Nb/Al-Mg 複合法により作製した Nb₃Al 極細多芯線の超電導特性

飯嶋 安男, 竹内 孝夫, 井上 廉

金属材料技術研究所 つくば市千現 1-2-1

(1988年6月1日受理)

Superconducting Properties of Nb₃Al MF Wire
Made by Nb/Al-Mg Composite Process

Yasuo IJIMA, Takao TAKEUCHI and Kiyoshi INOUE

National Research Institute for Metals, Sengen 1-2-1, Tsukuba 305

(Received June 1, 1988)

Synopsis :

An MF superconductor with ultra-fine continuous Nb₃Al filaments has been fabricated successfully by the newly developed composite process, in which a composite consisting of a niobium matrix and a large number of Al-Mg alloy cores is cold-drawn into a wire with very fine Al-Mg filaments (about 0.1 μm), and then heat treated at 650–1,000°C to form Nb₃Al continuous filaments by the diffusion reaction. The wire shows T_c of 15–16K, $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) of 21–23T and J_c (4.2 K, 10T) of $1-1.5 \times 10^8$ A/cm², which are as high as those of the practical Nb₃Sn multifilamentary wires.

1. 緒 言

金属系超電導材料のなかでは、A15型化合物が最も高い臨界温度 T_c を示すグループとして知られている。そのなかで、Nb₃Sn と V₃Ga の2種類の超電導材料が、ブロンズ法と呼ばれる製法の開発により極細多芯超電導導体として実用化され、高磁界超電導マグネットに用いられている。しかしブロンズ法は、次世代超電導材料として有望な Nb₃Al のようなさらに高い T_c と高い上部臨界磁界 H_{c2} をもつ A15型化合物の線材化に応用できず、これらの材料の線材化は遅れている。

化合物超電導材料の線材化法として種々の方法が検討されてきたが、工業的に成功しているのは、複合加工した線を拡散反応させて化合物を生成させる製法だけで、ブロンズ法もこのような製法の一つである。次世代超電導材料のなかでは Nb₃Al が最も多くこの拡散反応を利用した線材化法の検討対象となっており、ある程度有望な結果も報告されている。

ニオブとアルミの拡散対を 1,300°C 以上の高温で熱処理すると Nb₃Al 層が生成するが¹、結晶粒が粗大化

し、高い臨界電流密度 J_c は得られない。ニオブとアルミの拡散距離を短くして、低温短時間熱処理で Nb₃Al 層を拡散生成させる方法がいくつか研究されている。一つの方法は粉末冶金法で、ニオブとアルミの粉末を混ぜ合わせ、銅合金パイプに詰め込んで、冷間加工により線状に加工した後、Nb₃Al を拡散生成させる方法である²。もう一つの方法はジェリーロール法と呼ばれる方法で、ニオブとアルミの薄板を2枚重ねて銅芯棒上に巻き付け、これを銅パイプに挿入して冷間加工により線状に加工した後、Nb₃Al を拡散生成する方法である³。これらの研究によると、比較的低い熱処理温度の拡散生成で高い J_c を得るには、拡散距離のきわめて短いニオブとアルミの拡散反応によって Nb₃Al 層を生成させる必要がある。しかしながら、実用大容量導体の製造を考えた場合これらの製法では Nb/Al 複合体の冷間加工性が悪いために、拡散距離のきわめて短い拡散反応を実現するのが非常にむずかしい。また、極細多芯線を作るのにも新たに工夫が必要である。

われわれは純アルミ芯の代りに Al-Mg 合金芯を使った新しい複合加工法を開発し、拡散距離のきわめて

短い Nb/Al 拡散対を実現し、きわめて細い Nb₃Al フィラメントをもつ極細多芯導体の作製に成功した。この Nb₃Al 極細多芯線は、800~1,000°Cの熱処理で 15.4~15.6K の T_c 、20.5~21.7T の $\mu_0 H_{c2}$ (4.2K), $1\sim 1.5\times 10^4$ A/cm² の J_c (4.2K, 17T) を示した。これらの値は実用 Nb₃Sn 極細多芯線と同程度に高い値である。この Nb₃Al 極細多芯線は、低温の追加熱処理を行う、いわゆる2段熱処理^{1,2)}により T_c 、 $\mu_0 H_{c2}$ および J_c がさらに改善される。また、芯径が1 μ m 以下のきわめて細い Nb₃Al フィラメントから構成される導体の製造が容易であり低交流損失の導体として期待でき交流応用にも有望である³⁾。

