クラッド・チップ押出し法による Nb₃Sn の線材化*

斎藤 栄** 和知 高志†
安達 和彦*** 花田 修治**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 8 (1992), pp. 960-964

Fabrication of Nb₃Sn Superconducting Wire by the Clad-Chip Extrusion Method

Sakae Saito*, Takashi Wachi*,
Kazuhiko Adachi** and Shuji Hanada*

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

**Advanced Technology Research Department, Technical Research Center,
Nippon Stainless Steel Co., Ltd., Jouetsu

The Clad-Chip Extrusion (CCE) method is applied to a fabrication process of Nb₃Sn superconducting wires. This method is characterized by extruding the chipped Nb-Sn clad sheets with the intended chemical composition. Ti-foil cladding to the Nb-Sn composite sheet is also studied as a method of titanium addition. An extruded Nb-Sn composite bar shows good workability in wire drawing up to a relatively high reduction ratio, R of 10⁶, where R is the cross-section ratio of an initial billet to a final wire.

The CCE-processed Nb₃Sn wire heat-treated under the optimum condition shows the critical transition temperature, T_c of 17.8 K and the critical current density, J_c of $1.18 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in the applied magnetic field of 20 T at 4.2 K. The upper critical field, B_{c2}^* (4.2 K) is estimated as 23.4 T using the Kramer plot.

(Received March 13, 1992)

Keywords: clad-chip extrusion method, superconductor, Nb₃Sn wire, critical transition temperature, critical current density

I. 緒 言

Nb₃Sn は極細多芯超伝導導体として実用化され、高磁界用超伝導マグネットに用いられている。これには線材化方法としてブロンズ法⁽¹⁾⁻⁽³⁾の成功と高磁界での J_c 特性を改善する Ti 添加⁽⁴⁾⁽⁵⁾の効果が大きく寄与している。ブロンズ法とは Nb とブロンズを複合加工し、最終的に拡散熱処理により Nb₃Sn 化合物を得るというものであるが、この手法における問題点はブロンズの加工硬化が大きいこと、繰返し中間焼鈍が必要なことや Sn 濃度を高くできないことなどである。そのためブロンズを使わない他の線材化方法も次々と考案され、外部拡散法⁽⁶⁾, *in-situ* 法⁽⁷⁾⁽⁸⁾, 内部拡散法⁽⁹⁾などが報告されてきた。また、*in-situ* 法の変形とも見られる Nb と Cu の混合粉末を用いる線材化方法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾や、後のチューブ法へと発展を遂げるブロンズ芯を挿入した Nb チューブを用いる方法⁽¹²⁾も報告されている。さらに、ブロンズは使用するが箔から出発するため通

常のブロンズ法のように大きな加工度を必要としないジュリーロール法⁽¹³⁾, 高濃度の Sn を含む Sn-Cu 合金または Sn そのものを芯として Cu と Nb のチューブを被覆して複合加工するニオブ・チューブ法⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, Nb 粉末圧粉体の空隙に熔融 Sn を浸透させ伸線加工を行い、Nb-Sn 複合体線中の Nb と Sn を直接反応させる方法である浸透法⁽¹⁶⁾, なども開発された。なかでも、ニオブ・チューブ法による 1 mol% Ti 添加 Nb₃Sn 極細多芯線は 20 T で $2 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の J_c 値が得られている⁽¹⁷⁾。

ところで、我々は Nb₃Al の線材化方法としてクラッド・チップ押出し法(以下では CCE 法と記す)を提案し、その検討結果を報告してきた⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。この手法は目的の化学組成を有するように Nb と Al の薄板を積層させたクラッド薄板を作製し、それを細片化(チップ化)したものを出発材料とし、これらを充填したビレットを押出し加工して得られた棒状の Nb-Al 複合体を伸線加工し、最後に拡散熱処理により Nb₃Al 線材を得るという方法である。CCE 法により作製した Nb₃Al 線材はこれまでに報告されてい

* 1990年9月日本金属学会秋期大会において発表

** 東北大学金属材料研究所

*** 日本ステンレス(株)技術研究所先端技術研究部

† 東北大学金属材料研究所, 現在: 日本ステンレス(株)技術研究所ステンレス鋼研究部

る他の手法による線材の最高の超伝導特性と比肩できる値を示す。このように CCE 法は Nb₃Al の線材化方法として有効であるが、本手法を Nb₃Sn の線材化に適用した研究例はこれまでに報告されていない。

