急熱急冷法 Nb₃Al 線材への Cu 添加効果

飯嶋 安男   菊池 章弘   井上   廉

物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 229-235
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Effects of Cu Addition on Nb₃Al Wires Prepared by Rapid Heating/Quenching

Yasuo Iijima, Akihiro Kikuchi and Kiyoshi Inoue

Superconducting Materials Research Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

In 1993, we proposed an RHQT (Rapid-Heating/Quenching and Transformation)-process in order to improve superconducting properties of a Nb₃Al multifilamentary wire. The RHQT-processed Nb₃Al multifilamentary wire shows not only a superior strain tolerance but also 2-5 times larger J_c (15-23 T, 4.2 K) than those of the bronze-processed (Nb, Ti)₃Sn multifilamentary wire. However, its T_c and B_{c2} are nearly the same as those of the (Nb, Ti)₃Sn wire, and still lower than those of the stoichiometric Nb₃Al.

Recently, we found that the Cu-addition caused some significant improvements on the superconducting properties of Nb₃Al wire. In the new process, Nb/Al-Cu multifilamentary microcomposite wires were heat treated by using the rapid heating and quenching (RHQ)-apparatus. During the RHQ-treatment, disordered A15 filaments were directly formed instead of the super-saturated bcc filaments in the ordinary RHQT-process without Cu addition. With annealing at 973-1073 K, their superconducting properties improved drastically with the improvement of long-range ordering of A15 crystal structure. The Cu-added Nb₃Al wire showed maximum values of T_c = 18.3 K and B_{c2} (4.2 K) = 29.2 T, which are nearly the same as those of the stoichiometric Nb₃Al, and are much higher than the maximum values of T_c = 17.9 K and B_{c2} (4.2 K) = 25.8 T for the RHQT-processed Nb₃Al wire without Cu addition.

In addition, J_c (19 T, 4.2 K) of the Cu-added Nb₃Al wire is 1000 A/mm², which is about 10 times larger than that of the commercialized (Nb, Ti)₃Sn wire. Therefore the Cu-added Nb₃Al wire is a very attractive superconductor for high-field applications. Through TEM observations we found many stacking faults in the Cu-added Nb₃Al, while no stacking fault in the diffusion processed Nb₃Al. The Cu-addition seems to make the Nb-Al supersaturated bcc phase unstable, and cause the transformation from bcc to A15 during the quenching. Then the transformation occurs at very high temperature with very short duration, resulting in excellent values of T_c , B_{c2} and J_c in the Cu-added Nb₃Al.

(Received October 25, 2001; Accepted January 15, 2002)

Keywords: multifilamentary superconductor, Cu added Nb₃Al, rapid quench, stacking faults, critical temperature, critical current density

1. 緒 言

化学量論組成の Nb₃Al 化合物は、現在実用化されている Nb₃Sn 化合物線材より高い臨界温度 T_c および上部臨界磁束密度 B_{c2} を持っている。しかし超伝導特性の優れた化学量論組成の Nb₃Al 相は 2100 K 付近の高温でのみ安定しており、低温では化学量論組成からずれた Nb に富む Nb₃Al 化合物が安定であることが Nb-Al 2 元状態図の研究により明らかにされている¹⁾。その上、Nb と Al の拡散反応による Nb₃Al 生成速度は非常に遅い。拡散速度が遅い欠点を回避する方法として Nb と Al の拡散距離を短くし、多量の拡散対を線材中にもうけ、低温で熱処理する方法が提案された。すなわち粉末冶金法²⁾、ジェリーロール法 (Jelly-Roll)³⁾、ニオブチューブ法 (Rod-in-Tube)⁴⁻⁷⁾、CCE 法 (Clad Chip Extrusion)⁸⁾ などである。これらの方法を使うと少なくとも低・中磁束密度領域において実用 Nb₃Sn 線材と比較して優れた臨界電流密度 J_c 特性を持つ Nb₃Al 線材を得ることができる。

