

第5章 短尺試料実験

5-1 Nb₃Al 生成確認実験

5-1-1 試料作製

線材化法によって作製された方法で、今回の方法に類似点のある方法を参考にして cold-spray 基板を作製した。その方法は Cu-Ni 管に Nb/Al 粉末を充填し、それを伸線加工した後、Cu-Ni 管を除去する方法である^[18]。この時の Nb/Al 混合比率 Nb 12.3at%-Al を cold-spray 条件に採用した。使用した銅基板は $t \times w \times l = 2 \times 10 \times 30$ mm で、cold-spray 膜厚は 0.5, 1 mm の 2 種類である。この試料に電子ビーム照射を行った。条件を表 5.1.1 にまとめる。

表 5.1.1 試料作製条件

Cold-Spray 条件		電子ビーム条件	
設計(Nb/Al 比率)	Nb 12.3 at%-Al	送り速度 v (m/min)	6
膜厚(mm)	0.5, 1	加速電圧(kV)	60
銅基板厚み(mm)	2	投入熱量(W)	600, 800, 1000

Cold-spray により作製した試料基板の写真を図 5.1.1 に示す。Nb/Al と銅基板との接合は強固に行われた。cold-spray は特に問題なく行えることがわかった。



図 5.1.1 短尺 cold-spray 試料基板 (ビーム照射前)
銅基板厚み 2 mm, 膜厚 0.5mm

次に、電子ビーム照射試料の写真を図 5.1.2 に示す。



図 5.1.2 電子ビーム照射後の短尺試料
投入熱量:1000 W

写真中、白い線の部分が電子ビーム照射部分である。このビームによる熔融跡はビード痕という。電子ビーム照射での真空度は十分な値に達していたためか、熔融部分は金属的な光沢を持ち、電子ビーム照射による金属の酸化は観測されなかった。特に問題がなく電子ビーム照射を行っていると判断した。

5-1-2 結果

作製した試料の磁化法による T_c 測定の結果を図 5.1.3 に示す。

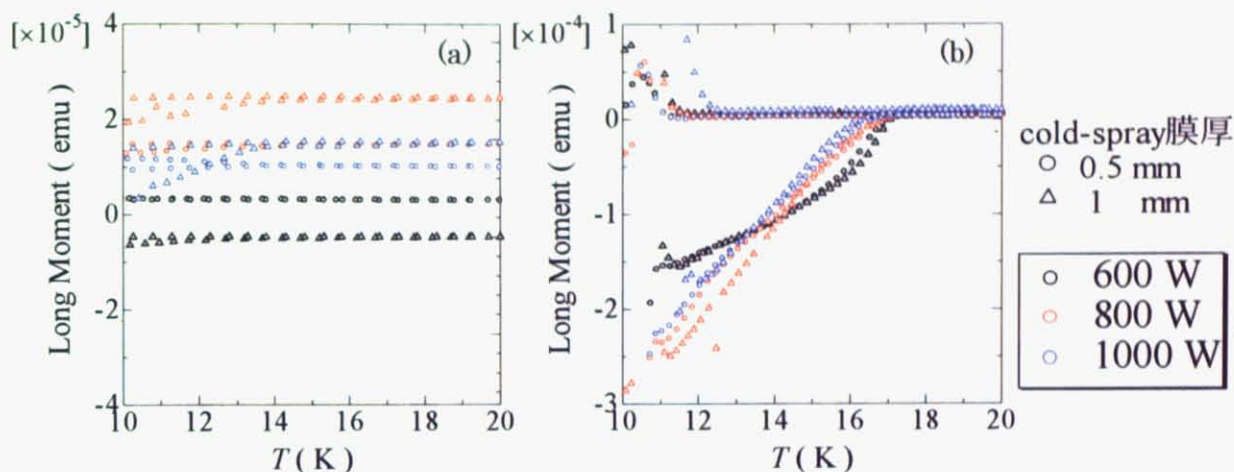


図 5.1.3 短尺試料 T_c

(a) as irradiated

(b) 照射後 800°C , 10 時間アニール試料 真空中

電子ビーム照射直後の試料(as irradiated)では、膜厚 1 mm、投入熱量 1000 W の試料で 13.8 K での超伝導によると見られる反磁性が観測された。しかし、他の試料ではほとんど超伝導体が生成していないと考えられる。この試料を真空中で 800°C , 10 時間アニール処理した試料を図 5.1.3(b) に示す。アニール処理により多くの超伝導体が成長したためか、反磁性シグナルが観測できた。これらは、膜厚には依存せず、投入熱量に依存している傾向にある。 T_c の値にほぼ差はなく、 $16.8\sim 17.0$ K の間で分布した。しかし、非常に少量の Nb_3Al しか生成していないことがわかった。

この中でも特に高い温度で大きい反磁性シグナルを示した膜厚 1 mm、投入熱量 600 W の試料の断面観察を行い、 Nb_3Al 結晶粒を観察した。

図 5.1.4 は電子ビーム断面を破断させ、その断面を SEM (Scanning Electron Microscopy) により観察し、また、その元素分析を EDX によって行ったものである。図中写真において丸で囲まれた

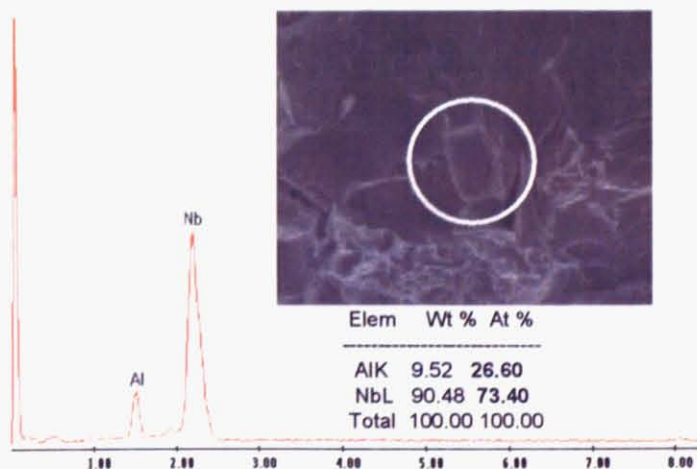


図 5.1.4 断面観察と EDX による元素分析

部分に閉じた形状を確認した。この部分はその周囲の破断形状とは異なり、金属的破断形状を示していないことから化合している部分と考えられる。この粒の中心でスペクトルを取ると、NbとAlの存在比率が3:1であることが観測できた。

5-1-3 考察

以上から、cold-spray法・電子ビーム照射技術によってNb₃Alを生成することができた。しかし、そのNb₃Al生成量が非常に少なかった。これはcold-spray Nb/Al混合比率・電子ビーム条件を変更することにより改善がなされると予測した。その他問題点として、非常に厚い銅基板のために、抵抗法による*T_c*・*I_c*測定が難しい状況であった。アニール処理は、Nb₃Al成長に良い方向に作用すると期待されるが、cold-sprayのAl比率を増加させたため、アニールによるAlの融解による試料の崩壊を起こす可能性があり、次の試料ではアニール処理を行わないことに決定した。結果を受けて新たなcold-spray試料の構造を検討した。

5-2 cold-spray および電子ビーム照射条件の探索実験

5-2-1 cold-spray 条件の検討

前項で作製した試料の問題点を解消するために、試料設計・Nb/Al混合比率を変更して新たな試料を作製した。Nb₃Al生成過程において、Nb/Al両方の融液が生じることでNb/Al固溶体を形成しNb₃Alが生成する方法と、Al部分の融解が生じNb固体と反応する方法の2つが考えられる。1つ目の反応機構の場合、電子ビーム照射によって全て溶解することが目的となるので、重要となるのは混合比率のみである。これはNb₃Alの化学量論比となるNb:Al = 3:1の比率を採用し、試料Aとした。

2つ目の反応機構の、Al融液とNb固体との反応を考える場合、Nb₃Al生成域はNb/Al接触面になることが考えられる。つまり、Nb₃Al生成量を増やすことはNb/Al接触面積を増やすことになるので、混合比率はNb:Al = 1:1を採用し、これを試料Bとした。

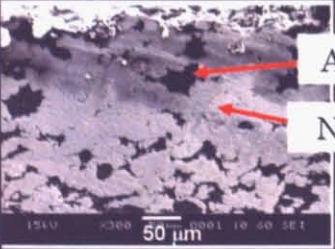
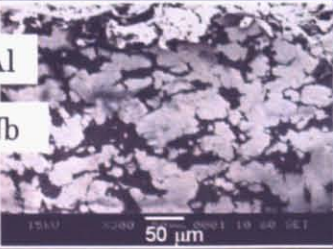
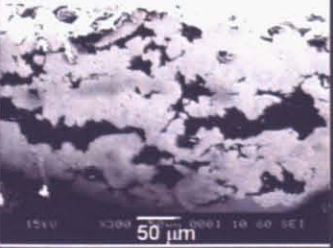
条件	Nb/Al 混合 比率	A 3:1	B 1:1	C 3:1
	中間層		-	-
目的		化学量論比	接触面積増大	接触界面の連続性
SEM 断面 観察				
膜厚		300 μm		

図 5.2.1 cold-spray 条件と作製した試料の断面 SEM 写真

また、直線的な Nb/Al の接触を期待するために、Al のみを 1 層、混合粉体層間に付着させたものを用意した。これは Al 量が増えるために、Nb : Al = 3 : 1 の混合比率を採用し、中間層に Al 層を 50 μm 程度付着させたものを考えた。これを試料 C とした。これら試料の結果を図 5.2.1 に記載する。

これら試料の膜厚は 300 μm 程度とし銅基板上への cold-spray をプラズマ技研工業株式会社に依頼した。短尺試料は銅平板基板 ($t \times w \times l = 0.4 \times 100 \times 300 \text{ mm}$) に上記 cold-spray 条件を適用し作製した。照射範囲は $w \times l = 60 \times 260 \text{ mm}$ である。円筒試料は銅円筒基板 (外径 40 φ 内径 38 φ 高さ 200 mm) に、長さ 50 mm の範囲に cold-spray を施行した。これも上記コールドスプレー条件 A, B, C の 3 種類各 3 本を作製した。

5-2-2 電子ビーム照射条件の検討

電子ビーム条件の検討のために、電子ビーム照射において照射熱量(Q)のみを変数とした 3 次元非定常熱伝導解析を行った。これは条件、投入熱量 Q ・送り速度 v の変化によって到達温度の違い、冷却速度の違いなどの知見を得ておくためである。解析モデルは図 5.2.2 に示すように、銅のヒートシンクに接着した短尺試料を想定して行った。設定した条件は表 5.2.1 に示す。計算は熱拡散方程式 $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{1}{\rho c} Q(t, t)$ を用い、熱量 Q を投入する代わりに、グリーン関数により求めた温度を表面に与えることで計算を行った。

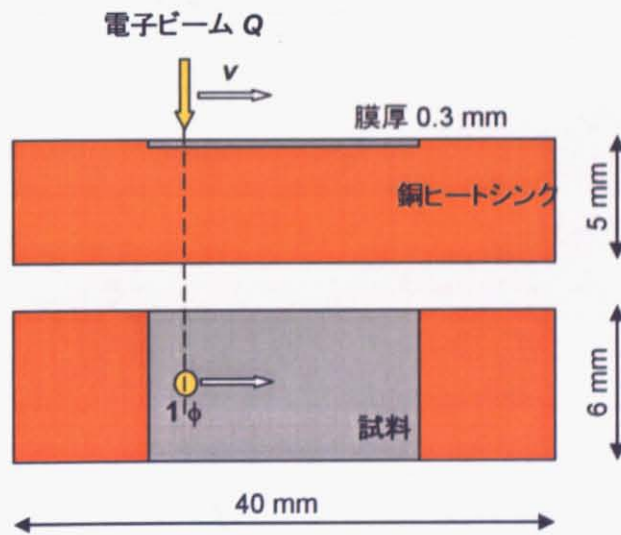


図 5.2.2 熱解析モデル

表 5.2.1 熱解析条件

解析条件			
試料設計	Nb/Al 混合比率	3 : 1	1 : 1
	膜厚 t (μm)	300	
電子ビーム	投入熱量 Q (W)	500	1000
	送り速度 v (m/min)	6	3
	電子ビーム径 ϕ (mm)	1	

その他、境界条件としては、銅の端面を 20 °C に固定し、この部分からの熱の放出をしている。また、試料からの放射熱はないものとし、照射により試料に与えられた熱量は銅を介しての熱パスしかないものとしている。実際に使用したヒートシンクのサイズは $t \times w \times l = 50 \times 30 \times 60 \text{ mm}$ である。

熱解析の結果を図 5.2.3 に示す。電子ビーム掃引中の温度分布である。時間は試料の中心付近を通過する瞬間である。その送り方向断面の温度分布の結果を描画ソフトを用いて作図した。その結果を図 5.2.4 に示す。

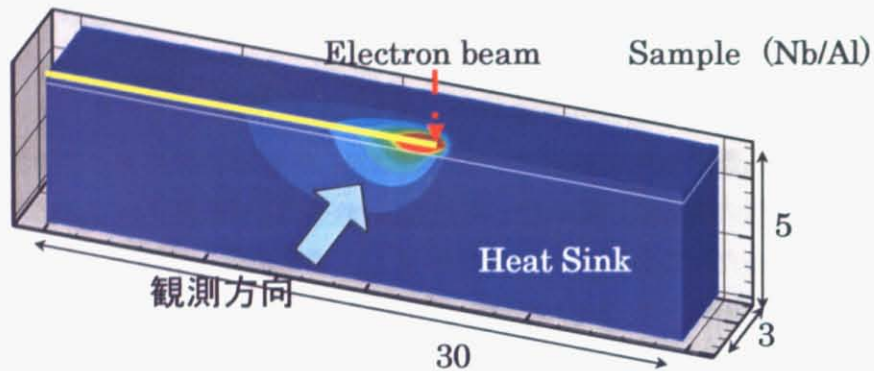


図 5.2.3 電子ビーム掃引中の温度分布 全体図

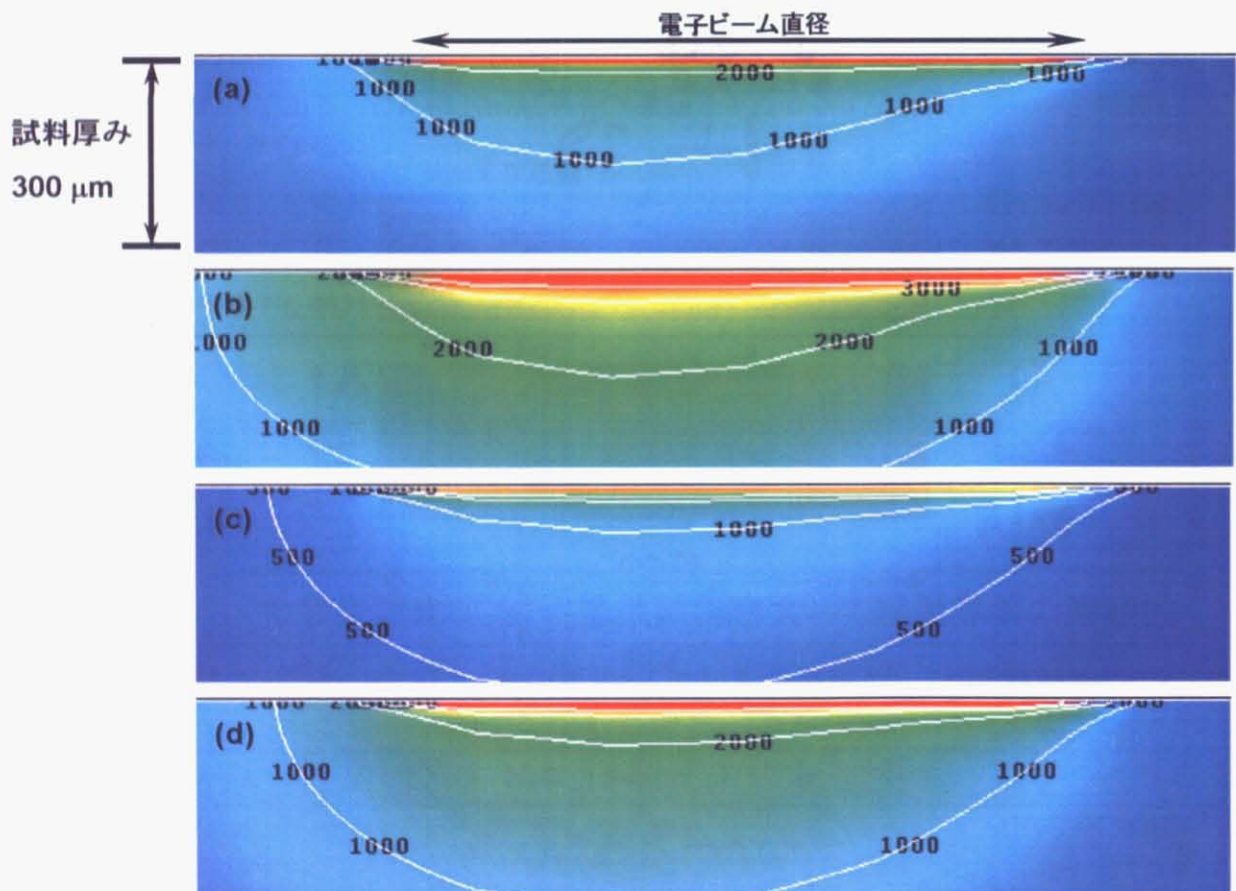


図 5.2.4 熱解析計算結果 (線方向断面温度分布)

Nb : Al = 3 : 1, 送り速度 3 m/min, 照射熱量 (a)500 W, (b)1000 W

Nb : Al = 1 : 1, 送り速度 3 m/min, 照射熱量 (c)500 W, (d)1000 W

図 5.2.4(a),(b)は混合比 3 : 1 の試料である。照射熱量の違いが明らかに出ており、500 W の場合では Al の融点を超える目安となる 1000 °C の分布が中心付近まで来ている。一方、1000 W の場合では Nb₃Al の融点近傍となる 2000 °C の分布が中心付近まで来ている。また、Nb の融点 2790 °C を超える分布も広がっている。この結果から、設計段階で考慮していた、Al 融液と Nb 固体との反応と、Nb/Al 融液との反応の両方が、この熱量範囲付近の電子ビーム照射で可能であると考えられる。

