基礎講座

金属系超電導線材 [1]

— 研究開発のあゆみ —

太刀川恭治*

Metallic Superconductors [1]
- Chronological Progress in Research and Development -

Kyoji TACHIKAWA*

Synopsis: In the past decade, there has been significant progress in the production and application of metallic superconductors. The production of Nb-Ti wires for LHC facilities, totaling approximately 7,000 km in length, has been completed. The fabrication of Nb₃Sn wires for ITER facilities, totaling some 500 t in weight, is underway. The high-field performance of Nb₃Sn wires has been appreciably enhanced, facilitating the generation of 20 T at 4.2 K. Today, Nb₃Al wires that are fabricated using an improved process are approaching practical use. Newly developed MgB₂ wires are also being developed with the aim of applications at 20 K. In the present course, the recent status of these metallic superconductors will be described. As an introduction, this article outlines the chronological progress of metallic superconductors. Progress has been made through basic research on electromagnetic and material aspects, as well as through the development of new fabrication processes. A personal comment regarding the development of metallic superconductors is also briefly mentioned in this article.

Keywords: superconducting alloys, compounds, fabrication process, superconducting performance, application

1. はじめに

超電導線材の売上の殆どを占めて現在の超電導産業を支えている金属系線材はこの10年間大きい進展を遂げた。すなわち、7,000 km を超す長さの安定した特性の Nb-Ti 合金線が欧州合同原子核機関の LHC (Large Hadron Collider) 加速器用に製造され、また 500 ton を超す重量の Nb₃Sn 線材の製造が ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) 国際熱核融合実験炉用に着手された。Nb₃Sn 線材の高磁界特性も着実に向上して、NMR (核磁気共鳴) 分析装置等に 4.2 K で 20 T の磁界発生が可能となった。さらに新製法による Nb₃Al 線材が応用の域に近づき、今世紀に入り見出された MgB₂ 線材も 20 K での応用を目指して開発が進められている。このように金属系超電導線材では近年大きい発展がえられ、今後の特性向上も期待されている。

本基礎講座では、初回は主としてこれまでの研究開発の経緯について述べ、次回以降、合金系線材、Nb₃Sn 線材、

他の化合物系線材、MgB₂ 線材の順に現状を記載する予定である。超電導線材の基礎特性については本会誌のさきの講座もあり¹⁾、また材料に関する多くの参考書が出版されているので²⁾、それらを御参照いただきたい。また今回は序論としてスタートからの経過の概要を述べるので、いわば黎明期の古い文献も参照させていただく点お許しいただきたい。なお A15 型 (立方晶の一種で A₃B の組成比をもち β -W 型とも呼ばれる) 化合物線材のブロンズ法 (後出) 以前の初期の開発については本誌に筆者の拙稿がある³⁾。

2. 研究開発の道筋

まず 1950 年代に入り、Nb 線を用いた超電導マグネットが G.B. Yntema, J.K. Hulm, S.H. Autler らによって試作され、Autler は 4.2 K で 0.43 T の磁界を発生している。これら初期の研究開発については文献⁴⁾に特集されている。一方、周知のように B.T. Matthias らによって Nb や V を含む多くの合金や化合物が見出され、例えば Nb₃Sn は 1954 年に発見されている。これらにより超電導を用いた高磁界発生が道が開かれ、その結果 1961 年にマサチューセッツ工科大学で開かれた高磁界会議で、Nb-Zr 合金線を用いた常温空間 ϕ 200 mm、3 T の超電導マグネットの設計等多くの提案がなされた⁵⁾。一方、J.E. Kunzer は Sn を過剰に加えた Nb と Sn の混合粉末を Nb シースに充填して線材に加工後熱処

Received August 7, 2009

* 東海大学工学部

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

Faculty of Engineering, Tokai University,

1117 Kitakaname, Hiratuka, Kanagawa 259-1292, Japan

E-mail: tacsuper@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Fig. 1 A fully stabilized Nb-Ti conductor used for bubble chambers. Cores are Nb-48wt%Ti alloy.

