繊維強化型 Nb₃Sn 超電導線材の試作と超電導特性

正員 新井 和 昭 (電総研)

正員 立 石 裕 (電総研)

正員 梅 田 政 一 (電総研)

正員 我 妻 洸 (電総研)

New Type of Nb₃Sn Fiber-Reinforced-Superconductors for High-Field Pulsed Magnet and Effect of Thermal Stress

Kazuaki Arai, Member, Hiroshi Tateishi, Member, Masaichi Umeda, Member, Ko Agatsuma, Member (Electrotechnical Laboratory)

We are developing a new type of superconductor with high elastic modulus fibers for the application of high-field pulsed superconducting magnets, which we call Fiber-Reinforced-Superconductor (FRS). FRS has great potential for the construction of a 15 T-class pulsed magnet with keeping its size equal to ITER because stainless steels of cable-in-conduit-conductors could be largely reduced.

This paper presents a preparation technique of FRS and its measured superconducting characteristics including strain- I_c relation. FRS has a critical current density of 600 (A/mm²/initial niobium) at 15 T, which is almost equal to one of commercial bronze-processed wires. The intrinsic strain vs. I_c characteristics is similar to that of a bronze-processed wire. Thermal strain on FRS are also discussed because materials with high elastic modulus tend to have low thermal contraction which leads to degradation of superconducting characteristics of Nb₃Sn layer. Possibilities are shown to overcome the degradation with keeping very high elastic modulus of tungsten fiber for reinforcement.

キーワード：超電導線材, Nb₃Sn, パルスマグネット, ひずみ, 弾性率, 熱収縮率

1. ま え が き

トカマク型核融合炉においては、OH コイル (Ohmic Heating Coil) と呼ばれるプラズマを誘導加熱するための変流器コイルが必要である。OH コイルは炉の中心部に置かれ、1 秒程度の時間で所定の磁界を発生するパルスマグネットである。従来 OH コイルは 7 T 前後で設計され、合金系の NbTi を用いたパルス超電導マグネットが開発されてきた⁽¹⁾。しかし、トカマク炉のパルスの熱負荷を軽減して準定常化を図るとともに、炉が過大になることを避けるために、近年発生磁束量の増大が要求されるようになってきている。このため、OH コイルにはより高磁界の設

計が採用されつつある。例えば、日本原子力研究所の次期装置として設計された FER では 10 T 級、日本・アメリカ・EC・ロシアの国際協力で設計研究が進められている ITER では、13 T 級の OH コイルが想定されている。このような流れから、長期的には更に高磁界の 15 T 級の OH コイルが要求されると考えられる。

10 T を超える高磁界を発生するためには、合金系では、臨界磁界の制限から困難となり、Nb₃Sn に代表される化合物系の超電導材料を使用しなければならない。しかしながら、よく知られているように化合物系材料の超電導特性はひずみの印加により低下する。運転時に発生するフープ応力により、導体に大きなひずみ加わり、超電導特性が大きく劣化し、大型の高

磁界マグネットではこれが深刻な問題になる。例えば、ITERのOHコイルを15 T設計にすると、平均の拡張応力は約400 MPaに達する。このとき、ひずみをブロンズ法 Nb_3Sn 導体の使用限界の目安である0.2%に抑えようとする、ステンレス鋼を使用しても導体断面積の大半を補強材にしなければならず、超電導線材の断面積は極めて小さくなるという計算結果が得られる⁽²⁾。導体に占める補強材の割合は、15 Tを発生するために必要な平均電流密度によって制限されるので、このままでは導体の設計が成立しなくなる。ステンレス鋼の弾性率の改善には限界があるので、ステンレス鋼補強材でこの制限を超えることは困難である。従って、導体自身の強度を上げて応力を分担して、補強材の断面積を少なくする必要がある。また、パルスマグネットにおいてはヒステリシス損失を少なくするために、直流の場合よりも超電導フィラメント径を細くしなければならないが、従来のブロンズ法による導体では、フィラメント径を細くするにつれ臨界電流密度が低下してしまうという難点が存在する⁽³⁾。

このような課題を解決するため、著者は図1に示したような繊維強化型超電導体(Fiber-Reinforced-Superconductor)の研究を進めている⁽⁴⁾。この線材は中心の高強度繊維と、その周囲に配置された薄膜状の超電導層からなるフィラメントを基本構造とする。芯線は高強度かつ高弾性率の繊維であり、フープ応力を支持し、超電導層にかかるひずみを小さくする機能をもつ。超電導層としては、実用線材としての使用実績が豊富な Nb_3Sn を採用しているが、原理的には、 Nb_3Al あるいは酸化物超電導材料など他の材料でも可能である。超電導層が薄膜状であるため、低損失の要請は基本的には満たされている。本論文では、繊維強化型超電導線材の試作方法とその超電導特性について述べるとともに、低温における引張試験の結果から、本線材が設計思想どおりの機能を発揮することを明らかにする。