図 5.2.4(c),(d)の混合比率 1 : 1 の場合では温度の上昇が 3 : 1 に比較して高くない。これは Al の熱伝導率が良いために、ヒートシンクへの熱の授受が早いことに起因する。これは、電子ビーム送り速度だけでなく、最高到達温度の分布が試料設計により変化することを示している。

この、Nb・Al 混合比率 3 : 1、熱量 1000 W の条件の温度の時間変化をプロットしたものを図 5.2.5 に示す。図 5.2.5(a)は試料表面から深さ方向へ 50, 150, 250, 350 μm の地点での温度の時間変化を示しており、図 5.2.5(b)はそれらの温度変化の時間微分をプロットしたものである。試料中心では最高到達温度が 2000 °C に達し、その温度変化速度は 10⁵ K/sec を達成している。これは Nb₃Al の生成に必要な急熱急冷条件を満足していると言える。

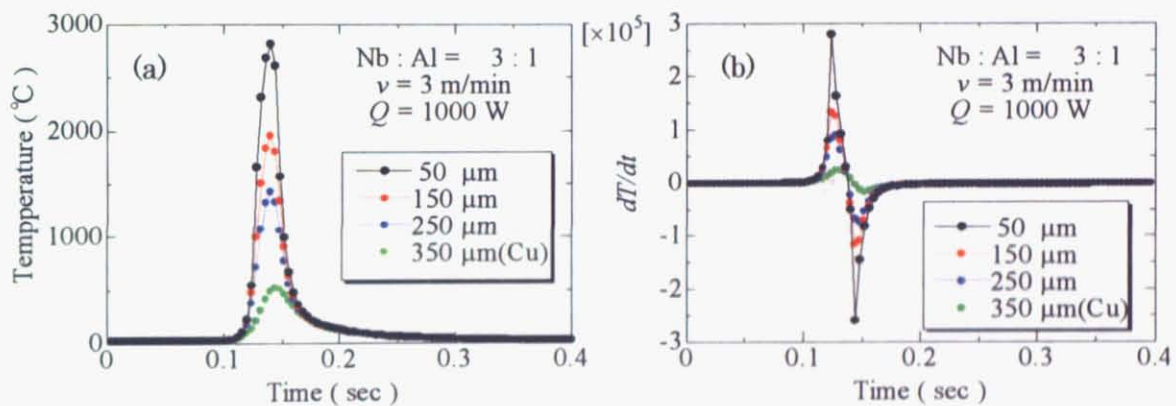


図 5.2.5 試料温度の時間変化(a)とその時間微分(b)

以上から、電子ビームの熱量と試料到達温度の関係、設計と冷却速度の関係に関する知見が得られた。これを念頭に電子ビーム条件を決め、実際に電子ビーム照射を行った。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 4.2.1 の値に固定して電子ビーム照射を行った。投入熱量は cold-spray 条件によらず、全て一律 200 W から 1200 W まで 200 W 刻みで照射を行い、6, 3 m/min の送り速度に関しては 1500 W の熱量投入を行った。送り速度 0.3 m/min の条件はヒートシンクが加熱されすぎる恐れのために照射を行わなかった。cold-spray 条件と電子ビーム条件を表 5.2.2 にまとめる。

表5.2.2 試料作製条件

cold-spray条件				電子ビーム条件	
Nb/Al 混合比率	3:1	1:1	3:1 +中間Al層	送り速度 v (m/min)	6, 3, 0.3
膜厚 (μm)	300			投入熱量 Q (W)	200-1200(200刻み), 1500($v=6,3$ のみ)
銅基板 厚み(μm)	400			電子ビーム径 ϕ (mm)	1

図 5.2.6 は試料条件 Nb:Al = 3:1, 電子ビーム送り速度 3 m/min 熱量 200 W から 1200 W の短尺試料の概観である。低投入熱量の電子ビーム照射ではビード痕と呼ばれる電子ビームによる溶融部が確認されなかったが、熱量の増加に伴い白い線が観測されるようになる。この白い線は融解した Al 粒子が表面上に析出し、球状に固化しているものであることが SEM 観察により確認されている。そして、高熱量電子ビーム照射では、はっきりとしたビード痕が観測された。600 W の熱量ではまだ試料表面にあまり変化はなく、熱解析による温度分布が達成されているとは考えられない。この原因については二つのことが考えられる。一つはビーム径によるものである。実際の電子ビーム径は測定することができず、表面についたビード痕の幅で決めるしか方法がない。そのため、ビーム径が広がっていることが推定される。二つ目は、電子ビームの熱量密度分布にも計算における仮定とズレがある可能性がある。実際の照射では、電子ビーム照射熱量は 1500 W まで振っており、十分高温まで到達していることが考えられる。また、0.3 m/min の送り速度では 1200 W 照射の時点で銅基板に穴が開いたため、1500 W の電子ビーム照射は行わなかった。今回の電子ビーム照射において、目的とする Al のみの融解と過剰熱量による Nb/Al の融解の両方が今回の熱量範囲で達成されたと言える。

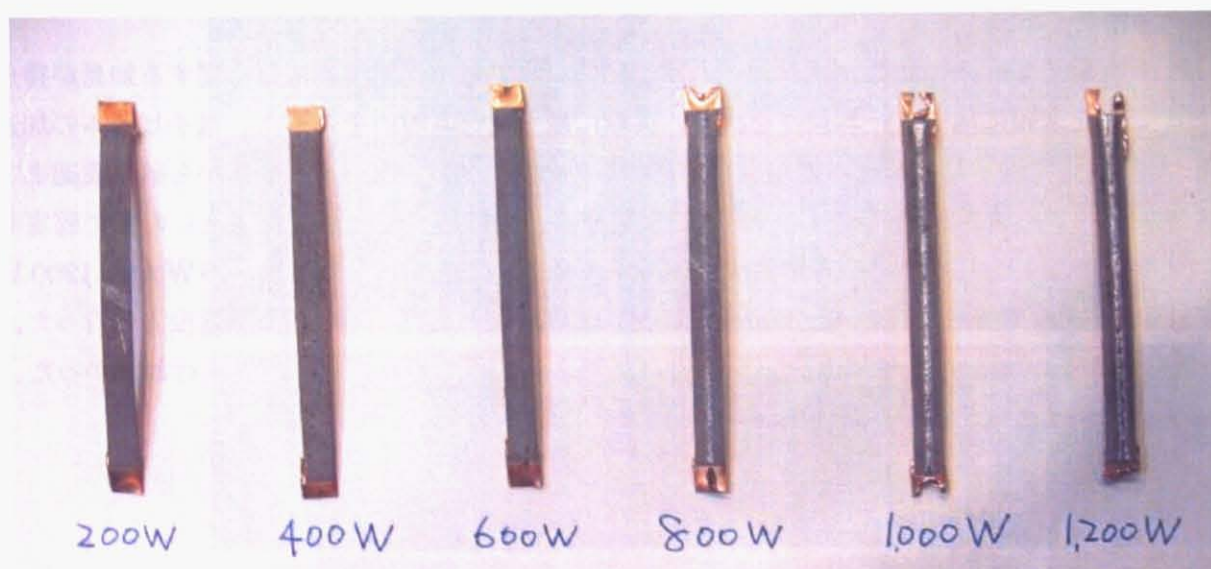


図 5.2.6 電子ビーム照射後の短尺試料

試料条件 Nb:Al = 3:1, 電子ビーム送り速度, 3 m/min, 熱量 200 W-1200 W

5-2-3 結果

(1) 臨界温度 T_c 測定結果

各 cold-spray 条件 A, B, C で、電子ビーム送り速度 6, 3, 0.3 m/min の試料の内、投入熱量 400, 800, 1200 W の試料の T_c 測定を抵抗法により行った。特に特性の良かったものを図 5.2.7 に示す。

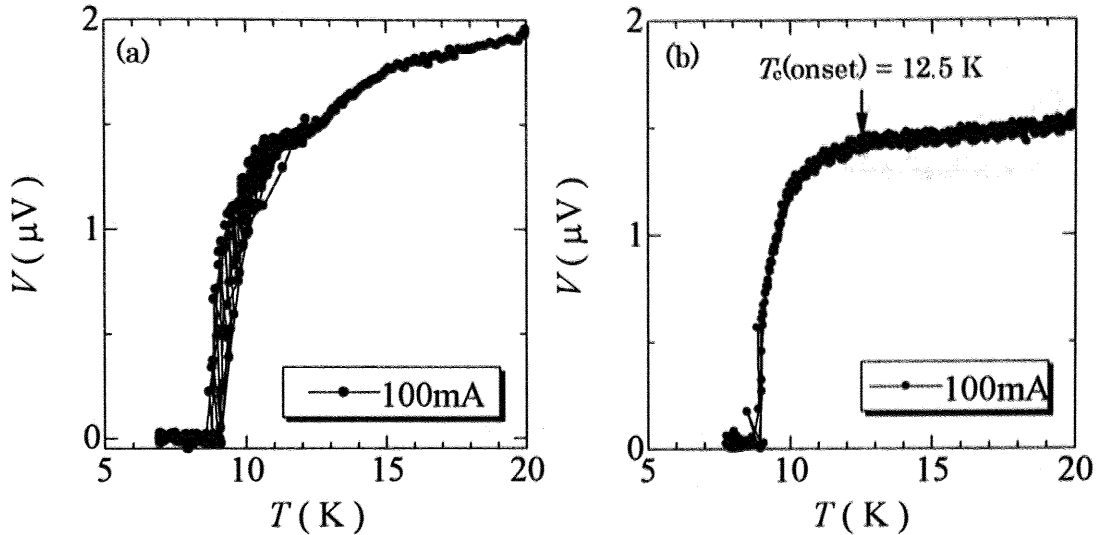


図 5.2.7. 短尺試料 T_c

(a) 試料条件 A 電子ビーム条件 送り速度 0.3 m/min 照射熱量 1200 W

(b) 試料条件 C 電子ビーム条件 送り速度 0.3 m/min 照射熱量 1200 W

特性が良かったものは cold-spray 条件 A と C、電子ビーム条件 送り速度 0.3 m/min、照射熱量 1200 W の試料となった。また、Nb の T_c 9.2 K 以下でないとは完全にはならなかった。測定した他の試料については、ほとんどが Nb の T_c 近辺まで図 5.2.7 の様な変化はなかった。作製した試料では、Nb よりも T_c の高い超伝導体が生成しているが、その物質が電子ビーム上で連続して存在しておらず、断続的に分布していることが考えられる。

この図 5.2.7(b) の試料について磁化法により T_c を測定した結果を図 5.2.8 に示す。図 5.2.8(a) は磁化測定の全体図である。未反応 Nb の量が多量ではあるが、約 16 K 程度まで反磁性シグナルが残った。これは明らかに Nb₃Al によるものである。

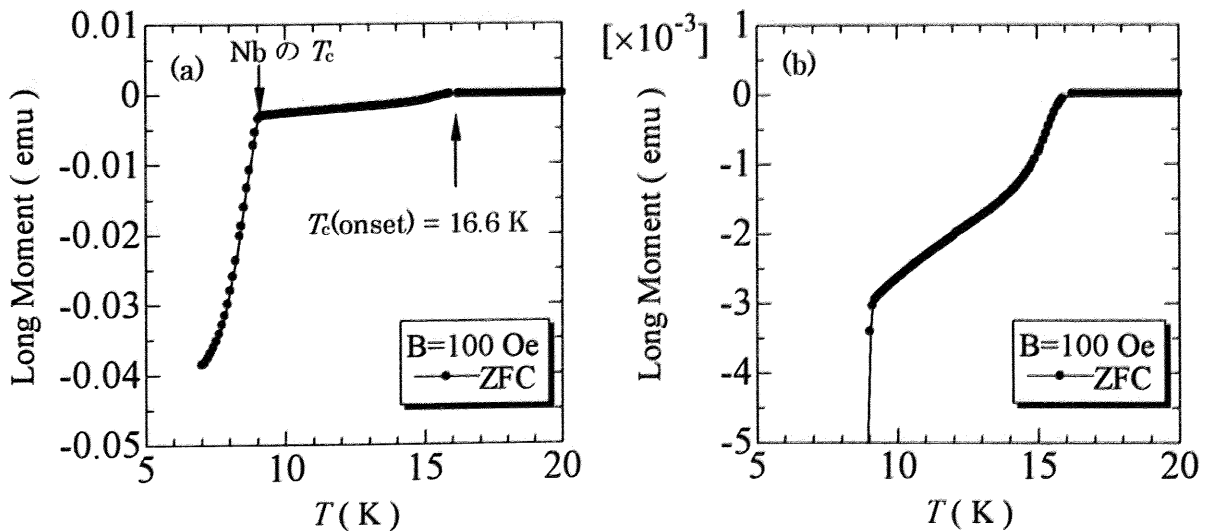


図 5.2.8 磁化法による T_c 測定結果

(a) 全体 (b) 拡大図

図 5.2.8 (b)は(a)の Nb₃Al による反磁性シグナル部分を拡大したものである。T_cは 16.6 K となり抵抗法による T_cを大きく上回っている。

この抵抗法・磁化法による測定結果から、電子ビーム照射部分では高い T_cの組成の Nb₃Al から低い T_cの物質まで生成していると考えられる。そして、15 K 程度の温度で超伝導になっているものは電氣的測定法には観測されなかった。それは、Nb₃Al の粒子が点在していること、粒子が小さいために電圧の低下が小さく、観測できなかったことが原因していると考えられる。

T_c測定の結果から、cold-spray 条件の Nb/Al 混合比率を変更することによる超伝導粒子間の接続の改善はできなかったが、cold-spray 法によって、Nb₃Al を生成することに成功した。

(2)臨界電流 I_c測定結果

I_c測定の結果の代表的なものを図 5.2.9 に示す。

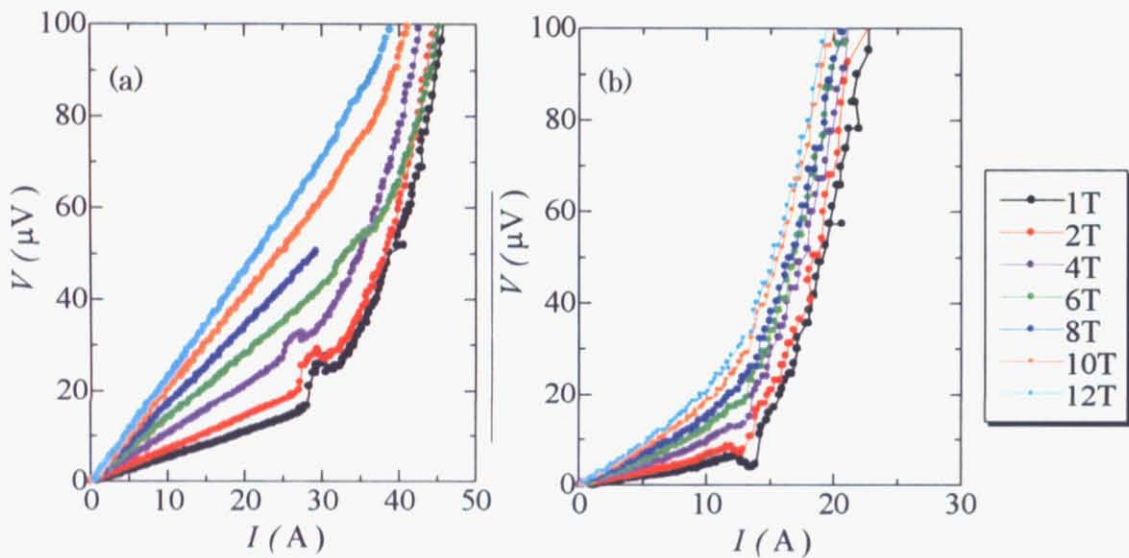


図 5.2.9 短尺試料 I_c

(a)試料条件 A 電子ビーム条件 送り速度 6 m/min 照射熱量 800 W

(b)試料条件 A 電子ビーム条件 送り速度 0.3 m/min 照射熱量 1200 W

図 5.2.9 で見られた現象が、今回作製した全ての短尺試料で観測された。これらは欠陥のある超伝導線材の I-V特性の傾向と一致する。この傾向とは、低電流領域では線形に電圧が増加していき、高電流領域では指数的に増加する傾向である (図 5.2.10 参照)。高電流領域での電圧の急激な上昇は超伝導の破壊が原因であり、臨界電流を求める指針となる。一方、低電流領域での線形的な電圧の上昇部分では、超伝導部分が存在しているが、常伝導も混在していると考えられる。また、この傾向は電子ビーム照射を行っていない試料でも観測された。図 5.2.11 に電子ビーム非照射試料の I_c測定の結果を示す。

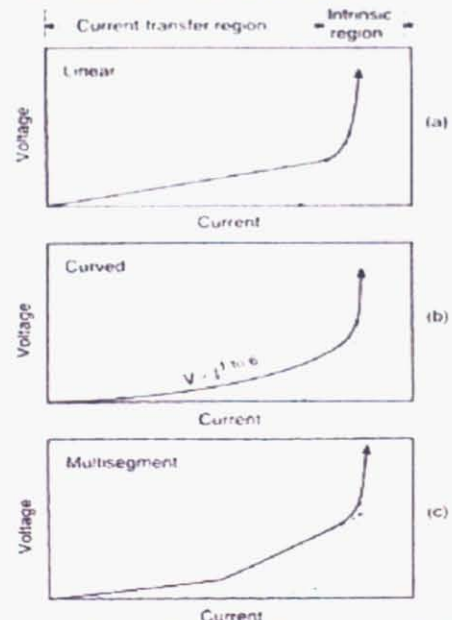


図 5.2.10 欠陥のある超伝導線材の I-V特性 (17)

