeda, H. Fujii, T. Kimura, H. Kumakura, K. Kadowaki and K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 3896.
- (5) H. Fujii, T. Kimura, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kumakura and K. Togano, Physica C (1996) 143.
- (6) H. Fujii, T. Kimura, K. Hirata, H. Kumakura and K. Togano, Adv. Superconductivity VIII (1996) 425.
- (7) S. Arisawa, T. Hatano, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Nakamura and K. Togano, Appl. Phys. Lett. (1994) 1299.



## 第5章 NbTi線材の交流特性の進歩

1980年代半ばに50/60Hzの交流電流に対しても交流損失が十分低いレベルに抑えられる超極細多芯NbTi超伝導線(1),(2)が開発されて以来、全超伝導発電機(3)や超伝導変圧器(4)、超伝導限流器(5)等の開発がフランス、日本を中心に行われ、超伝導線材の商用周波数交流応用への道が開かれつつある。このような交流用線材では強い低損失化の要請のためにフィラメント径はサブミクロンのレベルに、ツイストピッチは1mm程度になり、またマトリクスには比抵抗の大きいCu-Ni合金が使われる。

本章ではNbTi線材、特に交流応用を目指して開発された交流用線材の交流損失低減技術を概観し、また交流特性向上を目指したマトリクス合金の改善や人工ピンの導入などによる最近の新しい試みや、大電流容量導体開発の現状等について述べる。

### 5.1 交流用NbTi線材における低交流損失化

#### 5.1.1 交流用超伝導機器の効率

交流用超伝導機器においては、液体ヘリウムなどの冷媒の液化電力まで含めた全交流損失が、銅線を用いた常伝導機器損失に比べて小さいことが必要である。このため交流超伝導機器の効率 $\xi$ は次式で表され、 $\xi$ が1より小さくなる条件が超伝導機器を導入する基準になる(6)。

$$\xi = 2^{1/2} \zeta \eta (1 - \gamma) P_l / (\rho_N J_N \lambda J_c)$$

ここで、 $\zeta$ ：ヘリウムの液化因子(500~1000)、 $\eta$ ：超伝導臨界電流に対する通電電流の比、 $\gamma$ ：磁界にさらされない超伝導線の割合、 $P_l$ ：交流超伝導機器の交流損失、 $\rho_N$ 、 $J_N$ ：比較する常伝導機器の抵抗率と電流密度、 $\lambda$ ：超伝導体の体積分率、 $J_c$ ：超伝導体の臨界電流密度である。

典型的な交流用線材の断面写真を Fig.5.1-1 に、また、それらの交流用超伝導線材の諸元を

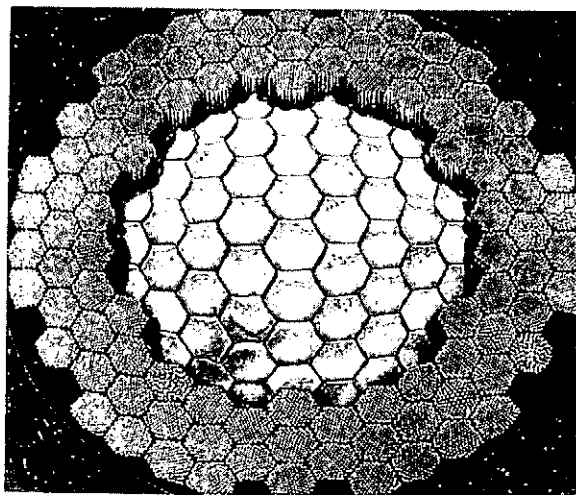


Fig.5.1-1 Cross sectional view of typical AC superconducting wire(7).  
Central Cu stabilizer is divided by Cu-Ni thin layers.

Table 5.1-1 Specifications for typical AC superconducting wires(7).

	Diameter of strand (mm)	Number of filaments	Diameter of filaments (nm)	Diameter of enamelled strand polyesterimide type (mm)	Weight kg/km
S	0.3	920,304	136	0.349	0.59
T	0.25	587,102	136	0.297	0.41
L	0.2	377,982	136	0.244	0.26

	Twisting pitch (mm)	%Cu	%Cu Ni	%Super-conducting	Field of application
S	1.5	1.3	79.6	19.1	approx. 1 T
T	1.25	2.3	79.1	18.6	approx. 0.5 T
L	1.0	0	81.3	18.7	self-field

(GEC Alsthom 社のカタログより)

Sは発電機用, Tはトランス用, Lは限流器用

Table 5.1-1 に示す(7)。このような線材を用いた機器においては、 $\zeta \sim 500$ 、 $\eta \sim 1.5$ 、 $\gamma \sim 0.4$  また  $\rho_N = 2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $J_N = 10^7 \text{ A/m}^2$  と想定できるので(6)、 $50 \text{ Hz}$ 、 $B_m = 1.5 \text{ T}$  においては  $\xi < 0.5$  となり、交流用超伝導線材を用いた超伝導機器が常伝導機器に比べて電力上経済的に有利となることが示される。

### 5.1.2 交流用 NbTi 線材における開発課題

超伝導機器に必要とされる交流用 NbTi 線材においては、主として以下の3つの開発課題がある。まず第1には低交流損失技術の開発である。一般に超伝導多芯線材の交流損失  $P_l$  は、ヒステリシス損失  $P_h$  とフィラメント間の結合損失  $P_c$  の和であり、次式で表される(8)。

$$P_l = P_h + P_c = (8/3\pi) f \lambda J_c d_f B_m + (B_m f l_p)^2 / 2 \rho_{\perp} \quad [\text{W/m}^3]$$

ここで、 $f$ ：周波数、 $d_f$ ：フィラメント径、 $B_m$ ：磁界振幅、 $l_p$ ：ツイストピッチ、 $\rho_{\perp}$ ：線材の等価横抵抗率である。上式より交流用 NbTi 線材の交流損失を下げるには、①  $d_f$  を小さくする、②  $l_p$  を小さくする、③  $\rho_{\perp}$  の大きな金属マトリクスを使用する事、が有効である。現在の交流用線材では、 $d_f = 0.1 \mu\text{m}$ 、 $l_p = 1 \text{ mm}$ 、 $\rho_{\perp} = 10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  といった値が得られている。これより  $f = 50 \text{ Hz}$ 、 $B_m = 0.5 \text{ T}$  の横磁界下で  $P_h = 1 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ 、 $P_c < \text{数 kW/m}^3$  が達成されており(9) 損失は交流用線材開発当初に比べて大変小さくなってきている。

第2には高電流密度素線化技術の開発がある。多芯超伝導線材の平均電流密度 $\lambda J_c$ を大きくすれば、5.1.1で示したように常伝導機器に対する効率 $\epsilon$ が有利となるだけでなく、超伝導線材の使用量が減少して機器のコンパクト化にも寄与できる。

第3には大容量撚線型導体に関わる問題である。交流用NbTi線材では交流損失低減のため、素線径が0.1~0.3mm $\phi$ に縮径せざるを得ず、必然的に素線一本当たりの臨界電流 $I_c$ が小さくなる。大容量導体にするには多本数の素線を2重、3重に撚り合わせた撚線構造が必要となる。この場合撚線化に伴う交流損失の増大や、低電流でのクエンチという不安定現象が生じており、今後の継続的課題となっている。

## 5.2 超極細多芯超伝導線材

### 5.2.1 近接効果とヒステリシス損失

NbTi超伝導線材において、フィラメント径を細めていくとヒステリシス損失が低下していく。Fig.5.2-1はフィラメント径とヒステリシス損失の関係を示した典型例である(10)。フィラメント径の縮小とともにヒステリシス損失はほぼ一次で減少していく。しかしながらフィラメント径が1 $\mu$ m以下になると、2つの異なる振る舞いが現れる。

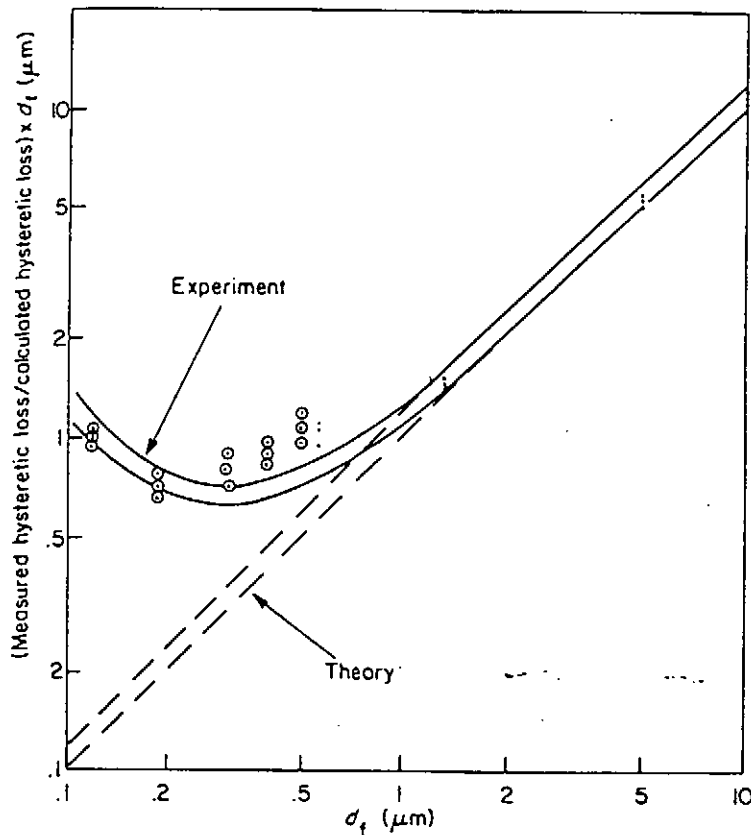


Fig.5.2-1 A comparison of the ratio of measured to calculated hysteresis losses as a function of filament diameter(10).

1つは近接効果によるヒステリシス損失の増大である。Fig.5.2-1は同じ線材をダイス伸線して線外径を細めることによって、フィラメント径を細くしているのであるが、このプロセスによればフィラメント間距離も同時に狭くなる。このためフィラメント間距離がある値以下になると、常伝導金属を介して次式で示す超伝導電流 $J_{cs}$ がフィラメント間を流れることが可能となる(11)。

$$J_{cs} = J_{cs0} \exp(-d_n / \xi_n)$$

ここで、 $J_{cs0}$ ：定数、 $d_n$ ：フィラメント間距離、 $\xi_n$ ：常伝導金属中のコヒーレンス長である。すなわち、 $d_n$ が $\xi_n$ 程度になってくると常伝導金属で分離したフィラメント同士は近接効果によって超伝導的に結合し、あたかも一本の太いフィラメントの様に振る舞い、ヒステリシス損失の増大を引き起こす。

一般に $\xi_n \propto \rho^{-1/2}$ であるので、常伝導金属マトリクスの比抵抗を増大させると $\xi_n$ が小さくなって、近接効果を抑制することができる(12)。通常は加工性の良いCu-10wt%Ni合金( $\rho = 1.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ )が用いられるが、より近接効果を抑制するためにはCu-30wt%Ni合金( $\rho = 3.55 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ )が用いられる。それぞれの合金において $\xi_n = 23.9 \text{ nm}$ 、 $\xi_n = 14.5 \text{ nm}$ と計算される。近接効果の発現しない下限の $d_n$ 値は、磁界にもよるが、実験的にはCu-10wt%Niの場合で130~180 nm、Cu-30wt%Niで90~110 nmとなり $\xi_n$ の6~8倍の値が報告されている(13),(14)。

### 5.2.2 $B_{c1}$ の増大と量子化磁束線の可逆運動

サブミクロン領域で現れるもう1つの特異な振る舞いは、近接効果が発現しない領域におけるヒステリシス損失が臨界状態モデルによる予想値より大幅に低下することである。Fig.5.2-2に典型的な例を示す(15)。臨界状態モデルによれば、 $d_f$ を減少させれば、交流磁界振幅が十分大きい時はヒステリシス損失が減少し、逆に小振幅では増加するとされている。このような予測は $d_f > 10 \mu m$ に対しては実験値と良く一致しているが、 $d_f < 1 \mu m$ となると金磁界領域でヒステリシス損失は $d_f$ と共に減少し、臨界状態モデルとは大振幅で一致するだけとなる。このような現象が生じる理由のひとつはサイズ効果による $B_{c1}$ の増大である(16)。例えばフィラメント径が $0.1 \mu m$ では $B_{c1} \sim 0.3 \text{ T}$ になる。そのため低磁界領域においてはフィラメント中に量子化磁束線が存在しないのでヒステリシス損失が発生しない場合がある。さらには量子化磁束線の可逆運動がある(17),(18)。これはフィラメントが磁界侵入長程度に細くなり、磁界振幅による量子化磁束線の運動距離が磁束線格子の間隔より小さい時に顕著になる。Table 5.2-1には日本のSuper-GMで実現されている交流用超伝導線材の低ヒステリシス損失の値を示しておく(9)。これら $0.1 \mu m$ 級のフィラメント径を有する交流用線材は上記に示した効果を反映し、一世代前の $0.5 \mu m$ 級のフィラメント径を有する交流用線材に比べて、横磁界でのヒステリシス損失が1/10~1/100にまで低減されている。

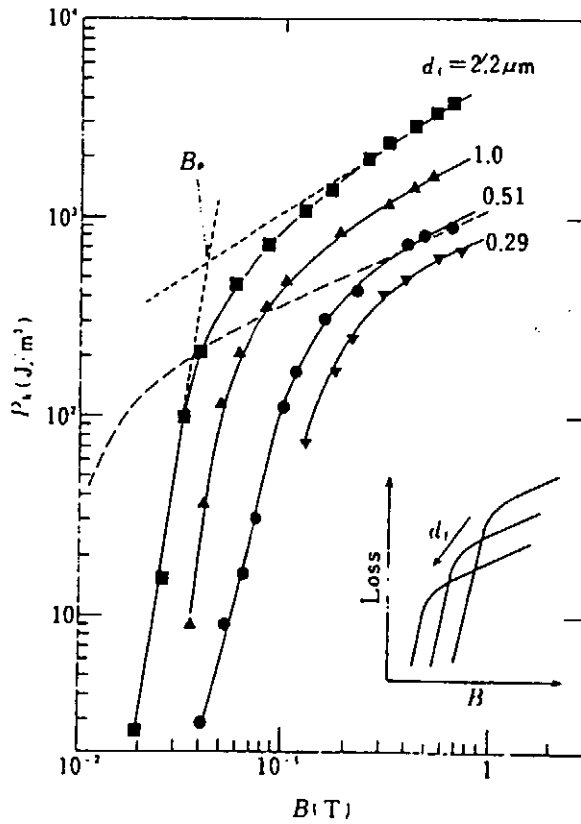


Fig.5.2-2 Measured hysteresis losses for sub-micron filament diameters(15).  
Inset is a theoretical prediction based on the Bean critical state model.

Table 5.2-1 Hysteresis losses of advanced AC superconducting wires with ultra-fine NbTi filaments(9).

