急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の安定化に対する 銅イオンプレーティングの効果

菊池 章弘, 飯嶋 安男, 福富 勝夫, 井上 廉

金属材料技術研究所 つくば市千現 1-2-1

(1999 年 8 月 11 日受理)

Stabilization Effects of Cu-ion Plating on Nb₃Al Multifilamentary Wire Made Using the RHQT Process

Akihiro KIKUCHI, Yasuo IJIMA, Masao FUKUTOMI and Kiyoshi INOUE

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047

(Received August 11, 1999)

Synopsis:

Nb₃Al multifilamentary wire made by a rapid heating, quenching and transforming (RHQT) process shows not only 3-5 times higher J_c (4.2 K), but also much lower strain sensitivity of superconductivity than that of commercialized (Nb,Ti)₃Sn multifilamentary wire, and is therefore one of the most promising candidates as a next-generation superconductor. However, the Cu stabilization process is an unsolved key technology required to commercialize the RHQT-processed Nb₃Al conductor. Because the RHQT process includes heat treatment at about 2,000°C, which is much higher than the melting point of pure Cu, we must cover the Nb₃Al wire with a Cu stabilizer after quenching. A stable Nb oxide layer is formed on the surface of the Nb₃Al wire and prevents electrical and thermal conductivities between the Cu stabilizer and Nb₃Al wire. We found that a 1 μm thick Cu-ion plating on the Nb₃Al wire removes the Nb oxide layer effectively. The Nb₃Al wire, Cu-plated electrically with several tens of micrometers in thickness after being Cu-ion plated, shows improved J_c in lower fields and an increase in recovery current, which indicates the improved stability of the Nb₃Al wire.

Keywords: Nb₃Al multifilamentary wire, RHQT process, Cu stabilizing, ion plating

1. はじめに

Nb₃Al の線材化研究は 1970 年代後半から数多く行われてきたが、近年に至るまで大きな進歩は見られなかった。実用化への最大の障壁は、複雑な組織制御を要する点にあり、それは以下の 2 点に起因している。

- 1) 化学量論組成比の A15 相-Nb₃Al は 2,000°C 近傍の高温でのみ安定して存在する。
- 2) Nb と Al の相互拡散反応速度が遅く、ブロンズ法が適用できない。

化学量論組成比に近いほど、A15 相の臨界温度 (T_c) 及び上部臨界磁界 (H_{c2}) は高く、例えば、アー

ク溶解法により高温で作製した Nb₃Al の T_c 及び H_{c2} (4.2 K) は、それぞれ 18.7 K 及び 32.5 T と報告されている¹⁾。これらの値は、高磁界用超電導線材である (Nb,Ti)₃Sn を上回っており、次世代の高磁界用超電導線材としてその実用化が期待された。

高温での熱処理により、化学量論組成比に近い A15-Nb₃Al を生成させることは可能であるが、結晶粒は粗大化して臨界電流密度 (J_c) は著しく低くなる。一方、低温での熱処理により、微細な結晶組織を呈した A15-Nb₃Al は生成されるが、Nb と Al の相互拡散反応速度は遅いため、生成される A15 相の量はわずかである。また、Nb₃Sn における Cu のような

拡散反応を促進する触媒元素が現在のところ見出されていないので、ブロンズ法の適用も困難である。さらに、生成される A15 相は化学量論組成比からずれ、 T_c 及び H_{c2} は低くなってしまう。

