日本金属学会誌 第 49 巻 第 10 号 (1985) 913-920

ブロンズマトリックスへの Ti 添加による複合加工 Nb₃Sn 線材の高磁界特性の改善

関 根 久* 飯 嶋 安 男*
伊 藤 喜久男* 太刀川 恭 治*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 10 (1985), pp. 913-920

Improvement of High Field Performances of Bronze-Processed Nb₃Sn Superconductors by Titanium Addition to the Matrix

Hisashi Sekine*, Yasuo Iijima*, Kikuo Itoh*
and Kyoji Tachikawa*

Addition of a small amount of Ti to the Cu-Sn alloy matrix of bronze-processed Nb₃Sn superconductors has been found to remarkably enhance both the formation rate of the Nb₃Sn layer and H_{c2} . Fundamental studies on the mechanism of increase in H_{c2} and that in the Nb₃Sn layer formation rate as well as metallurgical studies have been made. Composites consisting of Nb core and Cu-7 at%Sn-1 at%M (M=Ti, Cr and Fe), Cu-7 at%Sn-(0.2, 0.35, 0.5 and 1.5) at%Ti matrix alloys were worked into single-core wires 0.5 mm in diameter. Multifilamentary wires with different amounts of Ti addition to the matrix were also produced. Among additives of transition metals, Ti, Cr and Fe, only Ti showed large positive effects on the Nb₃Sn layer formation rate and H_{c2} , while Cr and Fe showed negative effects on them. A small amount of Ti addition makes crystal grains of the Cu-Sn alloys very fine. The Ti addition also makes Nb₃Sn crystal grains fine for the wires reacting at 1073 K, while it slightly coarsens Nb₃Sn grains for the wires reacting at 1023 K. $H_{c2}(4.2\text{ K})$ shows the maximum when the Ti concentration in the Nb₃Sn layer is between 1.0 and 2.0 at%. Measurements of the normal state resistivity, ρ_n , and $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ together with calculations proved that the enhancement in H_{c2} due to the Ti addition was caused mainly by the increase in ρ_n .

(Received April 3, 1985)

Keywords: niobium three tin, matrix alloy, titanium addition, upper critical field, normal state resistivity, super conductor

I. 緒 言

複合加工 Nb₃Sn 極細多芯線材は、優れた超電導特性並びに経済性の点から核融合等の大型システムへの応用に強い関心が寄せられている。しかしながら、従来の複合加工法による Nb₃Sn 線材では、その J_c (臨界電流密度)- H (磁界) 特性から、12 T (テスラ) 以上の高磁界を発生することが困難であった。そのため、種々の第 3 元素を添加することにより Nb₃Sn 線材の高磁界特性を改善する試みがなされた⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。それらの中で、複合加工 Nb₃Sn 線材の高磁界特性を顕著に改善し得たのは、Nb 芯への Hf と Cu-Sn マトリックスへの Ga の同時添加⁽⁶⁾、Nb 芯への Ta 添加⁽⁷⁾ および Nb 芯への Ti 添加⁽⁸⁾⁽⁹⁾ である。これらの元素添加は、4.2 K における上部臨界磁界 H_{c2} を 5 T 程度上昇させ、16 T の高磁界での J_c を数倍に増加させるという著しい効果がある。しかし、Nb 芯に元素を添加するための溶

解工程が加わることや、Nb 芯の加工性を低下させるという問題点があった。

本研究では、Cu-Sn 合金マトリックスに対して Ti, Cr, Fe 等の遷移金属元素を微量添加し、Nb₃Sn 線材の加工性や超電導特性に及ぼすそれらの元素の影響について研究した。Ti, Cr, Fe 等は、ブロンズ中での固溶度が小さいため、Nb₃Sn 層内での固溶度が十分大きい場合には、反応熱処理の際にマトリックス内に留まらず、むしろ Nb₃Sn 層中へ拡散してゆくことが期待できる。その結果、著者らはマトリックスへの微量 Ti 添加が顕著な高磁界特性改善の効果を有することを見出し、その方法を用いた Nb₃Sn 線材の実用化のための開発研究を行ってきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

本報告では、主として Ti 添加による Nb₃Sn 層の生成速度の増大や H_{c2} 増大の原因について基礎的に研究した結果を報告する。また、マトリックスに Ti を添加した

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

Nb₃Sn 線材の組織および加工性に対する研究結果についても詳しく報告する。

Ti 添加ブロンズマトリックスを用いる製法は、高磁界特性を顕著に改善し得るのみならず、ブロンズを溶製する際に Cu-Ti 母合金で簡単に Ti 添加ができ、しかも芯としては市販の純 Nb をそのまま用いることができるという点で経済的にも大変有利である。

この方法による改良された高磁界特性をもつ Nb₃Sn 極細多芯線材は、現在世界最大のミラー型核融合実験炉その他のマグネットに用いられており、今後実用上の関心がますます高まるものと予想される。

