

(解説)

高電流分散Sn法による超電導マグネット向けNb₃Sn線材

川嶋慎也*¹

Development of High-current Distributed-tin Nb₃Sn Wire for Superconducting Magnets

Shinya KAWASHIMA

要旨

本稿では、分散Sn法によって臨界電流密度 (J_c) を高めた、高性能なNb₃Sn超電導線材について報告する。SnおよびTiの拡散を均一化し、さらにTiの添加量を改善することにより、温度4.2 K、外部磁場16 Tにおいて1,100 A/mm²の J_c を達成した。CERN（欧州原子核研究所）で計画されているFCC（Future Circular Collider）の目標は、4.2 K、16 Tで J_c が1,500 A/mm²と設定されている。この目標達成を目指して、複数あるNb₃Snの製法の中から分散Sn法を選択した。この製法は内部Sn法の一つであり、断面積内に多くのNbとSnを配置できることから、大量のNb₃Snを生成することで高い J_c を得ることが期待できる。本研究により、Snの拡散状況と添加元素を制御することにより、Nb₃Sn組成が均一に微細な組織となり、16 Tにおいて高い J_c を達成することが可能となった。

Abstract

This paper reports on a high-performance Nb₃Sn superconducting wire whose critical current density (J_c) has been increased by the distributed-tin method. The homogenized diffusion of Sn and Ti, as well as the improved amount of Ti addition, have achieved a J_c of 1,100 A/mm² at a temperature of 4.2K and an external magnetic field of 16T. The target for J_c in the Future Circular Collider (FCC) planned by the European Organization for Nuclear Research (CERN) is set to 1,500 A/mm² at 4.2K and 16 T. With the aim of achieving this goal, the distributed-tin method has been selected from several Nb₃Sn manufacturing methods. Being a type of internal-tin method, this allows large amounts of Nb and Sn to be arranged in a cross section and is expected to generate a great amount of Nb₃Sn to achieve high J_c . In accordance with this study, controlling the diffusion state of Sn and amount of additive elements results in a structure with a fine and homogenous Nb₃Sn composition, which enables achieving the high J_c at 16 T.

検索用キーワード

超電導, 超伝導, 線材, Nb₃Sn, ニオブサンスズ

ま え が き = 世界最高エネルギーの陽子衝突型加速器であるCERN（欧州原子核研究機構）の大型ハドロン衝突型加速器（Large Hadron Collider, 以下LHCという）は、2012年にヒッグス粒子発見という大きな物理的成果をもたらした。現在のLHCは加速器リングの周長が27 km、設計衝突エネルギーは7 TeV（重心系で14 TeV）であるが、より重い質量を有する超対称性粒子の発見などを目指して、加速器性能を大幅に向上させた次世代円形衝突型加速器（Future Circular Collider, 以下FCCという）の計画が持ち上がっている。FCCでは周長を100 kmとし、重心系衝突エネルギーを100 TeVとすることが目標値とされている。これを実現するための主要な技術的課題の一つが、加速器に用いられる超電導磁石の高磁場化である。その実現の鍵を握るのが、外部磁場 (B) に対して高い臨界電流密度 (J_c) となる磁場特性（以下、 J_c - B 特性という）を有する超電導線材の開発である。

当社のグループ会社であるジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) (JASTEC) は国内唯一の超電導専門メーカーであり、超電導線材と超電導マグネットの製造販

売を行っている。JASTECが製造販売している超電導線材はNbTi線材とNb₃Sn線材である。このうち、NbTi線材は主に10 T以下の磁場を発生する応用機器（MRI、リニアモーターカーなど）に用いられ、さらに高い磁場が必要とされる高磁場NMR用超電導マグネットなどにはNb₃Sn線材が使用される。

当社グループでは、1990年代よりNMR用超電導マグネットに用いるNb₃Sn線材に注力した開発を進めている。NMRの感度は磁場強度の3/2乗に比例して向上することから、タンパク質の分子構造解析などバイオ分野ではNMRマグネットの高磁場化の要望がある。そこで、Nb₃Snの臨界磁場23.4 Tに近づく超高磁場向けに、高 J_c 線材の開発を行ってきた。

1. 開発目標

近年、ビスマス (Bi) 系やイットリウム (Y) 系と呼ばれる液体窒素温度77 K (-196℃) 以上で利用可能な、いわゆる高温超電導の研究が盛んである。しかし、実用化が進んで応用製品に用いられている超電導材料は、液体ヘリウム温度4.2 K (およそ-269℃) 以下で使用され