		素 線 開 発		
課題	特性向上のためのアプローチ	断面構造	臨界電流密度 $\lambda J_c$ A/ $\mu m^2$ (0.5T)	ヒステリシス損失 kJ/ $m^2$ ( $\pm 0.5T$ )
高電流 密度型	・低磁界下における表面ピンニングの効果を利用 ・断面構成の最適化	NbTi/Cu30%Ni /Cu 3層構造多芯線	2200 (NbTi当たり 18700)	0.04
低交流 損失型	・マトリックスの高抵抗化 ・極細多芯化 ・断面構成の最適化	NbTi/Cu10%Ni /Cu 3層構造多芯線	4300 (NbTi当たり 17600)	0.11
高安定型	・フィラメント周りのCuNiマトリックスの高Ni濃度化(30%)とMn添加 ・熱処理条件と交流損失との関係を把握	NbTi/Cu30% NiMn/Cu10% Ni/Cu 4層構造多芯線	2160 (NbTi当たり 19600)	0.011

### 5.2.3 結合損失と渦電流損失

先述の結合損失を減らすには5. 1. 2でも触れたように、線材を短いツイストピッチ $l_p$ で撚るか、マトリクスの比抵抗 $\rho_{\perp}$ を大きくすることが有効である。なお結合損失はツイストピッチの2乗に比例するので、ツイストピッチを短くすることによる低減効果は大変大きい。このため交流用超伝導線材のフィラメントのツイストピッチは通常1 mm程度まで小さく加工されている。機械的な加工の限界（剪断破壊）から、最短のツイストピッチは線外径の4倍が限界とされている。このためツイストピッチを短くするには、線径を細くせざるを得ないのが現状である。

Cu-10wt%Niの比抵抗は直流用線材の安定化銅に用いられる無酸素銅の約1000倍である。このため通常の直流用線材に比べて、交流用線材の結合損失は極めて小さくなる。また交流用線材には、硬くて加工が難しくなるが、Cu-10wt%Niよりも比抵抗の大きなCu-30wt%Niが、さらなる結合損失低減のために用いられるのが普通である。

Cu-Niマトリクス中に安定化銅を付与する場合には、ヒステリシス損失と結合損失の他に渦電流損失も加わる。これを低減するにはFig.5.1-1に示したように線材中央部の安定化銅を比抵抗の高いCu-Niで蜂の巣状に細分化する方法が用いられる。こうして結合損失、渦電流損失とも磁界振幅 $B_m$ が0.5T以下のような小さい場合には、ほとんど無視できるレベルにまで減らすことが可能である。

## 5.3 マトリクスの改善と交流特性

### 5.3.1 Cu-Ni-Mnマトリクス交流用線材

マトリクス中での超伝導電子の散乱要因には抵抗性散乱と磁性散乱の2種類があり(12)、交流用線材ではCuにNiを添加したCu-Ni合金を用いた抵抗性散乱により、近接効果を低減させる方法が一般的である。一方、磁性散乱による近接効果抑制法としてはマトリクスへのMn等の磁性元素を添加する方法がある。そのため、Cuに比較的固溶しやすくかつ合金中での磁気モーメントが大きいMnを、従来より用いられてきたCu-Ni合金に約1wt%添加したCu-Ni-Mn合金を用いた交流用線材が開発されている(19)。 Fig.5.3-1に開発された線材の断面構造を示す。この材料ではMnは比抵抗の増大には余り寄与しないが、Mnの磁気モーメントによって超伝導クーバー対を破壊するため、Cu-Ni合金に比べて近接効果抑制においてさらに効果がある。例えば、Cu-10wt%Ni-0.9wt%Mnでは近接効果の発現しない下限の $d_n$ は約70 nm、Cu-30wt%Ni-0.9wt%Mnでは約50 nmとなるとされており、5. 2. 1で示した値よりさらに低い値が得られている。Fig.5.3-2にはこの線材のヒステリシス損失とフィラメント径の関係を示した。Type-2~9ではNi濃度を10または30wt%とし、Mn濃度を0.9~1.78wt%の範囲で変化させている。Type-1はMnは添加されていない。Mnを添加した線材では近接効果が極力抑えられており、 $f=50\text{Hz}$ 、 $B_m=0.5\text{T}$ の横磁界下でヒステリシス損失が $1\text{ kW/m}^3$ 以下という極めて低い値が達成されている。

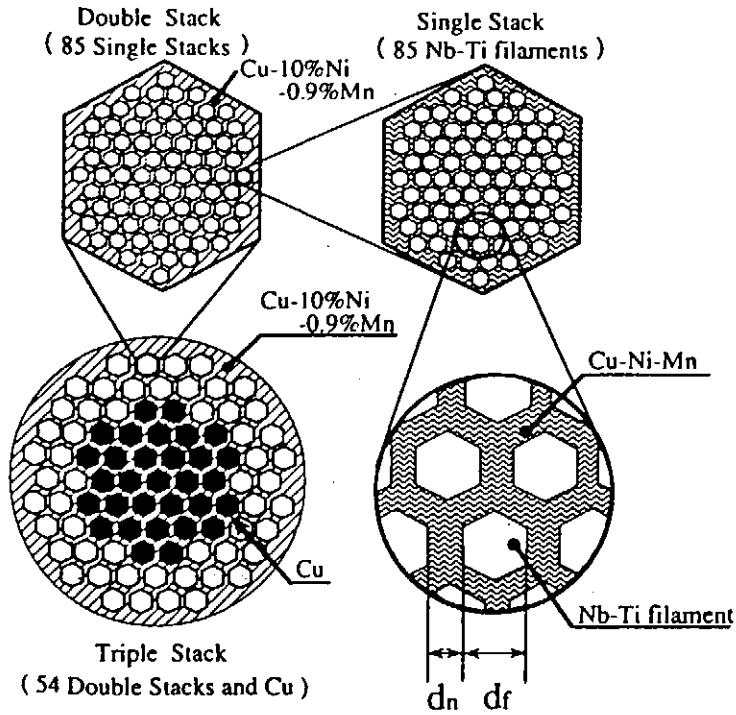


Fig.5.3-1 Cross section of AC superconducting wire with Cu-Ni-Mn matrix(19).

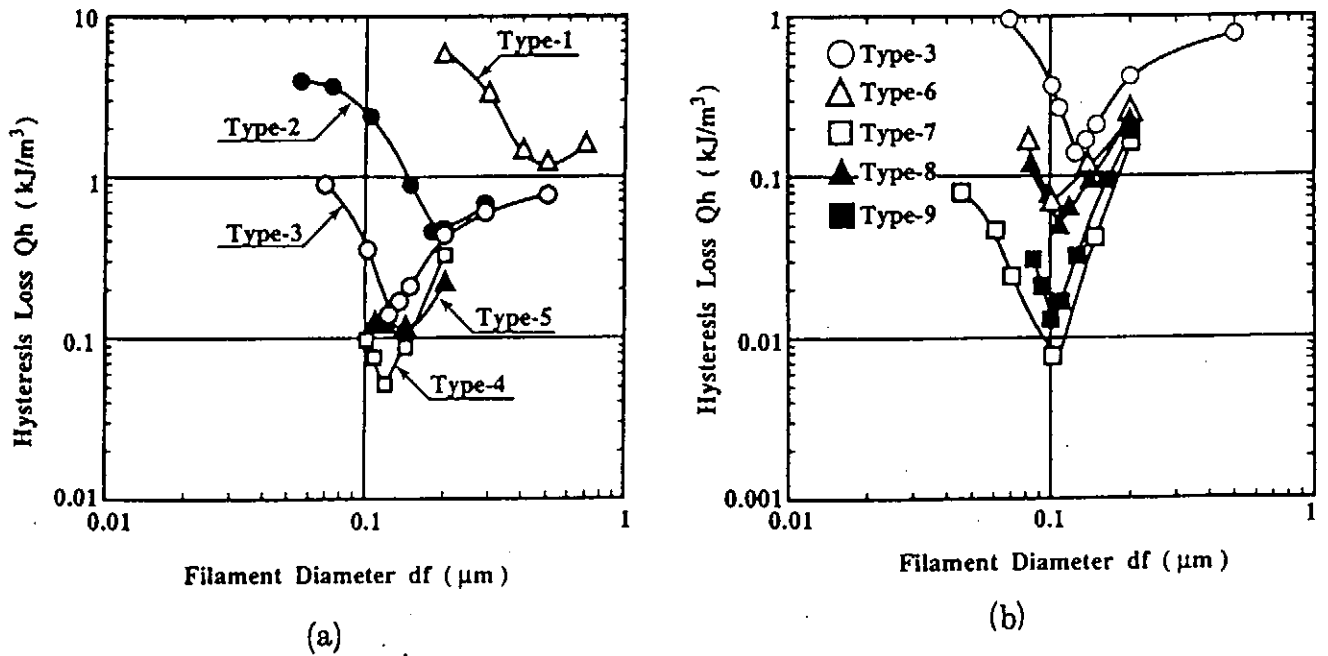


Fig.5.3-2 Dependence of hysteresis losses at  $B_m=0.5\text{T}$  on filament diameter(19).

### 5.3.2 Cu-Siマトリクス交流用線材

Cu-Niマトリクスに代わる新マトリクスとして、Cu-Si合金をマトリクスとした交流用NbTi線材の開発も進んでいる(20)。Cuに数wt%のSiを添加したCu-Si合金は、Cu-Niと同等の比抵抗、機械的強度を有するだけでなく、Fig.5.3-3に示すようにNbTiフィラメント界面に薄いSi層が析出する特徴があり、加工性の悪いCu-Ti化合物の生成を抑制できることから、フィラメントの加工性が向上する可能性がある。このマトリクスを用いた場合でも0.1 $\mu$ mサイズのフィラメント径を有する超極細多芯線材が試作されている。Fig.5.3-4にはCu-Si合金の比抵抗の温度依存性を、およびFig.5.3-5には線材の断面写真を示した。Cu-3.5wt% Si合金の場合には近接効果の発現しない下限 $d_n$ として90nmが得られており、Cu-30wt% Niと同等あるいはそれ以上の効果がある。このように電流密度、交流損失においても遜色ない特性が得られており、Cu-Ni合金に比べて材料コストが安いので実用超伝導線材のマトリクスとして注目される。Fig.5.3-6にはCu-Siマトリクス交流用線材を用いて作製した100kVA交流コイルのロードラインとクエンチ電流値の関係を示した。交流クエンチ電流はトレーニングなしで巻線の臨界電流を越えており、クエンチの起こりにくい安定性に優れたコイルが試作されている(21)。

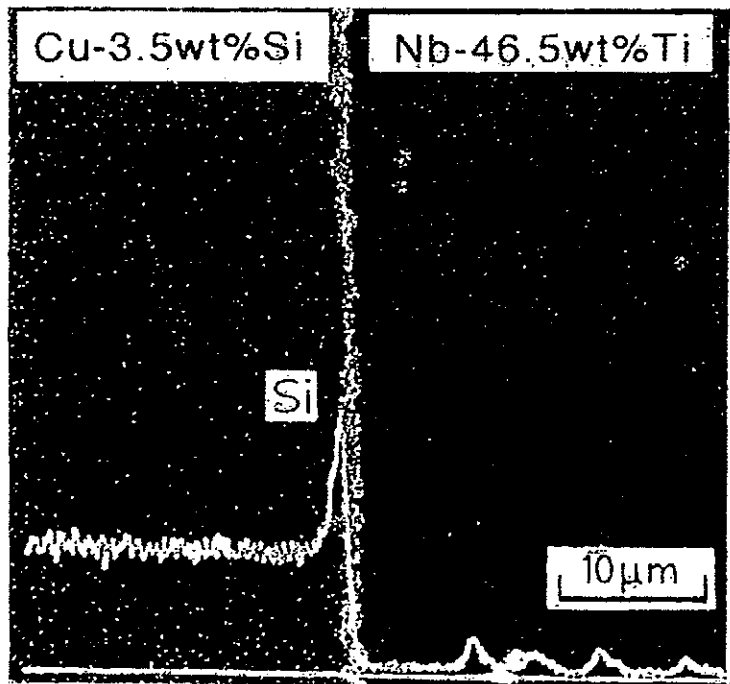


Fig.5.3-3 The EPMA composition profile of Si across the Cu-Si/Nb-Ti diffusin interface heat treated at 700 $^{\circ}$ C for 20h(20).



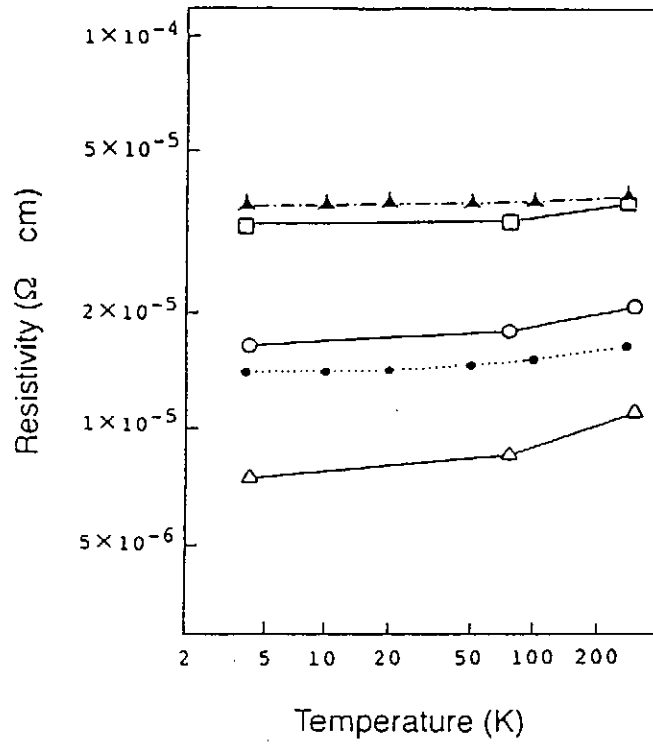


Fig.5.3-4 Resistivity vs. temperature curves for Cu-Si and Cu-Ni alloys(20).  
 △: Cu-1wt%Si, ○: Cu-2.5wt%Si, □: Cu-3.5wt%Si,  
 ●: Cu-10wt%Ni, ▲: Cu-30wt%Ni.

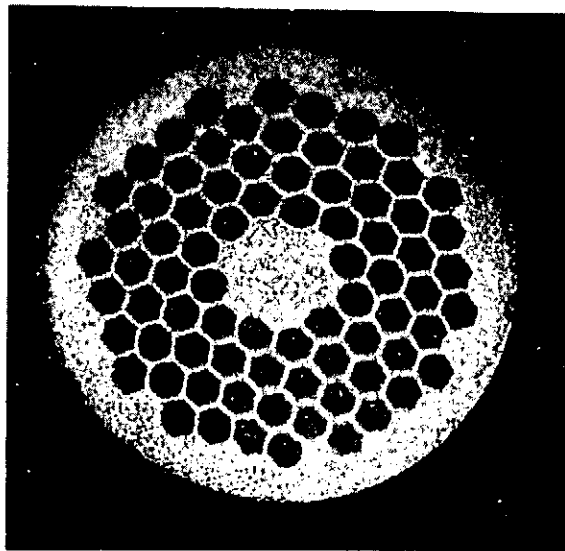


Fig.5.3-5 Cross section of Cu-Si wire(21).

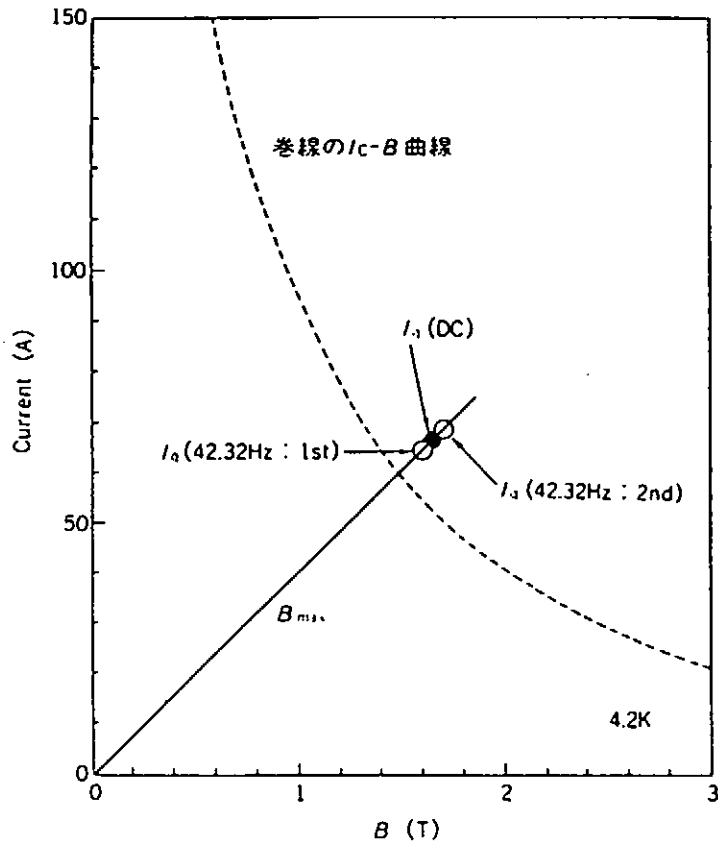


Fig.5.3-6 Load line of a 100 kVA coil and quench current(21).

#### 5.4 人工ピン導入型交流用 NbTi 線材

##### 5.4.1 人工ピンによる交流用線材の $J_c$ 向上

交流用超伝導線材に要求されている重要課題のうち高電流密度化に関しては、現時点では十分な設計指針が得られているとは言えない。一般に、交流用線材に比べて太いフィラメント径を有する直流およびパルス用 NbTi 線材においては  $J_c$  制御のために時効熱処理を行うが、交流用線材はフィラメント径が細く熱履歴によるダメージを受けやすいので時効熱処理を行うことはできない。このため主なピンニング点は転位網とフィラメント表面だけとなる。フィラメント表面自体はフィラメント径がサブミクロン領域においては有効なピンニング点として作用し、1 T 以下の磁界領域においては大変高い  $J_c$  を与える(2),(22)。しかしそのピン密度が低いことから 1 T 以上ではあまり効果がなく、 $J_c$  も急激に低下してしまう。

一方、近年、人工的なピンニング点の導入という手法が NbTi 線材を中心に発展しており(23) 交流用線材にもこの手法を適用して  $J_c$  の向上を行うことが行われている。Fig.5.4-1には最近開発された NbTi フィラメント中にアイランド状の Nb 人工ピンを有する交流用線材の断面構造を示す(24)。線材は押し出し熱処理以外の熱履歴は受けていない。NbTi フィラメント中の Nb ピンの数が 7 本、19 本、37 本の 3 種類の人工ピン導入型交流用線材の  $J_c$  特性を従来交流用線材特性と比較したのが Fig.5.4-2 である。ピンの本数が増えるにつれて臨界電流密度が向上している。また従来の

交流用線材に比べてほぼ1 T以上の領域で $J_c$ は2倍から4倍程度向上している。これは従来のフィラメント表面や転位網以外に、フィラメント中に人工的に導入されたNbピンの量子化磁束線のピンニングに有効に作用していることを意味する。こうしたピンの分散状況の設計を通じて、交流用線材の $J_c$ の工学的設計が可能であることが示された。

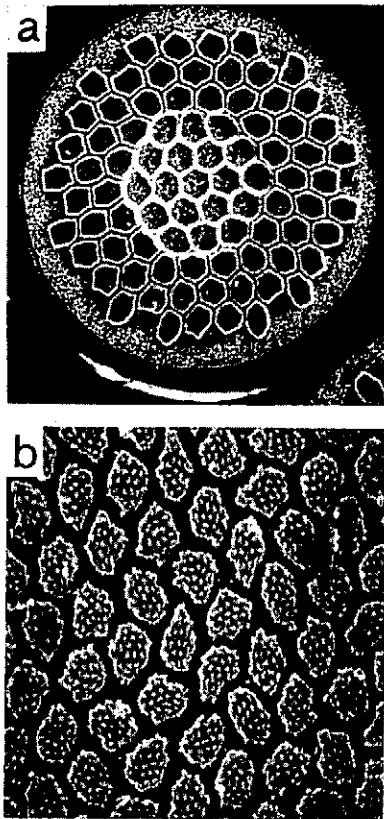


Fig.5.4-1 Cross section of AC wires with Nb artificial pins embedded into NbTi filaments(24).

