

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

超伝導マグネットの
新しい作製技術に関する研究
-Nb₃Al への適用

2007年1月30日提出

指導教員：和田 仁 教授 

56128 : 豊谷 和晃

第1章 はじめに.....	3
1-1 超伝導.....	3
1-1-1 超伝導特性.....	3
1-1-2 第II種超伝導体と臨界磁場.....	5
1-1-3 超伝導応用.....	8
1-2 超伝導マグネット作製技術.....	11
1-2-1 冶金学的線材化技術 NbTi Nb ₃ Sn ₍₅₎	11
1-2-2 Nb ₃ Al 超伝導線材.....	13
1-2-3 高温超伝導体線材化技術 Bi系 Y系.....	14
1-2-4 超伝導線材特性.....	15
1-2-5 強磁場化への問題点.....	17
第2章 新しい超伝導マグネット作製技術の検討.....	18
2-1 本研究の目的.....	18
2-2 新しい超伝導コイル作製法.....	18
第3章 対象物質 Nb ₃ Al.....	19
3-1 諸特性と応用.....	19
3-2 Nb ₃ Al 生成方法 電子ビーム照射急熱急冷法.....	20
第4章 実験方法.....	22
4-1 実験概要.....	22
4-2 実験装置.....	22
4-2-1 電子ビーム装置.....	22
4-2-2 超伝導臨界温度測定装置.....	23
4-2-3 超伝導臨界電流測定装置.....	23
第5章 短尺試料実験.....	25
5-1 Nb ₃ Al 生成確認実験.....	25
5-1-1 試料作製.....	25
5-1-2 結果.....	26
5-1-3 考察.....	27
5-2 cold-spray および電子ビーム照射条件の探索実験.....	27
5-2-1 cold-spray 条件の検討.....	27
5-2-2 電子ビーム照射条件の検討.....	28
5-2-3 結果.....	31
第6章 円筒状試料実験.....	36
6-1 円筒試料の作製.....	36
6-2 結果.....	37
第7章 総括.....	45
7-1 π D法の評価.....	45
7-2 生成した超伝導相の特性と微細組織.....	45
7-3 今後の展望.....	46

第8章 付録.....	47
8-1 短尺試料測定結果.....	47
8-2 円筒試料測定結果.....	57
第9章 参考文献.....	63
第10章 謝辞	64

第1章 はじめに

1-1 超伝導

1-1-1 超伝導特性

1911年、Kammerling Onnes によって Hg の電気抵抗が 4.2 K 付近でゼロになる現象が発見された。この現象は超伝導 (Superconductivity) といい、物質固有の臨界温度(T_c)以下において発現する。この発見の背景には Onnes 自身が 1908 年に He の液化に成功したことがあり、極低温の発生が可能になったことによる発見であった。これ以降、多くの物質で低温物性が測定され、純金属・合金・金属間化合物、いわゆる金属系物質で超伝導が発見されてきた。金属系超伝導では、金属間化合物の MgB_2 で現在最高の T_c 39 K が報告されている。一方、金属系以外の物質においても超伝導は発見された。1986年に Bednortz と Muller によって T_c 35 K の酸化物超伝導 La-Ba-Cu-O が発見され、翌年には液体 N_2 の沸点 77 K を超える T_c を持つ物質が発見された。その後 T_c は上昇し、最高 135 K の T_c を持つ物質が発見され、超伝導を利用できる温度域が拡大されてきた。

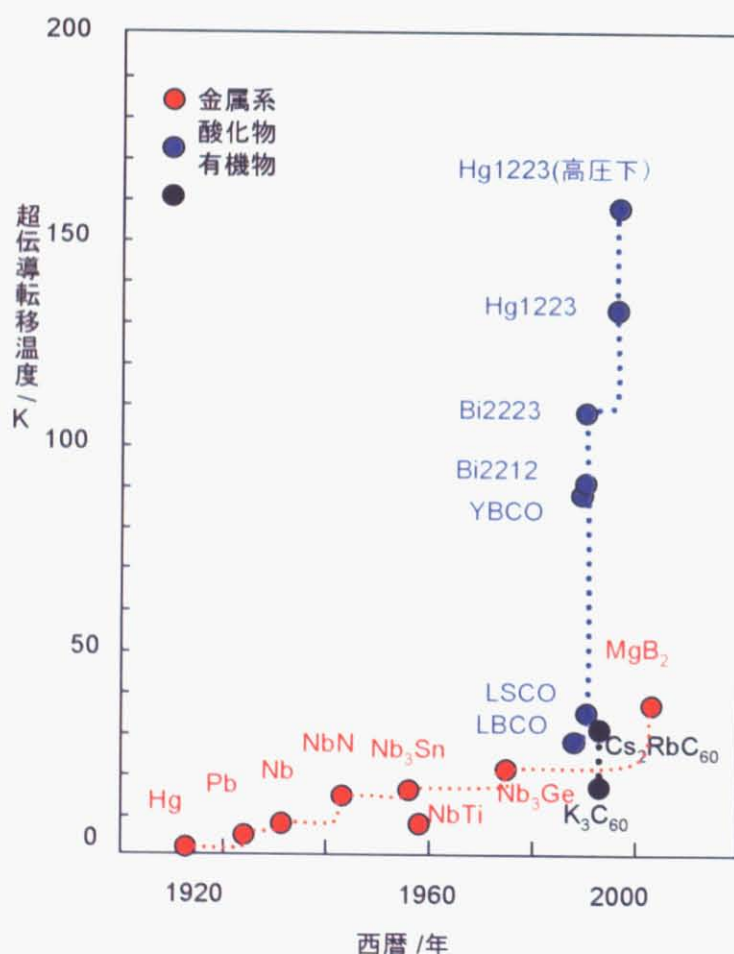


図1.1.1 超伝導臨界温度の変遷過程

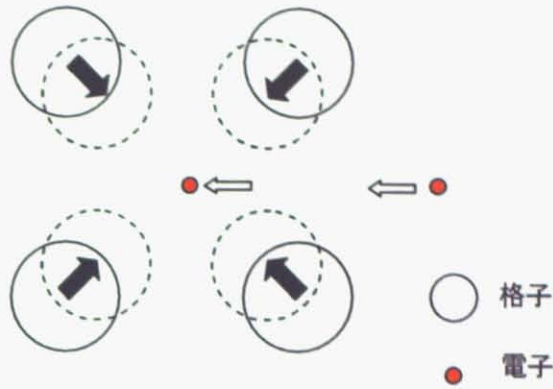


図 1.1.2 電子 - 格子相互作用

超伝導現象に関しては、Bardeen, Cooper, Shrieffer らによる微視的理論 (BCS 理論) によって説明がなされた。簡単に述べると、常伝導体では自由電子の抵抗の起源は、電子の移動の際の格子振動 (フォノン) による散乱である。この散乱により、電子の運動エネルギーの損失がジュール熱となって散逸される。しかし、超伝導体ではこの格子振動による散乱が起こらない。金属中に自由電子が存在すると正イオンの結晶格子が電子に引き寄せられることにより結晶格子に歪みが生じる。この結晶格子の歪みは図 1.1.2 の様に中心方向へ生じるために、その空間は他の結晶格子に比べて正に帯電している状況が作り出される。そのため、他の電子がこの歪みによって生じた場に引き寄せられる。つまり、2つの電子の間に結晶格子の歪みを介して相互作用が働いている。これを電子 - 格子相互作用と呼ぶ。この相互作用によって両電子のエネルギーの和が損失を受けない状態が超伝導状態なのである。この相互作用は、電子のエネルギーがフェルミエネルギーからフォノンの平均エネルギー $\hbar\omega_D$ より離れない限り引力として働く。

BCS 理論では、このような状況を作る2つの電子の波数ベクトル (k) とスピン (\uparrow or \downarrow) は (k, \uparrow) と ($-k, \downarrow$) の場合の間のみ働き、しかもその対電子のエネルギーがフェルミエネルギーから測って $\pm\hbar\omega_D$ 以内のときには一定の負の相互作用 ($-V$) が働き、 $\pm\hbar\omega_D$ より外ではゼロであるという仮定をした。この仮定に基づくと、電子対 (k, \uparrow) と ($-k, \downarrow$) はフォノンとのやりとりにより (k', \uparrow) と ($-k', \downarrow$) になる過程のみが許される。 ($k, \uparrow, -k, \downarrow$) が占有されている確率を h_k とすると、過程の起こる確率 P は

$P = (h_k(1-h_{k'})h_{k'}(1-h_k))^{1/2}$ となり、過程の総和により生じるエネルギー V は

$-V \sum_{kk'} P$ となる。これに電子対の運動エネルギー $2\varepsilon_k$ の総和を加えたものが全電子系のエネルギー W となる。

$$\begin{aligned}
 W &= \sum_k 2\varepsilon_k h_k - V \sum_{kk'} P \\
 &= \sum_k 2\varepsilon_k h_k - \Delta \sum_k (h_k(1-h_k))^{1/2}
 \end{aligned}
 \quad \text{ただし} \quad \Delta = V \sum_{k'} (h_{k'}(1-h_{k'}))^{1/2}$$

この W が最低になる条件は $\partial W / \partial h_k = 0$ となる。そのとき

$$h_k = \frac{1}{2} (1 - \varepsilon_k / E_k) \quad \text{ただし}$$

$$E_k = (\varepsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$$

$$\Delta \approx \hbar \omega_D \exp(-1/N(0)V)$$

($M(0)$): フェルミ面での電子の状態密度

この時の全エネルギー W は常伝導状態よりも Δ だけ低下しており、これを BCS は超伝導の基底状態 (0 K 状態) と考えた。有限の温度では、超伝導体の電子の一部は基底状態から励起状態へ常伝導電子として励起される。つまり、有限の温度では、超伝導はフェルミエネルギーから $\pm \Delta$ のエネルギーギャップを持ち、ギャップの上に常伝導電子が存在し、ギャップの下に超伝導電子が存在する。このエネルギーギャップ Δ は温度の上昇に伴って小さくなり、温度が臨界温度 T_c となるときにゼロとなるのである。

BCS 理論によると、電子-格子相互作用が弱い (弱結合) 場合には、 T_c は次式で表される。

$$T_c = 1.14 \frac{\hbar \omega_D}{k} \exp(-1/N(0)V)$$

これから、 $M(0)$ 、 V 、 $\theta_D (\approx \hbar \omega_D / k)$ が大きいほど T_c が高いことになる (1)。

1-1-2 第II種超伝導体と臨界磁場

超伝導体は2種類のタイプ、第I種と第II種に分類される。第I種は Nb (ニオブウム)、V (バナジウム)、Tc (テクネシウム) 以外の純金属の超伝導体などが該当し、これら3つの元素を含むほとんどの超伝導体は第II種に相当する。第I種と第II種の違いは図 1.1.4(a) のようになる。超

