Sn-Ta シートを用いて作製した $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ 超伝導線材の組織と特性

太刀川恭治¹ 池田 祐哉^{1,*1} 古谷田誉之^{1,*1} 伊澤 寛之^{1,*2} 竹内 孝夫²

¹東海大学工学部材料科学科

²物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 624-628
Special Issue on Superconducting Materials Science and Technology
© 2004 The Japan Institute of Metals

Structure and High-Field Performance of $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ Superconducting Wires Prepared from Sn-Ta Sheets

Kyoji Tachikawa¹, Yuuya Ikeda^{1,*1}, Yasuyuki Koyata^{1,*1}, Hiroyuki Izawa^{1,*2} and Takao Takeuchi²

¹Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0003

Sn-Ta(-Cu) alloys with enough ductility to be fabricated into a thin sheet were synthesized by melting a mixture of Sn + Ta (+Cu) powder. The $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ wires were prepared by Jelly Roll (JR) process and filamentary process. In the JR process a Sn-Ta(-Cu) sheet was laminated with a Nb sheet and wound into a JR composite. In the filamentary process a Sn-Ta(-Cu) sheet was wrapped around Nb-1 at%Ta rods and bundled into a filamentary composite. Both composites were fabricated into wires without intermediate annealing and then heat treated. The composition and micro-structure of $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$ layers formed in the wires were studied. Ta in the sheet improves the high-field performance, while Cu addition to the sheet decreases the reaction temperature of the wire. The non-Cu J_c of the JR wire without Cu addition to the sheet and reacted at 900°C is about $1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ at 23 T and 4.2 K. A nearly the same non-Cu J_c of the wire is obtained at 25 T and 2.1 K, the upper critical field of the wire being about 28.5 T. The JR wire and 13-core filamentary wire with a few mass% Cu addition to the sheet and reacted at 800°C show a non-Cu J_c of about $1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ at 22 T and 4.2 K. Both wires exhibit a n value of about 30 at 22-23 T and 4.2 K, which represents a potentiality of the wires for high magnetic field use.

(Received April 2, 2004; Accepted April 26, 2004)

Keywords: superconductor, $(\text{Nb}, \text{Ta})_3\text{Sn}$, Sn-Ta sheet, material structure, high-field performance

1. 緒 言

超伝導状態による高磁界の発生は、NMR 分析装置、核融合炉その他の先端的科学技術の進歩の鍵となっている。先に開発された Ti 添加のブロンズを用いた $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 線材は 14~16 mass%Sn と Sn 量を増すことにより優れた高磁界特性を示し大量に実用されてきた。Ti 添加ブロンズ法 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ 線材は最近では 930 MHz NMR 装置の内部に使用され、1.5 K 運転で 21.9 T を発生している¹⁾。一方、ブロンズ法 Nb_3Sn 線材において Ta の Nb に対する置換が高磁界特性を改善することも報告されている²⁾。しかしながらブロンズ法を用いた Nb_3Sn 線材による発生磁界はブロンズ中の Sn の固溶限のため、限界に達している。さらに、ブロンズ法による Nb_3Sn 線材の加工には頻繁な中間焼鈍を必要とし、それがコストを高める原因となっている。したがって、改善さ

れた高磁界特性を持った新しい Nb_3Sn 線材の開発が期待されている。われわれは Fig. 1 に示すように、Ta と Sn の混合粉末を 900°C~950°C 溶融拡散した場合、Ta が 40 at%以

Fig. 1 Mechanical characteristics of Ta-Sn specimens after melt diffusion.

*1 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学大学院生, 現在: 日鉄防蝕部 (Graduate Student, Tokai University, Present address: Nittetsu Anti-Corrosion CO., LTD.)

上では微粉末が得られて粉末法により(Nb, Ta)₃Sn 線材が得られることを報告した³⁾。さらに最近 Ta 濃度が 30 at% 以下の場合 Sn-Ta 混合粉末を 800°C で溶融拡散することにより加工性に富んだ Sn-Ta 母材を作製できることを明らかにした⁴⁾。本研究では Sn に富んだ展延性のある Sn-Ta あるいは Sn-Ta-Cu マトリックスを用いて 2 種類の(Nb, Ta)₃Sn 線材を作製し、その組織と高磁界特性を研究した。これらの線材は中間焼鈍無しに加工でき、熱処理後に厚い(Nb, Ta)₃Sn 層が生成される。Sn-Ta マトリックス中の Ta は Nb₃Sn 層に固溶して線材の高磁界特性を改善し、Cu は熱処理温度を低下させるのに有効である。