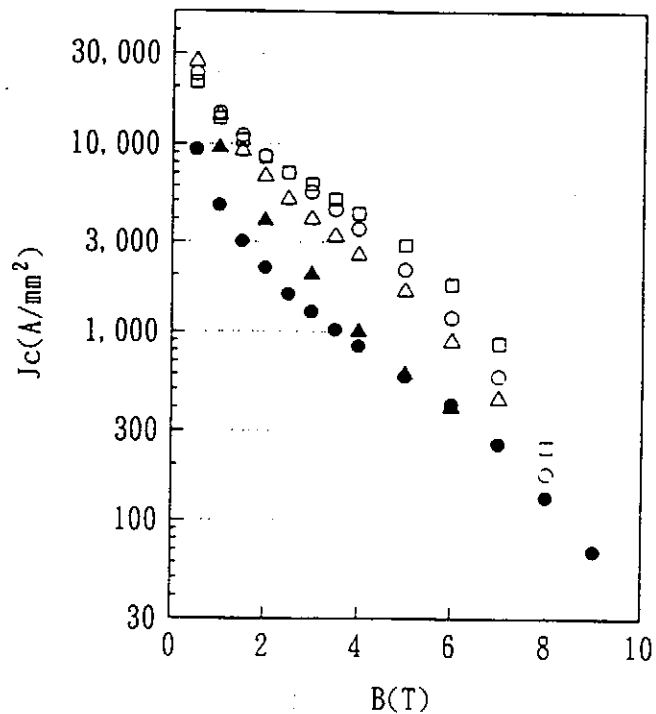


Fig.5.4-2  $J_c$  vs.  $B$  characteristics for AC wires with Nb artificial pins(24). ○19pins,△7pins,□37pins: AC wires with artificial pins. ▲,●: Conventional AC wires.

#### 5.4.2 高磁界交流用マグネットの可能性

人工ピン導入型交流用NbTi線材によれば、従来型交流用超伝導線では不可能であった広範囲の磁界下において高臨界電流密度が得られるので、交流超伝導機器にこのような高 $J_c$ 線材を用いることによって、超伝導体の使用量の減少ができ、機器のコンパクト化、コスト低減が実現される。

実際に人工ピン導入型交流用線材の高 $J_c$ 特性を利用して、8本の素線を芯材の周囲に配置した一次撚線により、中心磁界2.5Tのコンパクトな100kVA級交流コイルが試作され、定格運転に成功している(25)。Fig.5.4-3にコイルの外観写真を示す。コイル交流損失を蒸発法により測定した結果、損失レベルはフィラメントのヒステリシス損失に相当しており、交流用線材としての特性を有していることも確認されている。また従来型交流用線材を使用した100kVA級交流マグネットと比較すると、磁界振幅1Tにおいては、従来の6.5Wに対して2.3Wと交流損失は約1/3に低減し

ており、高 $J_c$ 線材を用いることによるマグネット小型化の有効性も確認された(24)。

実際に使用する電流密度はクエンチ時の導体保護の面から制限されるので、高い $J_c$ の線材は高磁界用の交流用線材として、または低磁界では臨界電流マージンの大きな交流用線材として有望である。将来的には超伝導発電機の電機子巻線用線材として使われる可能性もある。

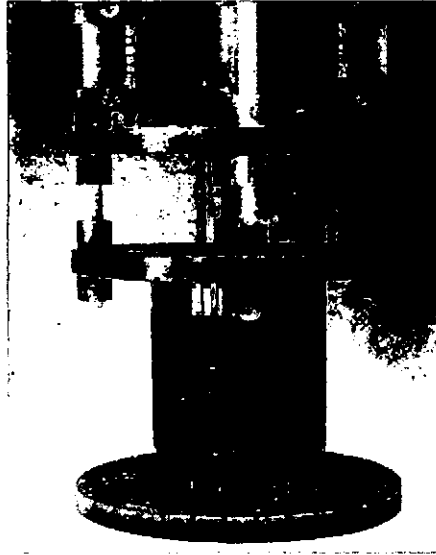


Fig.5.4-3 A photograph of 100 kVA AC high-field superconducting magnet using AC wires having designed Nb artificial pins(25).

## 5.5 大容量交流用NbTi撚線導体

### 5.5.1 低磁界輸送電流劣化現象

超伝導電機子巻線、超伝導変圧器、超伝導限流器などの交流電力応用を実現するためには、数kAから数10kA級の大容量導体が必要である。しかし交流用超伝導線材では線材の1本当たりの電流容量は10A程度と低いため、大容量導体を実現するためには多本数の素線を2重、3重に撚り合わせた撚線構造が必要となる。ところが電流容量がkAを越す領域では、低磁界において導体臨界電流の数分の1でクエンチが発生するという輸送電流劣化の問題が生じている。この原因としては、電磁力による機械的振動など以外に、導体内の電磁現象に起因するものが考えられている。

一般に、撚線導体においては導体に加わる磁界の方向は大変複雑であり、通常の横磁界（線材軸に垂直）以外に、線材に対して縦方向（線材軸方向）の外部磁界成分が加わる。このような縦磁界が加わると、磁界、輸送電流の向き、撚線導体の撚り方向に応じては非飽和領域の電流密度が低下し、飽和領域の厚さが増大して磁氣的不安定性が発生し導体のクエンチを引き起こす(26)。また、ツイストされた多芯線材の縦磁界下における結合電流の減衰時定数は数10時間と極めて長い。そのためフィラメント間の結合が強く、多数のフィラメントが1本のフィラメントのように

ふるまうため、横磁界下に比べて大きなヒステリシス損失が発生しやすい(27)。さらには各素線のインピーダンスが不均一であるため電流リードから各素線への電流流れ込みに不均一が生じてクエンチが発生することも指摘されている(28)。

### 5.5.2 k A級交流用NbTi燃線導体の交流通電特性

大容量導体では前述のように、低磁界領域における交流クエンチ電流が素線の臨界電流の撚り線本数倍にならないと言う問題が生じており、仕様を満足する導体を設計するためには、交流損失、偏流、磁氣的・機械的不安定性などによる電流劣化について多くの知見を得ることが必要である。ここではその一環として、最近開発が進められている数k A級の電流容量を有する交流用導体の交流通電特性の例を以下に示す(29)。

Fig.5.5-1は試作された交流用導体の断面写真である。また、Table 5.5-1には導体の諸元を示した。これらは $0.1\mu\text{m}$ 級のフィラメントを有する低損失交流用線材から作製された導体である。導体の直流臨界電流値は0.5Tの磁界下で4 k Aを越える。Fig.5.5-2には導体の臨界電流値と交流通電時でのクエンチ電流（ピーク値）の磁界依存性を示した。外部磁界が1.5T以上の領域では交流クエンチ電流は導体臨界電流値を越えている。これは磁界によって線材内部の電流分布が均一になり磁氣的安定性が増したためと考えられる。ところが低磁界においては交流クエンチ電流値は導体臨界電流値の数分の1程度に低下する。これはここで示した導体例だけにとどまらず、これまで試作されてきたほとんどの大容量交流用導体で見られる現象である。原因としては5.5-1で述べたような問題が顕在化したためと考えられるが、その詳細についてはさらなる検討が必要である。このように撚線化された交流用導体の低磁界における通電特性には解決すべき問題が多く残されており、今後の新たな展開が期待されている。

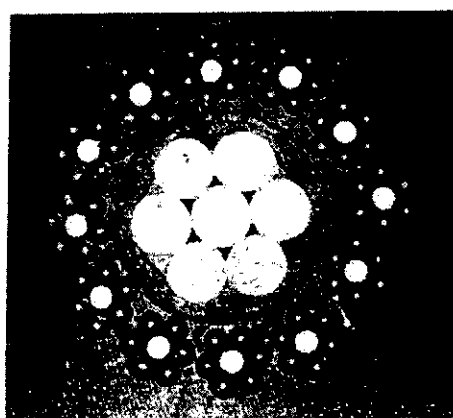


Fig.5.5-1 Cross section of AC stranded cable with a current capacity of several kilo amperes(29).

Table 5.5-1 Specifications of typical AC stranded cables with high current capacity(29).

		導体A	導体B
素線	マトリクス	Cu-30wt%Ni	Cu-10wt%Ni
	NbTi/CuNi/Cu	1/7.27/0.29	1/8.4/0.41
	線外径	0.203 mm	0.203 mm
	フィラメント径	0.12 μm	0.12 μm
	df : dn	1 : 0.78	1 : 1.18
	ツイストピッチ	1.4 mm	1.4 mm
一次撚線	素線数(絶縁)	6本(無し)	左同
	中心線(絶縁)	SUS (#47-4)	
	撚線外径	0.61 mm	
	撚りピッチ	6 mm	
二次撚線	一次撚線数(絶縁)	12本(無し)	左同
	中心線(絶縁)	SUS7本撚線(7本の編組)	
	撚線外径	2.95 mm	
	撚りピッチ	40 mm	

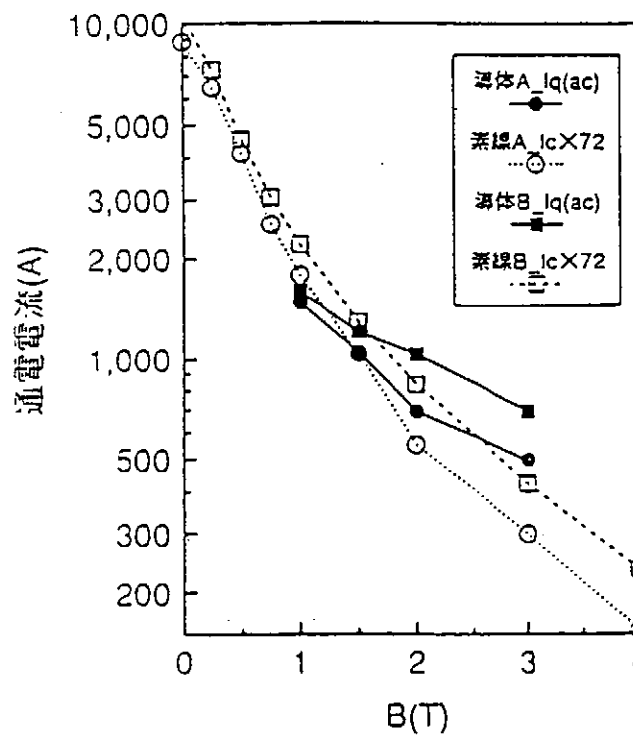


Fig.5.5-2 Comparison of critical current and quench current at 50 Hz for AC cables(29).

< 第 5 章 参考文献 >

- (1) P.Dubots, et al., J. de Physique 48 (1984) C1-467
- (2) I.Hlasnik, et al., Cryogenics 25 (1985) 558
- (3) O.Tsukamoto, et al., IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 283
- (4) E.S.Yoneda, et al., Cryogenics 31 (1991) 655
- (5) D.Ito, et al., Cryogenics 32 (1992) , 463
- (6) 久保田洋二ら、低温工学 20 (1985) 102
- (7) 伊藤大佐、I S T E C ジャーナル 8 (1995) 39
- (8) M.N.Wilson, Superconducting Magnets, Clarendon Press, Oxford, UK (1983)
- (9) 超電導発電関連機器・材料技術研究組合、Super-GM Review, Japan (1993)
- (10) P.Dubots, et al., IEEE Trans. MAG-21 (1985) 177
- (11) J.R.Cave, Cryogenics 29 (1989) , 304
- (12) E.W.Collings, Adv. Cryo. Eng. (Materials) 34 (1988) 867
- (13) K.Matsumoto, et al., Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 816
- (14) 米田えり子ら、低温工学 27 (1992) 332
- (15) F.Sumiyoshi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 501
- (16) E.W.Collings, et al., Adv. Cryo. Eng. (Materials) 36 (1990) 255
- (17) S.Takacs, et al., Supercond. Sci. Technol., 1 (1988) 53
- (18) T.Matsushita, et al., Adv. Cryo. Eng. (Materials) 40 (1993)
- (19) 宮下克己ら、日立電線 12 (1993) 55  
宮下克己ら、低温工学 29 (1994) 229
- (20) K.Tachikawa, et al., IEEE Trans. Applied Supercond. 3 (1993) 1374  
S.Akita, et al., Cryogenics 33 (1993) 199
- (21) H.Kasahara, et al., IEEE Trans. MAG-32(1996)2751
- (22) H.Tateishi, et al., Proc. of Int. Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Japan (1985) 208
- (23) 山藤 馨、低温工学 29 (1994) 123
- (24) 三浦大介ら、低温工学 29 (1994) 624
- (25) 三浦大介ら、低温工学 29 (1994) 637
- (26) 雨宮尚之ら、低温工学 28 (1993) 366
- (27) 船木和夫、低温工学 27 (1992) 398
- (28) S.Torii, et al., IEEE Trans. Applied Supercond. 3 (1993) 126
- (29) 杉本昌弘ら、第 5 2 回 1 9 9 4 年秋季低温工学・超伝導学会予稿集、p.112(1994)

## 第6章 金属系超伝導磁気シールド体

### 6.1 超伝導磁気シールド

超伝導マグネットは、商品化に成功したMRIや、商品化に近いと予想される半導体用Si単結晶の引き上げ装置(MCZ)(1)等において着実に台数が増えており、また研究開発用ではあっても加速器、核融合、磁気浮上列車等の応用分野で設置台数が増えていくものと予想される。これら超伝導マグネットはいずれも高磁界を発生するものがほとんどで、その外部漏洩磁界が人体や電子機器等に及ぼす影響が従来問題とされてきた(2)。また外界からの電磁界ノイズが、超伝導コイルまたはその内部測定空間等に与える影響も問題とされた(3),(4)。

ところで一口に磁気シールドといっても、印加磁界の強さではTレベルからnT( $10^{-9}$ T)レベルまでであり、また周波数帯も静磁界からGHzレベルまでのきわめて広い範囲が対象となっている。また被シールド体または磁気発生源の寸法の大きさ、磁気シールドの設置される位置、その空間的制約、その場所での磁界強度、周波数、要求されるシールド特性等の要因が多数あり、その各々についてまた多数の異なるニーズが存在するのが実状である。例えばMRIという一つのシステムにおいても、①超伝導マグネットの発生する直流強磁界のシールド、②外界から飛来する、あるいは内部で発生する高周波電磁界ノイズや、やはり外界から飛来する低周波微小変動磁界のシールド、③傾斜磁界コイルが発生する変動磁界によって周囲の金属体に渦電流が発生するのを防ぐシールド、の主として3種類のシールドのニーズがあり、それをTable 6.1-1に示す(5)。それぞれに要求されるニーズの内容は全く異なり、シールド体となる材料もその設計も違ってくる。

Table 6.1-1 Comparison of three kinds of magnetic field utilized in a MRI system.

