テーマ解説

量産性に優れた Nb₃Sn 多芯線材の開発中川 和彦^{*,†}, 大圃 一美^{*}, 宮下 克己^{*}, 中田 康史^{*}Development of Nb₃Sn Multi-filamentary Wires Superior in Mass ProductivityKazuhiko NAKAGAWA^{*,†}, Katsumi OHATA^{*}, Katsumi MIYASHITA^{*} and Yasushi NAKADA^{*}

Synopsis: We have developed superconducting wire about bronze route Nb₃Sn and internal tin processed Nb₃Sn. SH Copper Products Ltd. manufactures bronze route Nb₃Sn superconducting strands for ITER-TF coils under a contract with the Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The Nb₃Sn strands which are composed of Nb-1 wt%Ta filaments and Cu-15.5 wt%-0.3 wt%Ti bronze have good workability and high performance. More than 850 A/mm² of non Cu J_c at 12 T can be stably obtained using two-stage heat treatment technique. The internal-tin technique is an excellent method for fabricating Nb₃Sn superconducting wire with a high critical current density. We have developed a new type of internal-tin Nb₃Sn wire in which the multi-filamentary wire is fabricated by combining mono-filamentary Nb elements and mono-filamentary Sn elements. The simple fabrication process will enable the fabrication cost of the wires to be reduced.

Keywords: bronze route, internal tin, Nb₃Sn, critical current density, good workability

(Some figures in this article may appear in color only in the electronic version)

1. はじめに

医療用 MRI 装置や NMR 装置など強磁場を利用した機器が身近で見られるようになり、超電導の技術が我々の生活になくてはならないものになってきている。

超電導線材の中では合金系の NbTi 線材が最も普及しているが、Nb₃Sn 超電導線材は NbTi 線材に比べて高い臨界電流密度 (J_c) 特性を持つことから、10 T を超えるような高磁場を発生する場合に利用されている。Nb₃Sn 線材には様々な製法があり¹⁻⁵⁾、なかでもブロンズ法、内部拡散法などがよく知られている。ITER (国際熱核融合実験炉) のような巨大な装置のマグネットにも適用され、現在もその建設が進められている⁶⁾。

Nb₃Sn 線材の J_c 特性はこれまでの様々な開発により飛躍的に上昇してきた。ブロンズ法においては、ブロンズ (Cu-Sn 合金) 中の錫 (Sn) 濃度を高めることや、チタン (Ti) の添加、線材の断面構造の適正化や、Nb₃Sn 生成熱処理条件などによって J_c 特性向上が図られてきた。ブロンズ法では原材料ブロンズが Nb₃Sn 生成時の錫の供給源

となるが、その錫濃度は 15.8 wt% で固溶限界となるために、これを超える高濃度材の場合は過剰な錫が銅と化合物を生成して、この化合物が線材加工時に障害となることが知られている。このため、固溶限界以上の高錫濃度化による高 J_c 化は困難となっている。

また、ブロンズは伸線などの塑性加工を加えると、急激に加工硬化する合金のため、線材加工工程においてもブロンズ法線材の場合には非常に多くの中間焼鈍処理を必要としている。このために製品サイズまでの伸線加工に長期間を必要としている。

一方、内部拡散法による Nb₃Sn 線材では、錫の供給源としてブロンズのような合金ではなく錫 (Sn) 単体を用いるため、より高濃度の錫を組み込むことが可能となり、高 J_c 特性を実現できることが知られている。

内部拡散法線材の場合、複合化した単体の錫の融点が約 230°C であり、線材化に伴う様々な加工工程においても到達する恐れのある温度のために、伸線工程の中で中間焼鈍などを加えることはできない。この点はブロンズ法線材の場合とは大きく異なり、反面で伸線加工期間の短縮を可能としている。

しかし一方では、伸線加工中の錫部分の溶融が懸念される。錫が溶融すると、線材の断面構造において部分的に大きな変形を来すことや、溶融によって錫と銅との反応が進行しやすくなり伸線加工の際に障害となる化合物の生成なども懸念される。