II. 実験方法

ブロンズとして、まず Cu-7 at%Sn、およびそれにそれぞれ 1.0 at% の Ti, Cr および Fe を添加した 4 種類の合金をアルゴンガス雰囲気中で黒鉛のつばを用いて溶解し、直径約 15 mm のインゴットに casting 後、外径 7 mm、内径 3.5 mm の管に加工した。一方、芯としては、純 Nb (純度 99.9 mass%) を直径 3.5 mm の棒に加工した後約 1473 K で 3.6 ks (1 h) の焼鈍を加えた。これらの芯およびブロンズマトリックスを複合後、約 873 K で 3.6 ks の中間焼鈍を加えながら溝ロールおよび線引加工により外径 0.5 mm 芯径約 0.25 mm の単芯線を作製した。続いて同様な方法により、Cu-7 at%Sn-(0.2, 0.35, 0.5, 1.0 および 1.5) at%Ti 合金マトリックスと純 Nb 芯とより成る複合体を外径 0.5 mm の単芯線に加工した (以下、組成はすべて at% で表す)。また、多芯線における Ti 添加の効果を検討するため、160 芯の Nb/Cu-7Sn-(0, 0.35, 0.5, 0.75 および 1.0) Ti および 370 芯の Nb-1.5Ti/Cu-8Sn-0.5Ti の多芯線を作製した。これらの多芯線の実験方法としては、まずブロンズ外径約 1 mm、Nb 芯径約 0.5 mm の単芯線を線引きして作製し、それを 160 本および 370 本束ねて Nb バリヤで包んで銅パイプ中に挿入し、約 823 K ~ 873 K で 3.6 ks の中間焼鈍を加えながら外径 0.7 mm、Nb バリヤ内径約 0.5 mm、Nb 芯径それぞれ約 20 μm および 13 μm の多芯線に加工した。これらの多芯線のブロンズ対 Nb 芯の断面積比は約 3 である。これらの線から短尺試料を切り出し、アルゴンガス中で石英ガラス封入した後、Nb₃Sn 化合物層を生成するため 923~1073 K で 180~720 ks (50~200 h) の熱処理を行ない、測定試料とした。

Nb₃Sn 線材の断面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、Nb₃Sn 層の組織や厚さ等を調べた。また、線材の化学組成を X 線マイクロアナライザー (XMA) により測定した。

臨界温度 T_c は 4 端子法により求め、 T_c は遷移の midpoint をとった。この時の試料温度は試料室と He 液面間の距離を調節してコントロールし、校正された Ge 温度計によって温度の測定を行った。臨界電流 I_c としては、4.2 K の液

体 He 中で試料電流と直角に定常磁界を加え、 1×10^{-4} V/m の電位差の生ずる試料電流をとった。臨界電流密度 J_c としては、単芯線については I_c を Nb₃Sn 層の断面積で除して Nb₃Sn 層当りの J_c を求め、一方、多芯線については I_c を安定化銅と拡散バリヤを除く線材の断面積で除して線材の overall J_c を求めた[†]。

上部臨界磁界 H_{c2} の T_c 付近での温度勾配 (dH_{c2}/dT) _{$T=T_c$} は、電熱線 (マンガン線) ヒーターによる加熱によって温度を制御し、一定磁界中で試料温度を変化させることによって測定した。この時の温度測定は、キャパシタンス温度計を用いて磁場校正を施したカーボン抵抗温度計により行った。

Nb₃Sn 層の常電導比抵抗 ρ_n の測定のため、長さ約 200 mm の単芯線のマトリックスを硝酸により除去して T_c 直上での電気抵抗を測定し、さらにフッ硝酸 (フッ酸と硝酸の容積比約 1:10) により Nb₃Sn 層を除去して残留の Nb 芯の抵抗分も求めた。Nb₃Sn 層の ρ_n はそれらの抵抗値および断面積をもとにして計算した。

III. 実験結果

1. Ti, Cr および Fe の添加効果の比較

Ti, Cr および Fe を Cu-Sn 合金マトリックスに添加した場合の、Nb₃Sn 層生成速度に及ぼす影響を比較すると、1.0% の Ti を添加した試料では無添加のものに較べて Nb₃Sn 層生成速度が約 2 倍に増大する。一方、Cu-Sn 合金中に 1.0% の Cr あるいは Fe を添加した試料では、Nb₃Sn 層の生成速度は無添加のものに較べて 2 分の 1 以下に減少する。これらの線材の I_c - H (臨界電流-磁界) 特性を Fig. 1 に示す。無添加の試料に較べ、Ti 添加では高磁界での I_c が著しく増大しているのに対し、Cr および Fe 添加では I_c が全磁界領域、特に高磁界領域において著し

Fig. 1 I_c - H curves of the single-core Nb₃Sn wires with Ti, Cr and Fe additions.