なお、この種の線材としては、ドイツのKfK⁽⁵⁾やアメリカのLLL⁽⁶⁾において、 NbN を材料とした研究が行われているが、 Nb_3Sn を使用した例は本研究が初めてである。また、KfKでは材料特性の検討が主体であり、補強効果についての研究は行われていない。

また、超電導線の強化方法としては、ほかにブロンズ法で作成した多芯線に高強度繊維を添えることによって強化する方法⁽⁷⁾、あるいは、マトリックスとしてCu-Nb合金⁽⁸⁾などを採用することにより、マトリッ

クス自体を強化する方法があるが、 Nb_3Sn フィラメントの内部を直接強化する著者らの方法とは異なる。

2. 繊維強化型超電導線材の試作方法

〈2・1〉 スパッタリング 繊維強化型超電導線材は図1に示したように、強化用繊維が電磁力を支える構造をもつ。強度が高いほど、破断に強く、また、弾性率が高いほど応力によるひずみが小さく、臨界電流密度の劣化を少なくできる。従って、高強度-高弾性率の材料を芯線として選択することが重要である。本論文では、主にタングステン繊維を強化繊維として採用した線材について研究を行った。

繊維強化型超電導線材は図2に示したように、強化繊維上にブロンズ、ニオブおよび銅を、逐次スパッタした後、真空中での熱処理によって Nb_3Sn 層を生成させるという手法で試作している。図3に示すように、

図1 繊維強化型超電導線材と導体の概念図
Fig. 1. Fiber-Reinforced-Superconductor (FRS).

図2 繊維強化型超電導線材の作成方法
Fig. 2. Preparation of FRS of Nb_3Sn with rf-magnetron sputtering and post-annealing in vacuum.

図 3 繊維強化型超電導線材試作用スパッタ装置
Fig. 3. Sputtering chamber for preparation of FRS.

スパッタ装置は真空室内に取付けたサンプルホルダに強化繊維を固定し、矢印方向にサンプルホルダを自転-公転運動させることによって、強化繊維の周囲に均一にスパッタできるように工夫した。

ターゲットの寸法はブロンズ、ニオブおよび銅ともすべて直径 76.2 mm, 5 mm 厚である。また、ターゲットと基板繊維の平均的な位置との距離は 75 mm である。スズターゲットはスパッタ時の発熱で溶けてしまうので⁽⁹⁾、ブロンズターゲット (16 重量%スズ) を用いている。純度は、ニオブは 3 N, 銅とブロンズは 4 N である。

スパッタの手順は次のとおりである。初めに、チャンバ内を 6.7×10^{-4} Pa 程度に真空引きした後、アルゴンガスを導入する。アルゴン圧を 0.67 Pa (5×10^{-3} Torr) の一定に保って、スパッタを開始する。まず、ブロンズを、200 W の高周波入力で 1 時間スパッタする。次に、ニオブを同一条件で 1 時間、最後に安定化材としての銅も同じ条件で 1 時間スパッタする。この手順により、ブロンズ中のスズが銅層に拡散するのを避けることができる。

まず、直径 50 μm のタングステン繊維上にブロンズ、ニオブおよび銅を上記の条件でスパッタした。次に、それぞれの膜厚を調べるため、MgO 基板をそれぞれのターゲットの真上に固定したままブロンズ、ニオブ、銅をこの順序で同じく 1 時間ずつ上記と同じ条件でスパッタを行った。この断面写真の観察から MgO 上のブロンズ、ニオブ、銅のそれぞれの膜厚は 10.2, 4.6, 8.8 μm , その比は 2.2 : 1.0 : 1.9 であった。一方、直径 50 μm のタングステン繊維上に、サ

図 4 零磁界中での臨界電流密度と熱処理温度 (熱処理時間は 1 時間に固定)

Fig. 4. J_c under zero magnetic field versus heat treatment temperature.

ンプルホルダを自転-公転させてスパッタした場合、3 層を合計した膜厚の平均値は、2.79 μm であった。タングステン繊維上の各層の膜厚の比と MgO 上の 3 層の膜厚の比は等しいと考えられるので、タングステン繊維上のブロンズ、ニオブ、銅の膜厚はそれぞれ 1.2 μm , 0.55 μm , 1.0 μm と見積もられる (スパッタリングにより生成された各層の厚さは、原理的には試料の SEM による断面観察により決定できる。実際には図 5 からわかるように、3 層の区別が明りょうでないため、ここで述べたように平面基板上での膜堆積速度を基に各層の厚さを求めた)。

〈2・2〉 熱処理条件の最適化 一般に Nb_3Sn の膜厚が薄いほど、熱処理時間も少なくすむ⁽¹⁰⁾。この線材はニオブの膜厚が 0.55 μm と十分薄いので、熱処理時間も短時間で十分であると推定される。そこで、熱処理時間を 1 時間に固定して、熱処理温度を変化させて作成した試料について、零磁界中での反応前ニオブ当たりの臨界電流密度 J_c (臨界電流 I_c を反応前ニオブの断面積で割算した値) を測定した。結果を図 4 に示す。同図には、直径 20 μm のタングステン繊維を用いて、同じスパッタ条件と熱処理時間で作成した繊維強化型超電導線材の特性も示した。いずれの場合でも、725°C において J_c が最大となっている。ほかの熱処理時間についても同様に J_c を測定した。しかし、図 4 の最大値以下であったので最適熱処理条件は 725°C $\times$ 1 時間であることがわかった。通常の複合加工法線材では、 Nb_3Sn を生成させるために 10~100 時間オーダの長時間にわたる熱処理を必要とする。それに対して 1 時間という短時間の熱処理で Nb_3Sn が生成できることは、本線材の大きな特徴の一つである。

