急加熱処理による内部拡散法 Nb₃Sn 線の高 J_c 化

樋熊 弘子, 久保 芳生, 宮下 章志, 江川 邦彦
永井 貴之, 内川 英興, 佐藤 建

三菱電機材料デバイス研究所 相模原市宮下 1-1-57

(1993 年 6 月 16 日受理)

J_c Improvement of Internal-Tin-Diffusion Nb₃Sn Wires by Rapid Heating

Hiroko HIGUMA, Yoshio KUBO, Shoji MIYASHITA, Kunihiro EGAWA,
Takayuki NAGAI, Fusaoki UCHIKAWA and Ken SATO

Materials & Electronic Devices Lab., Mitsubishi Electric Corp., 1-1-57 Miyashimo, Sagami-hara 229

(Received June 16, 1993)

Synopsis:

We tried to improve J_c - B properties for the multifilamentary Nb₃Sn wires made by internal-tin-diffusion method. As a trial to improve J_c value under magnetic fields, two kinds of heat treatments were investigated. In conventional heat treatment (step heating) some phases of Cu-Sn bronze were synthesized at first by diffusing internal Sn below 600 °C and then Nb₃Sn filaments were formed at 675 °C for 160 h. In the new heat treatment Nb₃Sn filaments were formed by rapidly putting the wire into furnace kept at 675 °C (rapid heating). The J_c 's in high fields of both heat-treated wires were measured at 4.2 K. As a result the J_c value at 12 T for the rapid-heated wire was higher than that for the step-heated wire. The superconducting transition width of the rapid-heated wire was narrower. The Nb/Sn composition ratio of the rapid-heated wire was nearer to the stoichiometry than those of the step-heated wire. It was suggested that internal Sn was diffused more smoothly to Nb filaments by this rapid heating.

1. はじめに

高磁界マグネットやパルス通電マグネット用など Nb₃Sn 超電導線の超電導マグネットにおける需要は大きい。Nb₃Sn 超電導線に対し、高磁界下における J_c 向上、ならびに交流損失の低減など高性能化への要求はますます強まっている。内部拡散法 Nb₃Sn 極細多芯線の一般的な熱処理では、600 °C 以下の温度で、初期にモジュールの中心に配置した Sn と Cu との反応を出発として η , ϵ , δ および γ 相など種々の Cu-Sn ブロンズ¹⁾を順次生成させて、マトリックス全体に Sn を拡散させている。最終的に 650 °C 以上においてブロンズマトリックスと Nb フィラメントを反応させて Nb₃Sn フィラメントを生成させる段階的な昇温法(ステップ処理)を採用している。我々は、ステップ処理

法において Nb₃Sn 生成熱処理の温度と J_c などの特性にある程度の知見を見いだしている²⁾。すなわち、12 T 付近の J_c 値を向上させるには、675 °C 付近での熱処理が適当である。しかし、さらに特性を向上させるためには、Sn 拡散が十分になされ、Nb₃Sn フィラメントの組成を化学量論組成に近づけ、かつ Nb₃Sn の粒成長を抑制できる熱処理方法が必要である。ただし、これまでのところ Nb₃Sn の生成熱処理温度を変えることだけではこれらを十分に満足させることは不可能であった。

本実験では 12 T 付近の J_c 値向上のために、Sn の拡散方法の見直しを意図し、ステップ処理とは対照的に種々のブロンズ相の生成を考慮しない急加熱処理の実施を試みた。急加熱処理は、熱処理途中にマトリックスの一部が液相状態を通過することより¹⁾、極細多

Table 1 Parameters for Nb_3Sn wires made by internal-tin-diffusion method.

Wire diameter	0.91 mm
Sn core composition	Sn-1.5 Wt % Ti
Cu ratio	1.41
Number of modules	7
Module diameter	190 μm
Number of filaments	6,076
Filament diameter	3.6/3.9 μm
Barrier material	Ta

Fig. 1 A cross section of internal-tin-diffusion type wire (0.91 mm diameter).