[†] overall J_c の導出には、Nb 拡散バリヤの内面に生成される Nb₃Sn 層の断面積も含まれている。

く減少する。Cr 添加および Fe 添加試料に対する XMA 組成分析の結果からは、Cr および Fe 原子は、Nb₃Sn 層内にわずかではあるが固溶し(約 0.5% 以下)、また、Nb₃Sn 層と Cu-Sn ブロンズとの境界に偏析することが認められた。熱処理後の Cu-Sn ブロンズ中には、Cr および Fe 原子はほとんど認められなかった。

Cr および Fe 添加により Nb₃Sn 層の生成速度が減少する理由としては、Cr および Fe 原子の境界への偏析が主な原因であろうと思われる。また、Cr や Fe 添加によって I_c 劣化が起こる理由については、詳しい検討は行っていないが、 H_{c2} および T_c も劣化していることから、Fe や Cr 原子が Nb₃Sn 結晶中で比較的大きな磁気モーメントを持ち、クーパー対を一部破壊することが原因の 1 つとして考えられる。Ti の添加効果に関しては以下に詳しい検討を行う。

2. Ti 添加 Nb₃Sn 線材の加工性および組織

Table 1 に Ti 添加量の異なる種々の Cu-Sn-Ti 合金の焼鈍後および加工後のビッカース硬さを示す。Ti を添加した場合、823 K および 873 K での焼鈍後の Cu-Sn 合金の硬さは Ti 添加量とともに多少増大するが、断面縮小率

Table 1 Vickers hardness numbers of the Cu-7at% Sn-Ti alloys annealed at 823 K for 3.6 ks and of after 30%, 50% and 70% areal reduction. Data of the alloys annealed at 873 K for 3.6 ks are also shown in parentheses.

Alloy composition (at%)	VHN as annealed 823 K (873 K)	VHN 30% A.R.	VHN 50% A.R.	VHN 70% A.R.
Cu-7Sn	116 (110)	191	220	232
Cu-7Sn-0.2Ti	119 (112)	194	223	233
Cu-7Sn-0.35Ti	129 (120)	208	237	252
Cu-7Sn-0.5Ti	134 (124)	217	246	256
Cu-7Sn-1.0Ti	137 (126)	220	252	261
Cu-7Sn-1.5Ti	140 (129)	221	256	265

30%, 50% および 70% 加工後の加工硬化率は無添加のものとはほとんど変わらない。また、加工硬化率は、Ti 添加とは無関係に、断面縮小率が 30% 以上になると次第に飽和してゆく傾向がみられる。

Fig. 2 に Cu-7Sn-Ti 合金断面の光学顕微鏡写真を示す。Ti を微量 (0.2~1.5%) 添加することにより、Cu-7Sn 合金の結晶粒は著しく微細化される。このため、Ti を添加した Cu-Sn 合金は溶解後の熱間押出し加工等の 1 次加工が容易となる。なお、Fig. 2 の (b) と (c) の比較から明らかのように、Ti 添加量による結晶粒径の違いはあまり明瞭ではない。Ti を微量添加したブロンズの加工は、無添加のものの加工工程がほぼそのまま適用できる。

Fig. 3 (a) および (b) に直径 0.5 mm の Nb/Cu-7Sn-0.5 Ti 単芯線のそれぞれ熱処理前および 1023 K で 360 ks の熱処理後の XMA 線分析チャートを示す。熱処理前の Nb/Cu-7Sn-0.5Ti 線材のブロンズ中には、Sn-Ti 化合物

Fig. 3 XMA line scanning charts taken on the cross sections of the Nb/Cu-7 at%Sn-0.5 at%Ti wire. (a) before reaction and (b) after reaction at 1023 K for 360 ks.

Fig. 2 Optical micrographs of the cross sections of (a) Cu-7 at%Sn, (b) Cu-7 at%Sn-0.5 at%Ti and (c) Cu-7 at%Sn-1.0 at%Ti alloys.

の微細な析出物に相当する Ti および Sn 濃度の鋭いピークが見られる。この析出物の粒径や数密度は Ti 添加量とともに増大する。(b)においてはこの Sn-Ti 化合物のピークの数および高さが著しく減少することから、1023 K で 360 ks の熱処理により、ブロンズ中の Ti は大部分が Nb₃Sn 層中に拡散していくことがわかる。

Fig. 4 に、1073 K および 1023 K で熱処理した Nb/Cu-7Sn および Nb/Cu-7Sn-0.5Ti 単芯線破断面における Nb₃Sn 拡散層の SEM 写真を示す。図にみるように、1073 K で熱処理した試料では、0.5%Ti の添加により Nb₃Sn の結晶粒は無添加のものに較べて著しく細くなるが、1023 K で熱処理した試料では Ti 添加によって結晶粒径は平均的にはむしろわずかに増大する。また、図には示していないが、1073 K での熱処理においても、0.2% 以上の Ti 添加では結晶粒径は Ti 添加とともにわずかつ増大する。

