

Nb₂Al と Nb との反応による Nb₃Al の製作と超伝導特性

原田直幸*・福田祐二**・市子原英樹**

大崎 堅*・多田直文*

Fabrication and Superconducting Properties of Nb₃Al Prepared from Nb₂Al and Nb Powders

Naoyuki HARADA, Yuji FUKUDA, Hideki ICHIKOHARA,
Katashi OSAKI and Naofumi TADA

Abstract

Bulk and tape specimens of Nb₃Al have been fabricated by the powder metallurgy method between Nb₂Al and Nb. The microstructure and superconducting properties on the starting materials and the temperature of a heat treatment have been studied. X-ray diffraction analysis was carried out in order to identify the phases formed by the heat treatment.

The A15 single phase, Nb₃Al, were formed at 1100°C for the bulk specimen prepared from the Nb₂Al/Nb mixed powders. The temperature of a heat treatment formed the A15 single phase prepared from the Nb₂Al/Nb was down 100~200°C in comparison to that prepared from the Nb/Al mixed powders. The highest critical temperature, T_c, obtained in the bulk specimens prepared from the Nb₂Al/Nb mixed powders is 16.0 K.

1. はじめに

核融合炉等に用いる超伝導マグネット用線材には、高磁界中で臨界電流密度が高く、コイルの巻線によって生じる歪や励磁中にコイル内部で発生する応力歪に対して、臨界電流密度が劣化しにくい超伝導線材が要求される。このような要求に対する次世代の高磁界用超伝導材料として Nb₃Al の開発が進められている。Nb₃Al は、結晶構造が A15 相で、臨界温度が 19K¹⁾、4.2 K における上部臨界磁界 B_{C2} が 30T という優れた超伝導特性を有している。また、Nb₃Al は既に実用化されている Nb₃Sn に比べて耐歪特性に優れている²⁾。一方、Nb₃Al を構成する A15 相領域は Fig. 1 の Nb-Al 二元平衡状態図に示すように、25at. %Al の化学量論組成

が高温度においてのみ安定であるため、A15 単一相を生成することが難しい。A15 相である Nb₃Al は、化学量論組成を安定化させるために熱処理温度を高くすると、臨界温度は高くなるが⁴⁾、Nb₃Al の結晶粒が粗大化して、粒径の逆数に比例する特性を持つ臨界電流密度が低下してしまう。従来の製造方法は、臨界電流密度を高くするために Al と Nb を比較的低温で熱処理を行い、Nb₃Al を生成している。このため、Nb₃Al は化学量論組成からずれて中間化合物を含む組成となってしまうため、Nb₃Al 本来の優れた超伝導特性を十分に引き出すことができていない。

そこで、中間化合物である NbAl₃ や σ 相の生成を抑制する方法として、Nb と Al の拡散距離を短くする方法や中間化合物を出発材料として用いる方法が考えられている。前者は、ジェリーロール法⁵⁾のように Nb 層と Al 層をできるだけ薄くする方法である。後者は、中間化合物である σ 相と Nb を拡散反応させる方法である⁶⁾。後者の中間化合物を用いる方法の利点は、Fig. 1

*電気電子工学科

**大学院電気電子工学専攻

からわかるように σ 相と Nb の間に存在する化合物が Nb_3Al を含む A15 相だけとなるため、A15 相単体を生成しやすいという点にある。また、常伝導体である σ 相の残留量を制御することができるため、 σ 相をピン止め中心として用いて、高磁界中における電流密度を向上できる可能性に、我々は注目している。

本論文は、 σ 相である Nb_2Al と Nb を出発材料に用いた Nb_3Al の生成において、生成熱処理温度と生成物及び超伝導特性の評価を行った結果についてまとめたものである。中間化合物を用いない場合と比較するため、Al と Nb の単体同士を出発材料とする試料も同時に製作した。また、A15 相生成に及ぼす線材化プロセスにおける塑性加工の影響を確認するため、圧延を行ったテープ試料の製作も行った。製作した試料の評価として X 線回折、断面観察及び交流帯磁率法による臨界温度の測定を行った。

