

平成 29 年度

修士論文

第四元素添加されたブロンズ法 Nb₃Sn の

超伝導特性に関する研究

木内研究室

(学籍番号：16676118)

田邊 裕也

九州工業大学

情報工学府

先端情報工学専攻

指導教員：木内 勝 准教授

平成 30 年 2 月 9 日

目次

第一章	序論	7
1.1	はじめに	7
1.2	超伝導体の種類	8
1.2.1	合金系超伝導体	8
1.2.2	化合物系超伝導体	10
1.2.3	銅酸化物超伝導体	11
1.3	超伝導応用	11
1.3.1	核磁気共鳴(NMR)分析器	11
1.3.2	磁気共鳴画像(MRI)分析器	12
1.3.3	国際熱核融合実験炉(ITER)	13
1.4	Nb ₃ Sn 線材の作製方法	13
1.4.1	ブロンズ法	14
1.4.2	内部拡散法	15
1.4.3	PIT(Power In Tube)法	15
1.5	元素添加効果	16
1.5.1	Nb ₃ Sn 層成長に及ぼす影響	16
1.5.2	ピン力密度 F_p に及ぼす影響	17
1.5.3	上部臨界磁界 B_{c2} に及ぼす影響	18
1.6	WHH 理論	19
1.7	磁束クリープ・フローモデル	20
1.7.1	磁束クリープ	21
1.7.2	磁束フロー	23
1.7.3	ピンポテンシャル	23
1.7.4	磁束クリープ・フローモデル	25
1.8	臨界電流密度 J_c の向上の要因	26
1.9	目的	27

第二章	実験方法と試料の諸元-----	28
2.1	試料諸元-----	29
2.2	試料の断面観察-----	29
2.3	測定方法-----	34
2.3.1	臨界電流密度 J_c の測定-----	34
2.3.2	上部臨界磁界 B_{c2} の評価-----	37
2.3.3	電界-電流密度(E - J)特性の評価-----	38
第三章	実験結果-----	39
3.1	J_c - B 特性-----	39
3.2	B_{c2} - T 特性-----	42
3.3	E - J 特性-----	44
第四章	解析及び考察-----	47
4.1	Nb ₃ Sn 層の熱処理時間依存性-----	47
4.2	推定した 0 K における B_{c2} -----	49
4.3	ピン力密度のスケール則による解析-----	51
4.4	磁束クリープ・フローモデルによる解析-----	54
4.5	研究における問題点と今後の課題点-----	57
第五章	総括-----	58
	参考文献-----	62
	謝辞-----	63
	研究業績-----	63

図目次

図 1.1: 様々な超伝導材料の臨界面-----	8
図 1.2: 4.2 K における B_{c2} と T_c と常伝導抵抗率 ρ_n の Ti の混合比率依存性-----	9
図 1.3: 2004 年における超伝導線材の年間製造量に占める各超伝導体の種類-----	9
図 1.4: 急熱急冷・変態法 Nb_3Al とブロンズ法 Nb_3Sn の J_c - B 特性の比較-----	10
図 1.5: NMR の最大磁場の推移-----	12
図 1.6: ITER の内部構造-----	13
図 1.7: ブロンズ法の概略図-----	14
図 1.8: 内部拡散法の概略図-----	15
図 1.9: 様々な元素を添加した試料の Nb_3Sn 層の熱処理時間依存性-----	16
図 1.10(a): 無添加 Nb_3Sn 試料における結晶粒-----	17
図 1.10(b): Ti 添加された Nb_3Sn 試料(Nb-4at%)における結晶粒-----	17
図 1.11: 無添加と Ti 添加された(Nb-4at%Ti) Nb_3Sn 試料における J_c - B 特性-----	18
図 1.12: 磁束バンドルとエネルギーの関係-----	20
図 1.13(a): $L > d$ の場合の磁束バンドルの模式図-----	24
図 1.13(b): $L < d$ の場合の磁束バンドルの模式図-----	25
図 1.14(a): 結晶粒微細化による J_c の向上の模式図-----	26
図 1.14(b): B_{c2} の変化による J_c の向上の模式図-----	26
図 2.1: ST-50 における試料断面-----	30
図 2.2: Mg-50 における試料断面-----	30
図 2.3: Hf-50 における試料断面-----	30
図 2.4: Ge-50 における試料断面-----	30
図 2.5: Ga-50 における試料断面-----	30
図 2.6: Ta-50 における試料断面-----	30
図 2.7: ST-100 における試料断面-----	31
図 2.8: Mg-100 における試料断面-----	31
図 2.9: Hf-100 における試料断面-----	31

図 2.10: Ge-100 における試料断面-----	31
図 2.11: Ga-100 における試料断面-----	31
図 2.12: Ta-100 における試料断面-----	31
図 2.13: ST-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.14: Mg-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.15: Hf-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.16: Ge-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.17: Ga-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.18: Ta-50 における Nb ₃ Sn 層断面-----	32
図 2.19: ST-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.20: Mg-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.21: Hf-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.22: Ge-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.23: Ga-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.24: Ta-100 における Nb ₃ Sn 層断面-----	33
図 2.25: 超伝導体の磁気ヒステリシスループの例-----	34
図 2.26 磁束線が侵入した場合の磁束密度の空間分布-----	36
図 2.27 磁束線が侵入した場合の電流の流れ方-----	36
図 2.28 磁気モーメントの磁界特性(m - B 特性)の例-----	36
図 2.29: 磁気モーメントの温度特性(m - T 特性)の例-----	37
図 2.30: $\Delta m'$ の温度依存性-----	37
図 2.31: 磁気モーメントの時間依存性(磁化緩和測定)-----	38
図 3.1: ST-50 における J_c - B 特性-----	39
図 3.2: Mg-50 における J_c - B 特性-----	39
図 3.3: Hf-50 における J_c - B 特性-----	39
図 3.4: Ge-50 における J_c - B 特性-----	39
図 3.5: Ga-50 における J_c - B 特性-----	40
図 3.6: Ta-50 における J_c - B 特性-----	40

図 3.7: ST-100 における J_c - B 特性-----	40
図 3.8: Mg-100 における J_c - B 特性-----	40
図 3.9: Hf-100 における J_c - B 特性-----	40
図 3.10: Ge-100 における J_c - B 特性-----	40
図 3.11: Ga-100 における J_c - B 特性-----	41
図 3.12: Ta-100 における J_c - B 特性-----	41
図 3.13: 50 時間試料における B_{c2} - T 特性-----	42
図 3.14: 100 時間試料における B_{c2} - T 特性-----	42
図 3.15: ST-50 における E - J 特性-----	44
図 3.16: Mg-50 における E - J 特性-----	44
図 3.17: Hf-50 における E - J 特性-----	44
図 3.18: Ge-50 における E - J 特性-----	44
図 3.19: Ga-50 における E - J 特性-----	45
図 3.20: Ta-50 における E - J 特性-----	45
図 3.21: ST-100 における E - J 特性-----	45
図 3.22: Mg-100 における E - J 特性-----	45
図 3.23: Hf-100 における E - J 特性-----	46
図 3.24: Ge-100 における E - J 特性-----	46
図 3.25: Ga-100 における E - J 特性-----	46
図 3.26: Ta-100 における E - J 特性-----	46
図 4.1: 700°Cにおける添加元素別の熱処理時間依存性-----	48
図 4.2: 各試料における B_{c2} の温度依存性をゼロ磁界まで外挿し、得られた T_c^* の例----	49
図 4.3: 6 – 14 K における Hf-100 のピン力密度のスケール則の結果-----	52
図 4.4: 50 時間試料の 14 K におけるピン力密度のスケール則-----	52
図 4.5: 100 時間試料の 14 K におけるピン力密度のスケール則-----	53
図 4.6: 50 時間試料の 6 – 14 K における J_c - B 特性の実験結果と解析結果の比較-----	55
図 4.7: 100 時間試料の 6 – 14 K における J_c - B 特性の実験結果と解析結果の比較-----	56

表目次

表 2.1: 試料名と元素添加量-----	28
表 2.2: 50 時間試料の試料サイズ-----	29
表 2.3: 100 時間試料の試料サイズ-----	29
表 3.1: 50 時間試料における B_{c2} - T 特性-----	43
表 3.2 100 時間試料における B_{c2} - T 特性-----	43
表 4.1: 各試料における時間の指数 m -----	48
表 4.2: 第三元素添加により Nb_3Sn 層の熱処理時間依存性が変化したときの時間の指数 m -48	
表 4.3: 50 時間試料における推定される T_c^* , $B_{c2}(0)$, $B_{c2}^*(0)$ -----	50
表 4.4: 100 時間試料における推定される T_c^* , $B_{c2}(0)$, $B_{c2}^*(0)$ -----	50
表 4.5: 各試料のピン力密度のスケール則における γ と δ -----	53
表 4.6: 50 時間試料におけるピンニング・パラメータ-----	55
表 4.7: 100 時間試料におけるピンニング・パラメータ-----	55

第一章

1.1 はじめに

1908年にオランダの K. Onnes はヘリウムの液化に成功した。1911年に液体ヘリウムを用いた極低温における水銀の抵抗を調査する過程で 4.2 K で突然電気抵抗がゼロになることを発見した。電気抵抗ゼロの性質を持つことから、マグネットへの応用が期待され、水銀線を用いた超伝導マグネットが作製されたが、この試みは失敗した。これは、当初発見された超伝導体が、わずかな磁界で電気抵抗ゼロの性質を失ってしまったためであった。この失敗から、超伝導体には、超伝導現象を示さなくなる臨界面が存在することがわかった。超伝導現象を示さなくなる磁界，温度をそれぞれ上部臨界磁界 B_{c2} 、臨界温度 T_c と呼ぶ。また，電気抵抗 0 で電流が流せる最大の電流密度を臨界電流密度 J_c と呼ぶ。その後、実用超伝導体である Nb_3Sn は 1954 年に、Bell 研究所の B. T. Matthias らに発見され[1]、1962 年に T. G. Berlincourt らにより発見された[2]。更に、1986 年に J. G. Bednorz、K. A. Müller らによって銅酸化物系超伝導体 La_2BaCuO_4 が発見され[3]、30 K を超える温度で超伝導が発現する可能性が示された。この発表以降，世界各国で高温超伝導の探索が続けられ、翌年には液体窒素の沸点である 77.3 K を超える $T_c = 93$ K の $YBa_2Cu_3O_y$ が C.W. Chu らにより発見された[4]。1988 年には、H. Maeda らによって $T_c = 100$ K を超える Bi 系の超伝導体が発見されている[5]。このような高い T_c を持つ超伝導体は高温超伝導体と呼ばれる。これらの超伝導体は液体ヘリウムに比べて安価な液体窒素や冷凍機で超伝導状態となるため、様々な機器への応用の可能性や冷却コストの低減などの点から大きな注目を浴びた。現在では、石狩市において 500 m 直流超伝導送電に成功する[6]等、電力輸送に関する高温超伝導体実用のための研究は進んでいる。しかし、超伝導マグネットに関しては、1.3 節に記述する問題から高温超伝導体のマグネット応用に向けての大きな課題が残っている。

図 1.1 に様々な超伝導材料の臨界面を示す。図中の範囲が広い程、超伝導応用機器の性能が向上することから、超伝導材料における B_{c2} 、 T_c 、 J_c の向上に関する研究が続けられている。

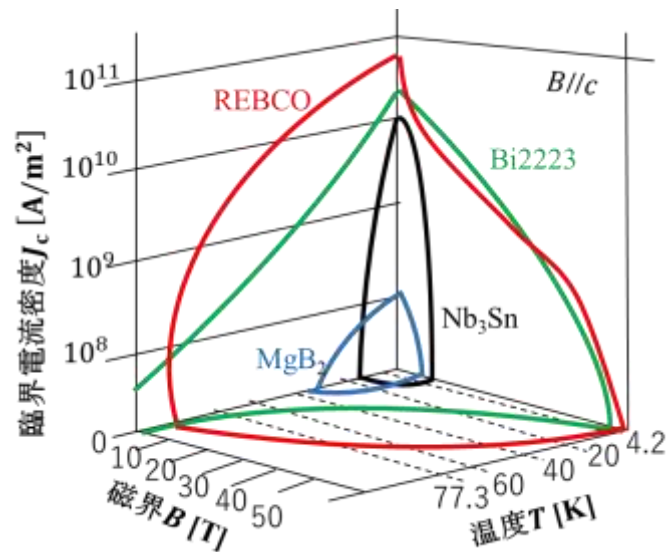


図 1.1: 様々な超伝導材料の臨界面[7-9]

1.2 超伝導体の種類

超伝導体には、大まかに金属超伝導体、高温酸化物超伝導体、有機超伝導体、鉄系超伝導体に分類できる。本研究で用いた Nb_3Sn は、主にマグネット応用に用いられる材料である。したがって、超伝導マグネットに用いられる金属超伝導体と高温酸化物超伝導体に注目して説明を行う。

1.2.1 合金系超伝導体

合金系超伝導体として、最も有名なものは実用超伝導体の Nb-Ti である。Nb-Ti は後述する Nb_3Sn や高温酸化物超伝導体と比較すると、 B_{c2} 、 T_c 、 J_c 特性の全てで劣っている。しかし、他の超伝導体にはない程、線材加工が容易で安価な材料となっている。また、Nb-Ti の B_{c2} 、 T_c 特性は、Nb と Ti の混合比と熱処理加工によって決定される。図 1.2 に 4.2 K における B_{c2} と T_c と常伝導抵抗率 ρ_n の Ti の混合比率依存性を示す。この図のように、Ti の混合率により B_{c2} と T_c が変化する事から、市販の Nb-Ti では B_{c2} が最大となる約 60 at% で線材化されている。また、400°C 付近の熱処理により α -Ti 粒子が析出し、ピンニングセンターが導入され、 J_c が顕著に向上した[10]。図 1.3 に 2004 年における超伝導線材の年間製造量に占める各超伝導体の種類を示す。図 1.3 にあるように、市場を占める Nb-Ti の割合が非常に高い。この理由としては、前述の Nb-Ti 線材の加工性の良さと、1.3 節に後述する超伝導体のマグネット応用の際に課題となる、超伝導接続の問題が Nb-Ti では解決されている点がある。主に、Nb-Ti 合金線材は後述する超伝導

マグネットである MRI、国際熱核融合実験炉(ITER)等に用いられている。

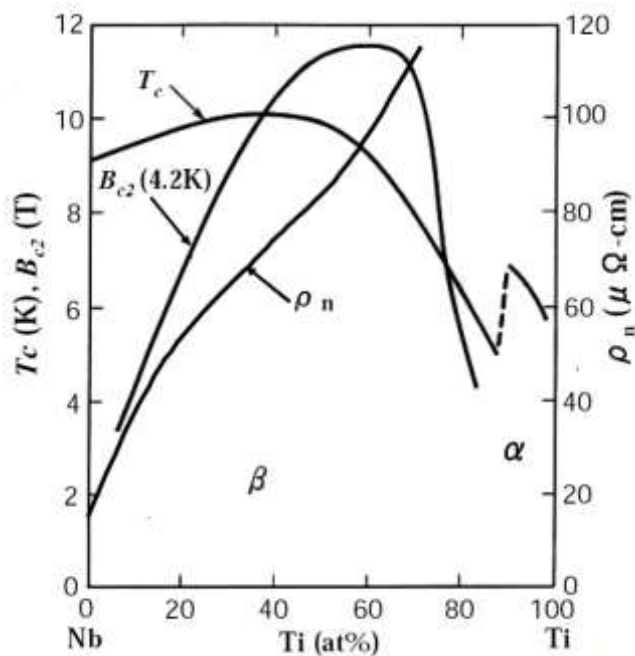


図 1.2: 4.2 K における B_{c2} と T_c と常伝導抵抗率 ρ_n の Ti の混合比率依存性[11]

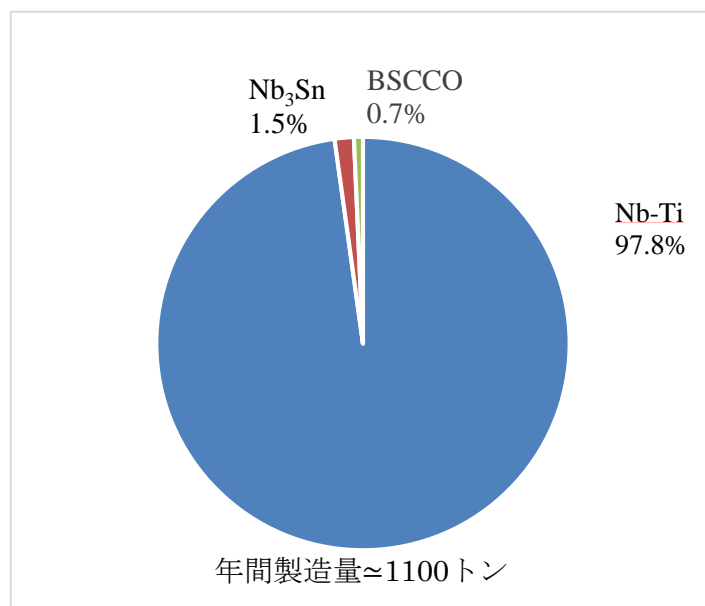


図 1.3: 2004 年における超伝導線材の年間製造量に占める各超伝導体の種類

1.2.2 化合物系超伝導体

化合物系超伝導体の中で、主に研究されているのは A15 型超伝導体である Nb_3Sn と Nb_3Al である。

Nb_3Sn は Nb-Ti と同様に実用超伝導体であり、本研究で用いた材料である。1.2.1 項で述べた Nb-Ti の $T_c \approx 9.0 \text{ K}$ 、 $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 11 \text{ T}$ と比較すると、 Nb_3Sn の $T_c \approx 17.5 \text{ K}$ 、 $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 20 \text{ T}$ の方が大きく、合金系超伝導体より化合物系超伝導体の方が超伝導特性に優れている。しかし、合金系超伝導体よりも加工性が悪く、熱処理温度が 1000°C 以上必要で、金属組成比が 3:1 から外れると著しく超伝導特性が劣化するという問題点がある。この問題点を改善し、 Nb_3Sn を実用超伝導体にした線材作製法が 1.4.1 項に後述するブロンズ法[12]である。

Nb_3Al は Nb_3Sn と比較し、機械的特性、 J_c 特性、 T_c が優れている。1998 年に急熱急冷・変態法[13]が開発され、 Nb_3Al 線材の長尺化の可能性が広がっている。図 1.4 に急熱急冷・変態法 Nb_3Al とブロンズ法 Nb_3Sn の J_c - B 特性を比較した結果を示す。しかし、化学量論比組成の Nb_3Al にするには最低でも 1700°C 以上にする必要があり、ブロンズ法のような熱処理温度を下げる効果のある線材作製法が開発されていない。

