Researches on high-field (Nb,Ta)₃Sn superconducting wires prepared from Jelly Roll process

ジェリーロール法による高磁界 (Nb, Ta)₃Sn 超伝導線材の研究

Kyoji TACHIKAWA, Ysuyuki KOYATA, Takeshi NAKAZE and Tatsurou TSUYUKI

Faculty of Engineering, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa259-1292, Japan

TEL: +81-463-58-1211(EX.5312) FAX: +81-463-50-2096 e-mail: tacsuper@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Takao TAKEUCHI

National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

TEL: +81-29-859-2534 FAX: +81-29-859-2301 e-mail: TAKEUCHI.Takao@nims.go.jp

(Received 23, February 2006 Accepted 21, April 2006)

Tightly shrunk Sn-Ta ingots with excellent workability were prepared by the reaction at 750~800°C from the mixed powder of Sn and Ta containing a few wt% of Cu. Then Jelly Roll processed wires were fabricated starting from Sn-Ta/Nb composites, in which thick (Nb,Ta)₃Sn layers were produced after the heat treatment. A few at% Ti substitution for Sn+Ta composition produces denser Sn-Ta ingots and decreases the necessary Ta concentration from 25~30 at% to 20 at%, which is favorable for the materials cost reduction. The wires with a few at% Ti substitution in the Sn-Ta sheet show a non-Cu J_c of 150 A/mm² at 22 T and 4.2 K after the reaction at 725~750°C. The Ti substitution appreciably enhances the formation rate of (Nb,Ta)₃Sn layers and increases their areal fraction resulting the increase of non-Cu J_c of the wire.

Keywords : (Nb,Ta)₃Sn Wire, Sn-Ta Sheet, Jelly Roll Process, Ti Addition, High-Field Performance.

I. INTRODUCTION

超伝導線材による安定した高磁界の発生は、国際熱核融合実験炉(ITER)や、高度な蛋白質の構造解析に用いられる核磁気共鳴装置(NMR)の運転等に必要不可欠であり、わが国ではブロンズ法(Nb,Ti)₃Sn 線材を使用した 930MHz NMR マグネットで、1.5K において 21.9T を発生している。しかし、ブロンズ法線材ではブロンズの加工硬化が著しく、中間熱処理を多く必要としコストが増大する。また、ブロンズ中の Sn 量が限定されるため、その高磁界特性は限界を迎えており、さらに高性能な高磁界用超伝導線材の開発が求められている。

本研究室からは、加工の容易な Sn-Ta 系合金シートを用いて作製したジェリーロール(JR)法(Nb,Ta)₃Sn 超伝導線材が、ブロンズ法線材よりさらに 2~3T 高い特性を示すことが報告されている。¹ そこで本研究では

さらなる特性向上のために、Ti を添加した Sn-Ta 合金シートを用いて JR 法(Nb,Ta)₃Sn 線材を作製し、その組織と超伝導特性に関して検討を行った。

II. PROCESS

Fig.1 に様々な形状の Sn-Ta 合金を示す。Sn/Ta の原子比が 7/3, 3/1 の Sn+Ta 混合粉末に、Cu 粉末を 2.5~3.0 wt% 添加し、さらに Ti を Cu-Ti 母合金を用いて数 at% 添加した後、石英坩堝を用いて真空中で 800°C×10 h の溶融拡散(MD)を行うことで、自然に凝固・収縮し、鑄込せずにボタン状のインゴットが得られる。Ti 無添加の左側のインゴットと比べて、Ti 添加した右側のボタン状のインゴットはさらにタイトに収縮した。また、Ti 添加は、Sn-Ta 合金における Ta の最適量を 25~30 at% から 20 at% へ低減し、Sn/Ta の原子比が 4/1 の Sn-Ta 合金も作製することができた。

Fig.1. Sn-Ta-Cu-Ti specimens in different forms.

次に MD により作製されたボタン状試料をプレスによって、幅 40~50 mm 厚さ 2.5~3.0 mm のプレート状に加工し、さらに、平ロール圧延により厚さ 100 μm のシート状に容易に圧延することができた。一方、実用化のために舟形坩堝を用いて MD を行い、大型の Sn-Ta 合金も作製することができた。

Fig.2 に JR 法線材の作製プロセスを示す。Sn-Ta-Cu(-Ti)シートに同じ厚さの Nb シートを重ね、直径 1.2 mm の Nb-3.3 at%Ta 芯に巻きつけ複合体を作製した。6 巻のものと市販のフルアニール Nb シートを用いて 9 巻の複合体を作製した。作製した JR 複合体を外径/内径、10 mm/7.2 mm の Nb-3.3 at%Ta シース

Fig.2. JR wire fabrication procedure.