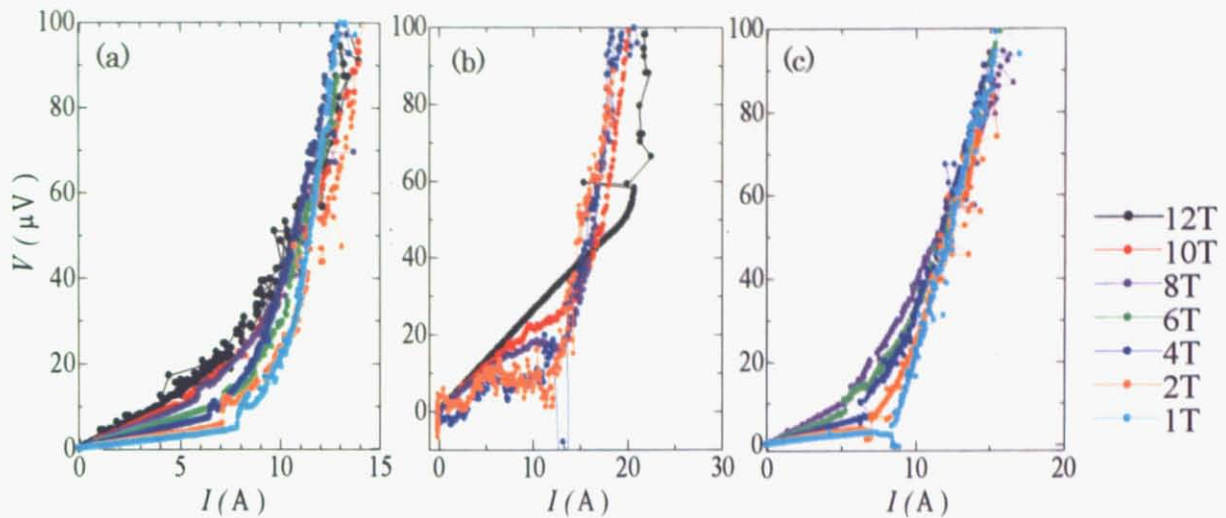


図 5.2.11 電子ビーム非照射試料 I_c 測定結果

(a)cold-spray 条件 A , (b)B , (c)C

先ほどの考えをこれら非ビーム照射試料に対しても適用すると、cold-spray 法によって Nb₃Al が生成している可能性がある。Nb₃Al は高温からの急冷によって生成されることが、状態図からも理解できるが、cold-spray 条件におけるガス温度・圧力による粒子衝突時の粒子の温度や高圧下での状態図を考慮する必要がある。Nb₃Al が生成しているかを確認するために、Nb の H_{c2} 0.35 T 以上の 0.5 T , 0.7 T , 1 T での結果を図 5.2.12 に示す。

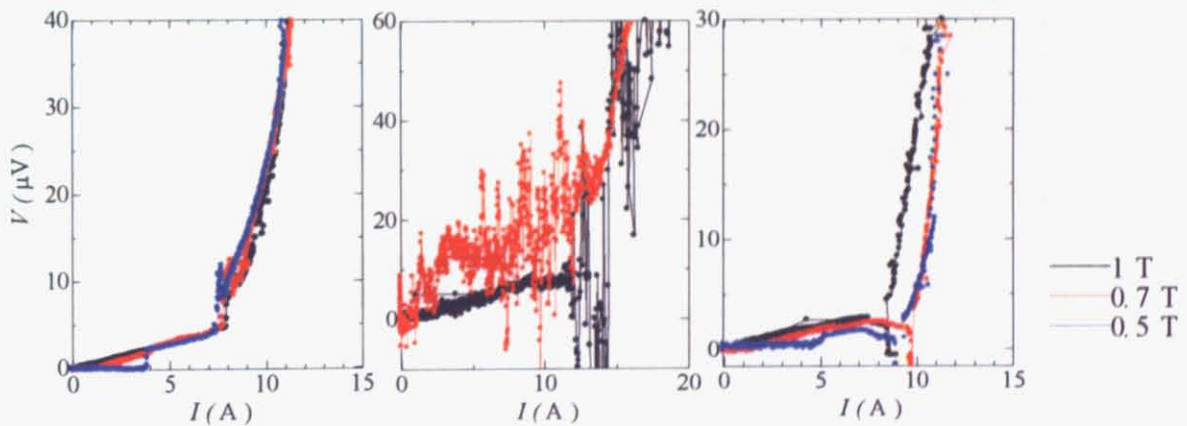


図 5.2.12 電子ビーム非照射試料 I_c 測定結果 低磁場中

(a)cold-spray 条件 A , (b)B , (c)C

B の試料に関しては、端子の接着の悪さから、非常にノイズが大きい結果となったが、A, C に関して、先ほどの考察を裏付ける結果が得られた。0.7 T では電圧発生時の電流が小さいために不明瞭であるが、0.5 T では 4~5 A 程度のゼロ抵抗で電流を流すことができています。0.5 T では Nb の超伝導は消失しているために、これは Nb のものではなく、Nb₃Al による超伝導であるといえる。

では、電子ビーム照射が与えた影響について考察する。先ほどの考察によると、電圧が指数的に上昇する部分が超伝導の消失点であるとした。この消失までの電流量に、ビーム量による差異

が確認できる。ビーム照射によって生成した、もしくは特性が改善された Nb₃Al は連続して繋がっていないが、超伝導状態が存在することを示す低電圧領域がより高い電流値に見られるようになった。従って、この電圧の急激な上昇部分を I_c と判断し、熱量による比較を行った。次の表に各試料の 1 T 中での I_c の値を表にまとめた。

各試料とも、10~30 A の間で分散している。単一の送り速度だけでは比較できないため、総投入熱量を考慮に入れ、傾向として最適になっている条件を選定した（表中緑色）。この条件を円筒試料の電子ビーム条件として採用した。

表 5.2.3 I_c 測定結果まとめ $B=1\text{ T}$

I_c (A)				
A		v (m/min)		
		6	3	0.3
Q (W)	200	13	18	15
	400	9	9.5	13
	600	8	9~11	23
	800	28	15	11(ブロード)
	1000	13.5	10.5	11.5
	1200	12	17.5	13
	1500	10.5	10	
B		v (m/min)		
		6	3	0.3
Q (W)	200	10	9	12
	400	8	7.5	10.5
	600	10	8	10
	800	9	9.5	14
	1000	16	10	13
	1200	11	11	16
	1500	13	12	
C		v (m/min)		
		6	3	0.3
Q (W)	200	13	10.5	12.5
	400	12	8.5	12
	600	17	12.5	9.5
	800	12	12	10.5
	1000	11	10	16
	1200	11	25	15-16
	1500	20	12	

第6章 円筒状試料実験

6-1 円筒試料の作製

短尺試料における超伝導特性の結果を参考に、円筒状試料への電子ビーム照射熱量を決定し、各熱量を電子ビーム照射した。コイル試料への電子ビーム照射は回転を伴う必要があるため、電子ビームチャンバー内に真空対応のモーターを備えた回転装置をステージ上に設置して行った(図 4.2.2(b)参照)。円筒試料内にある銅のヒートシンクには割りがあるため、試料の取り外しと、冷却のための試料との密着が取れる設計となっている。回転はステッピングモーターによる回転速度とステージの移動速度の足し合わせが、目的の送り速度となるように調整した。設定した回転条件・照射条件を表 6.1.1 に示す。熱量は最高 I_c と熱量との関係を考慮して決定した。

表 6.1.1 回転条件

目標送り速度(m/min)	6	3	0.3
モーター回転速度(° /sec)	280.8	144	14.4
表面回転速度(m/min)	5.97	3.06	0.31
照射時間(sec)	12.82	25.00	250.00
ステージ速度(m/min)	0.234	0.120	0.012
送り速度(m/min)	5.97	3.06	0.31

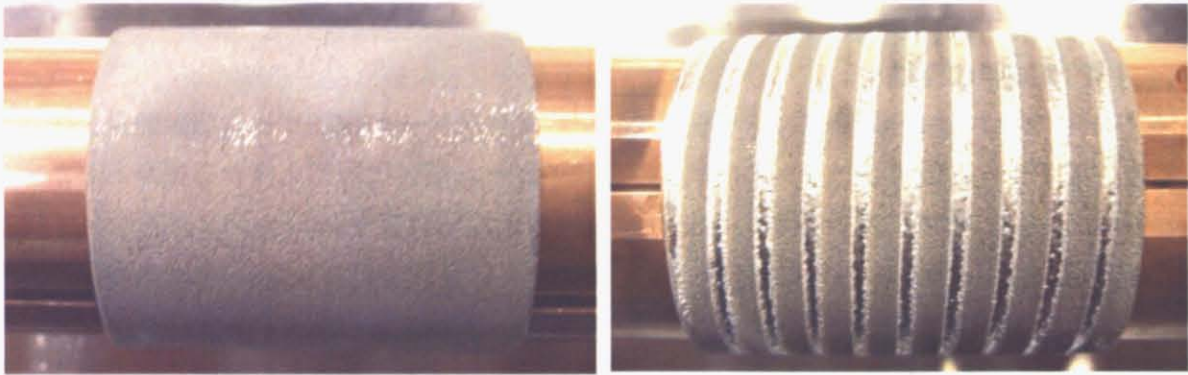
ビーム照射条件

3 種類の照射速度 (6 m/min , 3 m/min , 0.3 m/min) で熱量を適宜変更して照射。

試料 A Nb:Al=3:1	①A v = 6 m/min	Q = 800 W
	②A v = 3 m/min	Q = 800 W
試料 B Nb:Al=1:1	①B v = 6 m/min	Q = 1000 W
	②B v = 3 m/min	Q = 800 W
試料 C Nb:Al=3:1 + 中間 Al 層	①C v = 6 m/min	Q = 1500 W
	②C v = 3 m/min	Q = 1200 W

照射ターン数 10 ターン (高さ 50 mm 内)

円筒試料の電子ビーム照射前後の写真を図 6.1.1 に示す。短尺試料とは異なり、cold-spray 段階において湾曲していない試料が作製された。これは、cold-spray 時に回転ジグの中に心棒を入れて Nb/Al を付着させたためと考えられる。電子ビーム照射においても、銅ヒートシンクと溶接されることなく、変形などの問題もなかった。電子ビーム照射を他の条件でも同様に行い、試料を作製した。



(a)電子ビーム照射前

(b)電子ビーム照射後

図 6.1.1 電子ビーム照射前後の円筒試料

試料条件 C Nb:Al = 3:1+中間 Al 層 , 電子ビーム送り速度 6 m/min , 熱量 1500 W

6-2 結果

作製した円筒試料に実際に電流を流して、円筒中心に設置したホール素子で発生磁場を測定した。図 6.2.1 にその試料のセットアップを示す。Nb の H_{c2} が 0.35 T であるため、0.5 T 以上の磁場を印加し、Nb の超伝導を破壊し、 Nb_3Al のみによる超伝導だけの状態での測定を行った。磁場変化速度・磁場履歴・電流変化速度・保持時間等の測定条件は表 6.2.1 の様に設定した。測定は磁場履歴における、2 T, 1 T, 0.7 T, 0.5 T で行い、1 T, 0.7 T, 0.5 T に関しては増磁・減磁過程で区別して測定した。温度は液体ヘリウムの温度 4.2 K である。

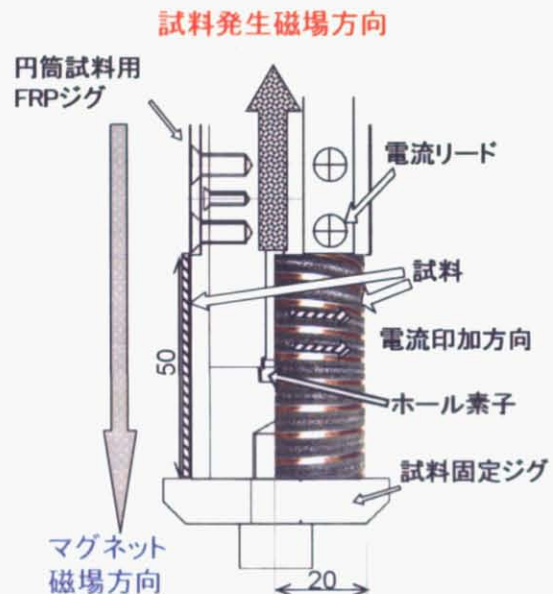


図 6.2.1 磁場測定セットアップ

表 6.2.1 円筒試料測定条件

測定条件	
磁場掃引速度	18 T / 60 min
磁場履歴	0T → 2T → 1T → 0.7T → 0.5T → 0T → 0.5T → 0.7T → 1T → 0T
試料電流増加・減少速度	5 A / 30 sec
磁場安定待機時間	100 sec
一定電流保持時間	60 sec (5 A step)

試料 B 混合比率 Nb:Al = 1:1, 電子ビーム条件 送り速度 6 m/min, 熱量 1000 W の試料の通電結果を示す。この試料は測定した円筒試料の中でも I_c が最も高かった試料である。電圧端子間距離は電子ビームターン 3.5 turn 約 45 cm である。大きな磁場変化があった 0.7 T, 0.5 T の増磁・減磁後の 1 回目測定結果を示す。

図中黒は測定磁場(gauss)の値を示し、赤は電流(A)、青は試料電圧(μV)を示す。

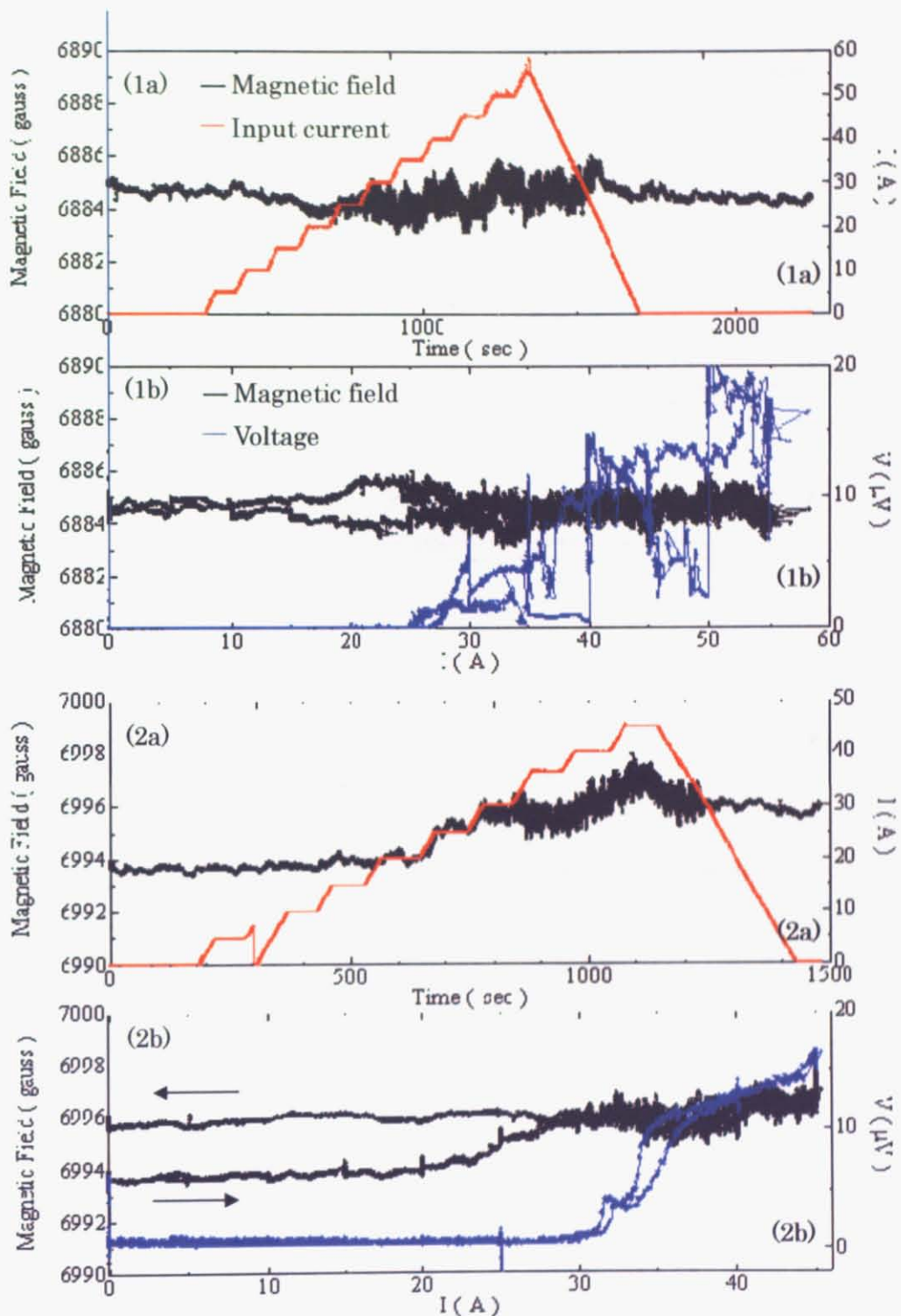


図 6.2.2 0.7 T での磁場変化後の通電結果

(1a),(1b) 1 T から 0.7 T へ減磁後, (2a)(2b) 0.5 T から 0.7 T へ増磁後
 (a)印加電流による磁場の時間変化, (b)磁場と試料電圧の電流依存性