このような背景から、高温からの急冷却による組織制御を目的として、高周波加熱²⁾、電子ビーム加熱³⁾、レーザービーム加熱⁴⁾等を利用した線材作製プロセスがいくつか報告されたが、長尺化や再現性等の問題が解決されず、実用レベルには至らなかった。しかし、近年、飯嶋らにより、通電加熱を利用した「急熱急冷・変態法」と呼ばれる新しいプロセスが提案され注目を集めている^{5,6)}。この製法では、まず、高速移動する前駆体 Nb/Al 複合線材を連続的に 2,000°C 近傍の高温まで急速通電加熱し、次いで液体 Ga 浴中を高速通過することで急速冷却を行う。この際、Nb 中に Al が過飽和に固溶し、塑性加工性を有する非平衡相の過飽和 bcc 固溶相が生成される（急熱急冷処理）。その後、700～850°C で熱処理を行うことで、非平衡相を A15-Nb₃Al に変態させ（時効析出処理）、化学量論組成比に近い A15 相と微細な結晶組織の両面が実現した均質な Nb₃Al 極細多芯線を再現性よく得ることができる。

前駆体 Nb/Al 複合線の製法としては RIT 法 (rod in tube)⁶⁾、ジェリーロール法 (jelly roll)⁷⁾が報告されており、どちらの前駆体製造法を経由しても、ブロンズ法による実用 (Nb,Ti)₃Sn 線材を上まわる興味深い J_c - B 特性が得られている。他にも、粉末冶金法 (powder in tube)、CCE 法 (clad-chip extrusion) 等の前駆体製法があるが、いずれの前駆体線も急熱急冷・変態法の適用が可能であろう。

この Nb₃Al 線材で実用導体化のために残されている最大の課題は、どのように安定化材の Cu を複合するかという問題である。通常、急熱急冷・変態法を適用する場合、前駆体線材のマトリックス材として Nb を使用する。線材は Cu の融点をはるかに越える約 2,000°C の高温に曝されるため、マトリックス材として一般的に用いられる Cu を単純に使用することができない。具体的な Cu 複合法として、あらかじめ前駆体線材に部分的に Cu を組み込む方法と、あるいは急熱急冷処理後に Cu を複合する方法がある。前者の場合、急熱急冷処理時には Cu の融点を越えるため、Cu を線材表面に組み込むことはできない。線材内部に組み込む場合、Nb₃Al と Cu の溶融反応を防ぐためのバリア材を厚くする必要がある。そのため、線材中の

Cu 比を大きく採ることは原理的に不可能と考えられる。一方、後者の場合、Cu メッキや Cu 圧接が考えられるが、Nb 表面は強固な Nb 酸化物被膜で覆われているため、Cu/Nb 界面で良好な機械的・電気的・熱的接続性を得ることは容易ではない。Nb 酸化物被膜を如何に除去するかが問題解決の鍵であり、以下の 2 通りの方法が考えられる。

- (1) 急熱急冷処理後の過飽和固溶 bcc 相フィラメントが形成された状態で、銅を被せた複合線を作製して、冷間加工を行うことで、Nb 酸化物被膜を破壊する：

この方法は、加工により超電導特性を劣化させないという条件に制約される。実験的には過飽和固溶体 bcc 相の冷間加工は断面減少率で 50% が限界であると報告されている⁸⁾。50% 程度の冷間加工では酸化物被膜を十分に破壊するのは困難と考えられ、実際、丸線から丸線への伸線加工では良好な Cu/Nb 間の機械的・電気的・熱的接続は得られていない。しかし、丸線から平角線への伸線加工を加えた場合では、良好な電気的・熱的接続が得られたと報告されている⁹⁾。丸線から平角線への加工では、Cu/Nb 境界で大きなせん断加工が加わり、断面減少率が小さいにもかかわらず、Nb 酸化物被膜が破壊されたためと考えられる。しかしながら、Cu 比の大きな線材や丸線の製造には成功しておらず、十分な解決を得たとはいえない。

- (2) 真空中で Nb 酸化物被膜を除去し、大気中に取り出しても酸化物被膜が形成されないように Nb 表面に Cu 膜を被覆する。この前処理の後、大気中で Cu メッキまたは Cu 圧接等を行って、任意の Cu 比で Cu を複合する：

この方法は、線材の製造コストを押し上げる懸念がある。しかしながら、効果的に酸化物被膜が除去されることが予想され、また、Cu 比の大きい線材も製造できると考えられる。さらに、丸線、平角線、テープのいずれの形状にも適用可能であり、現在までに提案されている各種超電導体構造のほとんどが作製可能と考えられる。