Magnetic field	Frequency (Hz)	Field strength (T)	Field stability ( $\text{hr}^{-1}$ )
Static field	DC	0.06 ~ 4.0	$10^{-8}$
Gradient field	several 10 ~ 10 several k	several $100\mu$ ~ 10 several m	$10^{-4}$
RF field	800 k ~ 170M	several $\mu$ ~ several $10\mu$	$10^{-8}$

現在存在する磁気シールドのニーズは大きく以下の4つの場合に分類できると思われる。ただし紙数の制約もあり、超伝導応用関連に限定した。

- (1) 超伝導コイル直近の数1000Gauss~数Tの高磁界中にシールド体が設置され、直流高磁界や交流またはパルス等の変動高磁界をシールドする場合。この場合設置環境の温度も重要で、常伝導体と超伝導体のどちらを使用すべきかの重要な要因となる。



・例) 超伝導コイルにおける磁気シールドはほとんど該当

～MRI、核融合、加速器、交流超伝導発電機等

(2) 超伝導コイルの発生する高磁界(直流または変動)をシールドするのは(1)と同じであるが、コイルからシールド体までの距離を大きくでき、設置場所の磁界は数10～数100Gauss程度である場合。この場合設置環境の温度は常温が多い。

・例) MRI、磁気浮上列車、核融合、加速器等多数

(3) 数10mGauss～数Gauss、周波数も1/数～数10Hz程度の微弱変動磁界をシールドする場合。シールド体の設置場所は比較的自由に選択可能。

・例) MRI、NMR、SQUID等

(4) 電磁界ノイズ(都市ノイズ)のシールド。

・例) MRI、NMR、SQUID等

第2種の超伝導材料は下部臨界磁界( $H_{C1}$ )が一般的に低く(数10Gaussレベル)、マイスナー効果による高磁界シールドは期待できない。しかし $H_{C1}$ から上部臨界磁界( $H_{C2}$ )までの混合状態における磁束のピンニング効果により、高磁界中での良好なシールド特性が期待される。実用的な金属系超伝導材料(NbTi、Nb<sub>3</sub>Sn等)は、高い $H_{C2}$ を有し、温度条件さえかなえば前記(1)～(4)の全ニーズに適用できるポテンシャルを有する。

現在実用化された超伝導材料を用いた磁気シールド方法としては、MRI等に使用されている金属系超伝導線材によるアクティブシールド法がある(6)。これは高磁界を発生する主コイルの外側に逆向きに巻いたコイルを配置して漏洩磁界をキャンセルするものである。これは直流磁界のシールドには適するが、低周波変動磁界や高周波電磁界ノイズには一般に不向きといわれ、そのためには制御システムを利用したり、高導電金属箔を壁に貼ったルームシールド等、別な手段を講ずる必要がある。これに対し、超伝導材料をパッシブな磁気シールド体として使う場合、印加磁界が $H_{C1}$ 以下(超伝導体がマイスナー状態)であれば、周波数10<sup>11</sup>Hzまでは完全な磁気シールドが可能である(7)。 $H_{C1}$ 以上の混合状態においては磁束が超伝導体内に侵入してくる。例えば十分長い超伝導シームレス円筒で被シールド体を包み込んだ場合、侵入してくる磁界がゼロに到達する箇所(以後、磁束フロントと呼ぶ)が円筒の壁内部に留まっていれば、円筒内空間の磁界はゼロに保たれ、円筒表面でのマイスナー効果は消失しているにもかかわらず、印加磁界に対して円筒内部の磁界をとった磁気シールド特性曲線は、あたかもマイスナー状態の時と全く同じ様な挙動を示す。すなわち円筒内空間は完全磁気シールドされているのである。パッシブ法であるため、不規則な変動磁界に対しても制御システム等はもちろん不要である。超伝導円筒による磁気シールドモデルをわかりやすく示した図をFig 6.1-1に示す(8)。ただし実際は有限長の円筒であり、開口端からの漏洩磁界を考慮しなければならないが、Cabreragaがカップについて(9)、Thomassonが両端開放円筒について計算式を報告している(10)。ItohらはNbTi/Nb/Cu多層シームレスのカップおよび両端開放円筒での漏洩磁界の測定結果が上記計算式とよく合うと報告した(11)。

また二次元形状の超伝導体にて垂直な印加磁界をシールドする場合もあるが、この場合は磁束の回り込みが大きく、シールド効率は円筒より不利になることが多い。

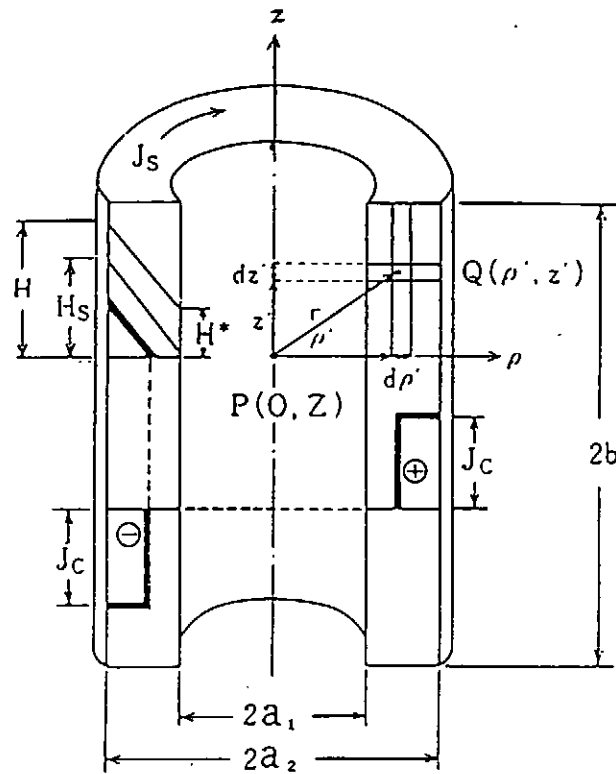


Fig.6.1-1 Field penetration and shielding current distribution in the wall of an infinite s.c. cylinder.

## 6.2 金属系超伝導磁気シールド材とその特性

前述のように、超伝導磁気シールドには平面（曲面を含む）(12),(13),(14)、または円筒(15),(16)の形状が有効であることが従来からいわれている。WilliamsらはNbTi-3層、Cu-2層からなる、板厚約0.25mm（NbTiのトータル厚さ0.165mm）、一辺25mmの正方形の多層クラッド板で、垂直な印加磁界0.5Tを0.3~0.4Tに低減した(12)。井上らは厚さ $2\mu\text{m}$ 、外径35mm、内径10mmドーナツ状のNbTi-180層を、同形状のAlスペーサーを間に差し挟みつつ、長さ30mmの円筒を作製し、その中心部において軸平行な磁界を0.8Tまで完全シールドできたと報告している(13)。Harrisonらは厚さ $6.3\mu\text{m}$ または $12.7\mu\text{m}$ の $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -2層と、銅、ハステロイトとを銀半田で接合した直径10mmの多層クラッド円板を用いて、温度は1.4Kながら、垂直な外部磁界8760 Oe中で約1/4直径の中心領域において侵入磁界がないことを報告している(14)。

カップ状円筒が軸平行な外部磁界をシールドしている様子をFig.6.2-1に示す(15)。開口端からの漏洩磁界の様子が描かれている。GubserらはCu-Sn/Nbの同心状多層クラッド円柱を加工し、機械加工とブロンズ法で外径15mm、内径11mm、長さ70mmの $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -5層円筒を作製した。 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 各層厚さ

は $7\mu\text{m}$ または $25\mu\text{m}$ であるが、両者の特性にはあまり差がなく、軸平行な外部磁界 $0.3\text{T}$ までは完全なシールドができたが、 $0.3\text{T}$ 付近でいずれもフラックスジャンプが発生した。シールド特性をFig.6.2-2に示す(16)。その図からは $0.4\text{T}$ 強まで完全シールドする能力があると思われる。

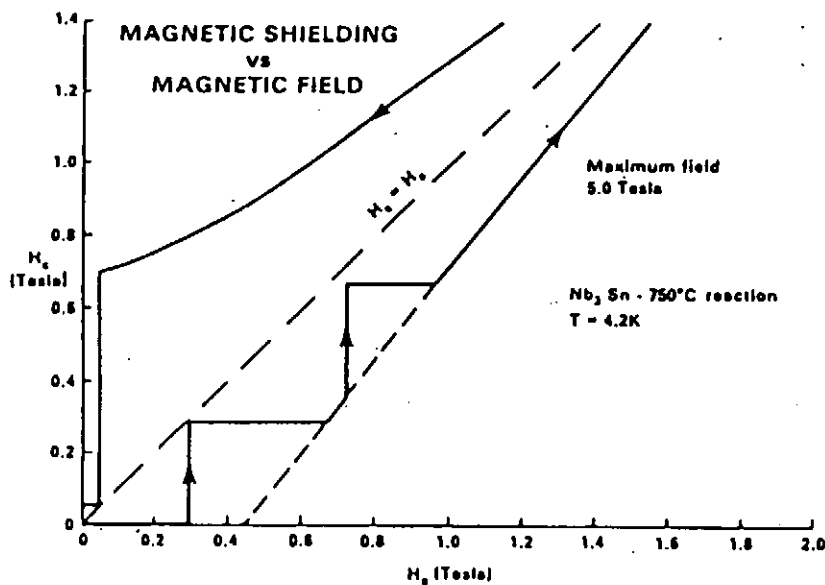
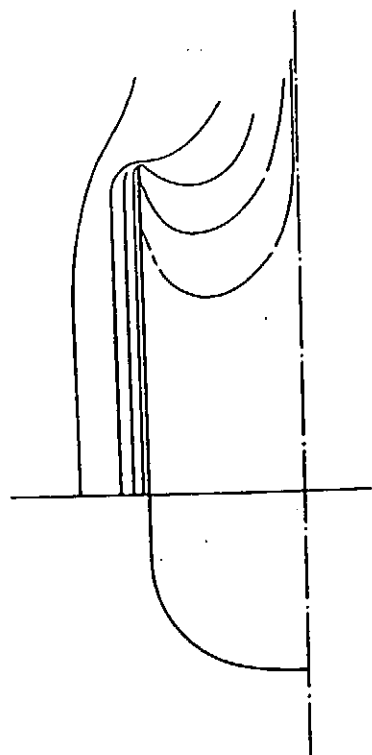


Fig.6.2-1 Stationary s.c. shield consisting of a cup-like superconductor. Fig.6.2-2 Shielding property of a  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  multilayer cylinder.

最近、新日鐵(株)が開発した $\text{NbTi}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 多層板は、板および円筒のどちらにも対応可能である(11),(17)。超伝導材料として実用的な $J_c$ および超伝導安定性を備えること、および特に超伝導磁気シールド体として重要な、磁界漏洩の原因となる接続部を極力排除するための多層板の大面积化、円筒のシームレス化と大サイズ化を目標とし、かつ工業的に量産が容易な製造方法の開発が目指された。

以下に、本多層磁気シールド材の特徴およびシールド特性、臨界電流密度等について概説する。

### 6.3 $\text{NbTi}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 多層板の構造と製造工程

本多層板は $\text{NbTi}$ と安定化銅が交互に積層された多層構造を有し、かつ両者の全界面には製造中の加熱により $\text{Ti}$ が $\text{Cu}$ 中に拡散するのを防ぐため、バリアーとして $\text{Nb}$ の薄い層が設けられた三層構造を有する。この多層板の製造方法は密封クラッド圧延法である。すなわちあらかじめ作製された銅箱の中に、所望サイズに加工された $\text{NbTi}$ 板と銅板を交互に積層し、そのすべての界面に $\text{Nb}$ 箔

を挿入してから銅箱にフタをして多層積層体とし、これを真空中で電子ビーム溶接して密封する。その後熱延によって各金属層間を接合させて一体化クラッド板とし、適当な冷延と熱処理を施して所望の多層板を得る。この多層板は成形性も良好で、深絞り（またはスピニング）することでシームレス多層円筒を得ることができる。本章で報告する多層板の諸元をTable 6.3-1に、製造工程をFig.6.3-1に示す(11)。

NbTi素材は市販のNb-46.5wt%Ti合金、銅は市販の4ナイン純銅、Nbも市販品を使用した。板厚1mmの多層材の断面写真をFig.6.3-2に、NbTi/Nb/Cu界面のSEM写真とオーグジュ分析による拡散防止効果を図.6.3-3に示す(11)。厚さ約12 $\mu$ mのNbTi層が30層と、最外層以外はほぼ同じ厚さのCu層からなり、銅とNbTiの断面積比は約1.6である。

Table 6.3-1 Specifications of the multilayer composite sheets.

Total thickness(mm)	1.0	0.75	0.5
Number of NbTi layers		30	
NbTi layer thickness( $\mu$ m)	12	9	6
Cu/NbTi ratio		1.6	
Diffusion barrier material		Nb	
NbTi composition		Nb-46.5wt%Ti	
Cu composition		Cu $\geq$ 99.99%	

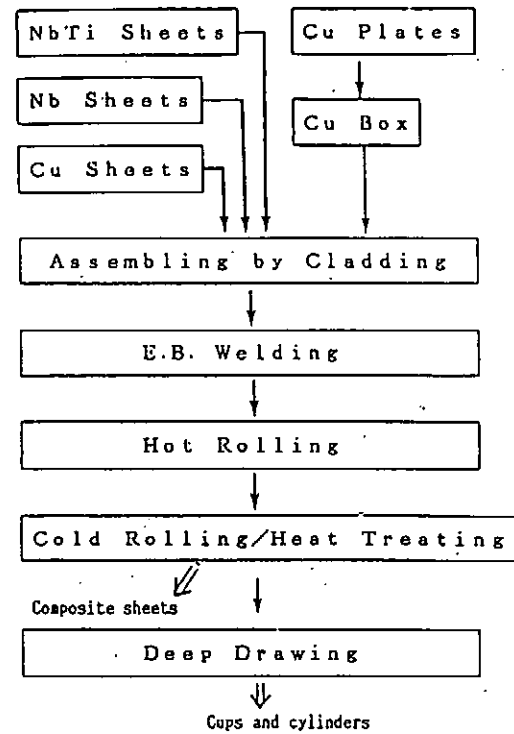


Fig.6.3-1 Fabricating processes of NbTi/Nb/Cu multilayer composite sheet, cup and cylinder.

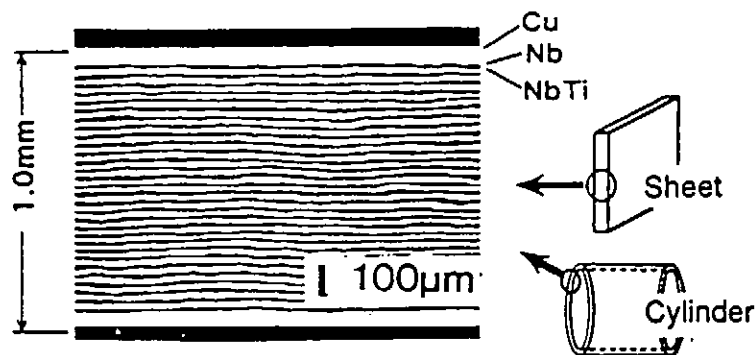


Fig.6.3-2 Cross section of NbTi/Nb/Cu multilayer composite sheet and cylinder.

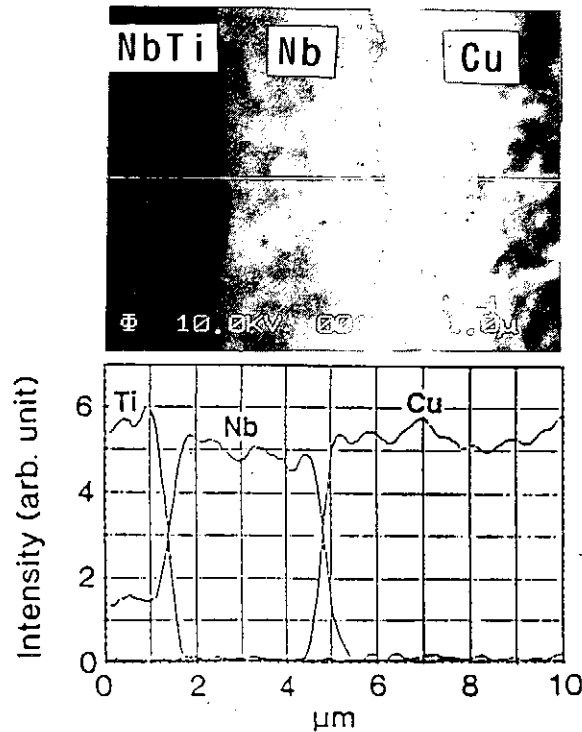


Fig.6.3-3 SEM micrograph of an interface of NbTi/Nb/Cu and a result of AES line-analyzing.

## 6.4 多層円筒の磁気シールド特性

### 6.4.1 直流高磁界シールド特性

前述の深絞り加工で作製した多層円筒を、軸平行な高磁界中に置いた時の、円筒内部の磁気シールド特性を測定した。深絞りでは円筒に底のついたカップ状円筒が得られるが、その底を切断すれば両端開放円筒が得られる。円筒の外観をFig.6.4-1(18)に示す。超電導ソレノイドコイル（中心最大磁界11T）の直径55mmのボア中心に円筒試料を設置し、円筒軸上の中心等、適当な箇所ホール素子を置いた。印加磁界は軸平行であり、ホール素子も軸平行成分を検知する。Fig.6.4-2に両端開放円筒1個と2個同心状に組合せた場合の磁気シールド特性を示す(19)。円筒の板厚はいずれも0.75mmであり、その他の諸元はTable 6.3-1 に示した。内径と長さは図中に示す。(a)(b)共に同じデータであるが、(b)は侵入磁界の立ち上がりをよく見るため、図の磁界スケールを2Tまでに狭めてある。円筒内部磁界 $B_i$ の立ち上がりは、1個の場合印加磁界が約0.6Tの時であり、2個の場合1.15Tの時であった。Fig.6.1-1よりわかるように、超伝導層内部への侵入磁界の磁束フロントが、円筒内壁に到達した時（Fig.6.1-1では外部磁界 $H_e$ ）から $B_i$ の立ち上がりが始まると考えられる。 $J_c$ が $B$ に対して一定のピンモデルを適用すると、 $B = \mu_0 \cdot J_c \cdot d$ （ $\mu_0$ は真空の透磁率）よりNbTi層のトータル厚さ $d = 0.26\text{mm}$ であり、 $J_c = 1.85 \times 10^9 \text{A/m}^2$ となる。2個組合せ円筒は1個の約2倍、シールド特性が向上している。また中心部と比較して端部のシールド特性は劣っているが、開口端からの漏洩磁界効果、および磁束フロントの円筒内壁到達が中心部より早いことによると考えられる。

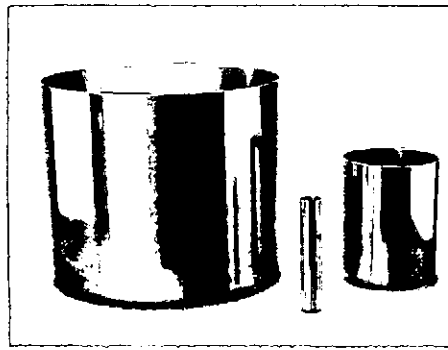


Fig.6.4-1 NbTi/Nb/Cu multilayer composite cylinders made by deep-drawing.