図 5(a), (b) はそれぞれ芯線に直径 50 μm と 20

図 5 各強化繊維を用いた繊維強化型超電導線材の断面の SEM 写真
Fig. 5. SEM examination of cross section of FRS with different reinforcing fibers.

μm のタングステン繊維を用いた繊維強化型超電導線材の断面 SEM 写真である。それぞれの写真の中心にタングステン繊維、その周囲にスパッタされた薄膜層があることがわかる。(c)図は、芯線の表面の滑らかさと生成膜の滑らかさを比較するため、アルミナ繊維(直径 15 μm)にタングステンの場合と同様の条件でスパッタしたものである。アルミナ繊維の表面が滑らかであることを反映して、生成層もタングステンの芯線の場合に比べて均質である。従って、表面の滑らかな芯線を用いれば、Nb₃Sn 層も滑らかであると考えられる。アルミナ繊維はタングステンに比べて強度、弾性率などは劣るものの、アルミなどの金属の強化繊維としても使われている高強度繊維であり、タングステンと異なり絶縁物であることが一つの特徴である。

3. 超電導特性の測定結果

〈3・1〉 繊維強化型超電導線材の臨界電流密度の磁界依存性 直径 50, 40, および 20 μm のタングステンをを用いてそれぞれについてブロンズ、ニオブ、銅の 3 層を前章と同じ条件でスパッタおよび熱処理を行った。これらについて 15 T までの磁界中での、反応前ニオブ当たりの臨界電流密度 J_c の特性を図 6 に示す。同図には Airco 社のブロンズ法線材のデータも示しているが⁽¹¹⁾、直径 20 μm のタングステンの場合はほぼこれに近い特性が得られていることがわかる。最近の Nb₃Sn 系の線材では、安定化銅を除いた臨界電流密度として、15 T において、650 A/mm² 程度の値が達成されている⁽¹²⁾。著者らの線材では、これは強化繊維と反応前の銅を含めない、すなわち反応前のニオブとブロンズ量当たりの臨界電流密度に相当するが、直径 20 μm のタングステン繊維を用いた場合、15 T において、その値は 210 A/mm² となる。これ

図 6 臨界電流密度の磁界特性
Fig. 6. J_c versus B for FRS.

は、650 A/mm² の 1/3 以下の値であるが第三元素の添加あるいは〈4・5〉節で述べる方法などによって改善可能であると考えられる。

図 6 には、直径 15 μm のアルミナ繊維と直径 7 μm のカーボン繊維を用いた繊維強化型超電導線材の J_c - B 特性も示している。それぞれ、タングステンの場合と同じ条件でスパッタした後、725°C×1時間の熱処理を加えて作成したものである。アルミナは 40 μm 直径のタングステンの場合と同様の J_c - B 特性を示すが、カーボン繊維の場合は、直径 20 μm のタングステンと比較して一桁程度低い値である。この点については〈4・1〉節でその原因を考察する。

〈3・2〉 繊維強化型超電導線材の単軸引張特性

既に述べたように、繊維強化型超電導線材の基本概念は線材に加わる長手方向の応力を、高強度繊維によって支持することにより、超電導層にかかる引張りひずみを小さくしようとするものである。この設計思想の

図 7 超電導線用引張試験装置

Fig. 7. Schematic diagram of the high-field apparatus used to measure $I_c(B, \epsilon)$.

図 8 印加ひずみと臨界電流密度

Fig. 8. Critical current density normalized by the maximum value as a function of applied uniaxial tensile strain.

妥当性を検証するためには、実際に応力が印加された状態で線材の超電導特性がどのように変化するかを調べる必要がある。従来の繊維強化型超電導線材の研究例では、このような応力下での特性測定はまだ行われていない。

図 7 は測定に用いた引張試験装置の模式図である。超電導線は、電極にはんだによって固定されている。左の電極は固定されており、引張ロッドを矢印で示した方向に引き上げると、その力が力伝達用アームを経由して右側の可動電極を右方向へ動かす。この電極の変位はひずみゲージにより測定する。ひずみゲージは、室温での校正がそのまま、液体ヘリウム中での温度でも校正値が変化しない変位計(MTS 社製)を使用

