Nb₃Sn 線材におけるブロンズマトリックスの安定化 Cu への変換*若田 光延[†], 竹内 孝夫The Conversion of the Bronze Matrix into the Stabilizing Cu in Nb₃Sn Wires*Mitsunobu WAKATA[†] and Takao TAKEUCHI

Synopsis: We have found the condition to remove Sn from bronze by oxidation. The reactions are the oxidation of Sn at the surface of bronze and the diffusion of Sn from inside bronze toward the surface. The reaction rate is dominated by the later. This technique has been adapted to the internally stabilized Nb₃Sn wires. It has been expected that the removal of Sn is perfect and the volume fraction of Cu increases from 19.2% to more than 65%. However, Sn removal enhances the conductivity of the wire at low temperature by no more than 40%. The theoretical estimation about the volume fraction of each component after the reactions suggests that (6~10)% of volume fraction of Kirkendall voids remain in the Cu matrix. (Translation of the article originally published in Cryogenics 45 (2005) 645-652)

Keywords: Nb₃Sn wires, bronz matrix, Sn removal, oxidation and diffusion, J_c without Cu

1. はじめに

固相反応法による Nb₃Sn 線材¹⁾は多数の Nb₃Sn フィラメント、低 Sn 濃度ブロンズマトリックス、安定化 Cu 及び Nb, Ta, V 等の拡散バリヤからなる。多くの場合、微量の Ti がブロンズマトリックスに含まれる。応用に重要な安定化 Cu を除く断面積当りの臨界電流密度: $J_c^{\text{without Cu}}$ は Nb₃Sn フィラメントの臨界電流密度: J_c^{SC} よりかなり低くなっている。

本研究では、この比を 1 に近づけることを目的とし、外部安定化されていない Nb₃Sn 線材の残留ブロンズマトリックスから Sn 及び Ti を酸化除去することを試みた。まず、Cu, Sn 及び Ti の酸化に関する熱力学をまとめ、Cu は酸化されずに Sn 及び Ti が酸化される条件を明らかにした²⁾。その結果、そのための雰囲気中の酸素分圧は 10^{-10} atm 程度以下に制御する必要があることが判明した。このような雰囲気に、O₂ と N₂ ないし Ar との混合ガスは次の 2 つの理由で用いることができない。そのような超低酸素分圧のモニターが困難なばかりでなく、酸化によって酸素が消費されるため、一定の酸素分圧に保持することも困難である。このような雰囲気制御には CO/CO₂ ないし H₂/H₂O 混合ガスが

有用であることも知られている。我々は後者を選択し、熱力学的な考察に基づき、H₂/H₂O 比が一定な雰囲気供給装置を開発した。

ブロンズからの Sn の除去は酸化だけでなく Sn のブロンズ中の拡散も関与する。従って、本反応系では熱力学よりも動的な観点がより重要となる。そこで、ブロンズ線を用いて Sn の除去に有効な条件把握の基礎実験から始めた。熱処理中の線材試料の抵抗のモニターは Sn の拡散過程や酸化過程の観察に極めて有効であった。Sn の酸化除去のためには温度は 963 K 以上、Cu₂O 平行酸素分圧直下の酸素分圧が必要であることが分かった。

Nb₃Sn 線材のブロンズマトリックスからの Sn の除去には内部安定化ブロンズ法線材を用いた。本線材の推奨熱処理温度(時間)である 963 K(96 hr)は Sn の酸化除去には低すぎるため、1,023 K(49 hr)を標準熱処理条件とし、Sn の酸化除去時間: z として 0, 10, 35, 40 (又は 41) hr を調べた。

2. Cu, Sn 及び Ti の酸化に関する熱力学

高温: T における、(a) Cu, (b) Sn 及び(c) Ti の酸化反応は

と表される。(s), (l)及び(g)は固相、液相及び気相を意味する。これらの反応の Gibbs 自由エネルギー変化: ΔG_j ($j=a, b, c$)は

$$\Delta G_j = \Delta G_j^0 - \alpha_j T \ln T + \beta_j T \quad J \quad (2)$$

Received August 15, 2005

* 原著論文は Cryogenics 45 (2005) 645-652 に掲載
(独)物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
Superconducting Materials National Institute for Materials
Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

[†] E-mail: WAKATA.Mitsunobu@nims.go.jp

Table 1 Constants in Equation (2) and effective temperature range

Oxide	ΔG_j^0 : J	α_j : J/K	β_j : J/K	Temperature range: K
Cu ₂ O	-339,000	14.2	247	298 ~ 1,356
SnO ₂	-528,400	0	231.5	506 ~ 1,100
TiO ₂	-910,000	0	173	298 ~ 2,080

Fig. 1 The temperature dependence of the equilibrium oxygen partial pressure for the oxidation of (a) Cu, (b) Sn and (c) Ti, respectively.

