

パルス通電加熱法により作製した Nb₃Al 超伝導線材のピン止め特性

原田直幸 (電気電子工学科)
 浜島高太郎 (電気電子工学科)
 中川和彦 (日立電線㈱)
 森合英純 (日立電線㈱)
 渡辺和雄 (東北大学金属材料研究所)

Pinning Properties in Nb₃Al Superconducting Wires by Pulsed Ohmic-Heating

Naoyuki HARADA (Department of Electrical and Electronic Engineering)
 Takatarou HAMAJIMA (Department of Electrical and Electronic Engineering)
 Kazuhiko NAKAGAWA (Hitachi Cable, Ltd.)
 Hidezumi MORIAI (Hitachi Cable, Ltd.)
 Kazuo WATANABE (Tohoku University)

Two kinds of superconducting Nb₃Al wire have been ohmically-heated at controlled maximum temperatures ranging from 1600 to 2050 K in vacuum, in order to investigate the properties of pinning force densities at high magnetic fields. Nb₃Al tape, which is 3 mm wide and 0.3 mm thick, with monocoil in Nb sheath has been fabricated from Nb powders and Al powders. Jelly-rolled Nb₃Al wire with a Nb matrix is 1.34 mm diameter and 50 mm long. The maximum temperature at the sample-surface was measured by a photodiode. Critical currents were measured up to 23 T by a four probe method. In the tape samples, pinning force densities were changed by the number of ohmic-heating cycles. To make the inside of the superconducting core react more uniformly, ohmic-heating with 5 cycles at 1950 K is needed. In the tape samples heated at the approximate melting point of Nb₃Al, the pinning force densities decrease by the increase of the number of ohmic-heating cycles. On the other hand, the Jelly-rolled samples heated at maximum temperatures less than the melting point of Nb₃Al have layer structures consisting of Nb-rich regions and A15 phase regions in longitudinal cross-sections. In the sample heated up to the melting point of Nb₃Al, these layers are not observed. This sample shows a remarkable peak in the pinning force density at high magnetic fields, over 20 T.

Key Words: Nb₃Al, Flux pinning, Superconductor, Critical current, Ohmic-heating

1. はじめに

臨界温度が 19K、4.2K における上部臨界磁場が 30T である Nb₃Al は、歪に対して臨界電流密度の低下が少ないことから、20T を越える高磁場中で使用する次世代の超伝導線材として開発が進められている。A15 型の結晶構造を持つ Nb₃Al は、臨界磁場や臨界温度などの超伝導特性が、組成のずれに対して敏感に変化する。臨界温度が高い Nb₃Al を得るためには、化学量論組成の Nb₃Al を生成する必要がある。このため、Nb₃Al が安定な約 2000 K の高温から急冷する方法などが必要とされている。近年、電流を直接線材に流して加熱

する通電加熱法を用いた急熱急冷・変態法¹⁾により、臨界電流密度を高くすることができる方法が開発された。一方、著者は 2000 K に達する線材の加熱時の温度をコントロールすることができるパルス通電加熱装置を用いて、臨界温度が 18K を越える Nb₃Al を得た。²⁾ また、出発材料が異なるテープ線材を用いてピン止め特性とミクロ組織を比較し、有効なピン止め点について検討を行ってきた。³⁾ 結晶粒界が主要なピンニングセンターである A15 型金属間化合物超伝導体の臨界電流密度は、高磁場において磁場の増加と共に大きく減少する。今後、高磁場における特性改善を行ない、20T 級



Fig.1 Optical micrograph of longitudinal cross-section of Nb₃Al tape.