Received January 14, 2015

^{*} (株)SH カッパープロダクツ 生産本部 電伸製造部
〒300-0026 茨城県土浦市木田余 3550 番地
SH Copper Products Co., Ltd., 3550 Kidamari, Tsuchiura, Ibaraki
300-0026, Japan

[†] E-mail: kazuhiko.nakagawa.ex@shcopper.com

DOI : 10.2221/jcsj.50.166

本報告では、SH カッパープロダクツ社における Nb₃Sn 超電導線材の開発状況を、ブロンズ法と内部拡散法の二製法について報告する。

2. ITER 用ブロンズ法 Nb₃Sn 線材

2.1 TF コイル用 Nb₃Sn 線材

ITER（国際熱核融合実験炉）プロジェクトでは、トロイダルコイル（TF）、センターソレノイドコイル（CS）、ポロイダルコイル（PF）の 3 種類の超電導コイルが製作される。そのうち日本国内での調達に先に進められた TF コイル用線材について弊社では、素線で合計約 70 トンの製作量を完成させた。これは Nb₃Sn 超電導線としては過去に例が無いほどの量であった。

Table 1 には TF コイル用 Nb₃Sn 素線の仕様を示す。導体としての分流開始温度（ T_{cs} ）が 5.7 K 以上であることや、素線状態の 12 T での臨界電流（ I_c ）が 190 A 以上あること、4.2 K におけるヒステリシス損失が 500 mJ/cc 以下であることなどが要求されている⁷⁾。

Fig. 1 には TF 用素線の断面写真を示し、**Fig. 2** にはブロンズ法 Nb₃Sn 素線の製造工程図を示す。

弊社ではブロンズ法素線用の素材として、Nb-1wt%Ta 棒を選定し適用してきた。フィラメント用コア材として Nb-1wt%Ta 材を適用しているのは、純 Nb 材に比べて伸線加工時の断面均一性に優れているからである⁸⁾。ビレットの押出方法は直接押出法に比べて断面均一性に優れていることから、静水圧押出法を適用して製造している。

超電導特性を発生させる Nb₃Sn 化合物は素線に最終熱処理を加えることで生成する。その臨界電流特性は最終熱

Table 1 Specifications of the Nb₃Sn strand for the ITER-TF

Items	Properties
Strand diameter (with plating)	0.820±0.005 mm
Cr plating thickness	2.0 +0 / -1 mm
Cu ratio	1.0±0.1
RRR	>100
Critical current, I_c at 12 T	≥190 A
Resistive transition index n	>20
Hysteresis loss at 4.2 K	<500 mJ/cc
T_{cs}	> 5.7 K

Fig. 1 Cross-sectional photograph of an ITER-TF strand.

処理条件によって変化するため、各素線メーカーではそれぞれに熱処理条件を最適化している。ITER-TF コイル用 Nb₃Sn 素線開発においては、臨界電流特性の向上とヒステリシス損失低減が重要で、特に臨界電流特性については大幅な向上を実現しなくてはならなかった。

ITER-TF 用素線の I_c 値を実現するために、ブロンズ材には(株)大阪合金工業所製の Ti 添加 Cu-15.5wt%Sn ブロンズを適用することにした。また、高錫濃度のブロンズ材を適用する際に懸念される加工性低下については、伸線加工中の焼鈍条件と焼鈍間加工度の最適化を実施した。Ti 添加 Cu-15.5wt%Sn ブロンズを適用した TF 用素線の I_c 値は、200 A 以上で要求特性を超えることができた。

最終熱処理後に生成した Nb₃Sn 化合物の結晶を観察した結果、等軸晶領域が増加したことが確認できた。**Fig. 3** には最終熱処理後線材の断面方向での Nb₃Sn フィラメント部の写真を示す。図中には結晶の種類による分布の様子も併せて示す。外周部には等軸晶が分布し、その内側に柱状晶が分布しているのがわかる。等軸晶は柱状晶に比べてその組成が科学量論組成にほぼ等しいため、臨界電流密度特性が高いと考えられ、等軸晶の領域を増加させることが線材の臨界電流特性向上につながる事が知られている⁹⁾。

更に臨界電流特性を向上させるために、最終熱処理条件

Fig. 2 Flow chart of strands for an ITER TF coil. (The gray items are worked in SH Copper Products.)