ただし、前述した理由により、化学量論比から組成がずれるため B_{c2} の低下が著しく、14 T 以上の高磁束密度領域では Ti 添加で高磁束密度特性を向上させた実用 Nb₃Sn 線材の J_c より劣る。一方、Nb-25 at% Al を 2273 K 付近から急冷すると準安定な過飽和 bcc 固溶体が生成する。この合金を 950 ~ 1200 K で熱処理して A15 相を析出 (変態) させる方法が提案された。この方法は微細な結晶組織で組成が化学量論比に近い準安定な A15 相を生成できる利点がある。過飽和 bcc 固溶体の作製としてはスパッタ法⁹⁾、融体急冷法¹⁰⁾、高温加熱試料の液体金属中への落下法¹¹⁾ 等で可能なことが報告されているがいずれの方法も多芯線構造の長尺線材を作製するには不適當であった。

1993 年に我々は化学量論比に近い組成で、高い J_c を持つ、長い Nb₃Al 極細多芯線を製作する方法として急熱急冷変態法 (Rapid-Heating/Quenching and Transformation)¹²⁾ を提案した。これは、Nb/Al 複合多芯線を出発材料としてこれを真空中で連続的に移動させ、約 2300 K に通電により急加熱したのち溶融 Ga 浴中へ導くことにより急冷し、過飽

和 bcc 固溶体フィラメントを多数含んだ長尺多芯線を作製する方法である．ついでこの線材に 1300 K 以下の時効析出熱処理を施すと、0～26 T の全磁束密度領域で J_c 特性の極めて優れた Nb₃Al 極細多芯超伝導線が得られる．この急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材は優れた耐歪特性¹³⁾を示すばかりでなく、現在一般に高磁束密度用超伝導体として用いられているブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線¹⁴⁾と同程度の高い $T_c = 17.9$ K および $B_{c2} = 25.8$ T を持ち、 $J_c(15-23$ T, 4.2 K) は 2～5 倍大きい値を示した．

最近、我々は急熱急冷法 Nb₃Al 線材へ Cu を添加すると超伝導特性が大幅に向上することを発見した．ニオブチューブ法で作製した Nb/Al-Cu 複合多芯線材を適当な条件下で急熱急冷処理すると、無数の積層欠陥を持った Nb₃Al A15 相が直接生成される．これに対し Cu 添加していない線材では同一の急熱急冷条件下で過飽和 bcc 固溶体が生成する．急熱急冷後の Cu 添加線材は結晶秩序度の低い Nb₃Al が生成するため超伝導特性はさほど優れてはいないが、973～1073 K で後熱処理すると、超伝導特性は著しく改善され、 $T_c = 18.3$ K および $B_{c2} = 29.2$ T が得られ、 J_c も著しく向上した．本研究では、Cu 添加試料における線材組織と超伝導特性の関連や、Cu 添加量、Al-Cu 芯径、急熱急冷条件等が超伝導特性に及ぼす影響を検討したのでここに報告する．

2. 実験方法

Nb/Al-Cu 極細多芯複合線は Fig. 1 に示すように Nb/Al-Cu 複合線を多数本束ねて伸線加工するニオブチューブ法により作製した．芯材としては、仕込み組成 Al-2 at%Cu (溶製後の分析値：Al-2.5 at%Cu) および Al-5 at%Cu (溶製後の分析値：Al-5.2 at%Cu) 合金をタンマン溶解炉を用いアルゴン雰囲気中で溶製し、793 K-3.6 ks での均質化処理の後、溝ロールおよびスウェーピング加工により外径 6.9 mm および 3.68 mm の丸棒に加工した．Al-Cu 合金径が 6.9 mm のものは外径 14 mm、内径 7 mm の Nb 管へ挿入し、Al-Cu 合金径が 3.68 mm のものは 3.7 mm の穴を 7 つ開けた外径 20 mm の Nb へ挿入し、単芯および 7 芯複合体を作製した．Nb は焼鈍と表面清浄化のため、あらかじめ 10^{-4} Pa 台の真空中で 1073 K-3.6 ks の熱処理を施した．これらの Nb/Al-Cu 複合体を溝ロールおよびカセットローラーダイスで線径 1.14 mm まで伸線加工し、これを切断し、外径 20 mm、内径 14 mm の Nb 管へ 121 本束ねて挿入した．この 121 芯 Nb/Al-Cu 多芯複合体 (1 次スタック材) を同様の方法により線径 1.14 mm まで伸線加工した．さらにこれらの 1 次スタック線を Nb 管へ 121 本挿入し、同様の方法により伸線加工し、外径 0.74 mm の Nb/Al-Cu 極細多芯複合線を作製した．7 芯から出発したものについては Al-Cu 合金芯径の影響を見るために外径 0.5 mm まで細くし、最終的に Al-Cu 合金芯径が 0.4, 0.6, 1.5 μ m となる 3 種類の線材を作製した．

本研究における複合線のマトリックス Nb 断面積と 1 次スタック領域 (化学量論組成を仮定した場合の生成しえる Nb₃Al の最大期待断面積) の比 (Nb 比) は約 3 であった．実用上、線材の全断面積当たりの J_c を増加させるにはこの比

Fig. 1 Fabrication process of Nb/Al-Cu precursor wire.