2. 実験方法

硬度に著しい違いがある純ニオブと純アルミを用いた複合加工法では、Nb/Al 複合体の冷間加工性が悪いために伸線加工途中で断線がおり、拡散距離のきわめて短い Nb/Al 拡散対を得ることはむずかしい。われわれはアルミに少量のマグネシウムを添加し、ニオブの加工硬化特性に近づけることで、複合体の冷間加工性を向上させ、この問題を解決した。Fig. 1 に示したように、純アルミは純ニオブに比べ非常に硬度が低い。しかしながら、Al-5 at% Mg および Al-10 at% Mg 合金は焼鈍状態だけではなく冷間加工状態においても、純ニオブと似たような硬さを示した。このように、アルミ芯の硬さおよび加工硬化特性をニオブ

Fig. 1 Vickers hardness vs reduction ratio curves for pure Nb, pure Al, Al-5 at% Mg and Al-10 at% Mg.

マトリックスと同じようにすることが複合加工性を向上させる上で、きわめて重要である。

本実験での Nb₃Al 極細多芯線の作製方法は以下のとおりである。Al-5 at% Mg および Al-10 at% Mg 合金をタンマン炉を用いアルゴン雰囲気中で溶製し、溝ロールおよびスエージング加工により外径 6.9 mm の丸棒に加工し、外径 14 mm、内径 7 mm のニオブ管に挿入する。この Nb/Al-Mg 単芯複合体を冷間加工により外径 1.14 mm の線に加工後、適当な長さに切り、外径 20 mm、内径 14 mm のニオブ管に 110 本

Fig. 2 Typical SEM photographs of the transverse cross section of the unreacted Nb/Al-Mg composite wire of 0.7 mm diameter.

挿入する。この 110 芯 Nb/Al-Mg 多芯複合体を冷間加工により外径 1.14 mm の線に加工する。さらに、この線を 110 本ニオブ管に挿入する再複合工程を 2 回繰り返す、最終的に外径 0.7 mm, 芯数 1,331,000 (110×110×110) 本の Nb/Al-Mg 多芯複合線を作製した。この製法は再複合工程は多くなるが、中間焼鈍を必要としないため経済的な製法であるといえる。Fig. 2 に最終の複合線断面の SEM 写真を示した。左が 1 万 2 千芯の束の部分で、その一つを拡大したものが右の写真である。複合線断面の研磨状態およびエッチング条件がまだ最適化されていないが、写真で見られるように約 0.1 μm の太さの芯と芯の間がきれいに分離しており、本研究で作製した線材がサブミクロン径の極細多芯の形状を保っていることを示している。

この複合線を石英管に真空封入し、650~1,000°C で熱処理を行い、Nb₃Al フィラメントを生成させた。また、900°C 付近で 1 段目熱処理、600~750°C で 2 段目熱処理を行う 2 段熱処理についても検討を行った。なお、30 分以下の短時間熱処理は、赤外線イメージ炉を用い、 1×10^{-5} Torr 以下の真空中で行った。熱処理後、電気メッキにより銅を 4~5 μm メッキし、さらにニオブとの接触抵抗を減ずるために 400°C で 1 時間の真空熱処理を行った。試料端には電圧リードおよび電流リードをハンダ付けし、四端子抵抗法により I_c および T_c を測定した。

T_c は残留抵抗の半分の抵抗を示す温度として定義した。 $\mu_0 H_{c2}$ は 16 T 以上の高磁界の I_c 値から、Kramer プロットにより外挿して求めた⁹⁾。 I_c は、試料に垂直にかけた定常磁界中で試料電流を増加させ、1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の電界が発生した電流として定義した。 J_c はすべての Al-Mg 合金芯が熱処理後 Nb₃(Al, Mg) 組成の A15 相になると仮定し、A15 相の断面積を計算で求め、 I_c をこの断面積で除して J_c と定義した。しかしながら、後述するように熱処理後フィラメントの中心に少量のマグネシウムに富んだ合金が残るであろうことが予想される。さらに Nb₃Al 以外に Nb₂Al, NbAl₃ のような中間相も拡散反応の過程でできると思われる⁹⁾。したがって、Nb₃Al 層当りの J_c はここで定義した J_c よりかなり高いと思われる。本報告で定義された J_c は、複合線の断面形状が理想的に最適化された場合、安定化銅を除いた overall J_c と一致すると思われる。