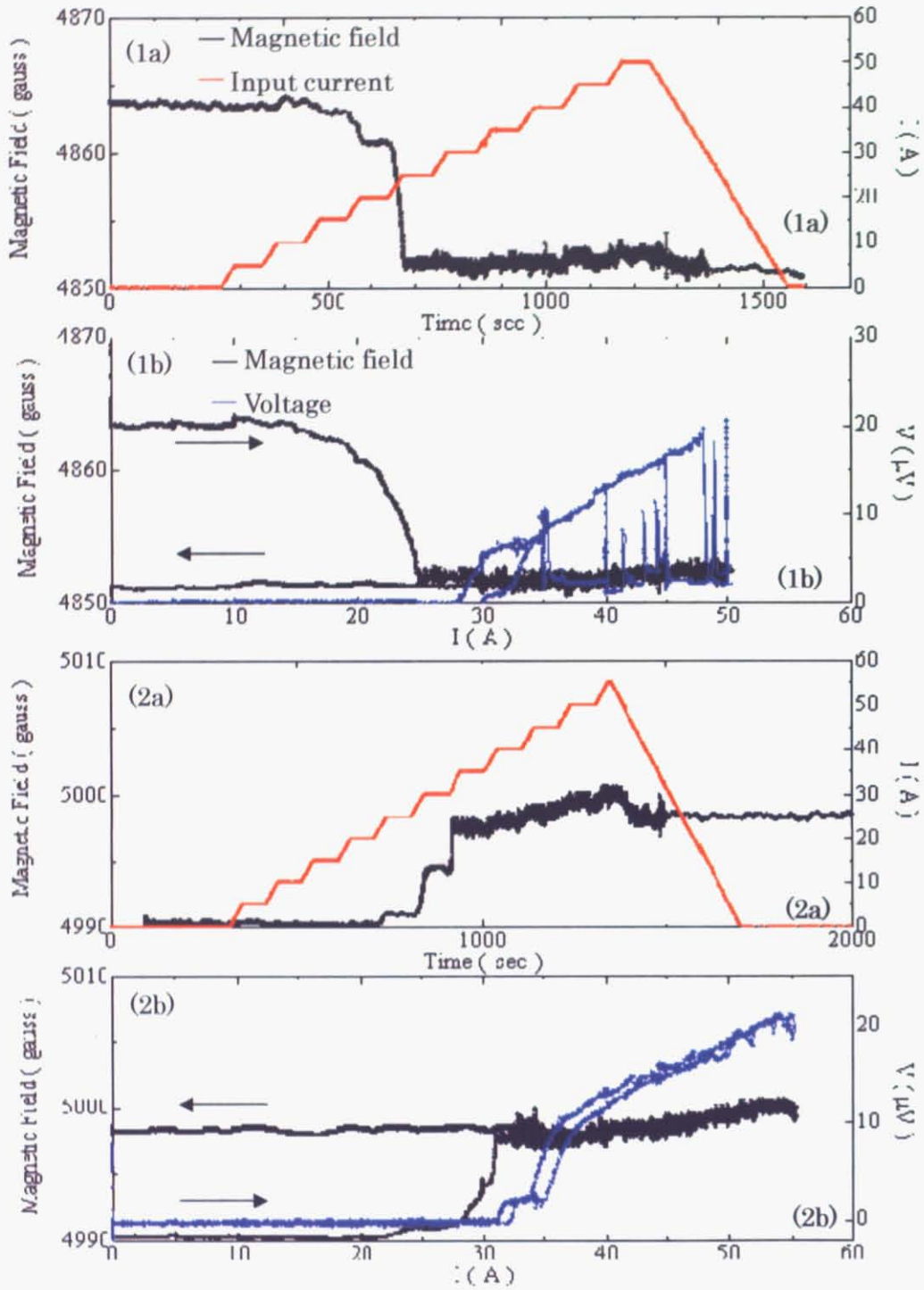


図 6.2.3 0.5 T での磁場変化後の通電結果

(1a),(1b) 0.7 T から 0.5 T へ減磁後, (2a)(2b) 0 T から 0.5 T へ増磁後
 (a)印加電流による磁場の時間変化, (b)磁場と試料電圧の電流依存性

0.5 T, 0.7 T に共通して、減磁後では磁場の値が減少する方向、増磁後では磁場の値が増加する方向に変化した。電流を流す方向は変えていないので、これは電流がコイル状に流れたことによる磁場発生が原因しているものではないことがわかる。特徴として、磁場変化は電流に線形にはなっていない。この磁場変化は超伝導ループが出来ているために、磁場変化による誘導電流がループを流れたことに起因していると考えられる（外部磁場と発生磁場が逆向きである；図 6.2.1 参照）。磁場変化はある閾値を持った電流値まで変化をせず、およそ試料に電圧が発生するあたりで変化がなくなる。このことは電流印加による超伝導ループの破壊によって磁束が円筒試料中に侵入することに起因する現象と考えられる。これを裏付ける事象として、この直後に同じ測定を行ったが同様の現象は観察されず、発生磁場に変化は確認できなかった。つまり、短尺試料での I_c 測定によって明らかになった、cold-spray によって現れた超伝導による磁場変化を観察したことになる。

現象を要約すると、

- ① 磁場変化によって円筒円周上に出来ている超伝導ループに流れる誘導電流によって外部磁場の値と円筒内部の磁場の値に差が生じた。
- ② 電流がゼロ抵抗で流れている間は磁場の変化がなく、電子ビームによるらせん形状を無視して流れ、磁場発生には関与していない。
- ③ 試料に電圧が発生する電流値近傍で超伝導ループが常伝導転移し、磁場の侵入が起こる。
- ④ コールドスプレーによって、超伝導体が生成されている可能性がある。

試料に電流を印加したが、円筒形状であるためにコイルの端部を短絡している状況になった。これでは、電子ビーム照射による超伝導特性の影響・磁場変化量がわからないため、円筒試料の電子ビーム照射部分を残して未照射部分をフライスにより削除し、cold-spray 部分をコイル状に残したコイル試料を作製した。銅基板は円筒形状のまま残した。図 6.2.4 に未照射部分を切削した円筒試料を示す。



図 6.2.4 未照射部分を切削した試料

試料条件 B Nb:Al = 1:1 , 電子ビーム送り速度 6 m/min , 熱量 1000 W

この円筒試料を用いて行った外部磁場 0.7 T, 0.5 T の増磁・減磁後の結果を示す。

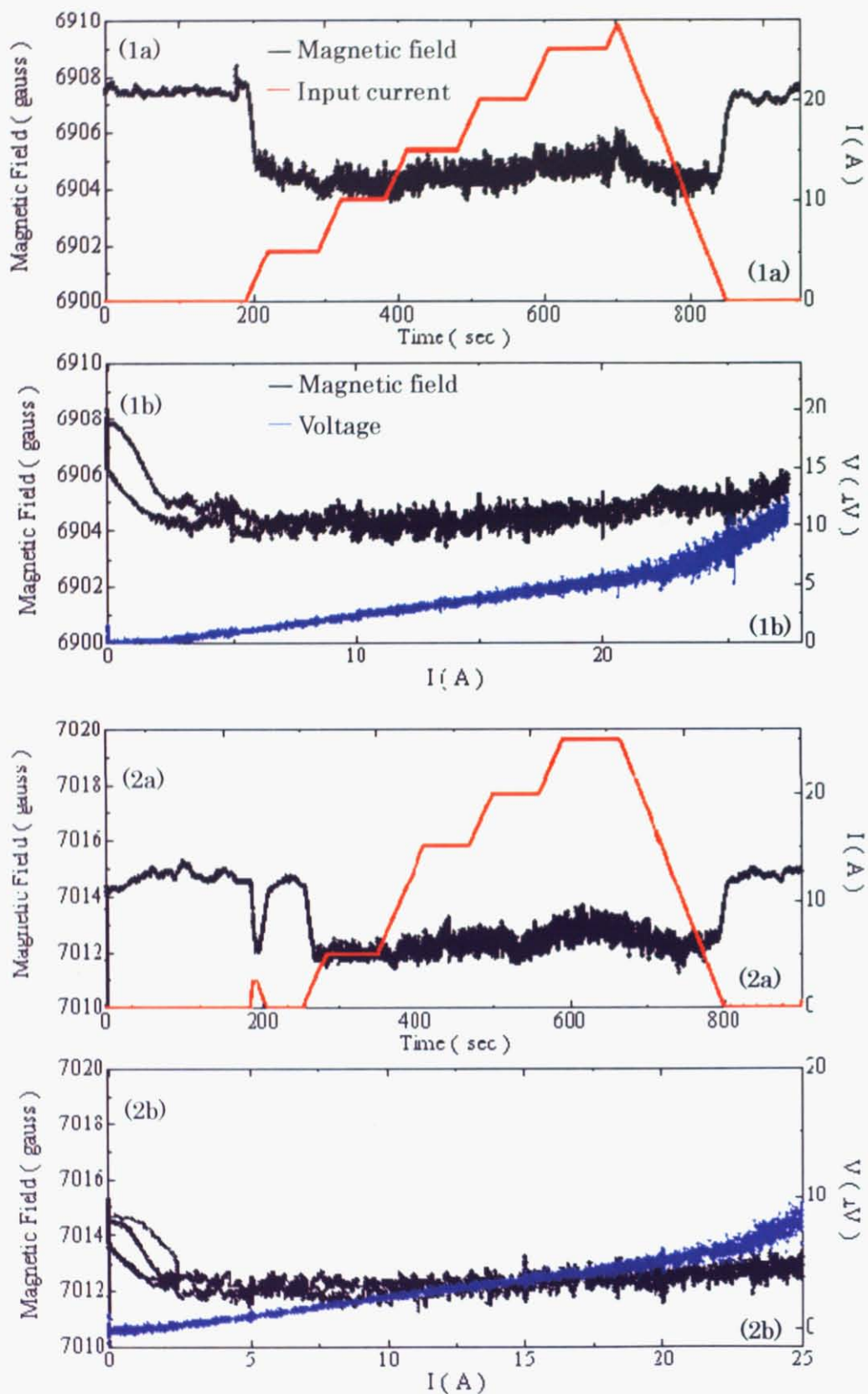


図 6.2.5 0.7 T での磁場変化後の通電結果

(1a),(1b) 1 T から 0.7 T へ減磁後, (2a)(2b) 0.5 T から 0.7 T へ増磁後

(a)印加電流による磁場の時間変化, (b)磁場と試料電圧の電流依存性

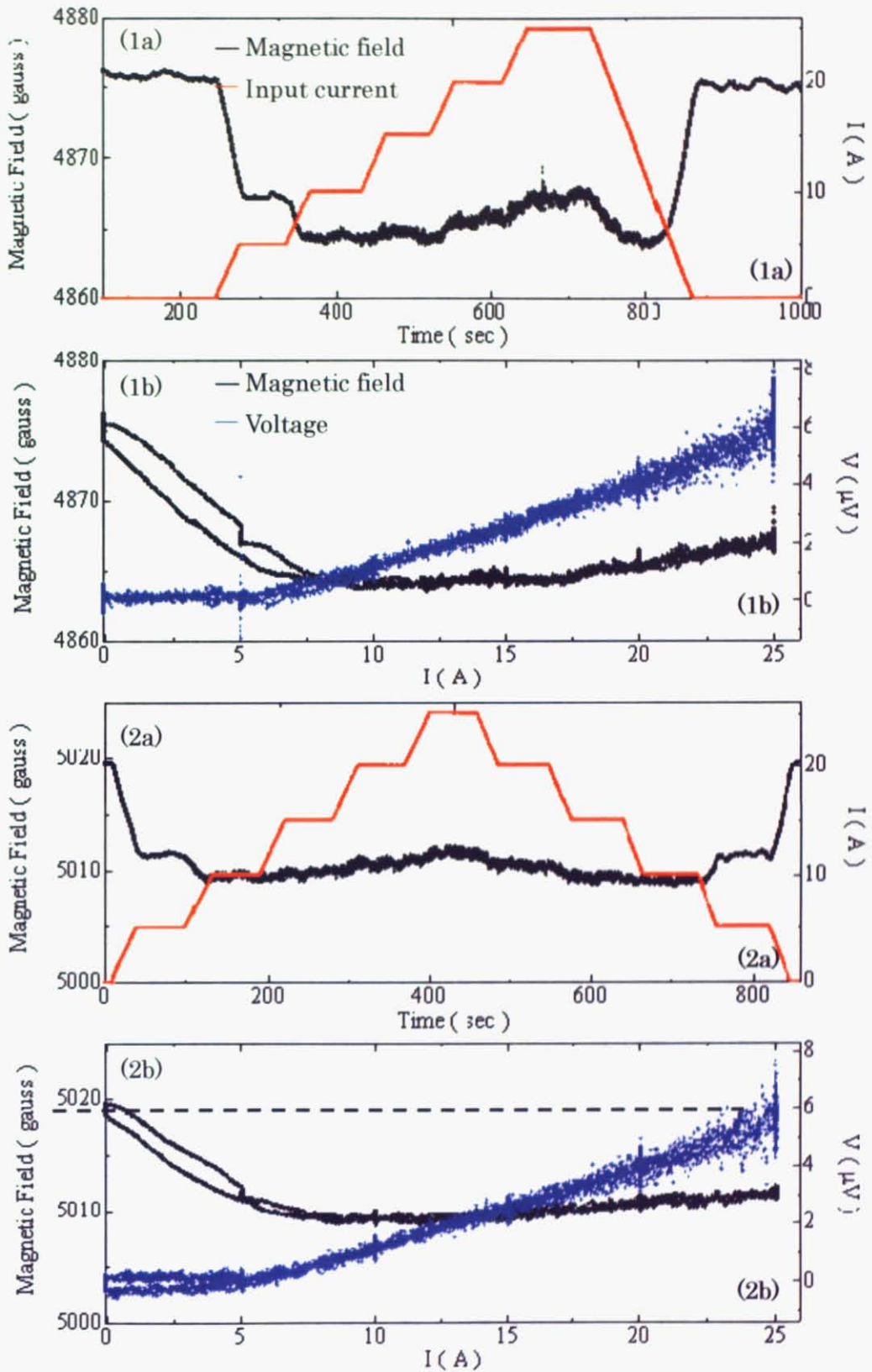


図 6.2.6 0.5 T での磁場変化後の通電結果

(1a),(1b) 0.7 T から 0.5 T へ減磁後, (2a)(2b) 0 T から 0.5 T へ増磁後
 (a)印加電流による磁場の時間変化, (b)磁場と試料電圧の電流依存性

コイル形状に切削した試料で磁場の変化が確認できた。また、この磁場変化は磁場履歴に関係なく同一方向への磁場発生であることを確認した。電流印加と共にほぼ線形に変化しており、cold-spray 上を電流が流れていると考えられる。図 6.2.6 より、外部磁場が 0.5 T の時、印加電流が約 5 A 程度まで電圧がゼロであり、このとき約 10 gauss の磁場を発生することができた。

コイルに流れる磁場は計算により求めることが出来る。

$$B = \mu_0 j a_1 \beta \ln\left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{1 + \sqrt{1 + \beta^2}}\right)$$

表 6.2.2 磁界計算

真空の透磁率	1.2566E-06	
a1(m)	0.019	コイル内径
a2(m)	0.0203	コイル外径
b(m)	0.025	コイル高さ
$\alpha = a2/a1$	1.07	
$\beta = b/a1$	1.32	

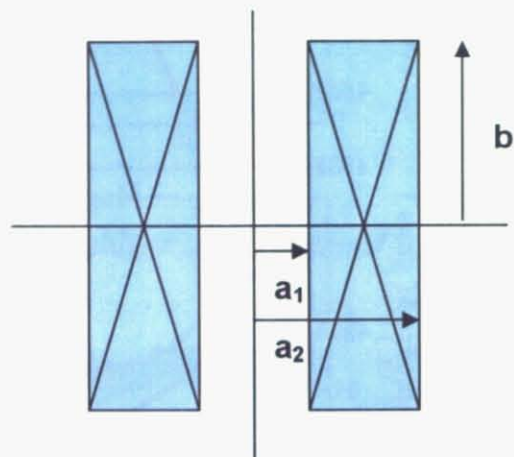


図 6.2.7 磁界計算コイルモデル

この式に電流密度（電流×ターン数 / コイル断面積）を代入すれば磁場値が求まる。今回は逆に、発生磁場の値から電流量を求めると表 6.2.3 のようになる。

表 6.2.3 磁場発生に寄与する電流量の計算

		発生磁場(gauss)	電流量 (A)
0.7 T	増磁後	3.0	1.52
	減磁後	2.5	1.27
0.5 T	増磁後	11.2	5.67
	減磁後	10.0	5.06

計算結果と対応している電流量はゼロ抵抗を示すまでの電流の値と対応していることがわかった。この結果より、コイル試料での現象をまとめると次のようになる。

- ① 電流を上昇させていくと、抵抗が発生するまでは超伝導部分を優先的に流れる。
- ② 抵抗発生初期段階では、抵抗発生にもかかわらず超伝導部分に流れている電流量は変化せず、発生磁場が減衰しない。増分の電流は銅基板中を流れる。
- ③ 電流量増加に伴い電圧が大きくなると磁場が減衰していき、超伝導部分の電流量が減衰していく。

これより、超伝導部分に電流が流れ、磁場が発生している事実を確認することができた。高電流部分での特性をみるために、電流を定常的に増加させた結果を図 6.2.8 に示す。