2. 実験

2.1 試料

試料の製作手順を Fig. 2 (a) (b) に示す。Fig. 2 (a) に示す図は、 Nb_2Al を出発材料に用いた場合のバルク試料とテープ試料の製作手順である。 Nb_2Al は、純度 99.999% の Al 棒と純度 99.9% の Nb 棒を 1 : 2 の化学組成比となるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中でアーク溶解して、粉碎した。更に微粉末にするため、

600 μ m のふるいを用いて溶け残りの Nb を取り除いた後、遊星型ボールミルによって粒径が約 1 μ m 以下になるように粉碎した。この Nb_2Al 粉末と Nb 粉末を化学組成比が 1 : 1 となるように秤量、混合し、バルク及びテープ試料を製作した。以下、 Nb_2Al を用いた試料を合金バルク試料及び合金テープ試料と呼ぶことに

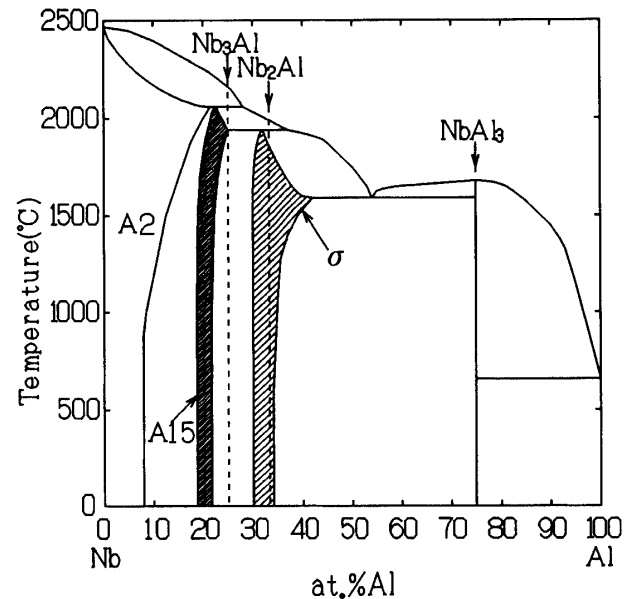


Fig. 1 Equilibrium phase diagram of binary Nb-Al system.³⁾

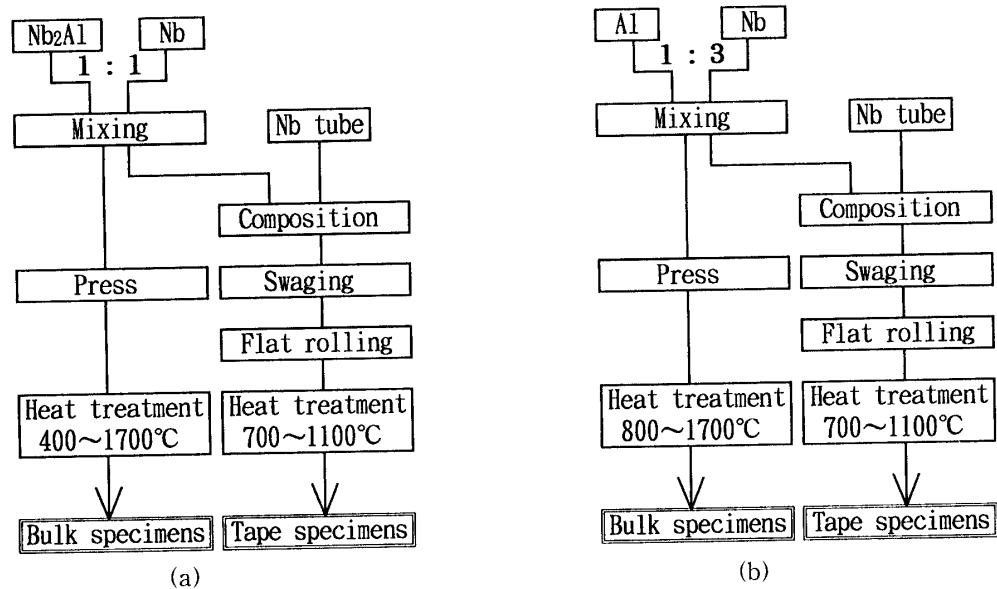


Fig. 2 Fabrication process of bulk and tape specimens;

(a) Prepared from Nb_2Al and Nb powders.

(b) Prepared from Al and Nb powders.

