基礎講座

金属系超電導線材 [2]

—合金系線材—

太刀川恭治*

Metallic Superconductors [2]
— Superconducting Alloy Wires —

Kyoji TACHIKAWA*

Synopsis: The procedure for mass producing Nb-Ti alloy has been established, where the development of high-homogeneity ingots improves the reliability of the alloy. The manufacturing process of fine filamentary wires of long length has also been optimized. The Nb-Ti wires can be used up to 9 T at 4.2 K. The non-Cu J_c of the wires at 6 T and 4.2 K reaches 2,500 A/mm² through the combination of cold drawing and heat treatment. The microstructure of resulting Nb-Ti wires is very complicated, containing dislocation sub-bands and α -Ti precipitations. The structure and flux pinning in fine filamentary wires have been studied in detail. The introduction of artificial pinning centers, for example Nb, yields an appreciable increase in J_c . Ultra-thin filamentary Nb-Ti wires with low AC loss have also been successfully fabricated. Nb-Ti based ternary alloys, for example Nb-Ti-Ta and Nb-Ti-Hf, have been studied, aiming for the enhancement of B_{c2} . The microstructure and performance of alloys other than Nb-Ti, for example Nb-Zr, V-Ti and Mo-Re, are also described in this article.

Keywords: Nb-Ti, fabrication procedure, microstructure, superconducting performance, AC-use wire

1. はじめに

合金系線材としては、周期律表V族のV、Nb、TaにIV族のTi、Zr、Hfを組み合わせた合金が主流となっている。その他Mo-Re系やPb-Bi系合金等も研究されている。しかし、合金系線材すなわちNb-Ti線とってよいのが現状であり、これまでの開発の経緯については前回の講座で述べた¹⁾。現在その世界における生産量は2,000 ton/年程度と考えられる。

Nb-Ti系合金の他の金属系超伝導線材に対する長所は、大型のインゴットが生産出来ること、安定化のためのCuとの複合加工の容易なこと、機械的歪みによる特性変化が小さいことなどが挙げられ、その結果大量生産に適して安価なことが大きい利点である。Nb-Ti合金線材はMRI診断装置、粒子加速器、核融合装置に大量に用いられ、またNb₃Sn高磁界マグネットのバックアップコイルにも広く用

いられている。産業分野では半導体引上げ装置、電力貯蔵装置(SMES)、リニアモーターカー等実績を上げている。

文献¹⁾に示したようにNb-Tiの臨界温度 T_c はNbと大差ないが、上部臨界磁界 B_{c2} (4.2 K)は11.4 Tで9 Tの磁界発生にまで用いられる。 B_{c2} の上昇がTa、Zr、Hf等の添加により研究されたが、1.7~2.0 Kでの高磁界特性が若干改善される程度である。Nb-Ti合金線の B_{c2} の向上にはさらに新たな方策が必要と考えられる。

Nb-Ti合金線の実用上は臨界電流密度 J_c の向上が強く求められた。Nb-Ti合金線における有効なピン止め点は、加工で生じる転位セル(サブバンド)、 α -Ti析出相等があり、次回に述べるNb₃SnやV₃Gaに比べはるかに複雑な組織となる。そのため加工や熱処理条件の最適化が図られた。Nb-Ti合金線の非銅部(non-Cu) J_c は、4.2 K、6 Tで2,500 A/mm²に達する。合金線材組織の制御は後述するように一つのナノテクであり、新たな研究が望まれる。

Nb-Ti合金線のさらなる J_c 向上のため、Nb等の人工ピンの導入も熱心に研究された。一方、交流用線材のため、サブミクロンの超極細芯線材の開発が行われ、低ロス線材の開発に成果を上げた。さらにCuの代わりに軽量で磁気抵抗の小さいAl安定化材の研究開発も行われている。

Received December 10, 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

2. Nb-Ti 合金線の製造

2.1 Nb-Ti 合金素材の作製

合金溶製は製造工程の出発点であり、工業化されている他の材料と同様にその技術の確立に多く研究開発がなされた。Nb の融点は $\sim 2,470^{\circ}\text{C}$ で高融点のため、その溶解には引き下げ方式のアーク溶解が用いられる。一方 Ti の融点は $\sim 1,670^{\circ}\text{C}$ で Nb の融点と温度差があるため、組成の均一性に特に注意が払われた。線材メーカーの要求に応じ、Nb-45 $\sim$ 50 wt%Ti の合金が溶製される。Fig. 1 に示すような消耗電極引き下げ型アーク溶解炉で直径 200 mm、高さ 2,000 mm、重量 500 kg 程度のインゴットが溶製される²⁾。

インゴット内の充分な組成の均一性を得るため、2 回またはそれ以上の溶解が繰り返される。高均一度インゴット内の Ti 量の変動は ± 0.5 wt%である。Table 1 に Allegheny Technology 社の Nb-Ti インゴット内の不純物の規格と実例を示した³⁾。金属系不純物は原料の Nb と Ti に含まれるものと考えられ、これらの原料の高純度化により Nb-Ti 合金の純度も向上した。合金の加工性の点からはとくに C 等の侵入型不純物の含有量が少ないことが好ましい。Table 1 では分離しにくい Ta 含有量が多いが、超電導特性上は問題ないと考えられる。

インゴットは熱間加工後真空焼鈍されたのち、その表面が外削りされて 3 $\sim$ 50 mm 径の棒が製品となる。合金棒のブリネル硬さは 170 以下とされている。合金棒の品質管理は、安定化の Cu と複合後極細芯への加工に支障がないように入念に行われている。内部の小さいボイドやわれ等の欠陥の有無は超音波探傷等によりチェックされる。また極細フィラメントでいわゆるソーセージングなどの不具合

Fig. 1 Example of a consumable electrode arc melting furnace.²⁾ The ingot can be seen on the right-hand side.