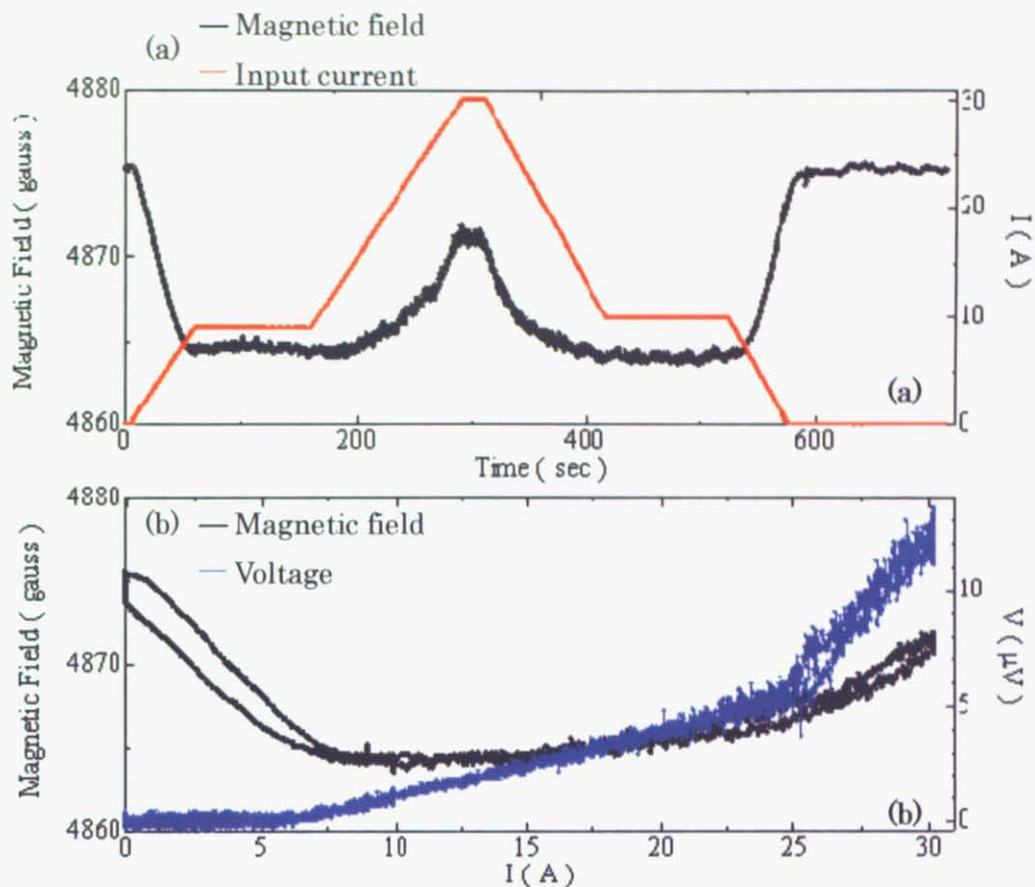


図 6.2.8 0.5 T での磁場変化後の通電結果

(a)印加電流による磁場の時間変化，(b)磁場と試料電圧の電流依存性

電流印加による電圧の発生は2段の線形部分から表されているようになった。この傾向は図 6.2.5 の場合にも描かれている。抵抗が変化する 25 A 付近から発生磁場の減衰も大きくなっており、超伝導状態から、常伝導状態への変化が起こっていると考えられる。この高電流部分での電圧の発生は短尺で確認された超伝導の破壊に拠ると考えられる。

つまり、超伝導状態が残存している状態であっても、その超伝導線が連続していなければ低抵抗な銅の部分を電流が流れ、磁場の発生には寄与しないことがわかった。

第7章 総括

本研究で得られた結論をまとめる。

- ① cold-spray と電子ビーム照射により超伝導体 Nb₃Al が生成された。
- ② 線材化技術を用いることなく、超伝導コイルを作製することができた。
- ③ 銅製円筒基板表面上にらせん状に Nb₃Al 超伝導体を生成した場合、本研究において用いた製造条件では超伝導相の生成量が少ないため、超伝導部分だけではなく銅基板・超伝導線のピッチ間を渡って電流の短絡が生じた。

7-1 πD 法の評価

本研究での実験により、長尺の超伝導線材を必要としない超伝導マグネットを作製しようとする考え方、πD 法を適用して超伝導コイルを作製し、磁場を発生することに成功した。これにより、πD 法が超伝導コイル作製に適用可能である事実を証明することができた。

πD 法の考えは、円筒の表面上に Nb₃Al をらせん状に生成させるというものである。本実験では、銅製円筒の表面上にらせん状に電子ビーム照射した部分に Nb₃Al が生成した。予想していなかったことであるが、cold-spray の過程でも、噴射により Nb/Al 混合粒子の温度がかなり上昇したため Nb₃Al が生成した可能性も考えられた。

πD 法を適用した超伝導コイル作製方法には3つの種類があると考えられる。1つは超伝導体を円周上に沿ってらせん状に生成させる方法である。2つ目は超伝導体を円筒形状に生成し、それをコイル形状に加工する方法がある。最後は、2つ目の様に円筒側面に面状に生成させるのであるが、らせん状のマスキングを行うことにより、超伝導体をらせん状に生成させる方法である。本研究では第2の製法を採用することにより、πD 法の可能性を証明した。

7-2 生成した超伝導相の特性と微細組織

本研究では、cold-spray 技術と電子ビーム技術を組み合わせ、Nb₃Al 超伝導体を生成することができた。本研究の実験条件では十分な超伝導特性が得られなかったが、これはプロセスパラメータが非常に多いことから、最適化が難しかったためである。予想していなかったのは、cold-spray 加工段階においてすでに、Nb を超える超伝導特性を示す物質、恐らく Nb₃Al が生成していた可能性が認められたことである。

短尺試料における測定で得られた T_c は、良好な Nb₃Al に比べて非常に低いものであった。生成した Nb₃Al 相の化学両論組成が 3 : 1 から大きくズレているためであると考えられる。また、 I_c 測定の結果から、生成した超伝導体が 10 T 程度の磁場まで超伝導性を維持しており、これも Nb₃Al の生成を裏づけている。ただ、銅基板へ電流が分流しているために、 I_c の値自体は不明確になった。銅基板に電流が流れるのは、生成した超伝導相の量とその結晶粒間の接続に問題があると考えられる。高い超伝導特性を有している粒子が生成できたとしても、それらが連結していなければ、ゼロ抵抗で大きな電流を流し、磁場を発生することはできない。このことは円筒試料の結果にも現れている。

7-3 今後の展望

本方法では制御しなければならないパラメータが非常に多い。電子ビーム照射だけでも、投入熱量・送り速度・ビーム径・冷却などの条件が挙げられる。また cold-spray でも、原料混合比率・原料粉末の粒径・膜厚・基板厚み以外に、雰囲気・圧力・ガス速度・温度などの条件が考えられる。本実験では行わなかったが、電子ビーム後の熱処理温度・時間・雰囲気などについても条件が存在する。それらの条件を最適化していかなければ良好な超伝導特性が得られない。以上は本実験で採用した cold spray と電子ビーム照射の場合に関する条件である。適用する技術が変われば、それらの条件は変化する。対象とする超伝導物質によって、超伝導コイル作製に適した技術を選定し、その条件を最適化する必要がある。

超伝導体を極細多芯線中にみられるような細い線状に生成し、それに優れた超伝導特性を与えるには、ミクロンオーダーかそれ以下の制御技術が必要になる。しかし、大きな電流を流す超伝導相を得るには、ミリメートルオーダーの線状超伝導相生成技術が必要となる。これは J_c の高い物質であっても、十分に大きな断面積面性を持たなければ J_c が小さくなり、高い磁場を発生するコイルとはならないからである（現在、最も優れた J_c を持つ YBCO 系線材で問題となっているのも超伝導相の厚膜化の問題である）。 πD 法において超伝導相の製造技術を選定する場合には、この点を考慮して行うことになる。

第8章 付録

8-1 短尺試料測定結果

作製条件

cold-spray 条件

銅基板 0.4 mm

A Nb:Al=3:1 膜厚 331 μm

B Nb:Al=1:1 膜厚 354 μm

C Nb:Al=3:1+中間層純Al 膜厚 356 μm

実際の Nb と Al の混合比率は、3 : 1 の時、Nb 23 at%Al(Nb 8 wt%Al)、1 : 1 の時、Nb 50 at%Al(Nb 22.5 wt%Al)である。

試料サイズ 幅 6 mm 程度

長さ 35 mm 程度(照射時は 60 mm)

電子ビーム条件

送り速度

電子ビーム熱量

6 m/min

200 W-1200 W (200 W 刻み) 1500 W

3 m/min

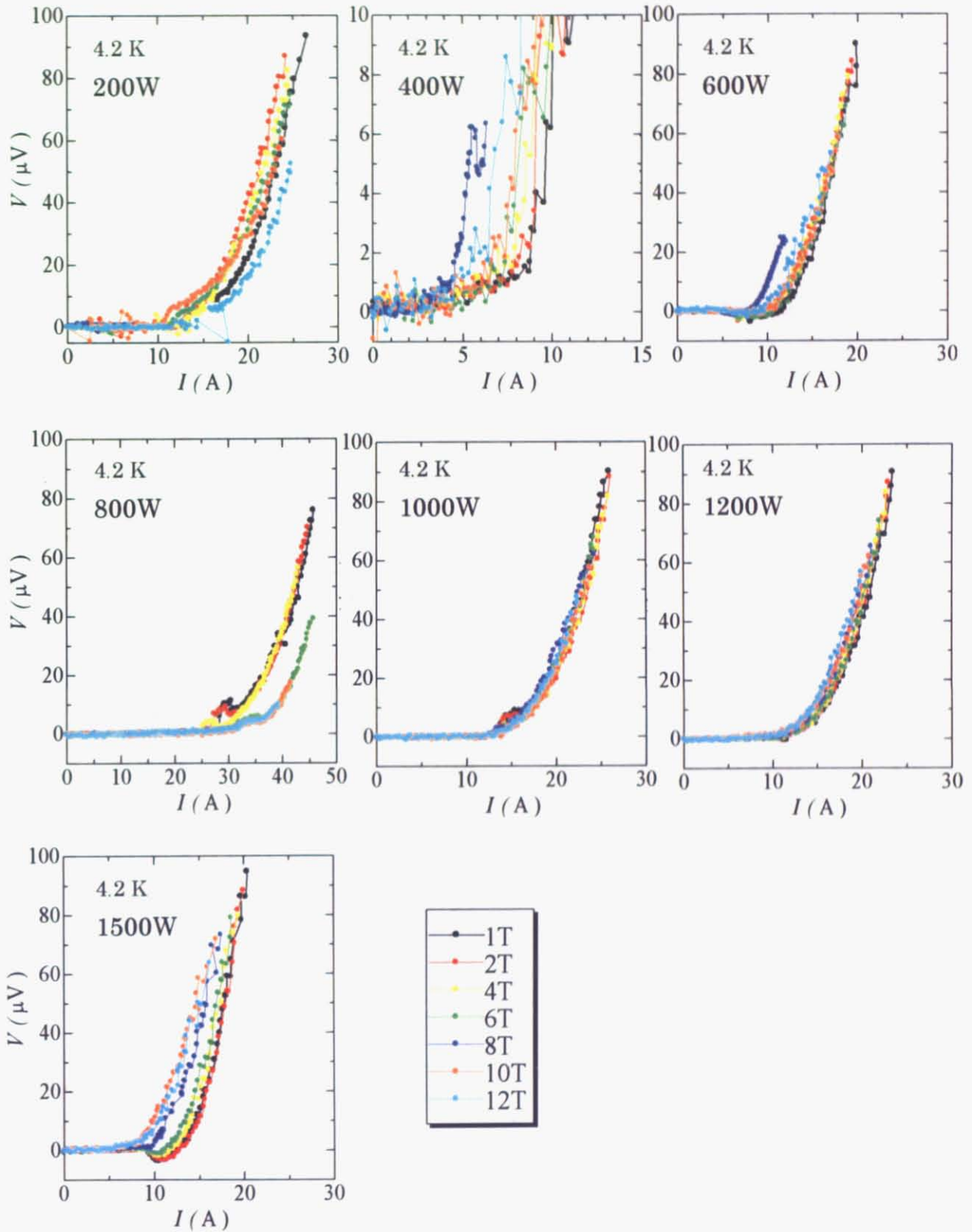
200 W-1200 W (200 W 刻み) 1500 W

0.3 m/min

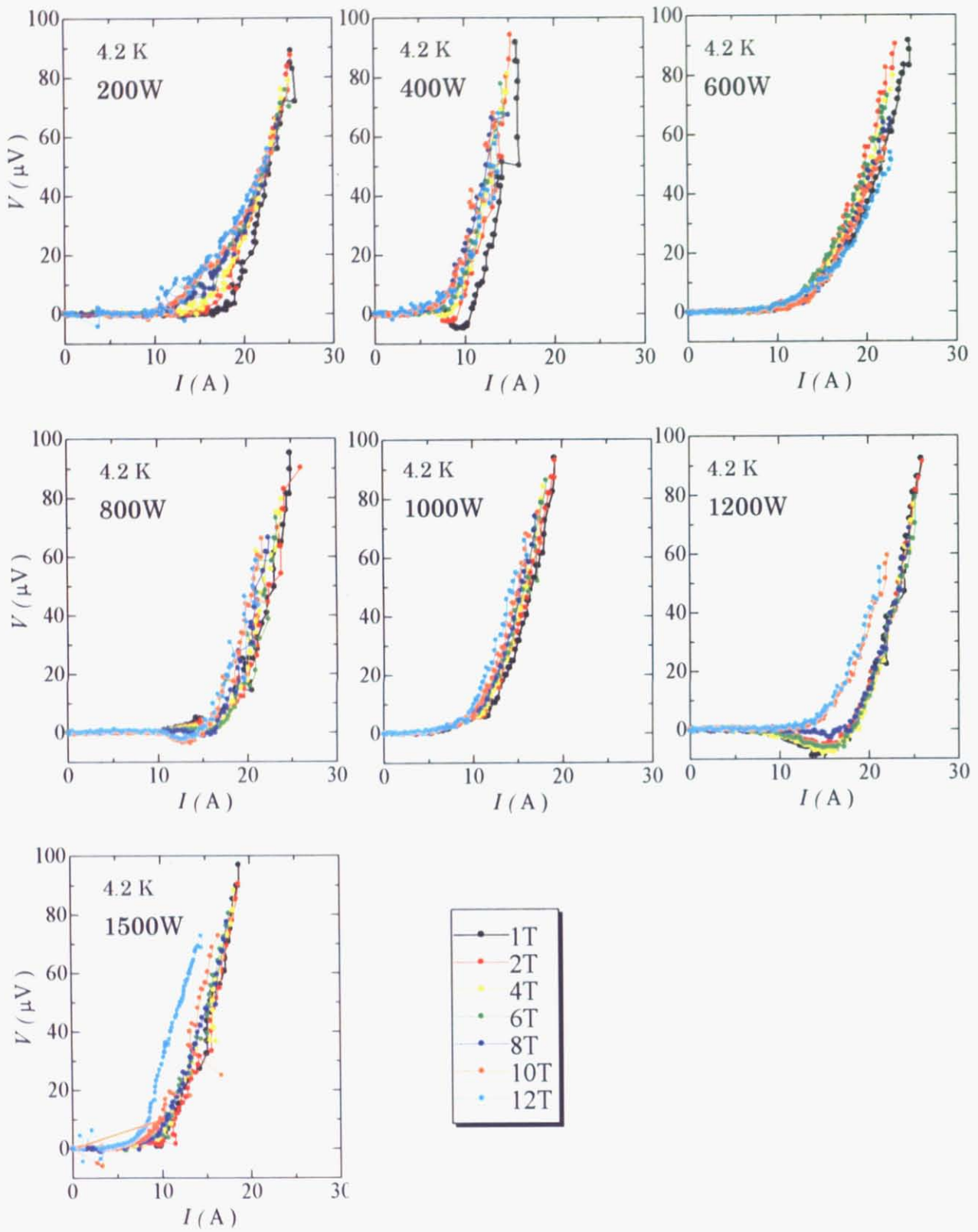
200 W-1200 W (200 W 刻み)