と表される²⁾。定数、 ΔG_j^0 , α_j , β_j 及び本式の成立温度領域を **Table 1** に記す。これらの反応の平衡定数: K_j と平衡酸素分圧: $PO_{2(j,T)}$ はバルク材料の表面酸化の場合、

$$-\ln K_j = \ln PO_{2(j,T)} = \Delta G_j / RT \quad (3)$$

の関係にある。 $R=8.3144 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ は気体定数である。従って、平衡酸素分圧は(2)及び(3)式から求めることができる。

Fig. 1 に(800~1,053) K の温度範囲での各平衡酸素分圧を示す。図において、直線(a)上では Cu と Cu₂O とが共存し、線の上または下では Cu₂O または Cu のみが存在する。従って、Cu-Sn-Ti 合金を直線(a)と(b)の間の領域で熱処理すれば、Sn と Ti とは酸化され、Cu は酸化されないことが期待できる。このためには雰囲気中の酸素分圧は 10^{-10} atm 程度以下に制御する必要がある。

このような超低酸素分圧雰囲気制御には CO/CO₂ ないし H₂/H₂O 混合ガスが有用であることも知られている²⁾。後者の場合、混合ガス中の H₂O が高温で

の反応で分解し、酸素が供給される。本反応の Gibbs 自由エネルギー変化は(298~2,500) K の温度範囲では

$$\begin{aligned} \Delta G_d &= 492,000 - 109.6T \quad \text{J} \\ &= RT \ln(P^2 \text{H}_2\text{O} / P^2 \text{H}_2 PO_2) \end{aligned} \quad (4)$$

と表される。ここで、 $PH_2\text{O}$ と PH_2 は H₂O と H₂ の分圧である。上式から H₂/H₂O 比は $[PO_2]^{-1/2}$ に比例し、温度に依存する比例定数を持つことが分かる。 PO_2 に各酸化物の平衡

Fig. 2 The temperature dependence of the equilibrium H₂/H₂O ratio for the oxidation of (a) Cu, (b) Sn and (c) Ti, respectively.

酸素分圧を代入すれば、対応する平衡 H₂/H₂O 比を温度の関数として求めることができる。**Fig. 2** に(800~1,053) K の温度範囲での結果を示す。

1,023 K において、Cu₂O の平衡酸素分圧は $2.85 \times 10^{-10} \text{ atm}$ であり、対応する H₂/H₂O 比は 1.18×10^{-5} である。もし、 $PH_2\text{O}=1 \text{ atm}$ とすると、 $PH_2=1.18 \times 10^{-5} \text{ atm}$ となる。従って、我々の実験に必要な雰囲気では、 $PH_2\text{O} \gg PH_2 \gg PO_2$ が成り立つ。こうした場合、雰囲気中の H₂/H₂O 比は温度に依存せずほぼ一定に保たれる。更に、酸化によって酸素が消費されても、(1d)式により別の酸素が供給され酸素分圧は一定に保たれる。

温度: $T(\text{K})$ における H₂O の蒸気圧は

$$\log p(\text{atm}) = -2,900/T - 4.65 \log T + 19.732 \quad (5)$$

で与えられる²⁾。そこで、H₂濃度: x の Ar- H₂ 混合ガスを暖められた水中に導入すると、バブリングされた雰囲気には $p \text{ atm}$ の H₂O、 $(1-p)x \text{ atm}$ の H₂ 及び $(1-p)(1-x) \text{ atm}$ の Ar が含まれる。このようにして、H₂/H₂O 比が $(1-p)x/p$ の混合ガスが得られる。

3. H₂/H₂O 比が一定の混合ガス供給装置の開発

Fig. 3 に開発した装置の概略図を示す。本雰囲気制御炉は鈴木商館(株)により製作された。本装置では 2 種類の雰囲気制御が行なわれる。一方は極度に酸素分圧の低い Ar 雰囲気であり、酸化の影響が無視できる熱処理に用いられる。このために、配管中に Ti フォイルが挿入され、約 873 K に加熱が可能となっている。本ゲッター装置は真空断熱構造とした。