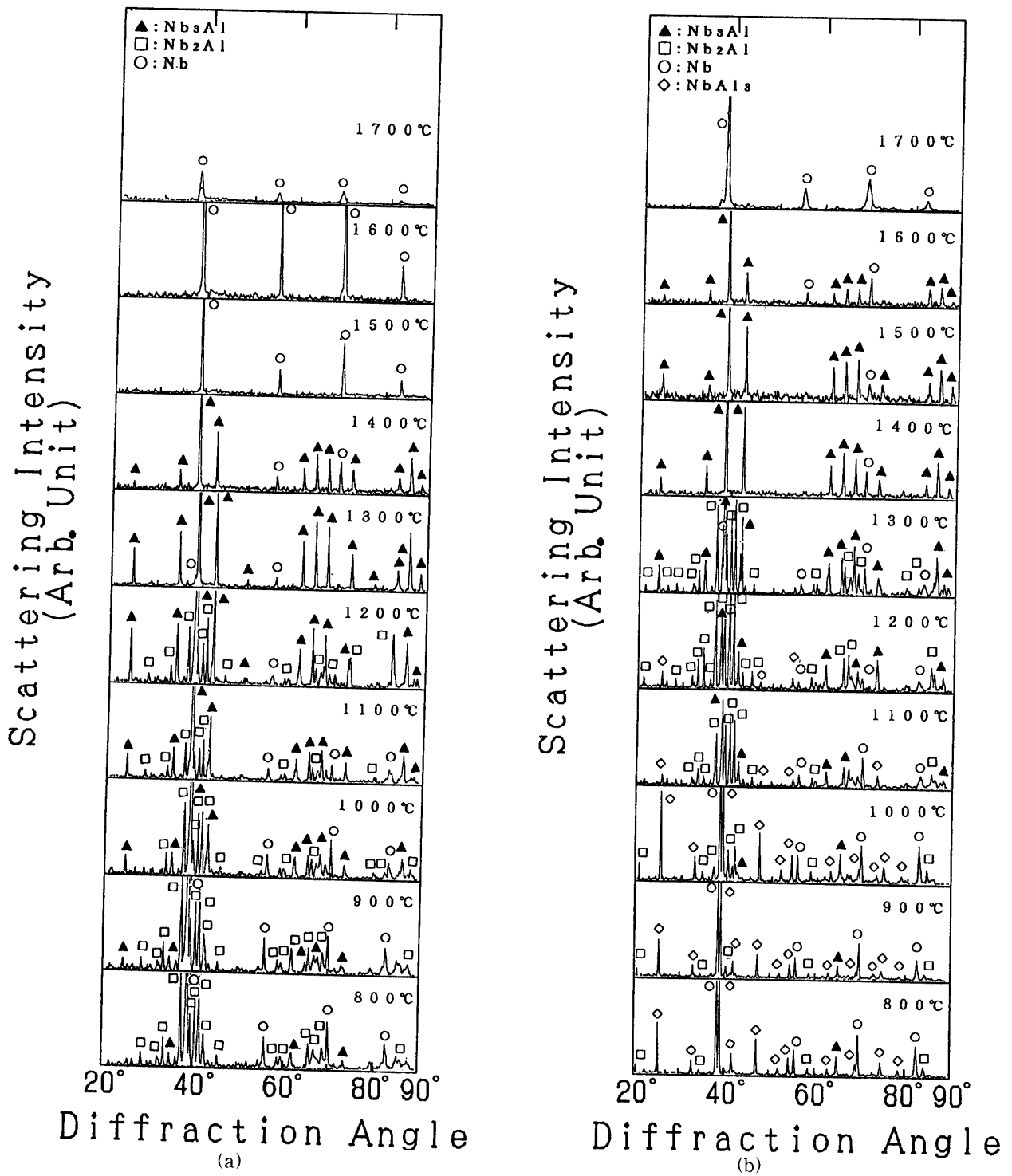


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the bulk specimens;

(a) Prepared from Nb₂Al and Nb powders.

(b) Prepared from Al and Nb powders.