I_0 測定の結果では電圧発生における Ohmic な部分を差し引いた結果を示す。

試料条件 A $v = 6\text{m/min}$

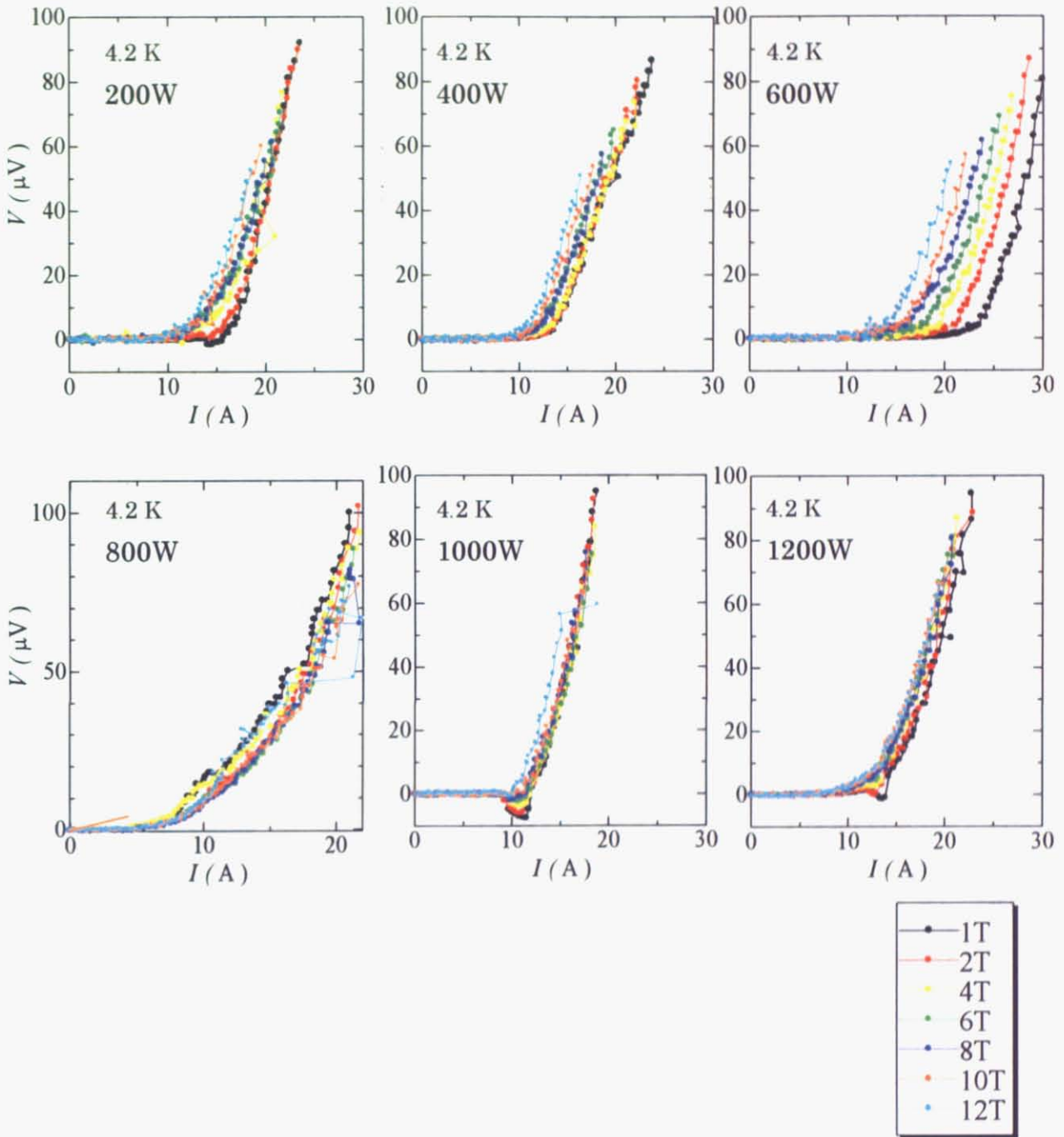


試料条件 A $v=3\text{m/min}$

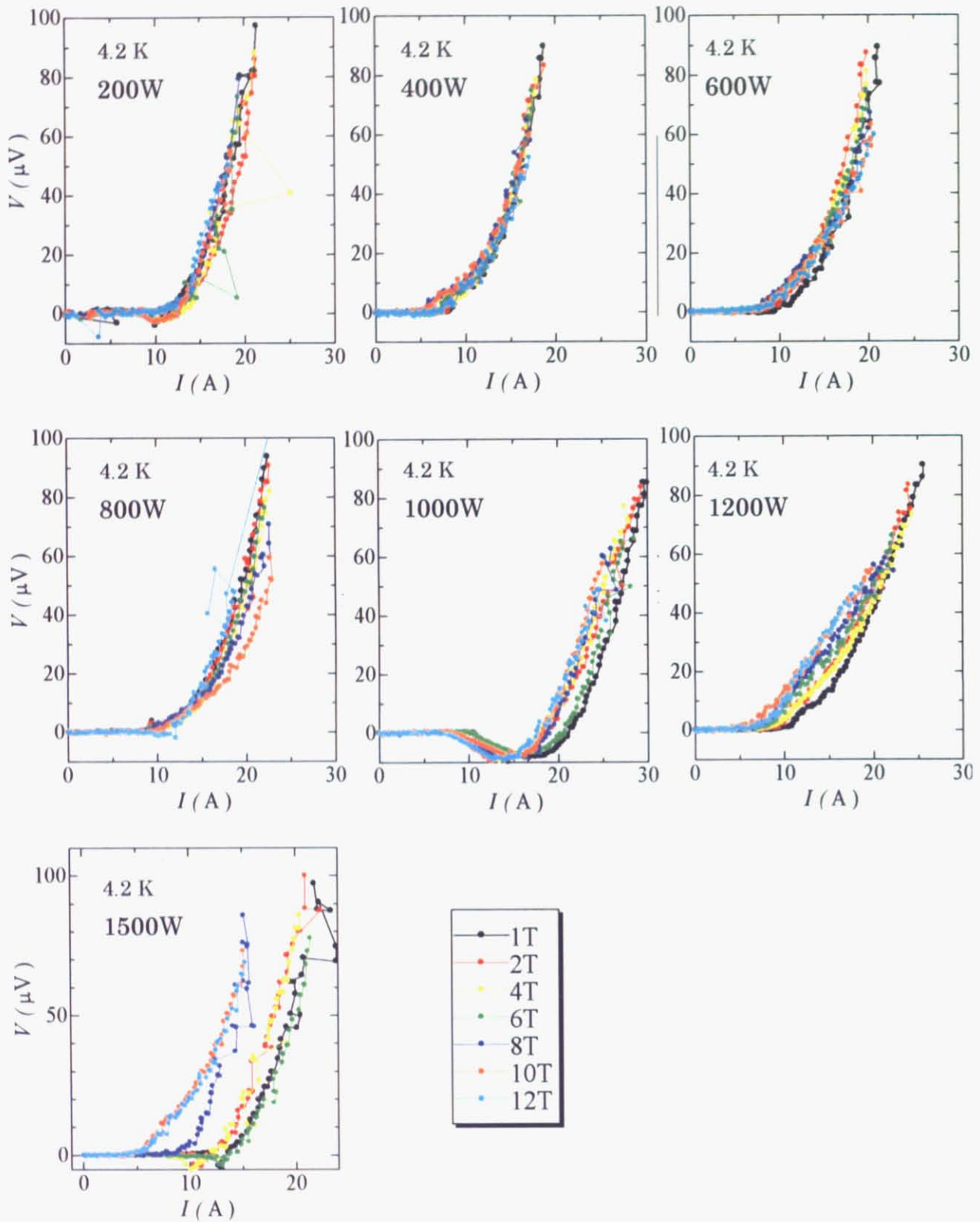


試料条件 A $v=0.3\text{m/min}$

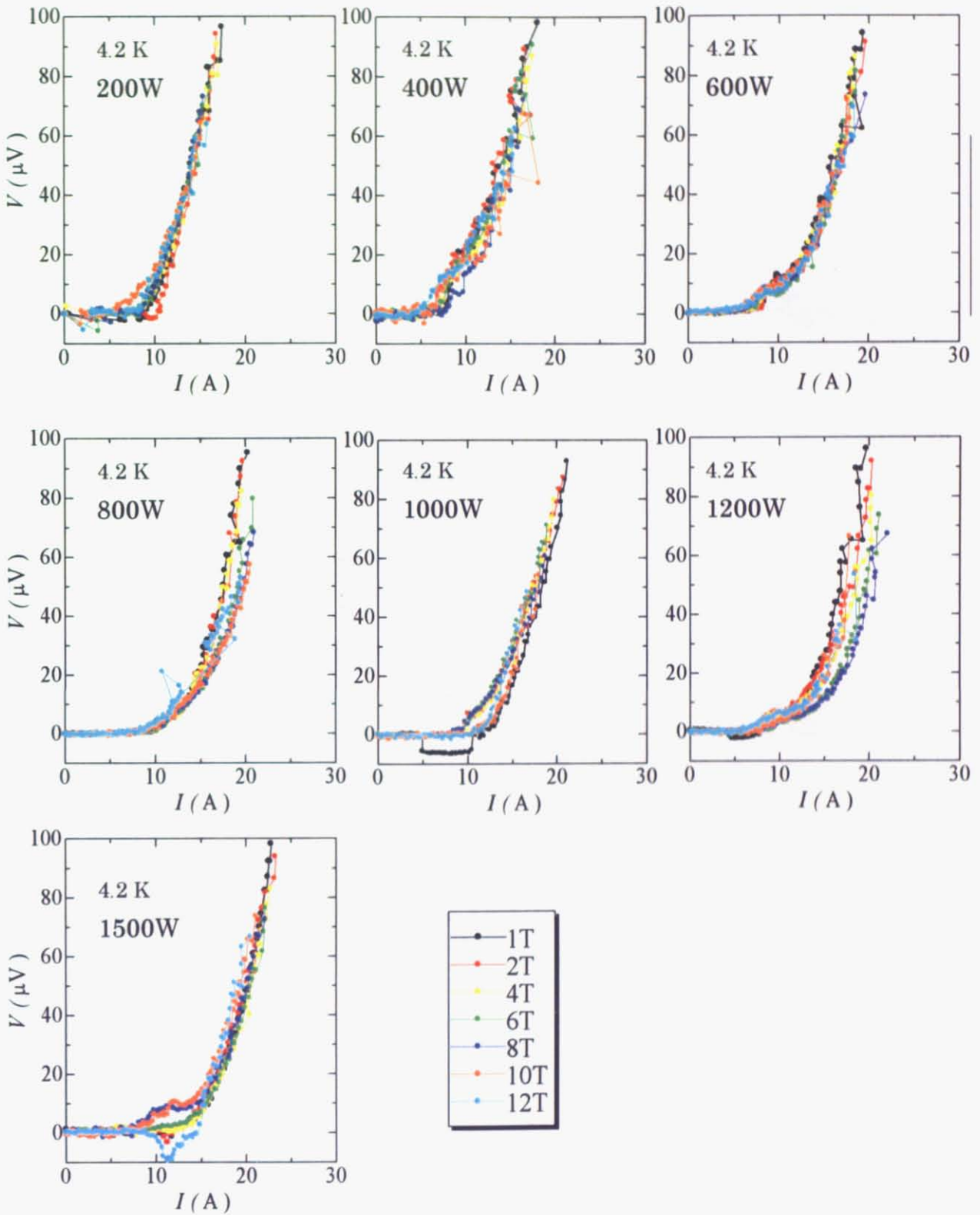
Ohmic な部分を削除したデータ



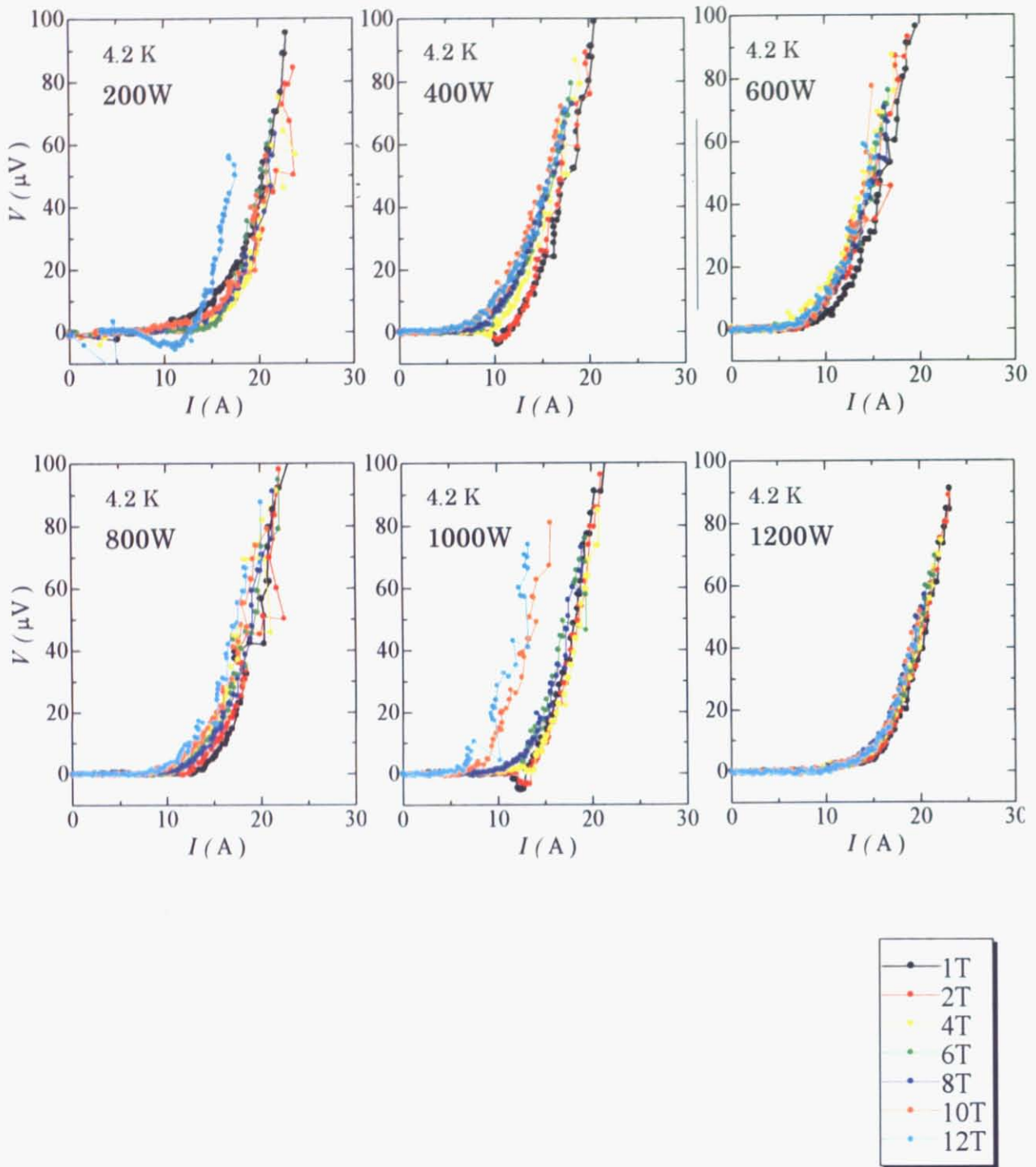
試料条件 B $v=6\text{m/min}$



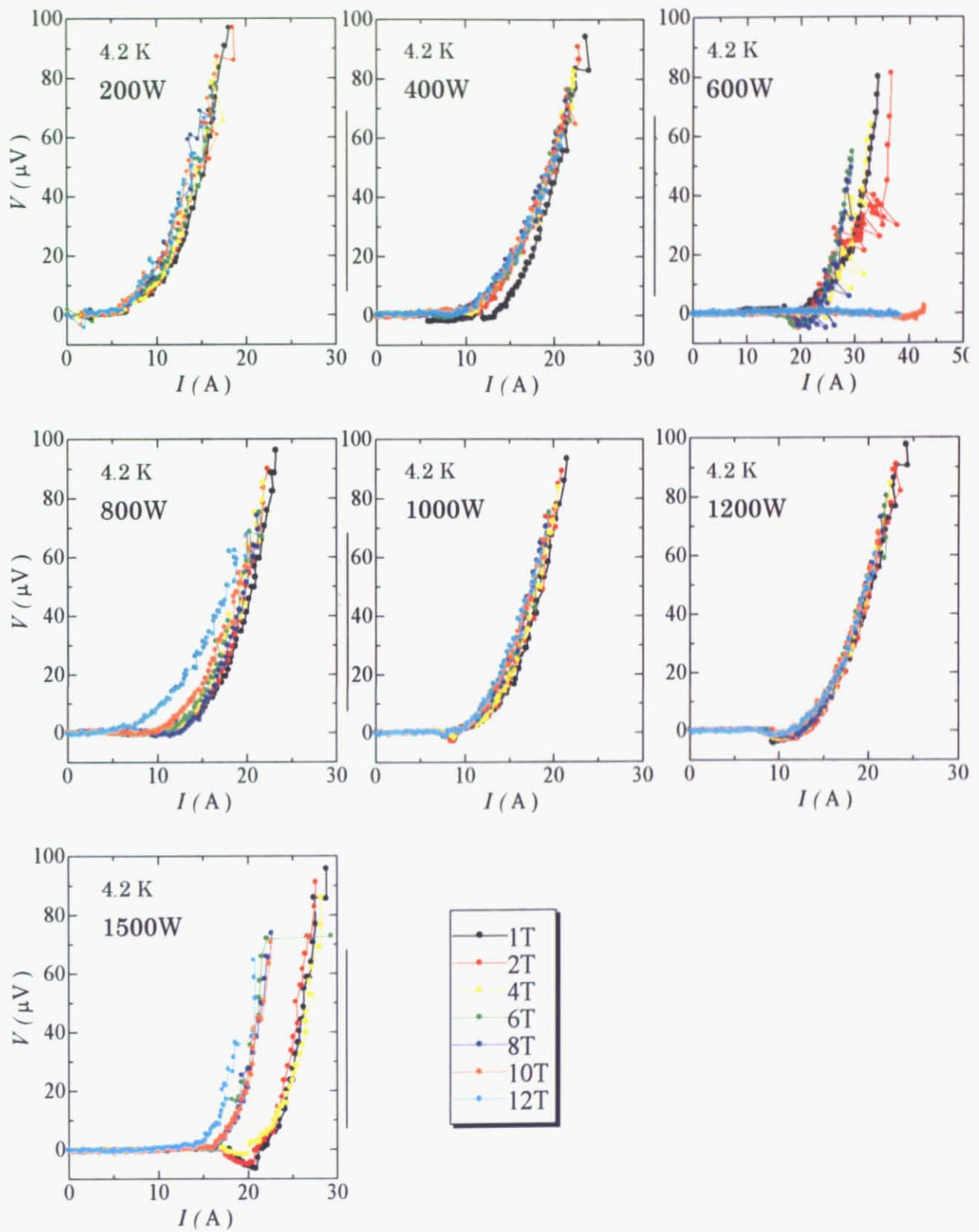
試料条件 B $v=3\text{m/min}$



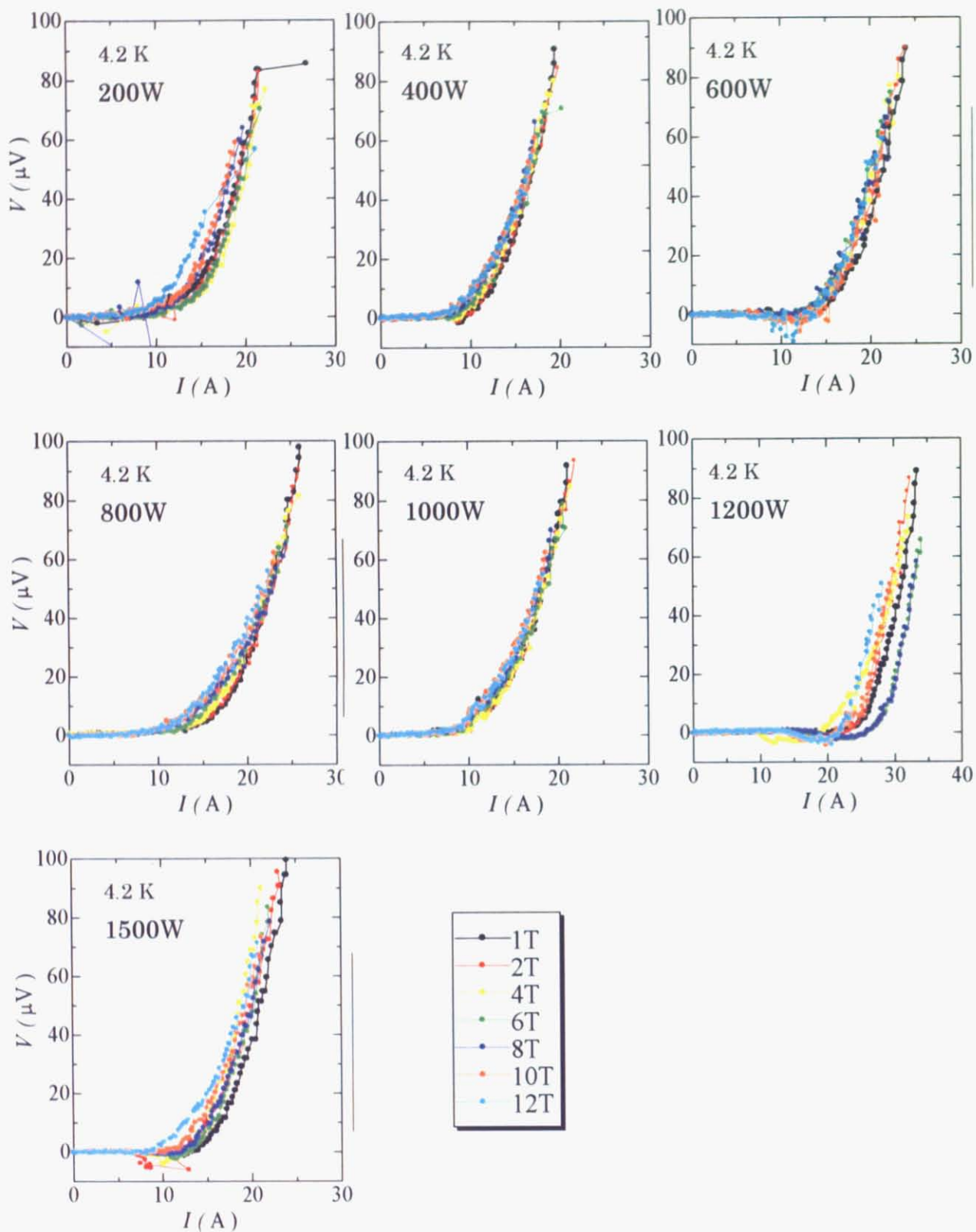
試料条件 B $v=0.3\text{m/min}$



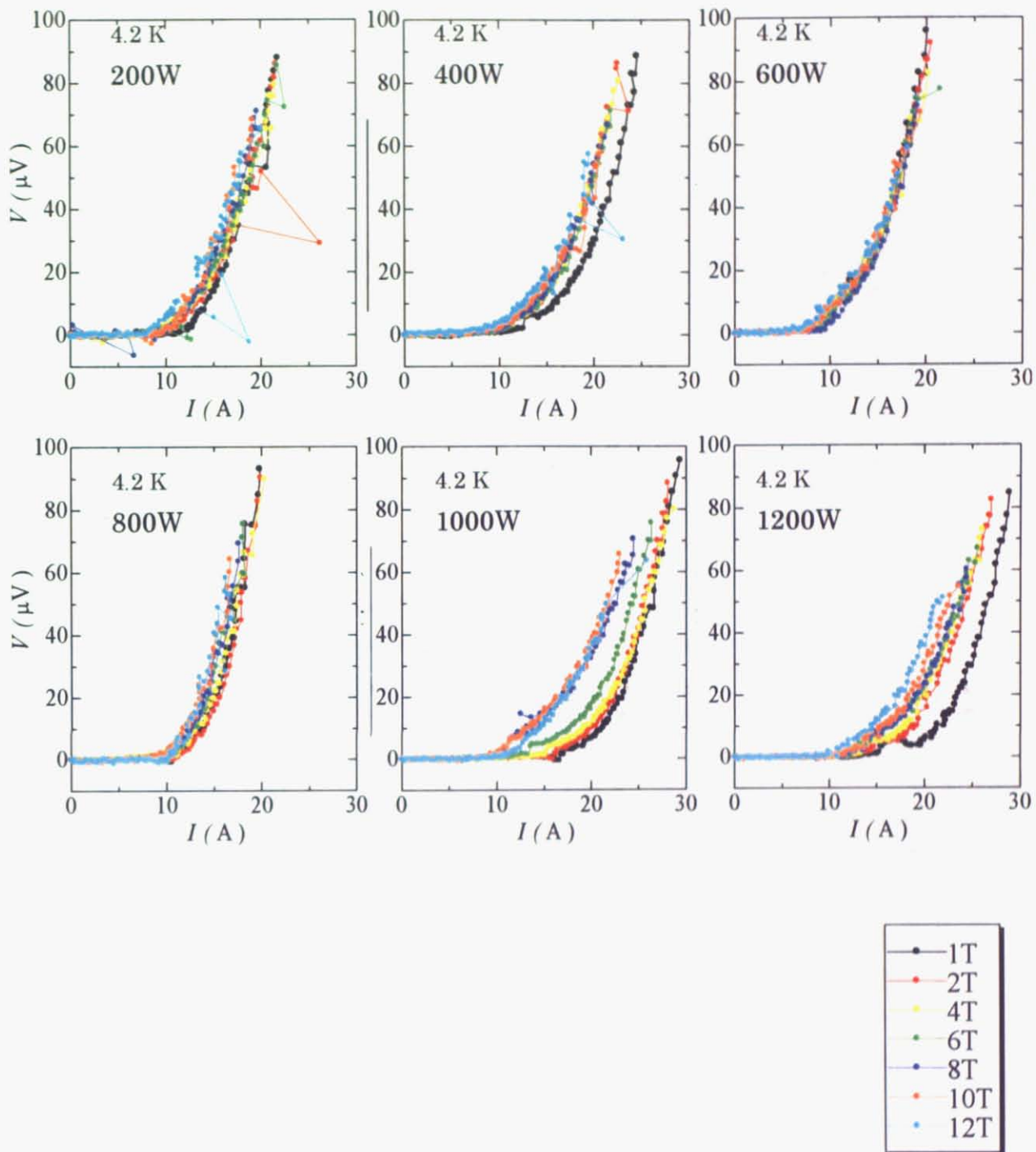
試料条件 C $v=6\text{m/min}$



試料条件 C $v=3\text{m/min}$



試料条件 C $v=0.3\text{m/min}$



8-2 円筒試料測定結果

試料作製条件

cold-spray 条件

円筒基板 銅 内径 38φ , 肉厚 1 mm , 高さ 50 mm

試料 A Nb:Al=3:1

試料 B Nb:Al=1:1

試料 C Nb:Al=3:1+中間 Al 層

実際の Nb と Al の混合比率は、3:1 の時、Nb 23 at%Al(Nb 8 wt%Al)、1:1 の時、Nb 50 at%Al(Nb 22.5 wt%Al)である。