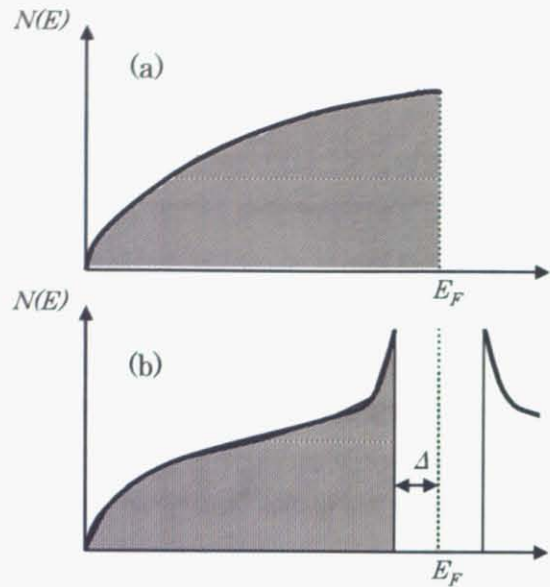
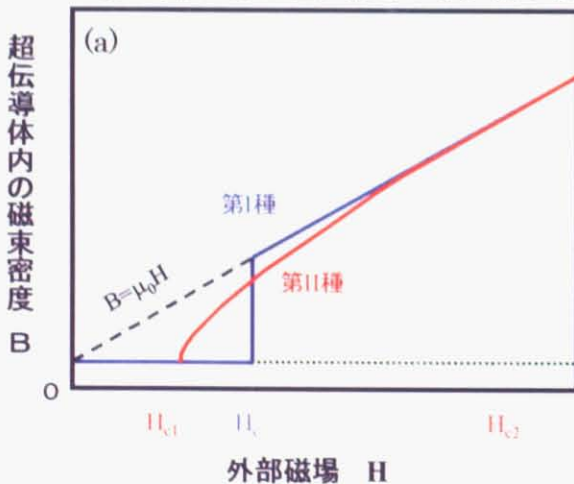
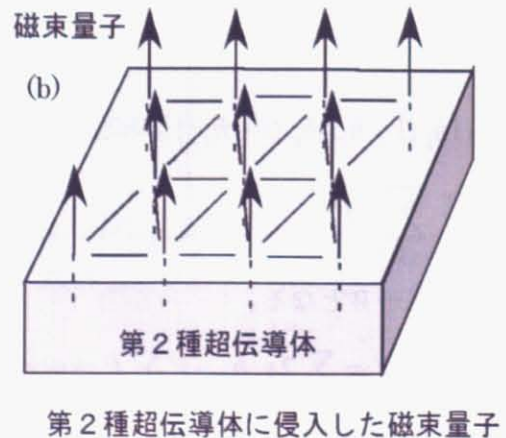


図1.1.3 0 Kでの電子の状態分布
(a)自由電子モデル, (b)超伝導状態



第2種超伝導体に侵入した磁束量子

図 1.1.4 第I種・第II種超伝導

伝導体は、常伝導物質とは異なり、(ある強さの磁場以下では) 外部磁場の侵入を排除する。これを完全反磁性と呼ぶ。低磁場中では、完全反磁性は第 I 種・第 II 種超伝導体に共通の性質であるが、高磁場中では異なる。ある強さの磁場 (臨界磁場) を超えると、第 I 種超伝導体は全体が常伝導に転移する (図 1.1.4(a)中の H_c)。しかし、第 II 種では磁場の侵入を許した状態 ($H > H_{c1}$ 、下部臨界磁場) でも超伝導を維持し、上部臨界磁場 (H_{c2}) 以上の外部磁場になって完全に常伝導に転移する。この下部臨界磁場以上から上部臨界磁場以下の間の外部磁場においては、物質は超伝導と常伝導の混合状態と呼ばれる状態にある。第 II 種超伝導体において、外部磁場が侵入した超伝導状態を図 1.1.4(b)に示す。侵入した磁束は量子化され、離散的な値しか持たず、また、超伝導体内で三角格子 (Abrikosov 格子) を形成して分布する。

第 I 種と第 II 種の異なる振る舞いは、1935 年に London 兄弟が提案した磁場侵入長 (λ) と、1953 年に Pippard が提案したコヒーレンス長 (ξ) を用いて考えられた GLAG (Ginzburg, Landau, Abrikosov, Gor'kov) 理論により説明が可能である。すなわち、図 1.1.5 のように第 I 種、第 II 種超伝導体における常伝導相と超伝導相の境界面を考える。図中斜線部が常伝導相を示しており、その境界右側が超伝導相を示している。図 1.1.5(a), (ii a) は超伝導表面から λ までの磁束密度の変化と、 ξ までの超伝導電子の数を示している。それに伴う、超伝導体へのエネルギーの寄与を示すのが図 (b), (ii b) であり、それらの総和を図 (c), (ii c) に示す。第 I 種と第 II 種超伝導体とで変化しているのは λ と ξ の大小関係である。第 I 種超伝導体では $\lambda < \xi$ であり、第 II 種超伝導体では $\lambda > \xi$ となる。このことにより、外部磁場印加時の超伝導体内の全自由エネルギーに正と負の違いが生じる。つまり、第 I 種では超伝導相と常伝導相の境界を超伝導体内でつくることはエネルギー的に不利であるため、磁場を内部に侵入させる余地がないが、第 II 種では超伝導相と常伝導相との混合状態が安定であるため、常伝導部分が多数混在し、磁場が侵入した状態で、かつ超伝導である状態が可能となる [2]。

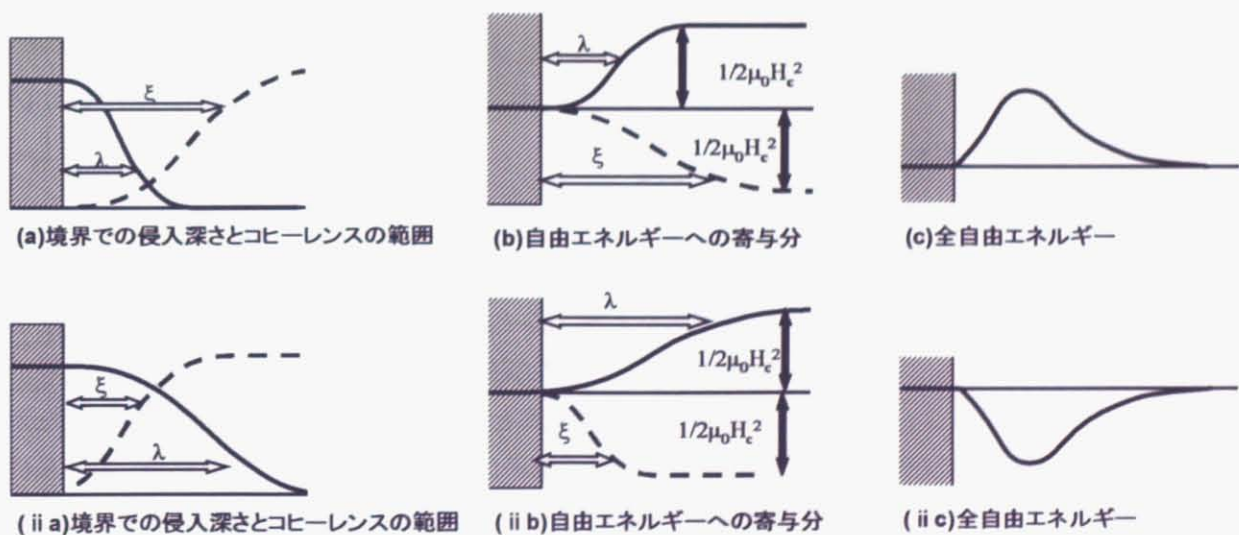


図 1.1.5 磁場侵入長とコヒーレンス長

(a), (b), (c) 第 I 種超伝導体 (ii a), (ii b), (ii c) 第 II 種超伝導体

超伝導は温度以外に磁場や電流によっても常伝導に転移する。それらの転移が起こる限界の値を、それぞれ臨界磁場 H_c 、臨界電流密度 J_c と呼ぶ。超伝導の3つの臨界値、 T_c 、 H_c 、 J_c は図 1.1.6 のような関係を示す。

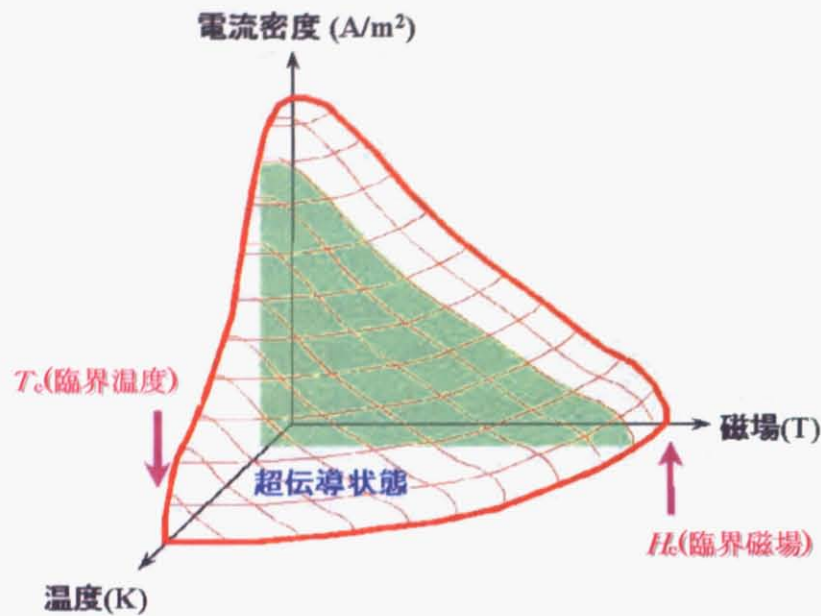


図 1.1.6 超伝導臨界面

図 1.1.6 の赤線で囲われた面の内側において超伝導状態を維持することができ、 T_c 以下であっても、高磁場中・高電流印加時には超伝導が破壊される。 T_c は電子構造・結晶構造などに起因してその大きさが決定されることを説明した。 H_c もまた、同様なことが言え、 H_c は T_c を用いて表すことが出来る。

第 I 種超伝導体 $H_c = T_c (\gamma / 0.17)^{1/2}$

第 II 種超伝導体 $H_{c2} = \sqrt{2\kappa} H_c$

$$H_{c1} = \frac{H_c}{\sqrt{2\kappa}} \quad \text{ただし} \quad \kappa = \lambda(T) / \xi(T)$$

この κ は G L パラメータと呼ばれ、第 II 種超伝導体では $\kappa > 1/\sqrt{2}$ である ^[2]。

結局、 T_c が高い物質は H_c が高い物質であると言える。超伝導応用を目的とした場合、対象となる超伝導体は H_c の高い物質である。その物質探索の指針としては、この H_c と T_c の関係から、 T_c を用いることが出来る。表 1.1.1 に第 I 種と第 II 種超伝導体の臨界磁場値の例を示す。第 I 種超伝導体では超伝導状態を維持できる外部磁場は 0.01 T 以下でしかないが、第 II 種になると数十 T 以上でも超伝導状態を維持する。高い T_c を持つ銅酸化物では 1,000 T を超える H_{c2} を持つ超伝導体も存在する。このように、第 I 種超伝導と第 II 種超伝導では臨界磁場値に大きな差があり、高磁場中での超伝導応用をする必要がある場合は第 II 種超伝導体を利用することが必要である。

表 1.1.1 各種超伝導体の臨界磁場 [3]