本論文では、このアプローチを安定化銅の複合法として選択し、その実証及び検証を試みた。また、数多くの物理的蒸着法の中で、酸化物被膜を破壊できると同時に下地との間に強固な被膜形成が可能で、さらに成膜速度が速い、即ち処理コストが安いという観点から、イオンプレーティングによる前処理を選択した。

2. 実験方法

本論文の実験に使用した Nb_3Al 多芯線は、日立電線㈱が JR 法により作製したものであり、その前駆体複合線の断面構造と構成を Fig. 1 及び Table 1 に示す。この Nb/Al のジェリーロール部が最終的に Nb_3Al Al 芯となる。マトリックスは純 Nb から構成されている。Cu イオンプレーティングによる前処理は、急熱急冷処理後、ジェリーロール複合部が過飽和 bcc 固溶体芯に変換された状態で行った。過飽和 bcc 固溶体は塑性加工性を有しているため、線材のハンドリングが容易であり、線材を多少曲げて最終的に得られる超電導特性に大きな影響を与えない。また、急熱急冷処理後、線材の表面は熔融 Ga により被覆されているため、Ga を塩酸及びフッ酸で化学的に除去し、さらにエメリー紙で簡単に研磨した後に、蒸留水及びアセトンで洗浄した線材を基本試料線材とした。

本研究で使用したイオンプレーティング装置の原理図を Fig. 2 に示す。電子ビーム溶解炉で溶融した Cu

を Cu 蒸発源とした。坩堝は水冷銅坩堝を使用し、熱伝導を妨げるための Ta 箔を水冷銅坩堝上に敷いて、蒸発源の純 Cu を載せ、電子ビームによる加熱蒸発（典型的な電子ビーム加熱条件は 6 kV, 100 mA）を行った。イオンプレーティングは 10^{-6} ~ 10^{-8} Torr の低圧 Ar ガス雰囲気中で行い、蒸発した Cu 原子は高周波コイル（高周波励起電力：300 W_{max}）を通過する時に電子をはぎ取られ、プラスにイオン化される。線材試料にかけられた -200 V の直流電圧で Cu イオンは加速され、線材表面上に衝突、積層する。線材試料は 1 回のイオンプレーティング処理中に、線材周方向に回転して、線材表面の円周方向に均等に Cu が堆積するように外部から制御した。また、線材試料の保持位置は、イオンプレーティング中に試料が赤熱しないような位置を実験的に選択した。これは試料の温度がおよそ 500°C 以下に保たれていることを意味しており、この程度の温度では試料中の過飽和 bcc 固溶体が A15 相に変態することはない。また一部の試料は Cu イオンプレーティングを行う前に、Ar イオンを線材試料に衝突させる表面のエッチング（Ar イオン・ボンバードメント）処理を行った。種々の厚みで Cu

Fig. 1 Cross-sectional view of RHQT-processed JR- Nb_3Al wire.

Table 1 Specifications of RHQT-processed JR- Nb_3Al wire.

Wire diameter	0.88 mm
Matrix	Nb
Matrix/ Nb_3Al ratio	1.39
Nb_3Al filament diameters	80 μm
Number of filaments	54

Fig. 2 Schematic illustration of ion-plating apparatus: 1, rf coil; 2, Impedance matching box; 3, Conductance baffle; 4, Sweep focus coil; 5, Base plate; 6, Pumping system; 7, Water-cooled copper hearth; 8, Electrical feed through (EB power); 9, Shutter; 10, View port; 11, Variable leak valve; 12, Sample wire, 13, High voltage feed through (-d.c. power)

イオンプレーティングした後、大気中に試料を取り出し、さらに電気メッキによりCuを厚く被覆した。メッキ液としては硫酸銅水溶液を使用し、電流密度 0.43 mA/mm^2 でCuメッキを行った。種々の厚さのCuメッキをメッキ処理時間を変化させて行った。比較のため、Cuイオンプレーティング処理を行わない線材についてもほぼ同一の厚さのCuメッキを同一の条件下で行った。