2. 実験方法

本実験では、Sn/Ta 比が 7/3, 3/1 の Sn+Ta 混合粉末に、Cu を無添加もしくは 2.5 mass%, 5.0 mass% 添加した混合粉末を、石英るつばを用いて 1.3×10^{-3} Pa の真空中において 800°C × 10 h で溶融して Sn-Ta(-Cu) 合金を作製した。使用した Sn, Ta, Cu 粉末の粒径はともに 325 mesh 以下である。作製したボタン状の Sn-Ta(-Cu) 合金の重量は 50 g であり、これをプレスにより直径約 50 mm, 厚さ約 3 mm のプレート状に加工した。このプレートを平ロール圧延により厚さ 100 μm のシートに圧延した。この Sn-Ta(-Cu) シートを用いることにより、ジェリーロール(JR)法および多芯複合法の二つの方法を(Nb, Ta)₃Sn 線材の作製に適用することができた。Fig. 2 にこれらのプロセスの概要を示す。JR 法あるいは多芯複合法の線材形態をとると、単芯の Sn-Ta(-Cu)/Nb(-Ta) 複合線に比べて Sn-Ta(-Cu) マトリックスの成分を、より有効に活用することが出来る。

JR 法では Sn-Ta または Sn-Ta-Cu シートを同じ厚さの

Nb シートに重ね、それを直径 1.2 mm の Nb-4 at% Ta 芯に巻きつけた。Fig. 2(a)に示されるように作製した JR 複合体を外径/内径が 10/7.2 mm の Nb-4Ta 管に挿入した。多芯複合法では Sn-Ta-Cu シートを φ1.2 mm の Nb-1Ta 芯に巻きつけたものを上述した内径/外径の Nb-4Ta 管に挿入した。Fig. 2(b)には 7 芯複合線材の作製プロセスを示してあるが、後述するように 13 芯の複合線材も作製した。これらの複合体を溝ロールにより 2.7 mm の角棒に加工し、そのあとカセットローラーダイスを用いて直径 1.40 mm まで線引加工した。Cu 無添加の Sn-Ta 合金シートを使用した線材は 900°C で、Cu 添加線材は 775~800°C で真空中で熱処理を行った。線材断面組織を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線プローブマイクロ分析装置(EPMA)およびエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)により研究した。超伝導遷移温度 T_c 、臨界電流 I_c を四端子法により測定し、 10^{-4} V/m を電圧基準とした。 I_c 測定では電流方向に垂直に磁界を加えた。 I_c 測定は主として 4.2 K で行い、一部の試料は減圧ヘリウム雰囲気下の 2.1 K でも行った。非銅部臨界電流密度 non-Cu J_c は I_c を線材の断面積で除して求め、また I_c 遷移の際の電圧と電流の関係 $V \propto I^n$ から n 値を算出した。

3. 実験結果

3.1 Sn-Ta(-Cu)シートの組織

前記の組成範囲の Sn+Ta(+Cu) 粉末混合体は 800°C で溶融拡散を行うと、凝集、収縮して鑄込みを行わなくても加工可能な溶融凝固体が得られる。プレス後の 3/1(Sn/Ta)+5 mass%Cu および 7/3+2.5 mass%Cu プレートのビッカース硬度は約 20 で、純 Sn プレートの約 5 に比べて 4 倍に増加した。

シートに加工後の 7/3+2.5Cu Sn-Ta-Cu シートの EDX 組織は、Fig. 3 に示すように直径 2~10 μm の白と黒の粒子が分散した灰色のマトリックスによって構成されている。これらの構成物の組成を Table 1 にまとめた。マトリックスは

Fig. 2 Specimen preparation procedure. (a) JR process, (b) filamentary process.

Fig. 3 EDX composition mapping of the Sn-Ta-Cu sheet with a Sn/Ta ratio of 7/3 and 2.5 mass%Cu addition.