が生じないように棒材表面の細かい割れ、ふくれなどの傷は注意深く除かれ、寸法、真円性、直線性等も丁寧に検査される。

上記のような素材作製と品質管理技術の進歩により 10 μm ϕ 以下の極細芯線材の加工にも問題がなく、Nb-Ti 合金素材の作製技術はほぼ確立しているといえる。また例えば上述の Allegheny Technology 社は月間約 50 ton の Nb-Ti 合金素材を作製しており、さらなる大量需要にも対応可能であるとしている。

2.2 Nb-Ti 極細多芯線の作製

Nb-Ti 素材棒は、安定化のための無酸素 Cu 管に挿入されて単芯ビレットとされる。ビレットの組立作業は通常クリーンルームで行われ、Nb-Ti と Cu との良好な金属接触が得られるように留意される。単芯ビレットは対辺長 5 mm 程度の 6 角棒に加工されたのち、大口径の無酸素 Cu 管に挿入されて多芯ビレットが組み立てられる。Nb-Ti と Cu との面積比 (Cu 比) は 0.5 $\sim$ 5.0 で用途に応じて決められる。

大型多芯ビレットの外径は 250 mm、長さ 1,000 mm 程度となる。Fig. 2 に大型加速器の LHC (Large Hadron Collider) 線材用に組み立てられた多芯ビレットの断面を 1 例として示した⁴⁾。Fig. 2 の中央部は Cu 棒のみで、その周りに 8,500 本の単芯 6 角ビレットが組み込まれている。この多芯ビレットは両端に真空電子ビーム溶接により蓋がはめられ密封されて組立てが完成する。

多芯ビレットはまず熱間での押出加工により数十 mm ϕ の棒状に加工されたのち、直線的な引抜加工機 (ドローペンチ) により 10 mm ϕ 程度まで線引される。従ってこの加工には長尺のドローペンチが必要となる。ついで通常のドラム巻き取り方式で伸線されるが、ドラム径は線径に応じたものを用いる。線径が細くなると複数のダイスをセットした線引機で効率的に伸線される。ついで電磁気的な安定性の向上のためツイストが加えられたのち、撚線機により種々の断面形状に成形されて最終製品となる。

Table 1 Inclusions in commercial Nb-46/48 wt% Ti ingot (ppm)³⁾

	Specification	Example
C	<200	<20
O	<1,000	580
N	<150	48
H	<35	3
Fe	<200	130
Si	<100	53
Ta	<1,000	590
Cr	<60	<30
Ni	<100	<50
Cu	<100	<50
Al	<125	<50
Ti	46/48%	47.2
Nb	Balance	Balance

Fig. 2 An assembled billet for extrusion. Outer diam.: 236.5 mm, No. of Nb-Ti cores: 8,500, Center: Cu rod.⁴⁾

Fig. 2 に示したビレットの場合、まず 0.825 mm ϕ で全長約 50 km に達する素線に伸線される。素線の Cu 比は 1.95、ツイストピッチ比は 15 mm である。この素線は 6 μm ϕ で 8,500 本の Nb-Ti 芯から構成される。ついで、この素線 36 本を用いて Fig. 3 に示すようなラザフォード型ケーブルに撚線されて製品となる。以上のように、Nb-Ti 合金素材作製並びに線材加工の基本的技術は完成の域に達している。今後は種々の新しい用途からの要望に対処した線材作製が行われるであろう。なお、Nb-Ti 線材の加工技術の詳細については文献⁵⁾等がある。

3. Nb-Ti 合金線の組織

Fig. 4 によく知られている Nb-Ti 合金系の状態図を示す⁶⁾。Nb 側は bcc の β 相であるが、Ti 側は六方晶の α 相が現れる。熱処理では β 相から c/a 比約 0.61 の六方晶の ω 中間相を経て α 相に変態する。

Fig. 5 に Nb-Ti 系の組成による T_c と B_{c2} の変化を示した。約 35 at% (22 wt%) Ti で T_c は最高値 10.1 K となるが、 B_{c2} の最も高い約 60 at% (45 wt%) Ti の実用線材では約 9 K と

Fig. 4 Nb-Ti phase diagram.⁶⁾

Fig. 3 Rutherford-type Nb-Ti cable for LHC. Width: ~ 15 mm, Thickness: ~ 1.5 mm, No. of elementary wires: 36.⁴⁾

なる。組成による T_c と B_{c2} の変化は後述の Nb-Zr 系と類似しているが、 T_c は 10.8 K の Nb-Zr 系より若干低い。実用の Nb-46.5 wt%Ti 線の B_{c2} (4.2 K) は中点で約 11.4 T である⁷⁾。

第二種超伝導体の GLAG (Ginzburg-Landau-Abrikosov) 理論によると、 B_{c2} は $B_{c2} = 3.11 \times 10^3 \cdot \rho_n \cdot \gamma \cdot T_c$ で与えられる。ここに ρ_n は正常状態の電気抵抗、 γ は電子比熱の温度係数である。Nb-Ti 系では ρ_n は Ti 量の増加により直線的に増加するため、Fig. 5 で B_{c2} が最大になる Ti 量は T_c の最大になる Ti 量より Ti 側にシフトする。しかし、Ti 側では T_c が急激に低下するため、 B_{c2} と Ti 量の関係に極大点を生じるのである。実用合金では α -Ti が析出すると母相の Ti 量が減少するため、Fig. 5 の関係から T_c や B_{c2} が変化する。一般に T_c は少し上昇するが、 B_{c2} は Nb-Ti 組成により若干

Fig. 5 Variation of T_c , B_{c2} (4.2 K) and ρ_n at room temperature with Ti concentration in Nb-Ti alloy.

Fig. 6 Plot of the sub-band diameter against the strain for samples with single- and double-heat treatments.⁸⁾

低下する場合と上昇する場合がある。

実用 Nb-Ti 合金線の組織の詳細については大型の Tevatron 加速器の開発や超電導 MRI 市場の成長に関連して、1980 年代に多くの研究がなされた。Nb-Ti 合金線は 2.2 で述べたように、極めて大きい減面加工が加えられる。ここで A_0 を加工前断面積、 A を加工後断面積として、加わった歪量 ϵ あるいは加工量を自然対数表示で $\ln(A_0/A)$ で表すことが多い。

このような強度の加工により線材内に高密度の転位網が導入されてセル構造をとりいわゆるサブバンド組織が形成される⁸⁾。これらのサブバンドは線引方向に引伸された組織を示す。また通常線材には加工の途中で、350～400℃における複数回の時効熱処理が挿入される。組成が Nb 側ではサブバンド組織のみであるが、Ti 側の実用線材ではこの熱処理により α -Ti 析出相が導入される。サブバン

ドや析出は J_c に強く影響するものの Nb-Ti 合金線の組織は極めて複雑で不均一なため、磁束線のピン止めに対応した定量的な解析は難しい。実用線材では 2.2 で述べたように、極めて多数の極細 Nb-Ti 芯が複合されるので、線材では平均化された J_c 特性が観測されと考えられる。

文献⁸⁾の組立てビレット外径は 250 mm で 2,000 本の Nb-46.5 wt%Ti 芯からなり、600℃で 63 mm ϕ に押し出し後 0.67 mm ϕ まで線引した。途中 3.66 mm ϕ と 1.5 mm ϕ で、375℃で種々の時間中間熱処理を行っている。Nb-Ti 芯の径は線径 0.67 mm で約 10 μm となる。