率は小さい方が望ましいが、2300 K の熱処理で線材がある程度の強度を持つことが望ましいので余剰の Nb は不可欠であるともいえる．現在までの実験的検討によればこの比は 0.45 まで減少可能である¹⁵⁾．

得られた線材は連続急熱急冷装置¹²⁾を用いて、急冷速度および高温での保持時間の影響を見るために 0.4, 1.0, 2.5 m/s の 3 種類の線材移動速度で急熱急冷処理を行った．まず、供給リールから一定の速度で送り出された Nb/Al-Cu 極細多芯複合線は、電極ブリーと液体 Ga 電極との間 (0.1 m) で定電圧電源 (7.7～27 V) により通電加熱される．次いで高温に加熱された Nb/Al-Cu 極細多芯複合線は冷媒を兼ねた液体 Ga 電極 (約 320 K) 中を通過し、急速に冷却され、巻取りリールへ巻取られる．これらの工程は 3×10^{-3} Pa の真空中で行われた．急熱急冷条件を最適化すると、Cu 無添加の場合線材中には過飽和 bcc 固溶体相が出来るが、Cu を添加した試料の場合、積層欠陥を無数に含んだ A15 相が直接生成される．

得られた多芯線は塩酸、次いで硝・フッ酸液でエッチングし線材表面に付着した Ga を除去した．その後、結晶秩序度を向上させるために、真空中で 973～1173 K (3.6～691.2 ks) の追加熱処理を施した．

試料の組織観察は光学顕微鏡、X 線回折装置、TEM により行った．X 線回折では、Nb マトリックスを含んだ試料から得た回折線パターンを観測したが生成相の体積率が低いのでその回折強度は微弱である．微弱な生成相の X 線回折強度を相対的に増すため線材の縦断面をエメリー研磨とバフ研磨して生成相を X 線照射面に露出させた状態で X 線回折を行った．TEM 観察試料はダイヤモンドカッターで切り出し

Fig. 2 Cross-sectional photograph of the RHQ-processed Nb₃Al wire added with 2.5 at% Cu.

たものを収束イオンビーム(FIB)装置を使用して薄膜試料を作製し、TEM 観察は冷陰極電界放出型透過電子顕微鏡を用い、同時にエネルギー分散型 X 線分光器で局所組成分析も行った。

超伝導特性は 4 端子抵抗法により測定した。 T_c は常伝導抵抗の半分の値を示す温度と定義した。臨界電流 I_c は磁束密度を電流方向に対して垂直に印加し試料電流を増加させて距離 10 mm の端子間に 1 μ V の電圧が発生する電流値と定義した。本論文での J_c は I_c を熱処理前の 1 次スタック領域の面積(化学量論組成を仮定したときの Nb₃Al 生成断面積の最大期待値)で除した数値として定義した。4.2 K における B_{c2} は Kramer plot¹⁶⁾ から外挿して、関数 $J_c^{1/2} B_{c2}^{1/4}$ の値がゼロとなる磁束密度と定義した。

3. 実験結果と考察

Al-Cu 合金の焼鈍後のビッカース硬さ Hv は 70~80 であり Nb の Hv=95 と比較して約 2 割程度柔らかく、さらに Al-5.2 at% Cu 合金には Cu に富む析出物が多数存在し Nb との複合加工が出来るか心配したが、Fig. 2 の追加熱処理後の典型的な線材横断面写真が示すように、線材は多芯線構造が保たれておりニオブチューブ法での複合線伸線加工は良好であった。なお、Al-10 at% Cu 合金も溶解したが、合金中に Cu に富む化合物がデンドライト状に生成し、非常に脆く、合金自体の加工が出来なかった。

急熱急冷熱処理において、複合線は移動しながら通電加熱されるため、複合線の温度は全体が同時に上昇するのではなく、電極間で線材長手方向に温度勾配があり液体 Ga 電極付近の急冷される直前で最高値に達する。したがって線材が最高加熱温度付近の極めて高温になっている時間は、通電時間の 1/10 またはそれ以下であり、0.004~0.025 s 以下の極めて短い時間である。

最高加熱温度は通電加熱時の設定電圧を制御して変化させた。Fig. 3 に通電加熱条件から計算した加熱エネルギー密度

Fig. 3 T_c vs. heating energy density (J) curves for the Cu-added RHQ-processed Nb₃Al wire. The J is the supplied energy density during the pulsed heating. ○: after ordering heat treatment, ●: before ordering heat treatment.