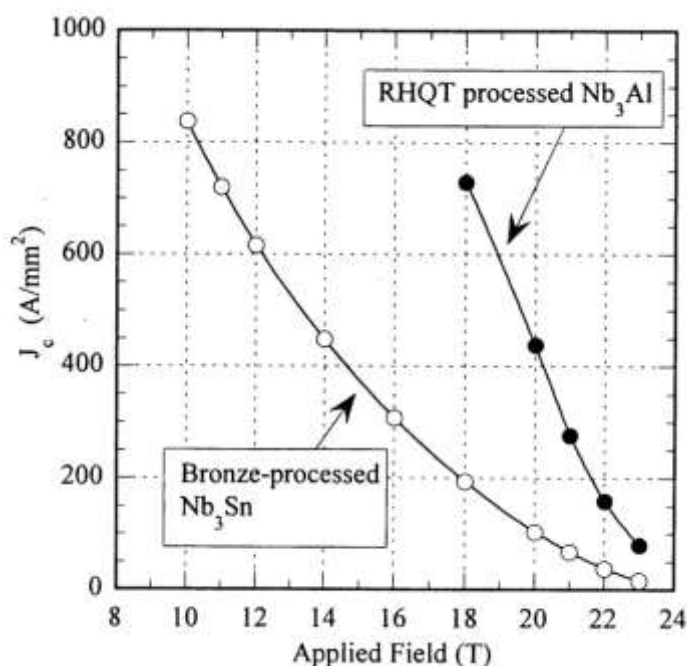


図 1.4: 急熱急冷・変態法 Nb_3Al とブロンズ法 Nb_3Sn の J_c - B 特性の比較

1.2.3 高温酸化物超伝導体

銅酸化物超伝導体は 1.2.1 項と 1.2.2 項に示す金属超伝導体とは、超伝導現象の発現のメカニズムが異なる。そのため、金属超伝導体と比較し、 T_c が高い。また、高温酸化物超伝導体の T_c が安価な液体窒素(77.3 K)より温度が高いことから液体ヘリウムで駆動する金属超伝導体に代わる超伝導体として盛んに研究が進められている。マグネット応用では、2015 年に物質・材料研究機構で開発された世界最高磁場約 24 T の NMR(核磁気共鳴)分析器において、高温酸化物超伝導体である Bi 系超伝導体のテープ線材 BSCCO が用いられた[14]。BSCCO により、最大磁場は 20.4 T から 24.0 T に増加した。しかし、1.3 節に示す超伝導接続の問題により、BSCCO と Nb₃Sn 等における接合は抵抗が発生する半田で接合されている。そのため、高温酸化物超伝導体を用いた超伝導マグネットで NMR に求められる永久電流運転が成功していないのが現状である。しかし、高温酸化物超伝導体で超伝導接続の技術が確立されると永久電流運転の超伝導マグネットの最大磁場が 40 T を超えると言われているため、現在も超伝導接続の研究が進められている。

1.3 超伝導応用

ここでは、金属超伝導体が主に用いられている超伝導マグネット分野に着目して説明を行う。

1.3.1 核磁気共鳴分析器(NMR)

NMR は有機材料、タンパク質などの構造解析に製薬分野等で利用されている。2012 年現在では、国内で約 2000 台の NMR が稼働し、その数は増加している。NMR の感度は磁場の 1.5 乗に比例することが知られている。また、測定時間の短縮、無機材料の構造解析が可能となることから、NMR の最大磁場の増加が求められる。図 1.5 に NMR の最大磁場の推移[15]を示す。NMR の超伝導マグネットでは、磁場の強さに水素核の NMR 周波数で表す。約 2.35 T で 100 MHz に対応する。1975 年、Nb-Ti 線材の実用化により、9.4 T(400 MHz)マグネットが開発された。1991 年、1.5.1 項に後述する Ti 添加された Nb₃Sn により 16.5 T(700 MHz)まで最大磁場が増加した。超流動ヘリウムによる冷却によって 18.8 T(800 MHz)以上の最大磁場が可能となりました。2015 年に 1.2.3 項にも記述した Bi 系超伝導線材により約 24 T(1020 MHz)の世界最高磁場の NMR が開発されました。このように年々 NMR の最大磁場は増加している。

High Field NMR Milestones Empirical Law: 5 years per 100 MHz step

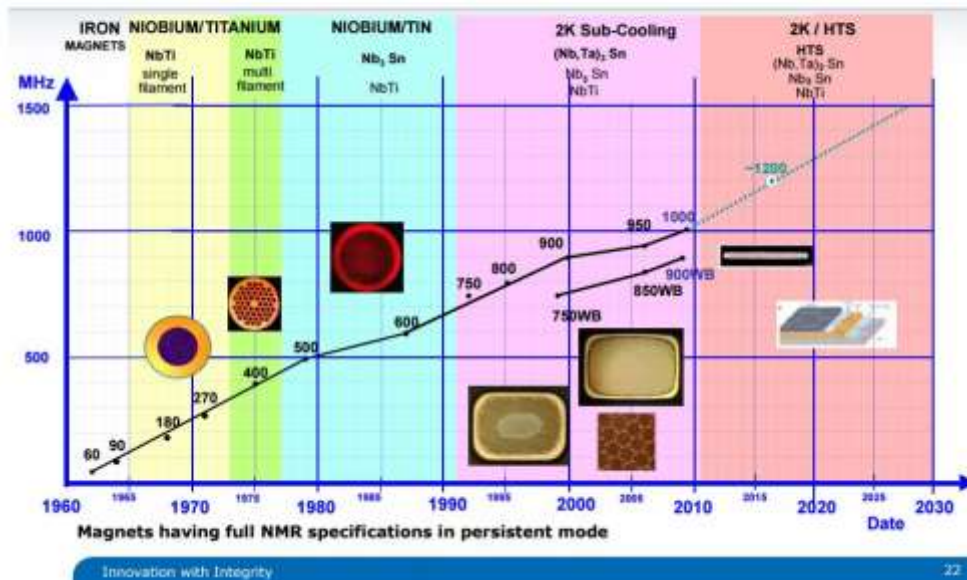


図 1.5: NMR の最大磁場の推移[15]

1.3.2 磁気共鳴画像(MRI)

MRI は 1.3.1 項で記述した NMR 分析器と同様に核磁気共鳴を利用するであるが、NMR 分析器とは使用用途が違い、人体の断面画像を得るためのである。人体の断面画像を得る方法として、X 線 CT(Computed Tomography)法がある。この方法は、X 線を用いるため被ばく量の関係から短期間に何度も撮影ができないが、MRI は磁気を用いているため、何度でも撮影ができるメリットがある。MRI は人体における水や脂肪に含まれる水素原子核の密度分布を求めることによって、健康な細胞と腫瘍等を判別する。特に、X 線 CT では難しい頭部の描出に優れている。2012 年現在では、国内で約 6000 台が国内で稼働している。現在主流になっているのは、1.5 T の MRI であり、3 T の MRI も国内に約 300 台設置されている。世界最大磁場を発する MRI はフランスの高磁場 MRI センターにある 11.74 T の MRI となっている。

1.3.3 国際熱核融合実験炉(ITER)

ITER は日本、欧州、ロシア、中国、アメリカ、韓国、インドが連携を行い、次世代の核融合研究を進めるために開始された計画である。2005 年にフランスのカダラッシュに建設されることが決定し、2035 年に重水素、トリチウム運転開始する予定である。ITER におけるプラズマの温度は 1 億から 10 億°Cとされている。プラズマの閉じ込める方法としては、プラズマは磁束線に巻き付く性質があり、これを利用してプラズマを閉じ込める。核融合炉における超伝導の役割は、プラズマを閉じ込める壁として、多量の磁束線を発生させることである。そのため、核融合炉に超伝導技術は欠かせないものとなっている。

図 1.6 に ITER の内部構造を示す。Nb₃Sn は中心ソレノイドコイル、トロイダル磁場コイル、ポロイダル磁場コイルに使用されている。

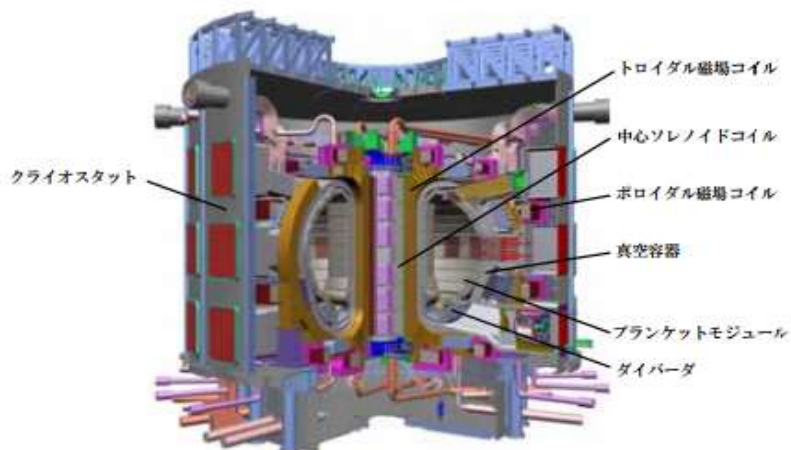


図 1.6: ITER の内部構造[16]

1.4 Nb₃Sn 線材の作製法

Nb₃Sn 線材には、幾つかの作製法がある。それぞれに長所、短所があるので、それらについて説明する。

1.4.1 ブロンズ法

ブロンズ法はブロンズ(Cu-Sn)を母材として Nb と反応させ、 Nb_3Sn を作製する方法である。ブロンズ法の概略図を図 1.7 に示す。ブロンズ法の長所としては、ブロンズを母材とすることによって、 $NbSn_2$ や Nb_6Sn_5 等の中間化合物に固溶し、Nb との反応により生成を助長することにある[17]。また、通常 Nb_3Sn 作製に必要な熱処理温度 930 – 950°C を 700°C まで下げることができる。熱処理温度の低下により、超伝導特性の向上とマグネット応用が可能となった。熱処理温度が上がるにつれて、結晶粒が粗大化することでピン力 F_p が減衰する。それを抑えることができる。 Nb_3Sn マグネットを作製する際、マグネットで発生した磁界により Nb_3Sn に力が加わり、超伝導特性が劣化し、マグネットがクエンチを起こすことがある。それを防ぐために Nb_3Sn をガラス樹脂等で固定化させる。ガラス樹脂の耐熱温度が 800°C 付近であり、熱処理温度の低下により、 Nb_3Sn をマグネット応用することができた。

ブロンズ法の短所としては、ブロンズに溶かすことができる Sn 濃度に限界 15.8 wt.% がある。したがって、 Nb_3Sn の生成量に限界が生じる。溶かすことのできる限界のことを固有限と呼ぶ。しかし、固有限は合金作製技術の進歩により 18.5 wt.% まで向上している[18]。

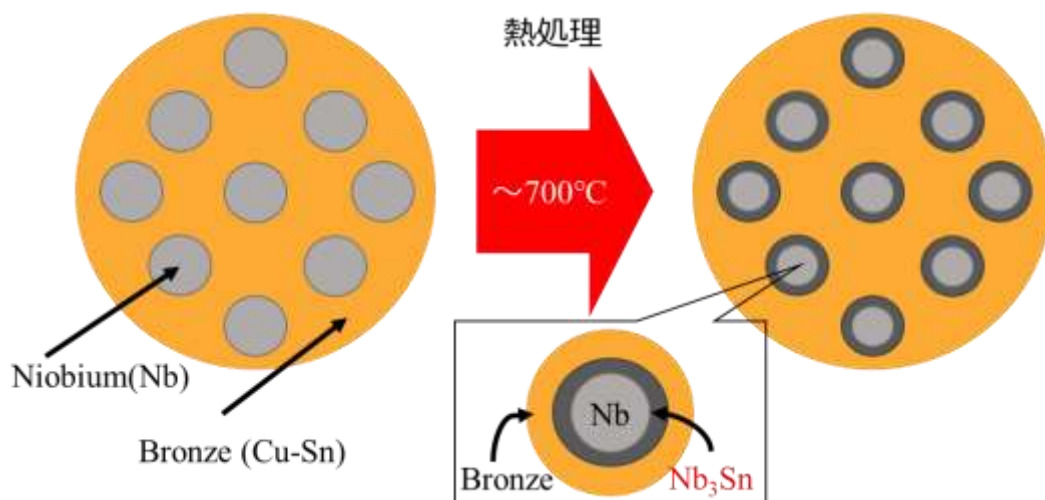


図 1.7: ブロンズ法の概略図

1.4.2 内部拡散法

内部拡散法は Sn を Cu マトリックスとしたチューブに配置し、多数の Nb ロッドを配した複合体に熱処理を施すことによって、 Nb_3Sn を作製する方法である[19]。図 1.8 に内部拡散法の概略図を示す[20]。内部拡散法の長所としては、ブロンズ法と比べ線材中の Sn 含有量に加工上の制約がないため、 Nb_3Sn の生成量が多く J_c 特性に優れる点にある。短所としては、ブロンズ法と比較して、線材の機械的特性が悪いため、 Nb_3Sn 層が割れやすい点にある。この問題を解決するために、Cu を Cu-Zn(真鍮)に変えることによって機械的特性を向上させる試みも行われている[21]。

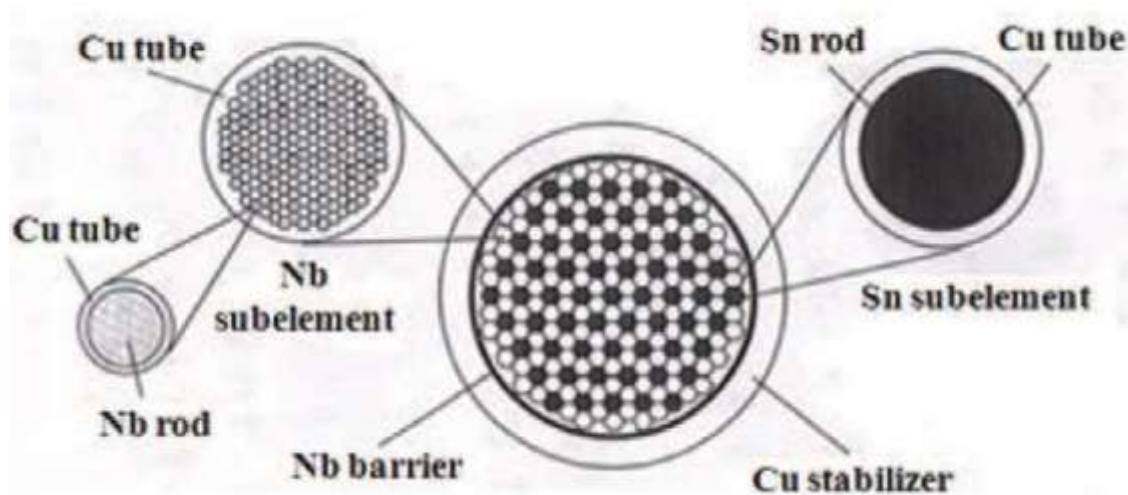


図 1.8: 内部拡散法の概略図[20]

1.4.3 PIT(Powder in Tube)法

Nb_3Sn 作製における PIT 法は、 $NbSn_2$ や Nb_6Sn_5 等の中間化合物粉末を Sn ソースとし、Cu の粉末と混ぜたものを Nb チューブに入れ、熱拡散を行うことによって Nb_3Sn を生成している。PIT 法は、 Nb_3Sn 以外にも高温酸化物超伝導体である Bi 系超伝導体や MgB_2 作製にも用いられている。PIT 法の長所としては、他の作製法と比較して、作製が容易な点にある。一方、短所としては、ブロンズ法で作製したものと比較して結晶粒が大きく、機械的特性が悪い点にある。

1.5 元素添加効果

Nb_3Sn にチタン(Ti)添加を行うことによって、 Nb_3Sn の結晶成長を促進させる[22]。また、添加により J_c と B_{c2} が向上することも知られている[23]。そのため、1.3節に示すNMR等にはTi添加された Nb_3Sn が用いられている。それぞれ、添加効果について以下で説明する。

1.5.1 Nb_3Sn 層成長に及ぼす影響

元素添加することで、 Nb_3Sn 層への固溶に伴った空格子点が増加し、Snの格子拡散係数を増大し、 Nb_3Sn の結晶成長を促進する。Ti以外にもハフニウム(Hf)添加でも、同様の効果が確認されている[24]。図1.9に様々な元素を添加した試料の Nb_3Sn 層の熱処理時間依存性を示す。Hf添加試料において、 Nb_3Sn の結晶成長が促進されていることがわかる。図中における添加量はat%である。

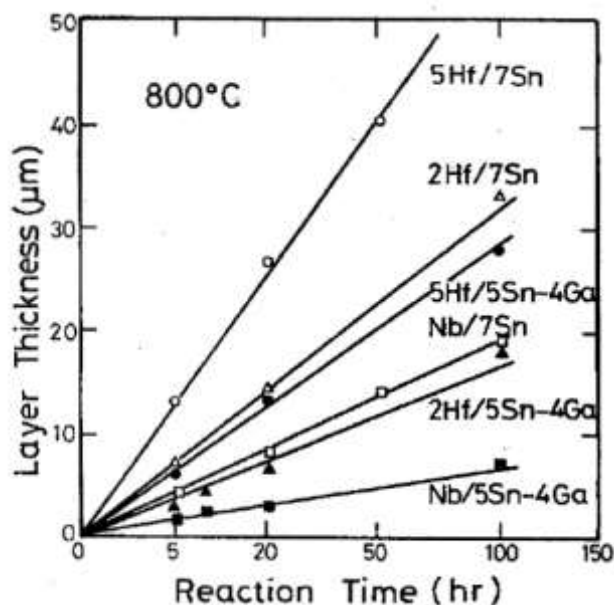


図 1.9: 様々な元素を添加した試料の Nb_3Sn 層の熱処理時間依存性[24]

1.5.2 臨界電流密度 J_c に及ぼす影響

添加効果により、結晶粒が微細化し、ピン力密度 F_p が増加することが知られている。図 1.10(a), (b)に無添加と Ti 添加された(Nb-4at%Ti)Nb₃Sn 試料における結晶粒を示す[21]。また、図 1.11 に無添加と Ti 添加された(Nb-4at%Ti)Nb₃Sn 試料における J_c - B 特性を示す。図 1.11 における Pure Nb Core、Nb-4at%Ti がそれぞれ図 1.10 中における無添加試料、Ti 添加試料を表す。図 1.10 における Nb₃Sn は、本研究とは違い Nb 側に Ti を添加している。図 1.10 – 1.11 より、無添加試料と比べ Ti 添加された試料は結晶粒も小さく J_c も高いことがわかる。

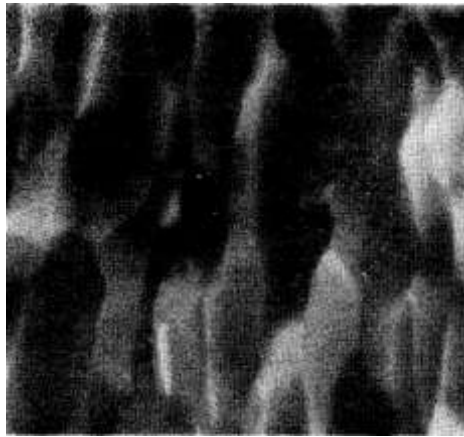


図 1.10(a): 無添加 Nb₃Sn 試料における結晶粒[21]

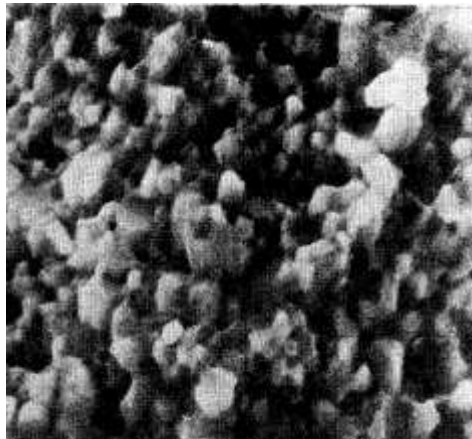


図 1.10(b): Ti 添加された Nb₃Sn 試料(Nb-4at%)における結晶粒[21]

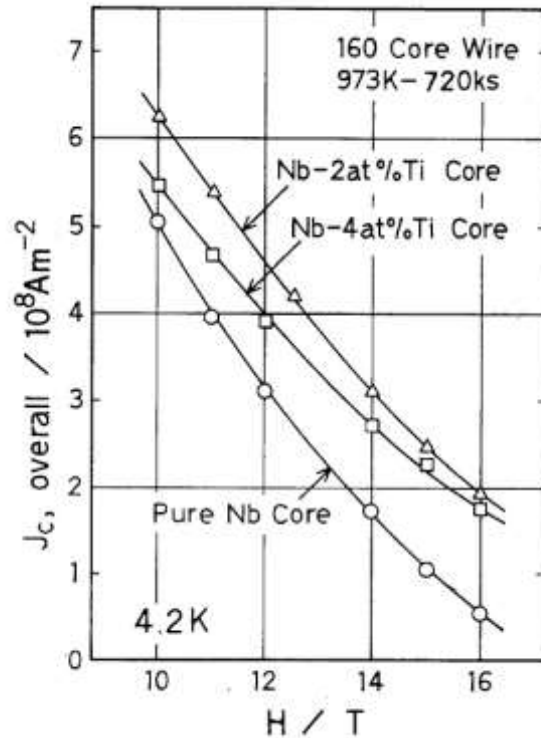


図 1.11: 無添加と Ti 添加された(Nb-4at%Ti)Nb₃Sn 試料における J_c - B 特性

1.5.3 上部臨界磁界 B_{c2} に及ぼす影響

元素添加効果により、電子の平均自由行程 l が減少し、電子のコヒーレンス長 ξ が縮小する。このコヒーレンス長の縮小により B_{c2} が向上することが知られている。以下で簡単に説明する。