Fig. 6 にはこの線材の ϵ (加工量) 及び 1.5 mm ϕ での中間熱処理時間によるサブバンド径の変化を示した。サブバンド径は初期加工で大きく減少し、また中間熱処理では時間とともに増大する。さらに熱処理後の再加工でサブバンド径は再び減少し、0.67 mm ϕ では約 40 nm と中間熱処理

(a)

(b)

Fig. 7 Transmission electron micrographs of the 1.5 mm-diameter wire heat-treated at 375°C for 80 h. (a): longitudinal section, (b): transverse section.⁸⁾

Table 2 Planimetry measurements on precipitation of α -Ti during thermomechanical processing⁹⁾

Strain (ε)	Filament diameter (μm)	Heat treatments	Vol.% α -precipitate	Mean transverse cross-sectional area of α (nm^2)
6.00	1960	1	9	11000
7.16	1000	1-a	6	4600
7.16	1000	2	8	6200
9.5	350	4	17	6900
10.72	200	4-b	16	2600
10.72	200	5	21	4800
11.87	110	6	17	6000

a: Before 2nd H.T. b: Before 5th H.T.

の影響は殆どみられないことがわかる。

Fig. 7 (a),(b)には 1.5 mm ϕ で 80 時間熱処理した線材の長さ方向及び断面方向の透過電顕写真をそれぞれ示した。長時間中間熱処理後なので組織が粗大化して見やすくなっている。図で白い部分は α -Ti 相であるとしている⁸⁾。

この α -Ti 析出相組織の加工と熱処理の繰返しによる変化については詳しい研究がある⁹⁾。試料は 46.5 wt%Ti で、純度の良い高均一度合金を用いている。線材構成は $19 \times 19 = 361$ 芯で、芯径が 1.96 mm から 110 μm の間に 6 回、405°C $\times$ 10 h の熱処理を挿入したのち、芯径 13.3 μm まで熱処理なしに線引を行っている。この線材の J_c は 4.2 K、5 T で約 3,000 A/mm² となる。

Table 2 に加工と熱処理による α 相の大きさと体積比が示されている。 α 相は芯径 1.96 mm (それまでに $\varepsilon = 6.00$ の加工が施されている) における最初の熱処理で粒界の結合点に等方的な形状で析出し、線引きにより加工方向に引

延される。加工後の熱処理により α 相は粗大化するが、線引と熱処理の繰返しで細くなり、一方その断面積比は増加する。しかし、2 回目以後の熱処理では α 相の大きさはほぼ一定となり、また体積比も 4 回目の熱処理までは増大するがそれ以後は大きく変わらない。**Table 2** の例では α 相の体積比は最大 20% 程度となるが、390°C で 1,000 h の極めて長時間の熱処理を加えると 28% に高められる¹⁰⁾。

6 回目の熱処理後の中間熱処理なしの線引で α 相はアスペクト比の大きいリボン状に引き延ばされ、芯径 13.3 μm では厚さ約 1 nm、その間隔は約 4 nm となる。**Fig. 8** は芯径約 20 μm に線引した場合の加工方向断面の透過電顕写真である。 α 相は **Fig. 7** の熱処理後と比較して加工方向に薄く引き延ばされていることがみられる。なお β Nb-Ti 母相の $\langle 100 \rangle$ 結晶軸が加工方向にそろった組織となる。 α 相リボンの長さは 1~2 μm のものが多く、また線材断面組織では α 相リボンは屈曲しており、その幅は数十 nm になる。

なお、極細多芯線では、Nb-Ti 芯の径が長さ方向に変動してくびれを生ずるいわゆるソーセージングを生ずる場合があり、線材の J_c に悪い影響を与える。これは 2.1 で述べた出発素材の Nb-Ti 棒表面の不健全部等が原因になる。

Fig. 8 A TEM image of a longitudinal cross-section of a Nb-Ti filament at $\sim 20 \mu\text{m}$ in diameter. Two representative α -Ti are indicated.⁹⁾

Fig. 9 Scanning electron micrograph of Nb-Ti filaments. The small nodules on the filaments are intermetallic compounds.¹¹⁾

さらに Fig. 9 に示したような芯の表面に小さな瘤が発生する場合がある¹¹⁾。これは周囲の Cu と Nb-Ti の Ti が反応して生じた金属間化合物と考えられ、先に述べた多芯ビレットの熱間押し出しの際生ずる可能性がある。そのため線材の加工条件の最適化や、極細芯に加工する場合には Nb-Ti 芯表面に Cu との反応防止の Nb バリアをつけることなどによる対策が図られている。

以上述べたように Nb-Ti 合金線組織は、熱処理やその後の加工により大きく変化する。そのため極細多芯線とすることは、前稿¹⁾でふれた完全安定化のためばかりでなく、極めて多数の芯を束にすることにより線材特性のばらつきをなくする上にも有効であると考えられる。

4. 線材の処理による磁界特性の変化

前節で述べたように Nb-Ti 合金線内には、転位セル（サブバンド）、 α 析出相などの磁束線のピン止め点になりうるものが多く存在し、これらの不均質点の形状は熱処理や加工で大きく変化する。とくに α 析出相は有効なピン止め点となり、前稿¹⁾で述べたように Nb-Ti 合金を実用超伝導線材としてクロズアップする原動力となった。その形状が熱処理後の球状からその後の加工で帯状となると、点によるピン止めに面によるピン止めになって有効性を増し、 J_c の増大に大きく寄与すると考えられる。その厚さと間隔は量子磁束線の径の ~ 10 nm や 5 T における間隔の ~ 20 nm よりかなり小さくなり、複数の α 相リボンがピンニングに寄与すると考えられる。Nb-Ti 合金線における磁束線のピンニングについては先の講座¹²⁾を参照されたい。

線材の処理による J_c -磁界特性の変化の一例として、Nb-61.7 at%Ti-3.0 at%Hf 多芯線材について報告されている熱処理及び加工による特性変化について述べる¹³⁾。試料は $21 \mu\text{m}$ ϕ の 295 本の芯からなり、線径は 0.55 mm である。線材の J_c は冷間加工（CW）、熱処理（HT）及び両者の組合せ（HT+CW）により大きく変化する。Fig. 10 には CW 線材、HT（350℃ $\times$ 72 h）線材及び HT+CW 線材におけるピン止め力 F_p と磁界の関係を示した。