Table 2 に、1023 K で 360 ks の熱処理を施した Nb/Cu-7Sn-Ti 単芯線試料の Nb₃Sn 層厚および Nb₃Sn 層中の Ti 濃度を示す。無添加の試料に較べ、Ti を 0.35% 添加した試料では Nb₃Sn 層の生成速度が約 2 倍に増加する。しかし、それ以上の添加では Nb₃Sn 層生成速度の Ti 添加量に対する依存度は小さくなる。また、表には示していないが、熱処理時間が約 360 ks 以下の範囲では、Nb₃Sn 層厚は熱処理時間の約 2 分の 1 乗に比例する。Nb₃Sn 層中の Ti 濃度は、ブロンズ中への Ti 添加量が 0.5% 以下

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the Nb₃Sn layer of the single-core wires. (a) Nb/Cu-7 at%Sn reacted at 1073 K for 180 ks, (b) Nb/Cu-7 at%Sn-0.5 at%Ti at 1073 K for 180 ks, (c) Nb/Cu-7 at%Sn at 1023 K for 360 ks and (d) Nb/Cu-7 at%Sn-0.5 at%Ti at 1023 K for 360 ks.

Table 2 Nb₃Sn layer thickness, Ti concentration in Nb₃Sn, T_c , I_c (16 T) and H_{c2} (4.2 K) for the single-core Nb/Cu-7 at%Sn-Ti wires which reacted at 1023 K for 360 ks.

Specimen	Nb ₃ Sn layer thickness (μm)	Ti content (Nb ₃ Sn) (at%)	T_c (K)	I_c (A)	H_{c2} (4.2 K) (T)
Nb/Cu-7Sn	17	0	17.2	2.5	19.5
Nb/Cu-7Sn-0.2Ti	24	1.05	17.7	19.0	25.1
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	34	1.60	17.45	27.5	26.4
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	33.5	2.71	16.2	19.2	26.1
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	37	3.65	15.6	14.6	24.8
Nb/Cu-7Sn-1.5Ti	38.5	3.92	15.2	13.9	24.2

のところでは Ti 添加量にほぼ比例して増加するが、それ以上のところでは次第に飽和する。

3. Ti 添加 Nb₃Sn 線材の超電導特性

ブロンズマトリックスに Ti を添加した単芯線試料の T_c および臨界電流 I_c (16 T) を同じく Table 2 に示す。 T_c は、Nb₃Sn 層中の Ti 濃度の増加に伴い、最初わずかに上昇するが、Ti 濃度 (Nb₃Sn 層中) が約 1% のところから単調に低下する。マトリックスに 0.2~0.5% の Ti を添加した試料の I_c (16 T) は、無添加の試料のそれと比較して約 10 倍の増加を示す。 H_{c2} を求める方法として、 J_c - H 特性から、Kramer のピン止め理論に基づいて外挿して求める方法がある。Kramer の理論によれば、十分高磁界において $J_c^{1/2} H^{1/4}$ は磁界に対し直線的に変化し、実測値を外挿することにより H_{c2} を求めることが可能となる⁽¹²⁾。

Fig. 5 に、Nb/Cu-7Sn-Ti 単芯線に対する $J_c^{1/2} H^{1/4}$ と磁界との関係を示し、Table 2 にこのグラフより求めた H_{c2} (4.2 K) の値を示す。Fig. 5 にみるように、Ti 添加 Nb₃Sn

Fig. 5 $J_c^{1/2} H^{1/4}$ versus magnetic field curves for the single-core Nb/Cu-7 at%Sn-Ti wires reacted at 1023 K for 360 ks.

線材の $J_c^{1/2}H^{1/4}-H$ 曲線は、約 18~19 T 付近で勾配の変化する折れ線となるので、 $H_{c2}(4.2\text{ K})$ の値としては、18 T 以上のデータから得られる外挿値を採用する⁽¹³⁾。Table 2 より、 $H_{c2}(4.2\text{ K})$ は、Nb₃Sn 中の Ti 濃度が約 1.5% のところで最大となるが、Ti 濃度が約 1~4% の広い範囲において、Ti 濃度にあまり依存せず、約 25~26 T の高い値をとる。

160 本の Nb 芯を持ち、マトリックスの Ti 添加量の異なる Nb₃Sn 線材の T_c , 8 T および 16 T での overall J_c および Kramer の式に基づく外挿法により求めた $H_{c2}(4.2\text{ K})$ を Table 3 に示す。また、Nb 芯およびブロンズに同時に Ti を添加した 370 芯の Nb-1.5 Ti/Cu-8Sn-0.5Ti 線

Table 3 T_c , overall $J_c(8\text{ T})$, overall $J_c(16\text{ T})$ and $H_{c2}(4.2\text{ K})$ for the 160-core Nb/Cu-7 at%Sn-Ti wires which reacted at 998 K for 360 ks, and for the 370-core Nb-1.5 at%Ti/Cu-8 at%Sn-0.5 at%Ti wire which reacted at 973 K for 720 ks.