Fig. 3 T_c vs Al-Mg core diameter curves for Nb/Al-5 at% Mg and Nb/Al-10 at% Mg composite wires heat treated at 750°C for 24 h.

3. 結果と考察

750°C で 24 時間熱処理した Nb/Al-5 at% Mg 複合線および Nb/Al-10 at% Mg 複合線における T_c と Al-Mg 合金芯径との関係を Fig. 3 に示した。1,000°C 以下の温度での熱処理で 15 K 以上の T_c を得るには、0.5 μm 以下の細い Al-Mg フィラメントにする必要があった。このように、拡散距離のきわめて短い Nb/Al-Mg 拡散対を容易に作製できることが、この製法の優れた点である。また、この拡散距離の短い拡散対の実現が優れた超電導特性を得るために不可欠となることに関して、Annaratone らはジェリーロール法で作製した Nb₃Al 導体で同様な結果を報告している⁷⁾。

Fig. 4 に Nb₃Al 極細多芯線の代表的な J_c - B 特性を示した。Nb/Al-5 at% Mg 複合線は 18 T 以下の磁界領域では Nb/Al-10 at% Mg 複合線に比べ少し高い J_c 値を示した。Nb/Al-5 at% Mg 複合線は 10 T で $1.5 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$, 17.5 T で $1 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ の J_c (4.2 K) を示した。Nb/Al-10 at% Mg 複合線は Nb/Al-5 at% Mg 複合線に比べ少し高い H_{c2} をもっており、Kramer プロットの extrapolation で求めた $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) として 21.8 T の値が得られた。これらの高い J_c および $\mu_0 H_{c2}$ 値は、実用 Nb₃Sn 極細多芯線の特性に匹敵するものであり、この Nb₃Al 極細多芯線が実用高磁界超電導線材として有望であることを示してい

Fig. 4 Typical J_c vs B curves for Nb/Al-5 at% Mg and Nb/Al-10 at% Mg composite wires.

Fig. 5 T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) and J_c (4.2 K, 10T) vs heat treatment time curves for the Nb_3Al multifilamentary wires.

Fig. 6 T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) and J_c (4.2 K, 10T) vs heat treatment temperature curves for the Nb_3Al multifilamentary wires. The best values obtained at each heat treatment temperature are shown in this figure.

る。この製法では銅マトリックスで安定化した極細多芯導体を作製することは、製造工程でのニオブパイプを一部銅パイプに置き換えることで簡単に作製できる。さらにきわめて細い Nb_3Al フィラメントから構成される導体が容易に作製できるため、この Nb_3Al 導体は低交流損の交流用導体としても期待できる。

Fig. 5 に Nb_3Al 極細多芯線を 850~950°C で熱処理したときの T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K), J_c (4.2 K, 10T) と熱処理時間との関係を示した。熱処理時間が長くなるにしたがって、 T_c , $\mu_0 H_{c2}$, J_c はいずれも最初増加し、ピークをとり、つづいて減少する。熱処理温度が高くなるにしたがって、ピークの位置は短時間側に移行し、また、このピークの位置は J_c , $\mu_0 H_{c2}$, T_c の順で短時間側から現れる。このピークが現れる機構は以下のように考えられる。熱処理初期には熱処理時間が長くなるにつれて Nb_3Al の生成量増加に伴い超電導特性は向上する。その後 Nb_3Al 生成に関与しう