CW 線材の F_p ($J_c \times$ 磁界のベクトル積) のピークは高磁界側にあり、熱処理した HT 線材では著しく低磁界側にシフトするが、最大のピン止め力 $F_{p(\text{max})}$ は CW 線材の約 4 倍となる。しかし 4.2 K、8 T 以上におけるピン止め力はむしろ減少している。熱処理後再度加工を行った HT+CW 線材では、ピークは高さを増してその位置が B_{c2} の約 1/2 の磁界へ移る。 $F_{p(\text{max})}$ は HT 材の 1.5 $\sim$ 2 倍となり、また温度を 1.8 K に下げると各処理材とも $F_{p(\text{max})}$ は、4.2 K の値の 1.5 $\sim$ 2 倍になることがわかる。Hf 置換線材では温度の低下による高磁界特性の改善が 2 元系線材より大きくなる。

このように熱処理によって α 析出相が導入されると J_c が向上して F_p が著しく増大する。また再加工により F_p がさらに増大するとともにピーク位置が高磁界側にシフト

Fig. 10 Flux-pinning force F_p at 4.2 K and 1.8 K versus the magnetic-field curves for Nb-Ti-Hf wire after the quoted treatment.¹³⁾

する。このシフトは前節で述べたように加工により組織が微細化し、磁束格子構造とのマッチングが高磁界側で改善されるためであろう。Fig. 10 の結果から、 $F_p(J_c)$ の向上には α 析出相の方が 8 T 以下では加工で導入されるサブバンドより有効であることがわかる。

中間焼鈍は通常 350 $\sim$ 400℃で行われる。しかし 8 $\sim$ 10 T の高磁界側の J_c に対しては 450 $\sim$ 475℃の高温よりの熱処理が有効なことが報告されている¹³⁾。これは高温よりの熱処理によってこの線材の B_{c2} が高められるためと考えられる。一方、中間熱処理後の加工では加工度ともに J_c が高められる。しかし過度の加工で却って低下することが報告されている¹³⁾。先に述べた α 相の体積比 28%の線材でも J_c (4.2 K, 5 T) は $\epsilon = 4.6$ の加工で 4,000 A/mm²の最大値を示し、それ以上の加工で低下する¹⁰⁾。

Nb-Ti 合金線の組織における圧延による形状異方性の影響についても研究がなされている。圧延テープでは磁界をテープ面に平行に加えると、垂直に加えた時より J_c が格段に高くなり 4.2 K、5 T で 6,000 A/mm²に達する。これは組織が層状となり、ピン止め点の密度に両方向で大きい差が出来るためと考えられる¹⁰⁾。

一方、筆者らは Nb-Ti 合金線の加工により B_{c2} に異方性を生じ、熱処理により消失することを見出した⁷⁾。Fig. 11 には Nb-62.8 at%Ti 合金線（NIST-SRM 1457 線）の 4.2 K の B_{c2} の印加磁界の角度による変化を示した。磁界が線材加工方向（平行方向）に近づくに従い B_{c2} が高くなり、また遷移がシャープになる。平行方向では B_{c2} の中点は 12.5 T と垂直方向より 1 T 以上高くなる。

Fig. 11 B_{c2} (4.2 K) of NIST-SRM1457 wire versus the angle of the applied magnetic field.⁷⁾

Fig. 12 には B_{c2} (中点) の異方性の焼鈍温度による変化と 500℃焼鈍後の再加工による変化を示した。 B_{c2} は焼鈍により低下し、また熱処理温度が高まるにつれて上記の異方性が消失することがわかる。再加工では B_{c2} が高められるとともに異方性が再び現れる。このような結果は、加工によって B_{c2} を高める因子が導入されること、また処理と微細組織の研究によって B_{c2} 、従って高磁界特性が改善される余地があることを示すものであろう。

また、Nb-Ti をベースとした 3 元合金の研究も多く行われたが、大きい特性の改善は得られていない。Ta または Hf の添加で B_{c2} に 4.2 K で 0.2 T 程度、2 K で 1 T 程度の向上が得られている。本節で述べたように Nb-Ti 合金では熱処理と加工条件の調整により線材を使用する磁界に対応して最高の $J_c(F_p)$ を得ることが出来る点好都合である。線材の製造部門ではすでに熱処理と加工の組合せの最適化が図られているものの、この点は材料研究者にとり大きな興味の対象となる。

5. 人工ピン導入線材、交流用線材及び Al 安定化線材

5.1 人工ピン導入線材

Nb-Ti 合金線材の場合 α 析出相のリボンが有効なピン止め点となるが、前節で述べたように線材断面ではランダムに屈曲して均一ではない。線材の J_c は局所的な J_c の最小値で限定されるので、 α 析出相の代りに加工性の良いピン止め材を規則的に組み込んでその体積分率や形状を制御してより有効なピン止め点を導入する試みがなされた¹⁴⁾。

人工ピン止め点の材質としては Nb、Cu、Ni 等が試みら

Fig. 12 Effect of the heat-treatment temperature on the anisotropy in B_{c2} (mid) of the wire shown in Fig. 11. The B_{c2} (mid) of wire heat-treated at 500°C followed by an 84% reduction in area is also shown.

れており、その配置はラメラ型やアイランド型などがある。

Fig. 13 に Nb を用いたラメラ型人工ピン導入 Nb-Ti 合金線材の断面組織を示した¹⁵⁾。線材の作製法は Cu 管に Nb-50wt%Ti 板と Nb 板を交互に重ねて挿入し、熱間押出しと伸線により素線とし、外側の Cu を取り除いたのちその多数本を再び Cu 管に挿入して 6 角線に加工する。これを再び多数本 Cu 管につめて最終ビレットとして線材に加工したものである。

Fig. 13 で白い部分が Nb で、Nb は線材長手方向に連続した 2 次元のピン止め点となる。 J_c と Nb 層の厚さの関係では、厚さの薄くなるほど J_c が高くなるが、 ~ 11 nm で最大となりそれ以下では低下する。得られた J_c は 4.2 K、5 T で 4,250 A/mm² で、 α 相析出型 Nb-Ti 線材をしのぐ値が得られ

Fig. 13 Lamellae-type Nb-Ti/Nb artificial pinning centers.¹⁵⁾

Fig. 14 Island-type Ni/Cu pinning centers introduced in Nb-Ti wire.¹⁶⁾

た。しかしその B_{c2} (4.2 K) は Nb 層厚が薄くなるとともに近接効果により低下し、 ~ 11 nm 厚さでは約 9.2 T となる¹⁵⁾。

一方 Ni のような強磁性粒子はより有力なピン止め点となると考えられ、Nb-47 wt%Ti 合金線に Ni を組み込んだ線材が研究された¹⁶⁾。8 vol% の Ni の周りに 4 vol% の Cu バリアをつけたもの及び比較のため 12 vol% の Cu のみを導入した試料を作製した。線材は Nb-Ti 合金にガンドリルで孔をあけて上記の棒を挿入して線引した単芯線から出発した。これを 91 本複合して周りを Nb バリアで包んだ後 61 本複合した 2 次ビレットを細線に線引した。**Fig. 14** に加工途中の線材断面を示したが、91 本のピン止め点がアイランド型にきれいに配置されている。最終加工後のピン止め点の径は 10 nm 程度になる。