電子の平均自由行程 l と電子のコヒーレンス長 ξ の関係式は(1.1)式のようになる。

$$\xi^{-1} = \xi_0^{-1} + l^{-1} \quad (1.1)$$

ここで、 ξ_0 は物質本来の電子の平均自由行程を表す。この式より、電子のコヒーレンス長 ξ は電子の平均自由行程 l に依存することがわかる。

また、 B_{c2} と ξ の関係式を(1.2)式に示す。

$$B_{c2} = \frac{\varphi_0}{\pi \xi^2} \quad (1.2)$$

ここで、 φ_0 は量子化磁束を表す。(1.2)式より、 ξ が減少すると共に、 B_{c2} が増加することがわかる。

1.6 WHH 理論

WHH(Werthamer-Helfand-Hohenberg)理論は、スピン軌道散乱効果とパウリ常磁性効果の効果を取り入れ、 B_{c2} の温度依存性を記述した理論である[25]。WHH 理論における以下の式を用いて、低温領域の B_{c2} の推定が行われている。

$$B_{c2}(0 \text{ K}) = 0.693 \times T_c \left| \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \quad (1.3)$$

また、 B_{c2} の温度依存性を(1.4)式に示す。

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0 \text{ K}) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right]^n \quad (1.4)$$

(1.3)式中における 0.693 は(1.4)式の B_{c2} の温度依存性の両辺を用いて、以下のようにして求められる。

$$\begin{aligned} B_{c2}(T) &= B_{c2}(0 \text{ K}) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right]^n \\ \frac{dB_{c2}(T)}{dT} &= -\frac{n}{T_c} B_{c2}(0 \text{ K}) \left(\frac{T}{T_c} \right)^{n-1} \\ \left| \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} &= -\frac{n}{T_c} B_{c2}(0 \text{ K}) \left(\frac{T_c}{T_c} \right)^{n-1} \\ B_{c2}(0 \text{ K}) &= -\frac{1}{n} \left| T_c \cdot \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \end{aligned}$$

$n = -1.44$ のとき、0.693 となる。

1.7 磁束クリーブ・フローモデル

磁束クリーブ・フローモデルは試料内のピン力の分布や、超伝導層の厚さの影響などを定量的に評価できる。 J_c 特性の改善を考えるためには、ピン力の分布を考慮する必要がある。

1.7.1 磁束クリーブ

超伝導体に磁界を印加すると磁束線はピンニングセンターによってピン止めされる。このピン止めされた磁束線が熱振動によって、ある確率でピンニング・ポテンシャルから外れてしまう運動のことを磁束クリーブという。この現象は超伝導による永久電流の緩和の際に顕著となる。理論的には超伝導体に流れる電流は外的な力が加わらない限り永久に流れるはずであるが、実際に長期にわたって観察していくと外部環境が一定の状態であるにもかかわらず、遮蔽電流が減衰していく。このことにより、ピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流ではないことを示している。また、この現象は高温になると熱活性化運動が盛んになるため電流の減衰が顕著になる。よって、高温超伝導体の場合では臨界電流密度 J_c がゼロになってしまうようなことが起こる。

この磁束クリーブで磁束線が移動しようとする場合、磁束線は集団で移動する。この磁束線の集団のことを磁束バンドルと呼ぶ。

電流が流れている超伝導体を仮定すると、磁束バンドルが Lorentz 力によって受けるエネルギー状態の変位は図 1.12 のようになる。

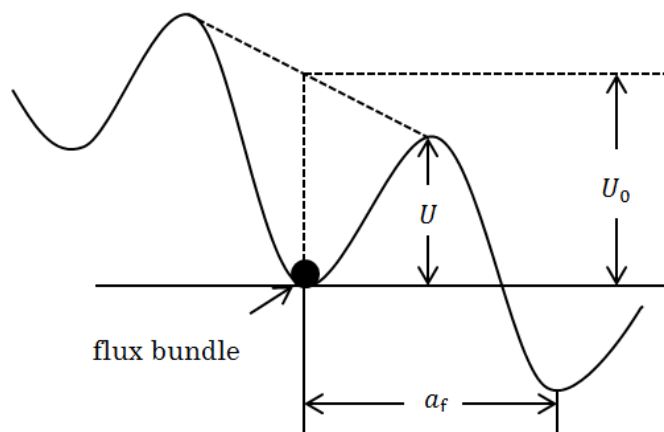


図 1.12: 磁束バンドルとエネルギーの関係

ただし、磁束バンドルは右向き Lorentz 力を受けていると仮定する。エネルギーが右下がりになっているのは Lorentz 力の影響を考慮しているためである。磁束バンドルはエネルギーの壁によってピン止めされている状態であり、磁束バンドルが移動するためには活性化エネルギー U を超える必要がある。

磁束バンドルは温度 T において、熱エネルギー $k_B T$ (k_B は Boltzman 定数) により、ある確率で活性化エネルギー U を越える。この確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。また、磁束バンドルが磁束クリープによって U を越えた時の移動距離は磁束線格子間隔 a_f であると予想されるため、熱振動周波数を v_0 として、Lorentz 力と同じ方向を + とすると、生じる磁束バンドルの平均移動速度 v_+ は

$$v_+ = a_f v_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

と表される。また、 v_0 と a_f はそれぞれ

$$v_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.6)$$

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

ζ はピン形状に依存する定数であり、点状ピンの場合 $\zeta \cong 2\pi$ 、ピンのサイズが a_f 以上の非超伝導粒子の場合 $\zeta = 4$ であることが知られている。 ρ_f はフロー比抵抗であり、 J_{c0} は磁束クリープの影響がない仮想的な臨界電流密度を表す。 J_{c0} は経験的に

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.8)$$

と表せる。 A 、 m 、 γ はピンニング・パラメータである。

磁束バンドルが左向きに移動する確率を $\exp(-U'/k_B T)$ とするとき、全体としての平均の移動速度は

$$v = a_f v_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.9)$$

で与えられる。

この動きによって生じる電界の大きさは $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の関係から

$$E = B a_f v_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.10)$$

となる。

磁束バンドルの位置 x によるエネルギーの変化は

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.11)$$

で与えられ、 $k=2\pi/a_f$ は波数、 $f=JBV$ は磁束バンドルに働く Lorentz 力を表す。また U_0 はピンポテンシャルエネルギーであり、 $U_0/2$ はポテンシャルの振幅を表す。磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x=-x_0$ とすると、 $x=x_0$ のときにエネルギーが極大となる。

それぞれの位置でのエネルギー変化率は0となるので

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.12)$$

となる。 U は $F(x_0) - F(-x_0)$ から求めることができ、

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] \\ &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0\pi} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.13)$$

で表される。ここで $\sin(\cos^{-1}x) = \sqrt{1-x^2}$ を用いた。このとき熱振動がないとするならば $U=0$ となり理想的な臨界状態が考えられる。そのためには $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$ となり、 $J = J_{c0}$ となるため

$$\frac{2f}{U_0k} = \frac{J}{J_{c0}} = j \quad (1.14)$$

の関係が導かれる。 j は規格化電流密度である。これより(1.9)式は

$$U(j) = U_0 \left[(1-j^2)^{\frac{1}{2}} - j \cos^{-1} j \right] \quad (1.15)$$

となる。さらに $k=2\pi/a_f$ 及び(1.12)式から

$$U'(j) \cong U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.16)$$

となる。これより(1.10)式の磁束クリープにより発生する電界を整理すると

$$E = Ba_f v_0 \exp \left(-\frac{U(j)}{k_B T} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.17)$$

となる。

1.7.2 磁束フロー

磁束クリープの状態からさらに電流を流していくと、やがてピンニング力が Lorentz 力を支えることができなくなり、すべての磁束線が連続的に動き出す。これを磁束フローと呼ぶ。

磁束フローにより発生する電界を求めるため、ここより磁束クリープの影響がない状態を仮定する。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ とすると、磁束線と Lorentz 力の釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} = 0 \quad (1.18)$$

となる。ただし F_{p0} は磁束クリープの影響がない仮想的なピンニング密度である。

このとき $J = F_p/B = J_{c0}$ の関係が得られる。この後電流が増加し $J > J_{c0}$ となると磁束フロー状態となる。磁束フロー状態では粘性力を考慮して

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.19)$$

が与えられる。 ϕ_0 は量子化磁束、 η は粘性係数を示す。これを $J_{c0} = F_p/B$ 及び $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ を用いて解くと、

$$\mathbf{E} = \rho_f (\mathbf{J} - J_{c0}) \quad (1.20)$$

が導かれ、磁束フローによる電界が求まる。

1.7.3 ピンポテンシャル

ピンポテンシャルエネルギー U_0 は磁束線の単位面積当たりの平均化したピンポテンシャル \hat{U}_0 と磁束バンドルの体積 V を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.22)$$

で表される。この \hat{U}_0 は Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{1}{2} \alpha_L d_i^2 \quad (1.23)$$

と表され、ピン力密度 F_p と

$$\begin{aligned} F_p &= J_{c0} B \\ &= \alpha_L d_i \end{aligned} \quad (1.24)$$

の関係がある。ここで d_i はピン形状に依存する定数 ζ と格子間隔 a_f に

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.25)$$

の関係があることから、(1.20) 式を用いて(1.19) 式は

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.26)$$

と表される。 a_f は三角格子の場合、 ϕ_0 を用いて $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ となる。

磁束バンドルを図 1.13(a)、(b)に示すモデルで考える。横方向のピンニング相関距離 R は格子間隔 a_f 程度かその数倍であると考えられており

$$R = g a_f \quad (1.27)$$

で表される。 g^2 は磁束バンドル中の磁束線の本数を示す。縦方向のピンニング相関距離 L は弾性理論から

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

となる。 $C_{44} = B^2/\mu_0$ は磁束線の曲げ歪みに対する弾性定数である。この L は超伝導層が薄い場合には、その厚さ d に制限されることがある。したがって、超伝導層の大きさが U_0 の大きさに影響を与え、 d が L より大きい3次元ピンニングのとき、 $V = R^2 L$ となり、

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{\frac{1}{2}}}{\zeta^{\frac{3}{2}} B^{\frac{1}{4}}} \quad (1.29)$$

が求められる。 d が L より小さい2次元ピンニングとき、 $V = R^2 d$ となり、

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{\frac{1}{2}}} \quad (1.30)$$

が求められる。

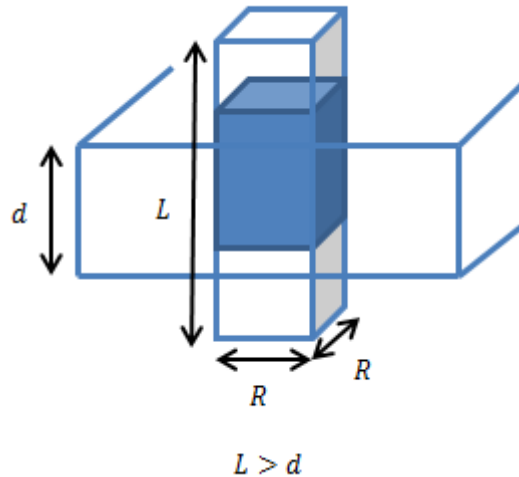


図 1.13(a): $L > d$ の場合の磁束バンドルの模式図

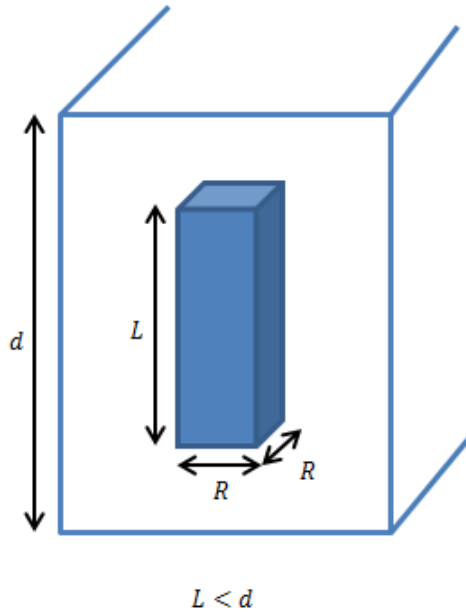


図 1.13(b): $L < d$ の場合の磁束バンドルの模式図

1.7.4 磁束クリープ・フローモデル

これまで述べたように、超伝導体には磁束クリープと磁束フローの影響により電界が発生する。これらの電界を考慮し、超伝導体に発生する全体での電界を理論的に求めるモデルが磁束クリープ・フローモデル[26]である。1.7.1 節、1.7.2 節より、磁束クリープによる電界を E_{cf} 、磁束フローによる電界を E_{ff} とするとき、これらの寄与からなる電界 E' は

$$E' = (E_{cf}^2 + E_{ff}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.31)$$

となる。

酸化物超伝導体は超伝導体内の不均一さが著しいため、ピン力密度が広く分布されると考えられる。そこでピン力の強さを表すピンニング・パラメータ A の分布を

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.32)$$

と表す。 K は規格化定数、 σ^2 は分布幅を表すピンニング・パラメータを示し、 A_m は A の最頻値である。これより全電界は

$$E(J) = \int_0^{\infty} E' f(A) dA \quad (1.33)$$

となり、理論的な $E - J$ 特性が求められ、 $E - J$ 特性を評価することが可能となる。

1.8 臨界電流密度 J_c の向上の要因

B_{c2} は結晶構造に起因して特性が決定するため、1.2.3項に示す高温酸化物超伝導体において J_c の向上のために主に行われている人工ピン導入では、 B_{c2} は変化しない。しかし、金属超伝導体における元素添加では結晶構造が変化するため、 B_{c2} も変化する。また、図 1.14(a),(b)に、結晶粒微細化による J_c の向上と B_{c2} の変化による J_c の向上の模式図を示す。図 1.14(a),(b)より、結晶粒微細化による J_c の向上と B_{c2} の変化による J_c の向上は、 J_c の向上の仕方が違うことがわかる。

この Nb_3Sn への元素添加により(1.8)式に示す仮想的な臨界電流密度の式のピンニング・パラメータである A 、 m 、 γ は結晶粒微細化により変化し、 J_c を向上させる。一方、元素添加により B_{c2} の変化することで、(1.8)式の B_{c2} が変化することで J_c は変化する。

よって、元素添加による J_c の変化に対してピンニング・パラメータと B_{c2} の変化のどちらが支配的かを明らかにするのは容易ではない。

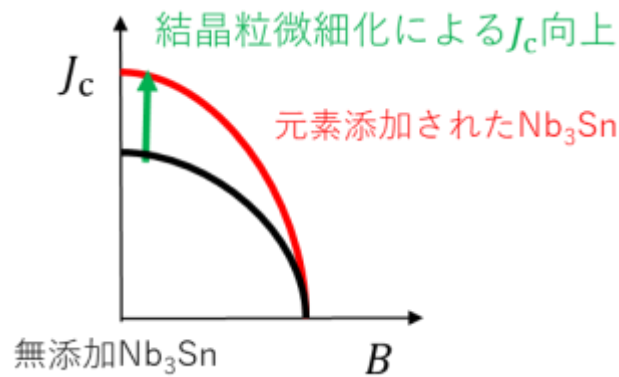


図 1.14(a): 結晶粒微細化による J_c の向上の模式図

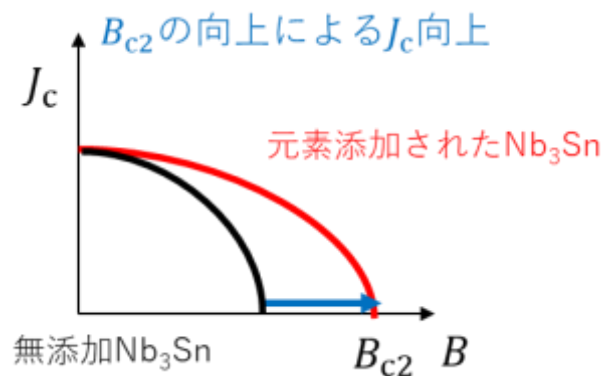


図 1.14(b): B_{c2} の変化による J_c の向上の模式図

1.9 目的

1954年に発見された Nb₃Sn は、国際熱核融合実験炉：ITER 計画におけるトロイダル磁場コイル、中心ソレノイドコイル、核磁気共鳴分析器(NMR)等の高磁界マグネット等に用いられる優れた超伝導材料である。特に、Nb₃Sn の上部臨界磁界 B_{c2} は Nb-Ti に比べて2倍以上も高いことから様々な分野への利用が期待され、更なる臨界電流密度 J_c 特性向上が求められる。この Nb₃Sn 線材の作製法には様々な手法があり、その中でもブロンズ法は高磁界で高い J_c 特性が得られる。この手法のブロンズへの少量のチタン(Ti)添加は、Nb₃Sn 層への固溶に伴った空格子点の増加により Sn の格子拡散係数を増大させ、結果的に Nb₃Sn の結晶成長を促進させる。同様な効果はハフニウム(Hf)でも報告されている。更にこの添加は結晶粒の微細化による結晶粒界面の増加と、コヒーレンス長が短くなる効果から、 J_c と B_{c2} が向上する。同様に、タンタル(Ta)、ガリウム(Ga)添加による B_{c2} の増加、ジルコニウム(Zr)、マグネシウム(Mg)、ゲルマニウム(Ge)添加による J_c の増加が知られている。よって、このような元素添加が Nb₃Sn の新しい作製手法や特性向上に有効に働く可能性がある。ただし、様々な元素添加やその組み合わせに関する調査は十分でない。したがって、高特性を有する Nb₃Sn 材料の開発のためには、どのような元素及び組み合わせがどの特性に有効なのかを明らかにする必要がある。

以上の背景から、本研究では初期の試みとして Ti 添加された Nb₃Sn 用ブロンズ(組成：Cu-15Sn-0.3mass%Ti)に、さらに第四元素として Mg, Ga, Ge, Hf, Ta を添加し、高磁界応用で重要な特性である B_{c2} と J_c 特性へどのような影響を与えるかについて調べた。

第二章 実験方法と試料の諸元

2.1 試料の諸元

今回実験に用いた Nb_3Sn は、株式会社大阪合金工業所によって作製された。作製法は、1.4.1 項に示すブロンズ法である。 Ti (チタン)添加された $\text{Nb}_3\text{Sn}(\text{Cu-15 mass\%Sn-0.3 mass\%Ti})$ を出発材料とし、第四元素として Mg (マグネシウム)、 Ga (ガリウム)、 Ge (ゲルマニウム)、 Hf (ハフニウム)、 Ta (タンタル)を添加した。また、 700°C の熱処理を 50 h, 100 h の 2 パターンで行った。試料名は、添加された第四元素－熱処理時間で表す。例えば、第四元素として Mg を添加した熱処理時間が 50 h の試料は、 Mg-50 と表す。また、 Ti だけ添加した試料は ST で表す。表 2.1 に試料名と元素添加量を示す。