本研究ではCuの被覆に以下の4種類の組合せを検討した。

- Cuイオンプレーティング+Cu電気メッキ
- Arイオンボンバードメント+Cuイオンプレーティング+Cu電気メッキ
- Cu電気メッキ
- Arイオンボンバードメント+Cu電気メッキ

機械的な接続性の評価のために、最終的なCuメッキ後に、180度にまで極度に線材を曲げてCu被覆層の表面状況及び変化を観察した。さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、Cu/Nb境界の観察を行った。

電氣的・熱的接続性の評価としては、Cuメッキ後の試料の一部を真空中で $800^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ の熱処理を行い過飽和bcc相をA15相に変態させ、直流四端子法により臨界電流 (I_c) 及び回復電流の測定を行い、Cuイオンプレーティング処理の有無による変化を検討した。液体ヘリウム中で、線材の長手方向に対して垂直な方向から一定磁場を印加し、通電電流を徐々に増加させて、 $1 \mu\text{V/cm}$ の電位が発生した電流値を臨界電流値とした。また、回復電流は、臨界電流測定中、い

ったん常電導状態へ遷移して電位が表れた状態から、線材へ通電する電流値を徐々に低下させ、周辺からの液体ヘリウムの冷却により超電導状態に突然回復する電流値を測定した。

なお、液体ヘリウム中での臨界電流及び回復電流の測定に使用した試料の線材長は、いずれの場合も5.2 cmで統一した。試料ホルダーの電流端子接続部は、線材の両端をそれぞれ1 cmと長めに確保し、端子部での接続抵抗による発熱が、試料に大きな影響を与えないように考慮した。また、電流端子から電圧端子までの距離はそれぞれ1 cmとし、電圧端子間距離も1 cmとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 機械的接続性

急熱急冷処理後、 $1 \mu\text{m}$ の厚さでCuイオンプレーティングした場合としない場合の線材に、 $160 \mu\text{m}$ の厚さでCuメッキした。このときのCu比は0.9である。このNb/Al複合線材を急角度で曲げると、Fig. 3に示すように、Cuイオンプレーティング処理をした後Cuメッキした線材では滑らかな表面をしているのに対し、Cuイオンプレーティング処理をしていない線材では、曲げにより引張応力が加わったCuメッキ部にクラックが発生したり、圧縮応力が加わったCuメッキ部に皺状の突起が発生するのが観察された。特に皺状突起は常に明瞭に観察され、Cuが線材から剝離したことを裏付けている。線材の断面を走査型電子顕微鏡で観察すると (Fig. 4), Cuイオンプレーティング処理した線材ではCu/Nb境界がきれいに

(a) without ion plating

(b) with ion plating

Fig. 3 Effect of Cu-ion plating on bending characteristic.

(a) without ion plating

(b) with ion plating

Fig. 4 SEM photographs of interface between Cu and Nb.

(a) 0.1 μm in thickness(b) 1.0 μm in thicknessFig. 5 Surface morphology of ion-plated Cu layer, (a) 0.1 μm in thickness and (b) 1.0 μm in thickness.

接続しているのに対し、Cu イオンプレーティング処理をしていない線材ではCu/Nb 境界に明瞭なクラックが発生しているのが観測された。Cu イオンプレーティング処理により、Cu/Nb 境界の機械的接続性が大幅に改善されたことが明らかにされた。

次にCu イオンプレーティング厚さを 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μm と変えて、曲げ評価による皺状突起発生の有無への影響を調べた。0.1 及び 0.5 μm のCu イオンプレーティングをした場合、曲げ評価法により皺状突起発生が観察されたが、1.0, 1.5 及び 2.0 μm のCu イオンプレーティングをした場合、皺状突起発生は認められなかった。Fig. 5 はイオンプレーティング直後のCu膜表面のSEM写真であり(a)は膜厚が0.1 μm の場合、(b)は1 μm の場合である。(a) 0.1