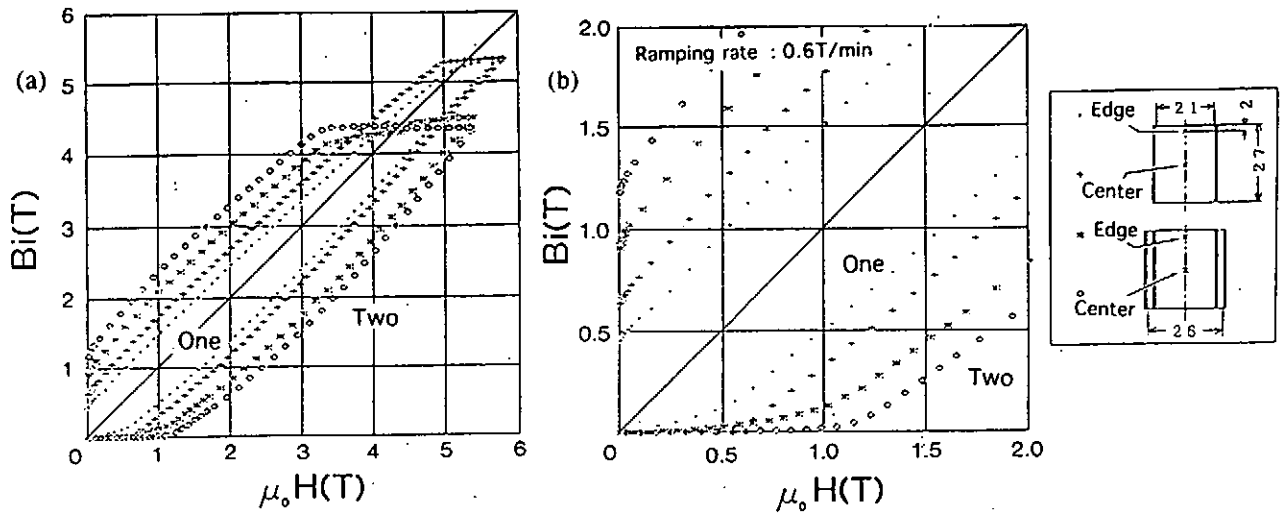


Fig.6.4-2 Shielding properties of NbTi/Nb/Cu cylinders concentrically stacked against DC magnetic field.

### 6.4.2 交流磁界シールド特性

本多層磁気シールド円筒の変動磁界シールド特性も評価された。商用周波数近辺から数100Hzまでの交流磁界を印加した際のシールド特性をFig.6.4-3に示す(20)。試料は板厚0.5mm、内径15mm、長さ90mmの両端開放円筒で、その他の諸元はTable6.3-1に示した。この円筒を超伝導コイルのポール中心に、外部磁界が軸平行になるように設置し、周波数40~500Hzの交流磁界を印加した。円筒内の軸上中心に設置したサーチコイルによって軸平行成分を測定してシールド特性を調べた。40~50Hzでは印加磁界1000Grmsまで0.1Grms未満に低減でき、シールド比 $10^4$ (80dB)以上であったが、100Hzでのシールド比は50Hzでの約半分に低下した。電源容量の限界により100Hzでは600Grmsまで、500Hzでは150Grmsまでしか印加できなかった。また比較のため同一形状、サイズの銅円筒でも測定したが、40~100Hzの低周波側ではほとんどシールド効果がなく、500Hzでも印加磁界を約1/2にしかできなかった。本円筒試料は非常に細長く(長さ/直径=アスペクト比)、深絞りトスピニングを併用して加工した。ただし本試料には、厚さサブミクロンではあるがNb層が60層存在しており、その $\mu_0 H_{C1}$ は0.06T、 $\mu_0 H_{C2}$ は0.4T(ただし $T=0K$ の時)であるので(21)、そのマイスナー効果および0.06T以上のNbの混合状態でのシールド効果も若干考慮すべきかもしれない。

そこで次に、Nb層が超伝導状態でなくなるまで直流高磁界を円筒に印加しておき、その後上記と同じ周波数の交流磁界を重畳印加して、同様に磁気シールド特性を調べた結果をFig.6.4-4に示す(22)。外部からの直流印加磁界は1.53T、その時の円筒内部磁界は1.1Tであった。やはり比較用の銅円筒に対比して非常に良いシールド特性を得た。

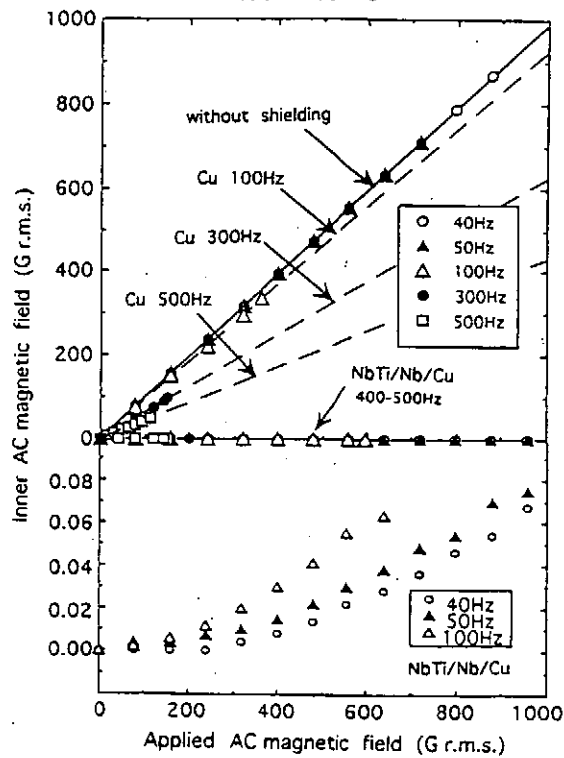


Fig.6.4-3 Shielding properties of a NbTi/Nb/Cu cylinder and a Cu cylinder against AC magnetic field.

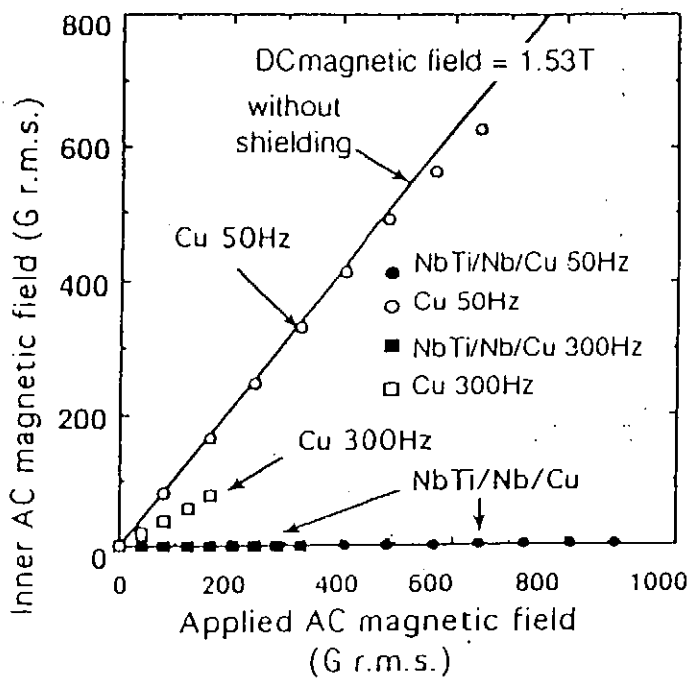


Fig.6.4-4 Shielding properties of a NbTi/Nb/Cu cylinder and a Cu cylinder against AC magnetic field under a high DC field.

## 6.5 多層板の直流高磁界シールド特性

これまではシームレス円筒のシールド特性について述べてきたが、平板、もっと広義には曲面を含む二次元形状板に、面に垂直、または少なくとも垂直成分が有る程度の角度での印加磁界に対する磁気シールドも実用として考えられる。基礎的評価としては円板または四角板での報告が多いようである。

本多層板では、板厚0.75mm、直径43または45mmの円板1~10枚の範囲の適当な枚数を積層して試料とした。2種類の製造工程を経た試料A,Bについて、各々10枚積層した際の円板中心直上での磁気シールド特性をFig.6.5-1に示す(23)。円板に垂直な印加磁界 $B_{ex}$ に対するシールド差分 $\Delta B$ をとった図であり、 $\Delta B$ のピーク値を $\Delta B_{max}$ としている。試料B-10枚の時の $\Delta B_{max}$ は印加磁界3Tにおいて約2.1Tであった。試料Bのピーク値 $\Delta B_{max}$ に対する積層時のNbTi層のトータル厚さの影響をみた結果をFig.6.5-2に示す(23)。 $\Delta B_{max}$ はNbTi層厚さの対数に直線的に増加していることが認められた。また円板1枚の表面上数ヶ所の磁気シールド特性をFig.6.5-3に示す(24)。この実験では軸平行と垂直の両成分が測定され、磁界が軸となす角 $\theta$ も調べられた。新日鐵が作製した多層板の中で、最大面積を有するもの(板厚1.3mm×幅1.1m×長さ2.1m)をFig.6.5-4に示す(11)。

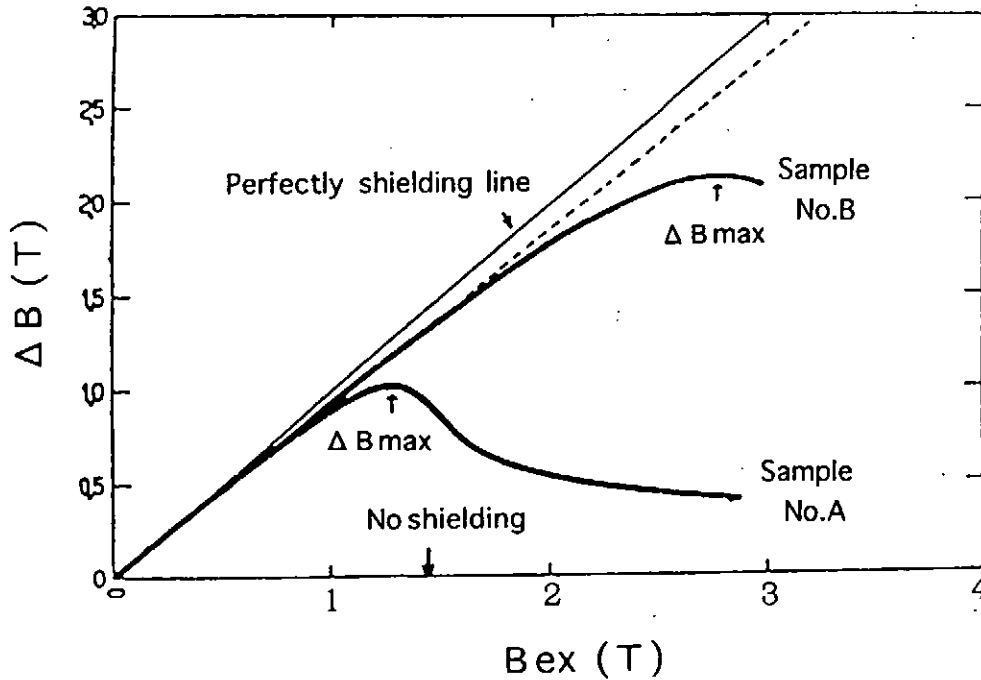


Fig.6.5-1 Shielding properties of ten piled up NbTi/Nb/Cu discs against DC magnetic field.



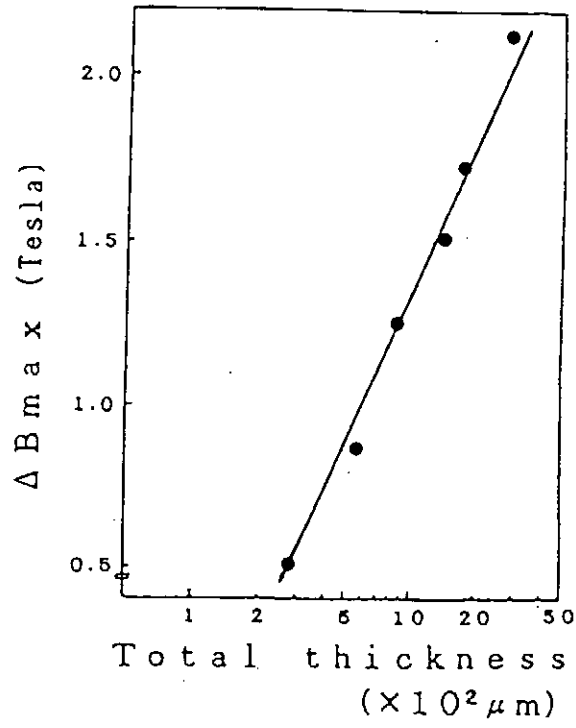


Fig.6.5-2 Dependence of  $\Delta B_{\text{max}}$  on logarithm of total thickness of NbTi layers.

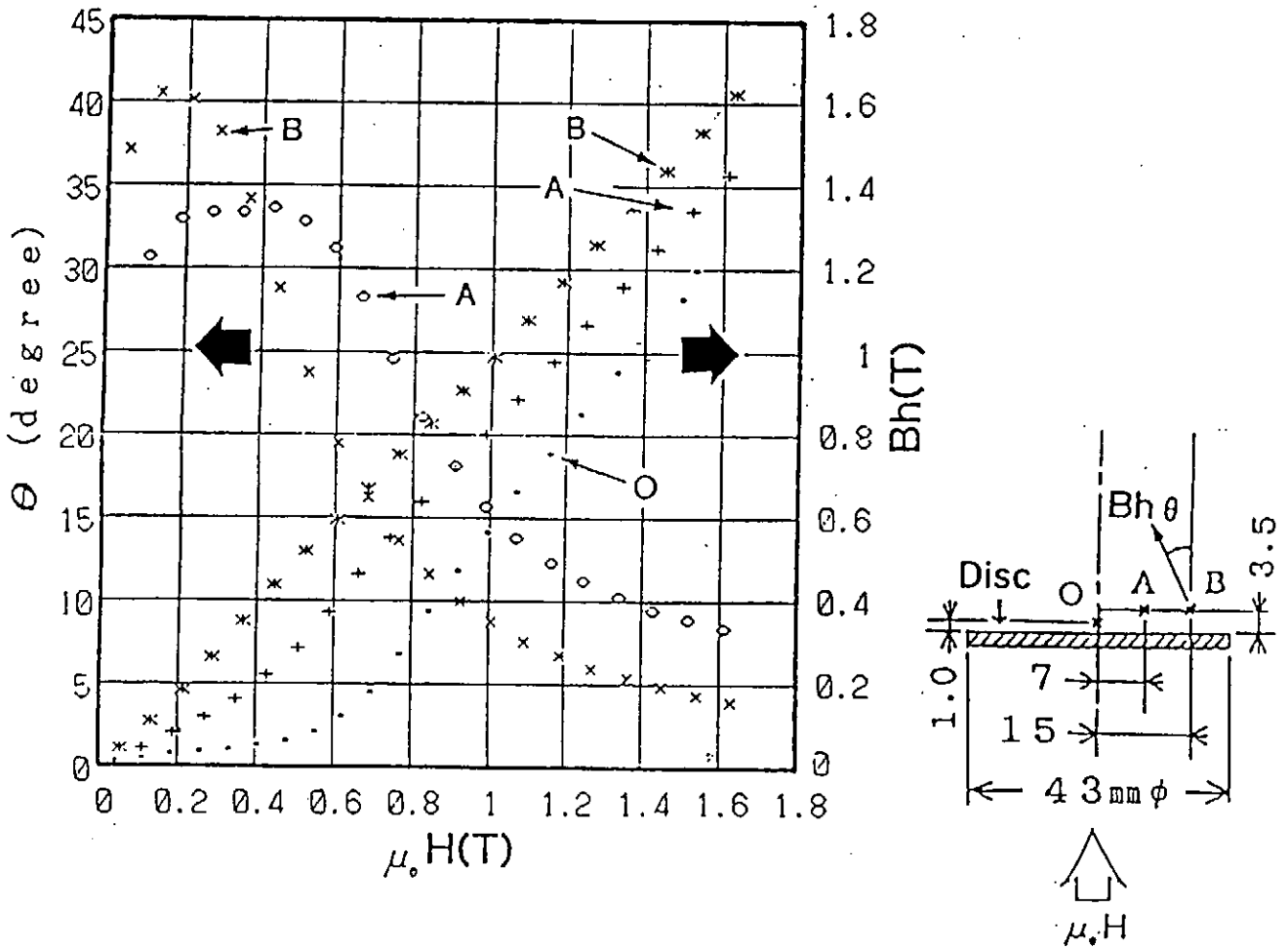


Fig.6.5-3 Shielding properties of a NbTi/Nb/Cu disc and gradients of flux over the disc.