本研究の第一の目的は CCE 法による Nb₃Sn の線材化を検討することである。第二の目的は Nb₃Sn の特性改善にこれまで最も有効とされている Ti の添加方法を CCE 法において検討することである。他の手法では Nb 側⁽⁴⁾⁽²¹⁾あるいはブロンズマトリックス側⁽²²⁾⁽²³⁾に合金化することにより Ti 添加されているが、CCE 法では二通りの Ti 添加方法が考えられる。一つは従来と同じ方法で、あらかじめ積層素板に合金化して添加する場合、もう一つは CCE 法の特徴であるクラッドする段階で金属 Ti を積層化して添加する場合である。本研究ではその両者、すなわち、Nb 素板に合金化する場合と Ti 箔を積層化する場合を検討した。

II. 実験方法

CCE 法で出発素材となるクラッド薄板として次の 3 種類を準備した。(1) Ti 無添加の場合は厚さ 1 mm の Nb 板の表裏に厚さ 0.3 mm の Sn 薄板を重ねてクラッド圧延し、最終的に厚さ 0.2 mm の Sn-Nb-Sn 三層薄板を作製した。(2) Ti を Nb に合金化して添加する場合はアーク溶解により Nb-1 mol% Ti 合金を得、熱間および冷間圧延により厚さ 0.2 mm の薄板とした後、1273 K で 108 ks の真空焼鈍を行った。その薄板の表裏に厚さ 0.05 mm の Sn 薄板を重ねてクラッド圧延し、最終的に厚さ 0.16 mm の Sn-Nb(Ti)-Sn 三層クラッド薄板を作製した。(3) Ti 箔を積層化して添加する場合は厚さ 15 μm の Ti 箔の表裏に厚さ 0.5 mm の Nb 板を重ね、さらにその両側に厚さ 0.3 mm の Sn 薄板を重ねてクラッド圧延し、最終的に厚さ 0.2 mm の Sn-Nb-Ti-Nb-Sn 五層クラッド薄板を作製した。積層化して添加した Ti 量は約 1.5 mol% となる。また、上記 3 種類のクラッド薄板における Sn 含有量は約 23 mol% である。それらを約 5 mm 角の細片に裁断し、約 130 g を内径 24 mm、外径 40 mm、長さ 65 mm の純銅容器に 50 kN の荷重で圧縮充填して押し出し用ビレットとした。そのビレットをダイス半角 45° のダイスを用いて、押し出し比 5 (φ40 mm → φ18 mm) の条件で押し出し加工を行った。押し出し材の銅シースを切削して除去し、直径 8.3 mm の Nb-Sn(-Ti) 複合体を得た。これに外径 10.4 mm、内径 8.4 mm の Nb 管でシースを施した後、内径 10.5 mm、外径 40 mm、長さ 60 mm の 8-2 黄銅容器内に挿入し、押し出し比 5 で押し出しを行った。引き続き直径 10.6 mm まで溝ロール圧延した後、硝酸で 8-2 黄銅シースを除去し、直径 3 mm の Nb-Sn(-Ti) 複合体を得た。これを 26 本集束して外径 18.5 mm、内径 16 mm の Nb 管に充填し、それを内径 18.6 mm、外径 40 mm、長さ 60 mm の 7-3 黄銅容器内

に挿入し、押し出し比 5 で押し出しを行った。押し出し材を溝ロール圧延後、可能なところまで線引き加工を行った。以上の工程はすべて室温で行い、最終工程まで熱処理は加えず伸線加工した。

得られた各 Nb-Sn(-Ti) 線材に Nb₃Sn 生成熱処理を施し、4.2 K で 14.4 T (一部 23 T) までの磁界中で四端子法により臨界電流 (I_c) を測定した。 I_c の評価基準は 0.1 mV/m である。 I_c は I_c を各線材の断面積 (外周のシース部を除いた Nb₃Sn 部の断面積) で除して求めた。なお、断面積の測定は画像解析装置で行った。また、臨界温度 (T_c) の測定は標準的な四端子法で行い、中点の値を T_c とした。