2.2 試料の断面観察

試料の断面観察、 Nb_3Sn 層の厚さの評価は、株式会社大阪合金工業所において EMPA(電子プローブマイクロアナライザー)を用いて行われた。各試料における試料サイズを表 2.2 に示す。また、各試料における試料断面を図 2.1 – 2.12、 Nb_3Sn 層の断面を図 2.13 – 2.24 に示す。図中における黒の部分が銅、二つの薄い灰色の層がニオブ、上部のニオブ層の下部と下部のニオブ層の上部にある白い薄い層が Nb_3Sn 層、二つのニオブ層に挟まれている濃い灰色の層がブロンズとなっている。一部の試料で Nb_3Sn 層が割れているが、これは EPMA による測定前に試料を機械研磨した際に割れたと考えられる。

表 2.1: 試料名と元素添加量

Composition (mass%)	50 h	100 h	
Cu-15Sn-0.3Ti	ST-50	ST-100	
	+0.50 Mg	Mg-50	Mg-100
	+0.50 Hf	Hf-50	Hf-100
	+0.05 Ge	Ge-50	Ge-100
	+5.00 Ga	Ga-50	Ga-100
	+0.08 Ta	Ta-50	Ta-100

表 2.2: 50 時間試料の試料サイズ

	ST-50	Mg-50	Hf-50	Ge-50	Ga-50	Ta-50
Length[mm]	4.90	4.70	4.30	4.60	4.40	4.20
Width[mm]	2.50	3.30	3.50	2.90	3.50	3.30
Sample thickness[mm]	0.410	0.196	0.246	0.194	0.238	0.319
Nb ₃ Sn layer Thickness [μ m]	21.3	17.5	16.3	8.78	7.76	18.8

表 2.3: 100 時間試料の試料サイズ

	ST-100	Mg-100	Hf-100	Ge-100	Ga-100	Ta-100
Length[mm]	4.70	4.50	3.40	4.60	4.20	4.55
Width[mm]	2.40	3.30	3.20	2.90	3.30	3.30
Sample thickness[mm]	0.413	0.247	0.254	0.365	0.235	0.385
Nb ₃ Sn layer Thickness [μ m]	2.68	22.1	24.4	27.2	14.7	30.8