石英炉芯管を真空引き・Ar ガス置換した後、排ガス中の酸素分圧を酸素濃度計: TORAY LC-850 でモニターした。

Fig. 4 にその時間変化を示す。白丸はゲッター装置を加熱しなかった場合の、黒丸は加熱した場合のデータである。ゲッター作用により極めて短時間に酸素濃度計の測定限界以下に達することが分かる。尚、本研究では全てのガス流

Fig. 3 A schematic drawing of the developed apparatus.

Fig. 4 Time dependence of PO_2 of the exhaust gas after evacuating the muffle and exchanging the atmosphere into Ar with and without heating the Getter.

量は約 300 sccm とした。

他の雰囲気は H_2/H_2O 比が一定な混合ガスである。Fig. 3 に示すように、水槽はブレイドヒーターで加熱でき、上表面を除き、表面が断熱材で被覆されている。水槽から炉までの配管は H_2O の凝集を防止するためベルトヒーターで水槽温度以上に加熱できる。配管の炉側の端末は過熱が不可能なため、真空断熱構造とした。1組のマニホールは通常、O-リングの保護のために水冷されるが、それでは H_2O の凝集が起こる。そこで、水冷は止め、O-リングをパフフロエラストマー製とした。殆どの合金は高温での本雰囲気で酸化される。そこで、温度制御とモニターを兼ねる K 熱電対はアルミナチューブを被覆・密封した。熱処理中の線材試料の抵抗は 4 端子法でモニターした。電極にはセラミックスチューブで絶縁した Cu 線を用いた。

4. ブロンズからの Sn の酸化除去基礎実験

Sn の酸化除去基礎実験用に直径 0.643mm の Cu- y wt.%Sn 線 ($y = 0, 0.82, 3.29$) を準備した。これらの線材の Ar ガス中、1,023 K から室温までの抵抗変化を測定した。抵抗率: ρ (Ωm) の温度依存性を Fig. 5 に示す。この温度依存性は直線に近い二次関数で近似できた。これを 273 K 及び 1,023 K で直線近似すると、

Fig. 5 The temperature dependence of resistivity for bronze wires with $y = 0, 0.82, 3.29$.

Fig. 6 Cu- Cu_2O and Sn- SnO_2 equilibrium lines. The resistance of a bronze wire is decreased or unchanged when it is heated at the condition denoted by open circles such as (a), (d) and (e), or closed circles such as (b) and (c), respectively.

$$\rho = 1.66 \times 10^{-8} + 6.96 \times 10^{-9}y + 6.68 \times 10^{-11}(T-273) \quad (6a)$$

$$\rho = 7.35 \times 10^{-8} + 7.24 \times 10^{-9}y + 8.58 \times 10^{-11}(T-1,023) \quad (6b)$$

となった。即ち、抵抗率は Sn 濃度: y に比例し、温度に依存する項は y には依存しない。

これらの線材の抵抗率の温度依存性は Ar 中では可逆であるが、混合ガス雰囲気中ではそうではない。ブロンズ線の抵抗率は H_2/H_2O 比に依存し、増加する場合、減少する場合、変化しない場合がある。X 線回折により抵抗率は Cu_2O と SnO_2 とが形成される場合に増加し、 SnO_2 のみが形成される場合には減少することが分かった。Cu- Cu_2O 及び Sn- SnO_2 共存線が示された Fig. 6 に、ブロンズ線の抵抗が減少した場合を白丸で、抵抗変化がなかった場合を黒丸で示した。前者は図に記した破線の下側、後者は上側に位置する。

この結果を基に、 $y=0.82$ のブロンズ線を Ar 中で 1,023 K まで加熱後、雰囲気を H_2/H_2O 比が 1.38×10^{-5} の混合ガスに置換し、36 hr 保持した。この間の抵抗減少は Fig. 7 に示すように初期は時間 t の 1/2 乗に比例する。ある程度経過すると比例関係からずれ始め、最終的には抵抗減少が飽和し

Fig. 7 Time dependence of the resistivity for the bronze wire with $y=0.82$ at 1,023 K

Table 2 $\rho(273\text{ K})$, $\rho(18\text{ K})$ and RRR for bronze wires before and after Sn removal.