と T_c との関係を示す。加熱エネルギー密度が大きくなるほど最高加熱温度は高くなる。黒塗りの印で表した急熱急冷処理したままの T_c は加熱エネルギー密度を大きくするにしたがって、徐々に上昇し 4.5 $J \cdot mm^{-3}$ を越えると、いったん減少する。さらに加熱エネルギー密度を大きくしていくと T_c は再び上昇し、ピークをとった後減少する。1023 K で後熱処理した試料の T_c も同様な傾向を示す。TEM 観察によると、加熱エネルギー密度が 4.5 $J \cdot mm^{-3}$ 以下の場合、通常の拡散反応によって A15 相が生成し、その A15 相中には積層欠陥は観察されない。一方、4.5 $J \cdot mm^{-3}$ 以上になると積層欠陥が A15 相中に観察された。後熱処理によって結晶の秩序度が向上し、 T_c は急熱急冷後の 12~15 K から 18 K 前後の値に上昇する。この Cu 添加線材で最高の T_c として 18.3 K が得られた。また、常伝導-超伝導遷移温度幅は急熱急冷後大きいもので約 1.5 K あったものが、後熱処理により 0.2 K 以下になった。

Fig. 4 に加熱エネルギー密度と後熱処理後の J_c との関係を示す。 J_c の加熱エネルギー密度に対する変化は T_c と同様な傾向を示すが、変化の大きさは非常に大きい。加熱エネルギー密度が 5.8 $J \cdot mm^{-3}$ 以上の領域の J_c の急激な減少は、高温になりすぎたため Al が Nb シースと反応し Nb₃Al 相の組成がずれるためと考えられる。これは横断面の観察で Nb₃Al フィラメントが太くなることから容易に推察される。加熱エネルギー密度が 4.5 $J \cdot mm^{-3}$ 以下の通常の拡散反応によって得られた A15 相の J_c は 5.0~5.6 $J \cdot mm^{-3}$ の積層欠陥が見られるエネルギー密度領域で作られた A15 相と比べ明らかに J_c が劣っている。また、4.3 $J \cdot mm^{-3}$ 以下となると 26 T で超伝導を示さない。実用上便利なことに積層欠陥を含む Nb₃Al が生成される加熱エネルギー密度領域は比較的広く、しかも多少加熱エネルギー密度が変わっても T_c や J_c に大きな変化が見られない。従って、この領域では急熱急冷条件が多少変わっても、得られる超伝導特性は大きな変化は無いこととなり、実用上、超伝導特性の再現性が容易となり便利で

Fig. 4 J_c vs. heating energy density (J) curves for the Cu-added RHQ-processed Nb_3Al wire with a parameter of magnetic flux density.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the as-quenched Nb/Al wire and the as-quenched Nb/Al-2.5at%Cu wire.

ある。なお、本報告ではこれ以降、この積層欠陥を含む Nb_3Al の超伝導特性について主に述べる。

Fig. 5 に無添加と Cu 添加線材の急熱急冷処理後の X 線回折図を示す。Cu を添加しない普通の急熱急冷 Nb_3Al 線材は加熱エネルギー密度が $5.3 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 前後の場合、過飽和 bcc 固溶体相が出来るが、Cu 添加の場合は A15 相が直接生成していることが分かる。この A15 相は後熱処理により結晶の秩序度が向上し、これまでに得られた最高の T_c は 18.3 K である。この T_c 値は Cu 無添加の急熱急冷変態法 Nb_3Al 線材の T_c より 0.5 K 程度高く、従って、化学量論組成に近い A15 相になっていると考えられる。Fig. 6 にこれまでに報告されている Nb_3Al の格子定数と Nb_3Al 相中の Al 濃度の関係を示す¹⁾。X 線回折から得られた Cu 添加 Nb_3Al の格子定数は 0.51815 nm である。一方、Cu 無添加の急熱急冷変態法 Nb_3Al の格子定数は 0.51866 nm¹⁷⁾ であり、本研究の Cu 添加は無添加の Nb_3Al と比べるとたしかに化学量論組成に近い格子定数の小さい A15 相が生成している。なお化学量論組成では格子定数 0.5180 nm で 19.1 K の T_c が得られることが報告されている¹⁸⁾。

