研究論文

強磁場マグネット用高強度 Nb₃Sn 超電導線材の開発—Cu-NbTi 系化合物強化型 Nb₃Sn 超電導線—

木村 昭夫^{†*1}, 三好 一富^{*1}, 遠藤 壮^{*1}, 関 収^{*2}, 目黒 信一郎^{*1},
西島 元^{*3}, 淡路 智^{*3}, 渡辺 和雄^{*3}

Development of High Strength Nb₃Sn Wire for a High Field Magnet
Nb₃Sn Wire Reinforced with Cu-NbTi Intermetallic Compound

Akio KIMURA^{†*1}, Kazutomi MIYOSHI^{*1}, Sakaru ENDO^{*1}, Osamu SEKI^{*2}, Shinichiro MEGURO^{*1},
Gen NISHIJIMA^{*3}, Satoshi AWAJI^{*3} and Kazuo WATANABE^{*3}

Synopsis: Nb₃Sn superconducting wires reinforced with a CuNi-NbTi compound have been developed. The critical current density of the CuNi-NbTi reinforced Nb₃Sn superconducting wire with a is the same as conventional Nb₃Sn wire without reinforcement, but 0.2% proof stress is twofold higher than that of the conventional wire. To investigate distribution of Cu, Ni, Nb and Ti in the CuNi-NbTi wire, observation using EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) was performed. Based on these developments, an industrial-scale CuNi-NbTi/Nb₃Sn wire was successfully. The critical current density and 0.2% proof stress at room temperature of the industrial-scale wire were greater than 600 A/mm² at 12 T and 350 MPa, respectively. The high-strength Nb₃Sn wires were applied in the manufacture of a cryocooled hybrid magnet and 18 T cryocooled superconducting magnet at Tohoku University.

Keywords: Nb₃Sn, high strength, reinforcer, intermetallic compound, cryocooled, hybrid and superconducting magnet

1. はじめに

近年、超電導マグネットの高磁界化・大口径化への進展に伴い、強大な電磁力であるフープ力に耐える高強度化された超電導体の実現の要請が高まってきた。特に高磁界下で使用されることの多い Nb₃Sn 超電導線については、超電導体が金属間化合物であることから、歪みに対する I_c 特性への影響が知られており、この電気-機械的特性向上はマグネット開発上、不可欠である。

Nb₃Sn 超電導線の高強度化にはこれまでに強化材料とし

て CuNb 合金¹⁾、Al₂O₃ 分散強化銅²⁾ならびに Ta³⁾等が選択され、線材構成材料の一部として Nb₃Sn 線材に組み込まれてきた。しかし、0.2%耐力として 300 MPa を越える引張強度を達成するためにはこれらの材料では不十分であった。

そこで新たな強化材料として、我々は金属間化合物である CuTi を強化材料とする Cu/NbTi 系強化 Nb₃Sn 線材を提案、開発を行った⁴⁾。その結果、0.2%耐力が 300 MPa を越える 10 km 以上の線材の量産に成功した⁵⁾。

本報告では、強化材である Cu/NbTi 系金属間化合物の強度ならびに熱処理後の生成物についての調査ならびに東北大学金属材料研究所で製作されたハイブリッドマグネット用ならびに 19 T 冷凍機冷却型マグネット用に製作した CuNi/NbTi-Nb₃Sn 線材の量産結果について報告する。

2. Cu/NbTi 強化型 Nb₃Sn 線材の基本特性

2.1 CuTi 系強化材料の機械特性

Fig.1 に Cu/NbTi 強化型 Nb₃Sn 線材の断面写真を示す。強化材料である Cu/NbTi は線材の中央部に配置され、Nb₃Sn フィラメント群とは Nb (または Ta) バリアによっ