理を行ういわゆる Powder in Tube 法により、4.2 K、8.8 T で $1.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の臨界電流密度 J_c をえた⁶⁾。彼はこの測定に用いた銅マグネットでは 1.5 MW の電力と毎分 3,800 リットルの冷却水、さらに大型付帯設備を必要とするが、 Nb_3Sn 超電導線を用いるとはるかに省エネルギーでコンパクトな装置になろうと述べている。

筆者は前記の高磁界会議のプロシーディングス⁵⁾を見て、1962 年より旧科学技術庁金属材料技術研究所において超電導材料の研究に着手し、Nb-Zr 合金線の J_c の向上や Nb_3Sn 化合物線について発表した。この頃からわが国でも重電メーカー各社が、ついで電線メーカー各社が超電導線材とその応用について注目し始めた。当初は Nb_3Sn のほか Nb-Zr 合金が研究され、Nb-Ti 合金については Westinghouse 社から HI120 線 (12 T 近くまで超電導性が保たれる意味) の市販があったが、 J_c の低い点が実用上の障害となっていた。J.B. Vetrano と R.W. Boom は 400°C 付近の熱処理により α -Ti 粒子を析出させてピン止めセンターを導入し、 J_c の顕著な向上に成功した⁷⁾。

この間、第 2 種超電導体の電磁現象に関する研究が進み、Z.J.J. Stekly らによりノーマルゾーンの伝播を防ぐ、大量の Cu による完全安定化線材が提案された⁸⁾。Nb-Ti 合金はこの Cu との複合加工が容易なため、上部臨界磁界 B_{c2} が Nb-Zr 合金よりやや高いこととあわせて、Nb-Ti 合金が実用超電導線材の主流の位置を占めるようになった。Fig. 1 に大型泡箱の製作に用いられた初期の完全安定化 Nb-Ti 導体の例を示した⁹⁾。

一方、10 T 以上の高磁界発生用 Nb_3Sn 線材に関しては、RCA (Radio Corporation of America) 社の Hanak によりハステロイテープの上に連続的な化学蒸着 (CVD) 法により Nb_3Sn を付着させ、その上に安定化の Ag 層を被覆する方法で長尺テープが作製された¹⁰⁾。Fig. 2 にその連続的なテープ作製装置を示した。またこの CVD 法では Fig. 3 のような単結晶を成長させることも出来、種々の基礎的研究に用いられた。

Fig. 2 Production facilities of Nb_3Sn wires through the continuous CVD process.

Fig. 3 A Nb_3Sn single crystal grown using CVD reaction.

また Nb 基板テープを熔融 Sn 浴中を連続的に通過させて Sn を被覆させ、950°C で熱処理して Nb と Sn の拡散により Nb_3Sn 層を生成し、さらにその上に安定化の Cu テープをはりつけた Nb_3Sn テープが GE (General Electric) 社で開発された¹¹⁾。この Nb_3Sn テープを用い、1970 年代に入り Intermagnetics General 社により 15 T 級の物性研究用マグネットが市販され、さきの Kunzler の夢が約 10 年を経て現実のものとなった。さらにこのテープはブルックヘブン国立研究所で 110 m 長の超電導送電テストケーブル (7 K 運転) にも用いられた¹²⁾。従って Nb_3Sn 拡散テープは現在 SuperPower 社等で製造されている Y 系 coated conductor に類似している。

前述の完全安定化 Nb-Ti 線材は Cu 比が 20 程度と大きく、線材断面積当りの J_c が低くなる問題点があった。Nb-Ti 芯を極めて細くし、さらに線材をよじる本質安定化 Nb-Ti 線が M. Wilson により提案され¹³⁾、Cu 比を 1 桁以上小さくすることが出来て実用上大きい利点がもたらされた。その結果、1970 年代には Nb-Ti 線の広い分野への応用が実現し、4.2 K で 9 T までの磁界発生に用いられるようになった。また 1.7 K の超流動ヘリウム中で優れた特性を示す Nb-Ti-Ta

Fig. 4 A continuous gallium diffusion apparatus for the V_3Ga tape preparation. 1-Feed reel, 2-Vanadium substrate, 3-Preheating furnace, 4-Gallium bath, 5-Reaction tube furnaces, 6-Reacted tape, 7-Driving roll, 8-Winding reel.