*¹ 技術開発本部 材料研究所

るいわゆる低温超電導のNbTiとNb₃Snの2種類のみである。表1に、代表的な超電導材料の特性を示す。臨界温度 (T_c) や臨界磁場 (B_c) が高いほうが望ましいが、加えて化学的に安定で、コストや量産性に優れていることも重要である。

FCC向け超電導線材の候補としては、コストや量産性の点からNb₃Snが有力である。しかし、FCC向けにはNb₃Sn線材の外部磁場16Tにおける J_c の目標値は1,500 A/mm²と高いレベルに設定されている。世の中で商品化されている線材の中で最も高い特性を示すものでも $J_c = 1,200$ A/mm²程度であり^{1), 2)}、非常にチャレンジングな目標となっている。これに対して、当社グループでは高磁場NMRマグネット向けに分散Sn法(Distributed Tin, 以下DT法という)を用いたNb₃Sn線材の開発を行っている。

Nb₃Snの代表的な製造方法として、ブロンズ法、内部Sn法、そしてDT法がある。ブロンズ法が最も一般的であり、量産に用いられているが、外部磁場16Tにおける J_c が300 A/mm²程度であり特性が低い。ブロンズ法に次ぐ方法として、内部Sn法がある。内部Sn法は高 J_c が実現しやすく、上述の世界最高レベル $J_c = 1,200$ A/mm²も内部Sn法によるものであるが、その反面で製造コストが高く量産化が難しい。いっぽう、DT法は内部Sn法と比較して量産向きではあるが高 J_c 化が難しいとされており、当社グループの開発でも16Tでの J_c は従来800 A/mm²程度であった。そこで、FCC加速器などへの適用を目指し、DT法によって外部磁場16Tで1,500 A/mm²という高い J_c を実現するNb₃Sn線材の開発に取り組んだ。

表1 超電導特性
Table 1 Superconducting properties

Sample name	NbTi	Nb ₃ Sn	Bi-based	Y-based
Crystal structure	BCC	A15	Perovskite	
T_c (K), (°C)	9.9, -263	18.5, -255	110, -163	90, 183
B_c (T) at 4.2K	12.5	26	—	—

2. DT法の製造方法と高 J_c 化の設計

2.1 DT法の製造方法

DT法によるNb₃Sn線材の代表的な製造方法を図1に示す。初めにNb棒を無酸素銅ケースに入れ、静水圧押出と伸線加工を行って六角断面形状のNb単芯線を作製する。つぎに、数100本のNb単芯線を再び無酸素銅ケースに充填して静水圧押出と伸線加工を行い、六角断面形状のNb多芯線(以下、Nbモジュールという)を作製する。これとは別に、Ti添加量が数wt%のSn-Ti合金棒を無酸素銅パイプに挿入し、伸線加工により六角断面形状のSn単芯線(以下、Snモジュールという)を作製する。最後に、所望の厚さの無酸素銅パイプの内側にNbバリア(後の熱処理で無酸素銅パイプへのSnの拡散を防ぐ拡散障壁)を配置し、その中に複数のNbモジュールとSnモジュールを組み込んで伸線加工を行うことで、DT法によるNb₃Sn線材が完成する。この最後の伸線の後には熱処理(以下、Nb₃Sn生成熱処理という)を施して、SnモジュールのSnとTiをNbモジュールへ拡散・反応させることで最終的にNb₃Snを生成させる。今回は、従来のDT法において標準的な650°Cで200hの熱処理を施した。

2.2 高 J_c 化の指針と線材設計

Nb₃Sn超電導線材を高 J_c 化する指針としては、①化学量論組成Nb:Sn=3:1、②Nb₃Sn面積率増加、③Nb₃Sn結晶粒微細化が挙げられる。①では、Nb₃Snの組成比が3:1のときに、 T_c と B_c が最も高くなる。②では、線材断面内のNb₃Sn占積率が大きいほど J_c が高くなる。また③では、Nb₃Sn相の磁束ピン止め点はNb₃Sn結晶粒界であるため、微細で等軸な結晶粒である場合に高い J_c 特性が得られる³⁾。Nb₃Snへの代表的な添加元素としてTiが挙げられ、 B_c の向上に加えて、Nb₃Snの生成促進によるNb₃Snの微細化にもTiは寄与する⁴⁾。