の高磁場中で使用する高性能の線材を得ることが必要である。

本報告では、Nb 層の厚さがそれぞれ異なるテープ線材とジェリーロール線材の 2 種類の線材を用いてパルス通電加熱時の最高到達温度を変化させ、反応状態を比較し、ピン止め特性を検討した結果についてまとめた。

2. 実験

2.1 試料

試料として、テープ線材とジェリーロール線材を用いた。粉末法で作製したテープ線材の出発材料は、平均粒径が約 20 μm の Nb 粉末と 10 μm の Al 粉末である。これらを化学組成比が 3 : 1 となるように混合し、外径 8mm、内径 5mm の Nb 管に詰めて加工を行い、最終の断面形状を 0.3mm × 3mm とした。このテープ線材は、Fig.1 に縦断面写真を示すように Nb シースの間に超伝導コアがある。一方、ジェリーロール線材は、外径 1.34mm、フィラメント径 120 μm、フィラメント数 54 本の多芯線である。Fig.2 は 2.4 節で述べる陽極酸化を行なった線材の横断面写真である。ここで Nb₃Al の生成後に超伝導フィラメントとして振舞う領域はオレンジ色に着色されている。また、2000 越える加熱を行なうため、線材のマトリックスは Nb を用いている。

2.2 熱処理方法

パルス通電加熱は、2 種類の線材共それぞれ長さ 50mm の試料を銅製の電極に機械的に取りつけて、真空中で行った。更に、テープ線材ではコア内部の未反応の Nb を減少させるため、同一の試料に対してパルス通電加熱を最高 7 回まで繰り返して行った。パルス通電加熱を繰り返す場合は、



Fig.2 Optical micrograph of cross-section in Jelly-rolled Nb₃Al wire after ohmic-heating.

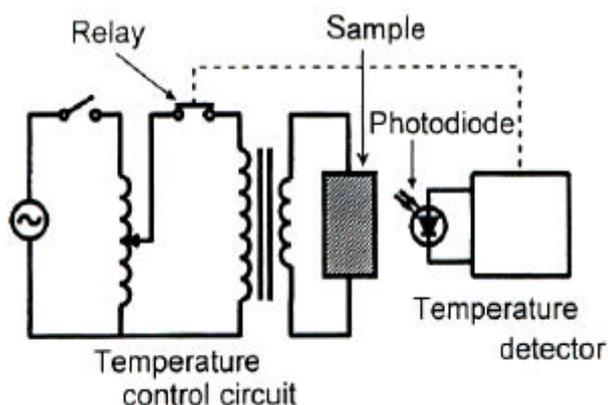


Fig.3 Pulsed ohmic-heating system.

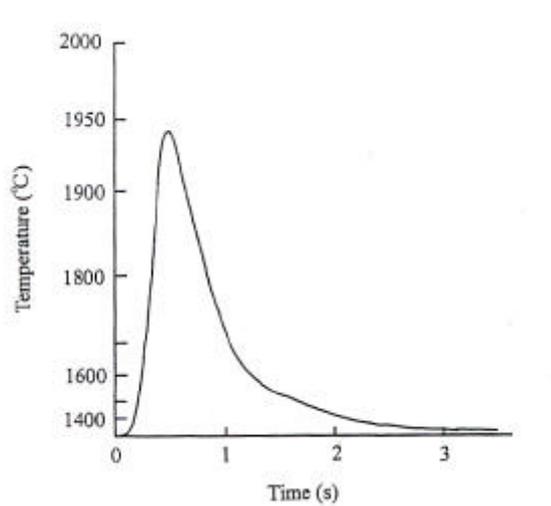


Fig.4 Example of temperature change at sample surface.

試料を室温程度まで冷却した後、次の加熱を行なった。また、全ての試料に対して、最後にアルゴン雰囲気中において 800、10 時間の A15 相の規則化のための熱処理を行った。²⁾なお、テープ線材では、粉末を充填するときに含まれているガスにより通電加熱時に試料が破断することを防ぐため、通電加熱前にアルゴン雰囲気中において 1100、10 時間の予備熱処理を行った。

本研究で用いたパルス通電加熱装置の構成を Fig.3 に示す。この装置は、試料の温度をコントロールする温度制御部と温度検出部から構成される。電源の周波数は 60Hz である。試料に直接電流を流すことで、ジュール発熱によって試料を加熱する。フォトダイオードの出力電圧から試料表面の温度を換算し、設定した温度に到達すると電流を遮断するものである。加熱の初期段階では抵抗が小さいため、過大な電流が試料に流れ、試料の温度を急激に上昇させることができる。電流を遮断した後、加熱された試料は電極を介して冷却される。本研究では特別に冷却する方法は行っていない。試料表面における輝度温度は、光高温計を用いて校正した。試料表面の温度変化の例を Fig.4 に示す。縦軸はフォトダイオードの出力電圧と Nb の放射率を考慮して求めた値である。本報告中の試料名には、試料表面の最高到達温度を用いて表している。