Ni の周りの Cu 層の厚さは 1~3 nm であるが、近接効果の軽減のため高抵抗の Cu-Ni 層に変えるため 5 分程度の低温で短時間の熱処理を行う。**Fig. 15** にこの熱処理温度と 5 T における線材の J_c の関係を示した。200°C での熱処理が最適であり、4.2 K、5 T で約 5,100 A/mm² の極めて高い J_c が得られた。また図から Cu をピン止め点とした線材の約 3,000 A/mm² に比べて 1.7 倍の大きさとなる。この Ni をピン止め点とした線材の 4.2 K における B_{c2} は約 11 T で殆ど低下がなく、Ni の導入は前述した Nb や Cu の導入より好ましい結果が得られた。

Nb-Ti 合金線への人工ピンの導入は有効なことが証明され、また α -Ti 析出相制御のための加工/熱処理のプロセスの最適化を考慮する必要がない。人工ピンの導入は研究的な関心から着手されたが、企業でも試作を行い、また Nb-Ti より T_c の高い Nb-Zr 合金 (後述) への導入も研究されている。しかしその線材作製には手間を必要とするため、本格的に市場化されるには至っていない。

5.2 交流用線材

交流損失の小さい Nb-Ti 合金線材の研究開発は 1980 年代から開発され、とくにわが国及びフランスで熱心に研究された。最近も速い励磁を伴う加速器や核融合装置で求められ、またわが国では超電導発電機 (Super-GM) プロジェクトに関連して開発が行われた。超電導交流機器では、冷媒

Fig. 15 J_c of a Nb-Ti wire with 8 vol% Ni / 4 vol% Cu and 12 vol% Cu pinning centers at 4.2 K and 5 T versus the final heat-treatment temperature.¹⁶⁾

の液化電力まで含めたトータルの損失が Cu 線を用いた常電導機器損失より小さいことが望まれる。超電導線材の交流損失の詳細に関しては例えば文献¹⁷⁾がある。超電導線材を交流で使用すると、ヒステリシス損失、結合損失などが伴われる。

先に述べたように超電導線材で大きい J_c を得るためには強いピンニングが必要で、そのため大きい磁化履歴を生じて交流使用の際にヒステリシス損失が生まれる。すなわちピンニングは大きい J_c をもたらす一方交流損失の原因となる。ヒステリシス損失 W_h は J_c 、フィラメント径 d_f 、使用磁界及び交流周波数に比例して増大する。これらの中で線材の一定使用条件の下で W_h を小さく出来る因子としては d_f の減少がある。従って交流用線材はフィラメント径をサブミクロンまで小さくし、さらに線材に必要な I_c をもたせるため極めて多数の芯が組み込まれた超極細多芯線となる。

一方、フィラメントのカップリングで生じる結合電流によるマトリックス内のジュール損失 W_c を小さくするには線材をツイストして結合電流を分断することが有効で、 W_c はツイストピッチ及び使用磁界の 2 乗に比例する。また W_c と Cu ジャケット内の渦電流損失を小さくするにはマトリックスの高抵抗化と Cu ジャケットを高抵抗バリアで細かく分割することが有効である。

実際の交流用素線は 0.1~0.5 μm φ の超極細フィラメントが高抵抗のマトリックスに数十万本埋込まれ、ツイストピッチを小さくするため素線径は 0.1~0.5 mm まで線引される。通常最短のツイストピッチは素線径の 4 倍が限界とされている。また、線材の I_c を増すため、例えば素線を 6 本よりしたものをさらに 6 本よりした多重のケーブルとして用いられる。Cu-10 wt%Ni や 30 wt%Ni 合金がマトリックスと上記の 6 本より線の中央の芯として使われている。ケーブルでは素線間の結合防止も必要となる。10 wt%Ni 合金と

Fig. 16 Cross-section of an ac wire (strand) containing $\sim 10^6$ fine filaments.¹⁸⁾

30 wt%Ni 合金では、前者の方が加工性が良いが、後者の方がより高抵抗でフィラメント間の結合を抑制するにはさらに有効である。

交流用線材の一例として **Fig. 16** に Super-GM プロジェクトで開発した線材の断面写真を示した¹⁸⁾。0.25 mm ϕ の素線にはスタックを繰り返して 0.1 μm ϕ のフィラメントが 1,023,033 本組み込まれている。マトリックスには Cu-30 wt%Ni 合金が用いられ、中央部と周辺部に Cu-10 wt%Ni 合金と Cu が配されている。

Fig. 17 にこれと類似の線材における d_f と W_h の関係を示した¹⁸⁾。図の Type-1 と 2 の素線には 930,030 本の Nb-Ti フィラメントが組み込まれているが、Type-1 は Cu-30 wt%Ni マトリックス、Type-2 は Cu-30 wt%Ni-0.9 wt%Mn マトリックスが用いられている。 W_h は先に述べたように d_f の現象とともに低下する。 d_f が小さくなりすぎると却って W_h が増すのは近接効果のためである。**Fig. 17** から Cu-30 wt%Ni 合金に微量の Mn を添加すると W_h が 1 桁低下し、 $d_f=0.1 \mu\text{m}$ で 17 J/m^3 ($\pm 0.5 \text{ T}$ サイクル) の低い W_h が達成されている。これは Mn の磁気モーメントの効果と考えられている。

Cu-Ni 合金以外のマトリックス材としては、より安価な Cu-Si 合金が研究された¹⁹⁾。熱処理で高抵抗の薄い Si 層がフィラメント界面に集まるため興味をもたれ、後に小型交流マグネットも試作され運転されたが、Cu-Si 合金は Cu-Ni 合金より加工性が若干劣る問題点があった。

なおフィラメントの極めて細い交流用線材ではフィラメント損傷をさけるため、通常 2.3 で述べた α -Ti 相析出の熱処理は行わない。フィラメントの表面は有効なピン止め点となるが、 α -Ti リボンに比べて間隔が広いため低磁界の J_c しか高めない。また素線に Nb-Ti フィラメントを密に配置しすぎると互いに結合して交流損失が大きくなる。フィラメントの間隔を保って大きい線材 I_c を得るためにはフィラメント自体の J_c を改善することが必要になる。そのためアイランド型の Nb 人工ピンを配置した Nb-Ti 交流用線材