ここでは、全5種のサンプルを作製した。表2に、それぞれの線材の諸元を示す。サンプル1A, 1B, 1Cは最終線径以外の仕様は同じであり、最終線径を変更する

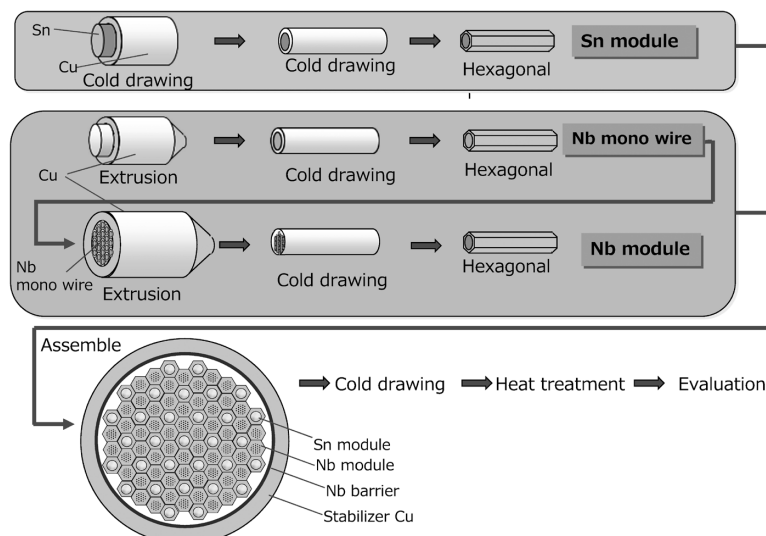


図1 DT法Nb₃Sn線材製造方法概略
Fig.1 Outline of DT Nb₃Sn wire manufacturing method

表 2 DT法 Nb₃Sn 線材の諸元

Table 2 Specifications of the distributed tin Nb₃Sn wires

Sample name	1A	1B	1C	2A	2B
Wire diameter (mm)	0.80	0.75	0.64	0.80	0.80
Nb area ratio within barrier (%)	47.1	47.1	47.1	48.0	48.0
Nb filament diameter (μm)	2.0	1.8	1.6	1.2	1.2
Nb module diameter (μm)	60	56	48	32	32
Sn diffusion distance (μm)	60	56	48	32	32
Ti ratio within barrier (wt.%)	0.55	0.55	0.55	0.44	0.38
Cu / non-Cu ratio	0.34	0.34	0.34	1.1	1.1

ことにより Sn, Ti の必要拡散距離を変化させた。ここで, Sn, Ti の必要拡散距離とは, 隣接する Nb モジュールと Sn モジュールの中心間距離と定義する。

また, 2A, 2B は 1C に対して Sn の必要拡散距離を短縮し, さらに Sn 中に添加する Ti の量を変更することにより, Ti の割合を変化させて J_c の特性改善を試みた。

2.3 実験方法

伸線後の線材に熱処理を施した特性評価サンプルに対して, 臨界電流の測定を 12~19 T の磁場中にて実施した。得られた臨海電流の値を線材の断面積で除すことで, 臨界電流密度 J_c を求めた。一部のサンプルについては, 走査電子顕微鏡 (以下, SEM という) および電子プローブマイクロアナライザー (以下, EPMA という) で線材断面の組織観察を行った。3.1 節に, J_c 特性の測定および組織観察の結果を示す。

また, FCC 向け Nb₃Sn 線材は, 最終的には複数の Nb₃Sn 線材を束ねて, より線化して使用されることになっている。その際に Nb₃Sn 線材に対して圧縮の変形が加わり, Sn の拡散距離の変化や, Sn 拡散障壁である Nb バリアが破れることにより Sn の安定化銅への漏れが発生し, J_c の低下が起こりうる。そのため, 10% 圧延テストで性能を評価する模擬テストが要求されている。圧延テストを実施した結果については, 3.2 節で述べる。

3. 結果および考察

3.1 J_c 特性

図 2 に, Nb₃Sn 生成熱処理後のサンプル 1A における Nb モジュール内の Sn および Ti の EPMA マッピングと,

2本のラインで囲まれた範囲 (図中「Measured Area」) の平均ライン分析結果を示す。縦軸の単位は wt% である。Sn マッピングの結果から, Nb モジュール全体の Sn 濃度の範囲は約 32~34wt% (24~28at%) であった。また, 生成された Nb₃Sn の Nb および Sn 比は, 高 J_c 化の指針①化学量論的組成 Nb : Sn = 3 : 1 から大きな乖離はなかった。ここで, Sn は Sn モジュールから Nb モジュールに拡散しているが, ライン分析では Nb モジュール内で Sn 濃度の勾配が観察された。これは, Sn の必要拡散距離と相関している。つまり, Sn 濃度は Sn の必要拡散距離が長くなるにつれて減少する傾向があり, この結果は図 2 の Ti の EPMA マッピングでも同様であった。