Specimen	T_c (K)	ov. J_c (8 T) ($10^8\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$)	ov. J_c (16 T) ($10^8\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$)	H_{c2} (4.2 K) (T)
Nb/Cu-7Sn	17.0	8.6	0.75	19
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	17.2	8.8	1.35	22
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	17.1	8.0	1.7	24
Nb/Cu-7Sn-0.75Ti	16.9	6.8	2.2	25
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	16.5	5.8	2.05	24.5
Nb-1.5Ti/Cu-8Sn-0.5Ti	16.6	8.6	2.7	25

材についての結果も同じく Table 3 に示す。単芯線の場合と同様、多芯線においてもマトリックスへの Ti 添加により H_{c2} および高磁界中の J_c が顕著に増加することが Table 3 から明らかである。また、 T_c および低磁界中(約 8 T)での overall J_c については、Ti 添加による影響はあまりみられない。Ti 添加量の影響として、多芯線の場合、 $H_{c2}(4.2\text{ K})$ を最大にするマトリックスの最適 Ti 添加量はブロンズ対 Nb 芯の断面積比等により多少異なるが、約 0.5~1.0% の範囲内にあるとみられる。単芯線に較べて多芯線ではより多くの Ti が必要となるが、その理由は、Nb₃Sn 層のブロンズに対する断面積比が大きいためと考えられる。160 芯の Nb/Cu-7Sn-(0.75 および 1.0) Ti 線材および 370 芯の Nb-1.5Ti/Cu-8Sn-0.5Ti 線材では、単芯線の場合と同様、 $H_{c2}(4.2\text{ K})$ が約 5~6 T 増加しており、これらの線材を用いて 15~16 T の磁界を発生することは十分可能である。なお、単芯線の T_c や J_c の結果から考えて⁽¹¹⁾、Nb 芯とブロンズの両方に Ti を添加した時の添加効果と、ブロンズのみ Ti を添加した時のそれとは、多芯線においても傾向的には違いはないであろう。

H_{c2} 増大の原因を解明する手掛かりとして、 T_c 付近での H_{c2} の温度勾配 $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ および ρ_n の測定を行った。この $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ および Table 2 に示した $H_{c2}(4.2\text{ K})$ を用い、後述するパウリ常磁性効果およびスピン軌道散乱効果を考慮に入れて全温度領域での $H_{c2}-T$ (温度)

Fig. 6 H_{c2} versus temperature curves obtained using $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ and $H_{c2}(4.2\text{ K})$ for the single-core Nb/Cu-7 at%Sn-Ti wires reacted at 1023 K for 360 ks.

Fig. 7 ρ_n , $H_{c2}(0\text{ K})$, H_{c2}^* , $3.17 \times 10^3 \rho_n T_c$, and H_{c20} versus the amount of Ti addition to the matrix of the single-core Nb/Cu-7 at%Sn-Ti wires reacted at 1023 K for 360 ks.

曲線を求めた。その結果の一部を Fig. 6 に示す。また、この曲線より求めた 0 K での上部臨界磁界 $H_{c2}(0\text{ K})$ および ρ_n と単芯線におけるマトリックスの Ti 添加量との関係を Fig. 7 に示す。 ρ_n は最初 Ti 添加量に比例して増加するが、0.5% 付近から次第に飽和する。一方、 $H_{c2}(0\text{ K})$ は Ti 添加量が 0.35% のところまでは急激に増加し、Ti 添加量がそれ以上になるとわずかな減少傾向を示す。なお、ここで求めた ρ_n と $H_{c2}(0\text{ K})$ との関係は、Orlando ら

が蒸着による Nb₃Sn 薄膜について行った実験結果⁽¹⁴⁾と良い一致を示している。

GLAG 理論で与えられる H_{c2} (これを H_{c2}^* とおく) は 0 K で近似的に次式で与えられる。

$$H_{c2}^* = H_{c20} + 3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c \quad (1)$$

ここに、 H_{c20} は ρ_n には直接依存せず T_c および γ に依存する項、 γ は電子比熱係数 ($J/K^2 \cdot m^3$) である。0 K での H_{c2} の値は次式により、 H_{c2} の温度依存性 (dH_{c2}/dT) $T=T_c$ の測定値から実験的に求めることができる。

$$H_{c2}^* = -0.693 T_c (dH_{c2}/dT)_{T=T_c} \quad (2)$$

また、 γ も (dH_{c2}/dT) $T=T_c$ 、 ρ_n および T_c の実験値より求めることができるが、その導出方法は次節で述べる。 H_{c2}^* 、 H_{c20} および $3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c$ の値を ρ_n 、 H_{c2} (0 K) とともに Fig. 7 に示す。Fig. 7 にみられるように、マトリックス中の Ti 濃度が 0.5% 以下の範囲において、Ti 添加量とともに、 $\rho_n \gamma T_c$ の項は急激に増加し、一方、 H_{c20} は 0.2% Ti 付近から急激に減少する。その結果、 H_{c2}^* は 0.35% Ti 付近まで急激に増加した後、ゆるやかな減少傾向を示すものと考えられる。また、Table 4 に示すように、 γ の値は Ti 添加量とともにゆるやかに減少する。

Table 4 (dH_{c2}/dT) $T=T_c$, α , λ_{so} , H_{c2}^*/H_{c2} (0 K) and γ for the single-core Nb/Cu-7 at% Sn-Ti wires which reacted at 1023 K for 360 ks.