μm の膜厚では、線材表面を完全にCu膜で覆うことはできておらず、多くのボイドが観察される。Cuが堆積していないボイドの部分は、試料を大気中へ露出させた際、直ちに酸化物被膜で覆われてしまう。一方、(b)の1 μm の膜厚では、均質で緻密なCu膜が形成されており、Nbが大気に直接曝されることはない。また、Cu イオンプレーティング前のAr イオン・ボンバードメントは、Cu イオンプレーティング層とNbの機械的接続の良否に変化を及ぼさなかった。Cu イオンプレーティングのみで、十分、Nb酸化物被膜は除去されて、良好な機械的接続性を得ることができたと考えられる。一方、Ar イオン・ボンバードメントのみでは、Nb酸化物被膜が除去されても、そこにCuが堆積しなければ、試料が大気中に露

出された際に、再び Nb 酸化物被膜が形成される。

すなわち、 $1\mu\text{m}$ 以上の Cu イオンプレーティングを行えば十分に Nb 酸化物被膜が破壊され、かつ、堆積した Cu 膜が酸素原子の拡散バリアとなり、Cu/Nb 境界で強固な接合力を持つ境界を形成されることが確認された。

なお、成膜に要する時間は、電子ビーム炉電源出力、サンプル位置、加速電圧等で異なってくるが、我々の使用したイオンプレーティング装置では、わずか 15~20 秒の短時間で、長さ 150 mm の線材全周を $1\mu\text{m}$ 厚の Cu で被覆することが可能であった。なお、イオンプレーティングにより被覆した Cu 層の厚さは、触針式表面粗さ・段差計 (㈱東京精密製) を使い計測した。また、メッキした Cu の厚さの測定は、マイクロメーターを使用した。

3.2 電気的・熱的接続性

超電導線材 (短尺) の安定化には、電気抵抗率の小さい Cu 等を複合することで得られる「冷却安定化」、及び、超電導フィラメント径を細くすることで得られる「断熱的安定化」の 2 種類に代表される考え方があるが、本実験において検討を行っているのは前者の冷却安定化についてであり、この場合、超電導線材と安定化材との間における電気的・熱的接続性が重要なポイントになる。安定化された超電導線材では、局所的な常電導領域が発生した際に、瞬時に安定化材である Cu へ電流がバイパスされる。局所的な常電導領域は、主に試料外部からの様々な擾乱に起因する。電流がバイパスされることで、発生した熱は急速に安定化材へ拡散し、常電導領域は冷却されて再び超電導状態へと回復する。局所的な常電導領域の発生及び線材全域に伝播する速度よりも、安定化材へ電流がバイパスする速度及び熱の拡散速度の方が速いために、その線材固有の臨界電流値まで超電導状態を維持することが可能となる。従って、超電導線材と安定化材との間に、電流のバイパス及び熱拡散を阻害する電気的・熱的障壁が存在してはならない。

短尺超電導線の安定性は、一般的な発生電圧 (V)-通電電流 (I) 曲線を測定することで明瞭に観察され、評価することができる。Fig. 6 は、液体ヘリウム中で、14~18 T まで、1 T 間隔の各磁界下で測定した臨界電流の変化である。イオンプレーティングにより被覆した Cu 層の厚さは約 $1\mu\text{m}$ であり、Ar イオンボンバードメント処理は行っていない。イオンプレーティング処理後に電気メッキで Cu を被覆した試料

Fig. 6 I_c versus magnetic field curves of Cu-stabilized Nb_3Al wire using ion plating, (a) Cu/non-Cu ratio: 0.4, (b) Cu/non-Cu ratio: 0.2.