する。Fig. 2 (b)に示す図は、Al粉末とNb粉末を用いたバルク試料とテープ試料の製作手順を示している。AlとNbの化学組成比が1:3になるように混合した

粉末を用いてバルク及びテープを製作した。以下、Al粉末とNb粉末を用いた試料を単体バルク試料及び単体テープ試料と呼ぶことにする。本実験で使用したAl

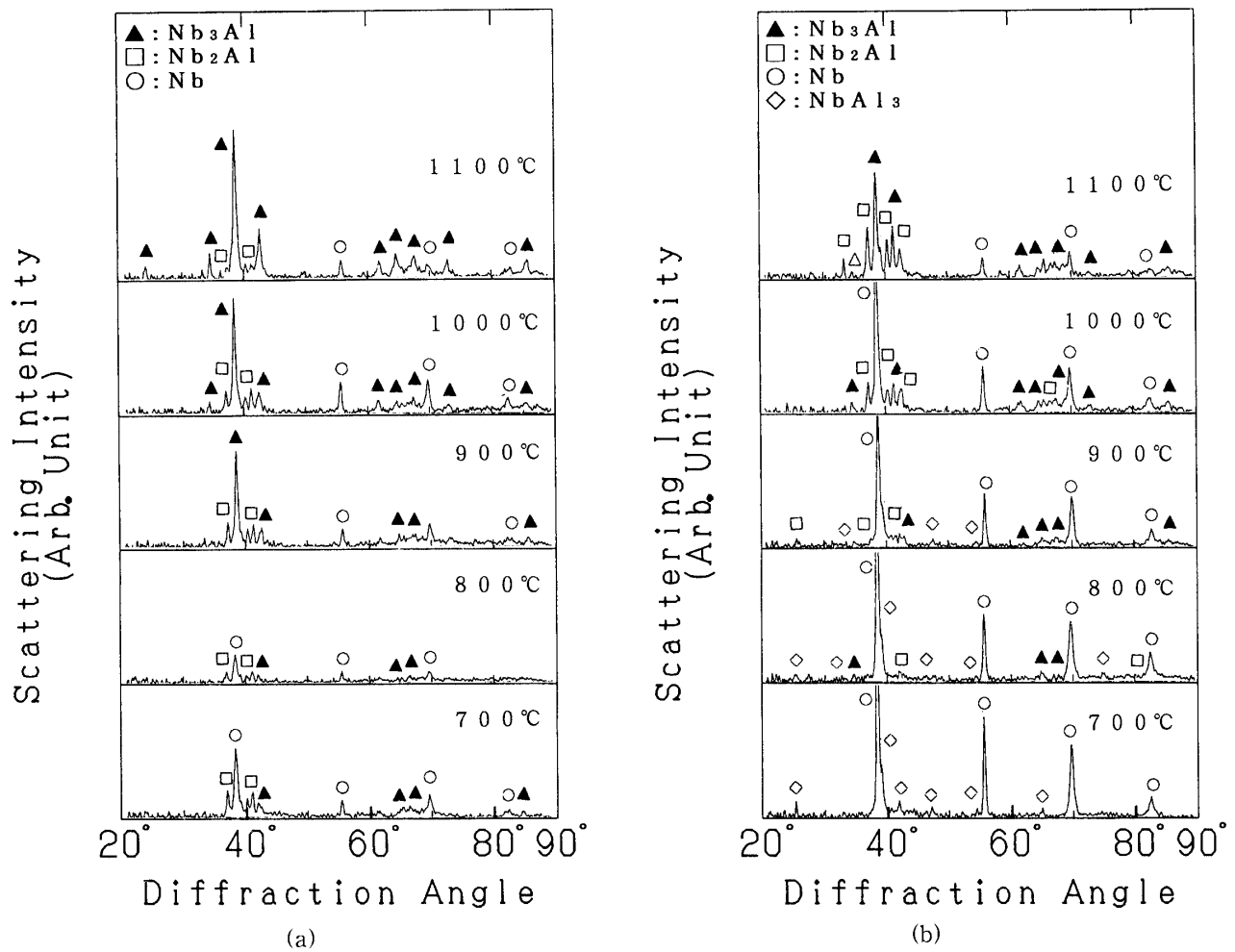


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the tape specimens;

(a) Prepared from Nb_2Al and Nb powders.

(b) Prepared from Al and Nb powders.