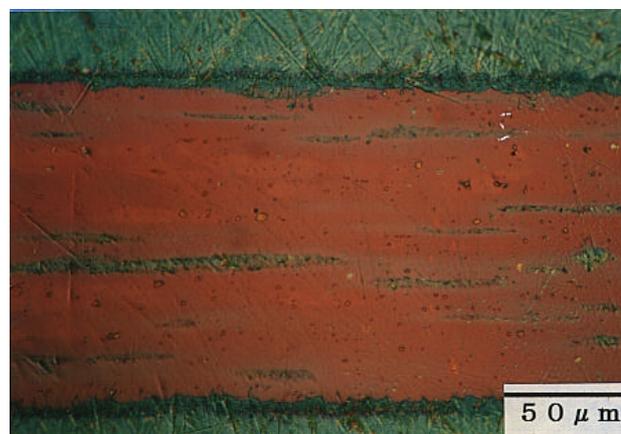
2.3 臨界電流密度の測定

試料の臨界電流は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターのハイブリッドマグネット HM-2 を用いて、4.2K の液体ヘリウム中で印加磁場 23T から磁場を減少させて、四端子法により測定した。テープ線材では、磁場はテープの幅広面に平行に印加した。臨界電流は、試料に $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電界が発生した電流値とした。この電流値をテープ線材ではコアに対して、ジェリーロール線材ではフィラメントの領域に対して、それぞれ単位面積あたりの値を臨界電流密度 J_c とした。ピンカ密度 F_p は、 J_c と印加磁場 B との積から求めた。

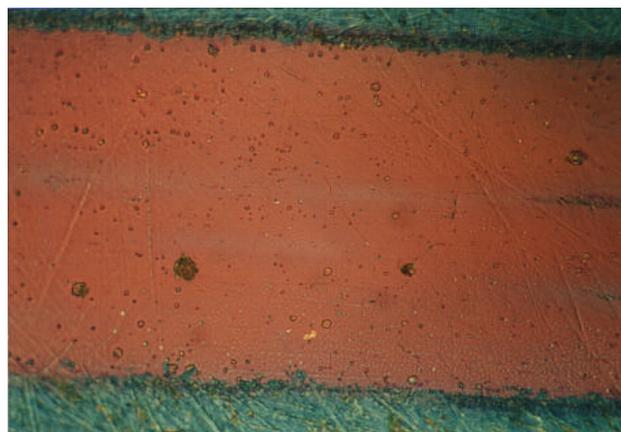
2.4 陽極酸化による断面観察

テープ線材におけるコアとジェリーロール線材のフィラメント内における反応後の状態は、それぞれの試料の縦断面を陽極酸化して⁴⁾、光学顕微鏡を用いて観察した。陽極酸化の条件としては、

ジェリーロール線材では 3% の稀酸水溶液中で 23V の直流電圧を印加して、電流を数分間通電した。これにより、Nb マトリックスは濃い緑色に、フィラメント内の相を含めた A15 相はオレンジ



(a)



(b)



(c)

Fig.5 Optical micrographs of longitudinal cross-section in ohmically-heated samples at (a)1940 °C $\times 1$, (b) 1950 °C $\times 5$, and (c) 2050 °C $\times 1$.