III. 結果および考察

1. 線材化プロセスにおける加工性

良好な超伝導特性を示す Nb₃Sn 線材を得るためには Nb-Sn 複合体を均一に塑性変形させることが必要である。そのためには、第一に層界面に波状の凹凸がない良好なクラッド材を得ることが必要である。流動応力に大きな差がある金属材料の積層材の圧延では種々の形態の不均一変形すなわち塑性不安定現象が起こる⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾ことが知られている。本実験において、変形抵抗の高い Nb 層 (硬層) を内側にし、変形抵抗の低い Sn 層 (軟層) を外側にした構造とすることにより、0.16 mm の厚さまで積層界面に凹凸のない良好な Sn-Nb(Ti)-Sn 三層クラッド薄板が得られた。しかし、反対に硬層の Nb を外にした場合は、内側の Sn が圧延方向に蛇行し、圧下率の増加とともに振幅を増加させ、遂には外側の Nb を破断させる現象がみられた。このように軟層と硬層の積層の順序が変形の不均一性に大きく影響を与える。積層材の圧延における不均一変形に影響を与える因子は、構成素材の延性や変形抵抗差等の材料因子、構成材料の体積比 (厚さ比) や圧下率、ワークロール径等の加工時の幾何学的因子、あるいは層表面とロールの間の摩擦条件の差異等のトライボロジック的因子など数多くあり、その過程は非常に複雑である⁽²⁴⁾が、本実験のように軟相と硬相の積層の順序が不均一変形に大きく影響を与える場合もある。

Nb-Sn クラッド材細片を充填した直径 40 mm の純銅ビレットの冷間押し出し加工時の最大押し出し荷重は 880 kN であった。Nb-Al の場合は 8-2 黄銅を用いた⁽¹⁸⁾が、Nb-Sn の場合は純銅を用いることにより押し出しを良好に行うことができた。Nb-Sn クラッド材は Nb-Al クラッド材よりも変形抵抗が低く、そのため黄銅よりも変形抵抗の低い純銅シースを用いての押し出しが可能であったと思われる。Fig. 1(a)(b) に押し出し材の横断面組織 ((a) は Ti 無添加材, (b) は Ti 積層化添加材) を示す。これからわかるように、押し出し加工においては比較的均一な変形が生じている。その後の伸線過程においては加工度, R (断面減少率 = 初期断面積 / 伸線後の断面積) にして 1.1×10^6 (Nb 厚さ

Fig. 1 Cross-section of extruded rod: (a) Nb-Sn composite, (b) Nb-Sn composite with Ti-foil cladding addition.

Fig. 2 Longitudinal section of the CCE processed Nb-Sn composite wire with an the reduction of 2.64×10^5 in area.

に換算すると約 $0.2 \mu\text{m}$)まで断線することなく加工できた。なお、ここでの初期断面積とは押し出し加工におけるピレットの断面積である。しかしながら、Fig. 2に示すように $R=2.64 \times 10^5$ の線材断面ではすでに不均一塑性流動が生じており、Nb-Sn 複合体はNb-Al の場合⁽¹⁹⁾のように $R>10^6$ の高加工度までの均一な塑性変形は困難である。これはSnがAlよりも変形抵抗が低い上にNbの加工硬化に伴ってNbとSnの流動応力の差が拡大していくことにより不安定な塑性流動が生じやすくなったためと思われる。

2. 超伝導特性

Fig. 3, 4に低温長時間(973 K-345.6 ks)の一段処理とその前に高温短時間熱処理を加えた二段熱処理を施したTi無添加、およびTiをNbに合金添加した各Nb₃Sn線材の J_c - B 曲線を示す。二段熱処理により J_c 特性の改善が可能であるが、その組合せ方により特性は変化する。一段目の温度が高すぎると J_c 特性は低下するが、これは粒成長が生じたためと考えられる。粒成長を抑制しながら十分に拡散を進行させるような熱処理が最適条件となる。な

Fig. 3 J_c - B curve for the CCE processed Nb₃Sn wires. Wires were heat-treated under the quoted conditions.

Fig. 4 J_c - B curve for the CCE processed Nb₃Sn wires with Ti alloying addition. Wires were heat-treated under the quoted conditions.