Specimen	$(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T=T_c}$	α	λ_{so}	$\frac{H_{c2}^*}{H_{c2}(0 K)}$	γ ($10^3 J/K^2 \cdot m^3$)
Nb/Cu-7Sn	2.0	1.15	5	1.09	1.2
Nb/Cu-7Sn-0.2Ti	2.45	1.3	5.5	1.12	1.0
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	2.65	1.4	6	1.11	0.93
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	2.65	1.4	7.5	1.09	0.86
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	2.75	1.45	10	1.09	0.82
Nb/Cu-7Sn-1.5Ti	2.8	1.5	12.5	1.09	0.80

IV. 考 察

マトリックスの微量の Ti 添加により、Nb₃Sn 層の生成速度が増大すること、および H_{c2} が顕著に高められることが明らかとなった。高磁界での overall J_c の改善はこれら 2 つの効果の合成された結果とみることができる。そこで、まず Nb₃Sn 層の生成速度が促進される理由について考察する。ここでは、Nb₃Sn 層の拡散生成は Sn の Nb₃Sn 層内の拡散速度により律速されるということを前提とする。この点は、本研究において Nb₃Sn 拡散層厚が、あまり厚くならない範囲では、熱処理時間のほぼ 1/2 乗に比例している事実と合致している。従って、ここでは Ti 添加によって Sn の Nb₃Sn 層内の拡散がなぜ促進されるかということについて検討する。一般に、拡散は体拡散と粒界拡散に分けられる。本研究の XMA 分析の結果からは Ti が Nb₃Sn 層中に均一に分布していることが明らかであり、また、 ρ_n や Nb₃Sn の固有の特性である T_c および H_{c2} が Ti 添加によって大きく変化していることから、か

なりの割合の Ti が Nb₃Sn に固溶しているものと思われる。また、Fig. 4 にみるように、1023 K 付近の熱処理では、Ti 添加によって Nb₃Sn の結晶粒径はわずかに増大するにもかかわらず、Nb₃Sn の生成は著しく促進される。従って 1023 K 付近では、主として Nb₃Sn 中に固溶している Ti が Sn の体拡散を促進し、その結果 Nb₃Sn 層の生成速度を増大させるものと考えられる。なお、Ti の固溶によって Sn の体拡散が促進されるのは、空格子点の濃度が増大するためであろう。

一方、1073 K 付近の熱処理では Nb₃Sn 層の結晶粒が微細化されるが、この場合には Sn の粒界拡散も促進されていると推察される。さらに、マトリックスへの Mg 添加の場合、Nb₃Sn 層の生成速度は 1023 K 以下での熱処理においてはあまり添加による影響はみられないが、約 1073 K およびそれ以上の温度での熱処理では著しい生成促進の効果がみられることが報告されている⁽³⁾。このことは、Mg 添加が高い熱処理温度 (≥ 1073 K) においてのみ Nb₃Sn 層の結晶粒を微細化する効果を持つこととよく対応している。文献 (3) によれば、Mg は Nb₃Sn 結晶中にほとんど固溶せず、結晶粒界に析出して高い熱処理温度 (≥ 1073 K) では結晶粒を微細化し、Sn の粒界拡散を促進する。これに対し、Ti 添加の場合には、高い熱処理温度では Mg 添加の場合と同様に Nb₃Sn 層の結晶粒を微細化するが、1023 K 以下の熱処理温度では結晶粒を微細化することなく Nb₃Sn 層の生成速度を高める。従って、Nb₃Sn 層中の Ti は大部分が結晶粒内に固溶して熱処理温度に関係なく、Sn の体拡散を促進し、一部は結晶粒界に析出して (無添加の場合との相対比較として) 高い熱処理温度で Sn の粒界拡散を促進すると考えられる。

次に Ti 添加による H_{c2} 増加の原因について考察する。Fig. 7 より、 H_{c2} 増加の原因が、式 (1) の第 1 項 H_{c20} の変化ではなく、第 2 項 $3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c$ の増加であることは明らかである。また、前章で示したように、 $\rho_n \gamma T_c$ のうち、明瞭に増加するのは ρ_n のみであるから、結局、 ρ_n の増加が H_{c2} の増加を引き起こしたと言える。 H_{c2}^* と実際に測定される特性である H_{c2} (0 K) との関係は後に説明するが、本研究の結果としては両者とも同一の理由により増加したものとみることができる。よって、 H_{c2} (0 K) の増加もまた、 ρ_n の増加により引き起こされたものであると言える。