Snで微量のTaとCuを含有している。白い粒子はTaを主成分とし、そのおよその組成は $Ta_3(Sn_{0.7}Cu_{0.3})$ である。黒い粒子はCuに富み、その組成は Cu_2Sn に近く微量のTaを含有している。これらの粒子の分散はSnマトリックスに対し加工に適度な機械的強度を与えられられる。

3.2 JR 法線材の組織と超伝導特性

$\phi 1.40$ mm に加工後の JR 線材の Nb シートと Sn-Ta(-Cu)シートの厚さはそれぞれ約 $15 \sim 20 \mu m$ である。Sn-Ta を用いた線材を $900^\circ C$ で、また Sn-Ta-Cu シートを用いた線材を $800^\circ C$ で熱処理した場合、熱処理時間 10 h では Nb シート上に Ta を含む Nb_6Sn_5 中間層が生成され、40 h では $(Nb, Ta)_3Sn$ 層に変わり、80 h で Nb シートは全く消失して厚さ $25 \mu m$ 程度の $(Nb, Ta)_3Sn$ 層となる。このように Sn-Ta シートに Cu を微量添加すると $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の生成温度を明瞭に低下させることが出来る。

Table 2 には $900^\circ C$ で 80 h 熱処理した 7/3JR 線材断面の異なる部分に生成された $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の EDX 組成分析の結果を示す。組成分析は $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の厚さ方向のほぼ中央で行った。中央の芯上に生成された $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の Sn の割合は、A15 化学量論組成にきわめて近く、一方外側のシース上に生成された $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の Sn の割合は化学量論組成よりやや小さい。また、中央の芯とシース上に生成された $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の Ta 量は 4 at% を上回る。Ta と Nb は同族で原子半径がきわめて近いので、Ta は A15 型結晶構造内の Nb と置換すると思われる。その一方、Nb シート上に生成された $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の Sn の割合は A15 化学量論組成よりも富んでいる。ここでは Sn の拡散が Nb シートの両側から進行し、Nb シートが完全に消費されるため、Sn の割合が富むようになると思われる。純 Nb シート上に生成される $(Nb, Ta)_3Sn$ 層の Ta の割合は約 3 at% となり、このことは Sn-Ta シートから $(Nb, Ta)_3Sn$ 層へ約 3 at% の Ta が拡散することを示している。

Table 3 は種々のシート組成の JR 線材の T_c をまとめたものである。Sn-Ta シートに 2.5 mass% Cu と 5.0 mass% Cu を添加した線材では最適な熱処理温度が 80 h 熱処理ではそれぞれ $800^\circ C$ と $775^\circ C$ に低下した。しかしながら、 T_c の

値は Sn-Ta シートの Sn/Ta 比と Cu 添加にほとんど依存しない。抵抗法で測定した T_c の中点は $18.0 \sim 18.2$ K で、歪効果に相違はあるもののブロンズ法 Nb_3Sn 線材の T_c より約 0.5 K 高い⁵⁾。

Fig. 4 は JR 線材の高磁界における I_c および non-Cu J_c の磁界変化である。減圧ヘリウム雰囲気 2.1 K における測定では 4.2 K での測定後に同じ線材を用いて行った。 $900^\circ C-80$ h で熱処理した 7/3JR 線は 4.2 K では 23 T において、 2.1 K では 25 T において 1.0×10^8 A/m² の non-Cu J_c を示した。その曲線は 4.2 K から 2.1 K に冷却することで約 2 T 高磁界側にシフトした。 $900^\circ C$ で熱処理したこの線材の上部臨界磁界 B_{c2} のクレーマープロットによる外挿値は 2.1 K において 28.5 T である。 2.5 mass% Cu を添加した 7/3JR 線材の高磁界特性もまた図に示した。 2.5 mass% Cu の添加より生成温度が $800^\circ C$ に低下し、この線材は 4.2 K では 22 T で、 2.1 K では 24 T において 1.0×10^8 A/m² の non-Cu J_c を示した。 4.2 K におけるこれらの特性は、さきに報告されている Ta-Sn 粉末法による $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材の高磁界特性とはほぼ同等である³⁾。

Table 3 T_c (K) of different JR wires with quoted Sn-Ta(-Cu) sheet composition and heat treatment.

Sheet	H. treatment	On	Off	Mid
3/1	$900^\circ C-80$ h	18.03	17.98	18.01
7/3	$900^\circ C-80$ h	18.19	18.10	18.15
7/3+2.5Cu	$800^\circ C-80$ h	18.23	18.17	18.20
7/3+5Cu	$775^\circ C-80$ h	18.29	18.13	18.21
3/1+5Cu	$775^\circ C-80$ h	18.05	17.95	18.00

Fig. 4 I_c and non-Cu J_c versus magnetic field curves of JR wires at 4.2 K and 2.1 K with quoted Sn-Ta matrix composition and heat treatment.