Received April 24, 2006

^{*1} 古河電気工業株式会社

〒321-1493 栃木県日光市清滝町 500 番地

The Furukawa Electric Co., Ltd., 500 Kiyotaki, Nikko,

Tochigi 321-1493, Japan

^{*2} 古河電気工業株式会社

〒220-0073 神奈川県横浜市西区岡野 2-4-3

The Furukawa Electric Co., Ltd., 2-4-3 Okano, Nishi-ku,

Yokohama, Kanagawa 220-0073, Japan

^{*3} 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

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

HFLSM, IMR, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku,

Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

[†] E-mail: kimuraa@ho.furukawa.co.jp

Fig. 1 Cross-sectional view of a Nb₃Sn wire. CuNi/NbTi reinforcement is placed in the center of the wire surrounded by a Nb diffusion barrier.

て拡散障壁で分離されている。超電導安定化のために安定化銅を線材最外周に配置している。

開発初期の強化材料として銅安定化 NbTi 線の銅比調整を行い強化材料としていたが、伸びが小さいことやもろさが見えることから、Cu-10wt%Ni (以降、CuNi と表記) マトリックスの NbTi 超電導線を強化材料とすることを検討した。その理由として、単なる Cu 母材よりも Ni 元素が追加されることで最終熱処理時に生成される化合物の種類が増加することで、強度が向上すると考えたからである。

NbTi フィラメントを強化材料として使うためには NbTi フィラメント内全体に CuTi 等の金属間化合物を生成させる。また、Nb₃Sn 線材の強度 (0.2%耐力) を 300 MPa 以上とするためには、安定化銅、強化材料、Nb₃Sn の断面積比を 0.35 : 0.28 : 0.37 とした場合、複合則から強化材料単体の強度が 600 MPa 以上であることが要求される。そこで強化材料単体の評価を行うために Fig.2 に示す断面を持った直径 1 mm の CuNi マトリックス NbTi 線の引張強度の測定を常温で行った。熱処理 (条件 : 924 K、864 ks) 後の引張り試験結果を Fig. 3 に示す。強化材料単体の 0.2%耐力は 700 MPa を超える数値を示し、この結果より CuNi/NbTi 強化 Nb₃Sn 線の強度が 300 MPa を越えることがわかった。

Fig. 2 Cross-sectional view of a CuNi/NbTi wire. This wire was heat-treated at 924 K for 864 ks.

Fig. 3 Stress strain curves of CuNi/NbTi wires with a 1-mm diameter at room temperature. The wires were heat-treated at 924 K for 864 ks.

2.2 CuTi 系強化材料の熱処理後の組成分布

Nb₃Sn の反応熱処理によって強度の高い金属間化合物である CuTi の生成を目的としているが、CuNi マトリックス中に埋め込まれた NbTi の場合、Nb や Ni の存在によって CuTi 以外に生成される金属間化合物もある。その分布、挙動を知るために EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 分析を行った。

EPMA 分析した線材の SEM による断面写真を示す。引張り試験に供した線材のうち分析を実施した線材は、Fig. 2 に示す線径 1 mm の CuNi/NbTi 線である。

この線材の中央部の NbTi フィラメントの拡大写真を Fig. 4 に示す。

NbTi フィラメント内部全体に網目条の黒い組織が形成されており、さらにフィラメント外周部の網目状組織内部には黒い点の集合組織が見られる。フィラメント外周部の約 1 μm の領域には白いコントラストを呈す組織が形成されていた。EPMA を用いて、輪切り断面中心部の組成分布状態 (Nb、Ti、Cu、Ni) について分析した結果を Fig. 5

Fig. 4 Cross-sectional view of a heat-treated NbTi filament with 25μm diameter in the center of a CuNi/NbTi

Fig. 5 Results of NbTi filament analysis using an EPMA. The scan position is indicated in Fig. 4 by the dotted line.