Fig. 17 Hysteresis loss (0.5 T/cycle) versus the filament diameter. Type-1 and Type-2 wires use Cu-30 wt% Ni and Cu-30 wt% Ni-0.9 wt% Mn matrix, respectively.¹⁸⁾

の研究開発がなされ成果を上げている²⁰⁾。

本節で述べた交流用 Nb-Ti 線材は小型マグネットにまかれて 50 Hz の試験運転が多く行われ、また電磁攪拌への応用も研究されており²¹⁾、今後新たな利用が期待される。なお、2.2 で述べた加速器用の Rutherford ケーブルや LHD (Large Helical Device) 等の核融合装置用導体の交流特性については文献²²⁾ 等の解説があるので参照されたい。

5.3 Al 安定化線材

純 Al は磁気抵抗が 1T で飽和するため、より高磁界では Cu より電気抵抗が小さくなること、低比熱で熱伝導度の高いことなどのため、Cu に優る安定化材として注目されていた。また、Cu に比べ軽量なことや誘導放射能特性でも有利な長所をもつ。しかし強度が小さいため Nb-Ti との複合加工が難しいことやマグネットに巻いた時の電磁力に対する耐力が問題とされていた。わが国では近年 Al 安定化 Nb-Ti 線を用いた大型マグネットが作製され、運転されているのでその概要を述べる。

わが国におけるプラズマ科学研究の中心として長期にわたり稼動し成果を上げている LHD 装置にも Al 安定化 Nb-Ti 線が用いられている。**Fig. 18** に示すように導体外周に Cu シースを設け、内部に 15 本の Nb-Ti/Cu 素線と純度 5 N の Al 安定化材をいれてはんだで接合されている²³⁾。Al と Cu を直接接合するとホール電流が発生して損失を生じることが見出されたため、Al に Cu-2 wt%Ni 層を被覆する工夫がなされている。さらに Cu シースのふたは電子ビーム溶接により接合されている。素線径は 1.74 mm、フィラメント径は 47 μm 、フィラメント数は 726 で、4.4 K、7 T で $1,360 \text{ A/mm}^2$ の J_c をもつ。**Fig. 10** の導体は 7 T で約 50 kA の I_c を示し、その単長はヘリカルコイル各層に応じて 600 $\sim$ 1,100 m で、全長は 36 km に達する。

次に 2.2 でふれた LHC 装置の ATLAS 測定用マグネット

Fig. 18 Cross-section of the Al-stabilized Nb-Ti conductor used for the LHD helical coils.

Fig. 19 Cross-section of the Al-stabilized Nb-Ti wire used in the RIKEN cyclotron.²⁵⁾

に使用された Al 安定化 Nb-Ti 導体を紹介する。ATLAS では 2.3 m の常温変間に 2 T の磁界を発生する長さ 6 m の薄肉のマグネットを用い、14 TeV の陽子-陽子反応で発生した荷電粒子の運動量を測定する²⁴⁾。導体は 4.25×30 mm の Al 板に径 1.25 mm の Nb-Ti 粒子が 12 本 Rutherford より線として埋め込まれており、Nb-Ti、周りの Cu ジャケット及び Al 安定化マトリックスの面積比は約 1/0.9/15 となる。この導体は 4.2 K、5 T で約 2.3 kA の I_c をもつ。

上述の Al マトリックスは 5 N の純度をもち、1,000 ppm の Ni が添加されている。Ni は Al に固溶せず粒界に Al_3Ni 化合物として存在するため、Al の高い伝導度を保ったまま強度を 3 倍以上に高める。その降伏応力は 110 MPa で、抵抗比 RRR は約 600 である。ATLAS マグネットは欧州合同原子核機関 (CERN) において国際的に大きな貢献をしている。

同様な Al 安定化 Nb-Ti 線材は理化学研究所の世界初の超電導リングサイクロトロンマグネットにも使用された²⁵⁾。導体は ATLAS のものに類似しているが、8×15 mm の Al 合金中に 10 本の Nb-Ti 素線が Rutherford より線として埋め込まれている。その写真を Fig. 19 に示したが、この複

合体は Fig.18 の場合と異なり、適当な条件での押出加工によって成型される。

さらに宇宙線反粒子探査のため南極の高度 37 km に昇る Bess-Polar 気球に搭載されているスペクトロメーター用の超電導マグネットにも Al 安定化 Nb-Ti 線が用いられた²⁶⁾。コイルは直径 0.9 m、長さ 1.9 m、中心磁界 0.8 T で、厚さ 3.4 mm の超薄型であり、重量は 40 kg である。このような用途には Al を用いて軽量化されたメリットが大きい。

Al 安定化超電導線は古くから関心をもたれたが、わが国では高エネルギー加速器研究機構を中心とした関係各位の努力により本節で述べたような種々の先端装置で実績を上げている。Nb-Ti/Cu 素線をさらに Al マトリックスに複合する手間は要するが、今後 Al 安定化材の進歩等によりさらなる発展が期待される。

6. その他の合金線材

Nb-Zr 合金線材は Nb-Ti 合金より高い 10.8 K の T_c と Nb-Ti に近い 10.5 T の B_{c2} (4.2 K) をもち、1960 年代前半に関心をもたれた。しかし Cu との複合による極細多芯線の加工が容易な Nb-Ti 合金線が開発されてからは研究開発の対象外になった。Nb-Zr 系の状態図を Fig. 20 に示したが²⁷⁾、約 20~90 wt%Zr の組成では、約 600~900℃の間の β (bcc 相) $\rightarrow \beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ の 2 相分離と、それ以下の温度における $\beta_{Nb} + \alpha_{Zr}$ (hcp 相) の共析分離の 2 つの相分離があるのが特徴である。 T_c は約 25 at%Zr で最大値をとり、熱処理による変化は状態図における相変化と対応して理解される²⁸⁾。

Nb-Zr 合金線の実験室的な加工法については文献²⁹⁾がある。小型のアーク溶解で均一な組成のボタンを溶製し、これを舟型るつばに並べて電子ビーム溶解により棒状インゴットとした。これを整形後、溝ロール圧延と線引により 0.25 mm ϕ 、長さ 800 m の線材に加工した。Cu 被覆のない Nb 系合金の線引には、グラファイトや MoS_2 の固体潤滑剤

Fig. 20 Nb-Zr phase diagram.²⁷⁾

Fig. 21 Electron micrographs of a longitudinal cross-section of Nb-53 wt% Zr wire fabricated from 6.0 mm to 1.0 mm in diameter, and then heat-treated. (a) Heat-treated at 785°C for 25 h ($\beta_{\text{Nb}} + \beta_{\text{Zr}}$ separation), (b) heat-treated at 560°C $\times$ 100 h ($\beta_{\text{Nb}} + \alpha_{\text{Zr}}$ separation).²⁸⁾