第 I 種超伝導体		H_c (T)	
金属	Hg	0.0041	
	In	0.0028	
	Pb	0.0080	
	Ta	0.0083	
第 II 種超伝導体		H_{c1} (T)	H_{c2} (T)
金属	Nb	0.0174	0.404
合金	Nb ₃₇ Ti ₆₃		15
金属間化合物	Nb ₃ Sn	0.0090	29
	Nb ₃ Ge		38
銅酸化物	YBa ₂ Cu ₃ O _x	0.0085($H \parallel c$)	72($H \parallel c$)
		0.025($H \perp c$)	350($H \perp c$)
	(Bi-Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	0.0042	60($H \parallel c$)
			850($H \perp c$)
	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x		42($H \parallel c$)
		1400($H \perp c$)	

1-1-3 超伝導応用

電気抵抗がゼロという完全導電性は現代の電気文明において非常に魅力的な性質であり、そして、その応用は幅広い分野で期待されている。図 1.1.7 に超伝導応用例を示す。図 1.1.7 から明らかなように、物理から医療・交通・環境に至るまで幅広く超伝導応用がある。実際に実用化されているものは、物性研究分野では各種の強磁場超伝導マグネット、医療分野では NMR/MRI があり、材料分野ではシリコン単結晶育成に超伝導マグネットが利用されている。その他、リニアモーターカーなどにおいて試験的であるが、実際に超伝導が利用され、近い将来の実用に向け研究されている。

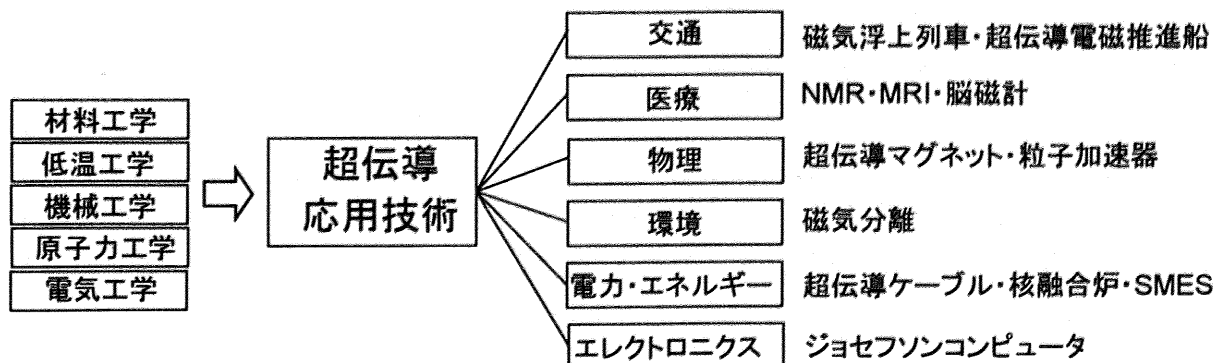


図 1.1.7 超伝導応用

超伝導の基本的な性質は完全導電性であるが、そこから派生する特徴として、

- 1 ジュール損失がない (完全導電性)
- 2 磁場均一性が高い・低ノイズ

3 小型・軽量化

4 永久電流

の4つが挙げられ、超伝導応用では、これらの特徴が利用される。例えば、NMR、MRI では数 T から 20 T 程度の磁場が必要になるが、常伝導マグネットでもこの程度の磁場は発生可能である。しかし、超伝導と常伝導ではマグネットの特徴が大きく異なる。図 1.1.8 は超伝導マグネットと常伝導マグネットの比較である。100 mm 径のボア空間に 5 T の磁場を発生させる超伝導マグネットサイズは、常伝導マグネットサイズに対し 140 分の 1 になり、かつ、電力消費は 1 MW に対してゼロになる。これは上の 3 番目の特徴に相当する。

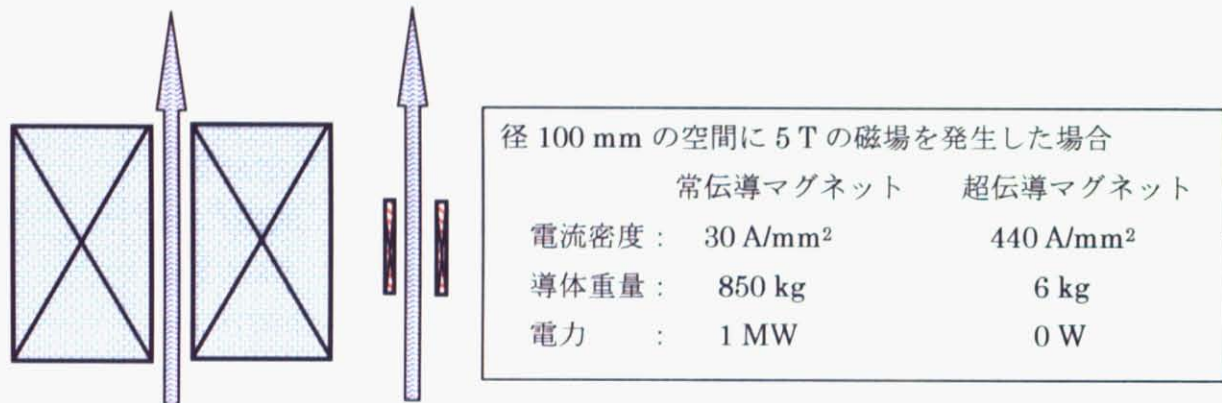


図 1.1.8 超伝導マグネットと常伝導マグネット

違いはこれだけではなく、常伝導マグネットでは、その大電力によるジュール熱を水冷により冷却しなくてはならない。超伝導マグネットと常伝導マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネット（物質・材料研究機構）の構造を図 1.1.9 に示す。外側に配置されている超伝導マグネ

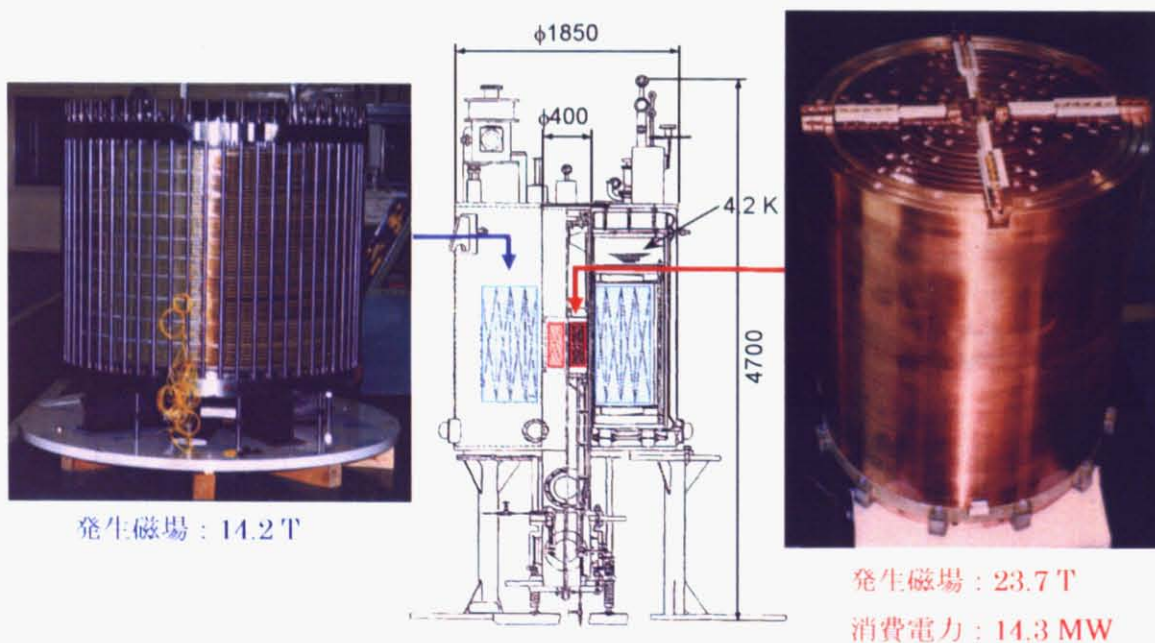


図 1.1.9 40 T 級ハイブリッドマグネット

写真左 超伝導マグネット、写真右 水冷銅マグネット

ットは 14.2 T の磁場を発生し、内側に設置されている常伝導マグネットは 23.7 T の磁場を発生させている。常伝導マグネットの発生磁場は超伝導マグネットの発生磁場より大きい、これは 14.3 MW という大電力によるジュール熱を水冷することで発生させている。ただ、常伝導マグネットは超伝導マグネットが使用できない強磁場中でも使用することができる。

ハイブリッドマグネットは強い磁場を得る為に設計されたものであるが、他の装置にこのハイブリッドマグネットの方法を適用することは容易ではない。その理由は前述のジュール熱の問題だけでなく、磁場の安定性の問題である。この常伝導マグネットでは、ビッター板と呼ばれる銅板製コイルを使用している（図 1.1.10 物質材料研究機構）。ビッター板には水冷用の穴が多数あき、通電による磁場発生と、水による冷却が効率よく行える形状になっている。しかし、ビッター板を流れる水の振動がノイズとなって磁場に影響するので、磁場の均一性や低ノイズが求められる精密な物性測定や精密検査などには用いることができない。

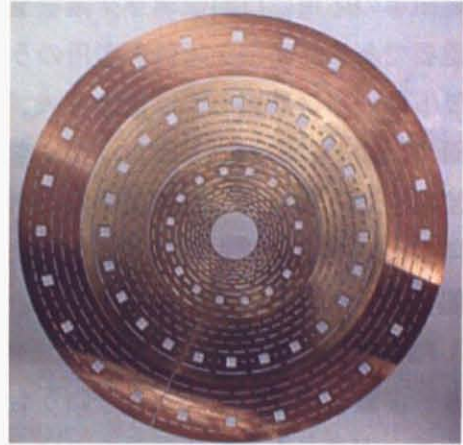


図 1.1.10 ビッター板

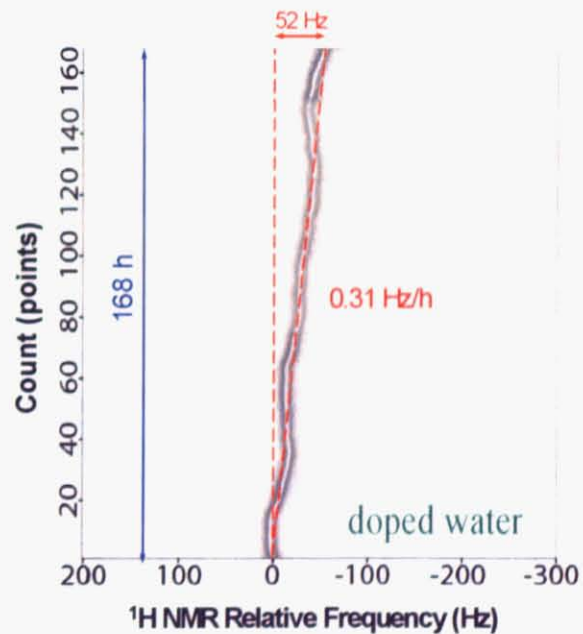


図 1.1.11 920 MHz NMR とその磁場減衰 [4]

