極細多芯超伝導線のメタラジー

—構造設計・拡散反応制御による 新材料の創製—

竹内孝夫*

1. はじめに

超伝導状態では電気抵抗がゼロである。超伝導線で巻いたコイル(超伝導マグネット)に大きな電流を流すと、電力損失を伴わずに強磁場を発生できる。しかし、すべての超伝導線が強磁場発生に向いているわけではない。“極細多芯構造”と呼ばれる断面構造(図1)を有しているもののみである。銅などの常伝導金属マトリックス中に極めて細い超伝導フィラメントが多数整然と積み重ねられた構造で、その蜂の巣を想わす特徴的な断面構造は長い超伝導線のどこを切っても同じように現れる。いかにも先端技術らしく芸術的な風格さえ感ぜられる断面構造である。しかし、高度な複合加工技術を駆使して、なぜこのような構造を作り込む必要があるのか。

本稿では、まず、極細多芯構造の元来の役割を電磁気的な観点から概説する。次に、極細多芯構造を作り込むに適した製法で、 Nb_3Sn 化合物線材の製造法であるブロンズ法を紹介する。この製法には、材料設計、塑性加工、拡散熱処理、組織制御など、極細多芯線のメタラジーの要素技術が集約されている。最近の複合加工技術の進展はめざましく、交流損失の低下を目指してフィラメント径が従来より二桁も小さな数十 nm レベルで、また構成要素金属の種類も多岐にわたる、交流用超伝導極細多芯線が試作されている。このような微細な極細多芯構造が実現できると、これまでは単なる電磁特性を制御するための設計因子であった材質、数、径、間隔などのフィラメントに関するパラメータが、組成、化学ポテンシャル、界面構造などを制御する冶金パラメータとして意味を持つようになった。この極細多芯構造を積極的に利用することにより、拡散反応を制御して新材料を創製すること

図1 極細多芯構造の例。世界最高の 21.5 T の磁場を発生する超伝導マグネット⁽¹⁾に使用されているブロンズ法 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線(フィラメント数: 19×2449 , 平均フィラメント径: $4.5 \mu\text{m}$)の横断面組織。

や、磁束線のピン止め点である不均質点の分布の最適化により超伝導特性の高性能化が可能であることを示そう。

2. 極細多芯構造の役割

強磁場中では量子化された磁束線が超伝導体に侵入する。電流を流すと磁束線はローレンツ力を受けて動こうとする。もし磁束線が動く誘導起電力が発生し、電気抵抗ゼロで電流が流せない。そこで、転位網、結晶粒界、異相界面などの不均質点を超伝導体内部に導入し、この磁束線の動きをピン止めさせている。しかし、ピン止め力は温度が上がると減少

* 金属材料技術研究所強磁場ステーション主任研究官(〒305 つくば市千現1-2-1)

Metallurgy of Multifilamentary Superconductors—Fabrication of New Materials by Designing Structure and Controlling Diffusion Reaction—; Takao Takeuchi (National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: synthesis of A15 compounds, design of multifilamentary structure, bronze process, diffusion reaction, chemical potential, phase boundary, phase stability

1995年12月14日受理

する．そのため，何かの原因で一部の磁束線がピンからはずれて動くとジュール発熱で導体の温度が上昇し，ピン止め力は低下する．その結果，さらに磁束線が移動する．この悪循環により導体全体が温度上昇して常伝導状態に転移することがある．この磁気的不安定性⁽²⁾は，超伝導線の径をあるサイズより小さくすると抑制できる．このサイズは数十 μm である．実用上の導体としては数十 μm の線径では電流容量が小さすぎる．電流容量を大きくするためには，この細い超伝導フィラメントを多数束ねればよい．フィラメント同士が接触すると有効フィラメント径が大きくなるので，多数の超伝導フィラメントが常伝導金属中に分散して埋め込まれた構造の極細多芯線が開発された．

このような極細多芯構造に作り込んでも，導体内の一部で超伝導が破れて発熱することがある．これに備えて熱や電気伝導度のよい銅をマトリックスとして用いる．超伝導体中に常伝導領域が発生した場合，一時的に電流が銅マトリックスにバイパスする．熱が液体ヘリウムで除去されて再びその部分が超伝導になると，電流は銅から超伝導体に戻る．