ところで、Foner ら⁽¹⁵⁾や Roberge ら⁽¹⁶⁾は H_{c2} 増加の原因として別の理由をあげている。彼らによれば、第 3 元素の添加は Nb₃Sn の低温におけるマルテンサイト変態を抑え、その結果として H_{c2} を増加させる。すなわち、マルテンサイト変態を起こさない立方晶のままの Nb₃Sn の H_{c2} は変態後の正方晶の Nb₃Sn のそれよりも約 2~4 T 高く、そのために第 3 元素を添加した Nb₃Sn の H_{c2} は高くなる。この説においては結晶構造が H_{c2} の決定因子であり、 ρ_n 増加は H_{c2} 増加の直接の要因ではない。しかしながら、式 (1)

は結晶構造とは無関係に成立する式なので、Foner らの説においては、マルテンサイト変態が抑制されることによって大幅に増加するような因子が式(1)右辺の中に見出されなければならない。立方晶の ρ_n の方が正方晶のそれより格段に大きいと考えることは無理があるので、マルテンサイト変態が抑制されることによって大幅に増加するような因子は H_{c20} , T_c および γ のいずれかでなければならないが、本研究の結果ではそのいずれもほとんど増加しない。よって本研究の結果から考えると、マルテンサイト変態の抑制は、Ti 添加による H_{c2} 増加の直接の原因ではないであろう。なお、この Nb₃Sn における ρ_n の増加とマルテンサイト変態の抑制とは、第 3 元素添加等によって同時に引き起こされる別個の現象とみることも可能であろう。

次に、 H_{c2} と実際の特性である $H_{c2}(0\text{ K})$ との関係について説明する。両者を関連づけるには、Pauli 常磁性効果およびスピン軌道散乱効果を考慮しなければならない。Pauli 常磁性効果は H_{c2} を低下させる効果を持ち、スピン軌道散乱効果は Pauli 常磁性効果がある程度打消す働きをする。本研究で得られた Pauli 常磁性効果のパラメーター α およびスピン軌道散乱パラメーター λ_{so} を、 $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ や γ 等とともに Table 4 に示す。 α および λ_{so} は Ti 添加量とともにわずかながら増加するが、両者は互いに打消し合う効果であるため、両者を合せた効果すなわち $H_{c2}^*/H_{c2}(0\text{ K})$ の比率は Ti 添加によってもあまり変化しない。

前節に示した γ や H_{c20} の計算方法の概略を次に述べる。式(1)をより詳しく書くと次のようになる。

$$H_{c2}^* = \{C_1(n^{2/3}S)^{-2}T_c^2\gamma^2 + 3.71 \times 10^3 \rho_n T_c \gamma\} [R(\lambda)]^{-1} \quad (3)$$

ここに、 C_1 は定数、 n および S はそれぞれ伝導電子の数密度およびフェルミ面の面積である。 $R(\lambda)$ は clean limit で 1 であり、dirty limit で 1.17 となるある関数であるが、ここでは、変化が小さいので ρ_n の 1 次関数として計算する。本研究で得られた H_{c2}^* や ρ_n , T_c 等の値を代入すると、式(3)は γ の 2 次方程式となる。clean limit では第 1 項の係数 $C_1(n^{2/3}S)^{-2}$ の値が問題になるが、比熱測定から求められた clean limit での γ の値⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を式(3)に代入して $C_1(n^{2/3}S)^{-2}$ の値を求めることができる。このようにして求めた γ の値は、文献(17)および(20)に示されたものと ρ_n の広い範囲にわたって良い一致を示している。 H_{c20} は、本研究で得られた H_{c2}^* , T_c , ρ_n および γ を式(1)に代入し、 H_{c2}^* から $3.17 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c$ の値を差し引いて求めた。

V. 結 論

Cu-Sn 合金マトリックスへの第 3 元素添加において微量(約 0.2~1.5%)の Ti 添加が加工容易でしかも顕著な Nb₃Sn 線材の特性改善効果を有することを見出し、Ti 添加 Nb₃Sn 線材の加工性、組織および上部臨界磁界特性についての研究および Ti 添加による特性改善のメカニ

ムについての研究を行った。結果は次の通りである。

(1) Cu-Sn 合金マトリックスに遷移金属の Ti, Cr および Fe を少量添加した場合、Ti のみが Nb₃Sn 層の生成速度や I_c - H 特性に対して顕著なプラスの効果を示し、Cr および Fe はマイナスの効果を示す。