お、ここでの二段熱処理はブロンズ法⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾で検討されているような低温長時間の後、高温短時間処理を行うものではないが、本試料の場合は図中に示したような条件で J_c 特性の改善が見られた。また、Fig. 3 と Fig. 4 を比較すると、Ti 添加の効果が明瞭にわかる。すなわち、両図中のそれぞれ最高の J_c 特性を比較すると、例えば 14 T での J_c 値は無添加材では $2.7 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であるが、Ti 添加材では $1.2 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ と 5 倍程度高い値を示す。Fig. 5 に Ti 箔を積層することにより Ti 添加した Nb₃Sn 線材の 4.2 K, 14.4 T での J_c 値と熱処理条件の関係を示す。この線材では Nb-1 mol% Ti 板を用いた合金添加材に比べて高温の熱処理を施さないと高い J_c 値は得られない。すなわち、一段処理の場合では合金添加材の場合よりも 100 K

程度高くする必要があるし、二段処理の場合では一段目の温度を 50 K 程度高くするか、もしくは一段目を高温にしない場合には二段目の温度を 100 K 程度高くする必要がある。これは箔で添加した Ti が合金添加した場合に比べ拡散しにくいためと考えられる。CCE 法の特徴を生かして Ti 箔積層化添加を試みたが、このような Ti 添加方法は Nb-Ti 合金の溶解作業が不要であるという利点はあるが、高温熱処理が必要であることを考慮すると必ずしも得策とは言えない。Fig. 6 に熱処理をそれぞれ最適化した 3 種類の各線材についての J_c - B 曲線を示す。これまでの報告例と同様に Ti 添加材の方が優れた J_c 特性を示しており、添加方法としては合金添加の方が高い J_c 特性を示す。これらの T_c はそれぞれ Ti 無添加材が 17.4 K、箔添加材が 17.7 K、合金添加材が 17.8 K であった。Fig. 7 に高磁

Fig. 5 Variation of J_c at 14.4 T and 4.2 K as a function of the heat treatment condition for the CCE processed Nb₃Sn wires with Ti-foil cladding addition.

Fig. 6 J_c - B curve for the three kinds of CCE processed Nb₃Sn wires. Each one is heat-treated under the optimum condition.

Fig. 7 Best J_c - B curve obtained in the present study.

Fig. 8 Kramer plot of $J_c^{0.5}B^{0.25}$ vs. B using the data shown in Fig. 7.

場(〜20 T)までの測定で最高の特性を示した Ti 合金添加線材の J_c - B 曲線を, Fig. 8 にそのクレマー・プロット⁽²⁹⁾を示す. これより, 20 T での J_c 値は 1.18×10^8 A・m⁻², また, 外挿値としての B_{c2}^* (4.2 K)は 23.4 T であることがわかる. 本実験で得られた各超伝導特性はこれまでの各種方法により得られている Nb₃Sn 線材の値と比肩できるものであり, CCE 法は Nb₃Sn の線材化方法の一つとして有効であると考えられる.

IV. 結 言

Nb と Sn の積層薄板を細片化した後, 押出し加工し, その Nb-Sn 複合体を伸線加工し, 最終的に拡散熱処理を行うクラッド・チップ押出し法(CCE 法)による Nb₃Sn の線材化, および Ti 添加方法について検討を行った. 得られた結果を要約すると, 以下ようになる.

(1) Nb-Sn 複合体の加工性は比較的良好で加工度, R (断面減少率=初期断面積/伸線後の断面積)にして 1.1×10^6 (Nb の厚さに換算すると約 0.2 μm)まで断線することなく伸線できた.

(2) Nb₃Sn 生成処理後の超伝導特性は Ti 添加材の方が良好で, 本実験範囲内での最高値は $T_c=17.8$ K, $J_c=1.18 \times 10^8$ A・m⁻²(4.2 K, 20 T), $B_{c2}^*(4.2 \text{ K})=23.4$ T であった.

(3) 本手法では箔による Ti 添加も可能であるが, その場合, 高温の熱処理が必要となる.