つぎに, 高 J_c 化指針における ② Nb₃Sn 面積率増加, ③ Nb₃Sn 結晶粒微細化の観点から, さらに詳細に分析を行った。図 3 に, Nb₃Sn 生成熱処理後のサンプル 1A の破面 SEM 画像を示す。Sn モジュールに近い Nb モジュールの外縁付近では全体として微細な Nb₃Sn 結晶粒が確認されたが, Sn モジュールから離れた Nb モジュール中央部では Nb₃Sn 結晶粒が粗大であり, 図中の丸内に示すように未反応の純 Nb も確認された。図 4 に示すように, Sn の必要拡散距離が短いサンプル 1C では, Sn モジュールから遠く離れても Nb₃Sn 結晶粒は微細であり, 未反応の Nb は観察されなかった。

図 5 に, これらのサンプルの J_c - B 特性を示す。Sn の必要拡散距離が短くなるにつれ, J_c が向上することが確認できる。サンプル 1C の J_c はサンプル 1A と比較して 20% 向上し, 4.2 K, 16 T で 1,025 A/mm² を達成した。これは, Sn の必要拡散距離が長い場合には, Sn 不足によ

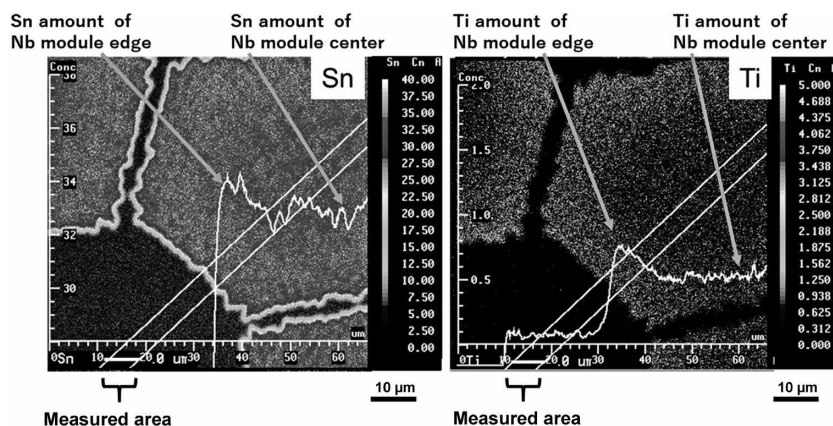


図 2 熱処理後のサンプル 1A の Sn, Ti の EPMA マップ

Fig.2 Local EPMA mappings of Sn and Ti on the cross-section of sample 1A after heat treatment

る生成 Nb_3Sn 量の減少と、Ti不足による生成 Nb_3Sn の粗大化が、 J_c 低下の要因になるためと考えている。これらの結果から、さらにSnの必要拡散距離の低減とTi添加量の最適化を行ったサンプル2A, 2Bについて、 J_c - B 特性をサンプル1Cと比較した結果を図6に示す。サンプル2Aの J_c は $1,137 A/mm^2$ (4.2 K, 16 T) にまで向上し、

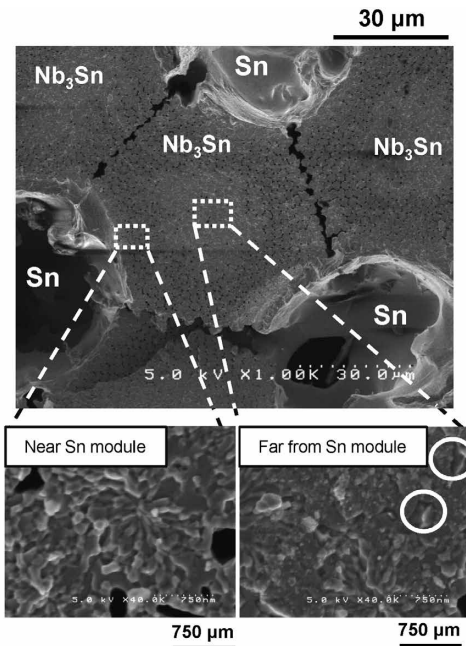


図3 熱処理後のサンプル1Aの破面SEM

Fig.3 SEM images on the fractured cross-section of the sample 1A after heat treatment