一方、核磁気共鳴周波数 920 MHz の NMR では 21.6 T の磁場を発生する超伝導マグネットを使用している。図 1.1.11 に示すように、そのような高い磁場を発生しているにもかかわらず、高々 0.31 Hz/hour の磁場減衰しか起こしていない。これは約 1% の磁場減衰をするのには 5000 年経過しなくてはならない計算になる。この磁場減衰速度を可能にしているのは、超伝導の永久電流である。超伝導線だけで構成された閉じたループ中に電流が流れると、ジュール損失がないために、

その電流は減衰することがない。永久電流を超伝導コイルに応用すれば超安定な磁場を発生することが出来るので、分析能の高いNMRやMRIへの応用が可能なのである。

1-2 超伝導マグネット作製技術

超伝導の応用には超伝導マグネットを製造することが重要である。多様な超伝導応用のうち、超伝導マグネットを使用しないものは送電ケーブル・ジョセフソン素子程度で、その他の応用は全て超伝導マグネットを使用する。現在では、超伝導マグネットは主に超伝導体 NbTi や Nb₃Sn を用いて製造されている。図 1.2.1 は超伝導マグネットの基本的な作製の方法を示している。超伝導材料の多芯線を作製し、それをコイル状に巻き、多層状に組み合わせるといものである。この超伝導マグネット製造法の確立には、超伝導体の線材化の成功が寄与している。この項では、超伝導マグネット作製の基本である超伝導体の線材化技術について説明する。

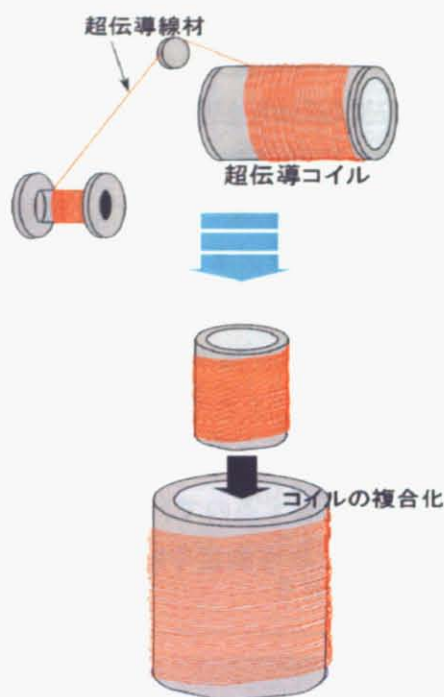


図 1.2.1 超伝導マグネットの作製概念図

1-2-1 冶金学的線材化技術 NbTi Nb₃Sn⁽⁵⁾

超伝導体 NbTi と Nb₃Sn は冶金学的製造方法を用いて実用化されている。冶金学的製造方法とは超伝導に限らず一般的な金属線材を製造するのに用いられている方法で、線材化と呼ばれている。それらの製造方法を説明する。

①NbTi 多芯線材の主な作製方法 (図 1.2.2)

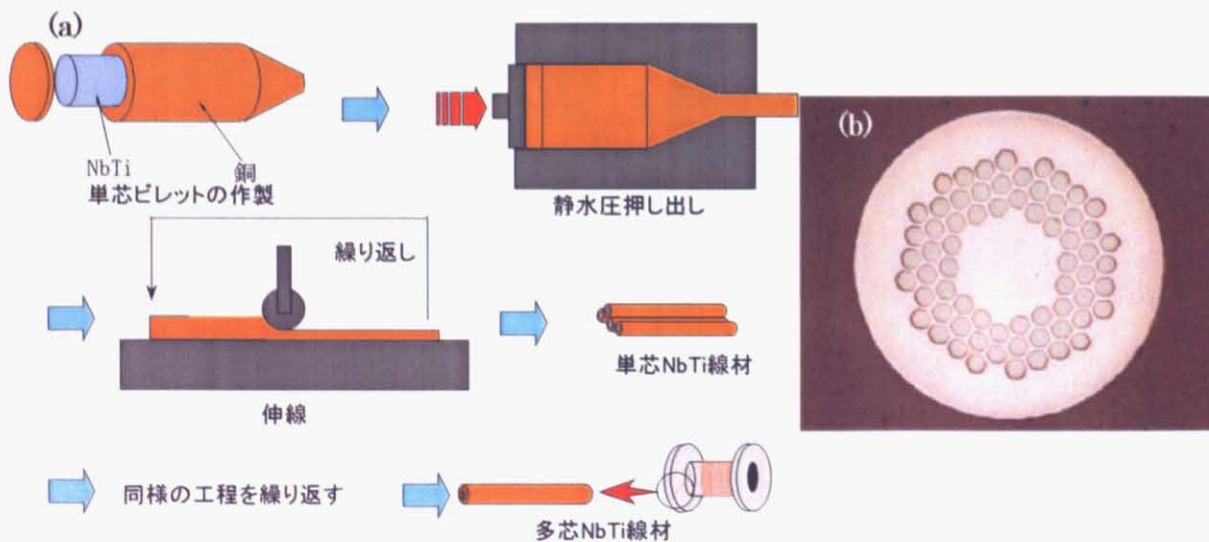


図 1.2.2 (a)NbTi 線製造工程, (b)NbTi 線材

- i) 銅のピレット状の型に NbTi のインゴットを埋設し、単芯ピレットを作製する。
- ii) i) で作製した単芯ピレットを 500~700 °C に加熱し、押し出し、伸線過程を施す。
- iii) i)、ii) の工程で作製した数本の NbTi 単芯の線を再び銅ピレット内に入れ、多芯ピレットを作製する。
- iv) 多芯ピレットに ii) の工程を踏ませ、NbTi の多芯線材を作製する。

② Nb₃Sn 多芯線材の主な作製方法

基本的には NbTi の場合と似た冶金学的製造方法であるが、大きな違いは合金である NbTi に比べ、金属間化合物である Nb₃Sn は歪に弱く、直接塑性加工できない点である。すなわち、Nb₃Sn 線材を作製する際、出来合いの Nb₃Sn を銅ピレットに複合するという事はできない。そのため、線材を作製した後に Nb と Sn を拡散反応させる熱処理工程を行う。この線材製造技術として、ブロンズ法、チューブ法、Jelly-Roll 法、Powder-In-Tube 法、in-situ 法など多くの方法が提案されている。ここでは工業レベルで主に用いられているブロンズ法、チューブ法について述べる (図 1.2.3)。

・ ブロンズ法

- i) Nb の棒材を Cu-Sn 合金(ブロンズ)中に埋設し、静水圧押し出しを行う。
- ii) ブロンズが加工硬化を示すため、i) を伸線加工する途中に焼鈍熱処理を行う。

長所: Nb とブロンズの加工途中における平均的なビッカース硬さはそれぞれ約 150、200 程度であり、硬度の差が小さいため、極細多芯化が可能である。また、母材であるブロンズが Sn 供給源であるため、線材断面内での均一な Nb₃Sn 層を作製することが可能である。

短所: 伸線途中での中間焼鈍 (20 回程度) が必要なため、加工時間が長くなる。

ブロンズ内に仕込める Sn 濃度に限界がある (<16 wt%)

・ チューブ法

- i) 銅マトリックス中に Nb のチューブを複合し、さらに Nb チューブ内に Sn の棒材を充填する。
- ii) 静水圧押し出し、伸線加工を経て Nb-Sn の多芯線材を作製する。

長所: Sn を豊富に仕込むことができ、Nb₃Sn 層の断面積が増加するので臨界電流が向上する。

短所: Nb と銅の硬度の違いが大きいため、極細多芯化が難しい。

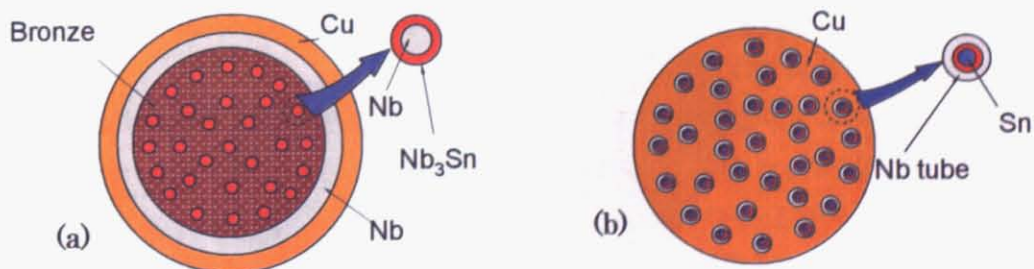


図 1.2.3 Nb₃Sn 線材断面図

(a)ブロンズ法, (b)チューブ法

1-2-2 Nb₃Al 超伝導線材

Nb₃Al 超伝導線材は急加熱急冷却によって作製される。Nb₃Al は Nb₃Sn と同じ A15 型と呼ばれる同じ結晶構造を持つ超伝導体である。同類の物質であるが、Nb₃Sn と同じ製法では作製することができず、急加熱急冷却（急熱急冷）をする必要がある。図 1.2.4 は Nb₃Al 急熱急冷法で現在 Nb₃Al 線材作製を試みられている方法である。線材化工程を経てテープ状に成型された線をリールで巻き取る。その途中で高電圧を瞬間的にかける装置があり、そこを通過すると線は急激に過熱される。その後 Ga 浴に含浸することで急冷を達成する。その後 800 度程度の温度で熱処理を行い、線材を作製する。

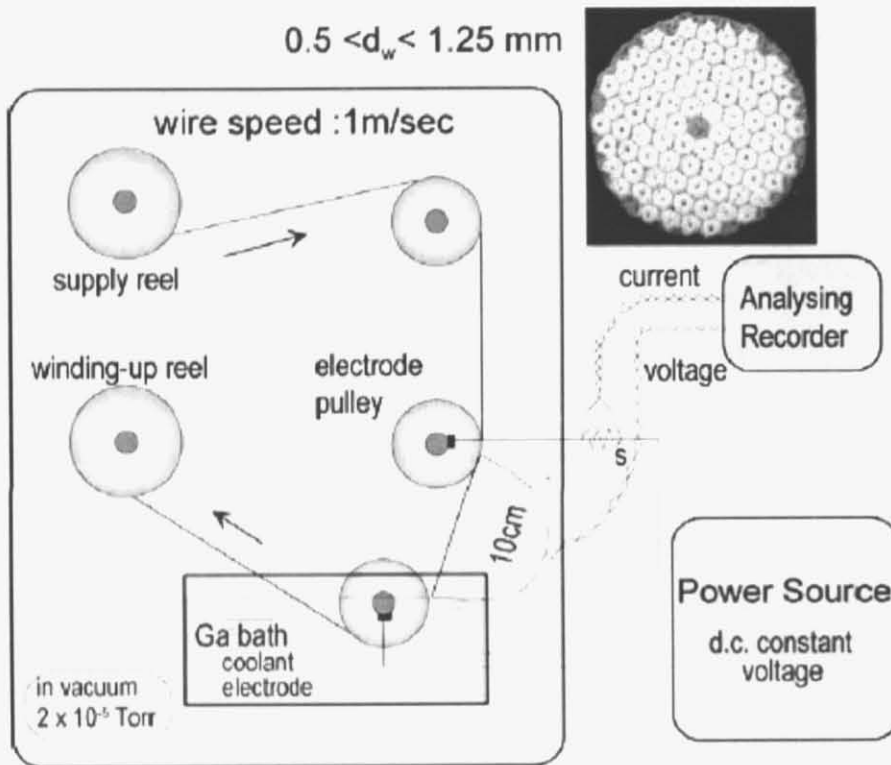


図 1.2.4 急熱急冷方法⁽⁶⁾

i) Nb 棒に Al 箔を巻き、それを PIT 法(Nb₃Sn におけるチューブ法)と同様に伸線加工し、テープ線材を作製する (Jelly-Roll 法)。

ii) 高電圧印加、Ga 浴により急熱急冷させ、Nb-Al BCC 過飽和固溶体を形成する。

iii) 真空中にて熱処理を行い、BCC 過飽和固溶体から Nb₃Al へ相変態させる。

長所：Nb₃Sn を超える特性を持つ Nb₃Al 線材の作製が可能になっている。

短所：Nb-Al-Cu の三元系で化合物を生成するために、Nb₃Sn での製法を適用することが出来ない。また、銅が使用できず、銅との複合化が難題となっている。

1-2-3 高温超伝導体線材化技術 Bi系 Y系

高温超伝導体は現在盛んに線材化研究がなされている物質である。その理由は高い超伝導特性を持つ物質であるからである。例えば、液体窒素温度 77 K 以上で使用可能な高い臨界温度、4.2 K において 100 T を越える高い臨界磁場、高磁場中での金属系超伝導線材よりも高い臨界電流密度を持つ。しかし、まだ線材化され実用化されたと呼べるほどに洗練された製造方法が確立していない。