Fig. 7 に Al-Cu 合金芯径を変えたときの J_c - B 曲線を示す。実験は超伝導特性の良い 2.5 at%Cu 添加線材で行っ

Fig. 6 The variation of the lattice parameter with composition for the A15 phase of the Nb-Al system¹⁾.

Fig. 7 J_c vs. B curves for the Cu-added RHQ-processed Nb_3Al wire, as a parameter of Al-Cu alloy diameter in the precursor wires.

た。芯径が 0.6 μm の試料と比較して 1.5 μm の試料は T_c はあまり変わらないが J_c 値が 1/3 以下と非常に低いことが分かる。これは、後述の TEM 観察の結果から分かるように芯径が 1.5 μm 試料は急熱急冷処理において Nb と Al の拡散距離が長いために、全部が A15 相にならずに線材中に残留 Nb や σ 相 (Nb_2Al) が多く存在しており、芯径が 0.6 μm の試料と比較して生成した A15 相の量が少ないためと考えられる。ただし、芯径を 0.4 μm までさらに小さくしても J_c 値に大きな変化は見られなかった。この芯径の細い線材の T_c は 18.6 K と高い値を示したが、常伝導-超伝導遷移温度幅が広く、完全に超伝導になる温度は芯径が 0.6 μm の試料と同程度であることから、線材中の T_c の高い部分は極めて少量であったと思われる。

Fig. 8 に Al-Cu 合金芯径が 1.5 μm の試料の後熱処理後の TEM 観察写真を示す。急熱急冷処理後の Cu 無添加の Nb_3Al 線材は X 線回折の結果からも分かるように過飽和 bcc 固溶体が出るが、Cu を添加すると急熱急冷処理後に結晶秩序度の悪い A15 相が直接生成される。合金芯径が 1.5

Fig. 8 Cross sectional transmission electron micrograph of a filament in the Nb/Al-2.5 at%Cu wire annealed at 1023 K after the RHQ-treatment. Al-2.5 at%Cu core diameters in the precursor wire were 1.5 μ m.

Fig. 9 Cross sectional transmission electron micrograph of a filament in the Nb/Al-2.5 at%Cu wire annealed at 1023 K after the RHQ-treatment. Al-2.5 at%Cu core diameters in the precursor wire were 0.6 μ m.

μ m と太い場合、フィラメント中に A15 相のほか σ 相や残留 Nb が観察される。特に σ 相の割合が非常に大きいことが分かる。このため合金芯径が 1.5 μ m の試料の計算上の J_c を低く見積もる結果となった。添加した Cu は組成分析によると、残留 Nb と A15 相の界面、A15 相結晶粒界、A15 相と σ 相の結晶粒界に相対的に多く存在した。A15 相や σ 相の結晶中にも少量存在するが、残留 Nb 中にはほとんど観察されなかった。

Fig. 9 に Al-Cu 合金芯径が 0.6 μ m の試料の後熱処理後の

Fig. 10 Transmission electron micrographs of A15 phases in the Cu-added RHQ-processed Nb₃Al wires, as-quenched and annealed after the RHQ-treatment. The Al-2.5 at%Cu core diameters were 0.6 μ m. Many stacking faults exist parallel in an A15 subgrain.

TEM 観察写真を示す。合金芯径を 0.6 μ m まで細くすると TEM 観察範囲では σ 相は全く観察されず、A15 相と残留 Nb だけが観察された。X 線回折結果からも σ 相は観察されず、 σ 相が存在するとしても極めて微量であると考えられる。A15 相結晶粒は数百 nm から数 μ m の大きさが有り、それぞれの結晶粒は多数のサブグレインより構成されており、サブグレイン内の傾斜角は極めて小さい。サブグレインの大きさは 100 nm 程度である。このようなグレイン、サブグレインおよび積層欠陥より構成される階層構造の複雑な格子欠陥は RHQT 法 Nb₃Al 中にも観察され、その寸法も類似している。