3. ブロンズ法

極細多芯構造は，超伝導が磁気的不安定性によって破れないように，また部分的に破れても元の状態に復帰できるように，二重の意味で超伝導線の安定性に寄与している．したがってこの構造を有して，さらに磁束線のピン止め中心である各種不均質点を高密度で導入できることが，実用的な超伝導線材の製造方法として重要である．10 T 以上の強磁場発生では上部臨界磁場 H_{c2} の高い Nb_3Sn や V_3Ga などの A15 型金属間化合物が使用されている．これら化合物での代表的な磁束線のピン止め中心は結晶粒界である．

拡散反応を巧妙に制御したブロンズ法⁽³⁾は，この Nb_3Sn (V_3Ga) 化合物に対し，ピン止めに有効な微細結晶粒組織で，しかも極細多芯線で，その成形を可能にする．化合物自身は脆弱でインゴットからの直接成形が不可能である． Nb (V) と Sn (Ga) から構成される複合線の拡散反応では，1200 (1370) K より高温であると Nb_3Sn (V_3Ga) だけが生成するが結晶粒の粗大化が避けられず，逆にそれより低温であると Sn (Ga) に富んだ中間化合物の NbSn_2 , Nb_6Sn_5 (V_2Ga_5 , V_6Ga_5) が拡散生成してしまう．一方，ブロンズ法では， Cu-Sn (Ga) 固溶体 (ブロンズ) のマトリックスと Nb (V) の芯から構成される複合体を出発材料にし，800~1000 K の低温で熱処理しても，その界面に目的の Nb_3Sn (V_3Ga) だけを拡散生成できる (図 2)． Sn (Ga) に富んだ中間化合物の生成が回避できるのは，ブロンズ中では Sn (Ga) の化学ポテンシャルが適当に低下するためである．別の表現をすれば， Nb_3Sn (V_3Ga) がブロンズと Nb (V) の間の拡散経路上の唯一の相であること (図 3(a)) を利用している．この製法の特徴は，

図 2 ブロンズ法による Nb_3Sn 極細多芯線の製造工程．中間焼鈍温度は ~ 773 K で， Nb_3Sn 拡散生成熱処理の温度より低い．熱処理中に Sn が拡散して安定化材を汚染しないように拡散バリアが配置されている．

図 3 800~1000 K での Nb (V) とブロンズ間の拡散経路の概略図⁽⁴⁾．
(a) Cu-Sn-Nb 系，(b) Cu-Si-V 系，(c) Cu-Al-Nb 系．

- (1) 化合物生成の手段として固相-固相拡散を利用するのでフィラメント構造をはじめから必要とする，
- (2) 化合物の構成元素で， Ga などそれ自身の塑性加工が困難な元素も，銅合金にすることで利用が可能である，
- (3) ブロンズの軟化温度が化合物生成温度より低いので中間焼鈍が可能であり，したがって断面減少率に制限がない，
- (4) 延性に富む金属 (合金) 同士を複合した一種の中間素材の状態で成形加工を行うので，脆弱な金属間化合物を極細多芯構造に作り込むことができる，
- (5) 邪魔な中間化合物の拡散生成をバイパスできる，
- (6) 拡散生成温度が 2 元系と比べて数百度低いので微細な結晶粒組織が得られる，
- (7) 磁束線のピン止め中心として作用する粒界の密度が高く，磁束線の単位体積あたりのピン止め力 F_p が大きい．

4. フィラメントの微細化に伴う冶金的效果

極細多芯構造を得るためには、素線を多数本束ねてシース管に組み込む工程(スタック工程)を2または3回繰り返す(図2)。静水圧押し加工は異なる変形能を有する金属(合金)同士の複合体を均一に変形させるのに有効で、これを利用することによりフィラメント径が数十 nm の交流用極細多芯線の製造が可能になった。

このようなフィラメントの微細化に伴い、これまでは見過ごされてきた極細多芯構造自身の冶金的效果が認識されるようになった。例えば、最適熱処理条件はフィラメント径が小さいほど低温・短時間側にシフトする。同じ体積反応率を得るのに拡散距離が短いので短時間で済む。そのため、結晶粒の粗大化は抑制されて磁束線のピン止め中心である粒界の密度が増加し、 F_p が増加する。これに伴い化合物の臨界電流密度 J_c したがって線材の全断面積あたりの臨界電流密度 overall J_c も向上する(図4)。この最適熱処理温度の低下は、超微粉を用いた時の焼結温度の低下と同じ現象として理解できる。フィラメントの微細化とともに、拡散距離は減少し、異相(フィラメント/マトリックス)界面密度は増大する。極細多芯構造で制御可能な冶金パラメータを表1に整理する。これらのパラメータは、断面構成と最終加工率をあらかじめ設定することにより、任意の大きさに作り込むことが可能である。したがって、極細多芯構造を冶金パラメータとして積極的に利用すれば、拡散反応、相の安定性、材料特性に有効な不均質点の導入などの制御が可能になる。これは一つの材料開発の新しい方向を示唆する。Nb₃Sn や V₃Ga の拡散生