に挿入し、溝ロールで 2.7 mm 角棒に加工後、スエーピングとカセットローラーダイスにより 1.4 mmφ の丸線材に加工した。作製した線材を、熱処理温度 700~800°C で 1×10^{-5} Torr の真空中で熱処理して試料とした。

試料の組織と組成は光学顕微鏡, SEM, EPMA, EDX を用いて観察を行った。臨界温度 T_c および臨界電流 I_c は直流四端子法を用いて 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ を基準として測定した。 I_c 測定の際は試料に対して垂直に磁界を印加し、通常 4.2 K で行ったが一部の試料については減圧した超流動 He 中(2.1 K)において測定した。臨界電流密度 J_c は I_c を線材全断面積で除すことによって求めた。

III. RESULTS

Fig.3 に Ti を添加した Sn-Ta 合金シートの EPMA マッピングを示す。Ta は Sn マトリックス中に密着して分散している。Ti は Cu-Ti 母合金で添加したが、溶融拡散後にはそれぞれ Sn と反応し、 Ti_6Sn_5 , Cu_3Sn_2 化合物として独立して分散していることが分かった。

Table 1 に各組成の Sn-Ta-Cu(-Ti)合金シートを用いた JR 線材の T_c を示す。Ti 添加線材においては、Ti の増加と共に僅かに T_c が低下する傾向が見られたが、どの JR 線材においても T_c の中点は 18.0 K 前後となった。

Fig.4 に種々の JR 線材の I_c (Overall J_c)-磁界特性を示す。比較のため、黒い鎖線で 15 wt%Sn ブロンズを用いたブロンズ法線材の特性を示した。巻き数 6 の Ti 無添加線材でもブロンズ法より高い特性を示し、さらに 2.1 K にすることで 2~3 T 高磁界側に特性がシフ

Fig.3. EPMA composition mappings of the Sn-Ta-Ti-Cu sheet which has a Sn/Ta ratio of 3/1 containing 3at% Ti and 2.5 wt% Cu.

Table.1 T_c (K) of JR wires with different sheet composition after quoted heat treatment.

Sheet Composition	H.Treatment	On	Off	Mid
JR 7/3+2.5wt%Cu	750°C×100h	18.06	17.87	17.97
JR 3/1+2.5wt%Cu+3at%Ti	750°C×100h	17.99	17.89	17.93
JR 3/1+2.5wt%Cu+4at%Ti	725°C×120h	18.01	17.84	17.92
	750°C×100h	18.00	17.95	17.98
JR 3/1+2.5wt%Cu+5at%Ti	725°C×120h	18.00	17.78	17.89
	750°C×100h	17.94	17.81	17.87
JR 4/1+3wt%Cu+3at%Ti	750°C×100h	18.20	18.06	18.13
JR 4/1+3wt%Cu+4at%Ti	725°C×120h	18.05	17.94	17.99
	750°C×100h	17.93	17.85	17.89

Fig.4. I_c (Overall J_c) versus magnetic field curves for different JR wires with quoted sheet composition, number of sheet turns and heat treatment condition.

トし、24~25 Tでも使用可能な J_c を得た。JR 複合体の巻数を6から9巻きにし、さらに Ti 添加することによって特性が向上し、4.2 K, 22 T の高磁界において 150 A/mm² もの Overall J_c を示した。6巻の Ti 無添加 JR 線材と比較すると 22 Tにおける J_c は約2倍に向上した。巻き数の増加により特性が向上したのは、JR 複合体の充填率の増加により、拡散反応が効率的になったためと考えられる。なお、Fig.4 から Nb₃Sn への Ta の固溶の方が Ti の固溶より B_{c2} の向上に有利なことがみられる。

Fig.5 に Ti を添加した Sn/Ta 比が 3/1 の JR 線材の I_c (Overall J_c) - 磁界特性を示す。3/1 JR 線材では、5at%Ti を添加し、725°Cで熱処理した線材が優れた特性を示した。Fig.6 は Ti を添加した 4/1 JR 線材の特性を示しており、3 at%Ti を添加し、750°Cで熱処理した線材が優れた特性を示した。Sn/Ta 比によって最適な Ti の添加量、熱処理温度が若干変化するが、3/1 及び 4/1 線材ともに安定して 4.2 K, 22 T において約 150 A/mm² の J_c を示した。

Fig.7 に、Ti 添加及び無添加線材の各磁界における

Fig.5. I_c (Overall J_c) versus magnetic field curves for different 3/1 JR wires with quoted amount of Ti substitution and heat treatment condition.

