1 GHz 級 NMR マグネット用超電導導体の開発 —高臨界電流密度 (Nb, Ti)₃Sn 導体—

宮崎 隆好, 村上 幸伸, 長谷 隆司, 宮武 孝之, 嶋田 雅生,
川手 剛雄, 木 吉 司*, 伊藤喜久男*, 和田 仁*

(株)神戸製鋼所開発推進センター 神戸市西区高塚台 1-5-5

* 金属材料技術研究所 つくば市桜 3-13

(1998 年 8 月 26 日受理)

Development of Superconductors for 1 GHz NMR Magnet —High Critical Current Density (Nb, Ti)₃Sn Conductor—

Takayoshi MIYAZAKI, Yukinobu MURAKAMI, Takashi HASE, Takayuki MIYATAKE,
Masao SHIMADA, Yoshio KAWATE, Tsukasa KIYOSHI, * Kikuo ITOH* and Hitoshi WADA*

Advanced Products Development Center, Kobe Steel Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe 651-2271

* National Research Institute for Metals, 3-13 Sakura, Tsukuba 305-0003

(Received August 26, 1998)

Synopsis:

A (Nb, Ti)₃Sn superconductor with high critical current density (J_c) for a 1 GHz NMR magnet has been developed on the base of a so-called bronze process by using a matrix of Cu-15 wt%Sn-0.3 wt%Ti. To investigate the effects of increase in tin content on J_c and n value, another conductor with a conventional matrix of Cu-13 wt%Sn-0.3 wt%Ti was fabricated for comparison. The developed conductor showed a distinct increase in J_c in comparison with the conventional one. Based on microscopic investigations, the obtained improvement in J_c was attributed to an increase in reacted layer thickness and a decrease in grain size. The dependence of high field J_c on heat treatment conditions was also examined in relation to flux pinning. It then turned out that the J_c of the developed (Nb, Ti)₃Sn conductor in high fields of over 20 T depends on the upper critical field rather than on the microstructures of (Nb, Ti)₃Sn. The developed conductor showed a J_c of 102 A/mm² and n values of about 40 at 1.8 K and 21 T, fulfilling all target values in the preliminary design of a 1 GHz NMR magnet.

Keywords: (Nb, Ti)₃Sn, NMR magnet, critical current density, pinning, n value

1. はじめに

蛋白質の構造解析等に用いられている核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 分析では, 外部磁場の増加とともに分解能, S/N 比が向上する¹⁾ため, 高磁場を発生できる超電導マグネットが望まれている。NMR 分析用としてはこれまでに最高 800 MHz (約 18.8 T) を 4.2 K で発生させる超電導マグネットが開発されており²⁾, さらに現在, 金属材料技術研究所において 1 GHz (約 23.5 T) 級 NMR マグネットの開発が行われている。この開発では最内層コ

イルを酸化物超電導導体で, その外層の 900 MHz (約 21.1 T) マグネットを金属系超電導導体で製作する予定である³⁾。

このような NMR 分析用マグネットは通常永久電流モードで用いられ, 発生磁場の時間減衰率が 0.01 ppm/h のオーダー以下であることが必要である²⁾。このため, 900 MHz マグネットの内層部に用いられる (Nb, Ti)₃Sn 導体には, 20 T 以上の高磁場領域で導体断面あたりの高臨界電流密度 (J_c), 高 n 値が要求される^{4,5)}。こうした要求を満たすには, 現状ではブロンズ法がもっとも適している。

これまでブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 導体の高磁場領域での J_c を改善するための方法として、第 3^{6,7)}、第 4⁸⁾ 元素の添加、またはブロンズマトリックス中の Sn 濃度の増加⁹⁾、熱処理条件、フィラメント径の最適化¹⁰⁾などが提案、実施されている。また、安定性を損なわない範囲で導体の銅比を低減することにより、導体断面積当たりの J_c (overall J_c) を改善できる¹¹⁾。我々はブロンズ中の Sn 濃度を増加させることで、高 J_c 化をめざした。従来、ブロンズ法においては銅への Sn の固溶限が 15.8 wt% であり¹²⁾、異相の析出による伸線加工中の断線が懸念されるため、実用規模の導体では 14.5 wt% 以下の Sn 濃度のブロンズしか用いられてなかった¹³⁾。我々はマトリックスに Cu-15 wt% Sn-0.3 wt% Ti (15% ブロンズ) を用いた導体を実用レベルの連続線重量で開発し、その高磁場領域での J_c 、 n 値とブロンズ中の Sn 濃度および熱処理条件との関係について考察した。また、1 GHz 級マグネットへの適用の可能性についても検討した。

2. 実 験

ブロンズ中の Sn 濃度の影響を明らかにするために、マトリックス中の Sn 濃度のみ異なる 2 種類の導体を製作した。1 つはマトリックスに Cu-13 wt% Sn-0.3 wt% Ti (13% ブロンズ) を用いたもの (導体 A)、他は同じく 15% ブロンズを用いたもの (導体 B) である。本試作導体の断面を Fig. 1 に、諸元を Table 1 に示す。導体 A、B について 700°C、100 時間の熱処理を施し、特性を比較した。また導体 B に

ついて、熱処理条件の影響を明らかにするために 650°C、700°C、720°C、750°C で 100 時間および 150 時間の熱処理を施し、特性を比較した。

臨界電流 (I_c) の測定は金材技研の 21.7 T 超電導マグネット¹⁴⁾およびハイブリッドマグネット¹⁵⁾により行った。試料は巻径 33 mm の FRP 製ボビンにコイル状に巻いた。試料電流の方向は、通電によりコイル状試料にかかる電磁力が内向きとなる向きとし、 I_c を決めるための電界基準は 10 μ V/m を用いた。2.1 および 1.8 K での測定は、インサートデュワー内を減圧して行った。このとき、試料電流通電中の温度上昇は最大 0.03 K であった。 J_c は、 I_c を平角断面の長辺と短辺の積で除して求めた。 n 値は両対数表示した I - V 曲線の電界 10~100 μ V/m の領域の傾きから求めた。

(Nb, Ti)₃Sn 反応量を調べるために、各試料の断面を研磨した後走査型電子顕微鏡 (SEM) による反

Fig. 1 Cross-sectional view of developed (Nb, Ti)₃Sn conductor.

Table 1 Characteristics of conductor A and B, which contain matrixes of Cu-13 wt% Sn-0.3 wt% Ti and Cu-15 wt% Sn-0.3 wt% Ti, respectively.

	Conductor A	Conductor B
Cross section size (mm)	1.75×3.50	
Cross-sectional area (mm ²)	6.12	
Aspect ratio	2.0	
Corner radius (mm)	0.3	
Copper ratio	0.3	
Filament diameter (μm)	6.1	
Number of filaments	25,099	
Twist pitch (mm)	150	
Product weight (kg)	40	
Sn content in matrix	13 wt%	15 wt%
Filaments	Nb

Fig. 2 Dependence of I_c and overall J_c at each temperature on an applied magnetic field for conductor B. Each symbol shows its heat treatment conditions, i.e., $\square$, $700^\circ\text{C} \times 100\text{ h}$; $\blacksquare$, $700^\circ\text{C} \times 150\text{ h}$; $\circ$, $720^\circ\text{C} \times 100\text{ h}$; $\bullet$, $720^\circ\text{C} \times 150\text{ h}$; $\triangle$, $750^\circ\text{C} \times 100\text{ h}$ and $\blacktriangle$, $750^\circ\text{C} \times 150\text{ h}$. Data for sample A heated at 700°C for 100 h are also plotted as a symbol of $\blacklozenge$.