(2) Cu-Sn 合金に約 0.2~1.5% の Ti を添加すると、この合金の結晶粒は著しく微細化される。また、Ti 添加 Cu-Sn 合金は、無添加のものとはほぼ同程度の良好な加工性を示す。

(3) マトリックスへの微量の(約 0.2~1.5%) Ti 添加により、1073 K での熱処理試料の Nb₃Sn 層の結晶粒は微細化されるが、1023 K での熱処理試料の Nb₃Sn 結晶粒は逆にわずかながら粗大化する。

(4) $H_{c2}(4.2\text{ K})$ は Nb₃Sn 層中の Ti 濃度が 1.0~2.0% の時に最大となる。多芯線の場合、 $H_{c2}(4.2\text{ K})$ を最大にするマトリックスへの最適 Ti 添加量は 0.5~1.0% の範囲内にある。

(5) Nb₃Sn 層の生成速度が増大する理由としては、主として固溶 Ti による Sn の体拡散の促進が考えられる。また、1073 K 付近の熱処理では、これに加えて、粒界に析出した一部の Ti による Sn の粒界拡散の促進が起こると考えられる。

(6) ρ_n は最初 Ti 添加量に比例して増加するが、マトリックスへの Ti 添加量が約 0.5% のところから次第に飽和する。

(7) $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ の測定から求めた H_{c2}^* は、単芯線マトリックスへの Ti 添加量が約 0.35% のところまでは急激に増加し、それ以上のところではわずかな減少傾向を示す。

(8) マトリックスへの Ti 添加量とともに、 $\rho_n \gamma T_c$ は急激に増加するのに対し、 H_{c20} は減少傾向を示す。また ρ_n , γ , T_c のうち、Ti 添加によって明瞭に増加するのは ρ_n のみである。

(9) 以上の結果より、Ti 添加による H_{c2} (従って高磁界での J_c) の顕著な増加は主として ρ_n の増大によるものとして理解できる。

本研究の方法による Nb₃Sn 多芯線材は、比較的安価でしかも優れた高磁界特性を有するため、今後核融合炉用等の大型マグネットへの利用がますます広まるものと思われる。また、本研究において Ti 添加による特性改善のメカニズムを明らかにしたことにより、今後の超電導線材開発のための有用な指針が得られることが期待できる。

文 献

- (1) D.Dew-Hughes : IEEE Trans. Mag., **MAG-13** (1977), 651.
- (2) O. Horigami, T. Luhman, C. S. Pande and M. Suenaga : Appl. Phys. Lett., **28**(1976), 738.
- (3) K. Togano, T. Asano and K. Tachikawa : J. Less-Common Met., **68**(1979), 15.

- (4) H.Wada, M.Kimura and K.Tachikawa: *J. Mater. Sci.*, **13** (1978), 1943.
- (5) M.Suenaga, T.S.Luhman and W.B.Sampson: *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), 4049.
- (6) H.Sekine, K.Tachikawa and Y.Iwasa: *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979), 472.
- (7) M.Suenaga, K.Aihara, K.Kaiho and T.S.Luhman: *Adv. in Cryog. Engin.*, **26** (1980), 442.
- (8) T.Takeuchi, T.Asano, Y.Iijima and K.Tachikawa: *Cryogenics*, **21** (1981), 585.
- (9) 浅野稔久, 飯嶋安男, 伊藤喜久男, 太刀川恭治: *日本金属学会誌*, **47** (1983), 1115.
- (10) K.Tachikawa, H.Sekine and Y.Iijima: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 5354.
- (11) H.Sekine, Y.Iijima, K.Itoh, K.Tachikawa, Y.Tanaka and Y.Furuto: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-19** (1983), 1429.
- (12) E.J.Kramer: *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 1360.
- (13) M.Suenaga, S.Okuda, R.Sabatini, K.Itoh and T.S.Luhman: *Adv. Cryo. Eng.*, **28** (1982), 379.
- (14) T. P. Orlando, J. A. Alexander, S. J. Bending, J. Kwo, S. J. Poon, R. H. Hammond, M. R. Beasley, E. J. McNiff and S. Foner: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-17** (1981), 368.
- (15) S. Foner and E. J. McNiff, Jr.: *Solid State Communications*, **39** (1981), 959.
- (16) R. Roberge, H. LeHuy and S. Foner: *Physics Letters*, **82A** (1981), 259.
- (17) T. P. Orlando, E. J. McNiff, Jr., S. Foner and M. R. Beasley: *Phys. Rev. B*, **19** (1979), 4545.
- (18) A. Junod, J. Muller, H. Rietschel and E. Schneider J.: *Phys. Chem. Solids*, **39** (1978), 317.
- (19) L. J. Vieland and A. W. Wicklund: *Phys. Rev.*, **166** (1968), 424.
- (20) H. Wiesmann, M. Gurvitch, A. K. Ghosh, H. Lutz, O. F. Kammerer and M. Strongin: *Phys. Rev. B*, **17** (1978), 122.