した。

次の 2 種類の試料について、液体ヘリウム中において、10 T の印加磁束密度のもとで、引張試験を行った。

試料(1)は直径 50 μm のタングステンを芯線にした繊維強化型超電導線材である。製作条件は前述の第 2 章に示したとおりである。試料(2)は直径 20 μm のタングステン 7 本を 2 cm ピッチで撚りを施し、これも同様に、第 2 章の製作条件で試作した無含浸の撚線である。この 2 種類の試料について行った引張試験の結果を図 8 に示す。縦軸は最大値で規格化した J_c である。直径 50 μm タングステン 1 本のみを芯線に用いた試料(1)の J_c は単調に減少する特性を示す。同図には従来のブロンズ法線材の典型的なひずみ特性を比較のため示してある⁽¹³⁾。

4. 超電導特性の測定結果の検討

〈4・1〉 タングステン、アルミナおよびカーボン繊維を用いた繊維強化型超電導線材の J_c - B 特性の比較

図 6 によると、カーボン繊維を芯線とした試料の J_c は、タングステン繊維およびアルミナ繊維を芯線とした試料の J_c に比べてかなり低い値である。芯線が J_c に影響を与える要因として、芯線と Nb_3Sn との熱収縮率の違いから、4.2 K までの冷却において、芯線が Nb_3Sn 層に熱的なひずみを加えることが予想される。使用したカーボン繊維の室温中での熱収縮率は 0.7×10^{-6} (1/K) であるが、タングステンは 4.5×10^{-6} (1/K)、アルミナは 5.4×10^{-6} (1/K)、 Nb_3Sn は 7.2×10^{-6} (1/K) である (ただし、アルミナの値は 100% Al_2O_3 の値であって、使用したアルミナ繊維は Al_2O_3 85%、 SiO_2 15% の組成であるので、おそらくこの値とは一致しないが、一つの目安として考えられる。また、タングステン、アルミナおよび Nb_3Sn の値は、293 K におけるものである⁽¹⁴⁾)。カーボン繊維だけが Nb_3Sn より一桁程度低い熱収縮率であるのに対して、タングステンとアルミナは Nb_3Sn に近い特性を示している。この 3 種類の芯線を比較するには、厳密には各芯線と芯線に密着しているブロンズとの反応性も調べなければならないが、カーボン繊維の熱収縮係数がこれだけ低いことから、カーボン繊維を採用した繊維強化型超電導線材の Nb_3Sn 層には、タングステンあるいはアルミナに比べて大きな熱的なひずみが働いているので、主にこれにより J_c が劣化したと推定できる。これから、カーボン繊維は、高弾性率という点は有利であるが、熱収縮率の点で繊維強化型超電導線材の芯線として採用は困難と考えられる。

〈4・2〉 Nb₃Sn に作用する熱ひずみの計算

タングステンの弾性率は約 400 GPa であるが、アルミナの約 210 GPa よりはるかに高い。従って、これ以降はタングステンを繊維強化型超電導線材の芯線として用いることを中心に議論を進める。タングステン繊維あるいはカーボン繊維のように、400 GPa を超える高弾性率の材料は、熱収縮率が、Nb₃Sn より小さいものが多い。従って、これらを芯線に採用した繊維強化型超電導線材の Nb₃Sn 層は 4.2 K まで冷却すると、線方向に引張的な熱ひずみを受ける結果となる。

本節では、試作したタングステンをを用いた繊維強化型超電導線材について、熱ひずみを定量的に推定する。つまり、熱処理温度の 1,000 K から液体ヘリウム温度の 4.2 K までの冷却過程で、Nb₃Sn 層が受ける熱ひずみを計算する（熱処理温度 725°C は 1,000 K と近似した）。熱処理時にブロンズ中のスズはすべてニオブと反応し、熱処理後の線材はタングステン、銅、Nb₃Sn で構成されていると仮定する。タングステン、銅、Nb₃Sn の断面積をそれぞれ S_w , S_c , S_s とおき、それぞれが受ける内部応力を σ_w , σ_c , σ_s とする。繊維強化型超電導線材に外力が働かない場合、線方向の力のバランスから次式が成立する。

$$S_w\sigma_w + S_c\sigma_c + S_s\sigma_s = 0 \quad (1)$$

繊維強化型超電導線材の 1,000 K における長さを L_{ah} とする。Nb₃Sn およびタングステンの長さも L_{ah} に等しい。4.2 K におけるフィラメント線材の長さを L_{at} とおく。繊維強化型超電導線材の Nb₃Sn 単体が応力ゼロの状態、1,000 K → 4.2 K に冷却されたときの長さを L_{st} とすると、

$$L_{st} = L_{ah} - C_s L_{ah} \quad (2)$$

となる。ここで、 C_s は Nb₃Sn 単体が応力フリーの状態、1,000 K から 4.2 K まで温度が変化するときの、全長に対する熱収縮分の割合である（線膨張係数 α を 4.2 K から 1,000 K まで積分したものが C_s に等しい）。従って、温度 4.2 K における繊維強化型超電導線材中の Nb₃Sn の熱ひずみ ϵ_{st} は、

$$\begin{aligned} \epsilon_{st} &= (L_{at} - L_{st}) / L_{st} \\ &= L_{at} / \{(1 - C_s) L_{ah}\} - 1 \quad (3) \end{aligned}$$