なお、フィラメント中に Nb が残存していることから計算で得られる J_c は A15 相当りの J_c より低く見積もられており、さらなる最適化により J_c の向上は可能であると思われる。

Fig. 10 に Al-Cu 合金芯径が 0.6 μ m の試料の急熱急冷後および後熱処理後の A15 相の TEM 観察写真を示す。急熱急冷処理したままの線材には A15 相中に無数の積層欠陥が数 nm 間隔で存在している。この試料を 1023 K で後熱処理すると積層欠陥間隔は約 20 nm に広がり、結晶秩序度が向上し、優れた超伝導特性を持つ A15 相へ変化する。なお、(1)急熱急冷変態法 Nb₃Al では積層欠陥が観察され、(2)拡散生成した Nb₃Al 中には積層欠陥が観察されないこと、(3)Cu 添加して適当な条件で急熱急冷処理した Nb₃Al 中には積層欠陥が存在することおよび(4)積層欠陥生成が bcc→A15 相変態に伴う余剰 Al のはけ口となっていること等を考慮すると¹⁹⁾、Cu 添加が過飽和 bcc 相を不安定化させ、急冷時に bcc→A15 相変態を起こしたと考えると一番自然である。この考え方は、また、変態が極めて高い温度で行われたことを示唆しており、この製法により化学量論組成に近い Nb₃Al が生成し優れた超伝導特性が得られた事実もうまく説明できる。

Fig. 11 に 2.5 at%Cu および 5.2 at%Cu 添加線材の J_c - B 曲線を示す。線材は超伝導特性の良い Al 合金芯径が 0.6 μ m 試料を用いて実験を行った。比較のために 2.5 at%Cu 線材の急熱急冷後の試料も示してある。急熱急冷しただけの試料

Fig. 11 Typical J_c vs. B curves for the Cu-added RHQ-processed Nb_3Al wires added with 2.5 and 5.2 at%Cu. The wires were RHQ-treated with velocities of 1 m/s.

Fig. 13 Typical J_c vs. B curves for the Cu added RHQ-processed Nb_3Al wire with a parameter of wire velocity during the RHQ-treatment. The wires were heat treated at 1023 K after the RHQ-treatment.

Fig. 12 T_c and B_{c2} (4.2 K) vs. Cu content curves for the Cu-added RHQ-processed Nb_3Al wire.

は T_c が低いことから分かるように化学量論組成に近い A15 相ではあるが結晶秩序度が悪く、 J_c 値は極めて低い値を示し、14 T で常伝導になってしまう。しかし、1023 K の後熱処理により結晶の秩序度が向上し、極めて高い J_c および B_{c2} を示す。2.5 at%Cu に比べ 5.2 at%Cu 添加線材の T_c は若干低い程度であったが J_c は 1/2 以下と大きく低下した。

Fig. 12 に Al-Cu 合金芯への Cu 添加量と T_c および B_{c2} との関係を示した。Cu 添加急熱急冷法の Nb_3Al は Cu 添加なしの急熱急冷変態法 Nb_3Al より T_c 、 B_{c2} 共に高い。最近、菊池らにより急熱急冷処理をもう 1 回行って、パルス状高温加熱により、高温短時間変態を行う 2 段急熱急冷法 (DRHQ 法) が提案された²⁰⁾。この製法では化学量論組成に極めて近い Nb_3Al が生成していると考えられているが、その 2 段急熱急冷法に比べると、 T_c 、 B_{c2} は少し低い。おそらく高温で変態するという条件下で比較するならば点線で示したように Cu 添加により徐々に T_c 、 B_{c2} が低下すると考えることが出来る。なお、Al への Cu 固溶限度が約 2.5 at% であることから、これ以上の高濃度の Cu 添加では Cu に富む第 2