は●及び▲で示し、イオンプレーティング処理を行わないで、直接、電気メッキにより Cu を被覆した試料は○及び△で示した。さらに、異なる Cu 比の試料について検討し、(a)が 0.4, (b)が 0.2 の Cu 比の試料である。Cu 比は電気メッキ時の Cu 層の厚さで調整し、それぞれの厚さは、(a)の場合が $80\mu\text{m}$, (b)の場合が $40\mu\text{m}$ である。電気メッキ後の試料を、真空中、 800°C で 10 h の時効熱処理し、過飽和 bcc 固溶体相を $\text{A15-Nb}_3\text{Al}$ へ変態・析出させた。

18 T においては、イオンプレーティング処理の有無及び Cu 比の違いにより I_c に差は見られず、同一の 202 A の値を示した。超電導コア部での臨界電流密度 (J_c) は、 Nb_3Al フィラメントの総断面積から換算すると、 845 A/mm^2 となる。このときの V - I 曲線の変化は、いずれの試料の場合も緩やかな電圧上昇による通常の超電導-常電導遷移であった。また、電流の増加過程において、パルス状の電圧発生 (フラックスジャンプに伴う現象と思われる) も観察されていない。なお、図中に示す●及び○は、通常の超電導-常電導遷移を示したものである。

印加磁界が減少すると I_c は増加するが、イオンプレーティング処理の有無及び Cu 比の違いにより異なる結果が得られた。Cu 比が 0.4 及び 0.2 のいずれの試料も、17 T 以下の低磁界になるに従って、イオン

プレーティング処理を行っていない試料の I_c が低く現れている。特に Cu 比の小さい 0.2 の試料においては、イオンプレーティング処理なしでは、16 T で突如に急激な抵抗発生が生ずる超電導-常電導遷移（クエンチ現象）が発生し、イオンプレーティング処理を行った試料よりも低い電流値で常電導状態へ遷移した。このような熱暴走状態に陥った場合の電流値を I_q とし、図中では ▲ 及び △ で示した。さらに磁界が低下すると、イオンプレーティング処理の有無による遷移値の差は明瞭となり、Cu 比が 0.2 で 16 T の磁界下では、その差は 10% 以上にも達する。イオンプレーティング処理を行っていない試料では、Cu/Nb 間の大きな界面抵抗によりジュール熱が発生し、試料線材の実際の温度を上昇させたこと、また、Cu/Nb 界面で熱伝導率が悪く、液体ヘリウム中への熱拡散も阻害されたこと等に起因してこの差は発生したと考えられる。

また、14 T まで磁界が低下すると、Cu 比が 0.2 の場合では、イオンプレーティング処理を行ってもクエンチ現象がみられており、同様にイオンプレーティング処理を行った Cu 比が 0.4 の試料と比較すると、6% 程度低い値で常電導状態へ遷移している。超電導線材の安定化条件は、冷却安定性及び断熱的安定性の両者の兼ね合いで満たされる。つまり、安定化のための Cu を密着性よく付与したとしても、その Cu 量が不十分で、さらにフィラメント径が大きいためにフラックスジャンプが発生しやすい状況下であれば、その線材は安定化されない。そこで、本実験で使用した線材のフィラメント径と、14 T における断熱的安定性について考えてみる。ビーンモデルに基づいた断熱的安定化理論によれば、超電導フィラメント半径 d が次の (1) 式を満足すれば断熱条件下でフラックスジャンプが起きないことが知られている¹⁰⁾。

$$d < [3C_s(T_c - T_0)/\mu_0 J_c^2]^{1/2} \quad (1)$$

C_s は超電導状態の熱容量で、文献値より Nb_3Al では $650 \text{ J/m}^3\text{K}^{11)}$ 、 T_c は対象とする超電導材料の臨界温度で、 Nb_3Al の 14 T での T_c は 10.2 K と見積る。 T_0 は実験温度 4.2 K、 μ_0 は真空の透磁率 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ であり、 J_c (4.2 K, 14 T) は $2.0 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ なので (1) 式より $d = 0.48 \times 10^{-4} \text{ m} = 48 \mu\text{m}$ となる。つまり、独立した個々のフィラメントの直径が $96 \mu\text{m}$ 未満であれば断熱条件下においてフラックスジャンプは発生しない。実験に使用した Nb_3Al 線材のフィラメント径