表1 極細多芯構造における冶金パラメータ

設計可能な断面構造	制御可能な冶金パラメータ
構成要素の材質・組成 フィラメントの数、径、 間隔、配置	異相(不均質点)の材質、大きさ、形状、 密度、分布 異相界面の材質、形状、密度、分布 拡散距離 結晶粒の大きさ 単位体積あたりの異相界面エネルギー 総モル量の比(overallの組成比) 化学ポテンシャル(活量)

成に有効であったブロンズ法は、同じ A15 型構造で潜在的に優れた超伝導特性を示す V₃Si や Nb₃Al の場合には、目的以外の化合物が優先的に生成するためそのまま適用できなかった(図3(b)(c))⁽⁴⁾。この V₃Si と Nb₃Al を例に、拡散反応の制御が可能であることを示そう。

(1) V₃Si 化合物の合成

Cu-Si 固溶体(ブロンズ[†])と V との拡散反応では2つの拡散経路が存在する(図3(b))。Si 濃度が1原子%以下の低 Si 濃度ブロンズを出発材料に用いると、V₃Si だけが生成する。しかし、V₃Si 層を厚く生成させるにはブロンズの体積率を大きくすることが必要で、その分 V₃Si の体積率は小さくなり結局 overall J_c は低い。一方、ブロンズ中の Si 濃度を高くすると Si の化学ポテンシャルも高くなり、V₃Si とブロンズの間 Si に富む V₅Si₃ がむしろ優先的に厚く生成してしまう。そのままでは overall J_c はやはり低い。

ブロンズ中の Si の残留濃度、したがって化学ポテンシャルは、V₃Si の生成とともに減少するはずである。ブロンズ中の残留 Si 量と化合物中への Cu の固容量はいずれも無視できるほど小さい(図3(b))。そのため高 Si 濃度のブロンズを出発材料に用いた場合でも、V とブロンズに含まれる Si の総モル量の比を V₃Si の化学量論比の3に設定すれば、未反応の V がなくなる頃には Si の化学ポテンシャルが十分低下し、いったん生成した V₅Si₃ は不安定化して V₃Si だけが最終的に安定な相になるであろう。ただし、それに要する熱処理時間が長くなると、V₃Si の結晶粒も粗大化して磁束線のピン止め中心である粒界の密度が減少し、 J_c したがって overall J_c の低下は不可避である。しかし極細多芯構造にすれば、V と Si の総モル量の比を任意の値に仕込むことで化学ポテンシャルを制御すること、また、V の芯径を細くして拡散反応を短時間で終了させることで結晶粒の粗大化を抑制することが可能である⁽⁵⁾。図5に示すように、Si が過剰に供給される場合(V/Si 比:1.4)、長時間の熱処理を行ってもブロンズ中の Si 濃度はほとんど低下せず、ブロンズ中の

図4 ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の overall J_c の熱処理時間依存性の概念図。overall J_c は、時間とともに単調増加して飽和する Nb₃Sn 化合物の層厚と結晶粒の粗大化に伴い単調減少する J_c の積に比例する。点線は結晶粒の粗大化が起らないと仮定した場合を示す。

[†] Nb₃Sn のブロンズ法を適用したもので、これらの固溶体も便宜的にブロンズと呼ぶ。

図5 種々の V 芯径と V/Si 総モル量比を有する Cu-Si/V 複合多芯線について、熱処理前の V 芯の半径で規格化した V₃Si と V₅Si₃ 化合物の層厚およびブロンズ中の残留 Si 濃度の熱処理時間依存性⁽⁵⁾。