射電子像を撮影した。これらの写真において、各フィラメント中のNbと反応層の断面積を画素数によって求め、視野中の全フィラメントについて集計し残留Nb芯の面積率の平均値と標準偏差を求めた。また、各試料について $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 結晶粒の観察を行った。観察は測定する試料の破断面のほぼ中央部のフィラメントを高分解能電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて行った。また各試料につき、同一断面内で外周部と中心部でそれぞれ異なるフィラメント3点についてエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による反応層の組成分析も行った。 700°C , 100時間の熱処理を施した導体A, Bについては、ブロンズマトリックス中の残留Sn濃度もEDXを用いて調べた。また、フィラメントの長手方向の均一性を評価するために、硝酸によってマトリックスを溶解し、フィラメントを抽出しSEMにて観察した。

3. 実験結果

3.1 J_c , n 値の磁場依存性

Fig. 2 に各熱処理を施した導体Bの4.2 K, 2.1 Kおよび1.8 Kにおける I_c または J_c の磁場依存性を示す。比較のために 700°C , 100時間の熱処理を施した

Fig. 3 Dependence of n value at each temperature on an applied magnetic field for conductor B. Each symbol has the same meaning in Fig. 2. The data for sample A are also plotted.

導体Aの特性も示した。これより、導体Bはここで用いたどの熱処理条件でも導体Aよりも高い I_c を示し、15%Snブロンズを用いたことで明らかに J_c が向上したことがわかる。同じ熱処理条件で比較すると、増加率は21 Tで15%, 19 Tで27%と低磁場側の方が大きい。また、21 Tにおいて4.2 Kから1.8 Kに温度を下げることで I_c は約2倍になることがわかる。

Fig. 3 に各熱処理を施した導体Bの4.2 K, 2.1 Kおよび1.8 Kにおける n 値の磁場依存性を示す。ここでも、比較のために 700°C , 100時間の熱処理を施した導体Aの特性も示した。同一熱処理を施した導体AとBを比較すると、 J_c のような明らかな差はみられない。一方、データのばらつきが大きいものの、 n 値は温度を下げることで確実に向上することがわかる。

3.2 ブロンズ中のSn濃度の影響

Fig. 4 にSEMを用いて観察した導体A, Bの反応の様子を示す。このときの熱処理条件は 700°C , 100時間である。Nb残芯率は、それぞれ $16.8 \pm 5.1\%$, $10.5 \pm 6.6\%$ であり、導体Bの方が反応が進んでおり、 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 生成量が多いことがわかった。Fig. 5 に導体A, Bのフィラメント破面のFE-SEMによる観察結果を示す。これより、導体Aではフィラメ

Fig. 4 Results of SEM observations to investigate reacted layer thickness of (a) conductor A and (b) conductor B.

ント中心方向に柱状晶の成長がみられ、ブロンズとの界面にも粗大化した等軸晶がみられる。これに対して導体 B は、柱状晶、等軸晶共に導体 A ほどの粗大化はみられず、より微細な結晶粒でとどまっている。

Fig. 6 には導体 A, B の Kramer's plot の結果を示す。この図より、両導体とも H_{c2} は約 25.5 T でほぼ同等であることがわかる。Fig. 7 には、導体 A, B の熱処理後の反応層内およびマトリックス中の組成分析結果を示す。これより Sn, Ti とともに外周部の方が濃度が高いものの、導体 A と B の間で著しい差はみられない。また、ブロンズ中の残留 Sn 濃度は導体 A では、0.2~0.3 at% であり測定精度を考慮すればほぼ Sn は残っていないといえる。これに対して、導体 B については 2.5 at% 程度 Sn が残留していることがわかる。Fig. 8 にはフィラメント長手方向の SEM 観察結果を示す。両導体とも若干の saussaging がみられるが、著しい差はみられなかった。

Fig. 5 Microscopic photographs of reacted layers in fractured cross sections of (a) conductor A and (b) conductor B.

Fig. 6 Results of Kramer's plots for each sample.