となる。タングステン単体が応力フリーの状態、1,000 K から 4.2 K まで温度が変化するときの、全長に対する熱収縮分の割合を C_w とし、また繊維強化型超電導線材のタングステン単体が熱ひずみを受けないと仮定したときの 4.2 K に冷却されたときの長さを L_{wt} とすると、フィラメント線材中の 4.2 K におけるタングステンの熱ひずみ ϵ_{wt} は同様に、

図 9 Nb₃Sn 層が受ける引張方向の熱ひずみの計算値

Fig. 9. Calculated thermal strain on Nb₃Sn layers for an FRS with tungsten fiber.

$$\begin{aligned} \epsilon_{wt} &= (L_{at} - L_{wt}) / L_{wt} \\ &= L_{at} / \{(1 - C_w) L_{ah}\} - 1 \quad (4) \end{aligned}$$

となる。タングステンと Nb₃Sn は弾性領域内にある、つまり $\sigma = \epsilon E$ の式を適用できるとする。弾性率をそれぞれ E_w , E_s とおくと、(1), (3), (4) を用いて

$$\begin{aligned} \epsilon_{st} &= \frac{1}{1 - C_s} \frac{S_w E_w + S_s E_s - S_c \sigma_c}{\frac{S_w E_w}{1 - C_w} + \frac{S_s E_s}{1 - C_s}} - 1 \\ &\dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

が得られる。ここでは、フィラメント線材中の銅は冷却過程において塑性変形するので $\sigma_c = 21$ MPa 一定とおいた⁽¹⁵⁾。また、 $E_w = 400$ GPa, $E_s = 165$ GPa, $C_s = 0.0074$ ⁽¹⁵⁾, $C_w = 0.00424$ ⁽¹⁴⁾ とした。Nb₃Sn の膜厚は初期ニオブが全量 Nb₃Sn に反応したと仮定した理想体積膨張を考慮し、初期ニオブの 1.3 倍の 0.74 μm とした。作成したフィラメント線材の Nb₃Sn の 4.2 K における引張熱ひずみ ϵ_{st} の計算結果を図 9 に示す。タングステンの直径が小さくなるに従って引張熱ひずみは小さくなる傾向を示している。図 6 において、タングステンの直径が小さくなるにつれて J_c が向上しているが、これは引張ひずみが小さくなったからであると考えられる。

タングステン繊維は直径数百 μm から直径 5 μm までの種々のサイズの繊維が量産されているが、現在、著者らのところでは、極端に細い線は取扱いが難しいので直径 20 μm までのものしか扱っていない。今後は、更に小さい直径のタングステン繊維を用いて繊維強化型超電導線材を作成し、その効果を確認する予定である。図 9 に示したように、5 μm では約 0.22% まで熱ひずみを低減できることが予想される。同図には Nb₃Sn の膜厚がおよそ倍の 1.5 μm の場合についての計算結果も示した。Nb₃Sn の膜厚を倍にすると、引張熱ひずみは更に低減され、タングステンの直径が

5 μm になると約 0.17% まで熱ひずみは低減可能であると計算された。更に、タングステン繊維の直径が小さくなることは弾性率、引張強度にも有利に作用し、両者とも径の減少とともに上昇する⁽¹⁶⁾。

〈4・3〉 繊維強化型超電導線材の上部臨界磁界

前節で述べたとおり、直径が小さくなるのに従って、熱ひずみが緩和されているが、これに伴い上部臨界磁界 B_{c2}^* の上昇が期待できる。図 6 に示した直径 20, 40 および 50 μm のタングステンの J_c - B 特性をクレマープロット⁽¹⁷⁾、求めた上部臨界磁界 B_{c2}^* を図 10 に示す。 B_{c2}^* はタングステン径が小さくなるに従い向上する期待どおりの結果を得た。

岩手大学らのグループは、タンタルを高磁界、大型マグネット用導体の強化材として使うための研究を進めているが、機械的な強化材の機能だけではなく、電気的な安定材としても使えることを指摘している⁽¹⁸⁾。また、タンタルはタングステンに比べると弾性率は 186 GPa⁽¹⁵⁾、引張強度は 950 MPa⁽¹⁹⁾ と落ちるが、熱収縮率はタングステンと比較すると、Nb₃Sn に近い (1,000 K → 4.2 K の熱収縮量は 0.61%，Nb₃Sn は 0.74%)。そこで、タングステンの場合と同じ条件で、直径 50 μm のタンタル線を用いて繊維強化型超電導線材を試作した。この線材の B_{c2}^* は 22 T という直径 50 μm のタングステンの場合に比べてたいへん高い値を得た。Nb₃Sn にかかる線方向の熱ひずみは (5) 式を用いて計算すると 0.103% とタングステンの場合に比べて小さな引張熱ひずみであった。このタンタル線を用いた繊維強化型超電導線材はタングステン線の場合と同一のスパッタ条件、熱処理条件で作成しているから、Nb₃Sn の微細組織は同じであると仮定されるので、 B_{c2}^* の上昇は引張熱ひずみが少な