の線分析チャートに示す。Nb ならびに Ti の信号強度はフィラメントの端部にいくに従って低下していく。白いコントラストを呈す組織は、Nb リッチ層であった。Cu、Ni の信号強度は、NbTi フィラメント内部にまで見られ、フィラメント全体に拡散していることがわかる。また、網目状の黒い組織は NiTi の化合物であった。この網目状の組織内に分布するフィラメント外周部の微小な粒子状の組織は CuTi 化合物であった。

Fig. 6 は NbTi フィラメント間の CuNi マトリックス部を拡大したもので破線上で EPMA 分析を行った。分析結果を **Fig. 7** に示す。

NbTi フィラメント周囲の白色領域が Nb リッチになっており Ti が CuNi マトリックス中に拡散したと考えられる。

CuNi マトリックス中には、Ti のみ拡散していることがわかる。

Fig. 6 Cross-sectional view of a heat-treated CuNi matrix between NbTi filaments.

Fig. 7 Results of NbTi filament analysis in the CuNi matrix using an EPMA. The scan position is indicated in Fig. 6 by the dotted line.

以上のように NbTi フィラメント中に Cu と Ni が、CuNi マトリックス中には Ti が拡散して強化材料としての化合物を形成していることがわかった。

2.3 電気-機械的特性⁵⁾

Table 1 にブロンズ法をベースに開発した CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線と従来のブロンズ法 Nb₃Sn 線（以降リファレンス線と呼ぶ）の諸元を示す。両者の線径はφ1 mm で、等価フィラメント直径は 3.5 μm である。最終熱処理前段階でのブロンズ母材は、Cu-14.2wt%Sn-0.2wt%Ti であり、ブロンズの Nb に対する比は 2.3 とした。断面構成比は、CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線について、安定化銅と Nb バリアを含む超電導部分と強化材部分の比は、0.264:0.471:0.265 である。一方、リファレンス線は、CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線との比較のために、強化材部分を安定化銅に置き換えた。

Fig. 8 は、CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線とリファレンス線の 14.5 T における 4.2 K での応力-歪み曲線である。Fig. 3 から 4.2 K での 0.2 %耐力は、CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線で 370 MPa に達し、一方リファレンス線は 150 MPa であった。

Table 1 Main parameters of fabricated wires

Items	CuNi-NbTi/Nb ₃ Sn	Cu/Nb ₃ Sn
Wire diameter (mm)	1.001	1.002
Twist pitch (mm)	30	←
Filament diameter (μm)	3.5	←
Number of filament	10127	11229
Reinforcer	CuNi-NbTi	-
Diffusion barrier material	Nb	←
Diffusion barrier thickness (μm)	11	←
Volume fraction of copper stabilizer	0.264	0.524
Volume fraction of supercond. area	0.471	0.476
Volume fraction of reinforcer	0.265	-

Fig. 8 Stress-strain curves of the CuNi-NbTi/Nb₃Sn wire and the Cu/Nb₃Sn wire at 4.2 K and 14.5 T. Both wires were heat treated at 924 K for 864 ks.

Fig. 9 The strain effect of I_c for the Cu-NbTi/Nb₃Sn wire and the Cu/Nb₃Sn wire at 4.2 K and 14.5 T as a function of the applied stress. Both wires were heat-treated at 924 K for 864 ks. I_c criteria was 100 μ V/m.

さらに、4.2 K-14.5 Tでの I_c と応力(σ)との関係をFig. 9に示す⁶⁾。

Fig. 9において I_c 定義は、100 μ V/mである。CuNi-NbTi/Nb₃Sn線の最大 I_c は172 Aであり、このときの $\sigma=138$ MPaを歪み(ϵ)に換算すると、 $\epsilon=0.18\%$ となる。一方、リファレンス線では最大 I_c は179 Aであり、このとき $\sigma=52$ MPa、 $\epsilon=0.12\%$ であった。つまり、両者の超電導体の最大 I_c はほぼ等しいことからNb₃Sn化合物超電導体の特性は同じものと考えられる。従ってFig. 9の振る舞いは、各線材の内部の歪み状態の違いに起因すると考えられる。