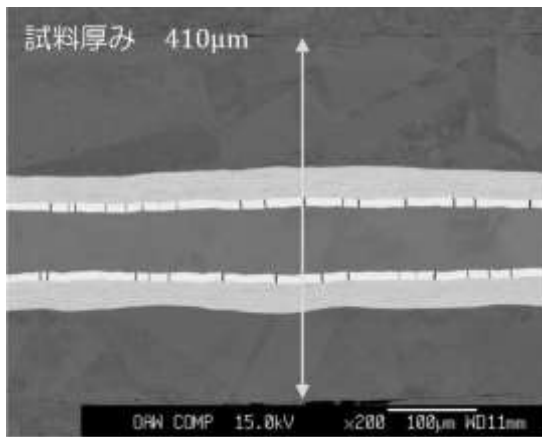


図 2.1: ST-50 における試料断面

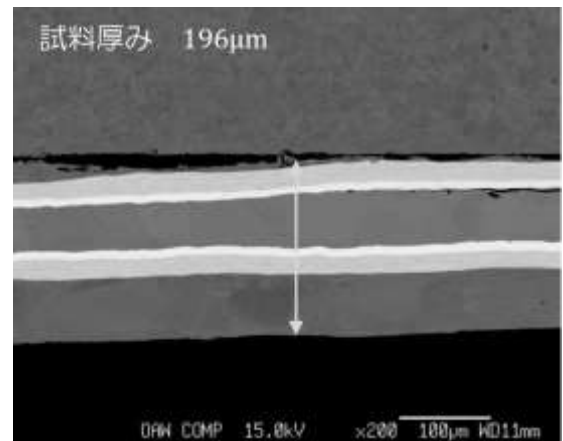


図 2.2: Mg-50 における試料断面

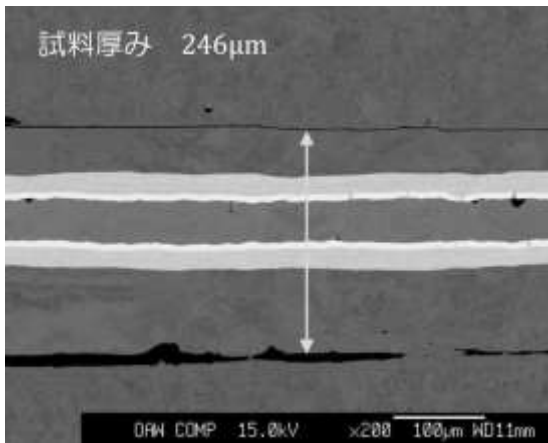


図 2.3: Hf-50 における試料断面

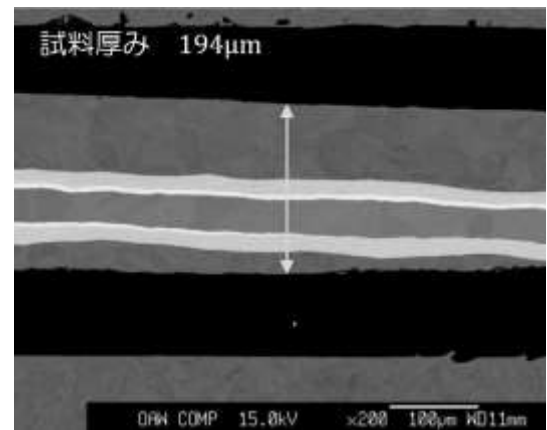


図 2.4: Ge-50 における試料断面

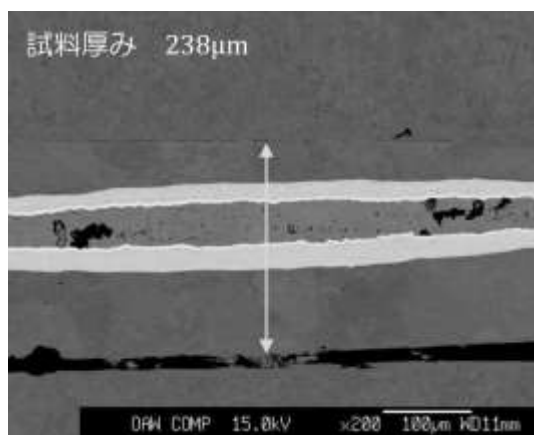


図 2.5: Ga-50 における試料断面

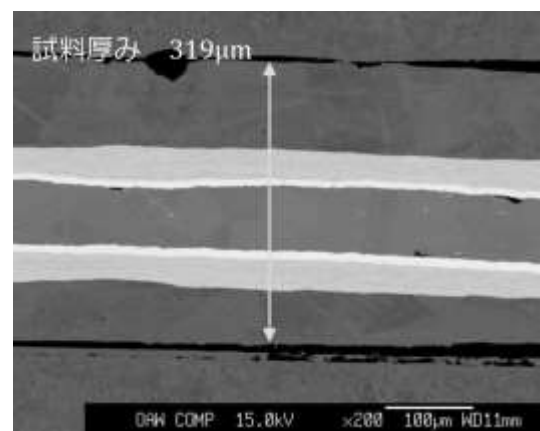


図 2.6: Ta-50 における試料断面

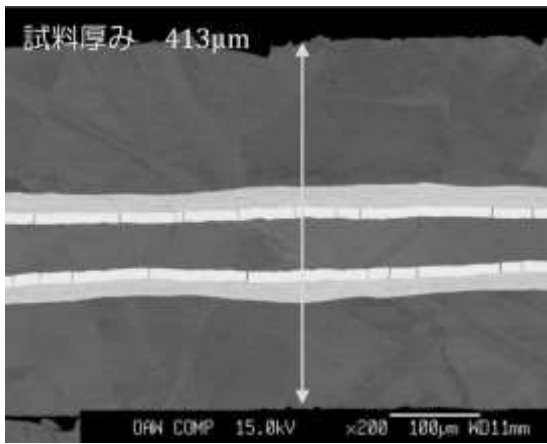


図 2.7: ST-100 における試料断面

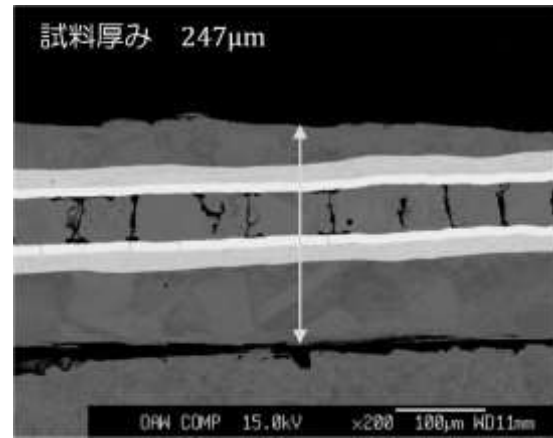


図 2.8: Mg-100 における試料断面

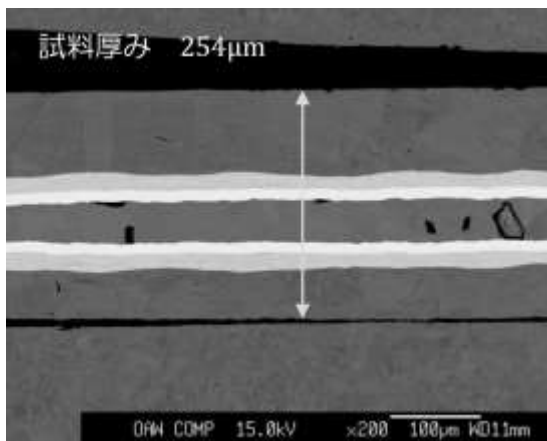


図 2.9: Hf-100 における試料断面

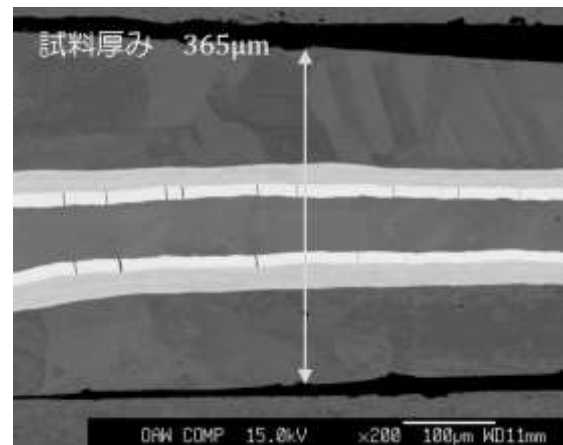


図 2.10: Ge-100 における試料断面

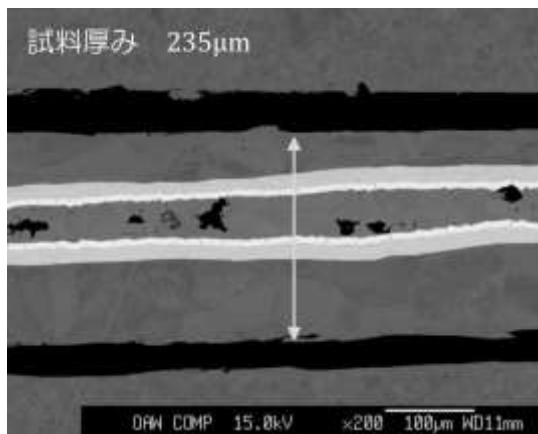


図 2.11: Ga-100 における試料断面

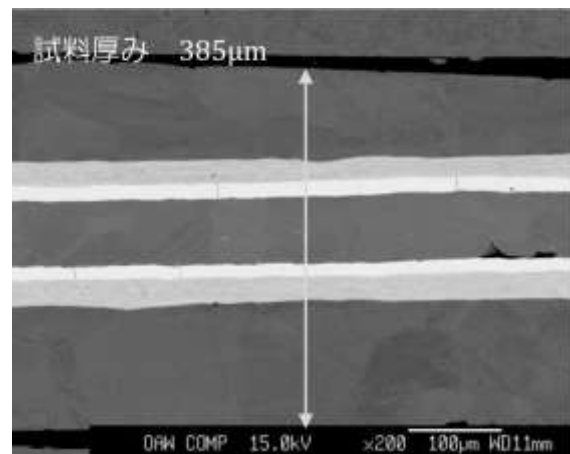


図 2.12: Ta-100 における試料断面

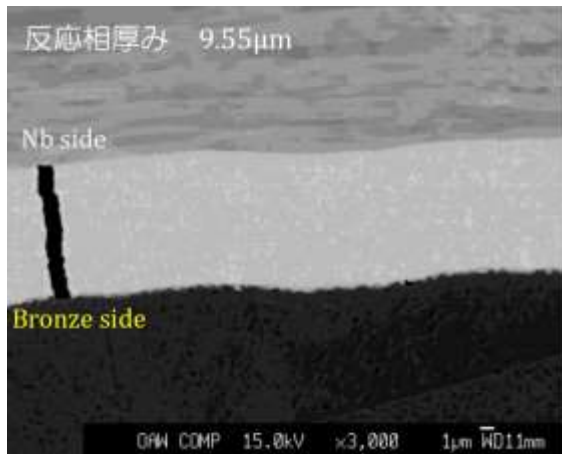


図 2.13: ST-50 における Nb₃Sn 層断面

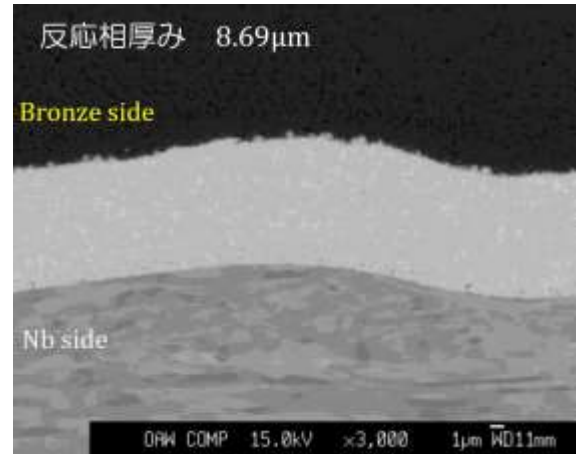


図 2.14: Mg-50 における Nb₃Sn 層断面

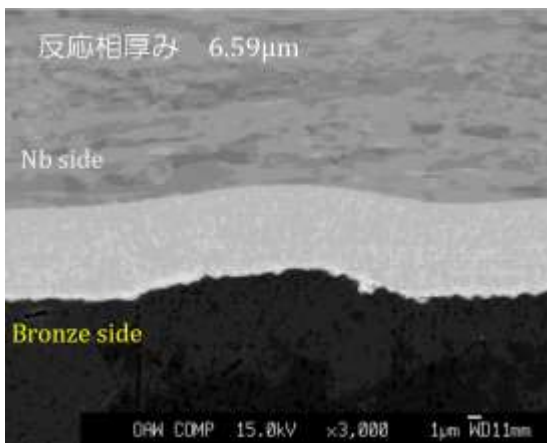


図 2.15: Hf-50 における Nb₃Sn 層断面

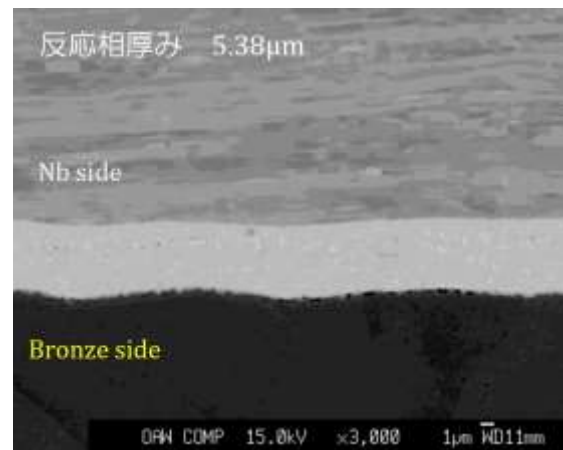


図 2.16: Ge-50 における Nb₃Sn 層断面

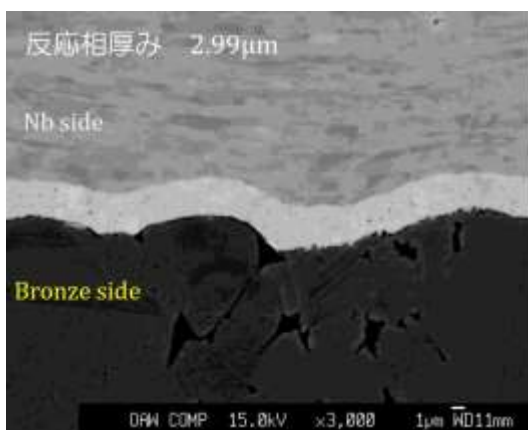


図 2.17: Ga-50 における Nb₃Sn 層断面

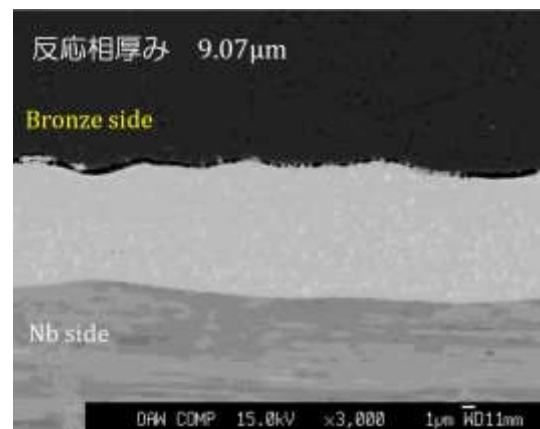


図 2.18: Ta-50 における Nb₃Sn 層断面

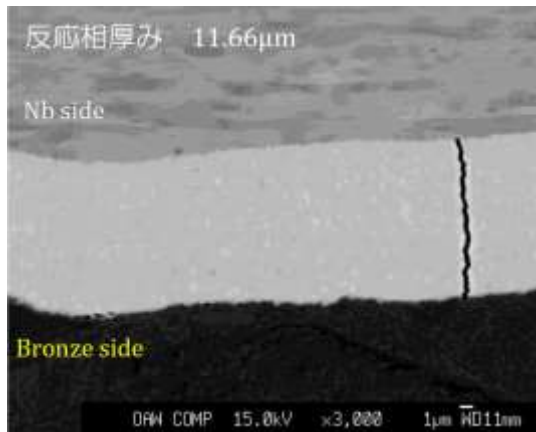


図 2.19: ST-100 における Nb₃Sn 層断面

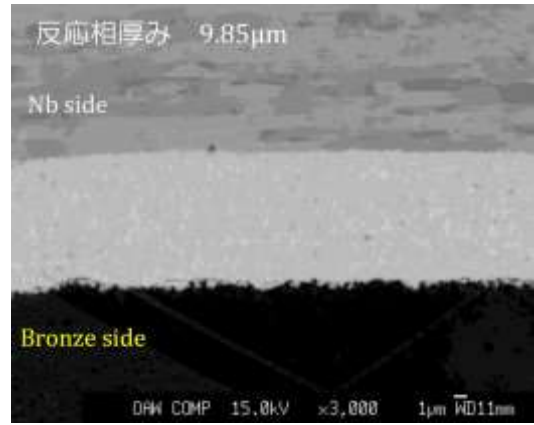


図 2.20: Mg-100 における Nb₃Sn 層断面

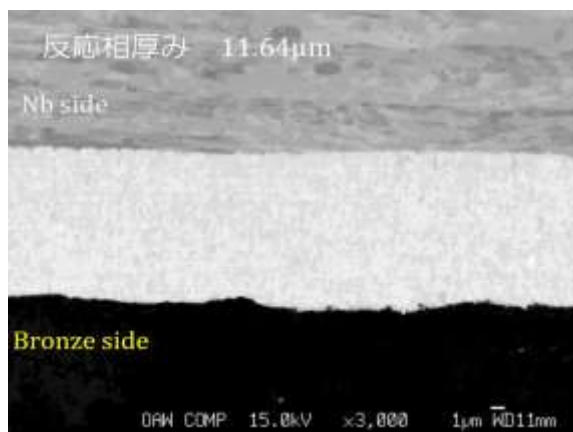


図 2.21: Hf-100 における Nb₃Sn 層断面

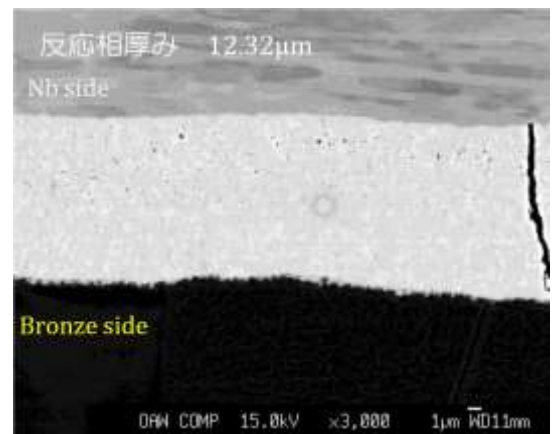


図 2.22: Ge-100 における Nb₃Sn 層断面

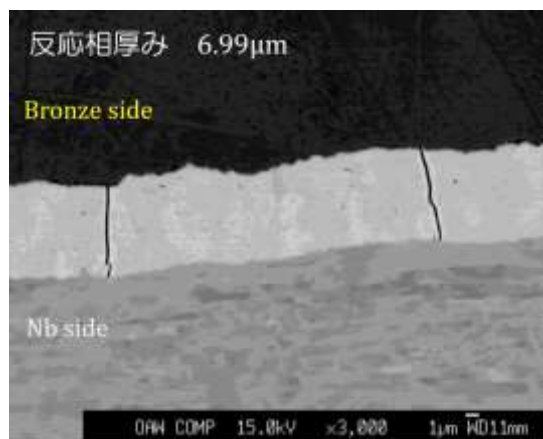


図 2.23: Ga-100 における Nb₃Sn 層断面

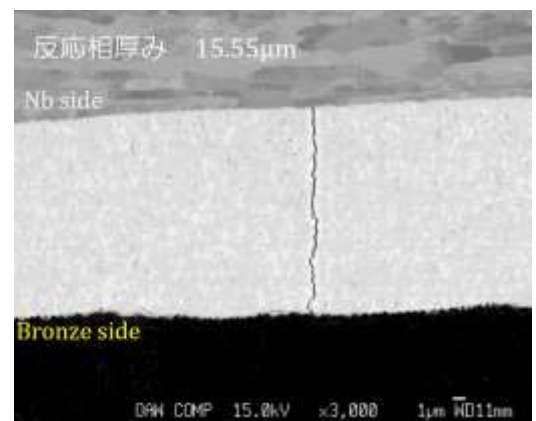


図 2.24: Ta-100 における Nb₃Sn 層断面

2.3 測定方法

今回の実験では、第四元素添加により、 J_c 、 T_c 、 B_{c2} が変化している可能性があった。したがって、測定では、4.2–14 Kにおける直流磁化測定の結果から、各温度における J_c - B 特性を求めた。また、 T_c 近傍における直流磁化率の温度依存性から B_{c2} - T 特性を求めた。各試料における J_c の向上には、 F_p と B_{c2} の変化のどちらが支配的かについて磁束クリープ・フローモデルを用いて調査するために、6–14 Kにおける磁化緩和測定を行い、その結果から各温度における E - J (電界-電流密度)特性を求めた。測定には SQUID 磁力計(MPMS7)を用いた。

2.3.1 臨界電流密度 J_c の測定

超伝導体の磁気ヒステリシスループの例を図 2.25 に示す。直流磁化測定においては、図 2.25 中の赤線に示す初期磁化の影響をなくすために測定前に-2 T 印加した。また、 J_c は磁気ヒステリシス曲線におけるヒステリシスの幅 Δm を以下の式に代入することにより求めた。

$$J_c = \frac{6}{w^2(3l-w)d} \Delta m \quad (2.1)$$

ここで、 l 、 w ($l > w$)、 d は試料の長さ、幅、厚さである。

ここで、(2.1)式の導出を行う。長さ l 、幅 w ($l > w$)の平板状超伝導体の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、試料の幅方向、長さ方向、厚さ方向を軸とし、試料の中心を原点とする。四方向から試料へ磁束が

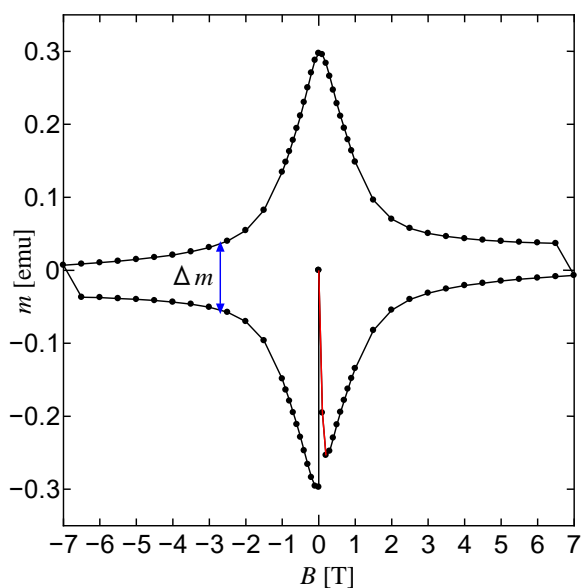


図 2.25: 超伝導体の磁気ヒステリシスループの例

侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデル(ピン力密度が磁束密度に比例する、つまり臨界電流密度が磁束密度に対して一定であると仮定した場合の第二種超伝導体内部の磁束分布モデル)を仮定すると図 2.26 の斜線部分を流れる環状電流となる。この微小幅 dx に流れる微小電流 dI_c をとす。この細い電流路の z 軸方向のサイズを dz とすると $dI_c = J_c dx dz$ である。さらに幅 dx の帯に囲まれた領域の面積を S とすると、 S は x のみの関数と表すことができ、

$$\begin{aligned} S &= 4x \left(x + \frac{l-w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。

また、この微小電流によって発生する磁気モーメントは $dm = S dJ_c$ となる。したがって、発生する磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \iint S(x) J_c dx dz \\ &= J_c d \int S(x) dx \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。ここで、 d は超伝導体の厚みである。これを計算すると

$$m = \frac{J_c w^2 (3l-w)d}{12} \quad (2.4)$$

となる。

図 2.26 における磁束密度の空間分布は、下部が外部磁界の増磁過程、上部が減磁過程を表す。

また、図 2.25 を c 軸方向正から俯瞰した図が図 2.26 である。電流のループと微小幅 dx の範囲に帯に囲まれた領域を図に示す。

したがって、(2.3)式、 $\Delta m = m/2$ を用いて、

$$\Delta m = \frac{J_c w^2 (3l-w)d}{6} \quad (2.5)$$

これを変形すると(2.1)式となる。

図 2.28 に磁気モーメントの磁界特性(m - B 特性)の例を示す。ここで、図中における白抜き丸が理論値、黒塗り丸が実験値である。一部の結果でフラックスジャンプが発生したため、多項式近似を用いて、フラックスジャンプが発生していない場合の m - B 特性を推定した。推定した m - B 特性と(2.1)式を用いて、 J_c - B 特性を求めた。ここで、電界基準は 1.0×10^{-9} V/mとした。

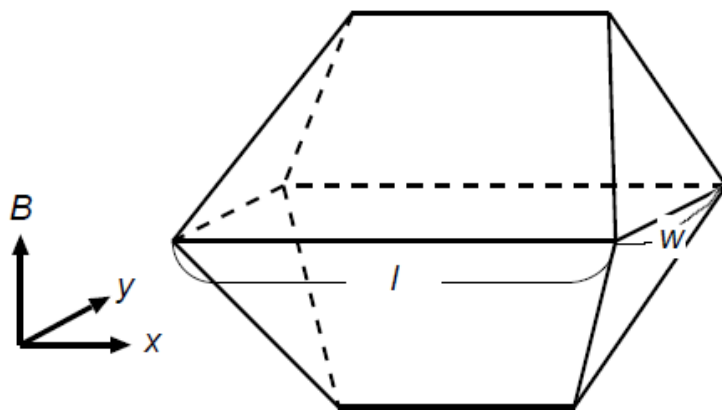


図 2.26 磁束線が侵入した場合の磁束密度の空間分布

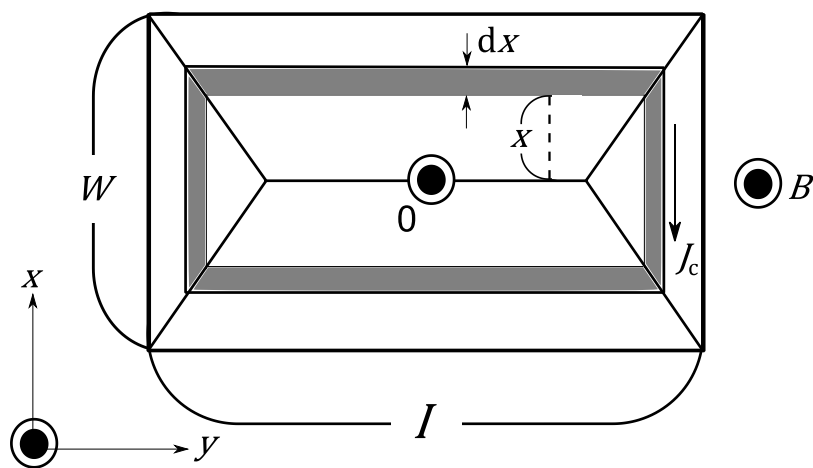


図 2.27 磁束線が侵入した場合の電流の流れ方

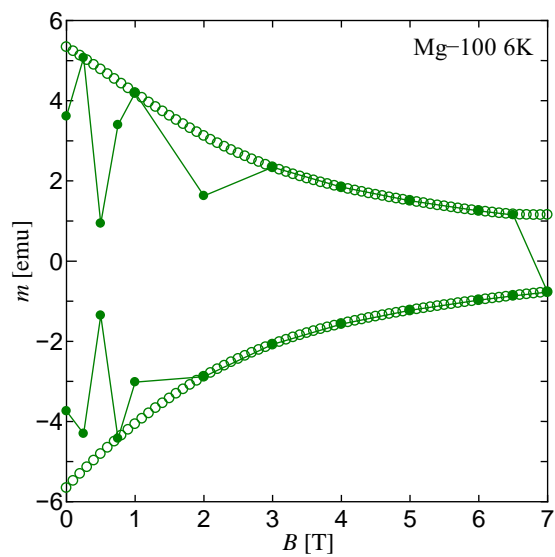


図 2.28 磁気モーメントの磁界特性(m - B 特性)の例

2.3.2 上部臨界磁界 B_{c2} の評価

図 2.29 に示すように、 B_{c2} の温度特性を調べるために、温度が T_c 以下の状態で磁場を一様に印加した状態(ゼロ磁界中冷却)から温度を T_c 以上まで徐々に変化させ、温度が T_c 以上の状態で磁場を一様に印加し、 T_c 以下まで温度下げた状態(磁界中冷却)において、そのときの磁気モーメント m を測定した。このとき得られた $m-T$ 特性において、ゼロ磁界中冷却と磁界中冷却の磁気モーメントの差 $\Delta m'$ としたとき、この $\Delta m'$ が $1.0 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ となる T の値を T_c とした。図 2.30 に $\Delta m'$ の温度依存性を示す。

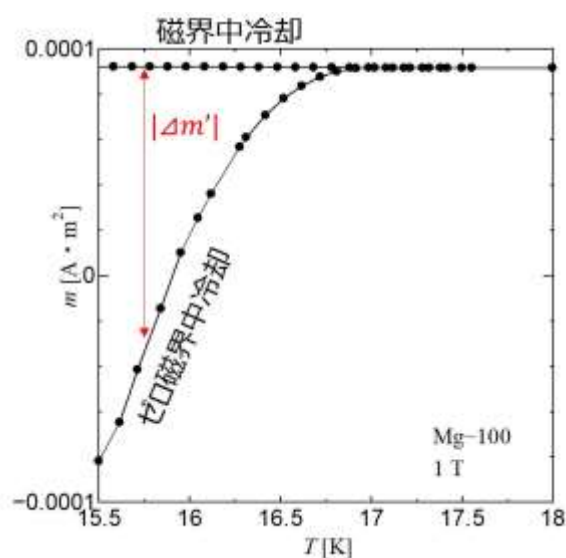


図 2.29: 磁気モーメントの温度特性($m-T$ 特性)の例

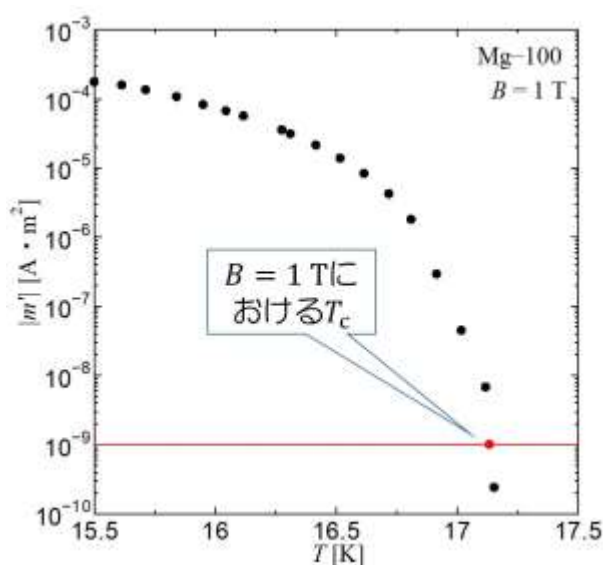


図 2.30: $\Delta m'$ の温度依存性

2.3.3 電界-電流密度(E - J)特性の評価

T_c 以下の状態で磁場を印加し、時間と共に減衰する磁気モーメントを測定した。これを磁化緩和測定といい、その例を図 2.31 に示す。磁化緩和測定には、磁場の印加の仕方が 2 種類ある。

- (a) 試料に対して十分大きな磁場を印加して、目的の磁場まで下げて、試料内部に磁束を十分トラップさせる方法。
- (b) 十分大きな磁場を印加することなく、目的磁場を印加し試料内部に磁束を侵入させる方法。

今回は、(a)で測定を行った。試料内部に磁束を印加したとき、内部の磁束を保つために、一定の遮蔽電流を流そうとする。しかし、時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が発生し、このときの遮蔽電流は磁化から求めることができる。以上より、磁化の緩和測定から E - J 特性が得られる。 J は(2.6)式により求めた。

$$J = \frac{6(m - m^*)}{w^2(3l - w)d} \quad (2.6)$$

ここで、 m^* は磁気ヒステリシスより求めた磁化補正值である。 E は(2.7)式により求めた。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l + w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.7)$$

ここで、 l 、 w ($l > w$)、 d 、 m^* 、 G は試料の長さ、幅、厚さ、磁気モーメント、電界補正值である。電界補正值は試料サイズの積分により求めた。

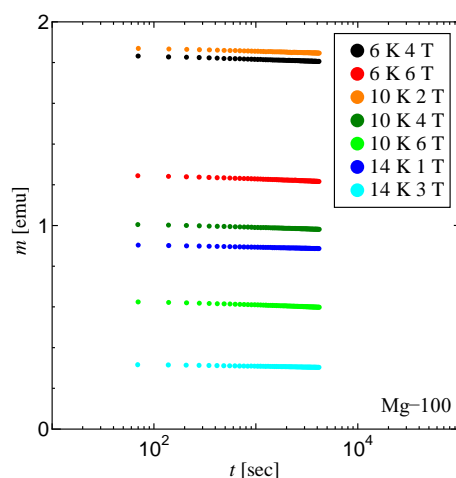


図 2.31: 磁気モーメントの時間依存性(磁化緩和測定)

第三章 実験結果

3.1 J_c - B 特性

各試料における、4.2 – 14 Kにおける直流磁化測定の結果から、 J_c - B 特性を求めた。各試料における J_c - B 特性の結果を図 3.1 – 3.12 に示す。全ての元素添加において、熱処理時間が長い試料の方が J_c の値が高い傾向にあった。また、50 時間試料、100 時間試料のどちらにおいても、Ga 添加試料の J_c が一番低い結果となった。50 時間試料においては、 J_c の値は Mg-50 で一番大きく、100 時間試料においては、 J_c の値は Hf-100 で一番大きくなった。各試料において、 J_c が変化しているため第四元素添加により F_p または B_{c2} が変化することがわかった。各試料における J_c は、ピンニング特性または B_{c2} の変化のどちらにより決定されているかについての議論は 4.3 節、4.4 節において述べる。