いことが要因であると思われる。このように熱収縮率が Nb₃Sn に近い芯線を用いると、熱ひずみが減少するので特性は向上する。本論文では、高強度-高弾性率という要素を重視してタングステン芯線の場合を中心に検討しているが、タンタル線のこの特性は本章の熱ひずみの解析結果の正しさを傍証するものと考えられる。

〈4・4〉 繊維強化型超電導線材と撚線の単軸引張特性 通常のプロンズ法線材は、Nb₃Sn より熱収縮率が大きいプロンズが、液体ヘリウム温度までの冷却の過程で Nb₃Sn に圧縮的な熱ひずみを与えている。印加ひずみを 0 の状態から次第に上昇させると、あるひずみでこの熱ひずみが緩和され、臨界電流密度は極大値をとる。

図 8 において、プロンズ法⁽¹³⁾ の線材は 0.3% で極大値を示し、Nb₃Sn に働く線方向の真のひずみが 0 となる。〈4・2〉節で述べたように、繊維強化型超電導線材の Nb₃Sn は冷却により圧縮熱ひずみではなく逆に引張熱ひずみを受けているため、図 8 に示した試料 (1) に見られるように、 J_c は引張ひずみの増加とともに単調に減少する特性を示し、プロンズ法に見られる極大点をもたない。図 9 から、試料 (1) の直径 50 μm のタングステン繊維を用いた繊維強化型超電導線材は、印加ひずみゼロの状態でも Nb₃Sn は 0.308% の引張熱ひずみを受けている、すなわち、図 8 において、引張ひずみ 0 のときに、真のひずみは引張方向に 0.308% である。試料 (1) とプロンズ法のデータを、真のひずみを横軸にとって整理し直した結果を図 11 に示す。試料 (1) と従来のプロンズ法線材とを比較するため、両者の真のひずみ 0.308% における正規化した臨界電流密度が等しいと仮定した。真のひずみが

図 10 上部臨界磁界とタングステン繊維の直径

Fig. 10. Upper critical field B_{c2}^* vs. diameter of tungsten fiber. B_{c2}^* is estimated from critical current density with Kramer's plot.

図 11 真のひずみと臨界電流密度
Fig. 11. Normalized critical current density as a function of intrinsic strain ϵ_0 .

0.3%から0.5%までの範囲では、ほぼ同じ特性を示している。若干のずれは、線材の構成が異なるためであると考えられる⁽²⁰⁾。試料(1)において真のひずみ0.308%以下については印加ひずみは圧縮方向になるので測定は難しい。これらの結果から、繊維強化型超電導線材のひずみ特性は真のひずみで考えると、ブロンズ法線材の特性とほぼ同じであると推定される。これらのデータを基にして、繊維強化型超電導線材を用いて15 Tクラスのパルスマグネットを概念設計した場合、電流密度を〈3・1〉節において試作した J_c の2倍程度に確保できれば、15 Tの動作点において Nb_3Sn に働く印加ひずみを0.2%程度に収めることが可能である、という計算結果を得た⁽²⁾。この達成すべき J_c は、〈3・1〉節において述べたように、実現可能であると考えられる。従って、基本的には繊維強化型超電導線材の設計思想が成立することが示された。

図8において、試料(2)は無含浸の撚線のデータであるが、試料(1)あるいはブロンズ法のデータと比較すると、ひずみの増加の割に J_c の低下が少ない。これはおそらく無含浸であるため、撚りの緩みが、引張力の増加とともに締まるからで、線材の単軸方向に働く実質的な引張りひずみは少ないと推測される。0%から0.7%あたりまでが、この領域であると思われる。1.2%を超えたところについては試料(2)の J_c の低下の早さは、試料(1)における0%から1%付近のそれとほぼ同等である。正確な比較を行うためには、直径50 μm のタングステンを用いて撚線線材を作らなければならないが、繊維強化型超電導線材の撚線線材は、単芯線と同等あるいはそれ以上のひずみ特性を示すことを示唆している。

〈4・5〉 タングステンを用いた繊維強化型超電導線材の特性向上について タングステンあるいはカーボン繊維のように、400 GPaを超える非常に高い弾性率をもつ材料は、熱収縮率が低い傾向にある。従って、このような繊維を採用した繊維強化型超電導線材は、外部からの引張力が印加したときのひずみは少ないが、外力が0でも、〈4・2〉節で述べたとおり、 Nb_3Sn 層は線方向に引張りひずみを受けた状態になっている。熱収縮率を基準に考えて、別の材料を芯線に採用することも可能であるが、タングステンの高強度-高弾性率という性質を生かしつつ、熱収縮率の問題を含めて、その特性向上を図ることは、繊維強化型超電導線材の基本理念にかなった考え方であると考えられる。そこで、以下に、タングステンを用いた繊維強化型超電導線材の特性の向上策をあげる。