粉末は純度99%、粒径約 $10\mu\text{m}$ 以下、Nb粉末は純度99.9%、粒径約 $20\mu\text{m}$ の市販品を使用した。

単体バルク試料と合金バルク試料は、それぞれ約1.5gの混合粉末を鋼鉄製のダイスに入れ、260MPaの圧力で外径25mm、厚さ0.45mmの円盤状に成形した。また、単体テープ試料と合金テープ試料は、それぞれ約20gの混合粉末を外径8mm、内径5mm、長さ220mmのNb管につめ、ロータリスエージング装置を用いて外径が1.08mmまで減面加工を行った。その後、最終形状まで圧延した。圧延後の外皮であるNbを含む断面寸法は、 $0.31\text{mm} \times 2.47\text{mm}$ であった。最終形状の断面積に対するスエージング前の断面積の比は 3.0×10^2 である。

熱処理は、真空中において、Fig. 2 (a) (b)にそれぞれ示すように合金バルク試料では $400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 、単体バルク試料では $800 \sim 1700^\circ\text{C}$ 、合金及び単体テープ試料で

は $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲の一定温度で1時間行った。

2.2 測定・評価方法

熱処理後の生成物を確認するため、全ての試料に対してX線回折(XRD)を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料の断面観察を行った。また、交流帯磁率法によって主な試料の転移温度 T_c と生成した超伝導体の体積率を求めた。交流帯磁率法では、測定温度を校正し、生成した超伝導体の体積率を求めるために、純度99.9%、転移温度9.3KのNb棒を試料と共にサンプルホルダーに取り付け、試料の温度を約20Kから4.2Kまで降温させて帯磁率の変化を測定した。試料に外部から印加した交流磁界は $0.2 \sim 0.3\text{mT}$ 、周波数は130Hzとした。試料の T_c は、帯磁率が変化を開始する温度(onset)と定義した。

3. 実験結果と考察

3.1 X線回折

熱処理後の合金バルク試料と単体バルク試料のX線回折パターンをFig. 3 (a) (b)に示す。熱処理温度が700°C以下の試料では、Nb₃Alが生成しなかったので省略した。図中のシンボルは、それぞれの生成物を表わしている。Nb₃Alが生成する温度範囲は合金バルク試料ではFig. 3 (a)に示すように800~1400°C、単体バルク試料ではFig. 3 (b)に示すように800~1600°Cである。主としてNb₃Alのピークが単独で現れているのは、合金バルク試料では1300, 1400°C、単体バルク試料では1400, 1500°Cである。Nb₃Alが生成する最も低い温度は、単体バルク試料と合金バルク試料とも800°Cであるが、合金バルク試料ではNbAl₃が生成しないため、単体バルク試料よりも100~200°C低い温度でもNb₃Alを含むAl₁₅相単独の生成が可能であると考えられる。単体バルク試料では熱処理温度が800~1100°Cにおいて中間化合物であるNbAl₃が生成し、800~1300°CではNb₂Alを含むσ相が生成して、Nb₃Alの生成が妨げられていると考えられる。合金バルク試料のX線回折パターンでは1300°CからNbのピークが現れはじめ、1500~1700°CにおいてNb単独のピークが現れている。Nb₃AlはFig. 1より1700°Cよりも高い温度でも生成するが、今回の実験では1500°C以上においてNb₃Alは生成せずに、Nbのピークが現れている。この原因としては出発材料として用いたNb₂Al粉末におけるNbの比率がNb₂Alだけの場合に比べて多くなり、1500°C付近でNbの結晶構造が現れる組成になった可能性が考えられる。

熱処理後の合金テープ試料と単体テープ試料のX線回折パターンをFig. 4 (a) (b)に示す。Fig. 4 (a)に示す合金テープ試料では、Nb₃Alは700°C以上で生成し、ほぼNb₃Al単一相となるのは1100°Cであった。Fig. 4 (b)に示す単体テープ試料ではNb₃Alは800°C以上で生成し、今回実験を行った1100°Cまでの熱処理ではNb₃Alの単一相は生成しなかった。バルク試料と同様にテープ試料では中間化合物を用いることにより単体同士を用いた場合よりも約100°C低い熱処理温度においてNb₃Alを生成することができた。

次に、バルク試料とテープ試料を比較する。合金バルク試料と合金テープ試料においてNb₃Al単一相が生成する温度はそれぞれ1300°C, 1100°Cであることから、合金テープ試料は合金バルク試料よりも約200°C低い熱処理温度でNb₃Alの単一相を生成することができた。