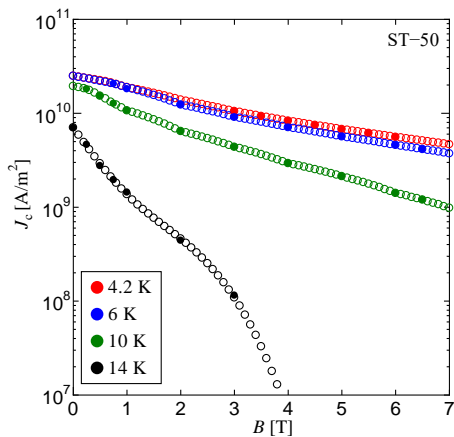


図 3.1: ST-50 における J_c - B 特性

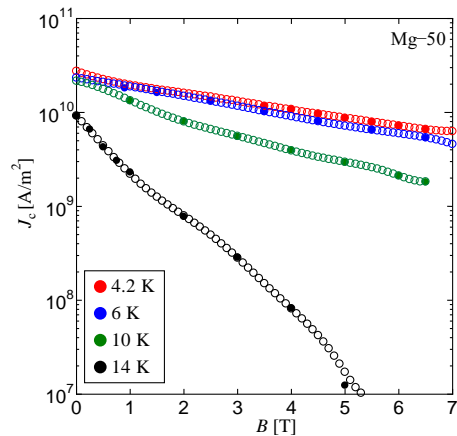


図 3.2: Mg-50 における J_c - B 特性

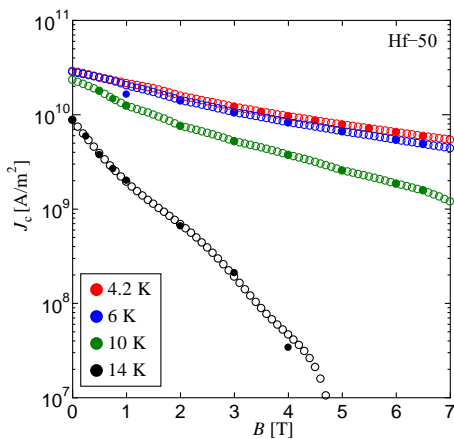


図 3.3: Hf-50 における J_c - B 特性

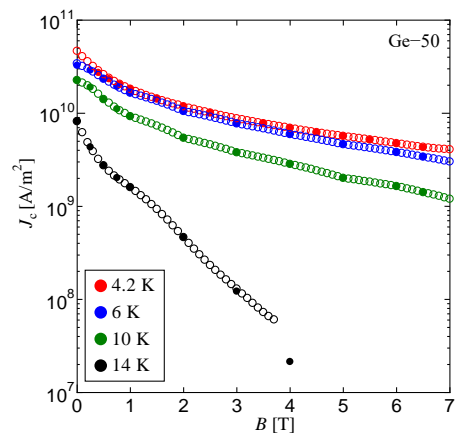


図 3.4: Ge-50 における J_c - B 特性

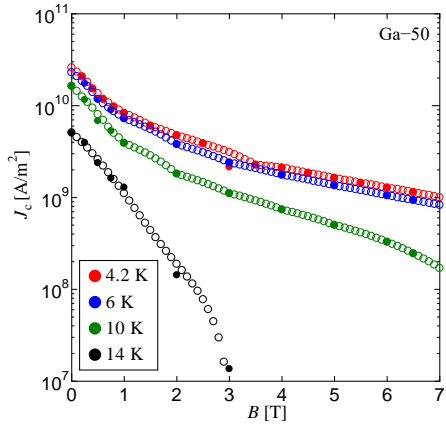


図 3.5: Ga-50 における J_c - B 特性

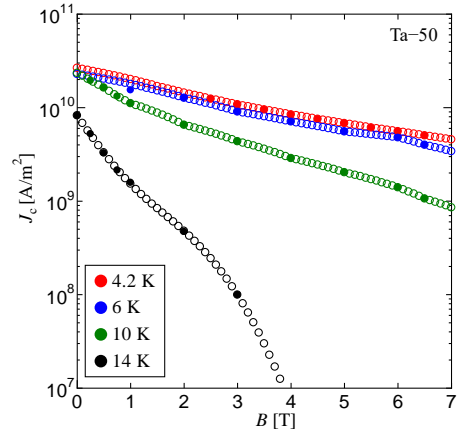


図 3.6: Ta-50 における J_c - B 特性

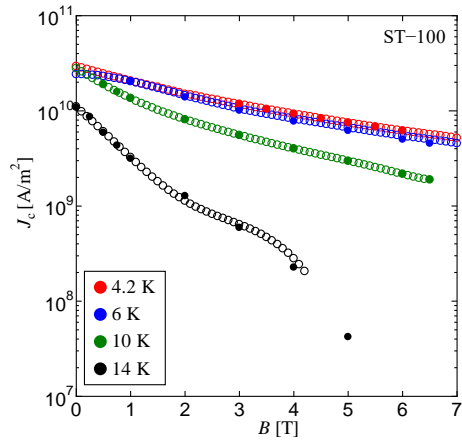


図 3.7: ST-100 における J_c - B 特性

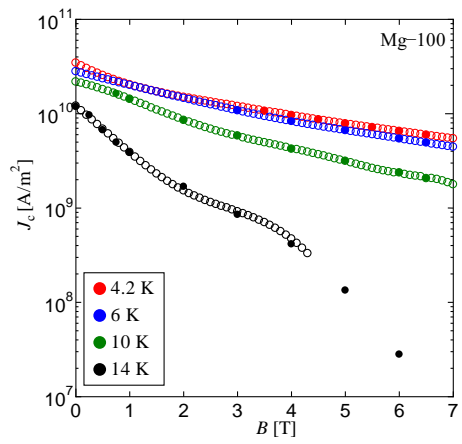


図 3.8: Mg-100 における J_c - B 特性

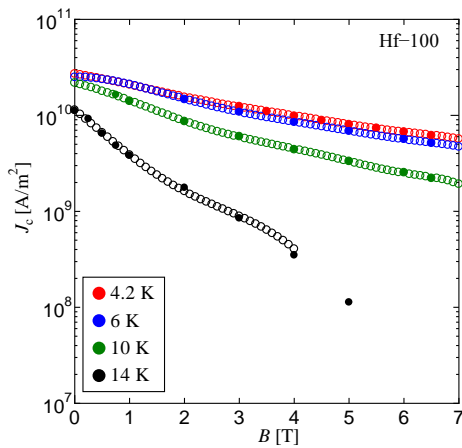


図 3.9: Hf-100 における J_c - B 特性

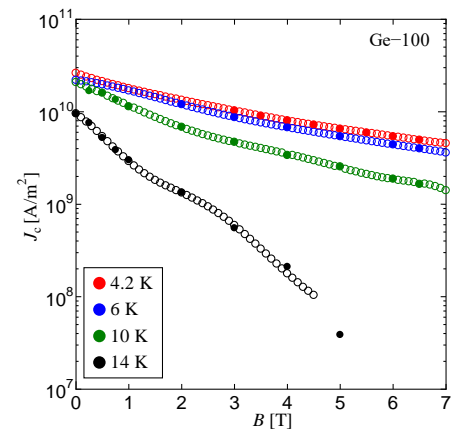


図 3.10: Ge-100 における J_c - B 特性

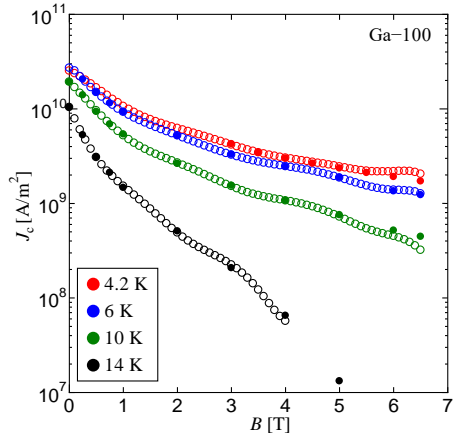


図 3.11: Ga-100 における J_c - B 特性

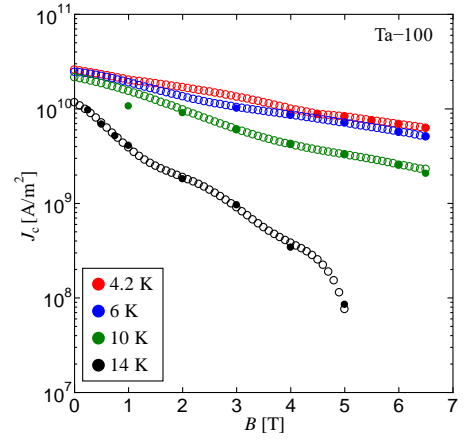


図 3.12: Ta-100 における J_c - B 特性

3.2 B_{c2} - T 特性

一定磁界 $B = 1.0 \times 10^{-3}, 1, 3, 5, 7$ Tでのゼロ磁界中冷却と磁界中冷却の磁気モーメントの差が $1.0 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ となるときの B - T_c 特性を B_{c2} - T 特性とした。50時間試料、100時間試料における B_{c2} - T 特性を図 3.13 – 3.14 に示す。また、 $B = 0(1.0 \times 10^{-3}), 1, 3, 5, 7$ Tでの各試料の T_c を表 3.1–3.2 に示す。熱処理時間が長い試料の方が、 B_{c2} が高い傾向にある。各試料における B_{c2} の変化の比較は、4.2 節で行う。

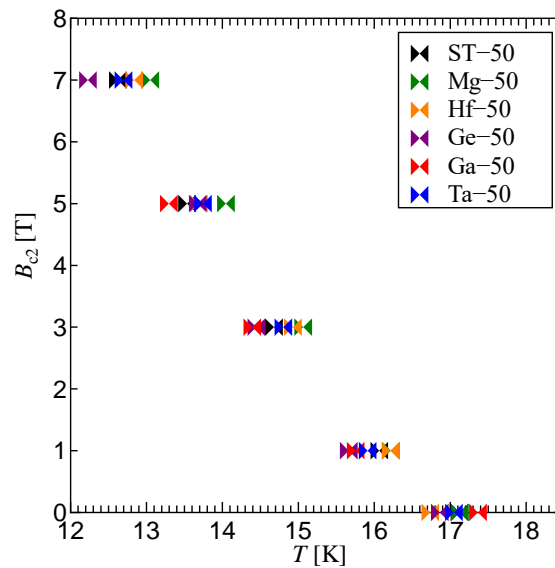


図 3.13: 50 時間試料における B_{c2} - T 特性

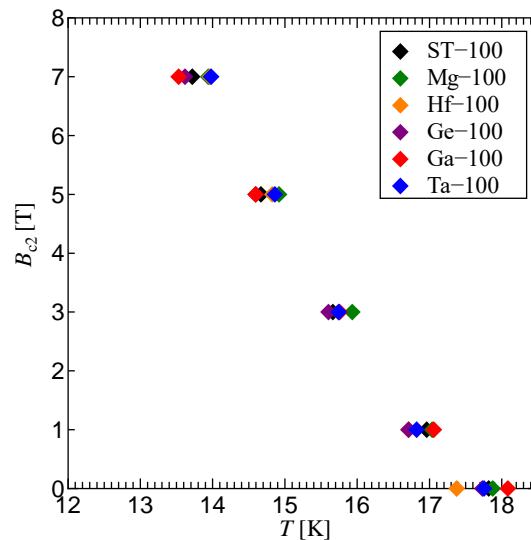


図 3.14: 100 時間試料における B_{c2} - T 特性

表 3.1: 50 時間試料における B_{c2} - T 特性

		T_c				
B [T]	ST-50	Mg-50	Hf-50	Ge-50	Ga-50	Ta-50
0	17.1	17.1	16.7	16.9	17.4	17.0
1	16.1	16.2	16.2	15.7	15.8	15.9
3	14.7	15.0	14.9	14.4	14.4	14.8
5	13.7	14.0	13.7	13.7	13.3	13.7
7	12.6	13.0	12.8	12.2	11.8	12.7

表 3.2: 100 時間試料における B_{c2} - T 特性

		T_c				
B [T]	ST-100	Mg-100	Hf-100	Ge-100	Ga-100	Ta-100
0	17.8	17.9	17.4	17.6	18.1	17.8
1	17.0	17.0	16.7	16.8	17.1	16.8
3	15.7	15.9	15.7	15.6	15.8	15.7
5	14.7	14.9	14.8	14.6	14.6	14.9
7	13.7	13.9	14.0	13.5	13.5	14.0

3.3 E - J 特性

各試料における磁化緩和測定から得られた E - J 特性の測定結果を図 3.15 – 3.26 に示す。これらの E - J 特性を基に磁束クリープ・フローモデルを用いて、ピンニング・パラメータを求めた。その結果から、各試料における J_c は、 F_p または B_{c2} の変化のどちらにより決定されているかについて調べた。その結果は 4.4 節に示す。