Fig. 3 Photograph of a filament section after final heat treatment.

の選定を進め、下記のような二段階の熱処理条件を選定した。

(R.T-550°C/110 hr+(550°C-650°C)/90 hr+650°C×100 hr)

この熱処理条件の選定により、フィラメントの結晶においても等軸晶領域が約 5%増加したことが確認できた。ヒステリシス損失は 330 mJ/cc でこれも仕様値を満たすことができた。

Fig. 4 には ITER-TF 素線の量産材における 12 T の磁場中での臨界電流値の評価結果を示す。平均値は 233 A で、安定した特性であることがわかる。

2.2 CS コイル用 Nb₃Sn 素線の開発

ITER-CS 用素線においては、TF 素線よりも更に高性能化が求められた。**Table 2** には、CS 用素線の仕様を示す。

素線径が若干太くなるほかはほぼ同様の要求仕様だが、

Fig. 4 Result of mass production (critical current at 12 T).

Table 2 Specifications of the Nb₃Sn strand for the ITER-CS

Items	Properties
Strand diameter (with plating)	0.830±0.005 mm
Cr plating thickness	2.0 +0 / -1 mm
Cu ratio	1.0±0.1
RRR	>100
Critical current, I_c at 12 T	≥250 A
Resistive transition index n	>20
Hysteresis loss at 4.2 K	<500 mJ/cc

12 T での臨界電流は TF 用素線の要求値に比べて 30%以上高い特性が求められている。

I_c 特性を更に向上させるために、Nb₃Sn 生成を促進させる目的でフィラメント径の細径化を進めた。TF 素線時は $\phi 3.0 \mu\text{m}$ であったものを、 $\phi 2.2 \mu\text{m}$ まで細径化することで I_c の要求特性を達成することができた。しかし I_c 値は要求特性を達成したものの、フィラメント径の細径化に伴うフィラメント間隔の狭幅化による近接効果によってヒステリシス損失が増大してしまった。

ヒステリシス損失低減については、**Fig. 5** に示す素線断面写真に表示したように、外周のバリア材としてニオブ (Nb) とタンタル (Ta) を組み合わせた構造を適用して解決した。バリア材が Nb だけの場合、最終熱処理後にバリア材内周側にも Nb₃Sn 化合物が生成し、ヒステリシス損失を増大させてしまうため、バリアの内周側に Ta を配置した。

Fig. 6 には、TF 素線及び CS 素線の磁化曲線を示す。

Nb と Ta を組み合わせたバリア構造の CS 素線の方がヒステリシス損失が小さいことが分かる。

伸線加工中の中間熱処理条件についても伸線加工性を低下させないで、臨界電流特性を向上できる条件の選定を進め、最終熱処理条件についても CS 素線用としての選定を進めた。

これらの開発により臨界電流値、ヒステリシス損失も含めて、要求仕様を満たす高性能な素線の製造条件を確立することができた。**Table 3** には、このようにして開発した ITER-CS 素線の主要な特性を TF 素線と比較して示す。CS 素線の特性は、TF 素線に比べて 12 T における臨界電流値が 15%向上した一方、ヒステリシス損失は却って低い結果を実現できた。

ところで、Nb₃Sn 線材を核融合装置に適用するに当たっては、特に撚り線導体における超電導特性の歪劣化につい

Fig. 5 Cross-sectional photograph of an ITER-CS strand.

Fig. 6 Magnetization curves of ITER strands.