芯線構造が乱れると予測されるため、ほとんど実施されていなかった。我々は内部拡散法 Nb_3Sn 極細多芯超電導線で急加熱処理を行いステップ処理との比較を行った結果、急加熱処理したサンプルの 12 T 付近の J_c 値はステップ処理したサンプルよりも高いことを見いだしたので報告する。

2. 実験方法

本実験に用いた内部拡散法 Nb_3Sn 極細多芯線の線材作製は、従来法³⁾と同様の機械加工プロセスにて行った。本線材の諸元を Table 1 に示す。また線材の断面写真を Fig. 1 に示す。内法拡散法 Nb_3Sn 極細多芯線は、Cu マトリックスの中心に Sn を配置し、その周りに多数本の Nb フィラメントを埋設した基本構成の複合体 (モジュール) の多束体およびその周囲に設けられた Ta 拡散バリア、安定化銅より構成されている。Sn の拡散処理は、 Nb_3Sn 生成熱処理温度までの昇温途中で温度保持してブロンズの生成を行うステップ処理および加熱した炉内に急激にサンプルを導入する急加熱処理の二つの昇温パターンについて実施し

Fig. 2 Typical heat treatment patterns of Nb_3Sn wires.

Fig. 3 Magnetic field dependence of J_c 's at 4.2 K for Nb_3Sn wires heat-treated at 675 °C for 160 h through rapid heating and step-heating.

た。このパターンを Fig. 2 に示す。 Nb_3Sn 生成熱処理の温度条件は共に 675 °C-160 時間で行った。雰囲気は、急加熱処理がサンプル導入の都合上 Ar ガス気流中で、ステップ処理は真空中で行ったが、雰囲気の違いはほとんど特性に対して影響しないことをあらかじめ実験により確認した。

線材の I_c 評価は 5 T から 12 T まで行った。 I_c 測定用サンプルは、内径 32 mm の 2 ターンのコイル状で電圧タップ間距離は 50 mm とした。電流は電磁力がすべてのサンプルに圧縮歪を与える方向に流した。 I_c 値は $\rho=10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗で定義した。 J_c 値は I_c 値を線材の安定化銅を除いた断面積で割って算出した。

4 端子抵抗法により T_c 測定を行った。測定サンプルとしては、電流および電圧端子部以上の安定化銅を取り除いた 30 mm 長の短尺線を用い、電圧端子間は

Fig. 4 Resistive transitions for Nb_3Sn wires heat-treated at 675°C for 160 h with different heat treatment process.

Table 2 T_c 's for Nb_3Sn wires heat-treated at 675°C for 160 h through rapid heating and step-heating.

Heating process	T_{c0} [K]	T_{c0n} [K]	ΔT_c [K]
Rapid heating	14.0	16.0	2.0
Step-heating	13.1	16.1	3.0

10mm とした。

線材の断面観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用い、 Nb_3Sn フィラメントの組成分析は X線マイクロアナライザ (EPMA) を使用して行った。

3. 結 果

3.1 磁界下の J_c - B 特性

熱処理サンプルの J_c - B 特性測定結果 Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、急加熱処理サンプルの 12 T 以下の J_c 値はステップ処理サンプルよりも明らかに高い。12 T の J_c 値は、急加熱処理サンプルが 784 A/mm^2 、ステップ処理サンプルでは 720 A/mm^2 と、急加熱処理サンプルのほうがステップ処理サンプルに対して約 10 % 高かった。

3.2 臨界温度; T_c

J_c - B 特性を測定したサンプルについてゼロ磁界下の抵抗値-温度特性を測定し、その T_c 直上の抵抗値で規格化した抵抗値-温度特性を Fig. 4 に示す。また、零抵抗になる温度; T_{c0} , 超電導転移の開始点; T_{c0n} および転移幅; ΔT_c の値を Table 2 にまとめた。 T_{c0} は、急加熱処理サンプルのほうがステップ処理サンプルよりも 0.9 K 高かった。また、両者の T_{c0n} はほとんど差がなかったことより、 ΔT_c は急加

Fig. 5 FE-SEM fractographs for Nb_3Sn filaments heat-treated through different heat treatment process.