y	Sn Removal	$\rho(273\text{ K}); \Omega\text{m}$	$\rho(18\text{ K}); \Omega\text{m}$	RRR
0.82	before	2.33×10^{-8}	6.26×10^{-9}	3.73
	after	1.74×10^{-8}	6.61×10^{-11}	264
3.29	before	3.93×10^{-8}	1.72×10^{-8}	2.29
	after	1.95×10^{-8}	1.24×10^{-10}	158

たように見える。こうした振る舞いは、ブロンズからの Sn の酸化除去は拡散反応律速の酸化・拡散反応と推定される。実際、Fig. 6 の破線の下側で $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比を変えても、抵抗の減少率に変化は見られなかった。 $y=3.29$ のブロンズ線でも同様の振る舞いが見られたが 80 hr の酸化除去時間が必要であった。表面に形成された酸化物の付着力は極めて弱く、容易に剥離できた。剥離後の線材の直径は 0.63 mm であった。

2 種類のブロンズ線の酸化除去前後の RRR 評価を行なった。後述の Nb_3Sn 線材との比較のため、 $\rho(273\text{ K})/\rho(18\text{ K})$ を RRR と定義した。結果を Table 2 に示す。ブロンズ線の

Fig. 8 The cross sectional photograph for the internally stabilized bronze processed Nb_3Sn wire before heat-treatment.

Table 3 The specification of the internally stabilized bronze processed Nb_3Sn wires.

Wire Diameter	0.994 mm	Sn Concentration	14.2 wt. %
Cu Ratio	0.238	Bronze Ratio	2.4
No. of Filaments	~8,480	R.H.T.C. ⁽¹⁾	963K-96hr
Twist Pitch	51 mm	RRR	392
Constituent		Size	Volume Fraction (%)
Cu	Stabilizer	ϕ 0.436 mm	19.2
Nb	Diffusion Barrier	9.8 μm^2	1.8
	Filaments	ϕ 5 μm	22.0
Cu-Sn Alloy	Inner Part	217 μm^2	37.3
	Outer Part	51.6 μm^2	19.7
I_c at 4.2K by 10 $\mu\text{V/m}$ Criterion		12T	14T
		272 A	228 A
		16T	189 A

⁽¹⁾ Recommended Heat-Treatment Condition.

RRR は 10 未満であったが、Sn の酸化除去でいずれも 100 以上と安定化に有効な値となった。

5. Nb_3Sn 線材残留ブロンズからの Sn の酸化除去

用いた線材は古河電工製内部安定化ブロンズ法 Nb_3Sn 線材である。Fig. 8 に熱処理前の断面写真を、又、Table 3 に線材の仕様を示す。ブロンズマトリックスには Ti が添加されているがその量は不明である。Cu 中の Ti の拡散係数は Sn のそれに比べ大きいので、マトリックスからの酸化除去に関しては Ti の添加の効果は無視できる。各構成要素のサイズと体積率は断面写真の各部の質量から求めた。Fig. 6 から推奨熱処理温度でのブロンズマトリックスからの Sn の酸化除去は困難である。そこで、熱処理温度を 1,023 K とし、Ar 中で 25, 49 及び 81 hr の熱処理を実施した。臨界電流: I_c 測定の結果から標準熱処理条件を 1,023 K-49 hr とし、昇降温時間をそれぞれ 7 hr とした。本条件は必ずしも 1,023 K での最適条件とは限らない。

1,023 K まで昇温し、この温度で(49-z) hr 保持までの雰囲気は Ar とした。その後、雰囲気を $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が 1.2×10^{-5} の混合ガスに置換して z hr 保持し、降温開始時に再び Ar ガスに置換した。即ち、 Nb_3Sn 線材のブロンズマトリックスからの Sn の酸化除去時間を z hr とし、 $z = 0, 10, 35, 40$ (又は 41)を試みた。

Fig. 9 に $z = 0$ 及び 10 の場合の熱処理中の線材の抵抗率の温度依存性を示す。昇温過程での両試料のデータは当然ながら重なり合っている。1,023 K における抵抗率の減少は $z = 0$ の場合は Nb_3Sn の生成に伴うブロンズマトリックスからの Sn の除去によるものに他ならない。 $z = 10$ の場合に観測されたより大きな抵抗率の減少が酸化によるブロンズマトリックスからの Sn の除去によるものと判断できる。

Fig. 9 における 1,023 K 保持時の抵抗率の減少を保持時間

Fig. 9 The temperature dependence of the resistivity of the Nb_3Sn wire during the heat-treatment at 1,023 K for 49 hr with Sn removal time of 0 and 10 hr.