(1) Nb_3Sn へのTiなどの第三元素の添加

- (2) タングステンの体積率を小さくする
- (3) タングステンの繊維を焼鈍する
- (4) タングステンに不純物を加える

(1)は、商用ブロンズ法で広く行われており、 Nb_3Sn の材料自体の J_c を上げる方法である。(2)については、〈4・2〉節で述べた。(3)は、タングステン繊維は焼鈍することによりその線膨張係数を変化させることが可能で、焼鈍温度を上げるほど熱収縮率は大きくなることが報告されている⁽¹⁶⁾ので、スパッタ前にタングステン繊維を焼鈍することにより、 Nb_3Sn 層に働く熱ひずみを軽減できる。

(4)については、その一例として、タングステンにレニウムを添加する方法が考えられる。文献(21)には、タングステンレニウムの20~500°Cにおける平均的な熱収縮率が掲載されているので、これを引用すると、純粋なタングステンは $4.66 \times 10^{-6} (1/K)^{(14)}$ 、3%レニウムを含んだ97%W-3%Reは $4.84 \times 10^{-6} (1/K)^{(21)}$ 、75%W-25%Reは $5.08 \times 10^{-6} (1/K)^{(14)}$ 、74%W-26%Reは $7.06 \times 10^{-6} (1/K)^{(21)}$ である。レニウムの割合を増加させるに従って、熱収縮率は増加し、同じく20~500°Cにおける Nb_3Sn の平均的な熱収縮率 $8.24 \times 10^{-6} (1/K)^{(14)}$ に接近しつつある。これは、タングステンレニウム中のレニウムの含有率を増やすと、繊維強化型超電導線材の Nb_3Sn に働く熱ひずみを少なくすることができることを示している。残念ながら、26%を超えるレニウムを添加した場合の熱収縮率のデータおよび極低温における熱収縮率のデータがそろっていないので、断言はできないが、レニウムの含有率を適切に選ぶことによって、 Nb_3Sn に働く熱ひずみをゼロにできる可能性が考えられる。すなわち、熱ひずみに伴う J_c の低下をゼロにできる、タングステンを用いた高強度-高弾性率の繊維強化型超電導線材の可能性が示唆された。また、レニウムの添加は弾性率および引張強度も向上する効果があり⁽²¹⁾、タングステンの高強度-高弾性率の性能を失うことはない。タングステンに添加する材料として、レニウムが最適であるかどうかは、今後の研究によって決まるが、このように不純物を加える方法が有効であることが示された。

5. 結 論

15 T級高磁界パルス超電導マグネットへの適用を目標として、繊維強化型 Nb_3Sn 超電導線材を試作した。臨界電流密度の磁界特性、ひずみ特性を測定するとともに、熱ひずみの影響について考察した。本研究により得られた主要な結論は以下のとおりである。

(1) スパッタリング装置を用いて繊維強化型 Nb₃Sn 超電導線材を、タングステン繊維、アルミナ繊維、カーボン繊維を用いて試作した。直径 20 μm のタングステン繊維を用いた線材はブロンズ法による商用線材に近い臨界電流特性を示した。

(2) タングステン繊維の直径をパラメータにして臨界電流密度 J_c の磁界依存性を測定するとともに、クレームプロットにより上部臨界磁界 B_{c2} を評価した。その結果、繊維の直径が小さくなるほど、 B_{c2} の向上に伴う、 J_c - B 特性の向上が見られた。

(3) 熱収縮率の影響を明らかにするため、Nb₃Sn に働く熱ひずみを計算によって求めた。芯線の直径を 5 μm に、かつ、Nb₃Sn 層の厚さを現状の倍にすることによって、直径 50 μm のタングステン上の Nb₃Sn 層の熱ひずみを半分近くまで低減できることを示した。また、タンタル繊維を用いた繊維強化型超電導線材を試作し、熱収縮率が Nb₃Sn に近いことによる、 B_{c2} の向上がみられた。

(4) 繊維強化型超電導線材の引張試験を行い、Nb₃Sn の真のひずみは、従来のブロンズ法と同様の特性を示すことがわかった。この結果、15 T のパルスマグネットの可能性、および繊維強化型超電導線材の設計思想が成立することが示された。

(5) 無含浸の繊維強化型超電導線材の引張試験を行った。撚線の臨界電流密度対ひずみ特性は、素線と同じ、あるいは、それ以上の特性をもつことが示唆された。

(6) タングステン中に不純物を加えることにより、タングステンの弾性率を低下させることなく、Nb₃Sn に働く熱ひずみに伴う J_c の低下がない、繊維強化型超電導線材の可能性が示唆された。

終りに、本研究の機会をいただくとともに、暖かい御支援を賜った、名古屋工業技術試験所長（元電子技術総合研究所エネルギー部長）富山朔太郎博士、電子技術総合研究所極限技術部長 木村錫一博士（前エネルギー部長）、同現エネルギー部長 大西利只博士に厚く感謝の意を表します。また、SEM 観察に際し御協力をいただいた電子技術総合研究所 根岸 明主任研究官および(株)フジクラ 定方伸行氏、ならびにアルミナ繊維について御協力をいただいた(株)住友化学工業 山蔦浩治氏に深く感謝の意を表します。

(平成 4 年 7 月 21 日受付)