色に着色された。また、Nb に Al が拡散した相は、薄い緑色に着色された。テープ線材においてもほぼ同様の着色を行なった。これらの色は、試料断面各部の導電率の違いによって形成される酸化膜の厚さによって異なり、印加電圧や通電時間を変えることにより変化させることができる。

3. 実験結果と検討

3.1 テープ線材

パルス通電加熱後のテープ線材の縦断面を陽極酸化して、中間化合物の相(Nb_3Al)を含む A15 相領域と未反応の Nb 層の分布を比較した。出発材料に用いた Nb 粉末の平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ であったことから、圧延後に引き伸ばされた Nb は厚さが約 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の層であった。このように Nb 層が厚いため、Fig.5(a)に示すように、 Nb_3Al の融点(約 1950°C)以下の最高到達温度で 1 回の通電加熱を行なった場合、Nb シースと同じ色に着色された未反応の Nb 層が観察された。また、未反応の Nb 層の周囲に Nb シースよりも薄い緑色の領域があり、この領域は、Nb 層に Al が拡散した領域であると考えられる。通電加熱を繰り返すことにより、この領域が減少していくことが観察された。最高到達温度を 1950°C として、パルス通電加熱を 5 回繰り返した場合、Fig.5(b)に示すようにほとんど未反応領域が観察されない状態になった。一方、最高到達温度を高くすると Nb 層が減少するが、Fig.5(c)に示すように不均一な分布が得られた。 Nb_3Al の融点を大きく越えた場合、層状の構造が残っていないことから、このような分布はコアが部分的に溶融して冷却時に形成されたものと推定される。

次に、テープ線材におけるピン力密度 F_p の磁場依存性を Fig.6 にまとめた。パルス通電加熱を 1 回のみとして到達温度を変えた場合を Fig.6(a)に、 $1940\sim 1950^\circ\text{C}$ と 2000°C においてそれぞれパルス通電加熱を繰り返した結果を Fig.6(b)、(c)にそれぞれ示す。Fig.6(a)において到達温度が 1940°C のとき、ピン力密度が最大値を示し、到達温度が高くなるにつれ F_p は全ての磁場で減少した。 Nb_3Al の融点を越える温度まで加熱した場合、未反応の領域は減少して、A15 相の断面積は増加するが、ピンニングセンターとして作用する結晶粒が成長して、有効にピン止めされる量子化磁束の割合が減少し、ピン止め力密度 F_p が低下したものと考えられる。到達温度を Nb_3Al の融点程度として通電加熱を

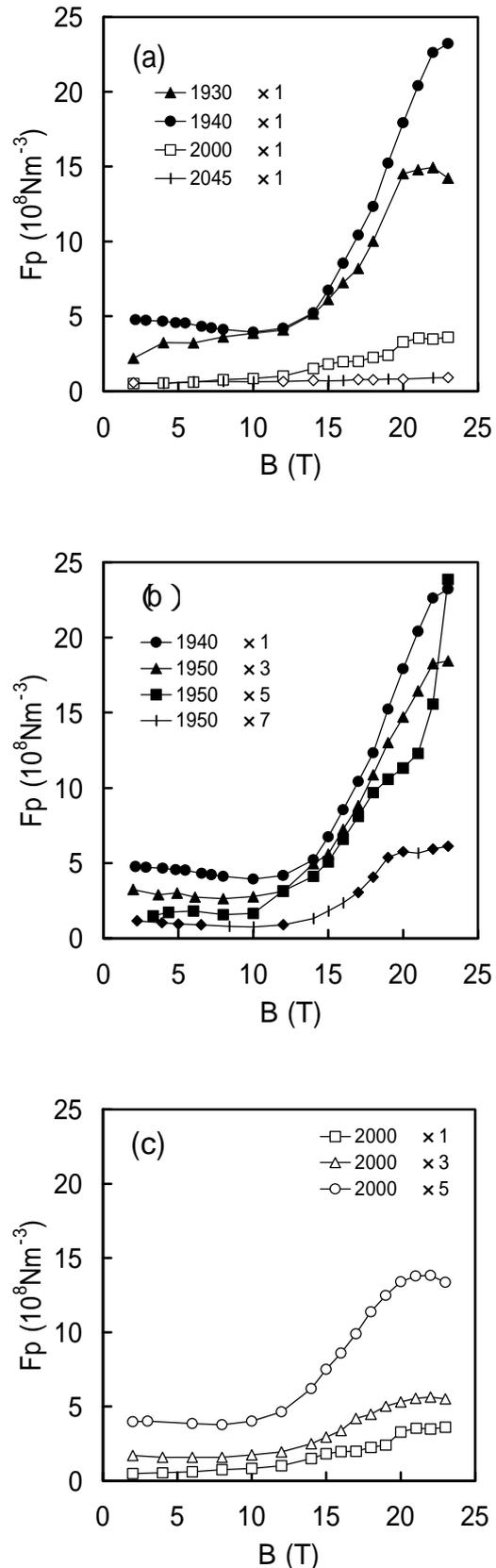


Fig.6 Magnetic field dependence of pinning force density in tape samples.