は約 $80 \mu\text{m}$ であり、計算に含まれる誤差範囲を考慮すると、断熱条件下でフラックスジャンプが発生する限界のフィラメント径に近いと考えられる。さらに、 Nb_3Al フィラメント間に部分的短絡が生じている場合、実際の実効フィラメント径は大きくなるため、より一層フラックスジャンプは発生しやすくなり線材は不安定となる。実際、低磁界になると、いくつかの試料においてパルス状の電圧発生が観察された。本研究においては、サンプルホルダーの通電容量の限界値が 500 A であるため、14 T より低磁界での測定は実施していないが、さらに低磁界となり J_c が増加すれば、断熱的安定化条件が成立しなくなることが予想され、 Nb_3Al フィラメント径としては $50 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。さらに交流損失低下まで考慮するならば、フィラメント径は数 μm 程度にまで細くする必要があるであろう。

フィラメント径が大きい場合、すなわち、断熱的安定化の寄与が期待されない場合でも、Cu を多量に付加することで安定化できる。Fig. 7 は Cu 比を 2.1 と極めて大きくした場合の $V-I$ 曲線であり、(a) がイオンプレーティング処理を施さずに直接電気メッキにより Cu を厚く被覆した試料、(b) がイオンプレーティング処理後に電気メッキにより Cu を厚く被覆した試料についての結果である。4.2 K の液体ヘリウム中で、18 T の磁界を印加して測定を行った。(a) 及び (b) のいずれの場合も、クエンチ現象はみられず、緩やかな電圧上昇の通常の超電導-常電導遷移を示した。しかしながら、その遷移値は両者で異なっており、イオンプレーティング処理なしの (a) の試料の方が低い値を示した。さらに、(a) の場合、遷移値に至るまでに、オーミックな電圧上昇が観察される。一般に、Cu 量が多くなると電流端子から超電導体への電流のしみ込み距離が長くなるが、このとき Cu/Nb 間に大きな界面抵抗が存在すれば、超電導体へ完全に電流がしみ込まず、一部が Cu 安定化材中を分流することとなる。Cu 安定化材への電流の分流は、ジュール熱の発生を伴うため、超電導体の実際の温度は 4.2 K よりも高温であると考えられる。超電導体の温度が上昇すれば J_c は低くなる。すなわち、(a) と (b) の遷移値の違いはこの点に起因しており、イオンプレーティング処理を施していない Cu/Nb 間には大きな界面抵抗が存在することを示している。一方、イオンプレーティング処理を施した (b) 試料の場合、Cu を多く付与しても電流が超電導体へ完全にしみ込み、オーミックな電圧上昇は観

Fig. 7 V-I characteristic of Cu-stabilized Nb₃Al wire using ion plating.

察されていない。つまり、イオンプレーティング処理により、Cu/Nb 間で極めて良好な電氣的接続が得られることがわかる。

相原らは、イオンプレーティング処理を施した試料の Cu/Nb 間の直接測定した接続抵抗は 2.5 nΩ/cm と極めて小さく、理想的に金属接合された Cu/Nb 界面とほぼ同等の値であると報告しており¹²⁾、本研究で得られた結果と一致している。

さらに、回復電流も明らかに(a)の Cu イオンプレーティング処理をした線材の方が大きい。冷却安定条件を示す次の(2)式¹³⁾

$$hP(T_c - T_0)/AJ^2\rho > 1 \quad (2)$$

から算出した Cu 比が 2.1 の Nb₃Al 線材の回復電流は約 180 A であり、計算に使った数値、特にメッキした銅の磁場下での抵抗率の不確かさを考慮すると、(b)で得られた値とよく一致している。ここで、液体