芯内のすべてのアルミが使いはたされ、ここでピークをとる。さらに長時間熱処理をすると A15 相の組成が化学量論からずれたニオブに富んだ組成に移行し超電導特性が低下すると思われる。後述するように、ほとんどのマグネシウムは Nb_3Al 相に固溶せず、熱処理後フィラメントの中心に少量のマグネシウム基合金が残ると考えられる。このために Nb_3Al 生成に関与するアルミの量は、 Nb/Al -10 at% Mg 複合線よりも Nb/Al -5 at% Mg 複合線のほうが多く、したがって最大の Nb_3Al 量 (Fig. 5 中のピーク値) を得るのに、 Nb/Al -5 at% Mg 複合線のほうが Nb/Al -10 at% Mg 複合線よりも長時間の熱処理を必要とすると考えられる。

Fig. 6 に Nb_3Al 極細多芯線の T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K), J_c (4.2 K, 10 T) と熱処理温度との関係を示した。各臨界値は各熱処理温度で得られた最高値を示している。熱処理温度が高くなるにしたがって T_c および J_c は最初増加し約 800 °C 以上ではほぼ一定の値に近づく。 T_c の飽和値は Nb/Al -5 at% Mg 複合線、 Nb/Al -10 at% Mg 複合線のいずれの場合でも 15.6 K であった。 J_c (4.2 K, 10 T) の飽和値は Nb/Al -5 at% Mg 複合線で $1.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、 Nb/Al -10 at% Mg 複合線で $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。この J_c 値の違いは複合線中に生成した Nb_3Al 相の体積率の違いによるものと思われる。一方、 $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) は T_c が飽和傾向を見せているにもかかわらず熱処理温度の上昇とともに単調に増加している。 $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) の最高値は Nb/Al -10 at% Mg 複合線で 21.8 T、 Nb/Al -5 at% Mg 複合線で 21.4 T の値が 950 °C の熱処理で得られている。熱処理温度が高いほど、また、Al-Mg 合金芯中のマグネシウム濃度が増えるほど $\mu_0 H_{c2}$ が若干高くなるのは、 Nb_3Al 相に少量のマグネシウムが固溶し残留抵抗が増加するためかもしれない。

900 °C 以上の温度で Nb_3Al を拡散生成させ、次いで 700 °C 付近で A15 相結晶の秩序度を向上させる熱処理を行う 2 段階熱処理によって、この試料の超電導特性がどのように変化するか調べてみた。Fig. 7 に 1 段階目熱処理を 950 °C で 30 s、2 段階目熱処理温度をそれぞれ 650, 675, 700 °C で行った Nb/Al -10 at% Mg 複合線の T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) および J_c (4.2 K, 12 T) と 2 段階目熱処理時間との関係を示した。 T_c , $\mu_0 H_{c2}$, J_c いずれも同様の傾向を示し、2 段階目熱処理温度が 650 °C ではほとんど特性に変化が見られないが、675, 700 °C の場合いずれの超電導特性も向上した。しかし

Fig. 7 T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) and J_c (4.2 K, 12 T) vs 2nd reaction time curves for Nb/Al -10 at% Mg composite wire made by two-stage reaction process. 1st reaction condition is 950 °C for 30 s. 2nd reaction temperature are 650, 675 and 700 °C.

Fig. 8 The effects of two-stage reaction on the J_c vs B curves for Nb/Al -5 at% Mg and Nb/Al -10 at% Mg composite wires.

ながら、2 段階目熱処理温度を 725 °C 以上になると超電導特性はかえって低下した。また、1 段階目の熱処理温度が 800 °C 以下の場合、2 段階熱処理の効果はほとんど

見られなかった。2段熱処理で得られた T_c , $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) および J_c (4.2 K, 12 T) の最高値はそれぞれ 16.4 K, 22.7 T および $9.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。Fig. 8 に2段熱処理をした試料の代表的な J_c - B 特性を示した。1段熱処理した試料と比較すると、高磁界における特性がとくに改善され、Nb/Al-5 at% Mg 複合線で $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の J_c (4.2 K, 18.5 T) 値が得られた。