最後に, 本研究遂行のため高精度のクラッド圧延をして頂きました東北大学金属材料研究所の徳能裕巳氏, ならびに超伝導特性の測定に便宜を図って頂きました同所附属強磁場超伝導材料研究センターの方々に感謝いたします.

文 献

- (1) K. Tachikawa: Proc. ICEC-III, Iliffe Science and Technology Publ. Surrey, England, (1970), 339.
- (2) A. R. Kaufmann and J. J. Pickett: Bull. Am. Phys. Soc., **15**(1970), 838.
- (3) E. W. Howlett: U. S. Pat. 3728165, (1970).
- (4) K. Tachikawa, T. Asno and T. Takeuchi: Appl. Phys. Lett., **39**(1981), 766.
- (5) M. Suenaga, W. B. Sampson and T. S. Luhman: IEEE Trans. Mag., **MAG-17**(1981), 646.
- (6) M. Suenaga and W. B. Sampson: Appl. Phys. Lett., **20**(1972), 443.
- (7) C. C. Tsuei: Science **180**(1973), 57.
- (8) S. Foner, E. J. McNiff, Jr., B. B. Schwartz and R. Roberge: Appl. Phys. Lett., **31**(1977), 853.
- (9) Y. Hashimoto, K. Koshizaki and M. Tanaka: Proc. 5th Inter. Cryo. Eng. Conf., Kyoto, Japan, (1974), 332.
- (10) R. Borman, L. Schultz and H. C. Freyhardt: Appl. Phys. Lett., **32**(1978), 79.
- (11) R. Flükiger, S. Foner, E. J. McNiff, Jr., B. B. Schwartz, J. Adams, S. Forman, T. W. Eagar and R. M. Rose: IEEE Trans. Mag., **MAG-15**(1979), 689.
- (12) R. Randall, J. Wong, D. W. Deis, B. J. Shaw and M. R. Daniel: IEEE Trans. Mag., **MAG-11**(1975), 291.
- (13) W. K. McDonald: U. S. Pat. 4262412.
- (14) Y. Koike, H. Shiraki, S. Murase, E. Suzuki and M. Ichihara: Appl. Phys. Lett., **29**(1976), 384.
- (15) S. Murase, M. Koizumi, O. Horigami, H. Shiraki, Y. Koike, E. Suzuki, M. Ichihara, F. Nakane and N. Aoki: IEEE Trans. Mag., **MAG-15**(1979), 83.
- (16) K. Hemachalam and M. R. Pickus: J. Less-Common Metals, **46**(1976), 297.
- (17) H. Shiraki, S. Nakayama, M. Tanaka, S. Murase, N. Aoki, M. Ichihara, K. Watanabe, K. Noto and Y. Muto: Proc. of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 6, Materials Research Society (Pittsburgh), (1989), 43.
- (18) 斎藤 栄, 池田千里, 池田圭介, 花田修治: 日本金属学会誌, **53**(1989), 458.
- (19) 斎藤 栄, 池田千里, 池田圭介, 花田修治: 日本金属学会誌, **54**(1990), 737.
- (20) S. Saito, K. Ikeda, S. Ikeda, A. Nagata and K. Noto: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 415.
- (21) M. Suenaga, S. Okuda, R. Sabatini, K. Itoh and T. S. Luhman: Adv. Cryo. Eng., **28**(1982), 379.
- (22) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima: J. Appl. Phys., **53**(1982), 5354.
- (23) H. Sekine, Y. Iijima, K. Itoh, K. Tachikawa, Y. Tanaka and Y. Furuto: IEEE Trans. Mag., **MAG-19**(1983), 1429.
- (24) 志村宗昭, 田中英八郎: 日本金属学会会報, **14**(1975), 707.
- (25) 志村宗昭: 機械の研究, **31**(1979), 1039.
- (26) 小野寺龍太, 外本和幸: 日本金属学会会報, **26**(1987), 1028.
- (27) W. Schauer and W. Schelb: IEEE Trans. Mag., **MAG-17**(1981), 374.
- (28) M. Hong, I. W. Wu, J. W. Morris, Jr., W. Gilbert, W. V. Hassenzahl and C. Taylor: Adv. Cryo. Eng. Mater., **28**(1982), 435.
- (29) E. J. Kramer: J. Appl. Phys., **44**(1973), 1360.