Fig. 6 Variability of atomic ratio, $x(\text{Nb} : \text{Sn}=3 : x)$ for the Nb_3Sn filaments through different heat treatment process. D shows the distance from the innermost filaments to the outside one in the module.

熱処理サンプルが 1 K 狭くなった。この結果から、急加熱処理によって、生成する Nb_3Sn が均質化していることがわかった。

3.3 フィラメント組織および組成

急加熱処理ではステップ処理に比べ熱処理時間がかなり短いことより、モジュール中心より遠い Nb フィラメントまで Sn が迅速に拡散し、十分に Nb_3Sn 生成反応が進行しているかどうか確認した。観察は、両方の熱処理サンプルに対し、線材中心に位置するモジュール内におけるフィラメント列の外側よりのフィラメント部分について行った。この破断面の FE-SEM 写真を Fig. 5 に示す。これより、急加熱およびステップ処理サンプルのフィラメントにおいて未反応の Nb は確認されず、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の結晶粒径の Nb_3Sn 結晶が生成していることがわかった。さらに、両サンプル

間のフィラメント組織の違いについて明確にするために、さらに詳細な観察を実施中である。

次に、モジュールの最も中心に近いフィラメントからそれよりも外側のフィラメントまでの距離 (D) をパラメータとしてフィラメント組成のばらつきを調べた。Fig. 6 は、 D に対し、Nb を 3 とするときの Sn の原子比 (x) をプロットしたものであり、化学量論組成のときこの値は 1 となる。Fig. 6 より、 D が $13\ \mu\text{m}$ および $30\ \mu\text{m}$ の場合を除いて急加熱処理サンプルのほうが化学量論組成に近いと言える。Sn の原子比 x の全体の平均値についても急加熱処理サンプルが 0.902、ステップ処理サンプルでは 0.895 となり、フィラメント中の Sn 濃度は急加熱処理のほうが高いことがわかった。逆に、ブロンズマトリックス中の残留 Sn 濃度は、急加熱処理サンプルのほうが 5.4 wt%，ステップ処理のほうでは 6.1 wt% となり、急加熱処理のほうが低いことがわかった。このことはフィラメント中の Sn 濃度は急加熱処理のほうが高いことを裏付けている可能性がある。以上より、急加熱処理では Sn の拡散が円滑に進行していると推定できる。

4. ま と め

熱処理による内部拡散法 Nb_3Sn 極細多芯線の 12 T 付近での J_c 値の改善を試みた。Cu-Sn ブロンズの生成を考慮して昇温しながら Sn の拡散を行う通常のステップ処理とは対照的に Nb_3Sn の生成温度 ($675\ ^\circ\text{C}$) まで急激に加熱する急加熱処理を実施した。上記両法

による熱処理後のサンプルの性能比較を行ったところ、以下のことがわかった。

- 1) 急加熱処理によって 12 T の J_c 値をステップ処理の場合に比較して約 10 % 高めることができた。
- 2) 急加熱処理 サンプルの抵抗-温度特性から、約 0.9 K の T_{c0} の向上、約 1 K の ΔT_c の狭小化が急加熱処理によりなされた。
- 3) 急加熱処理によって Nb_3Sn フィラメントの組成は、ステップ処理よりも化学量論組成に近づき、ブロンズマトリックス中の残留 Sn 濃度はステップ処理よりも低下した。

現在、昇温プロセスの違いによる J_c - B 特性および抵抗-温度特性改善の原因をさらに詳細に解明すべく、急加熱処理における Sn の拡散過程および Nb_3Sn 生成過程について調査を進めている。

参 考 文 献

- 1) G.V. Raynor : *Annotated Equilibrium Diagram Series*, No. 2, The Institute of Metals, London (1888)
- 2) 久保芳生, 永井貴之, 内山英興, 宇都宮真 : 東北大学金属材料研究所強磁場超電導材料研究センター, 平成 3 年度年次報告 (1992) 186
- 3) S. Miyashita, K. Yoshizaki, Y. Hashimoto, H. Sekine and K. Tachikawa : IEEE Trans. Magn. **Mag-23** (1987) 629