Table 3 Specifications of the Nb₃Sn strand for the ITER

Items	TF strand	CS strand
Strand diameter (with plating)	0.817 mm	0.827 mm
Cu ratio	1.0	1.0
RRR	>100	>100
Critical current, I_c at 12 T	230 A	265 A
Critical current density, J_c at 12 T	877 A/mm ²	987 A/mm ²
Hysteresis loss at 4.2 K	330 mJ/cc	222 mJ/cc

ての懸念があり、日本原子力研究開発機構を中心に様々な観点からの評価が実施された。導体化における空隙率などをはじめとして様々な項目について製造条件の最適化が進められた結果、適用できることが確認された¹⁰⁾。弊社のTF用及びCS用素線についても、導体としての評価試験において、仕様を満たすことができた。

3. 内部拡散法 Nb₃Sn 線材

3.1 線材構造の特徴

内部拡散法 Nb₃Sn 線材はブロンズ法線材に比べて、より多くの錫 (Sn) を複合化できるため、最終熱処理後に生成する Nb₃Sn 量を増加させることができ、線材の臨界電流特性を向上させることができる。これまでに様々な線材開発が進められ、ブロンズ法線材よりも高い J_c 特性を持つ線材が報告され、ITER 用素線にも適用されてきた。

また内部拡散法線材では、Sn 単体を複合化しているためにブロンズ法線材のように中間焼鈍処理をすることができないが、組み合わせる材料の加工性が優れているために中間焼鈍処理をしなくても線材加工が可能で、結果として線材製作期間の大幅な短縮が可能な特徴を持っている。

超電導マグネットの高磁場化要求が高まるにつれ、これまでのブロンズ法 Nb₃Sn 線材特性を超えることのできる

線材製造が必要となり、新たに内部拡散法線材開発を進めた¹⁰⁾。開発に際しては、線材構造を単純化して少しでも線材コストを低減することを意識した。開発線材の構造を Fig. 7 に示す。

Nb 単芯線と Sn 単芯線が互い違いに配列され、互いのフィラメント同士が隣り合わないよう組み合わせられている。多くの内部拡散法線材では Nb フィラメント部に多芯構造の Nb セグメントを適用するが、本線材では単芯構造で Sn フィラメントと同等サイズの Nb フィラメントを適用して、多芯組込回数を 1 回にするシングルスタッキング構造が大きな特徴である¹¹⁾。

3.2 フィラメント間隔の選定 (フラックスジャンプ防止)

本線材構造はブロンズ法線材と全く異なるために、基礎的な条件選定についても開発を行った。複数条件での線材試作を進め、Nb フィラメント間隔と磁化率や、 J_c 特性との関係を把握した。

線材製作において注意を要するのは、単体の Sn を複合化しているために特に押出加工時に Sn 溶融を抑制して加工する点である。フィラメント間隔を 5 種類設定して試作線材 A~E を製作し、各特性を把握した。Fig. 8 には製造

Fig. 7 Schematic drawing of the internal-tin-processed Nb₃Sn wire developed during this study.

Fig. 8 Flow chart of internal-tin Nb₃Sn strands.

Table 4 Specifications of internal-tin samples A to E

Sample ID	A	B	C	D	E
Number of Nb filaments	72	72	72	450	474
Number of Sn filaments	37	37	37	223	199
Wire diameter (mm)	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
Nb filament diameter (μm)	30	27	25	25	22
Sn filament diameter (μm)	30	29	27	26	26
Nb filament spacing (μm)	3.8	7.2	8.9	3.4	5.8
Cu / non-Cu ratio	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51

工程図を示し、**Table 4** には試作線材仕様を示す。

Fig. 9 には試作線材の磁化率の測定結果を示す。フィラメント間隔が狭い線材 A では低磁場側での大きなフラックスジャンプが確認できたが、線材 B、C では滑らかな磁化曲線でフラックスジャンプは発生しなかった。

有効フィラメント径 d_{eff} を以下の数式で計算し、これを基に **Fig. 10** にフィラメント間隔に対する有効フィラメント径と実際のフィラメント径 d の比率 d_{eff}/d を示した。

$$d_{\text{eff}} = 3\pi/4\mu_0 \cdot \Delta M/J_c \quad (1)$$

ここで、 μ_0 は真空中の透磁率、 ΔM は磁化率を表す。

Fig. 9 Magnetization curves of internal-tin samples A to E. **Fig. 10** Dependence of d_{eff}/d on Nb-filament spacing.