の $1/2$ 乗の関数としてプロットしたのが **Fig. 10** である。 $z=0$ の場合の Nb_3Sn 化合物の生成にも 2 つの段階があることが分かる。約 6 hr の最初の段階では $2.6 \times 10^{-10} \Omega \text{m sec}^{-1/2}$ の割合の早い抵抗減少率が見られる。第 2 の段階ではこれより 1 桁近く遅い、 $2.9 \times 10^{-11} \Omega \text{m sec}^{-1/2}$ の抵抗減少率が観測された。直線によくフィットした第 1 の段階が Sn の拡散を伴う Nb_3Sn 化合物の生成反応であり、この反応の飽和過程が第 2 の段階の抵抗変化と見なすべきかもしれない。より早い抵抗減少率が $z=10$ の場合の Sn の酸化除去による現象として観測された。

Fig. 11 は **Fig. 10** の最後の 10 hr を拡大した図である。この場合は明らかに 2 つの段階の拡散現象を反映した振る舞いが見られる。1 hr 弱の第 1 の段階での抵抗減少率は $1.5 \times 10^{-10} \Omega \text{m sec}^{-1/2}$ であり、この飽和過程を経て第 2 の段階に移行している。第 2 の段階での抵抗減少率は $8.6 \times 10^{-11} \Omega \text{m sec}^{-1/2}$ となっている。直径 0.643 mm、 $y=0.82$ のブロンズ線からの Sn の酸化除去には 34 hr の時間を要していた。

Fig. 10 Time dependence of the resistivity during keeping at 1,023 K for 49 hr with the Sn removal time of 0 and 10 hr.

Fig. 11 Time dependence of the resistivity during keeping at 1,023 K for the last 10 hr with the Sn removal time of 0 and 10 hr.

一般に、拡散距離 l は拡散係数 D を用いて、 $l^2 = 2Dt$ と表される。一方、 Nb_3Sn 線材の外周部のブロンズ層の厚さは 0.0516 mm である。従って、もしブロンズ中の残留 Sn 濃度が 0.82 wt.% であるならば、Sn の酸化除去には $34 \times (0.0516/0.3215)^2 \text{ hr} = 0.88 \text{ hr}$ の時間が掛かるはずである。従って、**Fig. 11** の第 1 段階の抵抗減少は線材の外周部のブロンズマトリックスからの Sn の酸化除去に対応し、ブロンズ中の残留 Sn 濃度は 0.82 wt.% より若干高いことが推論される。更に、第 2 の段階の抵抗減少（その割合は第 1 段階の 0.57 倍となっている）には線材内部のブロンズからの Sn の酸化除去も関与していることも推定される。線材の単位長さあたりの動径方向に垂直な平均断面積は、外周部のブロンズ層では $\pi(0.994+0.891)/2 \text{ mm}$ 、内部のブロンズ層では $\pi(0.891+0.456)/2 \text{ mm} \times 37.3/(37.3+22.0)$ である。ここで、 $37.3/(37.3+22.0)$ は Nb フィラメントを除いたブロンズの体積率である。後者は前者の 0.45 倍である。この比は内部及び外周部のブロンズから表面に拡散する Sn の拡散断面積の比と考えられる。一方、第 2 段階でも Sn は外周部のブロンズ層にも拡散する。ブロンズマトリックスの外層部と内装部の拡散距離はそれぞれ、51.6, 217 μm であるから、線材の単位長さあたりの動径方向に垂直な全平均断面積は外周部のブロンズ層の値の $(1 \times 51.6 + 0.45 \times 217)/(51.6 + 217) = 0.56$ 倍となる。この値は 2 つの段階の抵抗減少率の比と殆ど一致する。

以上の解析から、フィラメント密集部のブロンズからの Sn の酸化除去も時間さえ掛ければ可能であることが示唆された。そこで、 $z=35$ 及び 41 の熱処理を試みた。**Fig. 12** に 1,023 K 保持時の線材抵抗率の時間依存性を示す。まず、第 1 段階の抵抗減少を示す時間がそれぞれ、3.6 及び 4.7 hr と z の増大で長くなっていることが分かる。これは酸化除去開始時のブロンズ中の Sn 濃度が異なるためと考えられる。他方、第 2 段階の抵抗減少は $z=35$ では直線関係からずれた直後に酸化除去が終了しているが、 $z=41$ では抵抗減少が殆ど飽和した段階まで到達していると思われる。

Fig. 12 The time dependence of the resistivity during keeping at 1,023 K for 49 hours with the Sn removal time of 35 and 41 hr.