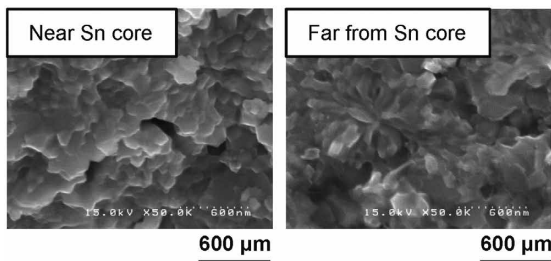


図4 熱処理後のサンプル1Cの破面SEM

Fig.4 SEM images on the fractured cross-section of the sample 1C after heat treatment

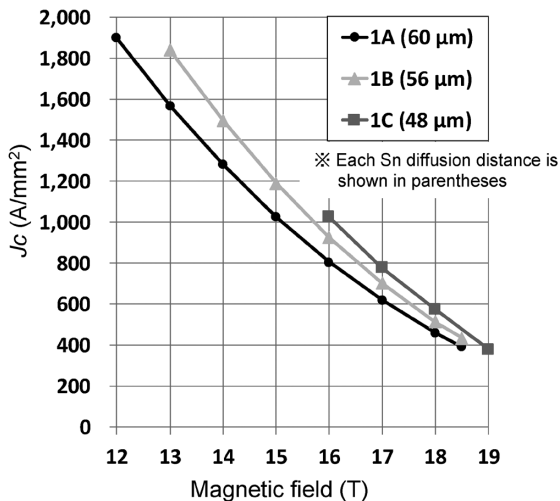


図5 サンプル1A, 1B, 1Cの J_c - B 特性

Fig.5 J_c versus magnetic field of the sample 1A, 1B and 1C

世の中で商品化されている線材のトップレベルとなる $1,200 A/mm^2$ (4.2 K, 16 T) に匹敵するまで向上した。

3.2 圧延テスト

FCCが定める圧延テストの規格では、10%減面圧延後の J_c が圧延前と比較して95%以上であることが仕様とされている。高 J_c を達成したサンプル2A, 2Bの ϕ 0.8 mmの丸線に対して、圧延率による J_c の変化を調査するために、仕様の10%に加えて15%, 20%の圧延も実施して J_c 評価を行った。それぞれのサンプルを各圧延率で圧延した後の16 Tにおける J_c を評価し、それらを圧延前(圧延率0%)の16 Tでの平均 J_c で規格化した値(以下、規格化 J_c という)を図7に示す。サンプル2Bの圧延率15%, 20%での J_c は測定不良で評価できなかった。圧延率10%におけるサンプル2A, 2Bの圧延後の規格化 J_c は、それぞれ108%, 101%と劣化は見られなかった。圧延率を高めると低下傾向を示したが、2Aでは圧延率15%でも圧延前の95%以上の J_c を示し、規格化 J_c は100%であった。

圧延後に熱処理を施した各サンプルのSEM像を図8に示す。いずれもフラットに変形した圧延面に対してエックス字の方向にSnの変形跡が見られ、圧延率が増加するにしたがいその傾向が大きくなることが確認できた。また、圧延率10%ではモジュール部最外周のCuとの界面に設置しているNbバリアに破れは確認されなかったが、圧延率が大きくなるにつれてNbバリアの破れ