Fig.6. I_c (Overall J_c) versus magnetic field curves for different 4/1 JR wires with quoted amount of Ti substitution and heat treatment condition.

Fig.7. I_c (non-Cu J_c) versus heat treatment temperature at quoted magnetic fields for 6-turn 3/1+5wt%Cu JR wires with or without 3 at%Ti substitution.

熱処理温度と I_c (Overall J_c)の関係を示す。両線材とも高磁界側では最適熱処理温度は高温となり、低磁界側になると最適熱処理温度も低温側にシフトすることが分かった。また Ti を添加すると最適熱処理が若干低下することから、Ti によって拡散が促進されと考えられる Fig.8 に、各 JR 線材に生成された $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ 層の SEM 組織写真と、Table 2 に各組織における拡散に平行及び垂直方向の結晶粒径を示す。Ti 無添加の線材を比較すると、725°C で熱処理した組織に比べ、775°C で。熱処理した組織の結晶粒が若干粗大化していることが分かる。結晶粒径の変化が、磁界による最適熱処理温度のシフトに関係しているものと考えられる。一方、Ti 添加した線材の組織の結晶粒径は、同熱処理条件では Ti 無添加の線材と殆ど変わらないことが分かった。

Table 3 に Ti を添加した JR 線材の各部に生成された $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ 層の EDX 組成分析結果を示す。Sn の組成については、(1),(3)で示される中央芯及び外側のシース側に生成された層では、ほぼ A15 型化合物の化学量論組成と一致しているが、(2)の Nb シート上に生成された層では、化学量論組成よりやや多くなっていた。これは、両側の Sn-Ta シートから Sn が供給され、Nb シートが完全に消費されたためと考えられる。Ta については、中央芯及び外側のシース上に生成された層では元から Ta が含まれていたため、3.0 at%以上となっていた。一方(2)の純 Nb シート部分に生成された層にも 2.2 at%含まれており、このことは Nb_3Sn 中に Sn-Ta シートから Ta が固溶することを示す。

一方、Ti については $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ 層の中にほとんど含有されていないことが分かった。このことは、 Nb_3Sn 中に Ta と Ti は同時に固溶しないという、6/5 組成の

Ta-Sn コアと Nb-Ti シースの間の拡散結果と一致している。²

Table 4 に各 JR 線材の線材断面中の $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ 層の割合を示した。巻き数の増加、さらに Ti 添加により線材の $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ 層の割合が増加することが分かる。

Table.2. Average grain size measured in the middle part of layer.

	∥ (μm)	⊥ (μm)
(a)	0.75	0.48
(b)	0.99	0.53
(c)	0.93	0.57

∥ : diffusion direction

⊥ : perpendicular direction

Table.3. EDX composition analysis of $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ layers formed at indicated location on the cross-section of 6-turns 3/1+2.5wt%Cu+3at%Ti wire reacted at 750°C for 100h. (1) Nb-3.3at%Ta sheath/Sn-Ta-Cu-Ti sheet, (2) Nb sheet/Sn-Ta-Cu-Ti sheet, (3) Nb-3.3at%Ta rod/Sn-Ta-Cu-Ti sheet.

	at%	(1)	(2)	(3)
6-Turns Wire	Nb	70.0	70.6	70.3
	Sn	24.8	25.8	24.7
3/1+2.5Cu+3.0Ti 750°C×100h	Ta	3.6	2.2	3.4
	Cu	1.5	1.0	1.6
	Ti	0.1	0.4	0.0

Fig.8. SEM images of the fractured surfaces of $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ layer in 6-turn JR wires. (a) 3/1+2.5wt%Cu wire reacted at 725 for 120 h, (b) 3/1+2.5wt%Cu wire reacted at 775°C for 80 h, (c) 3/1+2.5wt%Cu+3at%Ti wire reacted at 775°C for 80 h.