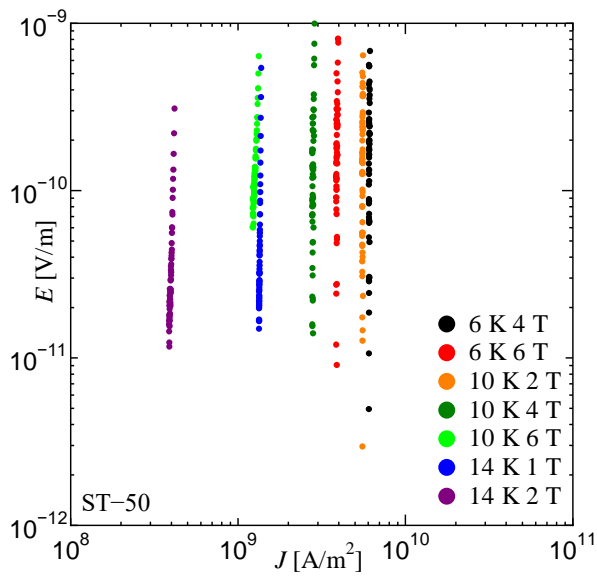


図 3.15: ST-50 における E - J 特性

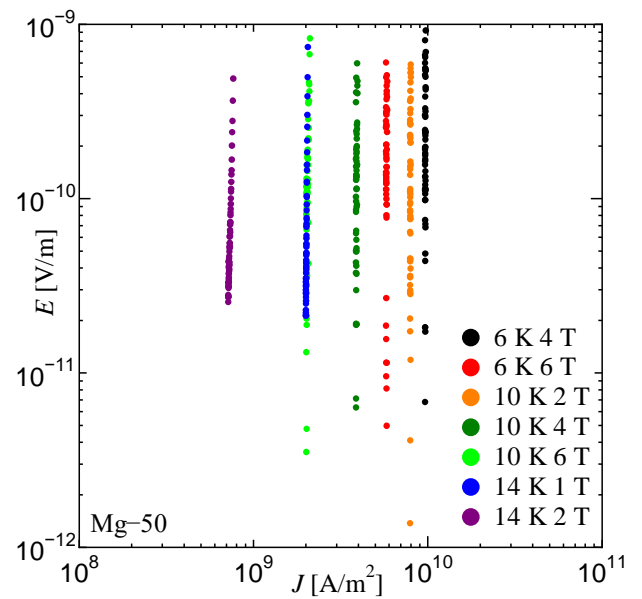


図 3.16: Mg-50 における E - J 特性

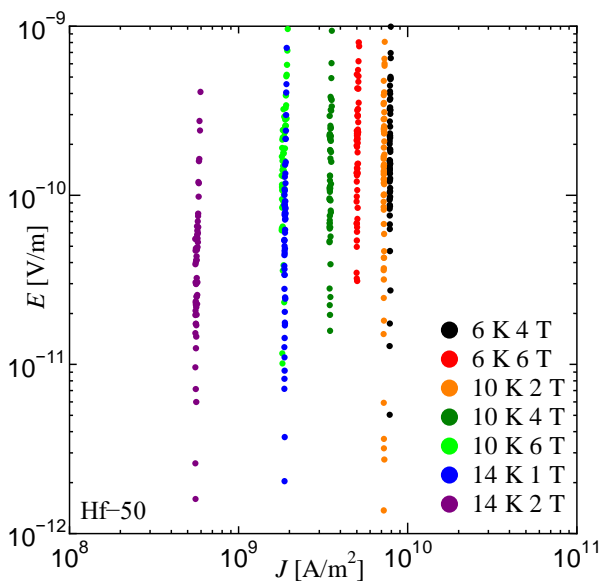


図 3.17: Hf-50 における E - J 特性

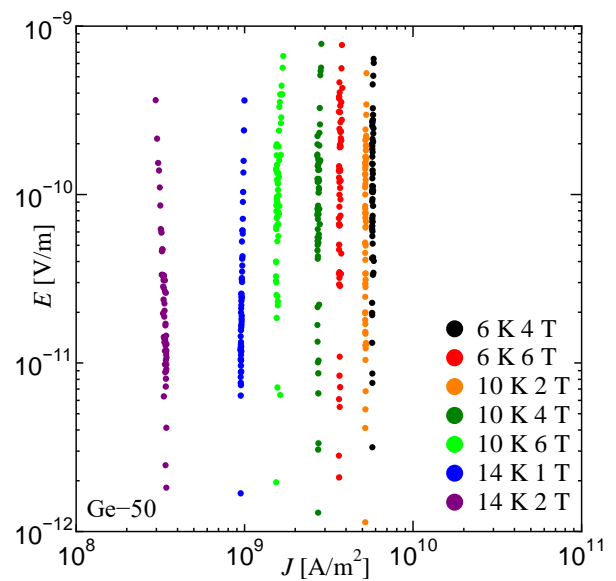


図 3.18: Ge-50 における E - J 特性

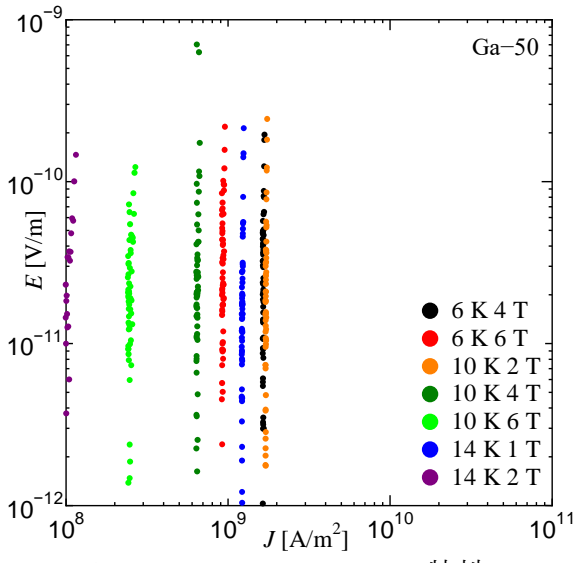


図 3.19: Ga-50 における E - J 特性

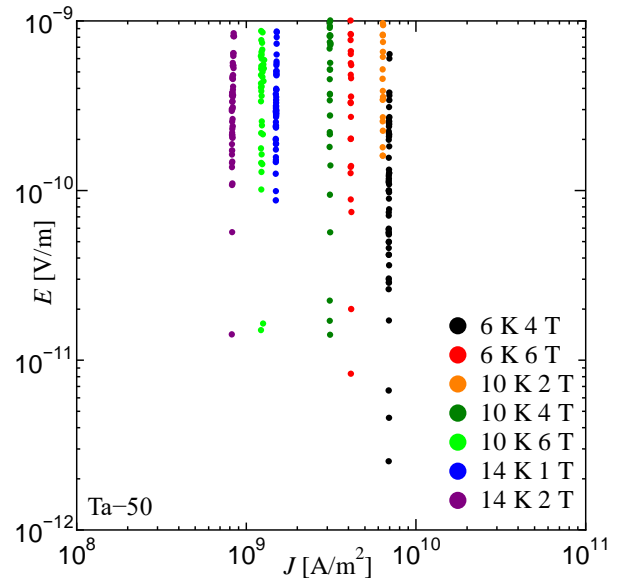


図 3.20: Ta-50 における E - J 特性

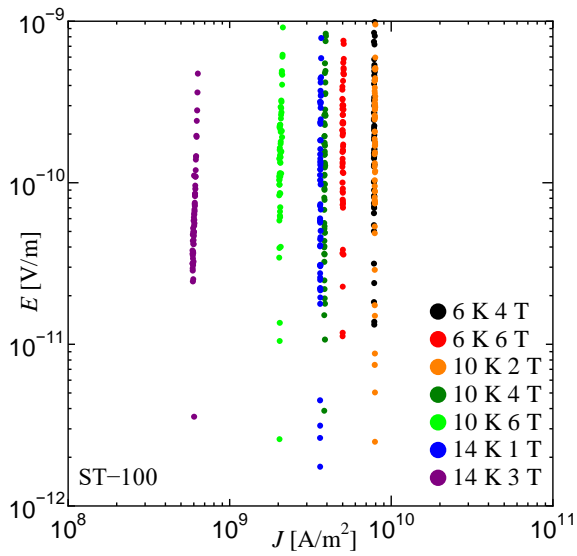


図 3.21: ST-100 における E - J 特性

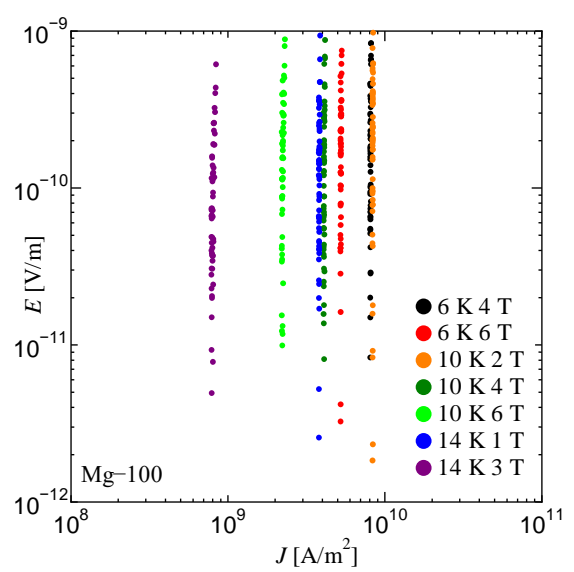


図 3.22: Mg-100 における E - J 特性

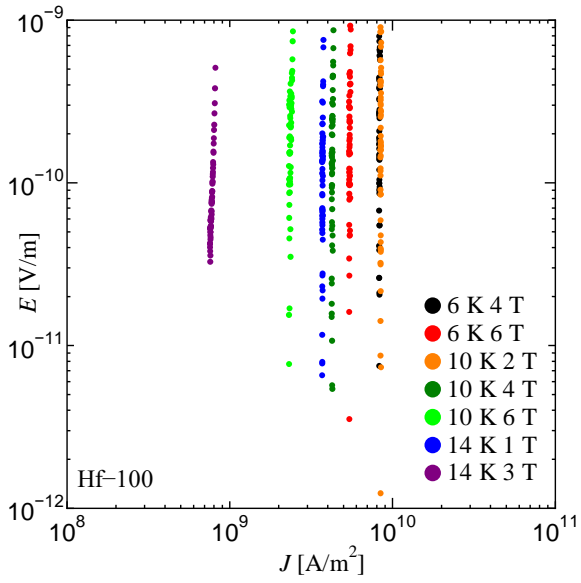


図 3.23: Hf-100 における E - J 特性

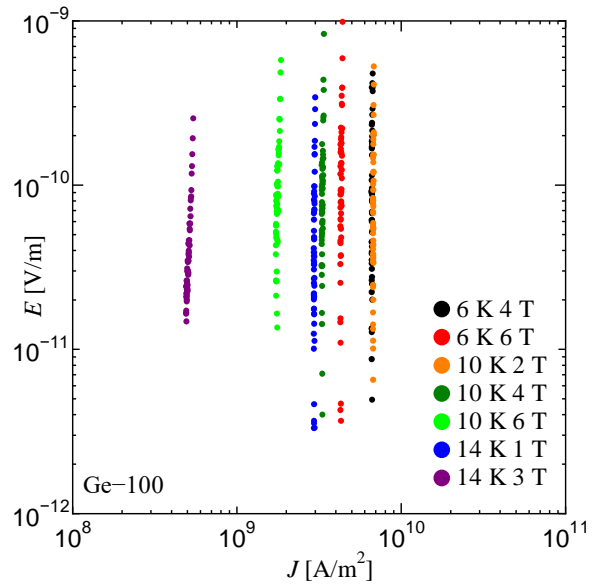


図 3.24: Ge-100 における E - J 特性

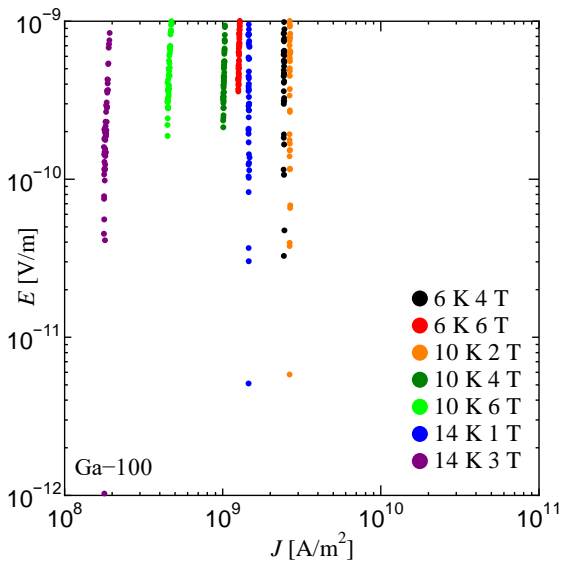


図 3.25: Ga-100 における E - J 特性

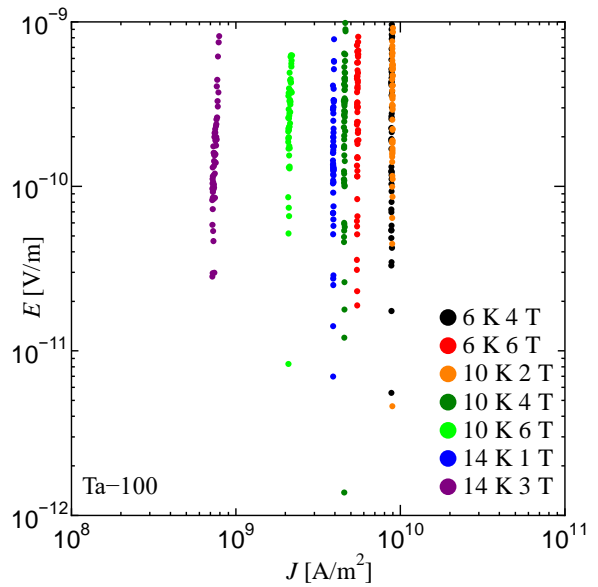


図 3.26: Ta-100 における E - J 特性

第四章 解析及び考察

4.1 Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性

1.6.1 項に示すように、添加の有無関係なしに Nb₃Sn 層の厚さと熱処理時間は直線関係が得られることが知られている。Nb₃Sn 層の厚さ l は熱処理時間 t に対して以下の関係で表される。

$$l = kt^m \quad (4.1)$$

ここで、 k は比例定数、 m は時間の指数を表す。

図 4.1 に 700°C における添加元素別の熱処理時間依存性の結果を示す。図中における線は(4.1)式で近似した線である。このとき、各試料における時間の指数 m の結果を表 4.1 に示す。しかし、表 2.2–2.3 に示すように試料サイズが各試料で違う。したがって、Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性の評価を行うため、Nb₃Sn 層の厚さを試料の厚さで割った値を l^* として評価に用いた。

図 4.1 と表 4.1 から、第四元素添加により Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性が変化していることがわかる。 m が大きいほど、Nb₃Sn 層の厚さが熱処理時間の増加と共に大きく増加していることになる。Ga 添加試料において、 $m = 0.944$ となり、今回の試料の中では最大の値となった。また、Mg 添加試料において、 $m = 0.008$ となり、今回の試料の中では最低の値となった。Ga 添加試料に着目すると、 l^* は 50 時間試料、100 時間試料のどちらでも一番小さい。Mg 添加試料では、50 時間試料、100 時間試料では l^* の値はほとんど変化していない。しかし、 l^* の値は 50 時間試料では一番大きく、100 時間試料では二番目に大きい結果となった。Ti と同様に、添加により Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性が向上することが知られている Hf 添加試料に着目すると、 m の値は他の試料と比較するとそれほど大きくはない。しかし、 l^* の値は 50 時間試料では 2 番目に大きく、100 時間の中では一番大きい。ST 試料と比較し、Hf 添加試料、Ta 添加試料は m 、 l^* も大きいことから、熱処理時間を更に増やした場合、より Nb₃Sn 層を厚くし、 I_c を増加させる可能性がある。

表 4.2 に先行研究で調査された第三元素添加により Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性が変化したときの時間の指数 m [27] を示す。どの元素添加においても、熱処理温度が高くなるにつれて m が増加している。よって、今回の試料で m が小さかった試料でも熱処理温度が高くなると、Nb₃Sn 層の厚さが厚くなる可能性がある。今後、第四元素添加により Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性の最適化の調査を行うには、様々な温度で試料を作製し、比較する必要がある。

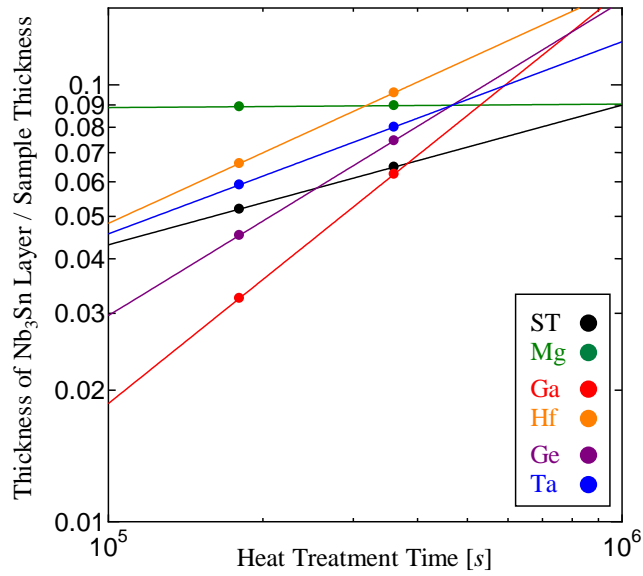


図 4.1: 700°Cにおける添加元素別の熱処理時間依存性

表 4.1: 各試料における時間の指数 m

	ST	Mg	Hf	Ge	Ga	Ta
m	0.320	0.008	0.538	0.720	0.944	0.440

表 4.2: 第三元素添加により Nb₃Sn 層の熱処理時間依存性が変化したときの時間の指数 m

	Heat treatment temperature [°C]	m
Cu-7mass%Sn	700	0.33
	800	0.33
	850	0.51
Cu-7mass%Sn-Ti	700	0.76
	800	0.91
	850	0.98
Cu-7mass%-Hf	700	0.37
	800	0.99
	850	1.01
Cu-7mass%-Ga	700	0.61
	800	0.63
	850	0.68

4.2 推定した 0 K における B_{c2}

表 3.1、表 3.2 に示す測定から得られた各試料の B_{c2} の温度依存性をゼロ磁界まで外挿すると図 4.2 に示すように、実験値から得られた T_c に比べて、若干低い T_c^* が得られる。これは、今回用いた試料サイズが大きいことによる Nb_3Sn の生成の不均一さが生じ、 T_c がばらついた可能性がある。そこで本研究ではこの T_c^* を各試料の T_c とした。その結果を表 4.3、表 4.4 に示す。

ここで、実験から得られた B_{c2} から、下記の 2 つの手法を用いて低温領域の $B_{c2}(T)$ を評価する。1 つめの手法では次の式を用いる。 $B_{c2}(T)$ の温度依存性は経験的に

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \times \left[1 - \frac{T}{T_c^*} \right] \quad (4.2)$$

のように表せる。ここで、 $B_{c2}(0)$ は 0 K における B_{c2} の値である。この(4.2)式から $B_{c2}(0)$ を決定した。また、2 つめの手法では、第二種超伝導体における B_{c2} を記述する WHH 理論を用いて、 $B_{c2}(T)$ の温度勾配から、

$$B_{c2}^*(0) = 0.693 \times T_c^* \left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c^*} \quad (4.3)$$

の関係式を用いて 0 K の $B_{c2}^*(0)$ も評価した。 $B_{c2}^*(0)$ は電子の平均自由行程が BCS のコヒーレンス長より十分に小さい極限(dirty limit)における上部臨界磁界の絶対零度での値である。各試料の $B_{c2}(0)$ 及び $B_{c2}^*(0)$ を表 4.2 表 4.3 に示す。一般に(4.3)式から得られる $B_{c2}^*(0)$ に比べて、(2)式の評価の $B_{c2}(0)$ の方が若干過大評価され、今回得られた結果も同様の傾向を示した。100 時間試料の中で一番高い B_{c2} を示したのが Hf-100 で、一番低くなったのが Ga-100 である。また、50 時間試

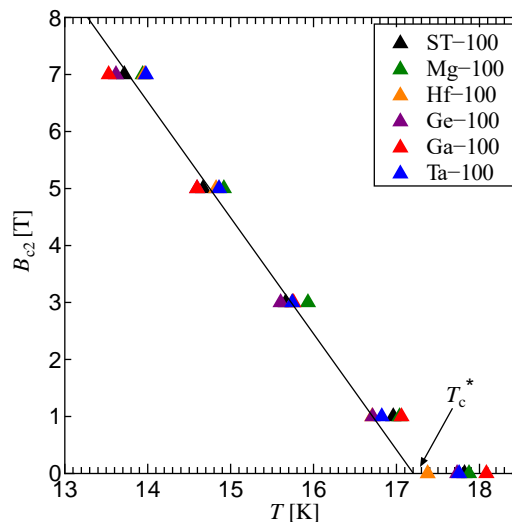


図 4.2: 各試料における B_{c2} の温度依存性をゼロ磁界まで外挿し、得られた T_c^* の例

料の中で一番高い B_{c2} を示したのが **Mg-50** で、一番低くなったのが **Ga-50** である。 B_{c2} の最大、最小を示した試料と J_c の最大、最小を示した試料が一致するため、 J_c の向上は元素添加による B_{c2} の変化によって生じている可能性がある。

表 4.3: 50 時間試料における推定される T_c^* , $B_{c2}(0)$, $B_{c2}^*(0)$

	ST-50	Mg-50	Hf-50	Ge-50	Ga-50	Ta-50
T_c^* [K]	16.5	16.7	16.7	16.2	16.4	16.4
$B_{c2}(0)$ [T]	28.7	31.7	29.3	29.2	25.3	30.7
$B_{c2}^*(0)$ [T]	19.9	22.0	20.3	20.1	17.5	21.3

表 4.4: 100 時間試料における推定される T_c^* , $B_{c2}(0)$, $B_{c2}^*(0)$

	ST-100	Mg-100	Hf-100	Ge-100	Ga-100	Ta-100
T_c^* [K]	17.8	17.9	17.4	17.7	18.1	17.8
$B_{c2}(0)$ [T]	32.4	34.0	37.4	34.5	29.9	36.6
$B_{c2}^*(0)$ [T]	22.4	23.5	25.9	23.1	20.7	25.3

4.3 ピン力密度のスケール則による解析

規格化磁場 $b = B/B_{c2}$ とする。ピン力密度 $F_p \propto b^\gamma(1-b)^\delta$ をピン力密度のスケール則と呼ぶ。 B_{c2} は 4.2 節に示す $B_{c2}(0)$ により求めた。

6 – 14 K における Hf-100 のピン力密度のスケール則の結果を図 4.3 に示す。各温度において、 $b = 0.2$ において、 F_p の最大値 F_{pmax} を取り、低磁界部分が一致している。しかし、6、10 K と 14 K とで高磁界部分が一致していない結果となった。これは、14 K における B_{c2} は実験で測定した結果の内挿により求めたが、6、10 K における B_{c2} は B_{c2} の温度依存性が直線的に変化すると仮定した(4.2)式により求めたためと考えられる。したがって、各試料におけるピン力密度のスケール則の比較は、14 K におけるピン力密度のスケール則の結果を用いて行う。

50 時間試料と 100 時間試料の 14 K における測定結果から得られたピン力密度のスケール則の結果を図 4.4、4.5 に示す。また、各試料のピン力密度のスケール則における γ と δ を表 4.5 に示す。各試料の γ と δ が違うことから、第四元素添加によりピンニング・パラメータが変化することがわかる。特に、Ga 添加試料に関しては、50 時間試料、100 時間試料のどちらも γ と δ が他の試料と比較し、極端に悪い。したがって、Ga 添加試料は第四元素添加により F_p が劣化したと考えられる。この原因としては、Ga の添加量が他の試料より多い 5mass%であったため、過剰添加により結晶粒が粗大化したと考えられる。ただし、Ga 添加試料を除く試料において、50 時間試料と 100 時間試料とで大きく γ と δ が変化していないことから熱処理時間の違いによって、ピンニング・パラメータは大きく変化しなかった。したがって、Ga 添加試料を除く試料における J_c 特性は B_{c2} の変化によって決定されていると考えられる。Ga 添加試料において、 B_{c2} とともにピンニング・パラメータが大きく減衰しているため J_c 特性の決定には B_{c2} とピンニング・パラメータのどちらが支配的に作用しているかの判断が難しいという結論に至った。

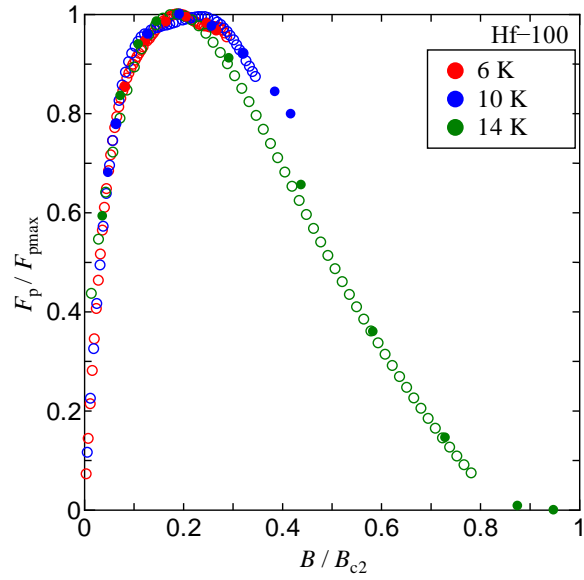


図 4.3: 6 – 14 K における Hf-100 のピン力密度のスケール則の結果

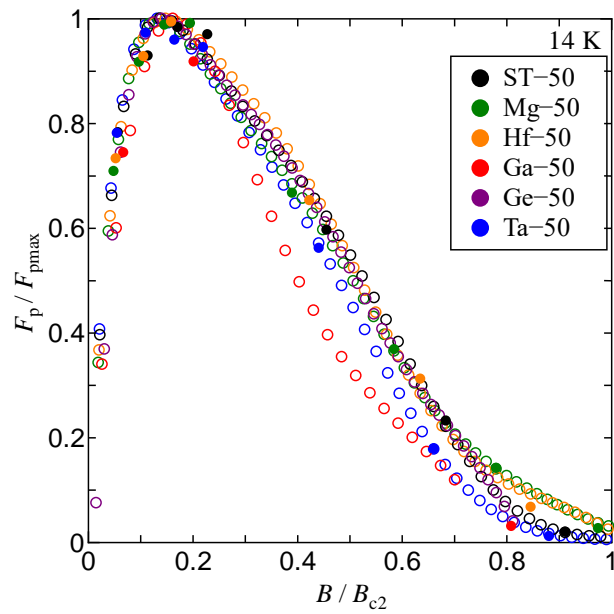


図 4.4: 50 時間試料の 14 K におけるピン力密度のスケール則

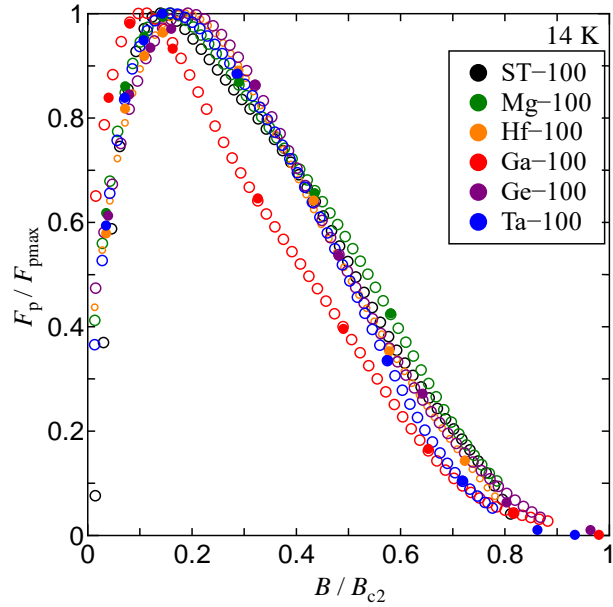


図 4.5: 100 時間試料の 14 K におけるピン力密度のスケール則

表 4.5: 各試料のピン力密度のスケール則における γ と δ

		ST	Mg	Hf	Ge	Ga	Ta
50 h	γ	0.50	0.46	0.52	0.49	0.78	0.53
	δ	2.25	2.20	2.31	2.48	3.74	2.70
100 h	γ	0.48	0.48	0.55	0.57	0.32	0.60
	δ	2.47	2.20	2.17	2.49	2.58	2.67

4.4 磁束クリープ・フローモデルによる解析

この試料のピンニング特性を調べるために、磁束クリープ・フローモデルを用いて理論解析を行う。磁束クリープ・フローモデルの解析には各試料の実験結果から得られた T_c^* 、 $B_{c2}(0\text{ K})$ を用い、ピン力の代表値 A_m 、磁界の依存性 γ 、温度の依存性 m 、磁束バンドル内の磁束数 g^2 をピンニング・パラメータとして、実験の電界-電流密度(E - J 特性)に一致するようにパラメータを決定した。表 4.6、4.7 に 50 時間試料、100 時間試料におけるピンニング・パラメータを示す。また、50 時間試料、100 時間試料の 6–14 K における J_c - B 特性の実験結果と解析結果の比較を図 4.6–4.7 に示す。パラメータから導出した J_c - B 特性が線、実験値の J_c - B 特性がシンボルとなっている。

Ga 添加試料に注目する。Ga 添加試料の A_m 、 γ は他の試料と比較して小さく、 $B_{c2}(0\text{ K})$ も低い。Ga 添加試料を除く試料は、 A_m 、 γ はほとんど変化せず、 $B_{c2}(0\text{ K})$ が大きく変化している。

したがって、Ga 添加試料を除く試料の J_c 特性は B_{c2} の変化によって決定されていると考えられる。Ga 添加試料は F_p と B_{c2} はともに他の試料と比較し減衰しているため、Ga 添加試料の J_c 特性において、ピンニング・パラメータと B_{c2} のどちらが支配的か判別できない結論に至った。これはピン力密度のスケール則においても同様であった。

Ga-50 に注目すると、Ga-50 における $g^2 = 3.0$ は他の試料の値と比べて大きい。これは、 J_c が比較的小さいために、磁束線がピンニング・ポテンシャルから外れるのを、バンドルサイズを大きくすることにより外れにくくするためであると考えられる。