単体バルク試料と単体テープ試料においても、X線回折パターンを比較すると、テープ試料が約200°C程度低い熱処理温度でNb₃Alが生成していることがわかる。NbAl₃が生成する上限は単体テープ試料において900°Cであり、単体バルク試料では1200°Cであった。以上のことから、テープ状に塑性変形することで粉末粒径は更に微細化され、拡散距離を小さくすることで、中間化合物の生成を抑制して、Nb₃Al単一相の生成温度を下げるができると考えられる。

3.2 断面観察

バルク試料断面のSEM写真をFig. 5 (a)~(d)に示す。いずれもNb₃Alの結晶粒を写したものである。Fig. 5 (a) (b)に示すように、バルク試料では、熱処理温度が高いほどNb₃Alの結晶粒が大きくなっていった。また、単体バルク試料では、Nb₃Alの結晶粒は出発材料の粒径約20μmのNbの周囲に成長している様子が観察された。これらの試料ではNbが未反応のまま残っており、生成したNb₃Alの体積率が小さくなる原因となっている。未反応のNbを少なくして超伝導体積率を増加させるためには、熱処理前のNb及びAl粉末の粒径をさらに微細化する必要がある。Fig. 5 (a)に示す単体バルク試料の結晶粒に比べてFig. 5 (c)に示す合金バルク試料の結晶粒が熱処理温度が100°C高いにもかかわらず、小さいことがわかった。臨界電流密度を高くするためには、磁束線のピン止め中心である結晶粒径を小さくすることが重要である。しかし、この原因が中間化合物Nb₂Alを用いたことによるものか、Nb₂Alの粒径が小さいことによるものかは今回の実験では明らかにできなかった。また、テープ試料においては、加工により緻密になっているため、単体試料と合金試料の内部の明確な相違を見出すことはできなかった。

3.3 超伝導特性

温度に対する交流帯磁率の変化をFig. 6 (a) (b)に示す。図中の9.3Kにおける帯磁率の変化は、温度を較正するために用いたNbの帯磁率の変化である。Fig. 6 (a)は、合金及び単体バルク試料、Fig. 6 (b)は合金及び単体テープ試料の変化を示している。Fig. 6 (a)から合金バルク試料において最も高いT_cは、1300°Cで熱処理した試料の16.0Kであった。これは従来粉末冶金法においてNbとAlの単体を出発材料とした試料²⁾の転移温度15~16Kと同等の値であることから、中間化合物を用いても特にT_cが従来の製作方法と比べて低下することはないと考えられる。また、Fig. 6 (a)から単体バルク試料において最も高いT_cは、1500°Cで熱処理し