Table 4 $\rho(273 \text{ K})$, $\rho(18 \text{ K})$, RRR and $\rho(18 \text{ K}, z=0)/\rho(18 \text{ K}, z)$ for four Nb₃Sn wires with $z = 0, 10, 35$ and 40 .

z	$\rho(273 \text{ K}); \Omega\text{m}$	$\rho(18 \text{ K}); \Omega\text{m}$	RRR	$\rho(18 \text{ K}, z=0)/\rho(18 \text{ K}, z)$
0	5.60×10^{-8}	2.29×10^{-10}	244	1
10	5.18×10^{-8}	1.80×10^{-10}	289	1.27
35 ⁽¹⁾	4.41×10^{-8}	1.84×10^{-10}	240	1.24
40	4.05×10^{-8}	1.64×10^{-11}	247	1.40

(1) cooled from 1,023 K down to room temperature in H₂/H₂O mixture gas atmosphere.

Sn の酸化除去が完全に完了したものと推定された。後で行なった $z = 40$ の熱処理でも同様であった。

ところで、熱処理後の線材の直径は $z = 0$ では 1.01 mm と太くなっていた。又、Sn の酸化除去による線材径の減少はこれよりも数 μm 細くなる程度であった。

Fig. 13 に $z = 0, 10, 35$ 及び 40 の 4 試料の Nb₃Sn 線材の臨界温度: T_c 測定結果を示す。Sn を酸化除去した 3 試料の T_c は酸化除去を行なわない $z = 0$ の試料よりも約 0.1 K 高かった。Sn の除去による内部応力の緩和がなされたためと推定される。これらの 4 試料の $\rho(273 \text{ K})$, $\rho(18 \text{ K})$, RRR 及び $\rho(18 \text{ K}, z=0)/\rho(18 \text{ K}, z)$ の値を **Table 4** にまとめた。表に示されたように、 $\rho(273 \text{ K})$ は z の増加で単調に減少する。しかしながら、 $\rho(18 \text{ K})$ は若干傾向が異なり、 $z = 35$ の試料の値が $z = 10$ の値より大きくなっている。**Fig. 12** 及び **Table 4** における $z = 35$ の試料のみ熱処理後の降温過程での雰囲気は H₂/H₂O 混合ガスであり、他は Ar 雰囲気であった。このため、 $\rho(18 \text{ K})$ の大きな値は Cu マトリックス中に interstitially に拡散した酸素によるものと推定される。

そこで、直径 0.643 mm の Cu 線を 1,023 K まで加熱し、H₂/H₂O 混合ガス雰囲気中で 1 hr 保持後、1 試料は Ar ガス、他試料は H₂/H₂O 混合ガス雰囲気中で室温まで冷却した。これらの Cu 線の $\rho(273 \text{ K})$, $\rho(18 \text{ K})$ 及び RRR を **Table 5** に示した。結果は、上記の推定と一致していた。

4.2 K、12~17 T の磁場(B)範囲での臨界電流: I_c の測定に

Fig. 13 The result of the T_c measurement for four Nb₃Sn wires with $z = 0, 10, 35$ and 40 .

Fig. 14 The magnetic field dependence of the critical current for Nb₃Sn wires with $z = 0, 10, 35$ (two) and 40 .

は長さ 40 mm の直線状線材を用いた。V-I カーブは z の小さい試料ほど、磁界が低いほど不安定であった。ここでの不安定さは頻繁なフラックスジャンプの発生、低電流領域での負の電圧の発生及び頻繁なクエンチの発生である。クエンチした試料は全て焼き切れていた。 I_c は 100 $\mu\text{V/m}$ の定義で決定した。**Fig. 14** に $I_c - B$ 特性を示す。 $z = 10$ の試料と 2 試料の $z = 35$ の内の 1 試料はクエンチのため、12 T のみのデータとなった。本データから、Sn の酸化除去は I_c 特性を特に劣化させるものではなく、むしろ高磁界特性を改善している。又、 $z = 40$ の試料の V-I 特性は極めて安定していた。

Table 5 $\rho(273 \text{ K})$, $\rho(18 \text{ K})$ and RRR for Cu wires heated at 1,023 K in H₂/H₂O mixture gas and cooled down to room temperature in Ar or H₂/H₂O mixture gas, respectively.