ビーム照射条件

3 種類の照射速度 (6m/min , 3m/min , 0.3m/min) で熱量を適宜変更して照射。

試料 A Nb:Al=3:1	①A v = 6 m/min	Q = 800 W
	②A v = 3 m/min	Q = 800 W
試料 B Nb:Al=1:1	①B v = 6 m/min	Q = 1000 W
	②B v = 3 m/min	Q = 800 W
試料 C Nb:Al=3:1 + 中間 Al 層	①C v = 6 m/min	Q = 1500 W
	②C v = 3 m/min	Q = 1200 W

照射ターン数 10 ターン (高さ 50 mm 内)

測定条件

1.8 T マグネット

印加磁場履歴値 0 T → 2 T → 1 T → 0.7 T → 0.5 T →
→ 0 T → 0.5 T → 0.7 T → 1 T → 0 T

磁場掃引速度 18 T / 60 min

発生磁場方向 地面に対し垂直上向き (マグネットと逆方向)

測定方法

測定印加磁場 (0 T→)2 T , (2 T→)1 T , (1 T→)0.7 T , (0.7 T→)0.5 T
(0.5 T→0 T→)0.5 T , (0.5 T→)0.7 T , (0.7 T→)1 T

試料電流印加速度 約 5 A / 30 sec (増減共に共通)

測定回数 3 回

1 回目

測定開始 (データ取り込み開始) 後、磁場掃引開始
設定磁場到達後、100sec 待機 (安定レベルの確認)
試料電流増加開始 5A 置きに 30sec 電流保持
試料電圧 10μV over で電流増加終了 電流単調減少

2 回目

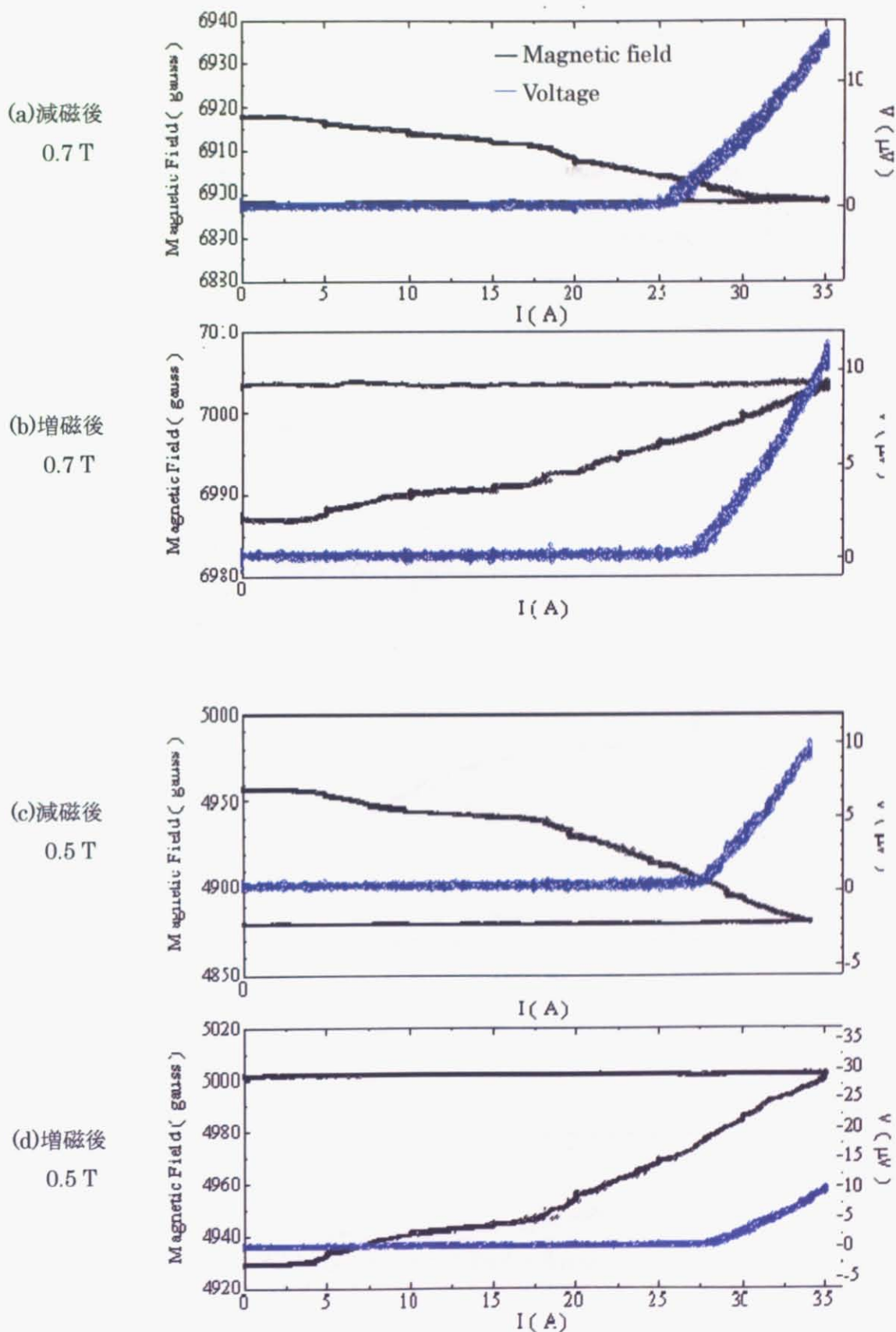
1 回目に準ずる (電流ステップを等しくする)