Nb フィラメント間隔が小さくなるほど d_{eff}/d の値は増加する傾向である一方、Nb 間隔が大きくなるほど d_{eff}/d の値は減少し、磁氣的に安定な領域であると考えられる。Nb フィラメント間隔を増大させるほど、磁氣的には安定な状態になるが、その反面でフィラメントの割合が減少するために J_c 特性は低下してしまう。高 J_c 特性と磁氣的安定性を両立できる条件としては凡そ $5\ \mu\text{m}$ が適切であることが把握できた。

3.3 量産規模線材の製作

本線材を用いた量産性を確認するために、10 km 級の長尺線材製作を行った。**Table 5** に主な仕様を示す。重量がおよそ 100 kg の大型の多芯ビレットを製作し、これを量産用の大型押出装置で静水压押出を行い、引き続きダイス伸線を行って線材加工した。

量産規模の大型ビレットの押出加工、伸線加工を実施した結果、線径 1.31 mm で長さ 5 km の長尺線材を製作し、残りを $1.14 \times 1.72\ \text{mm}$ サイズの平角形状の線材に製作することができた。**Fig. 11** には、丸線及び平角線材の線材断面写真を示す。いずれの線材も多芯フィラメントの配置、各フィラメントの形状とも均一で、平角加工をしてもバリア部分に破れなどは発生せず、長尺線材でも加工性が良好であることが確認できた。

Fig. 12 には $1.14 \times 1.72\ \text{mm}$ 線材の non-Cu J_c の磁場依存性の測定結果を示す。18 T の磁場で $405\ \text{A/mm}^2$ の non-Cu J_c を示した。丸線線材の J_c 特性も同等の値であり、平角加工による特性劣化はなかった。また、4.2 K におけるヒステリシス損失は $1,510\ \text{mJ/cc}$ だった。

内部拡散法線材においてもブロンズ法線材と同様に超電導特性の歪劣化については懸念事項である。本線材は現在

Table 5 Specifications of 10 km-class internal-tin wire

Items	Specifications
Number of Nb filament	840
Number of Sn filament	421
Wire diameter (mm)	1.31
Nb filament diameter (μm)	21
Nb filament spacing (μm)	4.9
Cu / non-Cu ratio	0.67

round type ($\phi\ 1.31\ \text{mm}$) rectangular type ($1.14 \times 1.72\ \text{mm}$)**Fig. 11** Cross-sectional view of the mass-production-scale internal-tin wire.

Fig. 12 J_c - B properties of the mass-production-scale wire.

開発中であり、ヒステリシス損失の低減と併せて今後評価、及び開発を進めていく。

4. まとめ

高磁場マグネット用超電導線材に広く適用されている Nb₃Sn 線材において、弊社ではブロンズ法線材のほか、内部拡散法線材の開発を進めてきた。

これまでに ITER-TF コイル及び CS コイル用素線において要求特性を超える高性能なブロンズ法 Nb₃Sn 線材を開発した。TF 用素線においては、合計約 70 トンにも上る線材量を製作し、Nb₃Sn 線材の量産体制を整えてきた。

ITER 用線材で培った高性能 Nb₃Sn 線材の量産技術は、今後の高性能超電導線材の普及を促進できるものと考えている。

また、マグネットにおける高磁場化要求は今後も益々高まる見込みであり、ブロンズ法線材特性を超える高性能線材として、内部拡散法線材についても開発を進めている。本線材では単に高性能だけでなく、内部拡散法の特徴を生かして線材コストも低減できるような線材構造による製品化を進めていく。