や Nb-Ti-Hf の 3 元合金線が 12 T までの磁界発生を目的に研究された。

一方、その頃高磁界金属間化合物の線材化について一つの効果がわが国で見出された¹⁴⁾。それは V_3Ga 化合物の拡散生成の際に Ga に Cu を添加すると粒界拡散から体拡散に変化し、また Cu は化合物層に固溶しないため、高特性の V_3Ga が 700℃以下の温度で厚く生成する。**Fig. 4** にその線材作製に用いた連続的な V/Ga 拡散装置を示した³⁾。なお同様な装置は前述の Nb_3Sn 拡散テープの製造にも用いられた。この V_3Ga 線材を用いてそれまでの発生磁界記録を大きく上回る 17.5 T 超電導マグネットが実現した¹⁵⁾。

引続いてこの原理に基づき、Cu-Ga 合金マトリックスと V 芯の複合体を加工後熱処理する方法により、機械的特性が硬くて脆い A15 型化合物についても極細多芯線化が実現した¹⁶⁾。テープ状の線材は垂直磁界不安定性のため、低磁界でクエンチし易く、速い励磁が困難であったが、 V_3Ga や Nb_3Sn の極細多芯化により、4.2 K で 15 T 以上を発生する実用的な高磁界超伝導マグネットが実現した。さらにこの Sn や Ga 等を含む銅合金を用いるブロンズ法と呼ばれる製法は、高磁界化合物線材を Nb-Ti 線材と同様な一つの工業製品とするのに貢献した。

このブロンズ法は引続いて二つの展開をもたらした。一つは内部 Sn 法で¹⁷⁾、Cu 中に Nb 芯と Sn 芯を複合して加工後熱処理する製法で現在は米国を中心に生産されている。

Fig. 5 A multifilamentary $(Nb, Ti)_3Sn$ wire used for the VAMAS (Versailles Agreement on Advanced Materials and Standards) inter-comparison prepared by Hitachi Cable Ltd.. Wire dia.: 1.0 mm, Nb filament dia.: 4.5 μm , No. of filament: 5047. Nb/Cu-Sn-Ti stacks are embedded in Cu stabilizer.

もう一つの展開はブロンズへの微量の Ti 添加で、熱処理の際効率的に Nb_3Sn 層に固溶し、 B_{c2} (4.2 K) を 20 T から 25 T に高める¹⁸⁾。そのため現在は実用 Nb_3Sn 線材の殆どは Ti 添加線材となっており、またその高磁界特性は V_3Ga を凌いだ。また Ta の添加も高磁界特性を改善し¹⁹⁾、少量 Nb 芯に添加される場合もある。**Fig. 5** に初期のブロンズ法 (Nb, Ti) $_3Sn$ 極細多芯線の断面の例を示した。

Nb_3Sn と同じ A15 型化合物の Nb_3Al は機械的歪による特性劣化が少ないため注目されたが、その合成に前述のブロンズ法は適用出来ない。また化学量論比組成の Nb_3Al は約 2,000℃の高温で存在し、低温では Al に乏しい組成にずれするため特性が低下する。そこで Nb/Al 複合素線を直接通電で約 2,000℃に加熱し、**Fig. 3** に類似した装置で連続的に Ga 浴に急冷して Nb-Al 過飽和固溶体をえたのち、A15 相に変態させる方法で長尺線の作製とそのコイル化が進められている²⁰⁾。

A15 型化合物以外の材料では、NbN 等の B1 型化合物はバルク体では 13 T 程度の B_{c2} (4.2 K) しか示さないが、薄膜化すると正常 (常伝導) 状態の抵抗率 ρ_n が増大して 30 T の B_{c2} を示すため注目され、連続スパッター法による線材化が図られた²¹⁾。また、 V_2 (Hf, Zr) 等のラーベス型化合物は常温で若干の加工性をもち、しかも A15 型化合物なみの B_{c2} (4.2 K) を示すユニークな材料としてその線材化が研究された²²⁾。さらに $PbMo_6S_8$ 等のシュブレル型化合物は ρ_n が大きく 50 T 近い極めて高い B_{c2} (4.2 K) をもつため、その線材化が日米欧で広く研究された²³⁾。