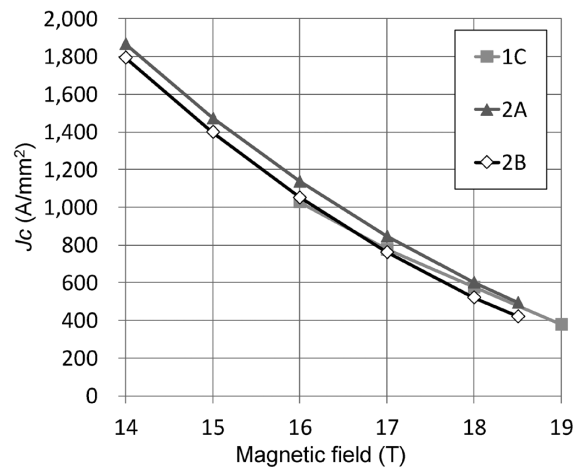


図6 サンプル1C, 2A, 2Bの J_c - B 特性

Fig.6 J_c versus magnetic field of the sample 1C, 2A and 2B

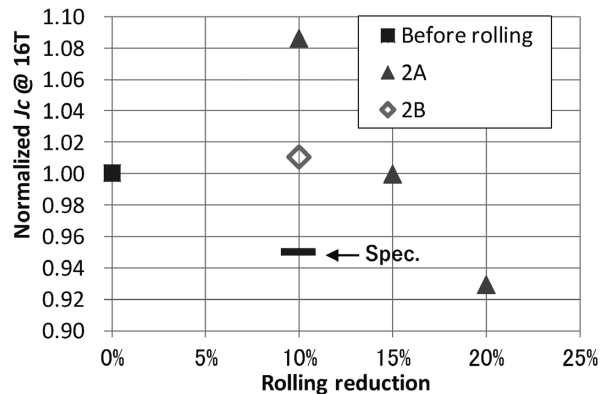


図7 圧延前後の J_c 変化

Fig.7 Change of J_c before and after rolling

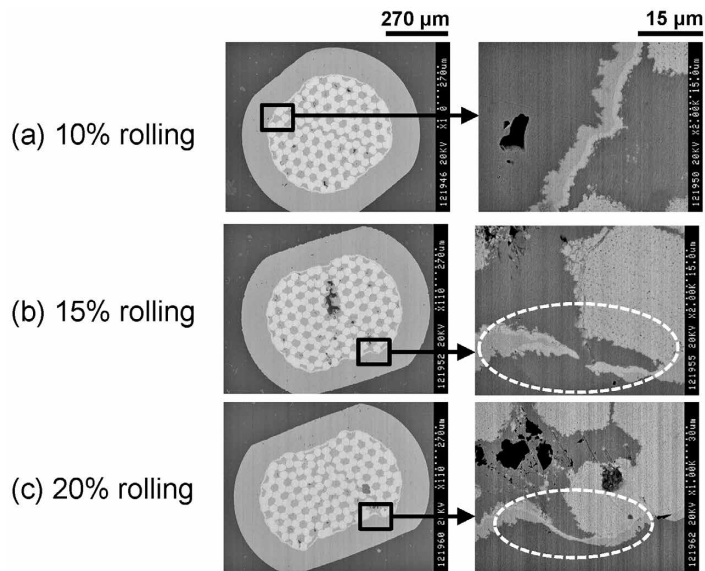


図8 圧延および熱処理後のSEM
Fig.8 SEM images after rolling and heat treatment

およびSn漏れが確認された（右図中の破線丸内）。Nbバリアが破れた箇所から熱処理中にSnが最外周の安定化銅へ拡散し、Nbと反応するSn量が低下したことにより圧延率20%のサンプルでは J_c の低下が発生したと考えられる。

むすび = 将来計画されている大型陽子衝突型加速器FCC向けなどの高磁場超電導マグネットへの適用を目的に、当社で開発しているDT法Nb₃Sn線材について報告した。断面設計の改善によりSnの必要拡散距離を低減してSnおよびTiの拡散を均一化し、さらにTi添加量の最適化を行うことにより、温度4.2 K、外部磁場16 Tにおける臨界電流密度 J_c を当社での従来特性から40%以上も改善し、世界トップクラスに匹敵するレベルにまで性能向上できた。FCCの仕様で求められる16 Tで1,500 A/mm²という目標に向けては、ZrやHfの添加などNb₃Sn結晶粒のさらなる微細化による高 J_c 化に取り組んでいる。

また、加速器向けのマグネットに求められる圧縮変形を模擬した圧延テストでも仕様を満足し、高い J_c 特性と変形後の特性劣化が少ないロバスト性とを両立することを確認した。

より高い磁場を発生する超電導マグネットを開発するためには、使用するNb₃Sn線材の高 J_c 化が今後も必須である。合わせて、超電導アプリケーションの拡大には、線材の低コスト化や量産化技術の確立も重要である。こうした観点を持ちつつ、今後もNb₃Sn線材の開発を通じて超電導材料技術の発展に寄与していきたい。

参 考 文 献

- 1) M.B. Field et al. IEEE Trans. Appl. Supercond. 2014, Vol.24, No.3, Article6001105.
- 2) A. Ballarino et al. IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015, Vol.25, No.3, Article6000906.
- 3) K. Tachikawa. TEION KOGAKU. 2010, Vol.45, No.3, p.88-98.
- 4) T. Asasno et al. Transactions of the Japan Institute of Metals. 1986, Vol.27, No.3, p.204-214.