以上のFig. 8とFig. 9の結果から、高強度化に対する強化材の寄与についての効果が認められる。強化材の σ - ϵ 特性が安定化銅の σ - ϵ 特性よりも強度上高い特性を有し、安定化銅と置き換わった強化材の部分が構造材として応力を分担することによって、強度が向上したためと考えられる。また、Fig. 9から明らかなように100 MPa以上の応力

域においてCuNi-NbTi/Nb₃Sn線は、リファレンス線よりも高い J_c 特性を有している。これら高い応力の観点からCuNi-NbTi/Nb₃Sn線は、実应用到に適した高強度Nb₃Snと考えられる。

3. Cu-NbTi/Nb₃Sn 超電導線の量産開発

Cu-NbTi/Nb₃Sn 超電導線を東北大学金属材料研究所で進められている無冷媒ハイブリッドマグネット等に適用していくには、量産規模で均質な仕上がりが要求される。現在まで、3.5 km長の製造実績があり、本線材の長尺加工性は確認されているものの、実規模10,000 mレベルに関しては、設計および製造において開発が必要となる。これは、量産における超電導線の品質保証が本質的に工程保証であることによる(全長に亘った I_c 検査が不可能なため)。

そこで、強度および臨界電流に関する仕様をベースとして、線材の断面構成を設計し、さらにビレット押出し加工性および伸線性を考慮してビレットの組立設計を実施した。また、ブロンズ法によるNb₃Sn線の製造過程では伸線時による加工硬化があるため途中で焼鈍を繰り返すが、コストを抑えることも含めて、これまでの開発実績から量産の強化線においても通常のブロンズ法Nb₃Sn線材の焼鈍と同じ工程を選択した。

量産開発線材の仕様をTable 2に示す。type Aとtype B線材は口径 $\Phi 350$ mmの10 Tハイブリッドマグネット用冷凍機冷却型超電導マグネット用である。type C、D、E線材は18 Tの冷凍機冷却マグネット用線材である。type Aとtype Bで20 km長、type C、D、Eで33 km総計53 kmの線材を製作した。

バリア材にNbとTaの2種類を採用し、後者のTaバリアを使用した理由は交流損失を低減するためである。Fig. 10にブロンズ外周にTaバリアをもつ線材断面写真を示す。また、熱処理条件に多段熱処理条件を選択したのは、通常の熱処理条件(923 K-240 Hr)より、臨界電流を向上させるためである。各線材の臨界電流をFig. 11に示す。

各線材の臨界電流はいずれもTable 2に示す仕様値を満足しており、12 Tにおける非銅比(強化材も除く)臨界電流密度は、いずれの線材も600 A/mm²を越える結果となっている。

Fig. 12、Fig. 13にはtype Bならびにtype Dの常温における応力-ひずみ曲線を示す。0.2%耐力はいずれも350 MPaを越える強度を示している。

以上のように線材の性能評価において、Table 2の仕様を全て満たしていることを確認し、本格的な量産開発に成功した。

また、これら線材は、マグネットメーカーにて冷凍機冷却型ハイブリッドマグネット用導体^{7,8)}ならびに18 T冷凍機冷却型マグネット⁹⁾に用いられて所定の性能が確認されている。

Table 2 Main parameter of Nb₃Sn wires for the high field magnets

	type A	type B	type C	type D	type E
application	10T-phi350mm CSM for HM		18T CSM		
Wire diameter (mm)	1.85	1.80	1.82	1.50	1.35
Wire diameter with insulation (mm)	2.00	1.95	1.97	1.65	1.50
Insulation	E-glass		E-glass		
Cu/Reinforcer/Nb ₃ Sn (%)	35/28/37	35/33/32	25/25/50		
Filament diameter (μ m)	3.5		4.3	3.5	
Number of filaments	26,106		23,484	23,370	
Twist Pitch (mm)	50		20		
Diffusin barrier material	Nb		Ta		
0.2% proof stress (MPa)	≥230		≥300		
Critical current at 12T (A)	≥465	≥393	≥780	≥530	≥429
Heat treating condition	923K-240Hr		733K*25Hr + 843K*50Hr + 898K*175Hr		
Production length (km)	8	12	7	8	18

Fig. 10 Cross-sectional view of a CuNi/NbTi wire with Ta barrier.