表 4.6: 50 時間試料におけるピンニング・パラメータ

	$A_m(\times 10^{10})$	$B_{c2}(0 \text{ K})$	γ	m	g^2
ST-50	5.30	28.7	0.55	1.30	1.00
Mg-50	5.70	31.7	0.70	1.30	1.00
Hf-50	5.10	29.3	0.70	1.25	1.00
Ge-50	5.00	29.2	0.70	1.60	1.00
Ga-50	1.70	25.3	0.30	1.20	3.00
Ta-50	5.10	30.7	0.60	1.10	1.00

表 4.7: 100 時間試料におけるピンニング・パラメータ

	$A_m(\times 10^{10})$	$B_{c2}(0 \text{ K})$	γ	m	g^2
ST-100	5.40	32.4	0.60	1.20	1.0
Mg-100	5.50	34.0	0.60	1.20	1.0
Hf-100	5.70	37.4	0.60	1.20	1.0
Ge-100	5.20	34.5	0.47	1.20	1.0
Ga-100	2.50	29.9	0.32	1.20	1.0
Ta-100	5.60	36.6	0.62	1.20	1.0

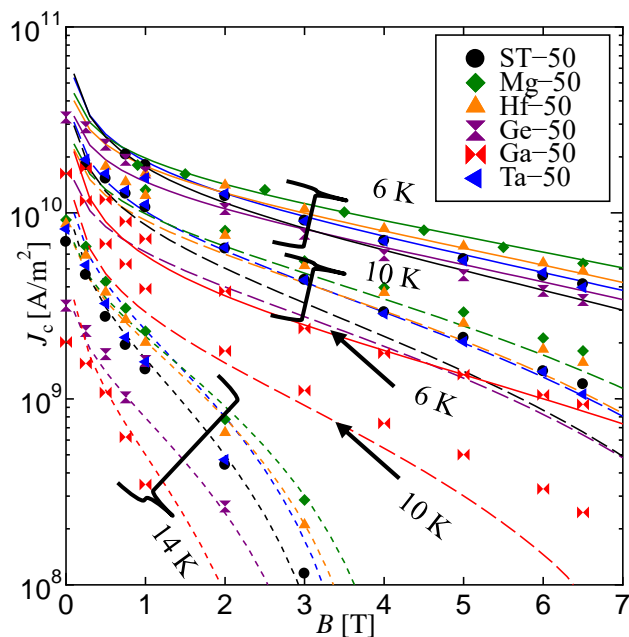


図 4.6: 50 時間試料の 6–14 K における J_c - B 特性の実験結果と解析結果の比較

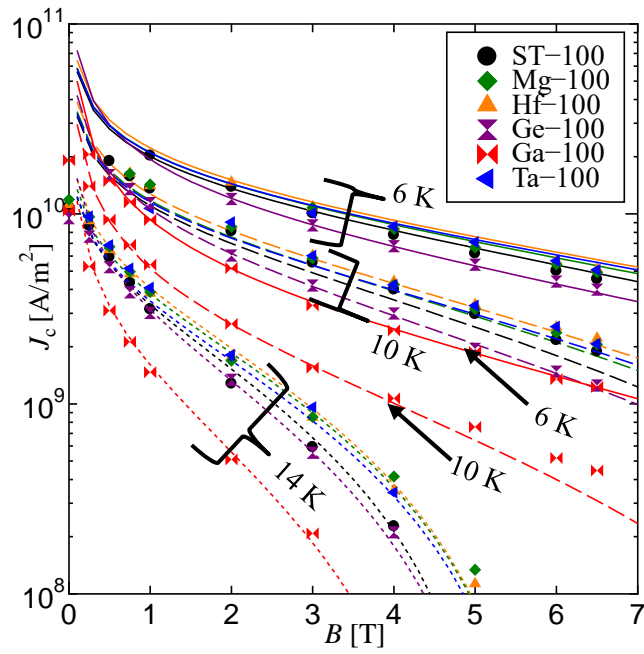


図 4.7: 100 時間試料の 6 - 14 K における J_c - B 特性の実験結果と解析結果の比較

4.5 今後の研究

本研究では、 Nb_3Sn 用ブロンズ(組成 : $\text{Cu-15Sn-0.3mass\%Ti}$)に、第四元素として Mg , Ga , Ge , Hf , Ta を添加し、高磁界応用で重要な特性である B_{c2} と J_c 特性への影響について確認した。

熱処理時間の長い試料の方が B_{c2} と J_c 特性が優れる結果となった。よって、更に熱処理時間を長くした場合、更に B_{c2} と J_c 特性が優れる可能性がある。過去の研究において、最も熱処理時間の長い 200 時間試料の ST が第四元素添加された Ga 添加試料、 Ta 添加試料と比較して最も B_{c2} と J_c 特性が優れる特性となった[28]。したがって、第四元素添加効果による B_{c2} と J_c 特性の向上の指標として、更に熱処理時間が長い場合の試料評価も行う必要がある。

今回の Mg , Hf , Ge 試料において、元素添加量は試験的に 0.5 mass% としたが、 Mg , Hf , Ta 添加試料の B_{c2} と J_c 特性は ST 試料の B_{c2} と J_c 特性より優れる結果となった。したがって、添加量の最適化を行うことによって、更に B_{c2} と J_c 特性が向上する可能性があるため添加量の最適化も行う必要がある。

第五章 総括

1954年に発見された Nb₃Sn は、国際熱核融合実験炉：ITER 計画におけるトロイダル磁場コイル、中心ソレノイドコイル、核磁気共鳴分析器(NMR)等の高磁界マグネット等に用いられる優れた超伝導材料である。特に、Nb₃Sn の上部臨界磁界 B_{c2} は Nb-Ti に比べて2倍以上も高いことから様々な分野への利用が期待され、更なる臨界電流密度 J_c 特性向上が求められる。この Nb₃Sn 線材の作製法には様々な手法があり、その中でもブロンズ法は高磁界で高い J_c 特性が得られる。この手法のブロンズへの少量のチタン(Ti)添加は、Nb₃Sn 層への固溶に伴った空格子点の増加により Sn の格子拡散係数を増大させ、結果的に Nb₃Sn の結晶成長を促進させる。同様な効果はハフニウム(Hf)でも報告されている。更にこの添加は結晶粒の微細化による結晶粒界面の増加と、コヒーレンス長が短くなる効果から、 J_c と B_{c2} が向上する。同様に、タンタル(Ta)、ガリウム(Ga)添加による B_{c2} の増加、ジルコニウム(Zr)、マグネシウム(Mg)、ゲルマニウム(Ge)添加による J_c の増加が知られている。よって、このような元素添加が Nb₃Sn の新しい作製手法や特性向上に有効に働く可能性がある。ただし、様々な元素添加やその組み合わせに関する調査は十分でない。したがって、高特性を有する Nb₃Sn 材料の開発のためには、どのような元素及び組み合わせがどの特性に有効なのかを明らかにする必要がある。

以上の背景から、本研究では初期の試みとして Ti 添加された Nb₃Sn 用ブロンズ(組成：Cu-15Sn-0.3mass%Ti)に、さらに第四元素として Mg, Ga, Ge, Hf, Ta を添加し、高磁界応用で重要な特性である B_{c2} と J_c 特性へどのような影響を与えるかについて調べた。

測定に用いた試料は、ブロンズ法で作製された Nb₃Sn である。本研究ではブロンズに Ti を添加した Cu-15Sn-0.3Ti を試料作製の出発材料とし、このブロンズに、第四元素として Mg(+0.5mass%)、Hf(+0.5mass%)、Ge(+0.05mass%)、Ga(+5.0mass%)、Ta(+0.08mass%)を添加した。熱処理時間は 50 時間、100 時間の 2 パターン、700°C の熱拡散処理を行った。したがって、本研究に用いた試料は、第四元素無添加の標準の試料と合せて全部で 12 種類である。試料の断面観察、Nb₃Sn 層の厚さの評価は、EMPA(電子プローブマイクロアナライザー)を用いて行われた。

今回の実験では、第四元素添加により、 J_c 、 T_c 、 B_{c2} が変化している可能性があった。したがって、測定では、4.2–14 K における直流磁化測定の結果から、各温度における J_c - B 特性を求めた。 T_c 近傍における直流磁化率の温度依存性から B_{c2} - T 特性を求めた。ピンニング特性を調査するために、 $F_p = J_c \times B$ から F_p - B 特性を求め、その結果からピン力密度のスケール則による解析を行った。また、各試

料における J_c の向上には、 F_p と B_{c2} の変化のどちらが支配的かについて磁束クリープ・フローモデルを用いて調査するために、6–14 Kにおける磁化緩和測定を行い、その結果から各温度における E - J (電界-電流密度)特性を求めた。測定にはSQUID 磁力計(MPMS3)を用いた。

直流磁化測定から J_c - B 特性を求めた。全ての元素添加試料の J_c - B 特性において、熱処理時間の長い試料の方が J_c の値が高い傾向にあった。また、50 時間試料、100 時間試料のどちらにおいても、Ga 添加試料の J_c が一番低い結果となった。50 時間試料においては、 J_c の値は Mg-50 で一番大きく、100 時間試料においては、 J_c の値は Hf-100 で一番大きくなった。各試料において、 J_c が変化しているため第四元素添加により F_p または B_{c2} が変化することがわかった。

0 Kにおける B_{c2} の推定を行った。100 時間試料の中で一番高い B_{c2} を示したのが Hf-100 で、一番低くなったのが Ga-100 である。また、50 時間試料の中で一番高い B_{c2} を示したのが Mg-50 で、一番低くなったのが Ga-50 である。 B_{c2} の最大、最小を示した試料と J_c の最大、最小を示した試料が一致するため、 J_c の向上は元素添加による B_{c2} の変化によって生じている可能性がある。

ピン力密度のスケール則($F_p \propto b^\gamma(1-b)^\delta$)による解析を行った。各試料の γ と δ が違うことから、第四元素添加により F_p が変化することがわかる。特に、Ga 添加試料に関しては、50 時間試料、100 時間試料のどちらも γ と δ が他の試料と比較し、極端に悪い。したがって、Ga 添加試料は第四元素添加により F_p が劣化したと考えられる。この原因としては、Ga の添加量が他の試料より多い 5mass%であったため、過剰添加により結晶粒が粗大化したと考えられる。ただし、Ga 添加試料を除く試料において、50 時間試料と 100 時間試料とで大きく γ と δ が変化していないことから熱処理時間の違いによって、ピンニング・パラメータは大きく変化しなかった。したがって、Ga 添加試料を除く試料における J_c 特性は B_{c2} の変化によって決定されていると考えられる。Ga 添加試料において、 B_{c2} とともに F_p が大きく減衰しているため J_c 特性の決定には B_{c2} とピンニング・パラメータの変化のどちらが支配的に作用しているかの判断が難しいという結論に至った。

磁束クリープ・フローモデルによる解析を行った。Ga 添加試料に注目する。Ga 添加試料の A_m 、 γ は他の試料と比較して小さく、 $B_{c2}(0 K)$ も低い。Ga 添加試料を除く試料は、 A_m 、 γ はほとんど変化せず、 $B_{c2}(0 K)$ が大きく変化している。

したがって、Ga 添加試料を除く試料の J_c 特性は B_{c2} の変化によって決定されていると考えられる。Ga 添加試料はピンニング・パラメータと B_{c2} はともに他の試料と比較し減衰しているため、Ga 添加試料の J_c 特性において、ピンニング・パラメータと B_{c2} のどちらが支配的か判別できない結論に至った。これはピン力密度のスケール則においても同様であった。

Ga-50 に注目すると、Ga-50 における $g^2 = 3.0$ は他の試料の値と比べて大きい。

これは、 J_c が比較的小さいために、磁束線がピンニング・ポテンシャルから外れるのを、バンドルサイズを大きくすることにより外れにくくするためであると考えられる。

今後の研究について述べる。熱処理時間の長い試料の方が B_{c2} と J_c 特性が優れる結果となった。また、 Nb_3Sn 層の熱処理時間依存性を(4.1)式でフィッティングした結果において、ST試料と比較し、Hf添加試料、Ta添加試料は m 、 l^* も大きいことから、熱処理時間を更に増やした場合、より Nb_3Sn 層を厚くし、 I_c を増加させる可能性がある。よって、更に熱処理時間を長くした場合、更に B_{c2} 、 J_c 特性と Nb_3Sn 層厚がより優れる可能性がある。過去の研究において、最も熱処理時間の長い200時間試料のSTが第四元素添加されたGa添加試料、Ta添加試料と比較して最も B_{c2} と J_c 特性が優れる特性となった。したがって、第四元素添加効果による B_{c2} と J_c 特性の向上の指標として、更に熱処理時間が長い場合の試料評価も行う必要がある。

今回のMg、Hf、Ge試料において、元素添加量は試験的に0.5 mass%としたが、Mg、Hf、Ta添加試料の B_{c2} と J_c 特性はST試料の B_{c2} と J_c 特性より優れる結果となった。したがって、添加量の最適化を行うことによって、更に B_{c2} と J_c 特性が向上する可能性があるため添加量の最適化も行う必要がある。

参考文献

- [1] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: Phys. Rev. 95 (1954) 1435.
- [2] T. G. Berlincourt and R.R. Hake: Bull. Am. Phys. Soc. 7 (1962) p.408
- [3] J. R. Bednortz and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter. 64 (1986) 189.
- [4] M. K. Wu, J. R. Asuburn, C. J. Torng, P. H. Hor, P. L. Meng, L. Gao, Z. J. Haung, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano: J. Appl. Phys. 27 (1988) 209.
- [6] 林 和彦、増田 孝人: 電気設備学会 36 (2016) pp.787 – 790
- [7] K. Hashi *et al.*: J. Magn. Reson. **256** (2015) p30
- [8] M. Miura *et al.*: Scientific Reporters 4 (2016) p2499
- [9] K. Zaitso, S. Kawashima, Y. Murakami and T. Miyazaki: J. Cryo. Super. Soc. Jpn. 50 (2015) pp.180 – 185
- [10] J. B. Vetrano and R. W. Boom: J. Appl. Phys. 36 (1965) pp.1179 – 1180
- [11] K. Tachikawa: J. Cryo. Soc. Jpn. 45 (2010) pp.2 – 14
- [12] K. Tachikawa and Y. Tanaka: J. Appl. Phys. 6 (1967) p782
- [13] K. Nakagawa, K. Fukuda, G. Iwaki, K. Chida, H. Morita, T. Takeuchi, Y. Iijima, K. Inoue, K. Tagawa, T. Kiyoshi, K. Itou, H. Wada and N. Kobayashi: J. Cryo. Soc. Jpn. 33 (1988) pp.623 – 628
- [14] K. Hashi, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, K. K. Saito, T. Shimizu: J. Magn. Reson. 256 (2015) pp.30–33.
- [15] Ultra-High Field Magnets at Bruker
<https://sites.udel.edu/uhf-nmr-workshop/files/2015/08/Roth-1pjlsm2.pdf> (参照:平成 30 年 1 月 31 日)
- [16] 安藤俊就. “超電導コイル開発への道のり”
<https://www.tia-nano.jp/ascot/tyoudendou/series-articles.html>, (参照:平成 30 年 2 月 1 日)
- [17] G. Lefranc and A. Müller: J. Less Common Metals 45 (1976) pp.399 – 413
- [18] H. Taniguchi and A. Kikuchi: J. Cryo. Soc. Jpn. 47 (2012) pp.526 – 533
- [19] Y. Hashimoto, K. Yoshizaki and M. Tanaka: Proc. ICEC 5 (1974) pp. 332 – 335
- [20] K. Egawa, Y. Kubo, T. Nagai, T. Sone, K. Hiramoto, O. Taguchi, H. Kitakoga, M. Wake, T. Shitomi and S. Nakayama: Advances in Cryogenic Engineering, 50 (2004) pp.403 – 409
- [21] K. Tachikawa, N. Banno and Y. Miyamoto: J. Japan Inst. Met. Mater. 80 (2016)

pp.480 – 486

[22] T. Asano *et. al.*: J. Inst. Met. Mater. 47 (1983) pp1115-1122

[23] K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima.: J.Appl.Phys. 53 (1982) pp5354-5356

[24] H. Sekine, T. Takeuchi and K. Tachikawa: IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981)
pp.383 – 386

[25] E. Helfand, N. R. Werthamer.: Phys. Rev. B 23 (1964) pp. 686 – 688

[daiichijisiken]

[26] M. Kiuchi, K. Noguchi, T. Matsushita, T. Kato, T. Hikata, K. Sato: Physica C 278
(1997) pp.62-70

[27] 生田目 雅章: 京都大学大学院工学研究科修士論文 (1987)

[28] 田邊 裕也、木内 勝、小田部 莊司、松下 照夫、文珠 義之、水田 泰次、太刀川 恭治、長村 光造: 電気学会研究会資料 44 – 55 (2016) pp.12 – 16

謝辞

本研究を行うにあたり、小田部 荘司教授から熱心なご指導を頂きまして、深く御礼申し上げます。小田部先生には、研究全般の知識から価値観など多岐にわたりご教授いただきました。

木内 勝准教授から、修士論文執筆にあたり多大な迷惑をお掛けし、人への指示の出し方から感情の制御など研究以外の事柄についてもご教授いただきました。

松下 照男名誉教授には、超伝導の基礎的な知識に関してご教授いただきました。

試料作製元である株式会社大阪合金工業所の水田 泰次氏、文珠 義之氏にはこのような稀有な研究を手伝える機会を頂き、深く感謝いたします。

物質・材料研究機構特別名誉研究員である太刀川 恭治生と益財団法人応用科学研究所特別研究員である長村 光造先生からは、測定結果に対する考察から学会の予稿の添削まで幅広くご助力頂き、感謝しております。

また、SQUID による Nb_3Sn 試料の測定及び測定データの解析においては、学部 4 年の米中 友浩氏、米塚 里奈氏からご助力をいただきました。心から感謝申し上げます。

同期の谷村 賢太氏、柏木 啓氏、先輩である木戸 竜馬氏、平松 佑太氏、技術職員の新山 誠二氏には、精神衛生面で支えてくださりまして感謝しています。

最後に、公私ともにお世話になりました、小田部・木内研究室の皆様には深く御礼申し上げます。

研究業績

国際学会

1. Y. Tanabe, *et al.*: “Upper critical fields and critical current densities of Nb₃Sn doped with (Ti, Ta) or (Ti, Ga)”, 29th International Symposium on Superconductivity, Tokyo International Forum, December 15 2016.
2. Y. Tanabe, *et al.*: “Upper critical fields and critical current densities of Nb₃Sn doped with fourth elements”, 30th International Symposium on Superconductivity, Iino Hall and Conference Center, December 15 2017.

国内学会

1. 田邊 裕也, 木内 勝, 小田部 莊司, 松下 照男, 文珠 義之, 水田 泰次, 太刀川 恭治, 長村 光造 「(Ti,Ta)または(Ti,Ga)を添加した Nb₃Sn の上部臨界磁界及び臨界電流密度特性」、電気・情報関係学会九州支部第 69 回連合大会、宮崎大学 木花キャンパス 平成 28 年 9 月 30 日
2. 田邊 裕也ら: 「(Ti,Ta)または(Ti,Ga)を添加した Nb₃Sn の上部臨界磁界及び臨界電流密度特性」、超電導スクール 2016、産業技術総合研究所 つくば西 TIA 連携棟 平成 28 年 12 月 16 日
3. 田邊 裕也ら: 「(Ti,Ta)または(Ti,Ga)を添加した Nb₃Sn の上部臨界磁界及び臨界電流密度特性」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、平成 29 年 5 月 15 日
4. 田邊 裕也ら: 「第四元素を添加した Nb₃Sn の上部臨界磁界及び臨界電流密度特性」、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、平成 29 年 9 月 6 日