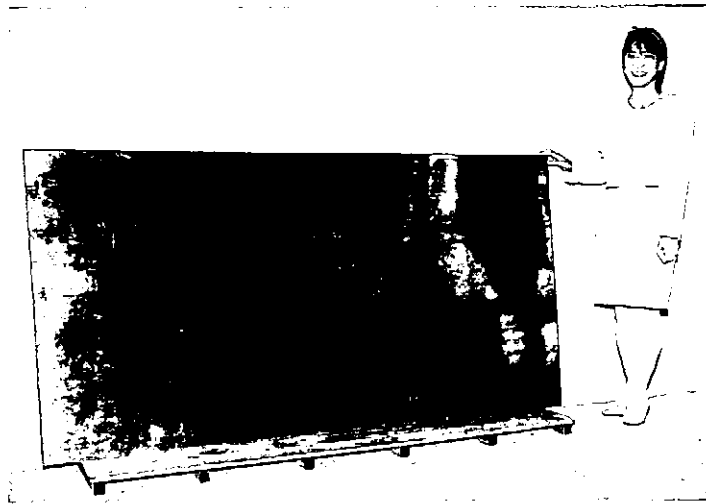


Fig.6.5-4 A NbTi/Nb/Cu sheet 1.3mm thick, 1.1m wide and 2.1m long.

### 6.6 多層板の臨界電流密度

本多層板および円筒の磁気シールド特性をいろいろ評価し、6.4.1項に示したように超伝導シールド電流を推測もしてみたが、実際の $J_c$ 測定値が求められた。板厚0.75mm、幅0.5mm、通電長さ50mmの線状試料を四端子法にて評価した結果を以下に示す。 $J_c$ 決定には電界基準 $1 \mu V/cm$ を用いた。Fig.6.6-1には、印加磁界がNbTi層に平行な場合のみで、製造条件のうち最終熱処理のみを変えた3種類の板の結果について示す(25)。主に冷間圧延で加工されるので、圧延方向に対する $J_c$ 異

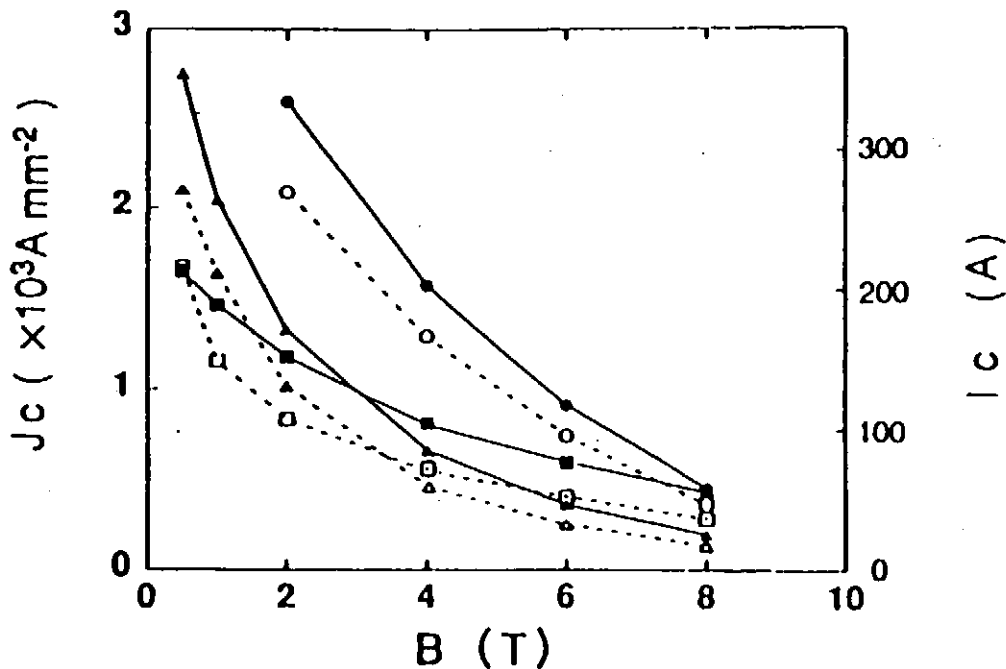


Fig.6.6-1 Critical current and critical current density versus applied magnetic field.

The field is applied parallel to the NbTi layers, and the transport current paths of the samples are normal (— and filled symbols) or parallel (--- and open symbols) to the rolling direction of the sheet. The conditions of the final heat treatment are as follows: (a) ■, □, without final heat treatment; (b) ▲, △,  $400^\circ\text{C} \times 120\text{h}$ ; (c) ●, ○,  $350^\circ\text{C} \times 672\text{h}$ .

方性があり、各条件につき通電方向が圧延方向に対し平行(L)と垂直(C)の2種類について測定している。(a)最終熱処理なし、(b)400°C×120h、(c)350°C×672hの3種類のうち、(c)が平行と垂直のいずれとも、かつ2~8Tの全磁界で最高 $J_c$ を示した((c)のみ電源容量限界により2T未満は測定不可)。比較的低温で長時間の時効熱処理(c)が有効であった。(c)-(C)の $J_c$ は、 $1.58 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  (at 4T),  $0.91 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  (at 6T),  $0.45 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  (at 8T)であった。またFig.6.6-2には、印加磁界がNbTi層に垂直な場合も付加した結果について示す(26)。この場合圧延方向に対するより大きな異方性が認められ、かつ異方性の内容が(a)~(c)でかなり異なる興味深い結果となった。

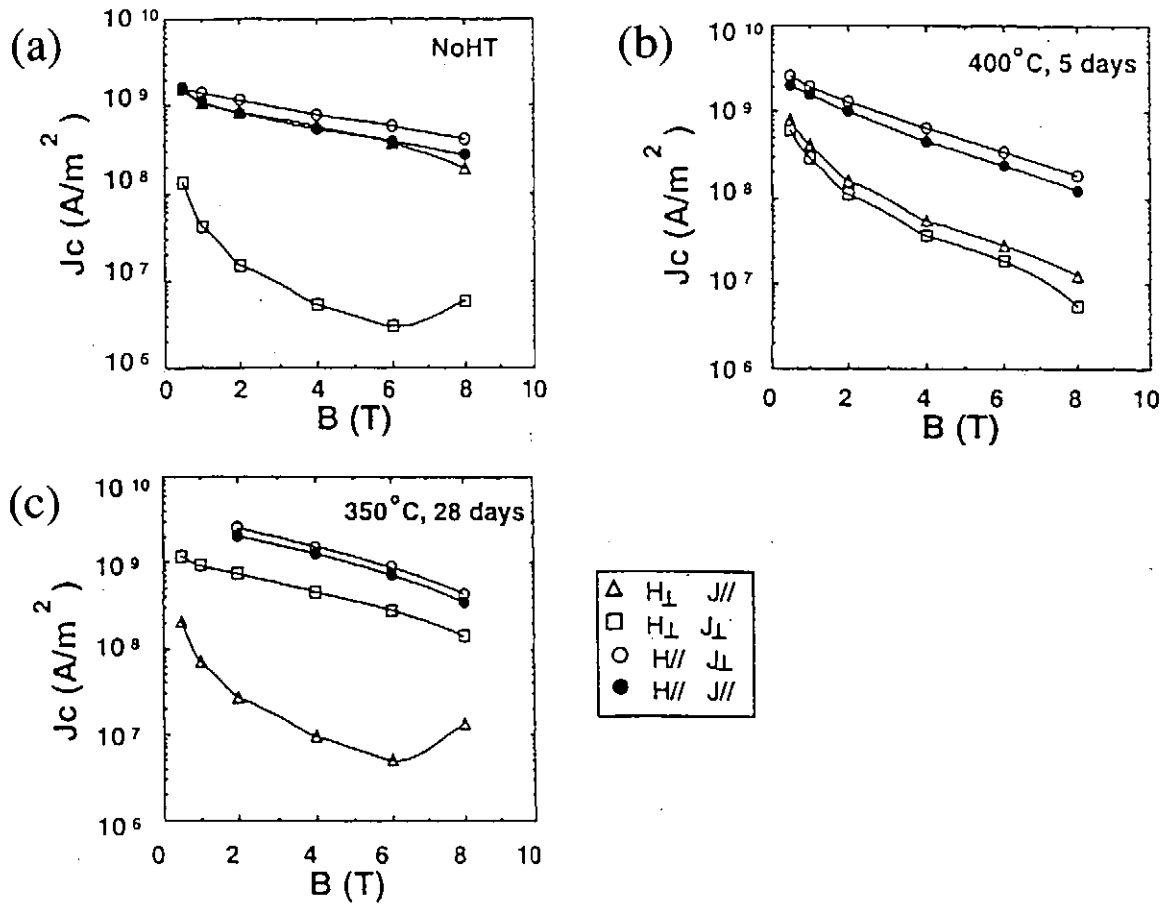


Fig.6.6-2 Anisotropy in transport  $J_c$  of NbTi/Nb/Cu sheet for (a)No HT, and finally heat treated (b)at 400°C for 120h and (c)at 350°C for 672h. Four measurement conditions are shown:  $J_c\{H_{\perp}, J_{\parallel}\}$ ( $\Delta$ ),  $J_c\{H_{\perp}, J_{\perp}\}$ ( $\square$ ),  $J_c\{H_{\parallel}, J_{\perp}\}$ ( $\circ$ ), and  $J_c\{H_{\parallel}, J_{\parallel}\}$ ( $\bullet$ ).

<第6章 参考文献>

- (1) 超伝導・低温工学ハンドブック,(1993),1008.
- (2) P.A. Sanger: IEEE Trans. Magn., MAG-21(1985),No.2, 440.
- (3) 岩松勝, 鈴木栄司, 川来年樹ほか: 第48回1992年秋季低温工学・超電導学会講演概要集,(1992),283.
- (4) I.Mano: 11th Int. Conf. Magnet Tech., 1(1989),1.
- (5) MR I 診断の基礎知識Q & A, (1994),2.
- (6) F.J.Davies, et al.: IEEE Trans. Magn., MAG-27(1991),No.2,1677.

- (7) A.C.Rose-Innes and E.H.Rhoderick: 超電導入門(Intro. to Supercon.), (1978),14.
- (8) 川辺潮, 土井俊雄: 低温工学,3(1968),No.4,163.
- (9) B.Cabrera: Ph.D Theses, Stanford Univ.(1965)
- (10) J.W.Thomasson and D.M.Ginsberg: Rev. Sci. Instrum.,47(1976),387.
- (11) I.Itoh, T.Sasaki, S.Minamino et al.: IEEE Trans. Appl. Supercon., 3(1993),No.1,177.
- (12) J.T.Williams, J.Simkin, R.J.A.Paul et al.: IEEE Trans. Magn., MAG-17 (1981),No.5, 2150.
- (13) 井上勝, 杉岡孝雄, 佐治吉郎ほか: 第40回1988年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, 208.
- (14) R.B.Harrison and L.S.Wright: Can. J. Phys.,52(1974)1107.
- (15) 小笠原武: 低温工学,8(1973),No.4,135.
- (16) D.U.Gubser, S.A.Wolf, T.L.Francavilla et al.: IEEE Trans. Magn.,MAG- 21(1985),No.2,320.
- (17) 伊藤郁夫, 大塚広明, 南野繁ほか: まてりあ, 33(1994),No.5,637.
- (18) 新日鐵パンフレット(1994)
- (19) 伊藤郁夫, 佐々木勉, 南野繁ほか: 第46回 1991年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, 261.
- (20) H.Otsuka and I.Itoh: J. Appl. Phys.,75(1994),10,6966.
- (21) 超伝導・低温工学ハンドブック,(1993),1103.
- (22) 大塚広明, 伊藤郁夫, 眞鍋豊孝: 第51回 1994年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, 201.
- (23) 伊藤郁夫, 佐々木勉, 岸田豊ほか: CAMP-ISIJ, 3(1990),299.
- (24) 伊藤郁夫, 佐々木勉, 南野繁ほか: 第47回 1992年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, 122.
- (25) I.Itoh and T.Sasaki: Cryogenics, 35(1995),N0.6,403.
- (26) T.Sasaki and I.Itoh: Cryogenics, 36(1996),N0.7,497.

# 関 連 研 究 機 関 一 覧 表

## 第2章 Nb<sub>3</sub>Al系化合物と線材

名称	専門分野
東北大学金属材料研究所	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価・マグネット
東北大学工学部	C.C.E法Nb <sub>3</sub> Al超伝導線の作製・評価
大阪大学産業科学研究所	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価
山口大学	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価
東海大学工学部	中間化合物法Nb <sub>3</sub> Al超伝導線の作製・評価
核融合科学研究所	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価
金属材料技術研究所	融体急冷法及び高エネルギービーム法Nb <sub>3</sub> Al超伝導テープの作製・評価 Nb-tube法+通電加熱・急冷法Nb <sub>3</sub> Al極細多芯超伝導線の作製・評価 ジェリーロール法+通電加熱・急冷法Nb <sub>3</sub> Al極細多芯線の作製・評価 Nb <sub>3</sub> Al超伝導マグネットの作製・評価
日本原子力研究所	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価・核融合用超伝導マグネットの評価
昭和電線電纜 (株)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価
住友電気工業 (株)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線の作製・評価
(株) 東芝	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価・マグネット
(株) 日立製作所	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価・マグネット
日立電線 (株)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製
Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (スイス)	高磁界臨界電流測定
EUROATOM-ENEA(イタリア)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線の作製・評価
Europa Metalli-LMI (イタリア)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価
Francis Bitter National Magnet Lab., MIT (米国)	粉末法Nb <sub>3</sub> Al超伝導線の作製・評価
ITER-JCT(Joint Central Team)	核融合用超伝導マグネットの評価
Kernforschungszentrum Karlsruhe (ドイツ)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線評価・マグネット
National Institute of Standards and Technology (米国)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価・マグネット
Universite' de Geneve (スイス)	Nb <sub>3</sub> Al超伝導線作製・評価

### 第3章 その他のA15型化合物と線材 (Nb<sub>3</sub>Ge, V<sub>3</sub>Ga, V<sub>3</sub>Si, 総括)

名称	専門分野
岩手大学工学部	歪効果
秋田大学鉱山学部	材料組織、J <sub>c</sub>
東北大学金属材料研究所	基礎物性
東北大学工学部	Nb <sub>3</sub> Ge 膜、テープ作製・評価 結晶構造
京都大学工学部	材料組織、J <sub>c</sub>
大阪大学産業科学研究所	歪効果、照射効果
大阪府立大学先端科学研究所	基礎物性、低温変態
九州大学理学部	Nb <sub>3</sub> Ge 膜作製・評価
東海大学工学部	V <sub>3</sub> Ga線交流特性
金属材料技術研究所	V <sub>3</sub> Ga拡散テープ、in situテープ、極細多芯線作製・評価 V <sub>3</sub> Ga高磁界マグネット作製・評価 超高压、B <sub>c2</sub> 、J <sub>c</sub> Siグリース塗布法V <sub>3</sub> Si超伝導線の作製・評価 (改良型) ブロンズ法V <sub>3</sub> Si極細多芯線の作製・評価 Nb <sub>3</sub> Ga及びV <sub>3</sub> Ge線作製 Nb <sub>3</sub> Ge テープ作製・評価
電子技術総合研究所	結晶構造、J <sub>c</sub> Nb <sub>3</sub> Ge テープ作製・評価
真空冶金 (株)	V <sub>3</sub> Ga拡散テープ作製・評価
住友電気工業 (株)	V <sub>3</sub> Ga拡散テープ、高磁界マグネット作製・評価
(株) 日立製作所	V <sub>3</sub> Ga in situテープ、高磁界マグネット作製・評価 Nb <sub>3</sub> Ge膜作製・評価
古河電気工業 (株)	V <sub>3</sub> Ga極細多芯線、in situテープ、高磁界マグネット作製・評価
Atominst. Ost. Univ. (オーストリア)	照射効果
ATT Bell Lab. (米国)	新A15化合物、低温変態
Brookhaven National Lab. (米国)	材料組織、照射効果、B <sub>c2</sub> 、J <sub>c</sub> ブロンズ法V <sub>3</sub> Ga及びV <sub>3</sub> Si極細多芯線の作製・評価
Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble (フランス)	Nb <sub>3</sub> Ge テープ作製・評価
CEPR, Slovak Academy of Science (スロバキア)	Nb <sub>3</sub> Ge テープ、コイル作製・評価
Domaine Universite (フランス)	Nb <sub>3</sub> Ge テープ作製・評価
ECN (オランダ)	中間化合物からのV <sub>3</sub> Ga及びV <sub>3</sub> Si線作製・評価
ENEA-Frascati (イタリア)	材料組織
Forschungslaboratorien der Siemens (ドイツ)	Nb <sub>3</sub> Ge テープ作製・評価
Francis Bitter National Magnet Lab., MIT (米国)	基礎物性、B <sub>c2</sub>
GE (米国)	ブロンズ法V <sub>3</sub> Si極細多芯線の作製・評価
IGC社 (米国)	V <sub>3</sub> Ga高磁界マグネット作製・評価
Inst. Metal Physics (ウクライナ)	超高压、J <sub>c</sub>
Kernforschungszentrum Karlsruhe (ドイツ)	ブロンズ法V <sub>3</sub> Si極細多芯線の作製・評価 結晶構造、低温変態、J <sub>c</sub>
Los Alamos Scientific Laboratory (米国)	Nb <sub>3</sub> Ge テープ、送電ケーブル作製・評価
National Inst. Standards and Technology (米国)	歪効果
Naval Research Lab. (米国)	V <sub>3</sub> Ga極細多芯線作製・評価
Oxford Univ. (英国)	基礎物性
Shanghai Inst. Metallurgy (中国)	材料組織
Stanford Univ. (米国)	基礎物性
Univ. Gottingen (ドイツ)	材料組織
Univ. Cambridge (英国)	B <sub>c2</sub> 、J <sub>c</sub>
Univ. California (米国)	新A15化合物
Univ. Geneve (スイス)	状態図、結晶構造
Univ. Giessen (ドイツ)	Nb <sub>3</sub> Ge膜作製・評価
Univ. Wisconsin (米国)	材料組織、J <sub>c</sub>
Westinghouse Research Laboratory (米国)	Nb <sub>3</sub> Ge膜、テープ作製・評価