高温超伝導体の基本的な性質を説明する。図 1.2.5 は高温超伝導体で最初に見つかった LBCO の結晶構造で、層状ペロブスカイトと呼ばれる構造である。図中心に位置する青い球は銅原子を表し、その周囲の赤い球が酸素原子を表している。注目すべきは CuO_6 の八面体が形成され、その垂直上下に位置する酸素原子は Cu の Jahn-Teller 効果により正八面体より原子間距離が離れ、面内では縮まっている。高温超伝導体は、この CuO_2 面と呼ばれる面内で超伝導が発現しているという特性を持ち、超伝導特性に異方性がある。

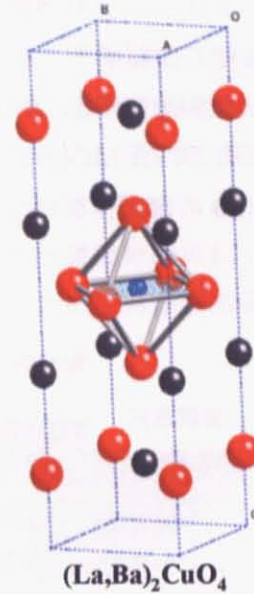


図 1.2.5 層状ペロブスカイト

現在、高温超伝導体において線材化研究が取り組まれている物質は Bi 系酸化物(Bi2212 , Bi2223), YBCO などである。この内、Bi 系酸化物はほぼ線材化方法が確立されている状況である。その理由は km 単位の超伝導線材を作製することに成功したからである。YBCO に関しては、多様な作製方法が考案されているが長尺化・コスト・特性向上といった改善すべき問題がある。現在主に研究されているこれらの線材化方法について紹介する。

①ピスマス酸化物多芯線材の主な作製法

Bi 線材は他の高温超伝導体とは異なり、冶金学的線材化方法が適用できた物質であると言ってよい。工程は Powder-In-Tube 法を採用している。銅酸化物超伝導体であるため、安定化銅との複合はできず、銅に準じて抵抗の低い銀を用いている。図 1.2.6 に Bi2212 ROSAT 線(Rotation Symmetric Arranged Tape-in-tube wire)の作製方法を示す。

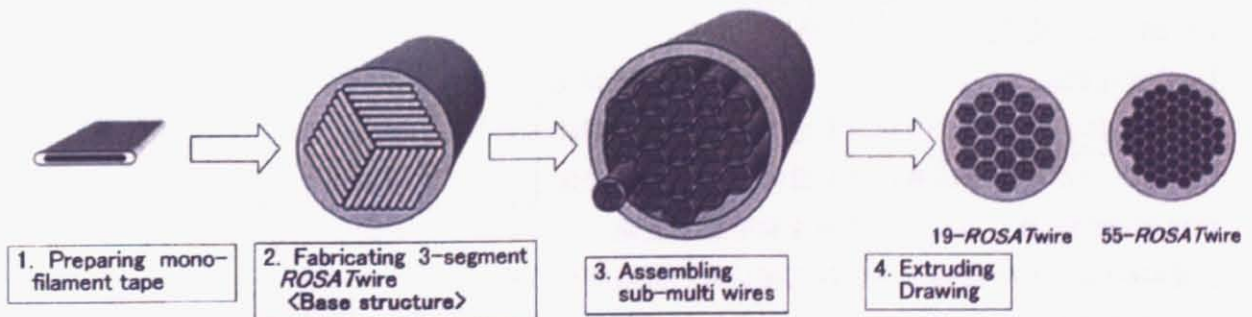


図 1.2.6 Bi2212 線材化方法 [7]

- i) 原料を銀チューブ中に詰め、伸線加工を行う。
 - ii) 第1次熱処理を行い、Bi超伝導体を成長させる。
 - iii) ホットプレス（焼鈍圧延）を行い、線材中の空隙の除去・Bi線材の特性上昇を行う。
- 長所：高温超伝導体を簡易に利用できる。
 短所：超伝導に異方性がある高温超伝導体の高い特性を最大限に有効利用できない製法である。

②YBCO線材の作製法

作製方法は多様である。PLD（パルスレーザー蒸着（PVD：物理気相蒸着））法、CVD（化学気相成長）法、TFA-MOD（トリフルオロ酢酸 - 有機金属堆積）法などである。これらに共通する点はYBCOの薄膜作製法であることである。YBCO線材は図1.2.7の様な構造を形成する。

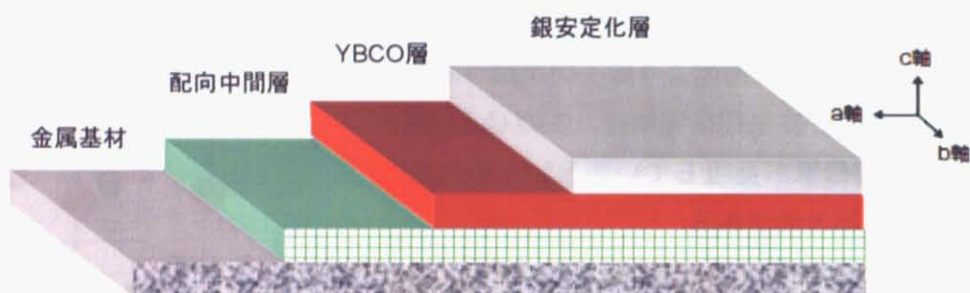


図 1.2.7 YBCO 薄膜線材形状

- i) 多結晶金属基材上にIBAD, RABITS法を用いて2軸配向した中間層を形成する。
 - ii) 中間層上にPLD, CVD等の方法により3軸配向したYBCO層を形成する。
 - iii) 安定化銀を酸化物上に形成させる。
- 長所：3軸配向させた超伝導層の形成により高い特性を持つ線材を作製することができる。
 短所：超伝導層厚みが薄く（3 μm程度）、線材の臨界電流が低い。成膜速度が遅く線材作製速度が遅い。

1-2-4 超伝導線材特性

超伝導線材の特性は線材中の超伝導線の構造によって大きく変化する。超伝導線構造とは安定化銅・より線構造・極細多芯構造である。

① 安定化銅による効果

超伝導体表面に層状の銅（安定化銅）を付加することで安定な超伝導状態を維持することができる。図1.2.8に示すのは安定化材を持った超伝導線材(a), (b)と安定化材を持っていない線材(c)の電流電圧特性である。単結晶のような超伝導特性が一様に等しい線材であれば、図中一点鎖線で示される。臨界電流値以下であれば、超伝導状態を維持するが、臨界電流値を超えると常伝導転移し、ohmicな挙動の電圧になる。この電圧の急激な増加はクエンチ現象と呼ばれる。通常では、線材内に特性の分布が線方向だけでなく

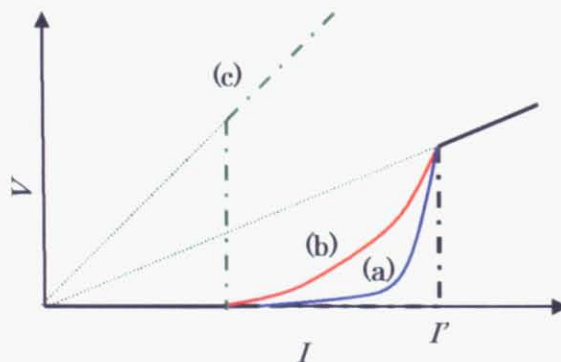


図 1.2.8 超伝導線材 I-V特性

この電圧の急激な増加はクエンチ現象と呼ばれる。通常では、線材内に特性の分布が線方向だけでなく

断面方向にもあり、指数的に電圧が上昇する傾向になる。(a)は線材性能がよく、特性の分布が線材内で少ない場合であり、(b)は特性に分布がある場合である。そして、(c)は(b)と同程度の超伝導線材性能を持つが安定化材がないために、抵抗の発生と共に常伝導化してしまう。

このクエンチ現象は次の図 1.2.9 でわかるように、超伝導体の常伝導時の抵抗率が非常に高いために起こる。超伝導状態での通電時に、部分的に超伝導体が常伝導転移をした場合には大量の電流 (I_c の値にもよるが、100 A を超える大きさの電流) が常伝導部分を通らなくてはならない。常伝導部分で発生するジュール熱が液体 He の冷却能力を超えた時に、他の超伝導部分を加熱させ臨界温度を越える。このように熱が伝播して常伝導化してしまうために、低い電流値でのクエンチ現象が起こってしまう。

しかし、安定化銅がある場合には、銅の抵抗の低さから、電流が常伝導部分に流れず、安定化銅中を流れる。常伝導部分は熱源ではなくなり、液体 He で冷却されるために再び超伝導転移し、安定に超伝導状態を維持できる。

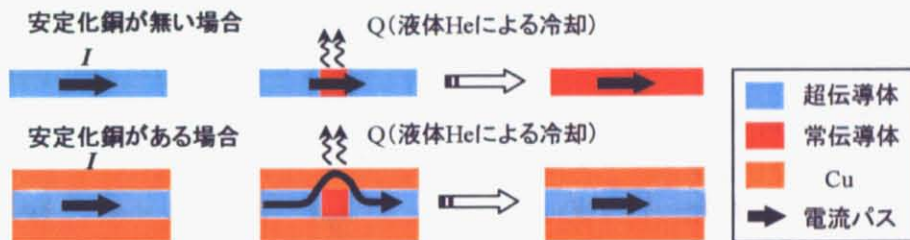


図 1.2.9 安定化銅の役割

② 極細多芯構造の効果

超伝導線材を極細化・より線化することにより、磁場中におけるエネルギー損失を軽減することができる。極細多芯構造・より線構造による超伝導の状態について説明する。図 1.2.10 は多芯構造の超伝導線材に外部磁場が印加されている状態を表す。超伝導線材が 1 本の線であるとする、外部磁場はピンモデルによって、臨界電流密度を傾きとして、超伝導体内部に侵入していく。この超伝導体の磁化は磁場履歴に依存し、増磁過程では内部磁場は外部磁場より低く、減磁過程では逆に高くなる。この磁化曲線に囲まれた面積分超伝導線は損失を受ける。これをヒステリシス損失という。この損失は交流磁場中では無視できない。しかし、極細多芯構造であれば、外部磁場印加時の様子に変化する。図中点線のように、超伝導素線間の常伝導部分で外部磁場が侵入している。このために、磁場変動によるヒステリシス損失が低減される。