開発の中では超電導特性の耐歪劣化やヒステリシス損失の低減に留意し、実用線材化を進めていく。

高磁場マグネット分野は超電導技術の優位性が際立つ領域であり、その中で様々な選択肢を実現できるように取り組んでいく。

参 考 文 献

- 1) J.L.H. Lindenhovius and E.M. Hornsvedt: "Powder-in-tube (PIT) Nb₃Sn conductors for high-field magnets," IEEE Trans. Appl. Supercond. **10** (2000) 975-978
- 2) J.A. Parrell, M.B. Field, Y. Zhang and S. Hong: "Nb₃Sn conductor development for fusion and particle accelerator applications," Adv. Cryo. Eng. **50** (2004) 369-375

- 3) K. Egawa, et al.: "Characteristics of distributed tin Nb₃Sn conductor," AIP Conf. Proc. **711** (2004) 403-409
 - 4) T. Miyazaki, et al.: "Nb₃Sn multi-filamentary superconducting wires prepared by Ta-Sn powder in tube process," IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3490-3493
 - 5) K. Tachikawa, et al.: "High-field performance and structure of (Nb,Ta)₃Sn wires prepared from Sn-Ta matrix," IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3486-3489
 - 6) Y. Nunoya, et al.: "Test result of a full-size Nb₃Sn conductor developed for the ITER TF coils," IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** (2011) 1982-1986
 - 7) Y. Takahashi, et al.: "Mass Production of Nb₃Sn Conductors for ITER Toroidal Field Coils in Japan," IEEE Trans. Appl. Supercond. **22** (2012) 4801904
 - 8) S. Sakai and K. Miyashita: "Magnetic hysteresis losses and other properties of submicron-filament bronze-processed Nb₃Sn wires," Advances in Cryogenic Engineering Materials (ed by F.R. Fickett and R.P. Reed), vol. 38B (1992) 595-601
 - 9) R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore and F. Buta: "Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires," Cryogenics **48** (2008) 293-307
 - 10) Y. Takahashi, et al.: "Technology development and mass production of Nb₃Sn conductors for ITER toroidal field coils in Japan," Nuclear Fusion **51** (2011) 113015
 - 11) K. Ohata, K. Miyashita and K. Nakagawa "Development of internal-tin processed Nb₃Sn superconducting wires," TEION KOGAKU **47** (2012) 520-525 (in Japanese)
- 大園一実, 宮下克己, 中川和彦: 「シングルスタッキング法による内部拡散法 Nb₃Sn 超電導線材の開発」, 低温工学 **47** (2012) 520-525

中 川 和 彦 1962 年 10 月生。1986 年東北大学工学部金属工学科卒業。同年 4 月日立電線(株)(現(株)SH カッパープロダクツ)入社。2015 年 3 月まで主に超電導線材の開発に従事。低温工学・超電導学会会員。

大 園 一 実 1958 年 9 月生。1983 年筑波大学大学院理工学研究科修士課程(物質工学専攻)修了。同年 4 月日立電線(株)(現(株)SH カッパープロダクツ)入社。1988 年(財)超電導工学研究所出向、1992 年帰任後、主に超電導線材開発に従事。低温工学・超電導学会会員。

宮 下 克 己 1965 年 1 月生。1988 年信州大学工学部電気工学科卒業。1990 年信州大学大学院工学部電気工学専攻修士課程修了。同年 4 月日立電線(株)(現(株)SH カッパープロダクツ)入社。現在、主に金属系超電導線材の製造に従事。低温工学・超電導学会会員。博士(工学)。

中 田 康 史 1974 年 2 月生。1997 年電気通信大学電気通信学部機械制御工学科卒業。同年 4 月日立電線(株)(現(株)SH カッパープロダクツ)入社。現在、主に金属系超電導線材の設計、製造に従事。