Si の化学ポテンシャルも低下しないので、V₅Si₃ 層は成長を続ける。一方、V/Si 比を～3 に調節すると、ブロンズ中の Si 濃度は比較的速やかに低下する。それに伴い V₅Si₃ 層は成長が止まり、150 ks 付近から逆に分解を始め、かわって V₃Si 層が厚く生成する。V₃Si の体積率をさらに大きくするためには、より長時間の熱処理が必要で、V₃Si の結晶粒の粗大化が避けられない。しかし、V 芯径を 7.4 μm まで細くすると、拡散反応は短時間で終了する。フィラメント中の V₃Si の体積率は 360 ks で～90% にも達する。V 芯径を～1 μm まで細くすると、さらに短時間で拡散反応が終了でき、V₃Si の結晶粒を粗大化させずに体積率を向上できる。overall J_c は 5 T で 1.3×10^9 A/m² を越え、交流用 Nb₃Sn 極細多芯線に匹敵する大きな値が得られた。

ブロンズに含まれる Si の総量を若干多めに設計すれば、V₃Si フィラメントを被覆した状態で V₅Si₃ 化合物層を適当に残すことができる。これを高電気抵抗バリアとして活用すれば電氣的にフィラメントを結合させないことが可能である。これは Nb₃Sn 極細多芯線にない特徴で、V₃Si 極細多芯線材が新しい高性能・交流用化合物材料として期待されるゆえである⁽⁶⁾。

(2) Nb₃Al 化合物の合成

(i) Ag-Al-Nb 三元系

Nb₃Al へのブロンズ法の適用は、V₃Si の場合と比べて格

段に困難である。図 3(c) に示すように、Cu-Al 合金(ブロンズ[†])と Nb の拡散経路には、C14 型ラーベス相・三元化合物(Nb(Cu_xAl_{1-x})₂)などが安定に存在し、これらが拡散バリアとして作用するからである。一般に、C14 型化合物(AB₂)は構成元素の原子サイズ比 r_A/r_B (1.05～1.68 の許容範囲) で相の安定性が決まる。もし、Nb と互いに溶け合わない元素(M)で、その原子サイズが Cu から離れたものが存在すれば、M-Al 固溶体と Nb の複合体の拡散反応ではラーベス相の生成を抑制できる可能性がある。実際、Cu と比べて原子半径の大きな Ag を用いると、原子サイズ比が許容範囲より小さくなるのでラーベス相は生成せず、Ag-Al 固溶体/Nb₂Al/Nb₃Al/Nb の配置で二元系(Nb-Al)化合物だけが拡散生成できた⁽⁷⁾。Ag-Al 固溶体は Nb と良好な複合加工性を有するので多芯線化が容易で、これである程度の overall J_c の改善が認められた。しかし、 H_{c2} が低いため高磁場での J_c は極めて低い。これは、超伝導性の優れた化学量論組成(臨界温度 T_c : ～18 K) の Nb₃Al が 2000 K 以上でのみ安定で、低温では Al が不足した組成(21 原子%, T_c : 12 K) と Nb₂Al 相に相分離する Nb-Al 二元系の状態図に起因する。

(ii) Al-Nb 二元系

しかし、Nb と Al から構成される極細多芯線において、Al フィラメント径を数十 nm 以下にすると、低温でも化学量論組成に近い Nb₃Al の生成が可能になる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。ただし Nb と比べて Al 自身が柔らかすぎるので、ジュラルミン系の Al 合金を芯材に用いる必要がある⁽⁸⁾。Al 合金を用いると最終的に断面減少率で 10¹⁰ 以上の伸線加工が可能になり、フィラメント径が数十 nm で、フィラメント数が 180 万(121³) 本の極細多芯線が製造できる。拡散距離の目安となる Al 芯径に対して、熱処理後の超伝導特性を図 6 に示す。Nb と Al が反応し得る 1 次スタック領域内での Nb と Al の組成比は

図6 Nb₃Al 極細多芯線の超伝導特性の Al 芯径依存性⁽⁹⁾。

設計値でNb₃Alの化学量論組成の3である。Al芯径を減少させると、熱処理初期にいったん生成したNbAl₃、Nb₂AlのAlに富む2つの中間化合物がそれぞれ短時間のうちに順に分解・消失し、替わってNb₃Alの体積率が増加する。T_cはAl芯径の減少とともに上昇し、Al芯径が約50 nmで最大に達し、1023 Kの熱処理で約16 Kの値が得られる。ところが、このような低温熱処理では、バルク材はNb₃AlとNb₂Alに相分離し、そのT_cは12 Kである。状態図によればそのNb₃AlのAl濃度は約21原子%である。つまりフィラメント径が減少するとAl濃度の高い準安定なNb₃Alが生成することを示唆する。実際、拡散生成したNb₃Alの格子定数はAl芯径の減少とともに減少し、化学量論組成に近づくことが確認されている⁽⁹⁾。自由エネルギー対組成曲線において、フィラメント径が減少すると、異相界面エネルギーが無視できない。1モルあたりの拡散生成相の自由エネルギーはバルクのものと比べて大きくなる。仕込み組成が25原子%であるからNb₂Alの体積比はNb₃Alよりはるかに小さい。そのためNb₂Alの方が自由エネルギーがより増加し、自由エネルギー曲線の共通接線の接点で与えられるNb₃Alの組成が化学量論組成に近づく。これは界面エネルギーを介して化学ポテンシャルが制御された例といえる。極細多芯構造が準安定相の生成を可能にする点で興味深い。