相が存在するため Nb と Al との反応に影響を及ぼしている可能性もある。

Fig. 13 に急熱急冷処理時の線材移動速度を変えたときの J_c - B 曲線を示す。線材の移動速度が遅いほど最高加熱温度付近での保持時間が長くなることを意味する。線材はこれまでの実験結果において一番特性が良かった芯径が 0.6 μm の試料を用いて行った。線材移動速度を変化させても、得られる T_c としては 18.2~18.3 K とほとんど変わらない値を示すのにも関わらず、線材移動速度を 2.5, 1.0, 0.4 m/s と遅くするにしたがって J_c 特性は向上した。前述したが、急熱急冷処理時の通電時間としてはそれぞれ 0.04, 0.1, 0.25 s であるが、最高加熱温度付近での保持時間としてはその 1/10 またはそれ以下である。したがって、線材移動速度が速い 2.5 および 1.0 m/s の場合、A15 相が均一組成になるための保持時間としては短すぎると考えられる。さらなる特性の向上をめざしてもっと遅い 0.4 m/s 以下の速度で実験することが考えられるが、本急熱急冷装置の速度制御機構の関係で 0.4 m/s 以下の速度ではコントロールが困難になるため、この実験は行っていない。ただし、Al が常に Nb マトリックスと少し反応していることを考えると、線材移動速度を遅くしすぎても反応が進みすぎ、Al が Nb シースへ拡散する量が増加し、A15 相が化学量論組成からずれる可能性もある。

Fig. 14 に種々の急熱急冷法で作製した Nb_3Al 線材の J_c - B 曲線を示す。DRHQ 法については前述したが、TRUQ 法²¹⁾ は竹内らによって提案された製法で、bcc→A15 相変態に伴う変態熱を利用してパルス状に自己加熱する方法であり、やはり高温短時間変態を行い、化学量論組成に近い Nb_3Al を生成させる方法である。比較のためにブロンズ法で作製した (Nb, Ti)₃Sn 線材の J_c - B 曲線も示してある。本研究の Cu 添加 Nb_3Al 線材は 23 T 以下の磁束密度領域で J_c が最も優れていることが分かる。それ以上の磁束密度領域でも DRHQ 法 Nb_3Al 線材と類似した特性を示し、Cu 添加が急熱急冷法 Nb_3Al 線材の特性改善に有効であることが分かる。さらに、現在、高磁束密度用超伝導体として実用されているブロンズ

Fig. 14 Typical J_c vs. B curves for the RHQT-processed Nb₃Al wire, the Cu-added RHQ-processed Nb₃Al wire, the DRHQ-processed Nb₃Al wire, and the TRUQ-processed Nb₃Al wire. J_c vs. B curve for the bronze-processed (Nb, Ti)₃Sn wire is also shown for comparison in this figure.

法(Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線¹⁴⁾と比較すると J_c は 20 T で約一桁大きい。このような優れた特性を持つ Cu 添加 Nb₃Al 線材が実用化されると、4.2 K 運転で 25 T 級超伝導マグネットが、また 1.8 K 運転で 28 T 級超伝導マグネットが実現可能となるであろう。

4. 結 論

急熱急冷変態法 Nb₃Al 超伝導線材の高磁束密度特性を改善するために、Al 芯へ Cu を微量添加した急熱急冷法 Cu 添加 Nb₃Al 線材を作製した。この線材の組織や急熱急冷条件等が超伝導特性に及ぼす影響について検討を行った。

(1) Cu を添加した Al 合金芯と Nb との複合加工性は極めて良好であり、Nb₃Al 生成後も多芯線構造(1 次スタック部分を除いて)は保たれる。

(2) 最適加熱エネルギー密度で急熱急冷処理をすると、Cu を添加しない普通の急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材は過飽和 bcc 固溶体相が出来るが、Cu を微量添加すると無数の積層欠陥を持った A15 相が直接生成する。この線材に後熱処理を施すと結晶秩序度が向上し、化学量論組成に近い、超伝導特性の優れた Nb₃Al 線材が得られる。

(3) Cu 添加により過飽和 bcc 固溶体が不安定になり、急熱急冷処理の急冷時の初期に bcc→A15 相の変態が起こったと仮定すると、Cu 添加により積層欠陥を持つ化学量論組成に近い A15 相が直接生成し、超伝導特性が大幅に向上することを矛盾なく説明できる。

(4) 超伝導特性に及ぼす Al-Cu 合金芯径の影響を 1.5, 0.6, 0.4 μm の 3 種類で検討した結果 0.6 μm が最適であった。0.6 μm と 0.4 μm の超伝導特性は類似した結果が得られたが、1.5 μm では Nb と Al 合金の反応距離が長すぎるため Nb と Al が有効に使われず線材中の A15 相の量が相対的に少なくなり、 J_c - B 特性が 1/3 以下であった。