21 世紀に入り発見された MgB_2 は、その電子対形成のメ

カニズムから金属系とされているが、39 K の格段に高い T_c をもつため国際的に大きい反響を呼んだ²⁴⁾。 T_c のわりに B_{c2} が低いが、C ドープにより ρ_n が高められて Nb₃Sn なみの B_{c2} (4.2 K) がえられる。粉末法を用いた線材化の研究が多くなされているが、粒子間の結合度が低く²⁵⁾、また六方晶による異方性のため、まだ 4.2 K で Nb-Ti 線材を越す非銅部 (non-Cu) J_c には達せず、製法の改良が進められている。将来このような軽元素からなる物質は有望な新超電導材料の一つとなろう。

終わりに本章でふれた種々の金属系超電導体の T_c と B_{c2} (4.2 K) を Table 1 にまとめて示した。これらの材料の詳細については次回以降の講座で述べる。

3. 金属系超電導材料の応用の進展

超電導マグネットの応用が動き始めた 1960 年頃には、電力分野での省エネルギーに貢献する淡い期待はあったものの、物性研究やプラズマ物理分野への応用が目標となっていた。その後 Nb-Ti 極細多芯線の開発により、大型粒子加速器分野への応用が着手され、Tevatron や LHC 等の加速器が建設され、また粒子検出装置への応用も進んだ。

ついで超電導 MRI 装置が開発されて広く普及し、超電導応用の主流となった。さらに Nb₃Sn 極細多芯線の開発により高磁界 NMR 装置が脚光を浴びてパイオ分野に普及した。また、わが国では早くからレールや架線保守の必要のない超電導磁気浮上列車が関心をもたれ、山梨実験線ですでに 70 万 km に達する走行実験を積んで 2025 年の営業路線開業を目指している。

また当初からの目標であった核融合分野でも核融合科学研究所の Nb-Ti 合金線を用いた大型ヘリカル装置 (LHD) 装置が 12 年間にわたり運転され多くの成果を上げている。高磁界 (Nb, Ti)₃Sn 線材も多数の核融合実験装置に用いられ、現在 ITER で中心的な役割を果たそうとしている。

一方、使用に便利な無冷媒超電導マグネットが開発されて市場化された。また超電導マグネットは半導体引上装置、磁気分離装置、電力貯蔵装置等の産業分野へも進出した。このように半世紀にわたる研究開発をふりかえると、筆者には当初予想もしなかった分野にまで応用が広がったと

いえる。これには冷媒技術等の関連技術の長年にわたる開発が大きく貢献しており、今後も着実な進歩を期待したい。さきに述べたように超電導コイルによる磁界発生も当初は約 0.4 T であったが、現在は金属系超電導マグネットでも 20 T、銅酸化物テープ内挿コイルを用いると 33 T と 2 桁高められるようになった。10 年単位でみると金属系超電導線材とその応用には格段の進歩が生まれている。

4. 金属系超電導材料研究の一面

上述したように材料の新しい開発により新しい応用の窓が開かれて来た。一方、例えば LHC や ITER 等の大型応用プロジェクトからの要求達成を目標として長尺線材の生産ラインや品質管理技術が大きく向上した。その波及効果は超電導技術全体のレベルアップに顕著に貢献した。このように材料と応用は良い循環関係をもって発展し、今後もそのような歩みをたどることが望まれる。

さて材料の研究開発はいわば海洋の開発に類似した面をもっている。広い大洋で価値あるものを見出すには広範囲の探索が必要で、地道な基礎研究がもとになって新しい芽が生まれている。氷山の一角というたとえもあるように無から有は生まれないので、表に現れない努力の土台があって新物質は見出され、その過程で予期しない宝物にめぐり合うこともある。さらに画期的な物質が見出されてもすぐに実用に結びつくわけではなく、新しいプロセスの開発や応用技術の確立を経て実用化にたどりつく。大海原の波浪をいくつも乗り越えて行くようなもので、そのキーワードとしては、“Try, Improve, Continue” となろう。