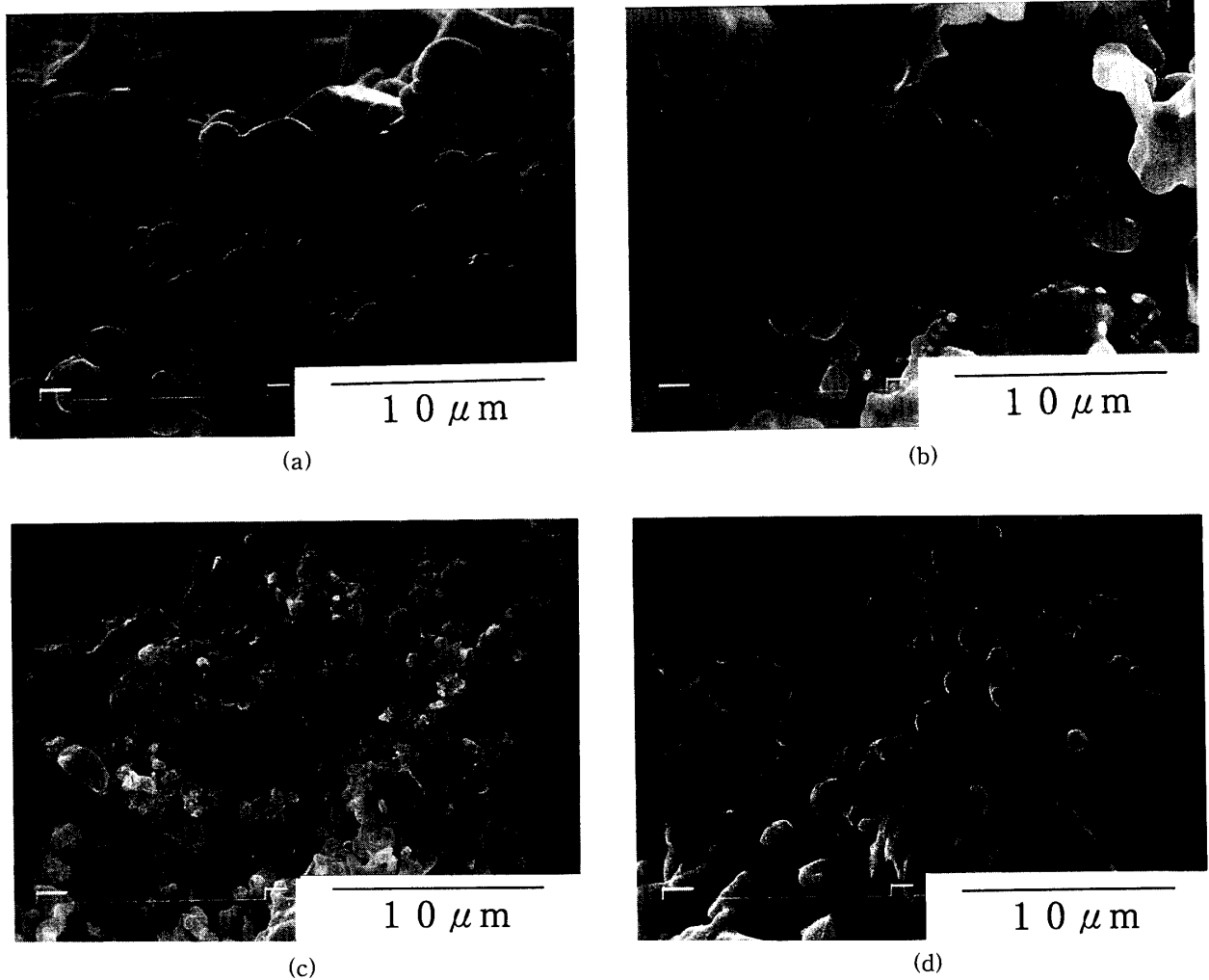


Fig. 5 SEM photographs of cross-section of specimens after heat treatment;
 (a) Prepared from Al and Nb powders, 1000°C. (b) Prepared from Al and Nb powders, 1200°C.
 (c) Prepared from Nb₂Al and Nb powders, 1100°C. (d) Prepared from Nb₂Al and Nb powders, 1400°C.

た試料で16.4Kであった。合金バルク試料では熱処理温度を上げると T_c は低下している。熱処理温度が1300°Cに比べて1400°Cにおける T_c が低下するのは、1400°C付近でFig. 1に示されるようにA2相が生成される組成(約12at. %Al)になっていることが原因と考えられる。

1100°Cで熱処理した合金テープ試料と単体テープ試料の T_c はそれぞれ13.4K, 14.0Kであった。また、1000°Cで熱処理したテープ試料の T_c や、1400°Cで熱処理したバルク試料においても出発材料による T_c の大きな違いはなかった。一方、生成したNb₃Alの体積率に注目すると、1300°Cで熱処理した合金バルク試料と単体バルク試料においてそれぞれ100, 79%であった。1100°Cで

熱処理した合金テープ試料と単体テープ試料の超伝導体の体積率は98, 74%であった。熱処理温度が低くなるにつれてNb₃Alの超伝導体積率が小さくなり、X線回折のピークが減少する傾向に一致している。熱処理条件が同じであれば合金テープ試料と単体テープ試料の T_c の違いはほとんどないが、生成する超伝導体の体積率は単体試料に比べて合金試料の方が大きくなることことがわかった。以上の結果から、NbとAlの組成比で主として決定される T_c ⁴⁾は熱処理温度のみで一義的に決まる結果となり、また、超伝導体の体積率は出発材料を変えることで増加できることがわかった。