3.3 J_c と熱処理条件の関係

21 T と 20 T における導体 B の I_c および J_c の熱処理温度依存性を Fig. 9 に示す。この図より、熱処理温度が高く、熱処理時間が長い場合に、 I_c または J_c が

Fig. 7 Results of compositional investigations by EDX. The contents of Sn and Ti in the reacted layer are plotted as a function of Sn content in the bronze matrix before heat treatment. The solid lines are the results of a linear fitting of data. The investigation was performed on both positions in the cross section, center and outermost filaments. The Sn content in the matrix after heat treatment is also shown.

向上していることがわかる。Fig. 10 には Kramer's plot より求めた 4.2 K, 2.1 K における上部臨界磁場 (H_{c2}) と熱処理温度の関係を示す。これより、 H_{c2} も熱処理温度とともに増加することがわかる。また、4.2 K から 2.1 K にすることで 4 T 程度 H_{c2} が向上した。

各熱処理条件での反応層の破面の SEM 観察結果を Fig. 11 に示す。これらより、熱処理温度が高いほど、また熱処理時間が長いほど結晶粒が粗大化していることがわかる。また、(a), (b), (d), (e) ではまだフィラメント中央部に未反応 Nb が残っているが、(c), (f) では未反応 Nb は残っておらず、反応層も高温になるにつれて厚くなっていることがわかる。導

Fig. 8 Microscopic photographs of filaments for both conductors, A (a) and B (b).

Fig. 9 The relation between critical current at 20 and 21 T and heat treatment temperature with durations of 100 and 150 h for conductor B.

体 B について反応層内の Sn, Ti 濃度と熱処理温度の関係を Fig. 12 に示す。これより、試料断面外周部

Fig. 10 The relation between the upper critical field at 4.2 K and at 2.1 K and the heat treatment temperature with durations of 100 and 150 h for conductor B. Here the upper critical field was estimated by Kramer's plot.

の反応層中の Sn 濃度は熱処理温度にほとんど依存せず約 21 at% 程度であるが、試料断面中央部の反応層中の Sn 濃度は熱処理温度とともにわずかに増加していく傾向にあることがわかる。また、Ti 濃度も Sn 濃度と同じような傾向にあることがわかった。

4. 考 察

4.1 J_c と Sn 濃度、熱処理条件の関係

一般に、 Nb_3Sn のピン止め中心は結晶粒界と考えられており、結晶粒が小さい方がピンニング力 (F_p) が大きくなることが報告されている¹⁶⁾。一方、 Nb_3Sn は臨界磁場に近い高磁場領域では、Fig. 13(a) に示すように F_p が飽和的な特性を示すことが知られている¹⁷⁾。このような飽和領域では、ピン止めされた量子化磁束線以外の磁束線が剪断を起こしていると考えられ¹⁸⁾、そのため F_p はピン止め中心の構造すなわち結晶粒径に依存しにくくなると考えられる。したがって、飽和的な特性を示す磁場領域では、 H_{c2} が異なるような場合、Fig. 13(b) に示すように J_c は結晶粒の大きさよりも H_{c2} に依存すると思われる。宮崎ら¹⁹⁾ は、実用化されているブロンズ法 (Nb, Ti) $_3Sn$ 多芯線について、 h が約 0.8 よりも大きな領域で F_p が飽和的な特性を示すことを指摘している。

Fig. 7 に示すように 700°C×100 時間の熱処理をほ

どこした導体 A と導体 B 中の (Nb, Ti) $_3Sn$ の化学量論組成比はほぼ同程度であり、このことは Fig. 6 に示すように H_{c2} が両導体で同程度であることと無矛盾と考えられる。したがって、ここでのブロンズ中の Sn 濃度の増加は、(Nb, Ti) $_3Sn$ の組成および H_{c2} には影響を及ぼさず、Fig. 4 に示すような反応量の増加と、Fig. 5 に示すような結晶粒の微細化による F_p の増加による J_c の向上をもたらしたと考えられる。ただし 21 T は $h=0.82$ に対応し、飽和領域に含まれると考えられ、結晶粒径よりも反応量の増加の方が J_c 向上に有効になっていると思われる。 F_p の増加による J_c の向上は、 F_p が最大値を示す磁場領域でもっとも効果的になり、(Nb, Ti) $_3Sn$ の場合は $0.3 \leq h \leq 0.5$ 程度であると報告されている^{17,18,20)}。このため、より低磁場になるほど反応量の増加に加えて結晶粒の微細化の J_c の増加への寄与が増加する。このことが、19 T の方が 21 T よりも J_c の増加率が大きくなっていることの原因と考えられる。