大きな磁場変化があった 0.7 T , 0.5 T の増磁・減磁後の 1 回目測定結果を示す。

図は同一の結果を磁場 (黒) と電圧 (青) を電流に対しプロットしたもので減磁・増磁過程を区別している。

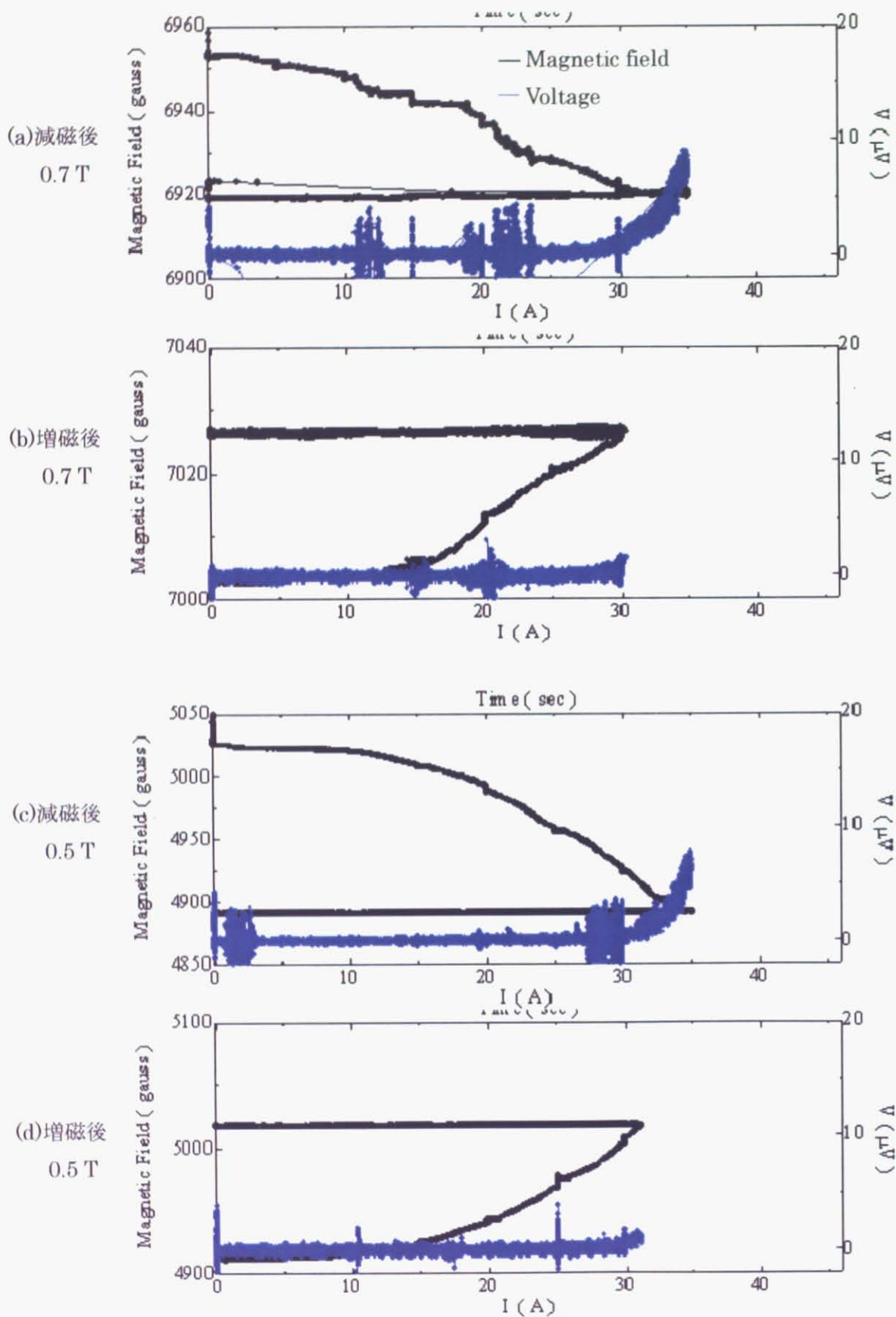
試料 A Nb:Al = 3:1

電子ビーム条件 $v = 6 \text{ m/min}$ $Q = 600 \text{ W}$



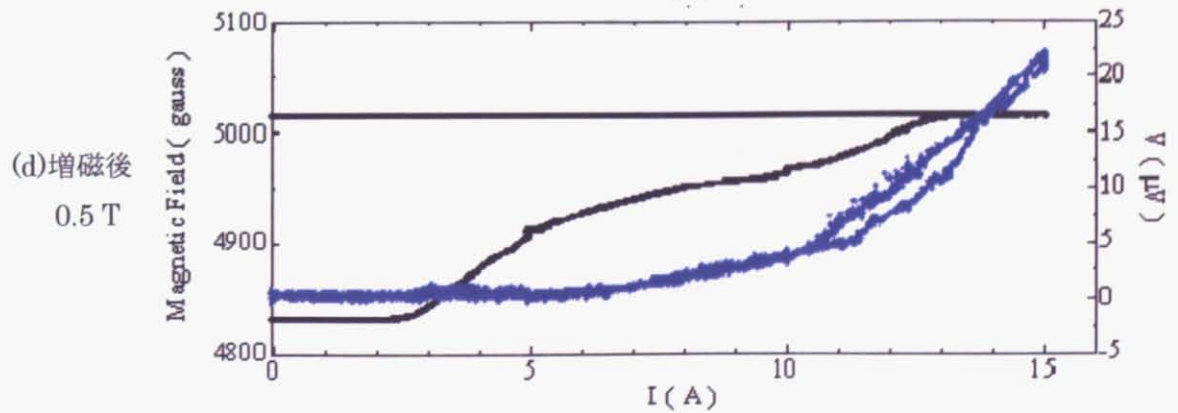
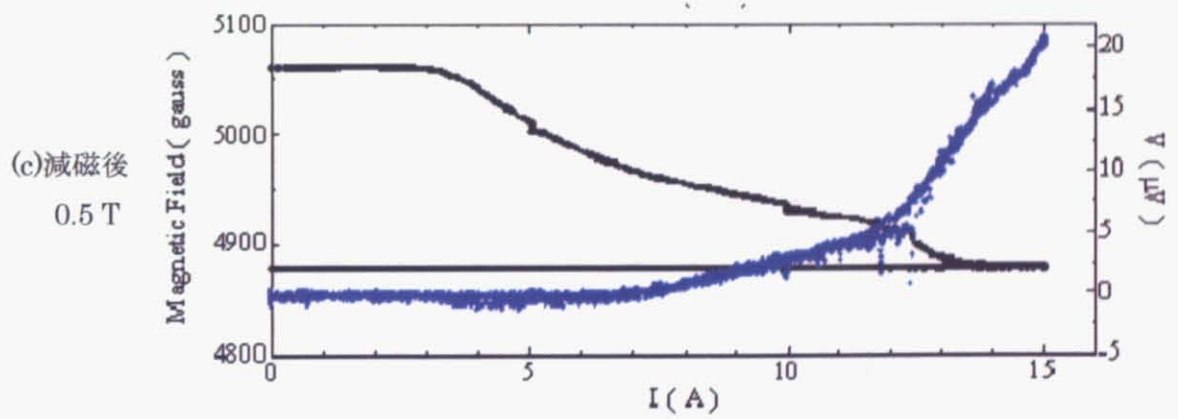
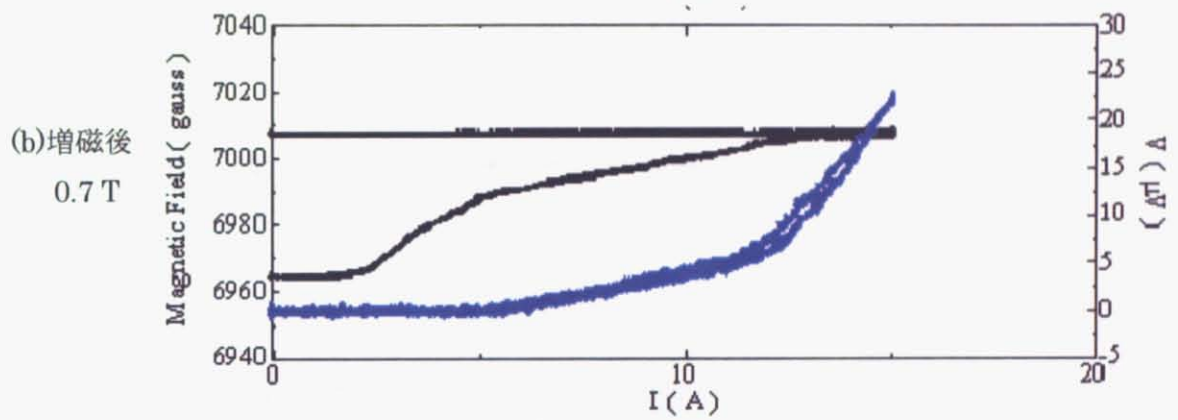
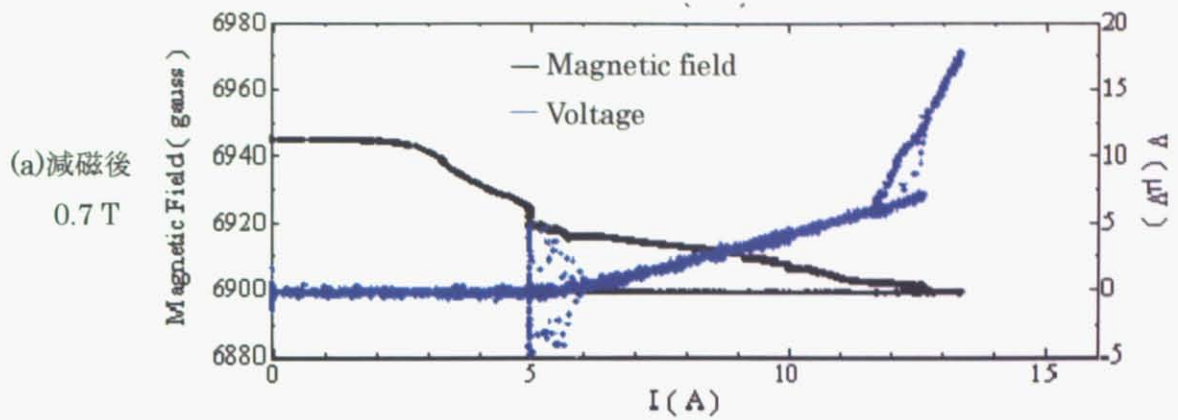
試料 C Nb : Al = 3 : 1 + 中間 Al 層

電子ビーム条件 $v = 6 \text{ m/min}$ $Q = 1500 \text{ W}$



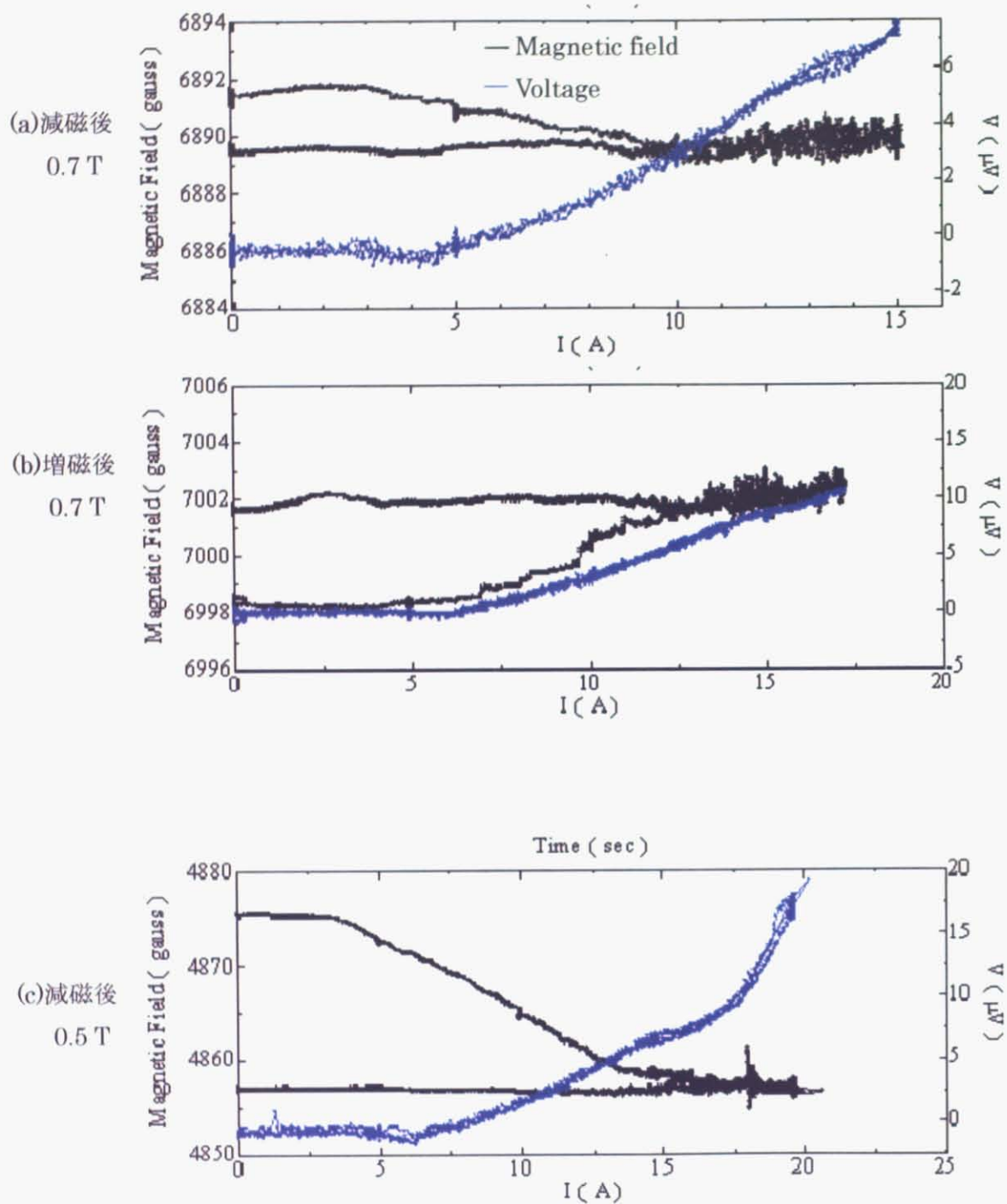
試料 A Nb:Al = 3:1

電子ビーム条件 $v = 3 \text{ m/min}$ $Q = 800 \text{ W}$



試料 B Nb : Al = 1 : 1

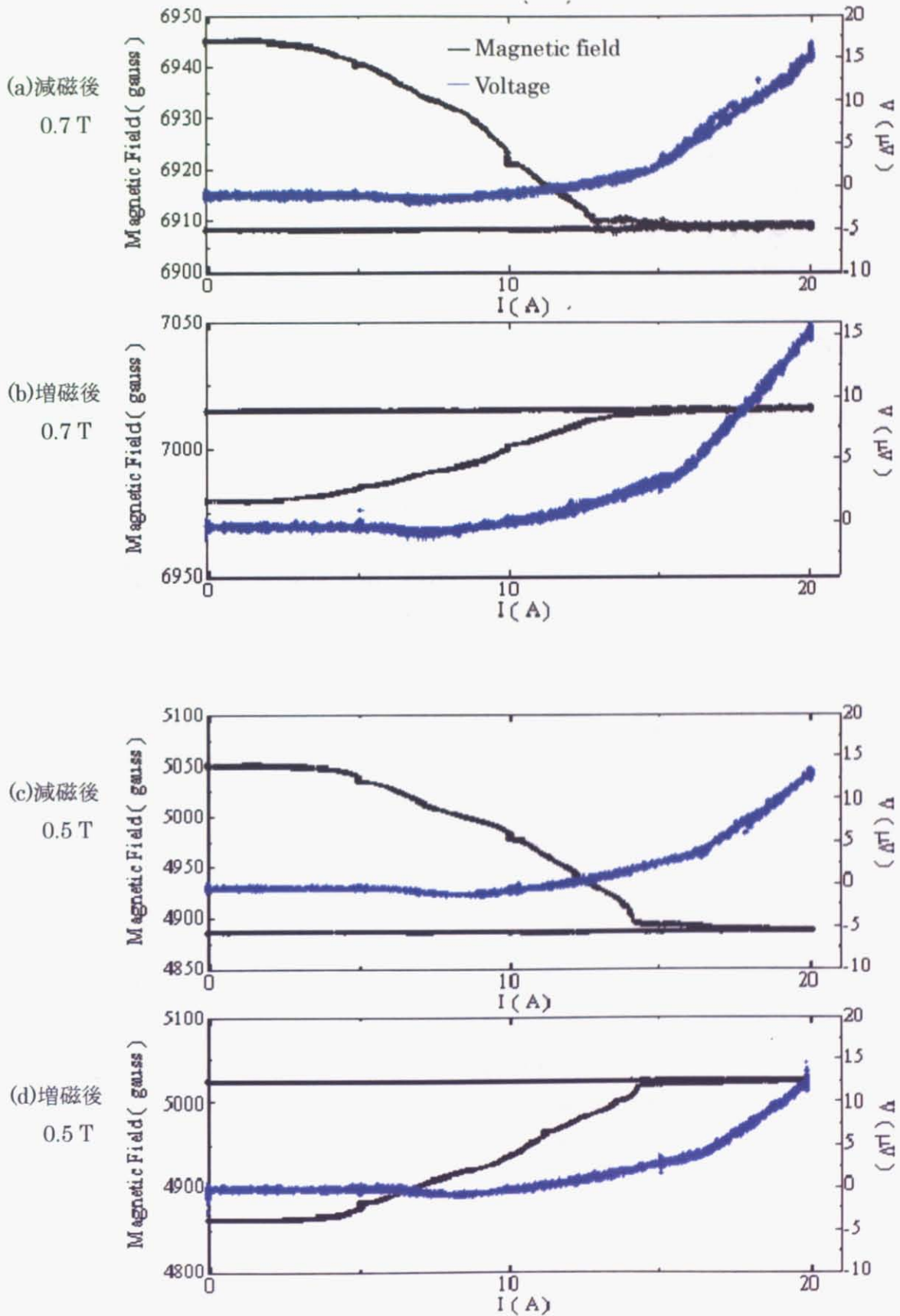
電子ビーム条件 $v = 3 \text{ m/min}$ $Q = 800 \text{ W}$



0.5 T へ増磁後のデータは測定ミスにより取る事ができなかった。

試料 C Nb : Al = 3 : 1 + 中間 Al 層

電子ビーム条件 $v = 3 \text{ m/min}$ $Q = 1200 \text{ W}$



第9章 参考文献

1. 井上廉 「講座 超伝導材料入門 II 材料のミクロな物性と超電導」 p.142-149 (1971)
2. A.C. ローズ-インネス, E.H. ロディリック 「超電導入門」
3. 松下照男 「超電導応用の基礎」
4. T.Kiyoshi.et.al., "Present Status of 920 MHz High-Resolution NMR Spectrometers" *IEEE Trans.Appl.Supercond* Vol.14, No.2, p.1608-1612 (2004)
5. 超伝導工学の基礎 「超伝導材料」
6. T.Takeuchi."Nb₃Al conductors for high-field applications" *Supercond. Sci. Tech.* 13. R101-R119. (2000)
7. J.Sato *Physica C* 357-360 (2001)1111-1114
8. Y.Satoh フジクラ技報 第107号 68-72 (2004)
9. 低温工学協会編 「超伝導・低温工学ハンドブック」
- 10 小泉徳潔 日本原子力学会誌 Vol.47, No.10 703-709 (2005)
- 11 濱田一弥 *J.Plasma Fusion Res.* Vol.78. No.7. 616-624(2002)
12. 和田 仁、尾崎 修 超伝導電磁 特願 2005-269384
13. 日本電子工業振興協会 「59-M-2115 超伝導材料データブック」 昭和59年
14. T.Stoltehoff, H.Kreye, H.J.Richer., "An Analysis of Cold Spray Process and Coatings" *Journal of Thermal Spray Technology* 542-550 Vol.11(4)(2002)
15. K.Togano. H.Kumakura, K.Tachikawa., "PREPARATION OF HIGH FIELD Nb₃Al AND Nb₃(Al,Ge) SUPERCONDUCTING TAPES BY ELECTRON BEAM ANNEALING" *IEEE Trans Mag*, Vol.Mag-23 No.2 960-963 (1987)
16. Y.Yamada, S. Murase, M. Sasaki, E. Nakamura, H. Kumakura, K. Togano and K. Tachikawa "Nb₃Al superconducting tape prepared by CO₂ laser beam irradiation" *Cryogenics* Vol.26 615-620 (1986)
17. H.Kumakura, K.Togano, and K.Tachikawa "Synthesis of Nb₃Ga and Nb₃Al superconducting composites by laser beam irradiation" *Appl.Phys.Lett* 48(9) 601-603 (1986)
18. 和田 仁, 湯山道也, 伊藤喜久雄, 黒田恒生, 福富勝夫, 「化学反応法による新超伝導材料の製造に関する研究」 金属材料技術研究所研究報告書 18 521-530 (1996)
19. K.Tachikawa, et.al., "LASER AND ELECTRON BEAM PROCESSING OF SUPERCONDUCTORS" *IEEE Trans Mag*, Vol.Mag-23 No.2 March 641 (1987)
20. J.W.Ekin 「Experimental Techniques Low-Temperature Measurements」
- 21 T.Schmidt, F.Gartner, H.Assadi, H.Kreye "Development of generalized parameter window for cold spray deposition" *Acta Materialia* 54 729-742 (2006)
22. 内野倉国光 寺崎一郎 前田京剛 「高温超伝導体の物性」

第10章 謝辞

研究にあたり、非常に多くの方々にお世話になりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

和田 仁教授には超伝導応用という研究テーマを紹介して頂き、とても勉強になる2年間を過ごさせて頂きました。常に研究の動向に目を向けて頂き、アドバイスをして頂いたことをとてもありがたく思います。また、実際の研究の場にも立ち会って頂いた事もあり、多くの人との共同の研究を行う上で非常に助けて頂きました。全てのことにしてお世話になりました。ありがとうございました。

安藤 努助手には実験に付き添っていただき、また、実験から論文作成まで多くのアドバイスをいただきとてもお世話になりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 ナノセラミックセンター 研究員 廣田 憲之博士には実験において様々なアドバイスをいただき、ありがとうございました。

株式会社神戸製鋼所 尾崎 修博士には超伝導全般に関して様々な知識を教えていただき、とても勉強になりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 強磁場共用ステーション 木吉 司ステーション長、並びに、伊藤喜久男主任研究員、二森茂樹主任研究員には実験操作方法、実験結果に対する助言をいただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構 新構造材料センター 主任研究員 塚本 進博士、並びに、方波見正己様には、電子ビーム照射にご協力いただき、実験の中核をなす部分を行っていただけたことを感謝いたします。また、経験からのアドバイスに本研究が一定の成功を収められたことを感謝いたします。ありがとうございました。

プラズマ技研工業株式会社 代表取締役 深沼博隆社長、並びに、佐藤伸一様には cold-spray による試料基板作製を行って頂きましてありがとうございました。数多くの試料、通常では行っていない設計での試料作製をしていただき、非常に多くの試験が可能となりました。ありがとうございました。

当研究室の M2 島田 保君とは実験についての議論を交わす機会があり、とても勉強になりました。ありがとうございました。また、M1 の宮副君とは超伝導について勉強を始めた同期として、刺激を与えて貰いました。ありがとうございました。また、M1 田中君には楽しい研究室生活を送る環境を作っていただきました。ありがとうございました。

秘書の波多野 美津子さんには生活面でいろいろとサポートしていただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。

最後にここまで私を成長させ、精神的に支えとなってくれた友人たち、そして誰よりも私を気遣ってくれる家族に対して心より感謝の意を表したいと思います。ありがとうございました。