材料も人間と同じで長所と短所があるので、短所を克服して長所を伸ばすことが求められる。社会で活躍するには、特長も必要であるが、欠点の少ないことも大切である。その点人柄 (材料) を見る目が大切になろう。材料の短所は実用上はコスト面に反映される。

金属系超電導体の実用化が着手されて以来、約半世紀となるが、約 30 年を経て銅酸化物系超電導体が見出されて新しい局面を迎えた。その周期から言うところ予測は難しいが 2020 年頃第 3 の時代を迎えることが期待される。それまでは、現在の超電導の応用を支えている金属系超電導線材の着実な性能向上と、銅酸化物系超電導線材の本格的な実用化に向けての歩みが進められるであろう。

本稿ではふれなかったが、金属系超電導材料も磁束線の挙動など多くの基礎的研究によって指針を与えられて来た。また、Nb-Ti 合金線を実用化に導いた α -Ti 粒子の析出による J_c の向上や、化合物極細多芯線を導いた A15 型化合物生成に対する Cu の触媒の効果など、材料科学的な研究が進歩の鍵となった。このように超電導は基礎研究から材料とプロセスの開発を経て新しい応用につながる総合的な科学技術を形成している。この点がとくに若い人にとっての超電導の魅力と言うことが出来よう。いま金属系超電導線材

Table 1 T_c and B_{c2} (4.2 K) of well-known metallic superconductors.

Material	T_c (K)	B_{c2} (4.2 K) (T)
Nb	9.2	0.2-0.6
Nb-Zr	10.8	10.5
Nb-Ti	9.3	11.4
V ₃ Ga	15	21
Nb ₃ Sn	17.5	20
(Nb, Ti) ₃ Sn	17.5	25
Nb ₃ Al	18	25
NbN*	16	13
PbMo ₆ S ₈	13	50
MgB ₂ *	39	20-25