Table 1 EDX composition mapping of the Sn-Ta-Cu sheet with a Sn/Ta ratio of 7/3 and 2.5 mass% Cu addition.

at%	(1) Matrix	(2) White particle	(3) Black particle
Sn	98.2	15.4	35.5
Ta	1.2	77.4	1.1
Cu	0.6	7.2	63.4

Table 2 EDX analysis of the $(Nb, Ta)_3Sn$ layer formed at indicated locations in the 7/3 JR wire reacted at $900^\circ C$ for 80 h.

at%	(1)	(2)	(3)	(4)
Nb	72.0	68.2	68.4	70.5
Sn	23.9	28.5	28.7	24.8
Ta	4.1	3.3	2.9	4.7

- (1) Nb-4Ta Sheath/Sn-Ta Sheet
 (2) Nb Sheet/Sn-Ta Sheet
 (3) Nb Sheet/Sn-Ta Sheet
 (4) Nb-4Ta Rod/Sn-Ta Sheet

Fig. 5 には Fig. 4 の線材の n 値の磁界による変化を示した。これらの JR 線材は高磁界中でかなり大きな n 値を示し、例えば 7/3JR 線材は 4.2 K では約 23.5 T で、2.1 K では約 25.7 T で 30 の n 値を示す。高分解能 NMR 分析装置等に必要永久電流運転モード超伝導マグネットの線材では通常 30 程度の n 値が必要とされている。

3.3 多芯複合線材の組織と超伝導特性

Fig. 6 に 13 芯複合線材断面の模式図を示したが、7/3+2.5Cu のシートを $\phi 1.2$ mm の Nb-1Ta 芯にまいたものを 7 本と、その隙間に挿入した $\phi 1.0$ mm の 6 本の Nb-1Ta 芯を Sn-Ta シートで束ねて Nb-4Ta シースに挿入して作製した。この複合体を 2 章でのべた方法で $\phi 1.40$ mm に加工後熱処理を行った。Fig. 6 の線材構成では内部に隙間が多いが、芯材を六角棒としてシートをまいて複合体に組込めば隙間を少なく出来、またシートの巻数により線材設計上重要なマトリックス比を容易に調整出来ると思われる。

Fig. 7 には 7 芯複合線材を 800°C・80 h 熱処理した後の断面のマクロな EPMA 組成マッピングを示した。図に示した 1 は未反応の Nb-1Ta 芯であり、その周りの 2 の部分は (Nb, Ta)₃Sn 層である。マトリックスの 3 には Ta が含まれ、また若干 Nb も拡散しており、熱処理によって厚い (Nb, Ta)₃Sn 層が生成されることが分かった。線材の芯数が多くなると、生成される (Nb, Ta)₃Sn 層の厚さは薄くなる。Fig.

7 の場合は 7 芯であり、シートの Cu 量も多いため厚い (Nb, Ta)₃Sn 層が生成される。Fig. 8 にこの (Nb, Ta)₃Sn 層の SEM 組織を示した。大きさがほぼ均一な結晶粒が全面にわたり生成されている。なお、Fig. 2 に示した Nb-4Ta シースの内側にも Fig. 8 とほぼ同じ厚さの (Nb, Ta)₃Sn 層が生成される。

Fig. 9 には Fig. 8 に示した (Nb, Ta)₃Sn 層の EDX 分析によるコアからの距離による各元素の組成変化を示した。コア近くの Ta 組成は約 3 at% であるが、Sn-Ta-Cu マトリックスに近づくにつれて増加し、マトリックス近くでは 7.6 at% となる。Cu もコア近くには存在しないが、マトリックス近くでは 6.3 at% となる。これらのことは、熱処理時間とともに Sn-Ta-Cu マトリックスから Ta と Cu が (Nb, Ta)₃Sn 層に拡散することを示す。周期律表で同じ族で原子半径のほぼ等しい Ta は、A15 相内で Nb に置換すると考えられるが、(Nb, Ta)₃Sn 層内の Cu の原子位置は不明であり、Fig. 9 に括弧で示した組成は Cu を除いた場合の他の 3 元素の組成である。この場合 Sn 組成は層全体にわたりほぼ A15 相の化

Fig. 5 n value versus magnetic field curves of the wires shown in Fig. 4.

Fig. 6 Cross-sectional configuration of 13-core composite wire.

Fig. 7 EPMA composition mapping of Nb on the cross-section of the 7-core composite wire reacted at 800°C for 80 h. Core: Nb-1Ta, matrix: 7/3+5Cu.