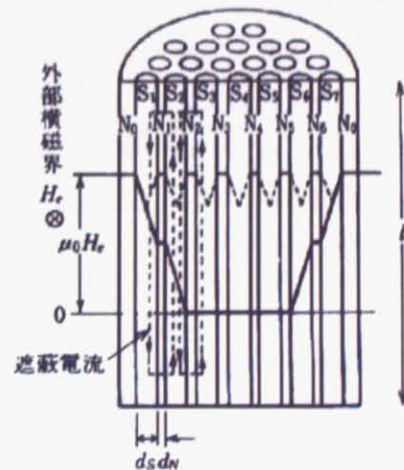


図 1.2.10 極細多芯構造

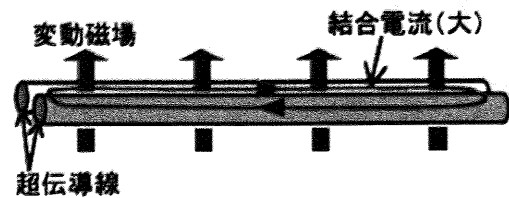
さらにより線構造を構成することで、より大きな効果を期待できる。磁場印加時には始め単芯のように振る舞い、遮蔽電流の減衰によりピッチ間の常伝導部分への磁場の侵入が起こる。図 1.2.11 にあるように、極細多芯構造であってもそのヒステリシス損失の低減ができない現象が起

こる。図は超伝導素線を表し、変動磁場中での遮蔽電流の流れる様子を表す。この遮蔽電流を結合電流と言う。多芯構造であるが、平行な超伝導線を過程した場合（図 1.2.11(a)）、遮蔽電流は大きなループを作る。このループの減磁定数は次の式で表される。

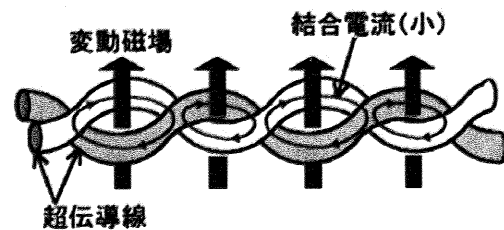
$$\tau \approx \mu \sigma l^2 \quad (\mu: \text{透磁率}, \sigma: \text{導電率}, l: \text{長さ})$$

つまり、ヒステリシス損失の消失時間はループの大きさの2乗に比例するので、ループを小さくすることが必要になる。図 1.2.11(b)のように、より線構造であれば、ループをよりピッチ間隔で閉じることができ、その減磁定数が短くなる。

超伝導線に生じる損失はヒステリシス損失以外に、結合電流が常伝導部分を流れることによる結合損失も発生する。極細多芯・より線構造を作ることにより、ヒステリシス損失を小さくすることに繋がるほか、結合損失も時間の短縮化により小さくすることが出来る [9] [10] [11]。



(a) 超伝導線を撚っていない場合



(b) 超伝導線を撚った場合

図 1.2.11 より線構造

このように超伝導線材は、超伝導体加工・生成、超伝導特性の上昇の問題以外に、安定化銅との複合・極細多芯構造・より線構造による損失の低減などの特性が重要となる。

1-2-5 強磁場化への問題点

NbTi、Nb₃Sn 線材において超伝導マグネットのさらなる強磁場化を図ることはそれらの物性から見て限界がある。そのため、さらに強い磁場の発生が可能な超伝導マグネットを開発するには、これまでの材料よりも特性の優れた材料により超伝導コイルを作製することを検討する必要がある。他の材料の実用化にあたって大きな障壁となっているのは長尺線材化という工程である。長尺線材化加工をしなければ NbTi、Nb₃Sn よりも優れた超伝導特性を示す可能性を持っているものは数多く見出されている。これらの線材化研究が成功しなければ、さらなる強磁場を発生することのできる超伝導マグネットを開発することができていない。

第2章 新しい超伝導マグネット作製技術の検討

2-1 本研究の目的

本研究の目的は、NbTi や Nb₃Sn よりも優れた超伝導特性と機械的特性を持ち、強磁場中での応用が期待されている A15 型化合物 Nb₃Al を対象として、線材化を必要としない新しい考え方に基づく超伝導マグネット作製方法の可能性を検討することである。

2-2 新しい超伝導コイル作製法

超伝導マグネットを作製するためには、通常は長尺の線材を作る必要がある。しかし、長尺の線材に加工できる超伝導体は非常に限られており、それが優れた超伝導体の実用化を阻害している。本研究では線材化を介さない超伝導マグネット作製方法を提案する。それは超伝導コイルを直接作製し、それを組み合わせることで超伝導マグネットを作製する方法 (π D 法) である。図 2.1.1 にその概念と超伝導マグネットの作製方法を示す。この方法によれば、超伝導の線を円筒上に円周長さだけ生成させる技術、すなわち 1 ターンの技術が確立できれば、その繰り返し工程によってマルチターンの超伝導コイルが作製できる [12]。

この方法はまだ実践されておらず、概念でしかない。この方法が実際に適用できれば、優れた特性を持つ超伝導体から超伝導マグネットを作ることができる。このことにより超伝導マグネットの発生磁場が増強される。また、大掛かりな製造工場を必要とする線材製造工程が不要になることから、製造コストの低減化なども期待される。

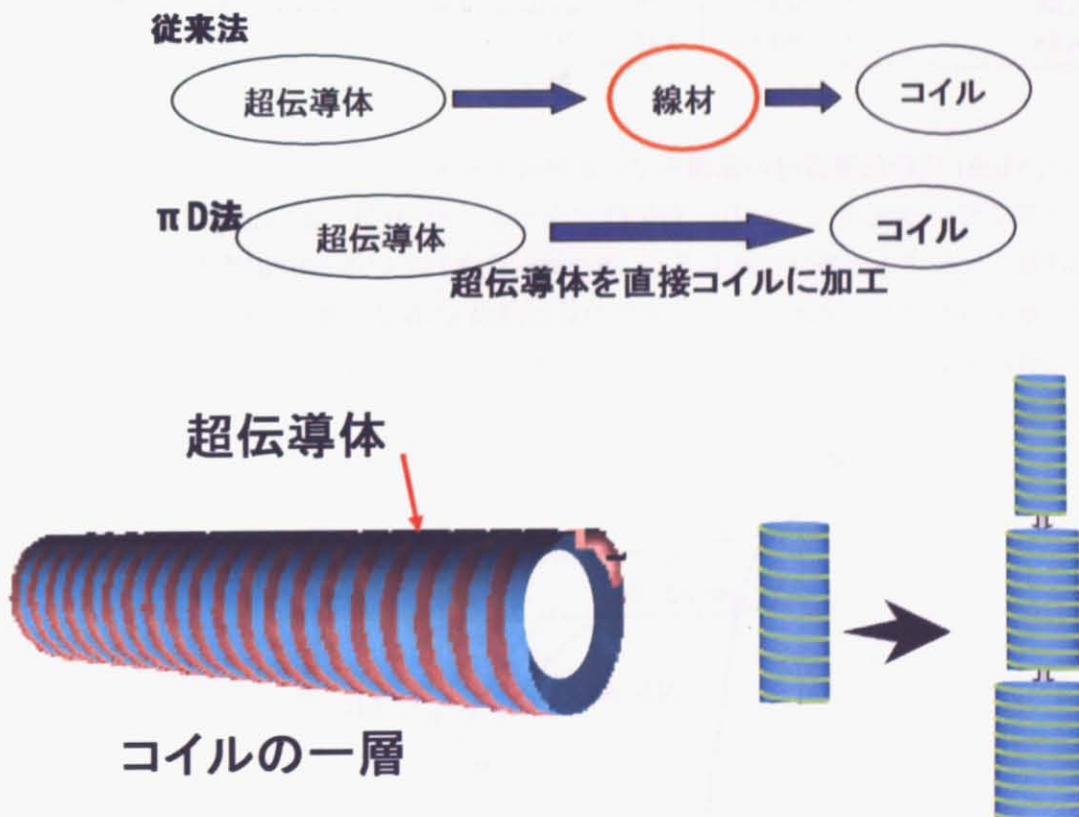


図 2.1.1 π D 法概念図

第3章 対象物質 Nb₃Al

3-1 諸特性と応用

Nb₃AlはNb₃Snと同じ金属系超伝導のA15型化合物である。表3.1.1にA15型化合物の状態密度と電子-格子相互作用の比較をした表を掲載する。表中、 $N(E_F)$ は状態密度、 η は電子格子相互作用を表す。Nb₃Alは同じA15型化合物のなかでも特に電子-格子相互作用の力が強い物質であることがわかる。また、Nb₃Snと比較すると、電子の状態密度も高く、超伝導特性が高い物質であることがPage.5, 7の式からもわかる。実際、Nb₃Snの T_c は17.8 K, H_{c2} 25 T程度であるが、Nb₃Alでは T_c 18.72 K, H_{c2} 32.4 Tと、Nb₃Snと比較して非常に高い。

表 3.1.1 A15 型化合物における物状態密度と電子格子相互作用 ^[13]

	$N(E_F)$	η_A	η_B	$\lambda_{calc.}$	$\lambda_{expt.}$	$T_c_{calc.}$	$T_c_{expt.}$
V ₃ Al	188.9	6.87	0.03	1.09	0.87	14.8	9.6
V ₃ Ga	266.7	9.26	0.05	1.48	1.17	23.0	16.5
V ₃ Si	200.2	8.90	0.07	1.18	1.12	18.4	17.1
V ₃ Ge	114.7	5.04	0.05	0.67	0.70	5.3	6.1
V ₃ Sn	123.0	3.89	0.04	0.52	0.61	1.9	3.8
Nb ₃ Al	199.2	13.40	0.05	2.14	1.60	25.1	18.6
Nb ₃ Ga	191.8	11.91	0.13	1.92	1.74	22.5	20.3
Nb ₃ Si ($a_0 = 5.03 \text{ \AA}$)	61.42	4.90	0.05	0.65		3.5	
Nb ₃ Si ($a_0 = 5.10 \text{ \AA}$)	69.20	4.83	0.05	0.64	>1.0	3.4	>10
Nb ₃ Si ($a_0 = 5.20 \text{ \AA}$)	83.61	4.84	0.05	0.64		3.4	
Nb ₃ Ge	106.7	6.70	0.07	0.89	1.80	8.2	23.2
Nb ₃ Sn	158.6	8.49	0.06	1.12	1.44	12.6	18.0