一方、導体 B における J_c の熱処理条件依存性についての Fig. 9~11 の結果は、20, 21 T における J_c が結晶粒径よりも、 H_{c2} と強い相関を持つことを示している。すなわち、Fig. 11 より熱処理温度が高いほど結晶粒径は大きくなっているにもかかわらず、 J_c は Fig. 9 に示すように増加している。一方、Fig. 10 に示すように、 H_{c2} は J_c と同じく熱処理温度とともに増加している。このように熱処理温度とともに H_{c2} が増加した原因は、Fig. 12 に示すように反応層中の Sn, Ti 濃度が熱処理温度とともに増加したためと考えられる⁷⁾。したがって、20, 21 T での J_c が熱処理温度とともに増加したのは、ここでの磁場が飽和領域に含まれ、かつ熱処理温度とともに反応層内の化学量論組成比が改善されて H_{c2} が増加したことに起因すると考えられる。

また、Fig. 10 では熱処理時間の違いによる H_{c2} の差はほとんどなく、Fig. 11 では長時間熱処理の方が結晶粒径が大きい。したがって、Fig. 9 中で同じ熱処理温度でも長時間の方が J_c が高くなっているのは、反応量の増加によると推察される。

4.2 n 値と Sn 濃度、熱処理条件の関係

n 値についてはフィラメントの均一性²¹⁾や H_{c2} との関係²²⁾が指摘されている。マトリックス中の Sn 濃度のみが異なる場合、Fig. 6 に示すように、導体 A, B 共に同程度の H_{c2} であり、また、Fig. 8 に示すようにフィラメントの均一性もほぼ同程度である。これらの

Fig. 11 Microscopic photographs of reacted layers in a fractured cross section of conductor B heated at (a) 700°C, (b) 720°C and (c) 750°C for 100 h and (d) 700°C, (e) 720°C and (f) 750°C for 150 h.

ことから、 n 値については明らかな違いを示さないものと思われる。Fig. 3 中で低温になるほど n 値が増加する原因は、Fig. 11 に示すように温度の低下にともなう H_{c2} の増加によると考えられる²²⁾。一方、4.2 K における各熱処理条件による n 値と H_{c2} の関係については、 n 値のデータのばらつきが大きく明確な依存性は確認できなかった。

4.3 1 GHz 級 NMR マグネットへの適用

Table 2 に 1 GHz 級 NMR マグネットの基本設計に用いられた目標特性値と実績値を示す。720°C×150 時間の熱処理を施した導体 B の 21 T, 1.8 K におけ

る J_c は 102 A/mm² であり、 n 値はばらつきはあるものの 40~50 程度であった。また今回、連続線重量として 40 kg を製作し、工業的レベルでの連続線の製造に成功した。これらを含めすべての項目で目標値を上回る特性を示す導体を開発できた。これにより 1 GHz 級 NMR マグネットの詳細設計がより現実的なデータをもとに行えるようになり、同マグネットの開発をより確実なものとするに大きく寄与した。

5. ま と め

1 GHz 級 NMR マグネット用高臨界電流密度(Nb,

Fig. 12 Results of EDX investigations. The contents of Sn and Ti in the reacted layer of filaments were plotted as a function of heat treatment temperature. The solid lines are the results of a linear fitting of data.