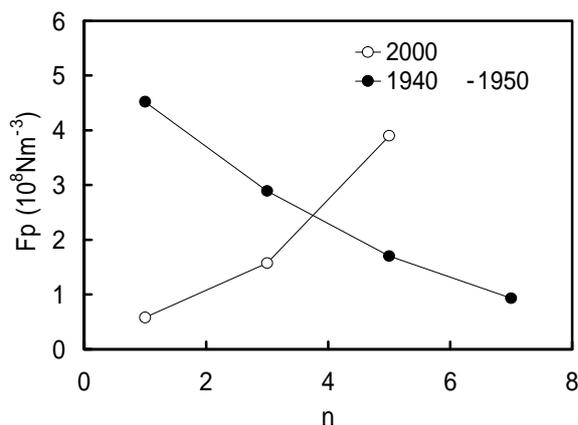


Fig.7 Pinning force density at 5T versus number of ohmic-heating cycles.

繰り返していくと、未反応領域は減少するが、結晶粒が成長するため Fig.6(b)に示されるように F_p は減少すると考えられる。これに対して、到達温度を 2000 とした場合、加熱を繰り返すと同じ磁場依存性を示しながら F_p が増加することがわかった。このことはピンニングセンターの大きさは変化せずに、濃度が変化しているものと考えられ、融点を越えて加熱するため生成した Nb_3Al の結晶粒が加熱時に溶融していることが原因と推測される。特に、パルス通電の回数に対して低磁場側 5T におけるピン力密度の変化を Fig.7 に示す。 Nb_3Al の融点付近まで加熱した場合と融点以上で繰り返した場合にピンニングセンターの生成メカニズムが異なることが原因と考えられる。

3.2 ジェリーロール線材

ジェリーロール線材では通電加熱回数は全て 1 回のみとした。まず、断面観察の結果を Fig.8 に示す。Fig.8(a)に示すように最高到達温度が 1610 では、Nb マトリックスと同じ着色の未反応 Nb 層が観察された。更に到達温度を高くすると Fig.8(b) に示すように、Nb に Al が拡散した Nb 層が残っていることがわかった。一方、 Nb_3Al の融点近傍の 1940 まで到達温度を上げると Fig.8(c) に示すように一様にオレンジ色に着色し、層状の構造は観察されなかった。そこで、陽極酸化の断面写真から相を含めた A15 相領域と Nb 層との体積率 V_f の変化を到達温度 T_m に対してまとめた結果を Fig.9 に示す。到達温度が高くなるにつれ、Nb 層の体積率は減少し、約 1900 以上で急激に減少している。これらの結果は、Nb と Al の層厚が 3.1

節に述べたテープ線材に比べて薄く、均一であるため、反応が Nb_3Al テープに比べて一様に進んだためと考えられる。

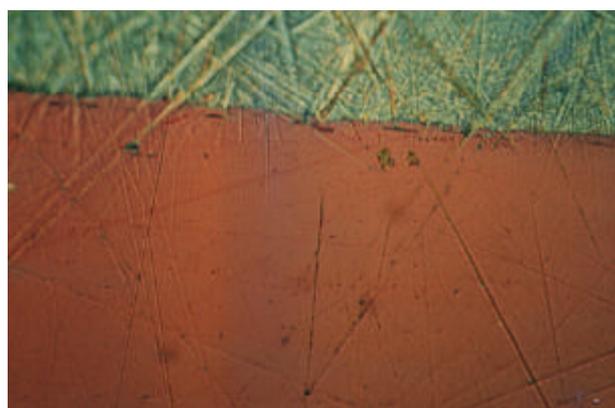
次に、ジェリーロール線材のピン力密度 F_p の磁場依存性を Fig.10 に示す。Fig.10 に示した試料名に含まれる 4 桁の数字は最高到達温度を表してい



(a)



(b)



(c)

Fig.8 Optical micrographs of longitudinal cross-section in ohmically-heated samples at (a)1610 , (b)1890 , and (c)1940 .