Cooling down atmosphere	$\rho(273 \text{ K}); \Omega\text{m}$	$\rho(18 \text{ K}); \Omega\text{m}$	RRR
Ar	2.36×10^{-8}	4.36×10^{-11}	541
H ₂ /H ₂ O mixture gas	2.76×10^{-8}	5.58×10^{-11}	495

6. 考察及び結論

基礎実験ではブロンズ線から Sn の酸化除去により $RRR > 100$ の Cu 線に変換できることが分かった。18 K での導電率も Sn の酸化除去により 100 倍前後に増加した。この結果を内部安定化 Nb₃Sn 線材に適用し、1,023 K では 40 hr の酸化時間でほぼ完全に残留ブロンズマトリックスから Sn が酸化除去できることが確認できた。しかしながら、Sn の酸化除去により 18 K での導電率は 40%増えたに過ぎなかった。安定化 Cu のみが Nb₃Sn 線材の 18 K での導電率に寄与すると仮定すると、Cu 比は $z=0$ の 0.24 から $z=40$ の 0.33 になったことになる。両試料の I_c 特性に差がないとすれば、 $J_c^{\text{without Cu}}$ は Sn の酸化除去で約 1 割増加したに留まることとなる。

ブロンズマトリックスから Sn を酸化除去した線材で Cu 比及び $J_c^{\text{without Cu}}$ の増加が期待された値を大幅に下回った理由を考察するため、熱処理後の Nb₃Sn 線材の各構成要素の断面積を以下の仮説の基に理論的に求めてみた。

(a) Ti 添加の効果は無視する。

(b) f.c.c. 構造の Cu-Sn 合金の格子定数： a^{CS} は合金中の Sn のモル濃度： a (at.%) に比例し、

$$a^{\text{CS}} = (3.608 + 0.0101a) \text{ \AA} \quad (7)$$

と近似できる³⁾。

(c) Nb と Sn の反応により化学量論組成の Nb₃Sn 化合物が生成する。Nb は格子定数： $a^{\text{Nb}} = 3.2940 \text{ \AA}$ の b.c.c. 構造を有し、単位胞に 2 個の Nb 原子を含む。Nb₃Sn は格子定数： $a^{\text{NS}} = 5.3 \text{ \AA}$ の A15 構造を有し、単位胞に 6 個の Nb 原子を含む。

(d) 熱処理前のブロンズマトリックスの Sn 濃度は 14.2 wt.% 又は 8.15 at.% であり、0.5~1.0 wt.% 又は 0.269~0.538 at.% の残留 Sn 濃度に対応する Sn が酸化除去される。

(e) 線材径は熱処理前に 0.994 mm、熱処理後に 1.007 mm となる。

(f) 線材長も熱処理により 0~2% の範囲で長くなる。

(g) Cu, Sn 及び Nb の原子量として、63.55, 118.6 及び 92.91、密度として 8.92×10^3 , 7.29×10^3 及び $8.57 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の値を採用する。

(b) 及び (g) とから、ブロンズの密度： d^{CS} は

$$d^{\text{CS}} = 8.92[118.6a + 63.55(100-a)]/6355 \times [3.608/(3.608 + 0.0101a)]^3 \quad (8)$$

と表記できる。こうした関係を用い、熱処理後の線材の各構成要素：安定化 Cu、未反応の Nb、Nb₃Sn、マトリックスから Sn が除去された Cu の体積率は容易に求められる。そこで、線材長が 0, 1 及び 2% 伸びる場合について、かつ、酸化除去される Sn に対応した残留 Sn 濃度が 0.5 及び 1.0 wt.% のそれぞれの場合にこれらを計算した。残りの体

Table 6 The volume fraction of each component after the formation of Nb₃Sn compound and Sn removal from the matrix by oxidation in the cases of the wire length expansion of 0, 1 and 2% and the residual Sn content of 0.5 and 1.0 wt.%, respectively.