図 3.1.1 に Nb₃Al 他超伝導線材の磁場中での臨界電流密度 J_c を示す。高温超伝導体である Bi 系酸化物は非常に高い J_c を示している。YBCO になるとこの 10 倍の電流密度になる。Nb₃Al は高温超伝導物質と比較すると特性は落ちるが、現在線材化されている NbTi/Nb₃Sn と比較すると、その臨界電流密度特性は高い物質である。図中の線は磁場 23.5 T と電流密度 100 A/mm² を示している。この値は 1GHz NMR 内挿コイルに必要な値であり、Nb₃Al では温度 2 K でその値に達し、実用化が最も望まれている物質である。

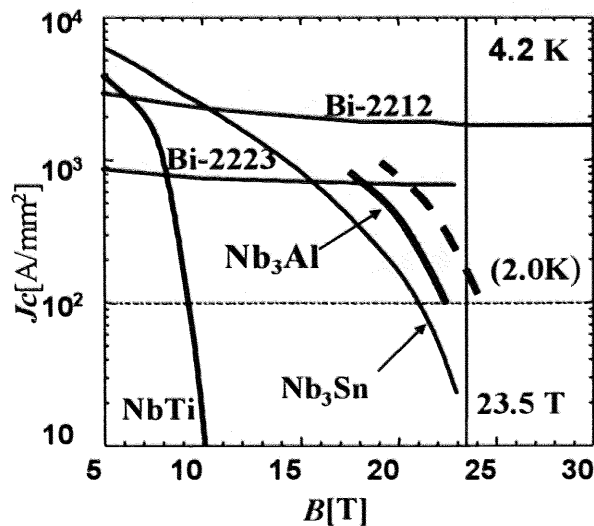


図 3.1.1 超伝導体の臨界電流密度の磁場依存性

Nb₃Al の特性の高さは臨界温度・臨界磁場・臨界電流密度が高いだけではない。図 3.1.2 は超伝導線の歪に対する超伝導特性の劣化を示すグラフである。強磁場中での超伝導応用の際、超伝導線材にかかる応力は非常に大きな値となることを述べた。その応力による超伝導特性の劣化は超伝導マグネットにとって不可避である。Nb₃Sn 線材では、線材が 0.3%歪むとその臨界電流量は半減する。しかし、Nb₃Al では、1.0%の歪みがかかっても 30%程度の臨界電流の減少にしかない。この耐応力特性は NMR だけではなく、核融合炉など大型機器への適用に非常に有効である。ITER では発生磁場が 10 T 程度であるが、マグネットサイズが大型であるため、線材にかかる応力が大きくなる。

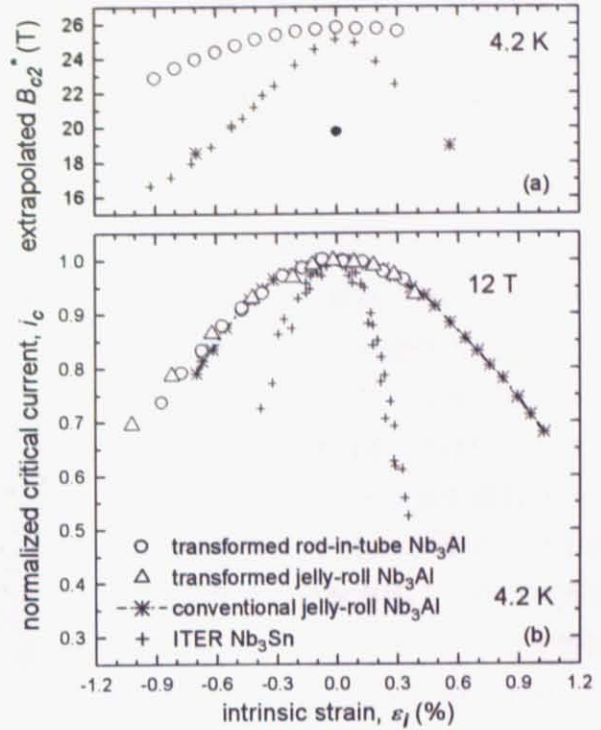


図 3.1.2 超伝導特性の歪み依存性 [13]

3-2 Nb₃Al 生成方法 電子ビーム照射急熱急冷法

Nb-Al 二元系状態図を図 3.2.1 に示す。横軸は Al 原子数の割合であり、縦軸は温度を示す。また、赤い線は Nb₃Al の化学量論比 3 : 1 を示す。熱力学平衡状態では、stoichiometry の Nb₃Al は 1940 °C 以下では生成しないことがわかる。そのため、Nb₃Al 線材作製においては熱力学的非平衡状態での加熱と冷却、つまり急熱急冷が欠かせない。図中 RHQT (Rapid-Heating/Quenching

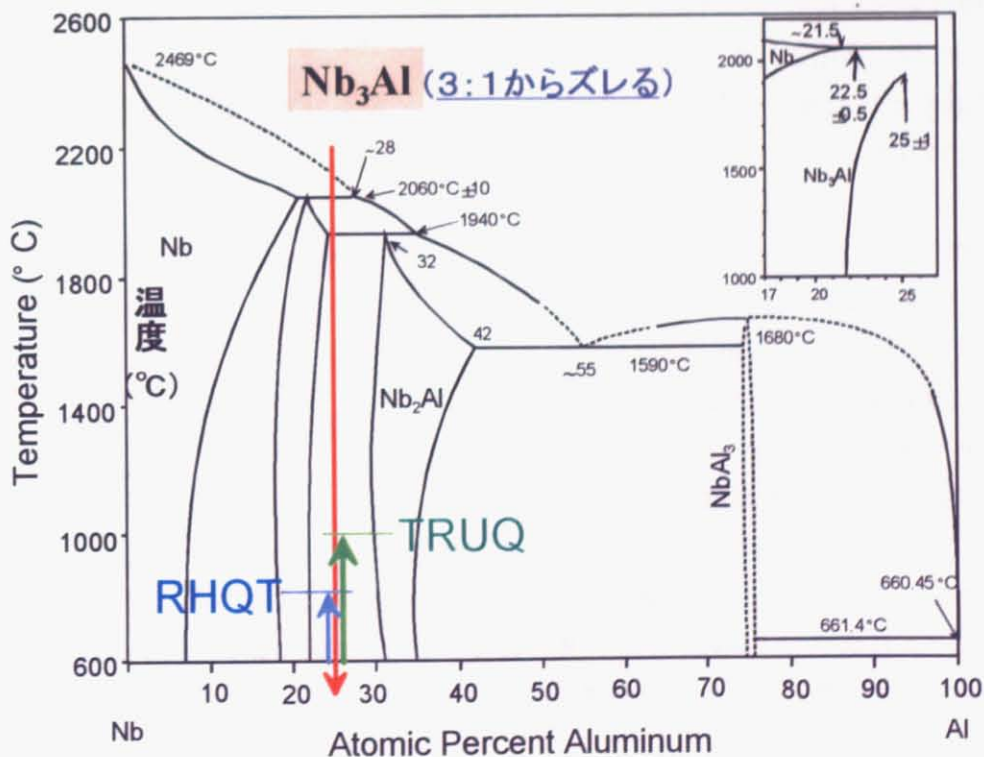


図 3.2.1 Nb-Al 二元系状態図

and Transition) と TRUQ(Transformation-heat-based up-quenching)は Nb₃Al 線材作製方法として研究されている方法である。どちらの方法もほぼ同じ工程で、急熱急冷により Nb と Al を混合し BCC 過飽和固溶体を生成させる。その後、熱処理によって Nb₃Al に相変態させる方法である。

本研究では電子ビームを照射することによる急熱急冷方法を採用した。電子ビーム照射技術は 1980 年代後半に、冶金学的 Nb₃Al 作成法で適用された経緯^{[15] [16] [17]}があり、本研究の作製法として採用した。この技術の利点は、急熱急冷が可能であることであり、Nb₃Al 生成によく適合した技術であると言えることが出来る。電子ビーム照射の利点は急熱急冷の実現だけでなく、選択部分のみの反応を制御することが出来るということが挙げられる。図 3.2.2 の様に、原料 Nb と Al を含む円筒基板に電子ビームをらせん状に照射することによって、らせん状に Nb₃Al を生成させることができ、超伝導コイルを作製することが期待できる。

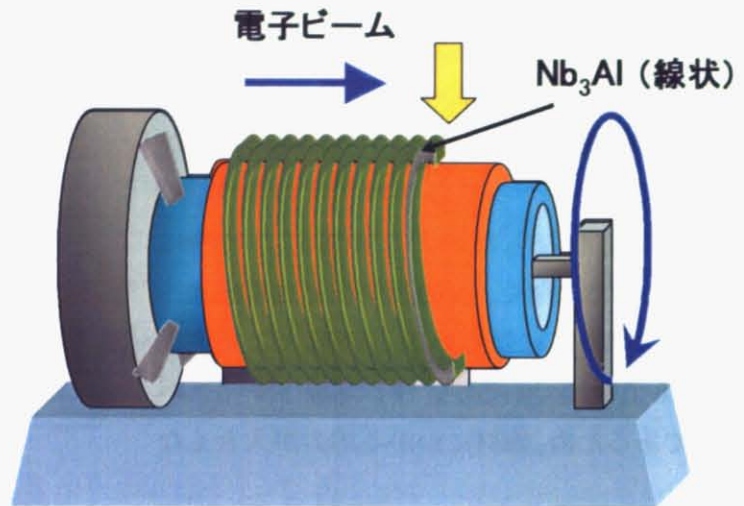


図 3.2.2 電子ビーム技術を用いたπD 法

上記方法の実現には Nb と Al を含む円筒の作製が必須となる。この解決には cold-spray 法を採用した。cold-spray 技術とは、金属の塑性変形を利用した接着技術である。薄膜作製技術に多用される、付着目的物を高温中で原子状に分解したものを塗布する溶射技術ではなく、cold-spray 技術は、数 MPa の高圧ガスにより金属粒子を噴射し、金属基板と衝突させることにより互いを塑性変形させ、金属基板上に付着させる技術である。図 3.2.3 に cold-spray 装置(a)と cold-spray の付着様式概念図(b)を示す。

cold-spray 技術の利点は次の二点が挙げられる。まず第一に、混合金属粒子を用いて付着させることにより混合金属表面を有する円筒を作製することが可能であること。第二に、加熱しないために、高温による反応・酸化の少ない皮膜作製技術であることの 2 点が挙げられる。これら電子ビーム技術・cold-spray 技術の 2 つの技術を用いて図 3.2.2 に示すπD 法を実際に適用し、超伝導コイルを作製し、その特性を評価した。

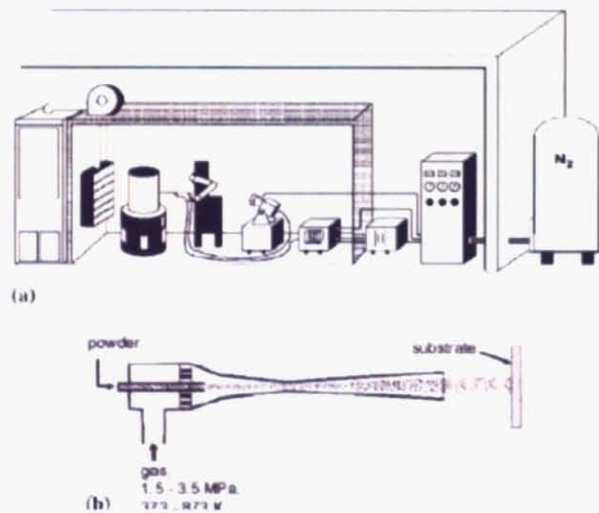


図 3.2.3 cold-spray 技術
(a)装置, (b)付着様式概念図^[14]