文 献

- (1) 立石・大西・小室・小山：「アルミ安定化超電導線を用いた 3 Mj パルス超電導マグネットの設計製作と通電特性」，電学

論 B, 105, 17 (昭 60-7)

- (2) 立石・我妻・新井：「内部強化型超電導線材を用いた 15 T 級パルスマグネット用導体の概念設計」，平 4 低温工学・超電導学会春季発表会，54
- (3) G. Rupp, K. Wohlleben & E. Springer: "Filament-Size Dependent Critical Current of Multifilamentary Nb₃Sn Conductors", *IEEE Trans. Magnetics*, **Mag-17**, No. 5, 1622 (1981)
- (4) K. Arai, H. Tateishi, K. Agatsuma & T. Onishi: "Development of Internally Reinforced Superconductor for High Field Pulsed Magnet", 3rd International Toki Conference (1991).
- (5) M. Dietrich: "Microstructure and Internal Strain Control in NbN on Carbon Fibers", *IEEE Trans. Magnetics*, **Mag-21**, No. 2, 455 (1985).
- (6) L. T. Summers, et al.: "The Influence of Liquid Metal Infiltration on the Superconducting Characteristics of Niobium Nitride", *Adv. Cryog. Eng. Materials*, **34**, 835 (1988)
- (7) R. Flükiger, E. Drost, & W. Specking: "Effect of Internal Reinforcement on the Critical Current Density of Nb₃Sn wires", *ibid.*, **30**, 875 (1984)
- (8) 渡辺・後藤・斉藤・河野：「複合強化型 Nb₃Sn 超電導線材の特性」，平 3 低温工学・超電導学会春季発表会，304
- (9) R. T. Kampwirth, J. W. Hafstrom & C. T. Wu: "Application of High Rate Magnetron Sputtering to the Fabrication of A-15 Compounds", *IEEE Trans. Magnetics*, **Mag-13**, No. 1, 315 (1977).
- (10) N. J. Pugh, et al.: "Microstructure Development in Bronze Route Nb₃Sn and (Nb, Ta)₃Sn Multifilamentary Composites", *ibid.*, **Mag-21**, No. 2, 1129 (1985)
- (11) D. R. Dietrich, et al.: "The Critical Current Density and Microstructural State of an Internal Tin Multifilamentary Superconducting Wire", *ibid.*, **Mag-21**, No. 2, 297 (1985)
- (12) G. M. Ozeryansky & E. Gregory: "A New Internal Tin Nb₃Sn Conductor Made by a Novel Manufacturing Process", *ibid.*, **27**, No. 2, 1755 (1991)
- (13) J. W. Ekin: "Strain Effects in Superconducting Compounds", *Adv. Cryog. Eng. Materials*, **30**, 823 (1984)
- (14) Y. S. Touloukian, et al.: Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12 (1975) IFI/Plenum
- (15) D. S. Easton, et al.: "A Prediction of the Stress State in Nb₃Sn Superconducting Composites", *J. Appl. Phys.* **51**, No. 5, 2748 (1980)
- (16) C. J. Smithells: Tungsten (1952) Chapman & Hall LTD
- (17) E. J. Kramer: "Scaling Laws for Flux Pinning in Hard Superconductors", *J. Appl. Phys.*, **44**, No. 3, 1360 (1973)
- (18) M. Matsukawa, et al.: "Heavily Cold Worked High-Purity Ta as a Reinforcing Stabilizer", *IEEE Trans. Magnetics*, **28**, No. 1, 880 (1992)
- (19) 理科年表 (平 4) 丸善
- (20) K. Katagiri, et al.: "Strain Effect in an Internally Stabilized Multifilamentary (Nb, Ti)₃Sn Superconducting wire", *Adv. Cryog. Eng. Materials*, **36**, 85 (1990)
- (21) Plansee 社: "Wolfram Tungsten Tungstene", Plansee 社の技術資料

新 井 和 昭 (正員)

昭和 36 年 1 月 24 日生。58 年横浜国立大学電気工学科卒業。同年 4 月電子技術総合研究所入所。周波数解析に関する研究および超電導の応用、低温工学に関する研究に従事。現在、核融合用パルス超電導マグネットに関する研究を行っている。低温工学協会会員。

立 石 裕 (正員)

昭和30年7月6日生。54年東京大学理学部物理学科卒業。同年電子技術総合研究所入所。現在、エネルギー部超電導応用研究室主任研究官。主として、核融合用パルス超電導マグネット、交流超電導技術に関する研究に従事。低温工学協会、応用物理学会会員。

我 妻 洸 (正員)

昭和42年3月早稲田大学理工学部電気工学科卒業。同年4月電気試験所(現、電子技術総合研究所)入所。以来、超電導応用および低温工学の研究に従事。現在、エネルギー部超電導応用研究室主任研究官。工学博士。低温工学協会会員。

梅 田 政 一 (正員)

昭和19年11月15日生。40年4月電気試験所(現、電子技術総合研究所)入所。42年3月東京電機大学2部工学部電子工学科卒業。主として、化合物超電導体ならびに超電導マグネットの研究、開発に従事。応用物理学会、低温工学協会会員。