*bulk state

研究開発の半世紀をふりかえると、多数の関係者各位の膨大な努力と成果の蓄積により進歩して来たことが改めて実感される。さて、次回以降ははじめに述べたように種々の材料の具体的な各論となるが、読者の御期待に沿えれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) T. Matsushita: "Flux pinning in superconductors [1]", TEION KOGAKU **43** (2008) 281-286 (in Japanese)
松下照男:「超伝導体における磁束ピンニング[1]」, 低温工学 **43** (2008) 281-286 (以下シリーズ)
- 2) 例えば、伊原英雄, 戸叶一正:「超伝導材料」, 東京大学出版会, 東京 (1987)
- 3) K. Tachikawa: "Processing of β -W type structure superconducting compound materials", TEION KOGAKU **3** (1968) 269-278 (in Japanese)
太刀川恭治:「 β -W 型化合物超電導材の製法と特性」, 低温工学 **3** (1968) 269-278
- 4) "75th Anniversary of the Discovery of Superconductivity", IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 354-415
- 5) H. Kolm, B. Lax, F. Bitter and R. Mills (ed): "High Magnetic Fields", Technol. Press, Cambridge, Mass. (1962)
- 6) J.E. Kunzler: "Superconductivity in high magnetic fields at high current densities", Rev. Modern Phys. **33** (1961) 501-509
- 7) J.B. Vetrano and R.W. Boom: "High critical current superconducting titanium-niobium alloy", J. Appl. Phys. **36** (1965) 1179-1180
- 8) A.R. Kantrowitz and Z.J.J. Stekly: "A new principal for the construction of stabilized superconducting coils", Appl. Phys. Lett. **6** (1965) 56-57
- 9) J. Wong, D.F. Fairbanks, R.N. Randal and W.L. Larson: "Fully stabilized superconducting strip for the Argonne and Brookhaven bubble chambers", Conference Paper 1967 Appl. Supercond. Conf., Austin, USA (Nov., 1967) 1-14
- 10) J.J. Hanak, K. Strater and G.W. Cullen: RCA Review **25** (1964) 342
- 11) M.G. Benz: "Niobium-Tin tape for the production of intense magnetic fields", GE Report, No 66-C-322 (1966) 1-14
- 12) E.B. Forsyth and G.H. Morgan: "Full-power trials of the Brookhaven superconducting power transmission system", IEEE Trans. Magn. **MAG-19** (1983) 652-655
- 13) M.N. Wilson: "Filamentary composite superconductors for pulsed magnets", Proc. 1972 Appl. Supercond. Conf., IEEE Pub 72 CHO682-TABSC (1972) 385-394
- 14) K. Tachikawa and Y. Tanaka: "Superconducting critical current of V_3Ga wires made by a new diffusion process", Jpn. J. Appl. Phys. **6** (1967) 782
- 15) K. Tachikawa, Y. Tanaka, K. Inoue, K. Itoh and T. Asano: "17.5T superconducting magnet", TEION KOGAKU **11** (1976) 252-257 (in Japanese)
太刀川恭治, 田中吉秋, 井上 廉, 伊藤喜久男, 浅野稔久:「17.5T 超電導マグネット」, 低温工学 **11** (1976) 252-257
- 16) K. Tachikawa: "Studies on superconducting V_3Ga wire", Proc. ICEC-3, Illife Sci. & Technol. Pub, Surrey, UK (1970) 339-340;
K. Tachikawa: "Developments of multifilamentary superconducting compound wires", TEION KOGAKU **10** (1975) 124-133 (in Japanese)
太刀川恭治:「化合物極細多芯線の開発」, 低温工学 **10** (1975) 124-133
- 17) Y. Hashimoto, K. Yoshizaki and M. Tanaka: "Processing and properties of superconducting Nb_3Sn filamentary wires", Proc. ICEC-5 (1974) 332-335
- 18) H. Sekine, Y. Iijima and K. Tachikawa: "Composite-processed Nb_3Sn with titanium addition to the matrix", J. Appl. Phys. **53** (1982) 5354-5356
- 19) S. Foner, E.J. McNiff Jr., G.M. Ozeryanck and R.E. Schwall: "High field properties of multifilamentary $(Nb-4at\%Ta)_3Sn$ ", IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 984-987
- 20) T. Takeuchi, et al: "Status and Perspective of the Nb_3Al development", Cryogenics **48** (2008) 371-380
- 21) R.T. Kampwirth, D.W. Capone II, K.E. Gray and A. Vicens: "Application of NbN films to the development of very high field superconducting magnets", IEEE Trans. Magn. **MAG-21** (1985) 459-462
- 22) K. Inoue and K. Tachikawa: "Superconducting properties of laves phase compound in the V-Hf-Zr ternary system", J. Jpn. Inst. Metals, **39** (1975) 1265-1274 (in Japanese)
井上 廉, 太刀川恭治:「高磁界超電導材料としての V-Hf-Zr 系 Laves 相化合物の研究」, 日本金属学会誌 **39** (1975) 1265-1274
- 23) H. Yamasaki, M. Umeda and S. Kosaka: "High critical current densities reproducibility observed for hot-isostatic-pressed $PbMo_6S_8$ wires with Mo barriers", J. Appl. Phys. **72** (1992) 1180-1182
- 24) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", Nature **410** (2001) 63-64
- 25) A. Matsumoto, H. Yamada, M. Igarashi, H. Kitaguchi and H. Kumakura: "Grain connectivity of MgB_2 tapes fabricated by the PIT method", TEION KOGAKU **43** (2008) 317-322 (in Japanese)
松本明善, 山田秀之, 五十嵐基仁, 北口 仁, 熊倉浩明:「種々の PIT- MgB_2 線材における結晶粒間結合性」, 低温工学 **43** (2008) 317-322

太刀川 恭 治   1927 年東京都生。1950 年東京大学工学部卒業、東京大学助教授、金属材料技術研究所筑波支所長等を経て 1987 年東海大学教授。1962 年より超電導材料の研究に従事。低温工学協会評議員。IEEE 超電導部会評議員、国際低温材料会議組織委員、日本金属学会名誉員、応用物理学会終身会員、物質・材料研究機構特別名誉研究員他。工学博士。