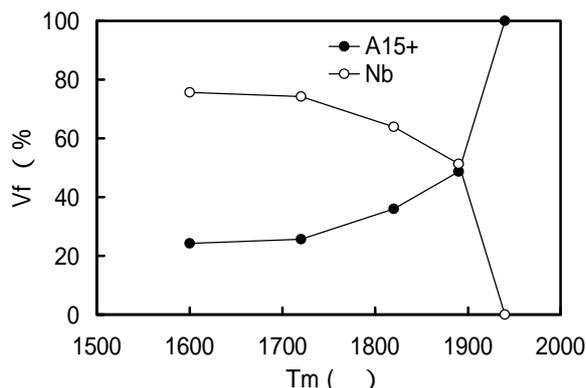


Fig.9 Tm dependencies of volume-fraction at each composition.

る。Fig.10 から最高到達温度が 1610 から 1890 までの試料では、 F_p の大きさとその磁場依存性はほぼ等しいことがわかる。この結果は断面観察で層状の構造が残っていることに対応しており、 Nb_3Al の結晶粒の成長が Nb 層に制限されたため、到達温度を変化させても、ほぼ同じピン力密度が得られたものと考えられる。これに対して、層状の構造が残っていない 1940 の試料では低磁場側の F_p が減少していることから、 Nb_3Al が成長した結果であると考えられる。また、高磁場では低磁場の F_p の減少とは逆にピークが著しく増加する結果が得られた。

4. まとめ

直接線材に電流を流して加熱するパルス通電加熱法によりテープ線材とジェリーロール線材の最高到達温度と反応状態およびピン止め特性について、比較、検討を行った。いずれの線材においても到達温度が Nb_3Al の融点より低い場合と、高い場合において、反応状態やピン止め特性が大きく異なる結果が得られた。テープ線材では、 Nb_3Al

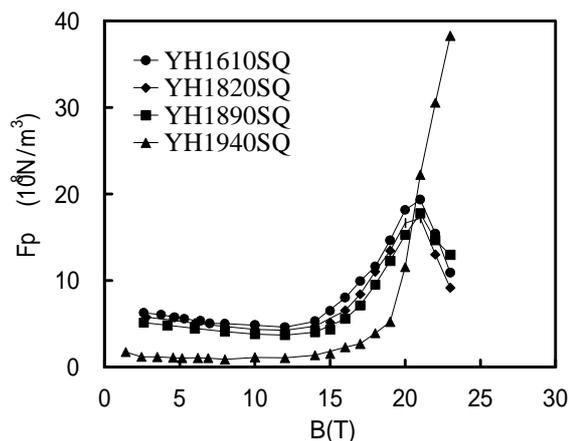


Fig.10 Magnetic field dependence of pinning force density in Jelly-rolled samples.

の融点以下の温度で、通電加熱を繰り返して行うことで、未反応の Nb 層が減少し、高磁場におけるピン力密度が増加していくことがわかった。一方、ジェリーロール法線材では、 Nb_3Al 融点よりも低い温度では Nb 層が残り、ピン力密度が到達温度を変化させてもほぼ同じ値となった。また 1900 以上で反応が一様に進んだ状態となり、同時に F_p の高磁場におけるピークが顕著に現れた。

今後、急冷を行ない微細な結晶粒を通電加熱後に生成する急熱急冷・変態法との比較を行ない、高磁場に有効なピンニングセンターについて検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 飯嶋安男 他：日本金属学会誌, 61 (1997), 829
- 2) 原田直幸 他：低温工学, 31 (1996), 526
- 3) N. Harada et al. : IEEE Trans. Applied Superconductivity, (1999), 1429
- 4) 金属表面技術協会編：陽極酸化, 朝倉書店 (1969)

(平成 11 年度 11 月 30 日受理)