ヘリウムの熱流速 h を 4 kW/m²、銅の 18 T、4.2 K における抵抗率 ρ を $2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 、18 T での Nb₃Al の T_c は 7.2 K とし、動作温度である T_0 は 4.2 K、回復電流の実験に使った線材が液体ヘリウムに接しているペリメータ長 P は $6.6 \times 10^{-3} \text{m}$ 、Cu 部の断面積 A は $1.2 \times 10^{-6} \text{m}^2$ とした。

回復電流は、Cu と液体ヘリウムの界面における冷却熱量が、Cu 部でのジュール発熱量を上回った場合に、速やかに超電導体が冷却され、かつ電流がしみ込むことにより決定される。すなわち、イオンプレーティング処理を施した Cu/Nb 界面は、高い熱伝導率及び電気伝導率を有していることを示している。

4. ま と め

次世代の高磁界用超電導線材として期待されている急熱急冷・変態法により作製した Nb₃Al 多芯線材の Cu 安定化材の付与方法として、イオンプレーティ

グによる前処理を試みた。電気メッキ法により厚く Cu を被覆する前に、イオンプレーティングにより、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚さで Cu を被覆することで、 180° まで極度に曲げた場合でも、Cu 安定化層に皺状突起やクラック及び剥離の発生は認められず、Cu/Nb 間で極めて良好な機械的接続が得られることがわかった。これは、イオンプレーティング処理が、線材の表面に存在する強固な Nb 酸化物膜を効果的に破壊でき、かつ再び酸化物を形成させないための強固な Cu 層を被覆したことに起因すると考えられる。さらに、イオンプレーティング処理を行って、その後、適切な量の Cu を付与した線材の $V-I$ 特性には、クエンチ現象が観察されず、その線材固有の臨界電流値まで電流を安定して通電することが可能であった。さらに、実測した回復電流も計算値とほぼ同等の値が得られており、イオンプレーティング処理を施した Cu/Nb 界面は、電気的にも熱的にも極めて良好な接続が得られていることがわかった。

イオンプレーティング処理に要した時間はわずかに十～数十秒であり、線材製造コストを著しくは押し上げないと予想され、実用的な安定化材付与のための前処理法として適用可能と考えられる。さらに、イオンプレーティング処理を施して良好に安定化され、かつ Cu 比も十分大きく設定された Nb_3Al 極細多芯線材は、高磁界のみならず低磁界でも著しく高い J_c を得ることができ、その値は実用超電導線材である Nb-Ti 極細多芯線を大幅に上回ると考えられる。安定化された急熱急冷変態 Nb_3Al 線材は様々な磁界領域での応

用に有望であり、今後の進展が期待される。

本研究において使用したジェリーロール Nb_3Al 多芯線材は日立電線(株)から提供されたものである。また、磁界下での臨界電流測定にあたり、金属材料技術研究所極限場研究センター強磁場ステーション伊藤喜久男氏のご協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. Foner, et al. : Phys. Lett. **31A** (1970) 349
- 2) K. Togano, et al. : Adv. Cryog. Eng. Mater. **34** (1988) 451
- 3) 熊倉浩明ら : 日本金属学会誌 **51** (1987) 465
- 4) H. Kumakura, et al. : IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 952
- 5) Y. Iijima, et al. : Adv. Cryog. Eng. **40** (1994) 899
- 6) 飯嶋安男ら : 日本金属学会誌 **64** (1997) 829
- 7) K. Fukuda, et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond. **7** (1997) 1572
- 8) T. Takeuchi, et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2682
- 9) 大井征雄ら : 日立論評 **81**, No. 2 (1999) 25
- 10) Y. Iwasa : Case Studies in Superconducting Magnets, Plenum Press, New York (1994) 192
- 11) B. Cort, et al. : Phys. Rev. **B24** (1981) 3794
- 12) 相原勝蔵ら : 第 59 回低温工学・超電導学会講演概要集 D3-9 (1998) 240
- 13) 船木和夫ら : 多芯線と導体 (初版), 産業図書, 東京 (1995) 170