を用いる。上述の2相分離熱処理により硬さが減少するが、例えば50 wt%Zr合金ではビッカース硬さは約210で、90%の加工で約270に硬化する。この値は2.2で述べたNb-Ti合金より硬く、Cuとの複合加工が難しくなる。

Fig. 21にNb-53 wt%Zr合金線の2相分離後及び共析分離後の電子顕微鏡組織を示した。これらの処理で組織が微細化されて加工方向に引伸され、また α_{Zr} 相は球状に析出することがわかる。Nb-Zr合金でも2相分離または共析分離の熱処理、さらにその後の加工によって J_c がそれぞれ1桁増加する。785°Cでの2相分離処理の方が565°Cでの共析分離処理より若干効果大きい²⁸⁾。この文献は超電導合金で組織の調整により J_c を高めることを示唆した最初の報告である。

33 wt%Zr及び50 wt%Zr合金を8.5 mm ϕ より0.25 mm ϕ に線引する間に2回785°Cで熱処理した場合、6 Tで ~ 500 A/mm²の J_c を示した。Nb-Ti線材より1桁 J_c が小さいがNb-Ti線の場合のように適当な熱処理と加工をさらに繰り返すことにより組織を細かくすれば J_c が高められる可能性がある。Nb-Zr合金線では表面にCuを厚メッキにより被覆して5 T程度の磁界を発生する小型のマグネットが多数作製された。Nb-Zr合金には添加元素等による B_{c2} と J_c 向上の余地があると考えられる。

V-Ti合金の状態図はNb-Ti合金に類似しており、加工が容易でその特性は先に1960年代初めに研究された。V系はNb系より誘導放射能の点ではるかに有利なため、最近また見直されてV-Ti合金の特性が研究された²⁹⁾。その T_c は40 at%Ti付近の組成で8.2 Kで、 B_{c2} (4.2 K)は55 at%Ti付近で8.5 Tである。 J_c はNb-Ti合金と同様に α -Ti相の析出で高められ、4.2 K、5 Tで300 A/mm²を超えている。またV-Ti合金は温度の低下による B_{c2} 上昇の勾配がNb-Ti合金より急で、Taを添加したV-60 at%Ti-9 at%Ta合金は2 KではNb-60 at%Ti合金を上回る14 Tの B_{c2} を示す³⁰⁾。

Mo-Re合金も加工性に優れ古く関心をもたれ、細線も市販されて1961年に4.2 Kで1.5 Tを発生する超電導線を用

いた最初のマグネットが作られた。40~60 wt%Re合金はbccの β 相単相であるが、組成により正方晶の σ 相が現れる。40 wt%Re付近の組成でNb-Zrを越す11.3 Kの T_c を示す点が興味深い³¹⁾。しかしその B_{c2} は低く、4.2 Kで2 T程度にとどまる。Mo-Re合金は比較的 T_c が高いので、MgB₂のように ρ_n を増やせば B_{c2} が高まる可能性がある。

一方、合金線材を溶解によらないで、次回以降に述べる化合物線材の作製に適用されたような構成金属の棒を束ねて多芯線に加工後熱処理を行って固体拡散で合金化する方法が試みられている³²⁾。同じ原理で構成金属の薄板を重ねて圧延したクラッド板を細かくチップ状に切断し、これを管につめて押出加工とスウェーjing加工を繰り返して多芯線を作製する新製法が開発された³³⁾。この方法はClad-Chip Extrusion (CCE) 法と名付けられ、**Fig. 22**にその原理を示した。合金組成は出発原料の薄板の厚さで調整す

Fig. 22 Fabrication of Nb-Ti and V-Ti alloy wires using the Clad-Chip Extrusion (CCE) procedure.³³⁾

ることが出来る。これらの固体拡散による製法は、2.1 で述べた高均一度の合金を作製するためのアーク溶解・ casting の繰返しを行う等の手間がない。CCE 法による線材では溶解法による線材ほどの特性はまだ得られていないが、新しい組成の合金線材の作製や、5.1 で述べた人工ピンの導入などに有用な手法と注目される。

7. むすび

合金系線材は加工性がよくて大量生産に向くのが特徴で、いわばそのキャッチフレーズになっている。その代表ともいえる Nb-Ti 合金線の需要の主流は MRI であるが、本稿で述べたように大型の加速器への応用のため、金属組織と処理の研究に基づき、5~6 T での J_c 値の向上が急ぎ図られた。他面これに伴い大型素材の作製や長尺線材の加工ラインの確立が促進され、品質管理技術も整備された。従って応用からの要求が Nb-Ti 合金線のレベルアップに大きく貢献し、波及効果を生んだ。

さらに核融合装置等への大容量導体の開発、交流用線材の開発、Al 安定化線材の開発、人工ピンの導入による J_c の向上等の面でも精力的な研究が行われ技術のレベルが高められた。今後も上記の分野やパルス動作機器、さらに低温技術の進歩に伴い産業分野へも一層応用が拡大することを期待したい。

Nb-Ti 合金は Cu との複合加工に適し、また状態図が簡単で熱処理温度が低くてよいなどの特徴をもっている。これらの観点から Nb-Ti 合金は欠点の少ない理想に近い組合せの材料で、それが大きい発展につながったといえる。今その組織と J_c について再度新しい観点からじっくり研究しても良い時期にあるのではなかろうか。しかし本質的には T_c がもう少し高く、Nb-Zr 合金なみになれば応用上楽になると思われる。

他の合金系材料としては、Nb-Zr 合金は加工性の改善と B_{c2} の向上が望まれる。今後の研究により再び注目される日が来る余地に残されている。本稿でふれた Mo-Re 合金も興味ある材料である。将来合金系で新規な材料が出現する可能性がないとはいえないであろう。