Fig. 8 SEM structure of the (Nb, Ta)₃Sn layer formed in the wire shown in Fig. 7.

Fig. 9 Concentration change of constitutional elements of the (Nb, Ta)₃Sn layer shown in Fig. 8 as a function of the distance from the core.

Table 4 T_c (K) of 7-core and 13-core composite wires after quoted heat treatment.

	H. treatment	On	Off	Mid.
7-core 7/3+5Cu	775°C-80 h	18.08	18.03	18.05
	800°C-80 h	17.93	17.85	17.89
13-core 7/3+2.5Cu	775°C-80 h	18.17	18.00	18.13
	800°C-50 h	18.05	17.99	18.02
	800°C-80 h	17.92	17.75	17.83

学量論比を保っている。Fig. 9 にみられるような組成勾配の特性に対する影響については今後詳細に検討を行う必要があろう。

Table 4 には 7 芯および 13 芯複合線材の熱処理後の T_c を示した。7 芯線材でも 13 芯線材でもほぼ同じ T_c を示したが、775°C 熱処理の方が、800°C 熱処理よりやや高い傾向がみられた。Fig. 10(a) には 13 芯複合線材 (1Ta/7/3+5Cu) の高磁界における I_c および non-Cu J_c の磁界変化を示した。800°C で 50 h および 80 h 熱処理線材はほぼ同じ特性を示し、22 T, 4.2 K で約 1.0×10^8 A/m² の J_c が得られた。図の点線は同じ Sn-Ta-Cu シート組成の JR 法線材の特性で、13 芯複合線材では JR 法線材と同等の特性がえられた。7 芯線材は 13 芯線材より若干低い J_c を示した。Fig. 10(b) は (a) に示した線材の n 値の磁界変化である。22 T, 4.2 K における n 値は約 30 で、 n 値の場合も点線で示した JR 法線材とはほぼ同様な結果がえられた。

4. 結 言

25~30 at% の Ta を含む Sn-Ta 溶製試料は薄いシートに圧延することが出来、これを用いてジェリーロール (JR) 法と多芯複合法により (Nb, Ta)₃Sn 線材を作製した。Sn-Ta シート中の Ta は (Nb, Ta)₃Sn 層に拡散して高磁界特性を向上させる。Sn-Ta に少量の Cu を添加すると熱処理温度の低下に効果がある。JR 法線材では、4.2 K, 22-23 T で $1.0 \times$

Fig. 10 (a) I_c and non-Cu J_c versus magnetic field curves of 13-core composite wires after quoted heat treatment. Dashed line indicates the performance of the JR wire with same sheet composition. Matrix: 7/3+2.5Cu, (b) n value versus magnetic field curves of the wires shown in Fig. 10(a).

10^8 A/m² の non-Cu J_c がえられ、2.1 K では特性が 2 T ほど高磁界側にシフトした。13 芯複合法線材でも JR 法線材と同等の non-Cu J_c がえられ、両者の線材とも 4.2 K, 22-23 T で 30 の n 値を示した。これらの特性は、現在実用されているブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材より 2-3 T 優れた高磁界特性である。また Sn-Ta 母材はブロンズより Cu の割合が小さいため non-Cu- J_c を高めうる可能性があり、また加工の容易な特長もある。今後線材設計やシート (マトリックス) 組成並びに熱処理条件の最適化により、この新しい流れの線材の特性がさらに向上することが期待される。

終りに本研究試料の SEM, EPMA および EDX 分析をしていただいた、東海大学未来科学技術共同研究センター・技術共同管理室 宮本泰男室長に深甚な謝意を表します。また本研究は核融合科学研究所共同研究費の支援をいただいた。

文 献

- 1) M. Yoshikawa *et al.*: Abstract of CSJ Conference **70** (2004) 74 (in Japanese).
- 2) S. Foner, E. J. McNiff jr., G. M. Ozeryancky and R. E. Schwall: IEEE Trans. Magn. **MAG-23** No. 2 (1987) 984-987.
- 3) K. Tachikawa, R. Kato, M. Aodai and T. Takeuchi: J. Japan Inst. Metals **66** (2002) 223-228 (in Japanese).
- 4) K. Tachikawa, R. Kato, M. Aodai, H. Izawa and T. Takeuchi: IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** No. 2 (2003) 3438-3441.
- 5) H. Sekine, K. Itoh and K. Tachikawa: J. Appl. Physics **63** No. 6 (1988) 2167-2170.