Ti)₃Sn 導体を実用レベルの連続線重量で開発した。20 T 以上の高磁場領域での高臨界電流密度を実現するためにマトリックスに Cu-15 wt% Sn-0.3 wt% Ti を用いた。この導体を用いて以下の結果を得た。

1) ブロンズ中の Sn 濃度の増加により、反応量の増加と結晶粒の微細化がもたらされ、これによって J_c が改善された。

2) 熱処理条件を高温、長時間にすることで化学量論組成が改善され、これにより H_{c2} が向上し 20 T 以上の磁場での J_c が向上する。また、熱処理時間の増加による反応量の増加も、 J_c 向上に寄与している。

3) この導体の 21 T, 1.8 K で overall $J_c = 102 \text{ A/mm}^2$, $n \sim 40$ であり、1 GHz 級 NMR マグネットの予備設計に用いられた目標値を超えることができた。

金属材料技術研究所での臨界電流測定に当たっては、小菅通雄研究官、湯山道也研究官をはじめとする強磁場ステーションの皆様にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

Fig. 13 A schematic picture to explain the dependence of J_c in the high field region on H_{c2} .

Table 2 Target and actual values of the (Nb, Ti)₃Sn conductors for 1 GHz class NMR magnet.

	Target of preliminary design	Results of developed conductor
Cross-sectional shape	Rectangular	Rectangular, 1.75 mm×3.50 mm
Aspect ratio	≥1.5	2
Corner radius	≤0.5 mm	0.3 mm
Cross section	≥6 mm ²	6.12 mm ²
J_c (overall)	≥100 A/mm ² at 21 T, 1.8 K	102 A/mm ² at 21 T, 1.8 K
n value	≥20 at 21 T, 1.8 K	40 at 21 T, 1.8 K
Cu to non Cu ratio	≥0.2	0.3
Piece weight	≥40 kg	40 kg

参 考 文 献

- 1) M. D. Sauzade and S. K. Kan : Advance in Electronics and Electron Physics J. Wiley & Sons, New York (1973) 1
- 2) R. Hirose, et al. : KOBELCO Technol. Rev No. 21 (1998) 52
- 3) K. Inoue, et al. : Proc. 16th CEC/ICMC, Kitakyusyu (1996) 1103
- 4) K. Itoh, et al. : Proc. 16th CEC/ICMC, Kitakyusyu (1996) 1735
- 5) T. Miyazaki, et al. : Adv. Cryog. Eng. **44** (1997) 935
- 6) M. Suenaga, K. Aihara, K. Kaiho and T.S. Luhman : Adv. Cryog. Eng. **26** (1979) 442
- 7) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima : J. Appl. Phys. **53** (1982) 5354
- 8) T. Miyazaki, et al. : Adv. Cryog. Eng. **42** (1996) 1385
- 9) T. Miyazaki, et al. : Adv. Cryog. Eng. **44** (1997) 943
- 10) 宮崎隆好ら : 第 57 回 1997 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (1997) 163
- 11) 宮崎隆好ら : 1995 年度低温工学会材料研究会シンポジウム講演論文集 **9** (1996) 54
- 12) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGRAW-HILL, New York (1958) 633
- 13) 岩城源三ら : 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 8 年度年次報告 (1997) 124
- 14) R. Hirose, et al. : Proc. MT 15, Bejin (1997) 874
- 15) K. Inoue, et al. : Proc. 16th CEC/ICMC, Kitakyusyu (1996) 1089
- 16) R. M. Scanlan, W.A. Fietz and E.F. Koch : J. Appl. Phys. **46** (1975) 2244
- 17) 松下照男 : 磁束ピンニングと電磁現象, 産業図書, 東京 (1994) 310
- 18) E.J. Kramer : J. Appl. Phys. **44** (1973) 1360
- 19) 宮崎隆好ら : 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 8 年度年次報告 (1997) 120
- 20) R.E. Enstrom and J.R. Appert : J. Appl. Phys. **43** (1972) 1915
- 21) W.H. Warnes and D.C. Labalestier : Cryogenics **26** (1986) 643
- 22) T. Miyazaki, et al. : IEEE Appl. Supercond. **5** (1995) 1781