Wire length expansion	0 %		1 %		2 %	
Residual Sn content ⁽¹⁾	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Stabilization Cu (%)	18.71		18.52		18.34	
Nb (%)	4.47	5.07	4.43	5.01	4.39	4.97
Nb ₃ Sn (%)	25.98	25.17	25.73	24.92	25.48	24.67
Cu in matrix (%)	47.68		47.21		46.74	
Voids in matrix (%)	3.16	3.38	4.11	4.34	5.05	5.28

(1) in wt. %

積率は、Nb₃Sn 生成時にマトリックスに生成するカーケンダルボイドの値とした。結果を Table 6 に示す。

Table 6 において、0, 1 及び 2% の線材長の伸びはそれぞれ、2.63, 3.66 及び 4.69% の体積増加率に対応する。カーケンダルボイドの体積率はこれらの体積増加率よりも大きい。このことはもし、カーケンダルボイドが生成しなければ熱処理により線材の体積はむしろ収縮することを意味している。ブロンズマトリックスから生成した Cu に対しこのカーケンダルボイドの割合は、本計算の範囲では (6~10) % もの割合となる。これがブロンズ線と異なり、Nb₃Sn 線材のブロンズマトリックスから Sn を酸化除去した場合に期待される Cu 比の増加の割合に比べ、低温での導電率の増加が極端に低かった原因と思われる。

大幅な Cu 比及び $J_c^{\text{without Cu}}$ の向上にはカーケンダルボイドの消失が不可欠と推定される。このためには、HIP (Hot Isostatic Press) 処理が有望と思われる。カーケンダルボイドを完全になくすことができれば、Table 6 から 2.2 程度の Cu 比、2.5 倍程度への $J_c^{\text{without Cu}}$ の向上が期待できる。更に内部安定化 Cu 及び拡散バリアのない線材への適用がより有望となる。

中山らは内部酸化を利用し、環状に形成した Sn の酸化物を拡散バリアとする Nb₃Sn 線材の製法を報告している⁴⁾。セラミックス中には金属イオンの拡散は起こりにくい。更に、低酸素分圧雰囲気中で形成される Sn の酸化物はおそらくは酸素欠損のために伝導性を有することが推定される。これらのことから拡散バリアとしての機能が発揮されたものと考えられる。本論文で示した技術は長い拡散距離を有する大容量導体や残留ブロンズマトリックス中の Sn 濃度が高い線材には適用が困難となる。そうした場合には Sn の酸化物を拡散バリアとした線材の製法は低コスト化に有用である。

本研究の一部は、文部科学省科学技術振興費委託契約、16 文科振第 556 号の一環として行われた。

参 考 文 献

- 1) M. Suenaga: "Metallurgy of continuous filamentary A15 superconductors," Superconductor Materials Science, Metallurgy, Fabrication, and Applications, edited by S. Foner and B.B. Schwartz, Plenum Press, New York and London (1980) 201-274
- 2) D.R. Gaskell: "Introduction to Metallurgical Thermodynamics (2nd Ed.)," Hemisphere Publishing Corporation, USA (1981)
- 3) W.B. Pearson: "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals," Pergamon Press (1958)
- 4) S. Nakayama, Y. Shiraki and S. Murase: Abstracts of CSJ Conference **43** (1990) 91 (in Japanese)

中山茂雄, 白木八男, 村瀬 暁: 「SnO バリヤによる Nb₃Sn 線の開発 (その 1)」, 第 43 回低温工学・超電導学会講演概要集 (1990) 91

若 田 光 延 1951 年 4 月 13 日生。1974 年東京工業大学理学部物理学科卒業。1981 年同大学院理工学研究科博士課程 (物性理論専攻) 修了。1981 年三菱電機(株)研究所(現、先端技術総合研究所)勤務。超伝導材料開発に従事。2003 年より(独)物質・材料研究機構超伝導材料研究センター客員研究員。低温工学協会会員。理学博士。

竹 内 孝 夫 1954 年 7 月 30 日生。1977 年東北大学工学部原子核工学科卒業。1979 年同大学院工学研究科前期課程 (原子核工学専攻) 修了。1979 年科学技術庁金属材料技術研究所 (現、独立行政法人物質・材料研究機構) 勤務。2004 年より超伝導材料研究センター金属線材グループ ディレクター。超伝導材料、高強度高導電率材料の開発に従事。Nb₃Al 線材開発はライフワーク。低温工学協会、日本金属学会、電気学会会員。工学博士。