本製法で、マグネシウム原子が Nb_3Al 相に固溶するのか、またはそのまま芯の中心に残るのかは興味深い問題である。本製法による Nb_3Al 極細多芯線の T_c , H_{c2} 特性は、Al-Mg 合金芯中のマグネシウム濃度あまり影響されず、マグネシウムを添加していない粉末冶金法やジェリーロール法で作製した Nb_3Al 線材の特性とよく似ている²⁾。したがって、多量のマグネシウムが Nb_3Al フィラメント中に固溶しているとは考えられず、熱処理後芯の中心にマグネシウム基合金として残っていると思われる。この推論が正しければ、Nb/Al-5 at% Mg 線材と Nb/Al-10 at% Mg 線材との J_c 値の違いは、線材中の Nb_3Al フィラメントの体積比の違いということで説明ができる。なぜならば、合金芯中のマグネシウム量が増加すればもとの芯中のアルミ量が少なくなるだけでなく、拡散反応後芯の中心に Mg-Al-Nb 合金として残るアルミ量が増し、その結果 Nb_3Al 生成に寄与するアルミ量が減少するためと考えられる。しかしながらこの問題をより明確にするには今後もっと厳密な実験を行う必要がある。

本製法で用いたアルミ基合金は、かならずしも Al-Mg 合金に限られるわけではない。われわれは Nb/Al-Cu, Nb/Al-Zn, Nb/Al-Ag 等の複合体を用いた製法で、Nb/Al-Mg と同様に高磁界特性の優れた Nb_3Al 超極細多芯線が製造できることを見出している。これらの種々の添加元素の超電導特性に与える影響についての詳細な結果は別の機会に報告したい⁹⁾。

4. 結 論

Al-Mg 合金芯を用いた新しい複合加工法で作製した Nb_3Al 極細多芯線材の超電導特性を研究した。得られたおもな結果は次のとおりである。

1) アルミ基合金芯を用いた新しい複合加工法によって、 Nb_3Al 極細多芯線が作製できた。

2) 中間焼鈍を必要としないので、この新製法は経済的である。

3) Al-Mg 合金芯径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下になると、900 °C 以下の熱処理で 15 K 以上の T_c が得られた。

4) Al-Mg 合金芯径が $0.1 \mu\text{m}$ の場合、1段熱処理のみで 15.6 K の T_c , $1.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の J_c (4.2 K, 10 T), $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の J_c (4.2 K, 17.5 T) および 21.8 T の $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) が得られた。

5) 2段熱処理により Nb_3Al 極細多芯線の臨界値は向上し、16.4 K の T_c , $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の J_c (4.2 K, 18.5 T) および 22.7 T の $\mu_0 H_{c2}$ (4.2 K) が得られた。

6) Nb_3Al 極細多芯線の J_c - B 特性は、実用 Nb_3Sn 極細多芯線に匹敵する。したがって、この Nb_3Al 極細多芯線は実用高磁界超電導線材として期待できる。

7) この新製法による Nb_3Al 極細多芯線は、サブミクロンのフィラメント径をもつ超極細多芯線が比較的容易に得られるので、交流用超電導線材としても有望である。

謝 辞

23 T ハイブリッドマグネットでの J_c 測定に対して多大な便宜をはかって下さった東北大学金属材料研究所の能登宏七、渡辺和雄両先生をはじめとする超電導材料開発施設の皆様方に対して深甚な謝意を表す。また、本論文作成に協力していただいた当研究所の湯山道也、小菅通雄両氏に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) C. L. Thieme, S. Pourrahimi, B. B. Schwartz and S. Foner: IEEE Trans. Magn. **MAG-21** (1985) 756
- 2) R. Bruzese, N. Sacchetti, M. Spadoni, G. Barani, G. Donati and S. Ceresara: IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 653
- 3) T. Takeuchi, Y. Iijima, K. Inoue and K. Tachikawa: J. Appl. Phys. **60** (1986) 1227
- 4) I. Hlasnik: J. Phys. **45** (1984) C1-459
- 5) M. Suenaga and D. O. Welch: *Filamentary A-15 Superconductors*, Ed. by M. Suenaga and A. F. Clark, Plenum Press, New York (1980) 131
- 6) C. E. Ludin and A. S. Yamamoto: Trans. Metall. Soc. AIME **236** (1966) 863
- 7) B. Annaratone, R. Bruzese, S. Ceresara, V. Pericoli-Ridolfini, G. Pitto and N. Sacchetti: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 1000
- 8) T. Takeuchi, Y. Iijima and K. Inoue: to be published in Proc. of '88 MRS Int. Meet. Adv. Mat., Tokyo (1988)