Fig. 11 Critical currents of the CuNi/NbTi wires for high field magnets.

4. まとめ

ブロンズ法による CuNi-NbTi/Nb₃Sn 線の量産開発に成功した。

強化材料である CuNi-NbTi 線材の EPMA 分析を行い、CuNi 中の Ti の分布や NbTi 中の Cu、Ni の分布を観測し、強

Fig. 12 Stress-strain curves of type B wire at room temperature.

Fig. 13 Stress-strain curves of type D wire at room temperature.

化材料として CuTi だけでなく、NiTi の化合物も強化材として機能していることを確認した。

これらの線材特性から、 J_c は、従来のブロンズ法 Nb₃Sn と同じでありながら、室温での 0.2%耐力は 350 MPa を実現

することができた。これらの成果は、東北大学金属材料研究所に建設中の伝導冷却型ハイブリッドマグネットほかに適用され、さらに国内外の高磁界 NMR 用マグネットをはじめとする強磁場マグネットへと適用が広がりつつある。

本開発の遂行にあたり、4.2 K での機械的特性および J_c - ϵ の評価では、岩手大学の片桐教授に実験と解析のご協力をいただいた。ここに感謝致します。

参 考 文 献

- 1) K. Watanabe, A. Hoshi, S. Awaji, K. Katagiri, K. Noto, K. Goto, M. Sugimoto, T. Saito and O. Kohno: "Nb₃Sn multifilamentary wires with CuNb reinforcing stabilizer," IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1993) 1905-1908
- 2) S. Murase, S. Nakayama, Y. Yamada, K. Shimamura, M. Tezuka, N. Shiga, K. Watanabe and N. Kobayashi: "Highly-strengthened alumina-copper alloy (Nb,Ti)₃Sn conductor fabricated by using tube process," IEEE Trans. Magn. **32** (1996) 2937-2940
- 3) Y. Murakami, T. Miyazaki, T. Hase, M. Shimada, Y. Kawate, T. Kiyoshi, K. Itoh, T. Takeuchi, F. Matsumoto and H. Wada: "Dependence of superconducting and mechanical properties of Ta-reinforced Nb₃Sn superconductor on heat treatment condition," Proceedings of 59th Meeting on Cryogenics and superconductivity (1998) 156
- 4) H. Sakamoto, M. Higuchi, S. Endoh, Y. Nagasu, A. Kimura, K. Wada, S. Meguro and M. Ikeda: "(Nb,Ti)₃Sn superconducting wire reinforced with Nb-Ti-Cu compound," IEEE Trans. Appl. Supercond. **10** (2000) 1008-1011
- 5) K. Miyoshi, H. Sakamoto, S. Meguro, G. Nishijima, S. Awaji and K. Watanabe: "Development of high strength Nb₃Sn wire," TEION KOGAKU **39** (2004) 439-444 (in Japanese)
三好一富, 坂本久樹, 目黒信一郎, 西島元, 淡路智, 渡辺和雄: 「高強度 Nb₃Sn 超電導線の開発—ブロンズ法による Cu-NbTi 系化合物強化型 Nb₃Sn 超電導線—」, 低温工学 **39** (2004) 439-444
- 6) K. Katagiri, K. Kasaba, Y. Shoji, K. Watanabe, A. Kimura and S. Meguro: "Mechanical properties and stress/strain dependence of critical current in Nb₃Sn superconducting wires with NbTiCu reinforcement," 2000 Annual Report, High Field Laboratory for Superconducting Materials, Institute of Materials Research, Tohoku University (2000) 65-67 (in Japanese).
片桐一宗, 笠孝孝一, 正路良孝, 渡辺和雄, 木村昭夫, 目黒信一郎: 「NbTiCu 強化(Nb,Ti)₃Sn 線材の機械的性質と臨界電流の歪み特性」, 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平成 12 年度年次報告 (2000) 65-67
- 7) K. Watanabe, G. Nishijima, S. Awaji, K. Takahashi, K. Koyama, M. Motokawa, M. Ishizuka, T. Hasebe and J. Sakuraba: "Advances in the first cryogen-free hybrid magnet," IEEE Trans. Appl. Supercond. **14** (2004) 388-392
- 8) K. Watanabe, G. Nishijima, S. Awaji, K. Takahashi, N. Kobayashi, M. Ishizuka, T. Itou, T. Tsurudome and J. Sakuraba: "Performance of a cryogen-free 30 T hybrid magnet," IEEE Trans. Appl. Supercond. (Proceedings of the IEEE 19th Int'l Conference on Magnet Technology, Genoa, Italy, Sept. 18-23, 2005)
- 9) T. Kurusu, M. Ono, S. Hanai, M. Kyoto, H. Takigami, H. Takano, K. Watanabe, S. Awaji, K. Koyama, G. Nishijima and K. Togano: "A cryocooler-cooled 19 T superconducting magnet with 52 mm room temperature bore", IEEE Trans. Appl. Supercond. **14** (2004) 393-396