#### 第4章 B1,C15,Chevrel型および新しい化合物と線材

名称	専門分野
山形大学	新化合物合成・物性評価
東北大学金属材料研究所	NbN線作製・評価
東北大学工学部	NbN膜、テープ作製・評価
東京大学工学部	新化合物合成・構造解析・物性評価
東京大学物性研究所	新化合物合成・構造解析・物性評価
東京大学理学部	新化合物構造解析・物性評価
長岡技術科学大学	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材作製・評価
広島大学総合科学部	新化合物合成・構造解析・物性評価
金属材料技術研究所	V <sub>2</sub> Hfの超伝導基礎物性、歪み特性 直接塑性加工法V <sub>2</sub> Hf超伝導テープの作製・評価 相互拡散反応法V <sub>2</sub> (Hf,Zr)極細多芯線の作製・評価 新化合物合成・構造解析・物性評価
電子技術総合研究所	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材作製・評価 NbN・MoN膜作製、基礎物性
三菱電機(株)	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材、コイル作製・評価
Argonne National Lab. (米国)	NbNテープ、NbN/AlN多層膜作製・評価 V <sub>2</sub> Hfの中性子線照射特性
ATT Bell laboratory (米国)	新化合物合成・構造解析・物性評価
Brookhaven National Lab. (米国)	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材(蒸着)作製・評価
Brown Boveri & Cie (ドイツ)	NbN線作製・評価
California Institute of Technology (米国)	急冷法V <sub>2</sub> (Hf,Zr)超伝導テープの作製・評価
Indian Institute of Technology (インド)	新化合物合成・構造解析・物性評価
Kernforschungszentrum Karlsruhe (ドイツ)	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材作製・評価 NbN線作製・評価
Tata Institute of Fundamental Research (インド)	新化合物合成・構造解析・物性評価
Univ. Wisconsin-Madison (米国)	SnMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材作製・評価
Universite' de Geneve (スイス)	PbSnMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> 線材作製・評価
Univ. Giessen (ドイツ)	NbN線作製・評価
Univ. Houston (米国)	新化合物合成・構造解析・物性評価
Westinghouse Research Laboratory (米国)	NbN膜作製・評価

## 第5章 NbTi線材の交流特性の進歩

名称	専門分野
東京都立大学	NbTi線材の交流特性評価
横浜国立大学	NbTi線材の交流特性評価
京都大学	NbTi線材の交流特性評価
九州大学	NbTiコイル・線材の交流特性評価
九州工業大学	NbTi線材の交流特性評価
佐賀大学	NbTi線材の交流特性評価
熊本大学	NbTi線材の交流特性評価
鹿児島大学	NbTi線材の交流特性評価
成蹊大学	NbTi線材の交流特性評価
東海大学	NbTi交流線材の作製・特性評価
日本大学	NbTi交流線材の作製・特性評価
早稲田大学	NbTi線材の交流特性評価
核融合科学研究所	NbTiコイル・線材の交流特性評価
電子技術総合研究所	NbTi線材の交流特性評価
超電導発電関連機器・材料技術研究組合(Super-GM)	NbTi交流線材・コイルの作製・特性評価
(財)電力中央研究所	NbTi線材の交流特性評価
神戸製鋼(株)	NbTi交流線材の作製・特性評価
昭和電線電纜(株)	NbTi交流線材の作製・特性評価
住友電気工業(株)	NbTi交流線材の作製・特性評価
(株)東芝	NbTiコイル・線材の交流特性評価
(株)日立製作所	NbTiコイル・線材の交流特性評価
日立電線(株)	NbTi交流線材の作製・特性評価
(株)フジクラ	NbTi交流線材の作製・特性評価
古河電気工業(株)	NbTi交流線材の作製・特性評価
三菱電機(株)	NbTiコイル・線材の交流特性評価
GEC Alstom (フランス)	NbTi交流線材・コイルの作製・特性評価
National Inst. Standards and Technology (米國)	NbTi線材の交流特性評価
Ohio State Univ. (米國)	NbTi線材の交流特性評価
Slovak Academy of Science (スロバキア)	NbTi線材の交流特性評価
Univ. Twente (オランダ)	NbTi線材の交流特性評価



## 第6章 金属系超伝導磁気シールド体

名称	専門分野
大阪大学核物理研究センター	評価
大阪大学産業科学研究所	評価
大阪府立産業技術総研	評価
神戸商船大学	評価
日本大学理工学部	評価
早稲田大学理工学部	評価
高エネルギー物理学研究所	評価
高圧ガス工業 (株)	材料・評価
新日本製鐵 (株)	材料・評価
(株) 東芝	評価
日立製作所 (株)	評価
三菱電機 (株)	評価
Brookhaven National Labs. (米国)	評価
California Institute of Technology (米国)	評価
CERN (スイス)	評価
DESY (ドイツ)	評価
Fermi National Accelerator Lab. (米国)	評価
Naval Research Lab. (米国)	評価
Oxford Instrument Ltd. (英国)	評価
Oxford Superconducting Technology (米国)	評価
Physikalisches Institut der Universitat Bonn (ドイツ)	評価
Stanford Univ. (米国)	評価
Teledyne Wah Chang (米国)	材料・評価
Univ. California Berkeley (米国)	評価
Univ. Illinois (米国)	評価
Univ. Sussex (英国)	評価
Univ. Wisconsin-Madison (米国)	評価
Westinghouse Research Labs. (米国)	評価

## 超伝導関連金属の放射能特性一覧表

Table Appendix-1 Change in atomic number and mass number involved in transmutation reaction and decay

Transmutation reaction			
Reaction type	Symbol	Atomic number $\Delta Z$	Mass number $\Delta A$
$(n,\gamma)$	NG	0	1
$(n,n')^m$	NNM	0	0
$(n,p)$	NP	-1	0
$(n,d)$	ND	-1	-1
$(n,t)$	NT	-1	-2
$(n,^3\text{He})$	NHE3	-2	-3
$(n,\alpha)$	NA	-2	-3
$(n,2n)$	N2N	0	-1
$(n,n'p)$	NNP	-1	-3
$(n,n'd)$	NND	-1	-2
$(n,n't)$	NNT	-1	-3
$(n,n'\alpha)$	NNA	-2	-4
$(n,2p)$	N2P	-2	-1
$(n,2\alpha)$	N2A	-4	-7
$(n,3n)$	N3N	0	-2
$(n,n'2p)$	NN2P	-2	-2
$(n,2n'\alpha)$	N2NA	-2	-5
$(n,n'2\alpha)$	NN2A	-4	-8
$(n,t2\alpha)$	NT2A	-5	-10
Decay mode			
$\beta^+$ decay	B+	-1	0
$\beta^-$ decay	B-	+1	0
Isometric transition	IT	0	0
Electron capture	EC	-1	0

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (1 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Al-27	100%	NG	Al-28	2.24h
		NP	Mg-27	9.46m
		N2N	Al-26	7.16e5y
		NA	Na-24	15.03h
		NHE3	Na-25	60s
Si-28	92.23%	NP	Al-28	2.24m
		N2N	Si-27	4.11s
		N2P	Mg-27	9.46m
Si-29	4.67%	NP	Al-29	6.56m
		NNP	Al-28	2.24m
		N2P	Mg-28	21.0h
Si-30	3.1%	NG	Si-31	2.62h
		NP	Al-30	3.69s
		NNP	Al-29	6.56m
		NA	Mg-27	9.46m

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
C-12	98.89%	N2N	C-11	20.38m
		NP	B-12	0.02s
		NNA	Be-8	6.7e-17s
C-13	1.11%	NG	C-14	5730y
		NA	Be-10	1.66y
		NP	B-13	0.017s
N-14	99.63%	N2N	N-13	9.96m
		NP	C-14	5730y
N-15	0.37%	NA	B-12	0.02s
		ND <sub>2</sub> , NNP	C-14	5730y
		NP	C-15	2.5s
		NG	N-16	7.16s
O-16	99.76%	NHE3	C-14	5730y
		N2N	O-15	122s
		NP	N16	7.13s
O-17	0.045%	NA	C-14	5730y
		NP	N-17	4.17s

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (2 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
P-31	100%	NHE3	Al-29	6.6m
		NG	P-32	14.28d
		NA	Al-28	2.31m
		N3N	P-29	4.2s
		N2N	P-30	2.49m
		NP	Si-31	2.62h
		NT	P-30	2.49m
S-33	95.02%	N3N	S-30	1.40s
		ND, NNP	S-31	2.61s
		NP	P-32	14.28d
		NG	S-35	87.9d
		NT	P-32	14.28d
S-34	4.21%	NA	Si-31	2.62h
		ND, NNP	P-33	25.2d
		NP	P-34	12.50
Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
S-36	0.02%	NG	S-37	5.07h
		NA	Si-33	6.20s
		B- (Si-33)	P-33	25.30d
		NP	P-36	1.0s
		NNA	Si-32	650y
		B- (Si-32)	P-32	14.28d
		NNP	P-35	47.0s
		N2N	S-35	87.4d
		NP	Sc-46	83.8d
		N2N	Ti-45	3.08h
Ti-46	8.2%	N3N	Ti-44	48.2y
		NT	Sc-44	3.92h
		NP	Sc-47	3.42d
		NNP	Sc-46	83.8d
		N3N	Ti-45	3.08h
Ti-47	7.4%	NP	Sc-47	3.42d
		NNP	Sc-46	83.8d
		N3N	Ti-45	3.08h
		NP	Sc-48	43.67h
		NA	Ca-45	165d
Ti-48	73.7%	NNP, ND	Sc-47	3.42d

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (3 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Ti-49	5.4%	NP	Sc-49	57.0m
		NNP	Sc-48	43.67m
Ti-50	5.2%	NG	Ti-51	5.8m
		NP	Sc-50	1.71m
		NA	Ca-47	4.54d
		B-(Ca-47)	Sc-47	3.42d
V-50	0.25%	NNP	Sc-49	57.0m
		NA	Sc-47	3.42d
		N2N	V-49	327d
		NNA	Sc-46	83.8d
V-51	99.75%	NG	V-52	3.76m
		NP	Ti-51	5.8m
		NA	Sc-48	43.67h
		NNA	Sc-47	3.42d
V-49		N3N	V-49	327d
		NHE3	Sc-49	57.0m

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Cr-50	4.35%	NG	Cr-51	27.7d
		N2N	Cr-49	41.9m
		N3N	Cr-48	21.56h
		ND, NNP	V-49	327d
Cr-52	83.79%	NT	V-48	15.98d
		N2N	Cr-51	27.7d
Cr-53	9.5%	NP	V-52	3.76m
		NG	Cr-51	27.7d
		NP	V-53	1.6m
		NNP	V-52	3.76h
Cr-54	2.36%	NHE3	Ti-51	5.8m
		ND, NNP	V-53	1.6m
		NA	Ti-51	5.8m
		NG	Cr-55	352m
Cr-54		NP	V-54	43.0s

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (4 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Mn-55	100%	NG	Mn-56	2.58h
		NP	Cr-55	3.52m
		N2N	Mn-54	312.2d
		NA	V-52	3.76m
		N3N	Mn-53	3.74e6y
Fe-54	5.8%	NHE3	V-53	1.6m
		NG	Fe-55	2.69y
		NP	Mn-54	312.2d
		NA	Cr-51	27.7d
		N2N	Fe-53	8.51m
Fe-56	91.8%	ND, NNP	Mn-53	3.74e6y
		N3N	Fe-52	8.27h
		NT	Mn-52	5.59d
		NP	Mn-56	2.58h
		N2N	Fe-55	2.69y
Fe-57	2.15%	N3N	Fe-55	2.69y
		NP	Mn-57	1.54m
		ND, NNP	Mn-56	2.58h

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Fe-58	0.29	NG	Fe-59	44.56d
		NP	Mn58	65.3s
		NA	Cr-55	3.52m
		NNP	Mn-57	1.54m
Co-59	100	NG	Co-60	5.27y
		NA	Mn-56	2.58h
		N2N	Co-58	70.78d
		NP	Fe-59	44.56
Ni-58	68.3	N2N	Ni-57	35.99h
		NNP, ND	Co-57	271.6d
		NP	Co-58	70.78d
		N3N	Ni-56	6.1d
		NG	Ni-59	7.5e4y
		NT	Co-56	78.76d
		NA	Fe-55	2.69y
		NP	Co-60	5.27y
Ni-60	26.1	N3N	Ni-58	7.5e4y
		N2P	Fe-59	44.56d
		NT	Co-58	70.78d

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (5 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Ni-61	1.13%	NP	Co-61	1.65h
		ND, NNP	Co-60	5.27y
		N3N	Ni-59	7.5e4y
		N2P	Fe-60	3.0e5y
		NHE3	Fe-59	44.56d
		NP	Co-62	1.5m
Ni-62	3.59%	NA	Fe-59	44.56d
		NNP, ND	Co-61	1.65h
		NG	Ni-63	100.1y
		NHE3	Fe-60	3.0e5y
		N2P	Fe-61	5.98m
		NT	Co-60	0.53y
		NG	Ni-65	2.52h
		N2N	Ni-63	100.1y
Cu-63	69.2%	NP	Co-64	0.3s
		ND, NNP	Co-63	27.5s
		NA	Fe-61	5.98m
		B- (Co-61)	Co-61	1.65h
		B- (Co-60)	Co-60	5.27y
		NT	Co-62	1.5m
		NNA	Fe-60	3.0e5y
		NG	Cu-64	12.7h
		N2N	Cu-62	9.73m
		NA	Co-60	5.27y
		N3N	Cu-61	3.41h
		NP	Ni-63	100.1y
NHE3	Co-61	1.65h		

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (6 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Cu-65	30.8%	NG	Cu-66	5.1m
		N2N	Cu-64	12.7h
		NNA	Co-61	1.65h
		NP	Ni-65	2.52h
		NA	Co-62	1.5m
		ND, NNP	Ni-63	100y
Nb-93	100%	NHE3	Y-91	58.5d
		NG	Nb-94	2.0e4y
		NA	Y-90	63.7h
		NP	Zr-93	1.5e6y
		N2N	Nb-92	3.2e7y
Ag-107	51.83%	N3N	Nb-91	1.0e7y
		N2N	Ag-106	24.0m
		NG	Ag-108	2.37m
		NA	Rh-104	42.3s
		NP	Pd-107	6.5e7y

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Ag-109	48.17%	NA	Rh-106	29.9s
		N2N	Ag-108	2.37m
		NNA	Rh-105	35.36h
		N2NP	Pd-107	6.5e7y
		NNP	Pd-108	13.43h
		NG	Ag-110	24.4s
In-113	4.3%	NG	In-114	72.0s
		NA	Ag-110	24.4s
		N2N	In-112	14.4s
In-115	95.7%	NG	In-116	15.6s
		NNA	Ag-111	7.5d
		NA	Ag-112	3.14h
		MHE3	Ag-113	5.37h
		NP	Cd-115	53.4h
		N2N	In-114	72.0s



Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (7 of 8)

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Sn-112	1.01%	NG	Sn-113	115.0d
		NA	Cd-109	453.0d
		N2N	Sn-111	35.0m
		NP	In-112	14.4m
Sn-114	0.67%	ND, NNP	In-111	2.83d
		N2N	Sn-113	115.0d
Sn-115	0.38%	NP	In-114	72.0s
		NP	In-115	5.1e14y
		NNP	In-114	72.0s
Sn-116	14.8%	ND, NNP	In-115	5.1e14y
		NP	In-116	15.6s
Sn-117	7.75%	ND, NNP	In-116	15.6s
		NP	In-117	45.0m
Sn-118	24.3%	B-(Cd-115m)	In-115	5.1e14y
		NA	Cd-115	53.5h
		ND, NNP	In-117	45.0m
In-118		NP	In-118	4.35m