参 考 文 献

- 1) K. Tachikawa: "Metallic superconductors [1]", TEION KOGAKU **44** (2009) 456-460 (in Japanese)
太刀川恭治:「金属系超伝導線材 [1]」, 低温工学 **44** (2009) 456-460
- 2) Heraeus 社カタログ, PVS-B60 (1985)
- 3) Allegheny Technology 社, private communication (2009)
- 4) T. Shimada, et al.: "Manufacturing of superconducting cable for the LHC-key technology and statistical analysis", IEEE Trans. Appl. Supercond. **12** (2002) 1075-1078
- 5) 小沼 稔, 松本 要:「超伝導材料と線材化技術」, 工学図書, 東京 (1995)
- 6) "Binary Alloy Phase Diagrams," Vol. 3, ASM International (2001)
- 7) K. Tachikawa, S. Koyama, S. Takahashi and K. Itoh: "The VAMAS intercomparison on the upper critical field measurement in Nb-Ti wire", IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995) 536-539
- 8) A.W. West and D.C. Larbalestier: "Microstructural changes produced in a multifilamentary Nb-Ti composite by cold work and heat treatment", Metall. Trans. **15A** (1984) 843-852
- 9) P.J. Lee and D.C. Larbalestier: "Development of nanometer scale structures in composites of Nb-Ti and their effect on the superconducting critical current density", Acta Metall. **35** (1987) 2523-2536
- 10) O.V. Chernyi, et al.: "The microstructure and critical current of Nb-48wt%Ti superconductor with very high alpha-Ti precipitate volume and very high critical current", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 48, AIP, New York (2002) 883-890
- 11) D.C. Larbalestier, L. Chengren, W. Starch and P.J. Lee: "Limitation of critical current density by intermetallic formation in fine filament Nb-Ti superconductors", IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-32** (1985) 3743-3745
- 12) T. Matsushita: "Flux pinning in superconductors [5]", TEION KOGAKU **44**, (2009) 100-111 (in Japanese)
松下照男:「超伝導体における磁束ピンニング[5]」, 低温工学 **44** (2009) 100-111
- 13) Y. Yamada, S. Murase, H. Wada and K. Tachikawa: "High-field superconducting properties of multifilamentary Nb-Ti-Hf superconductor", TEION KOGAKU **18** (1983) 256-263 (in Japanese)
山田 穰, 村瀬 暁, 和田 仁, 太刀川恭治:「極細多芯 Nb-Ti-Hf 線の高磁界特性」, 低温工学 **18** (1983) 256-263
- 14) L.R. Motowidlo, H.C. Katini and B.A. Zeitlin: "NbTi superconductors with artificial pinning structures", Advances in Cryogenic Engineering (Materials), Vol. 36, Plenum Press, New York (1990) 311-316
- 15) K. Matsumoto, et al.: "Enhanced J_c properties in superconducting Nb Ti composites by introducing Nb artificial pins with a layered structure", Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 115-117
- 16) L.R. Motowidlo, M.K. Rudziak, T. Wong, L.D. Cooley and P.J. Lee: "Comparison of the properties and microstructure of niobium 47 titanium superconductors with magnetic and non-magnetic island pinning centers", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 50, AIP, New York (2004) 322-329
- 17) 船木和夫, 住吉文夫:「超伝導工学の基礎—多芯線と導体」, 産業図書, 東京 (1995)
- 18) K. Miyashita, K. Sugiyama, S. Sakai, K. Kamata and H. Chiba: "Nb-Ti superconducting strands with Cu-Ni-Mn matrix and 2kA-class cables for AC use", Proc. ICEC16/ICMC, Elsevier Science, Oxford (1997)1851-1854
- 19) K. Tachikawa, S. Koyama, S. Akita, S. Torii, H. Kasahara, Y. Tanaka and K. Matsumoto: "Material and electro-magnetic aspects of newly developed Nb-Ti wires for A.C. Use with Cu-Si alloy matrix", IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** (1993) 1374-1377
- 20) O. Miura, et al.: "Development of high- J_c Nb-Ti multifilamentary superconducting wires for AC use by introducing Nb artificial pins", TEION KOGAKU **29** (1994) 624-636 (in Japanese)
三浦大介:「人工ピン型 NbTi 交流用超電導線材の開発」, 低温工学 **29** (1994) 624-636
- 21) H. Kasahara, S. Taniguchi, S. Shimasaki, K. Ueno and K.

- Miyashita: "Electromagnetic stirring of molten gallium using an AC superconducting magnet", *TEION KOGAKU* **42** (2007) 395-401 (in Japanese)
 笠原奉文、谷口尚司、嶋崎真一、上野和之、宮下克己：「交流超電導マグネットによる熔融ガリウムの電磁攪拌」、低温工学 **42** (2007) 395-401
- 22) M.N. Wilson: "Nb-Ti superconductors with low ac loss-a review", *Cryogenics* **48** (2008) 381-395
- 23) N. Yanagi and A. Iwamoto: "Development and fabrication of superconducting helical coils for LHD — Development of superconductors for the helical coils of LHD", *TEION KOGAKU* **32** (1997) 563-572 (in Japanese)
 柳 長門、岩本晃史：「超電導ヘリカルコイルの開発と製作—ヘリカル用超電導導体の開発」、低温工学 **32** (1997) 563-572
- 24) A. Yamamoto, et al.: "Design and development of the ATLAS central solenoid magnet", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 852-855
- 25) H. Okuno, et al.: "The superconducting ring cyclotron in RIKEN", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 1063-1068
- 26) A. Yamamoto, M. Nozaki and T. Yoshida: "Bess-Polar: Search for primordial antiparticle by long duration balloon flights at Antarctica", *BUTSURI* **58** (2003) 86-93 (in Japanese)
 山本 明、野崎光昭、吉田哲也：「Bess Polar: 南極周回気球実験による宇宙線反粒子の精密探査」、日本物理学会誌 **58** (2003) 86-93
- 27) "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 3, ASM International (2001) 2789
- 28) K. Tachikawa and B. Okai: "Metallurgical aspects and superconducting current capacities of Nb-Zr alloys", *J. Jpn. Inst. Metals* **28** (1964) 16-21 (in Japanese)
 太刀川恭治、岡井 敏：「超電導マグネット材料としてのNb-Zr合金の研究」、日本金属学会誌 **28** (1964) 16-21
- 29) M. Tai, K. Inoue, A. Kikuchi, T. Takeuchi, T. Kiyoshi and Y. Hishinuma: "Superconducting properties of V-Ti alloys", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 2542-2545
- 30) K. Inoue, H. Wada, T. Kuroda and K. Tachikawa: "Superconducting properties of V-Ti-Ta ternary alloys", *Proc. ICMC, Kobe, Butterworth, Surrey* (1982) 195-198
- 31) E. Lerner and J.G. Daunt: "Thermal and electrical conductivity of Mo-Re alloys in the superconducting and normal states", *Phys. Rev.* **142** (1966) 251-258
- 32) T. Takeuchi, et al.: "Multifilamentary Nb-Zr and V-Ti superconducting alloys prepared by diffusion reaction between constituent pure-metal subelements", *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 025004 (8pp)
- 33) S. Saito, et al.: "Fabrication of superconducting alloy wires by Clad-Chip Extrusion method", *J. Jpn. Inst. Metals* **71** (2007) 966-971 (in Japanese)
 斉藤 栄ら：「クラッド-チップ押出法による合金系超電導材料の線材化」、日本金属学会誌 **71** (2007) 966-971

太刀川恭治 第44巻10号p.460参照