(5) 超伝導特性に及ぼす Cu 添加量の影響を 2.5 at%Cu 添

加と 5.2 at%Cu 添加で比較すると、 T_c および B_{c2} は 2.5 at%Cu 添加の方が若干良い程度であったが、 J_c - B 特性は 2.5 at%Cu 添加の方が 2 倍以上良い特性を示した。

(6) 急熱急冷処理時の線材の移動速度を変化させ、急冷速度および最高加熱温度付近での保持時間の影響を検討した結果、Al-Cu 合金芯径が 0.6 μm の線材では線材移動速度が遅い 0.4 m/s で優れた超伝導特性を示した。なお、過飽和 bcc 固溶体相が出来る Cu を添加しない普通の急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材では線材移動速度の影響はほとんどない。

(7) 現在までに Cu 添加 Nb₃Al 線材で得られた最も高い T_c , J_c (19 T, 4.2 K) と B_{c2} (4.2 K) は、それぞれ 18.3 K, 1×10^3 A/mm², 29.2 T と極めて高い。特に高磁束密度中での J_c がすばらしく高く、20 T で実用 (Nb, Ti)₃Sn 極細多芯線より一桁高い J_c 値を示した。このため超高磁束密度用超伝導線として極めて有望である。

本研究の高磁束密度下での J_c 測定は物質・材料研究機構 強磁場グループ(TML)の高磁束密度マグネット群を使って行われた。本研究を支えてくれた強磁場グループ各位および関係者各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. L. Jorda, R. Flükiger and J. Müller: J. Less-Common Met. **75** (1980) 227-239.
- 2) R. Akihama, R. J. Murphy and S. Foner: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 274-277.
- 3) Y. Yamada, N. Ayai, K. Takahashi, K. Sato, M. Sugimoto, T. Ando, Y. Takahashi and M. Nishi: Adv. Cryogen. Eng. **40** (1994) 907-914.
- 4) Y. Iijima, T. Takeuchi and K. Inoue: Cryogen. Eng. **23** (1988) 296-301.
- 5) T. Kuroda, H. Wada, Y. Iijima and K. Inoue: J. Appl. Phys. **65** (1989) 4445-4447.
- 6) T. Takeuchi, M. Kosuge, Y. Iijima, A. Hasegawa, T. Kiyoshi, F. Matsumoto and K. Inoue: J. Japan Inst. Metals **55** (1991) 472-480.
- 7) T. Takeuchi, T. Kuroda, K. Itoh, M. Kosuge, Y. Iijima, T. Kiyoshi, F. Fukutomi and K. Inoue: J. Fusion Energy **11** (1992) 7-18.
- 8) S. Saito, C. Ikeda, K. Ikeda and S. Hanada: J. Japan Inst. Metals **54** (1990) 737-740.
- 9) S. D. Dahlgren: IEEE Trans. Magn. **MAG-11** (1975) 217-220.
- 10) K. Togano, T. Takeuchi and K. Tachikawa: Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 199-201.
- 11) G. Webb: Appl. Phys. Lett. **32** (1978) 773-775.
- 12) Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi and K. Inoue: Adv. Cryogen. Eng. **40** (1994) 899-905.
- 13) T. Takeuchi, Y. Iijima, K. Inoue, H. Wada, B. ten Haken, H. H. J. ten Kate, K. Fukuda, G. Iwaki, S. Sasaki and H. Moriai: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 122-124.
- 14) K. Kamata, H. Moriai, N. Tada, T. Fujinaga, K. Itoh and K. Tachikawa: IEEE Trans. Magn. **21** (1985) 277-280.
- 15) A. Kikuchi, Y. Iijima, M. Kosuge and K. Inoue: to be published in Adv. Cryogenic Eng. **47-48** (2002) in press.
- 16) M. Suenaga: *Superconducting Materials Science*, (Plenum Pub. Co., 1981) 201.
- 17) Y. Iijima, T. Takeuchi and K. Inoue: J. Japan Inst. Metals **61** (1997) 829-835.
- 18) J. L. Jorda, R. Flükiger, A. Junod and J. Müller: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 557-560.
- 19) A. Kikuchi, Y. Iijima and K. Inoue: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11** (2001) 3615-3618.
- 20) A. Kikuchi, Y. Iijima and K. Inoue: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11** (2001) 3968-3971.
- 21) T. Takeuchi, S. Banno, T. Fukuzaki and H. Wada: Supercond. Sci. Technol. **13** (2000) 11-14.