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Sn-119	8.6%	NP	In-119	2.1m
		B-(Cd-115m)	In-115	5.1e14y
		NNP	In-118	4.35m
		NNA	Cd-115	53.5h
Sn-120	32.4%	NG	Sn-121	27.0h
		B-(Cd-117)	In-117	44.0m
		ND, NNP	In-119	2.10m
		NP	In-120	3.2s
Sn-122	4.56%	NA	Cd-117	2.4h
		NG	Sn-123	125.0d
		NA	Cd-119	2.12m
		B-(CD-119)	In-119	2.0m
In-122		NP	In-122	8.0s
		NNP	In-121	30.0s
		N2N	Sn-121	27.0h
		NA	Cd-119	50.3m
In-118		B-(Cd-118)	In-118	4.35m

Table Appendix-2 Decay of gamma ray of nuclides to be used in superconductors. (8 of 8)

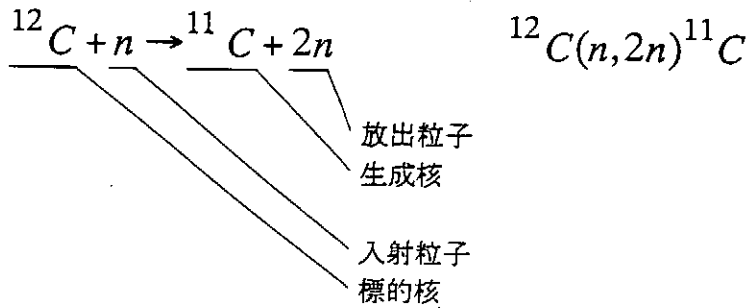
Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclide	Half life
Ta-181	100%	NG	Ta-182	115.0d
		NP	Hf-181	42.45d
		NA	Lu-178	28.4m
		N3N	Ta-179	664.9d
		NHE3	Lu-179	4.59h
		NNA	Lu-177	6.74d

Element	Natural abundance	Reaction type	Nuclid e	Half life
Sn-124	5.64%	NG	Sn-125	9.4d
		NA	Cd-121	12.8s
		B-(Cd-121)	In-121	30.0s
		B-(In-121)	Sn-121	27.0h
		ND, NNP	In-123	48.0s
		N2N	Sn-123	125.0d
		NP	In-124	3.6s
		B-(Sn-125)	Sb-125	2.7y
		NNA	Cd-120	50.8s
		B-(Cd-120)	In-120	3.2s
Ta-181	100%	NG	Ta-182	115.0d
		NP	Hf-181	42.45d
		NA	Lu-178	28.4m
		N3N	Ta-179	664.9d
		NHE3	Lu-179	4.59h
		NNA	Lu-177	6.74d

## 核反応と誘導放射能

### 核反応

例



表中の表現

Element (標的核) :  ${}^{12}\text{C}$

Reaction Type (反応の形式) : N 2 N

Nuclide (生成核) :  ${}^{11}\text{C}$

反応形式中の記号

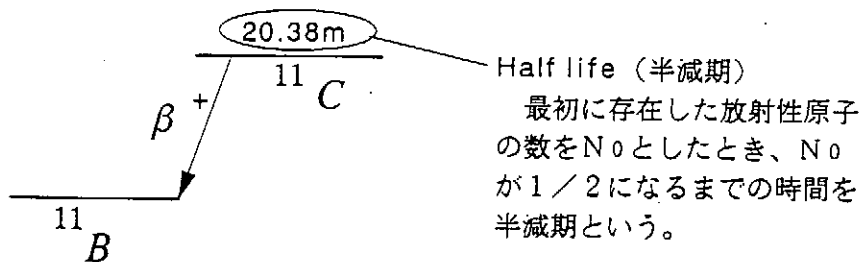
- N, n : 中性子
- P, p : 陽子
- G,  $\gamma$  :  $\gamma$ 線
- A,  $\alpha$  :  $\alpha$ 線
- D, d : 重水素原子核
- HE3,  ${}^3\text{He}$  : ヘリウム3原子核

### 誘導放射能

核反応により生成した核が放射能を持つ場合、それを誘導放射能という。

例

${}^{11}\text{C}$ の崩壊図式



これは " ${}^{11}\text{C}$ が $\beta$ 崩壊(半減期: 20.38m)し、 ${}^{11}\text{B}$ となる" 崩壊を表している。

<附表 参考文献>

Y. Seki, H. Kawasaki, N. Yamamura and S. Iijima "Revised Graphs of Activation Data for Fusion Reactor Application" JAERI-M 91-109 (1991)

# 索 引

項 目	ページ
100kVA交流コイル	115
10kA-100m Nb <sub>3</sub> Al導体	33
12T-10kA Nb <sub>3</sub> Al導体	31
12T-40kA Nb <sub>3</sub> Al導体	32
13T コイル試験	30
17.5T超伝導マグネット	56
A15型化合物の上部臨界磁界	74
A15型化合物の臨界温度	69
A15型化合物の臨界電流密度	75
B1(NaCl)型構造	79
C15型化合物の直接加工	89
C15型化合物の非晶質テープからの析出	91
Chevrel型化合物の粉末法	96
Cu-10wt%Ni合金	108
Cu-30wt%Ni合金	108
Cu-Ni-Mnマトリクス	110
Cu-Siマトリクス	112
Cuの触媒的効果	57
CVD法	45,46,47,77,82
HIP処理	97
in situ V <sub>3</sub> Ga線材	58
ITER TFコイル用Nb <sub>3</sub> Al導体	34
ITER TFコイル用Nb <sub>3</sub> Al素線	27
Nb-Al二元系平衡状態図	3
Nb <sub>3</sub> (Al,Ge)	1,3,8
Nb <sub>3</sub> AlのC.C.E法	13
Nb <sub>3</sub> AlのNb-tube法	9
Nb <sub>3</sub> Alの粉末法	7
Nb <sub>3</sub> GeテープのTcの歪依存性	50
Nb <sub>3</sub> Geのピンニング特性	47
Nb <sub>3</sub> Ge送電ケーブル	51
NbN/AlN多層膜	83
NbNの歪効果	83
NbTi/Nb/Cu多層板	123
Pb(Sn)Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	96
SULTAN装置	34

V-Si-Cu三元系	62
V-Si二元系拡散	61
V <sub>2</sub> (Hf,Zr)極細多芯線	92,94
V <sub>2</sub> Hf	87
V <sub>2</sub> Zr	87
V <sub>3</sub> Ga拡散テープ	54
V <sub>3</sub> Ga極細多芯線	57
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	62
YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	101
YPd <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	101
YPt <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	101
σ相	5,8,24
カップ状円筒	122
クエンチ電流	32,117
ケーブル・イン・コンジット(CIC)導体	4,30,31,32,33,34,38
シームレス多層円筒	124
シールド差分(ΔB)	128
シールド比	126
ジェリーロール(Jelly Roll)法	4,7,11,12,13,22,26,38,44
ジェリーロール(JR)法Nb <sub>3</sub> Al	26,41,42
スパッタ法	15,45,46,51,77,82,85
スピニング	124,126
ツイストピッチ	106
ヒステリシス損失	106
フォノン異常	80
ホウ炭化物	101
マルテンサイト変態	61,72,88
レーザービーム照射法	21
圧延方向に対するJc異方性	130
一軸歪み	38
応力・歪特性	36
横圧縮歪み	42
化学量論組成	3,4,5,10,11,15,17,19,20,24,26,27,29,46
化学量論比	71,78,80
価電子数	79
過飽和bcc相	15,22,24
界面ピン	11
開口端	121,122
拡散距離	7
格子定数	46,69,102

機械的歪み	87,94
急冷法	5,15
曲げ歪み	41
近接効果	107,110
空格子	80
結合損失	106,110
結晶構造の秩序度	7,69
結晶粒径	47,83,98
交流高磁界シールド特性	126
交流用NbTi線材	105
交流用V <sub>3</sub> Si極細多芯線材	64
高臨界温度Nb <sub>3</sub> Ge	45
磁気的不安定性	116
磁性散乱	110
照射効果(B1型化合物)	83
常伝導金属中のコヒーレンス長	108
侵入磁界	122,125
深絞り	124,125
人工ピン	1,105,114,115
多層クラッド板	122
多層蒸着	51
多層板の臨界電流密度 (J <sub>c</sub> )	130
大容量交流用NbTi撚線導体	116
中間化合物	3,4,8,61,62
中性子照射	61,70,87,94
超極細多芯NbTi超伝導線	105
超伝導シームレス円筒	121
超伝導シールド電流	130
超伝導磁気シールド	120
超伝導多層円板	128
直接拡散法	4
直接通電法	22
直流高磁界シールド特性	125
直流磁界のシールド	121
低温結晶変態	72
低磁界輸送電流劣化現象	116
電子ビーム照射法	18
電子格子相互作用	80
二次元形状板	128
変動磁界のシールド	120

密封クラッド圧延法	123
融体急冷法	15
両端開放円筒	121,125
量子化磁束線の可逆運動	108
臨界状態モデル	108
漏洩磁界	121,125

## 調査研究体制

核融合用先進超伝導導体研究調査（第2部）は、次の共同研究者により行われた。

（五十音順・敬称略）

- 伊藤 郁夫 （新日本製鉄（株） 先端技術研究所）  
井上 廉 （金属材料技術研究所 強磁場ステーション）  
岩本 晃史 （核融合科学研究所 装置技術研究系）  
鎌田 閑尚 （日立電線（株） 超電導技術推進本部）  
熊倉 浩明 （金属材料技術研究所）  
小泉 徳潔 （日本原子力研究所 核融合工学部 超電導磁石研究室）  
鈴木 光政 （東北大学大学院 情報科学研究科）  
高橋 謙一 （住友電気工業（株） 大阪研究所）  
太刀川 恭治 （東海大学 工学部，核融合科学研究所（客員教授））  
中川 愛彦 （電子技術総合研究所 極限技術部）  
平野 直樹 （総合研究大学院大学 数物科学研究科 核融合科学専攻）  
松本 要 （古河電気工業（株） 横浜研究所）  
三戸 利行 （核融合科学研究所 装置技術研究系）  
山本 純也 （核融合科学研究所 装置技術研究系）



NIFS-MEMO シリーズ出版リスト  
(Recent Issues of NIFS-MEMO Series)

- NIFS-MEMO-1 都築哲哉、東井和夫、松浦清剛、「パソコンによる JIPP T-IIU プラズマの平衡位置フィードバック制御」1991年4月  
T.Tsuzuki, K.Toi and K.Matsuura, "Feedback Control of Plasma Equilibrium with Control System Aided by Personal Computer on the JIPP T-II Tokamak"; Apr.1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-2 久保田雄輔、大林治夫、宮原 昭、大野和子、中村光一、堀井憲爾、「環境磁界の研究 (I) 三次元積分磁束計の開発」1991年7月  
Y.Kubota, H.Obayashi, A.Miyahara, K.Ohno, K.Nakamura and K.Horii, "Development of Three-Dimensional Compact Magnetic Dosimeter for Environmental Magnetic Field Monitoring", July,1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-3 「核融合科学研究所技術研究会; 1991年3月19、20日 土岐文化プラザ」1991年8月  
"Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories; Mar. 19, 20, 1991" Aug. 1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-4 「プラズマ中におけるカオス現象」1991年8月  
"Chaotic Phenomena in Plasmas ", Aug. 1991 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-5 山崎耕造、「ファジー論理のトロイダルプラズマ制御への応用」1992年2月 "Fuzzy Logic Application to Troidal Plasma Contol ", Feb. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-6 平成3年度 核融合科学研究所 支援調査共同研究報告書 「大出力マイクロ波源の開発に関する調査研究」1992年4月  
"Development of High Power Microwave Source ", Apr. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-7 平成3年度 核融合科学研究所 共同研究(調査支援研究)研究成果報告書  
「プラズマにおけるカオス現象」1992年11月  
"Chaotic Phenomena in Plasma, II", Nov. 1992 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-8 NIFSシンポジウム報告書「核融合炉材料照射用強力中性子源の設計と大学の役割」1993年1月  
"Design of Intense Neutron Source for Fusion Material Study and the Role of Universities", Jan. 1993 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-9 平成2、3、4年度 核融合科学研究所共同研究研究会研究成果報告書  
「開放磁場における電位と輸送機構」1993年4月  
(Ed.) K. Yatsu and T. Hatori "Potential Formation and Transport in Open Field Line Systems", Apr. 1993 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-10 伊藤公孝、「人口太陽は燃えるか -核融合研究最前線-原子力オープン・スクール講演」1993年5月  
K. Itoh, Reports of NIFS Collaboration Workshop from 1990 to 1992 at National Institute for Fusion Science.  
"At the Front of Fusion Research -Introductory Lecture Open to Public-", May 1993 (In Japanese)

- NIFS-MEMO-11 (Ed.) T. Kato  
"Atomic Physics and Radiation in Divertor and/or Disruption Plasmas",  
Aug. 1993 (In English)
- NIFS-MEMO-12 平成4年度 核融合科学研究所 共同研究(調査支援研究) 研究成果報告書  
「プラズマのカオス現象(まとめ)」1993年10月  
"Chaotic Phenomena in Plasma, III", Oct. 1993  
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-13 久保田雄輔、野田信明、相良明男、井上徳之、赤石憲也、本島修、  
「プラズマ対向材料の開発・研究用高熱負荷試験装置ACT」1994年3月  
"Electron Beam Irradiation Test Facility for Research and Development of Plasma  
Facing Components", Mar. 1994  
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-14 「平成5年度核融合科学研究所技術研究会  
日時:1994年3月23日-24日  
場所:セラトピア土岐、土岐商工会議所」1994年7月  
"Proceedings of Symposium on Technology in Laboratories  
by Department of Engineering and Technical Services", July 1994  
(In Japanese)
- NIFS-MEMO-15 S.-I. Itoh, K. Itoh, G. Soltwisch, K. H. Finken,  
"Study on Sawtooth and Transport  
-- A Report of Japan-TEXTOR Collaboration --", Jan. 1995  
(In English)
- NIFS-MEMO-16 久保田 雄輔、野田信明、相良明男、井上徳之、赤石憲也、山本純也、本島修  
「LHD用ダイバータ板の開発・研究各種カーボン・銅接合材の熱負荷試験」  
Y. Kubota, N. Noda, A. Sagara, N. Inoue, K. Akaishi, J. Yamamoto, O. Motojima,  
"Research and Development of Divertor Plates for LHD (High Heat Flux Tests of Various  
Kinds of Materials)", Apr. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-17 江尻 晶,  
「LHDにおける窓の熱設計」  
A. Ejiri,  
"Calculation of the Heat Transfer in the Windows of the Large Helical Device"  
Nov. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-18 田辺哲朗、森田健治 編集  
核融合科学研究所共同研究  
「プラズマと壁との相互作用に関する研究会」  
核融合科学研究所、平成7年9月12日-9月13日  
(Eds.) T. Tanabe and K. Morita  
"Proceedings of the Symposium on Plasma-Materials Interaction"  
NIFS, Sep. 12-13, 1995,  
Dec. 1995 (In Japanese)
- NIFS-MEMO-19 K. Itoh (ed.),  
Study on Sawtooth and Transport in Part of Japan-TEXTOR Collaboration 1995; Feb. 1996
- NIFS-MEMO-20 編集責任、核融合科学研究所、太刀川恭治、山本純也、  
「核融合科学研究所共同研究、核融合炉用先進超伝導導体、研究調査報告書 1  
Nb<sub>3</sub>Sn系超伝導導体」

Editors: K. Tachikawa and J. Yamamoto,  
"Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device"  
Part 1 - Present Status of Nb<sub>3</sub>Sn Conductors-", Mar. 1996 (In Japanese)

NIFS-MEMO-21 飯吉厚夫、藤原正巳、岡本正雄、大藪修義、金子修、笹尾眞實子、須藤滋、  
菅野龍太郎、武藤敬、村上定義、竹入康彦、富田幸博、山崎耕造  
〔LHDにおけるD-<sup>3</sup>He核融合の検討〕  
A. Iiyoshi, M. Fujiwara, M. Okamoto, N. Ohyabu, O. Kaneko, M. Sasao, S. Sudo, R.  
Kanno, T. Mutoh, S. Murakami, Y. Takeiri, Y. Tomita and K. Yamazaki,  
"Studies on D - <sup>3</sup>He Fusion in LHD", Mar. 1996 (In Japanese)

NIFS-MEMO-22 編集責任、核融合科学研究所、太刀川恭治、山本純也、三戸利行  
〔核融合科学研究所共同研究、核融合炉用先進超伝導導体、研究調査報告書 2  
先進金属系超伝導導体〕  
Editors: K. Tachikawa, J. Yamamoto and T. Mito,  
"Studies on Advanced Superconductors for Fusion Device"  
Part 2 - Metallic Superconductors other than Nb<sub>3</sub>Sn -", Mar. 1997 (In Japanese)