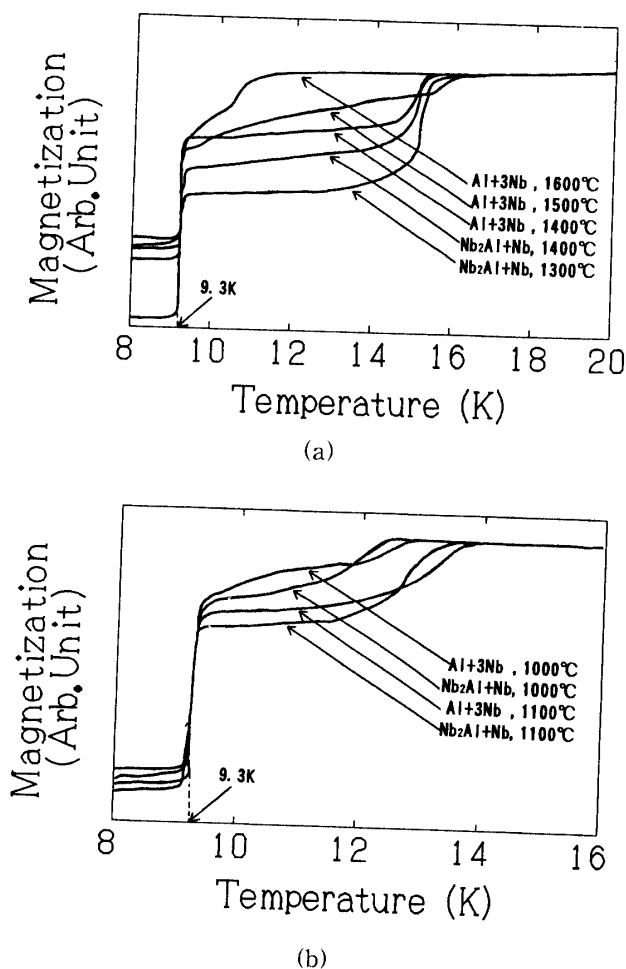


Fig. 6 Changes of ac susceptibility;
 (a) Bulk specimens.
 (b) Tape specimens.

4. まとめ

本研究では、 T_c の高いA15型 Nb₃Al超伝導体を作製するため、中間化合物 Nb₂AlとNbを出発材料としたバルク試料とテープ試料を製作し、AlとNbの単体粉末を出発材料とした試料と比較した結果、生成物と超伝導特性について、以下のことが明らかとなった。

1) Nb₂AlとNbを出発材料に用いることにより、

Nb₃Al単一相はテープ試料とバルク試料において、それぞれ1100、1300°Cで生成できた。

2) Nb₂AlとNbを出発材料に用いることにより単体粉末を用いる場合よりも100~200°C低い温度でNb₃Alを生成することができた。

3) 生成したNb₃Alの T_c は熱処理温度に依存し、Nb₃Alが単体で生成される温度範囲においては熱処理温度が高いほど T_c は高くなり、生成したNb₃Alの体積率は出発材料を変えることで増加できる。

4) テープ試料ではバルク試料よりもNb₃Al単一相が約200°C低い温度で生成することができることから、加工度を高くすることで熱処理の温度を低下できる。

今後は、今回製作したテープ試料の臨界電流の測定を行い、臨界電流密度を増加させる方法を検討する予定である。また、機械的に出発材料を微細化・合金化できるメカニカルアロイング法⁹⁾を用いて、低温での熱処理で T_c を低下させないNb₃Alの生成方法とNb₃Alの体積率を増加させる方法を検討する必要がある。

参考文献

- 1) R. Flükiger, "Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials" edited by J. Evetts (Pergamon Press, Oxford 1992) 1.
- 2) 黒田恒生, 和田仁, 日本金属学会誌 第55巻(1991) 344.
- 3) J. L. Jorda, R. Flükiger and J. Müller, J. Less-Common Metals **75** (1980) 227.
- 4) J. L. Jorda, R. Flükiger, A. Junod and J. Müller, IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 557.
- 5) K. Tachikawa, Y. Kamisada and E. Suzuki, IEEE Trans. Magn. **MAG-25** (1989) 2089.
- 6) K. Tachikawa, K. Sakinada and M. Kobayashi, Cryogenics **33** (1993) 1091.
- 7) R. Akihama, R. J. Morphy and S. Foner, IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1980) 274.
- 8) 多田直文 他, 第51回1994年度春期低温工学・超電導学会講演概要集 (1994) 144.

(平成7年4月14日受理)