木村昭夫 1957 年 6 月 19 日生。1983 年東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年 4 月古河電気工業(株)入社。超電導マグネットの製造、研究開発の後、金属系および酸化物系超電導線材の研究開発に従事。低温工学協会、電気学会会員。博士(工学)。

三好一富 1962 年 8 月 25 日生。1985 年 3 月上智大学理工学部物理学科卒業。1990 年 3 月東北大学大学院修士課程(物理学専攻)修了。同年古河電気工業(株)勤務。超電導関連の開発に従事。低温工学協会、電気学会会員。

遠藤 壮 昭和 37 年 8 月 24 日生。昭和 60 年富山大学理学部物理学科卒業。昭和 62 年同大学院理学研究科修士課程(物理学専攻)修了。同年 4 月より古河電気工業(株)に勤務。主に超電導線材の開発および製造に従事。低温工学協会会員。

関 収 昭和 41 年 9 月 17 日生。昭和 60 年 3 月、都立中野工業高校卒業。同年 4 月より古河電気工業(株)に勤務。主に X 線並びに電子線を用いた構造調査・分析からプロセス・設計変更の提案やソリューション活動に従事。

目黒 信一郎 1947 年 8 月 30 日生。1971 年 3 月、東京教育大学理学部物理学科卒業。同年 4 月、古河電気工業(株)入社。以来、超電導線材の研究・開発・生産に従事。1999 年 1 月より、同社研究開発本部超電導開発部長。低温工学協会、電気学会会員。

西島 元 1970 年 3 月 10 日生。1993 年東京理科大学理学部応用物理学科卒業。1998 年東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻博士後期課程修了。日本原子力研究所博士研究員、東北大学金属材料研究所 COE 研究員を経て 2001 年 8 月より東北大学金属材料研究所助手。低温工学協会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。

淡路 智 昭和 40 年 7 月 15 日生。昭和 63 年広島大学理学部物理学科卒業。平成 2 年同大学理学研究科物理学専攻博士課程前期修了。同年 4 月より東北大学金属材料研究所に勤務。同研究所助手を経て、現在同助教授。主に超伝導材料の基礎物性研究および強磁場マグネットの開発に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本金属学会、応用磁気学会会員。工学博士。

渡辺 和雄 昭和 25 年 5 月 17 日生。昭和 50 年東北大学理学部物理学科卒業。昭和 52 年同大学大学院修士課程(物理学専攻)修了。真空冶金(株)勤務。昭和 56 年 4 月から東北大学金属材料研究所助手。講師、助教授を経て平成 13 年 4 月から、同研究所教授。低温工学協会、日本金属学会、応用物理学会、応用磁気学会会員。工学博士。