一方、磁束線の最大体積ピン止め力 $F_{p,max}$ (磁場の関数 $F_p(H)$ の最大値)もフィラメント径の減少とともに増大する(図6)。T_cやH_{c2}は最大に達したのち近接効果により劣化を始めるが、それより細いフィラメント径まで $F_{p,max}$ はさらに増加する。これはNb₃Al化合物層と隣接する常伝導部との超伝導-常伝導(S-N)界面が磁束線の主なピン止め中心として作用するためである⁽¹⁰⁾。Nb₃Snでは結晶粒界がピン止め中心として作用する。Nb₃Alでピン止め機構が異なるのは、Nb₃Snの場合と比べてフィラメント径が一桁小さいので結晶粒界に対するS-N界面の寄与が大きくなるためである。したがって、Nb₃Al極細多芯線では、断面構造の設計の段階で意図的にフィラメント数を増してS-N界面密度を増大させ、ピン止め力の向上を計ることが可能である。この例では、極細多芯構造にすることにより、微細な不均質点を熱処理条件に依存せずに人工的に導入でき、臨界電流密度が向上することを示した。ピン止め中心を人工的に導入する方法は、今後、超伝導極細多芯線のメタラジーで重要な課題と

なるであろう。NbTi合金線材ではすでに多くの先駆的な試みがなされている⁽¹¹⁾。

5. お わ り に

超伝導状態の安定性を確保するための極細多芯構造は、界面の配置/密度などの冶金パラメータを設計できることから、拡散反応、相の安定性、ピン止め中心(不均質点)の導入等の制御を可能にした。これらの制御は超伝導材料以外の材料にとっても当然重要である。良好な複合加工性を有する金属の組合せを前提とするが、例えば、延性に富むマトリックスを任意の配置と体積率で分散させた金属間化合物の繊維で強化した材料の開発も可能であろう。共晶合金の一方凝固と比べ、極細多芯線から出発した方が状態図的制約が少なく、また、熱処理前に湾曲させたり任意の形状に成形を済ませる等の利点を有する。さらに、機能性を合わせ持つ金属間化合物は多いので、新しい高機能複合材料として発展することも期待される。

文 献

- (1) 木吉 司, 小菅道雄, 井上 廉, 前田 弘: 第54回低温工学・超伝導学会講演概要集, (1995), 39.
- (2) 山村 昌, 菅原昌敬, 塚本修己, 山口 貢, 山本充義: 超伝導工学, 電気学会大学講座, オーム社, (1988).
- (3) 田中吉秋, 太刀川恭治: 日本金属学会誌, **40**(1976), 502.
- (4) D. Dew-Hughes and T. S. Luhman: J. Mater. Sci., **13**(1978), 1868.
- (5) T. Takeuchi and K. Inoue: J. Appl. Phys., **74**(1994), 6454.
- (6) 竹内孝夫, 伊藤喜久男, 井上 廉: 低温工学, **29**(1994), 386.
- (7) T. Takeuchi, M. Kosuge, Y. Iijima and K. Inoue: IEEE Trans. Appl. Superconductivity, **3**(1993), 1014.
- (8) K. Inoue, Y. Iijima and T. Takeuchi: Appl. Phys. Lett., **52**(1988), 1724.
- (9) 竹内孝夫, 小菅通雄, 飯嶋安男, 長谷川 彰, 木吉 司, 松本文明, 井上 廉: 日本金属学会誌, **55**(1991), 472.
- (10) T. Takeuchi, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue, K. Watanabe and K. Noto: Appl. Phys. Lett., **53**(1988), 2444.
- (11) 田中靖三: まてりあ, **34**(1995), 992.

略 号

S-N 界面: superconductor-normal conductor 界面, 超伝導-常伝導界面。