第4章 実験方法

4-1 実験概要

新しい超伝導マグネット製造の概念を適用した Nb₃Al 超伝導コイルを作製する実験の工程を説明する。

1. 短尺試料

- ・ Nb₃Al 生成の確認
- ・ cold-spray 及び電子ビーム照射条件の探索

2. 円筒状試料

- ・ 円筒表面への Nb₃Al 作製(π D 法の適用)
- ・ 磁場発生 $\cdot\pi$ D 法の評価

まず、採用した電子ビーム技術・cold-spray 技術の2つの技術を用いて超伝導体 Nb₃Al を生成することが可能かを確認するために短尺試料を試験的に作製した。確認の成功後に、円筒状試料作製のための条件探索を目的とした短尺試料の作製を行った。次に、決定された条件を用いて π D 法を適用して円筒表面への Nb₃Al の生成を行い、実際に通電試験し、磁場の発生を確認した。

4-2 実験装置

4-2-1 電子ビーム装置

電子ビーム照射の手順を説明する。まず、試料を銅のヒートシンクに固定し、真空チャンバー内に格納した。次に、真空度約 10^{-3} torr まで真空引きを行った。電子ビーム照射はステージ移動、若しくは、電子ビームの偏光を利用して、電子ビームの送り速度を変化させて行った。固定用のヒートシンクは試料に対し十分大きく設計してあるため、照射時間内での冷却能力は十分大きいものである。このことは熱解析による予測からも妥当と判断できる。試料をヒートシンクへ取り付け様子を図 4.2.2 に示す。

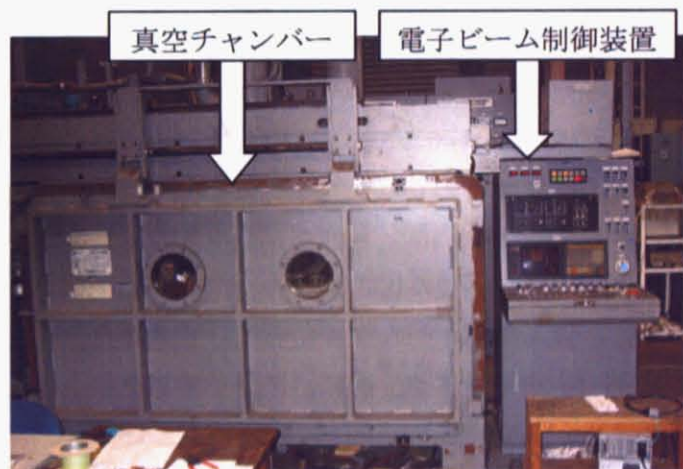


図 4.2.1 電子ビーム装置外観

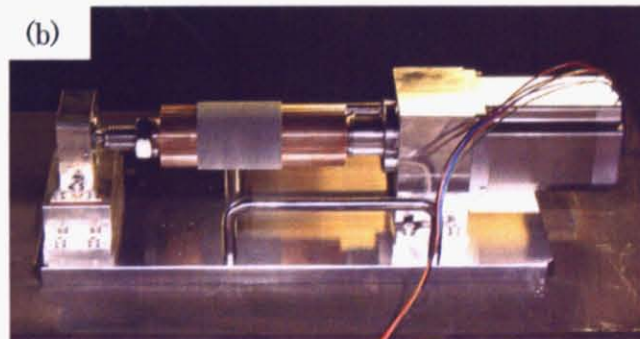


図 4.2.2 電子ビーム照射セットアップ写真 (a)短尺試料, (b)円筒試料

表 4.2.1 電子ビーム設定条件

電子ビーム条件			
送り速度 v (m/min)	6	3	0.3
フォーカス電流 (mA)	0.67		
WD (mm)	300		
加速電圧 (kV)	20		

電子ビーム装置の設定条件を表 4.2.1 に記載する。電子ビーム送り速度は数値解析の結果を受けて、6, 3, 0.3 m/min に決定した。数値解析については 5-2-2 節で述べる。電子ビームの加速電圧は 20 kV で固定し、ビームの焦点を固定するために、WD（電子ビーム銃から試料表面までの距離）とフォーカス電流（ビームの焦点を制御するために流す電流）を表の値に固定して電子ビーム照射を行った。今回用いた電子ビーム装置は NIMS 所有の電子ビーム溶融合成装置（三菱電機株式会社製、70 kV, 500 mA, 5×10^{-4} torr）を使用した。

4-2-2 超伝導臨界温度測定装置

T_c 測定装置を図 4.2.3 に示す。装置は液体 He ベッセルと試料のあるクライオスタットで構成され、二つはニードルバルブで開閉できる細管で連結されている。

まず、真空ポンプで減圧することにより、クライオスタット内部の圧力を He ベッセル内の圧力より低い状態に保つ。この状態からニードルバルブを開けることにより He ベッセルからクライオスタットへ液体 He を輸送する。次に、クライオスタット下部に設置されているヒーターで設定温度に加熱し、期待する温度の He ガスをクライオスタット中に流す。温度コントロール用の温度測定は 2 箇所で行い、ヒーター直上と試料温度を兼ねる試料部分に温度センサーが設置されている。

試料は図 4.2.3 中の写真の様に、試料間で接触しないようにカプトンテープを用いて絶縁した。温度低下中の試料電圧を 4 端子法により測定した。測定電圧に含まれる熱起電力を差し引くために、試料電流は単位時間毎に極性を変化 (I_+ , I_-) させ、それぞれの電圧 (V_+ , V_-) の差の半分 $((V_+ - V_-)/2)$ を試料電圧とした。この試料電圧を温度に対しプロットし、電圧の低下の開始温度を T_c の onset とした。

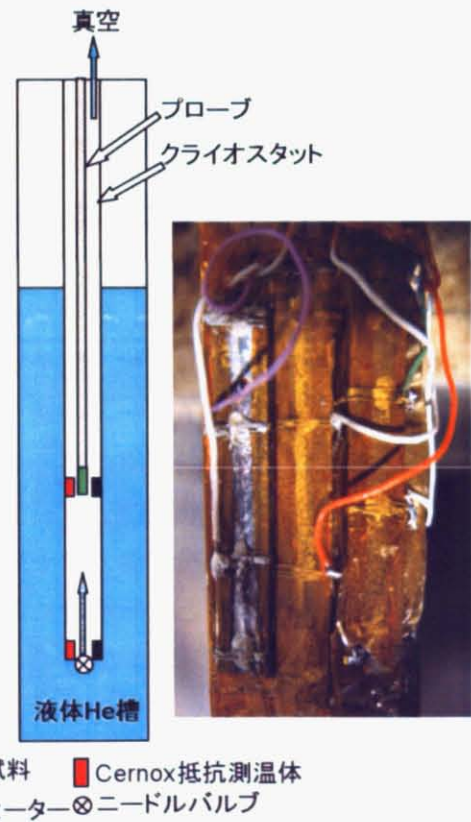


図 4.2.3 T_c 測定装置概念図と短尺試料

4-2-3 超伝導臨界電流測定装置

I_c 測定は NIMS 所有の 18 T 超伝導マグネット（Jastec 製 最高発生磁場 18 T）を用いた。4.2 K 液体 He 中・磁場中での電流印加時の発生電圧を測定することが出来る。試料は通電方向に

対し磁場が垂直に印加されるようにプローブに取り付けた。このプローブを、液体窒素を用いて予冷し、その後マグネット中の液体 He に浸漬冷却した。プローブを 18 T マグネット中に挿入した外観写真を図 4.2.4 に示す。



図 4.2.4 18 T 超伝導マグネット外観と試料セットアップ

試料はプローブに同時に 6 本取り付けることができ、電流端子 I_1 は全試料共通に使用し、電流端子 I_2 は各試料に固別としている。プローブ上部で通電する端子を変更することにより各試料の測定が可能となっている。測定は Test Point を用い、12 T から 0.5 T の磁場中で測定した。

円筒試料の測定には、円筒試料固定のために FRP 製のジグを作製した。このとき円筒中心発生する磁場を測定できるように、FRP ジグ内にホール素子を設置した。試料を取り付けた様子を図 4.2.5 に示す。プローブからの電流端子は銅平板の圧着により接続を取り、試料への電流導入は銅網線を銀ペーストを用いて接着させて行った。銅基板に直接電流が流れないように、カプトンテープで銅基板と FRP 電流端子との絶縁を取り、電流電圧特性測定と磁場測定を同時に行った。

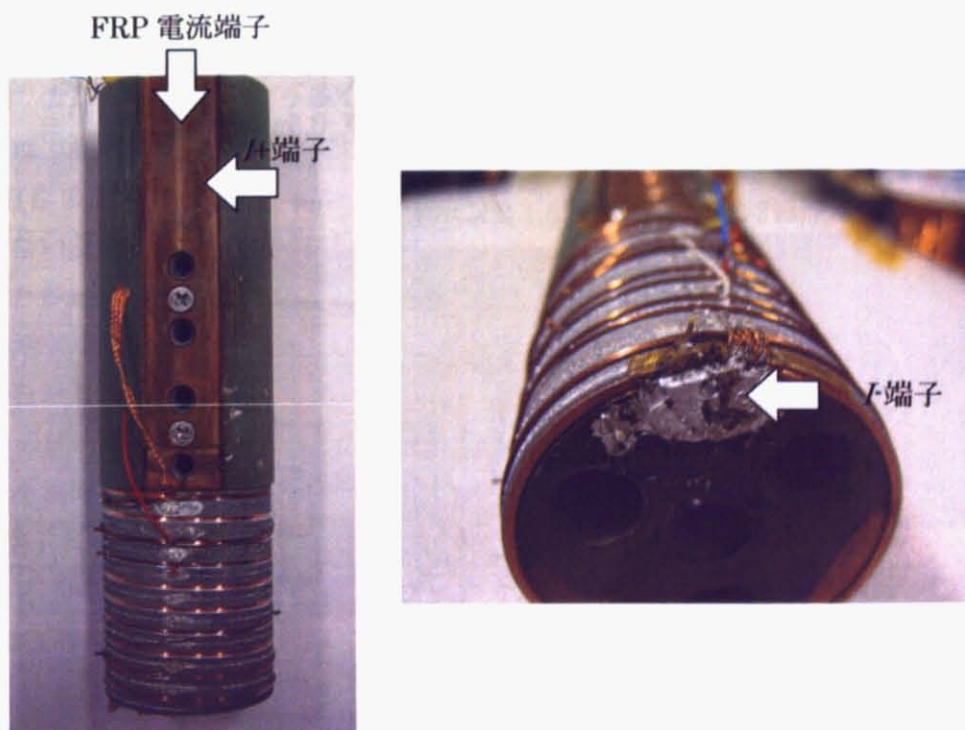


図 4.2.5 円筒試料セットアップ