Table.4. Areal fraction of (Nb,Ta)₃Sn layers formed in 6-turn and 9-turn JR wires with or without Ti addition.

	Sheet	H.Treatment	Areal Fraction (%)
6Turns Wire	7/3+2.5wt%Cu	750°C×100h	21.0
	3/1+2.5wt%Cu+3at%Ti	#	27.6
9Turns Wire	7/3+2.5wt%Cu	750°C×100h	26.4
	3/1+3wt%Cu+3at%Ti	#	32.8

高磁界特性の向上において上部臨界磁界 B_{c2} の向上が重要となる。 B_{c2} は T_c の直上抵抗 ρ_n 、電子比熱温度係数 γ 及び T_c の積に比例することが報告されている。³ 本実験の結果では、Ti 添加によって T_c は向上せず、また、(Nb,Ta)₃Sn へほとんど Ti は固溶しないため ρ_n の増加は考えられない。また、結晶粒径の微細化が磁束線のピン止め力を高め、 J_c の増加をもたらすが、⁴ 本実験の結果では、Ti 添加による (Nb,Ta)₃Sn 層の結晶粒径の変化はほとんど見られなかった。一方、Ti 添加により (Nb,Ta)₃Sn 層の拡散生成が促進され、線材断面中の (Nb,Ta)₃Sn 層の割合が増加した。以上の結果から、Ti 添加による JR 線材の特性向上は、(Nb,Ta)₃Sn 層自体の超伝導特性の向上及び組織の微細化によるものではなく、(Nb,Ta)₃Sn の拡散生成が促進され、線材断面中の超伝導層の割合が増加したためと考えられる。

Fig.9 に JR 複合体を押出加工後の線材断面の光学顕微鏡写真を示した。3/1+2.5 wt%Cu+3 at%Ti シート

Areal Fraction of JR Composite including Cu Stabilizer

Fig.9. (a) 5 mmφ JR composites(Cu ratio 0.5) after the hydrostatic extrusion at room temperature. (b) Optical microscope photos of the cross-section of the wires and the areal fraction of JR composites.

を用いた実用線材の加工を検討するため、日立電線㈱に依頼して実用線材の安定化に必要な Cu を外側にかぶせ、11.5 mmφの Cu/JR 複合体を室温で静水圧押出加工により 5 mmφへと加工した。Fig.9 の 2 本の線材はそれぞれ中心の芯径が異なっている。断面の光学顕微鏡写真から安定化 Cu と JR 複合体がよく密着していることがわかる。また、JR 複合体部の形状が良く保たれており、その面積の割合も大きく、シートが密できれいに巻かれていることがわかる。

Fig.2 のような溝ロール加工で 4 角にせず、円形のまま加工する押出加工の方が JR 複合体部への影響が好ましい。今後その線材の特性と長尺化について研究を行う。

IV. CONCLUSIONS

Ti 添加により、Sn-Ta 合金の凝固・収縮がよりタイトになり、密度の高いインゴットを作製することができた。また、Ta の最適量を減少させ、4/1 組成の Sn-Ta 合金を作製することが出来た。高価な Ta 量の減少は、線材コストの低下に有利と考えられる。

JR 複合体の巻き数の増加により、拡散反応が効率的になり、JR 線材の I_c (Overall J_c)-磁界特性が向上した。また、Ti 添加によりさらに特性が向上し、3/1, 4/1 どちらの組成の JR 線材でも、4.2 K, 22 T の高磁界で 150 A/mm² の J_c を示した。6 巻の Ti 無添加 JR 線材と比べて 22 T における J_c は約 2 倍に向上し、Nb₃Sn 系線材として世界最高の高磁界特性を示した。

I_c (J_c)が最大を示す熱処理温度は測定磁界が低くなると低下した。(Nb,Ta)₃Sn 結晶粒は熱処理温度が低くなると小さくなった。このことから結晶粒径の変化が磁界による最適熱処理温度の変化に関係していると考えられる。また、Ti 添加は最適熱処理温度を低下させる傾向がみられた。

Sn-Ta シートに添加した少量の Ti は、(Nb,Ta)₃Sn 層に僅かしか固溶せず、 T_c 、 B_{c2} 及び結晶粒径にもほとんど影響を与えないが、線材断面中の (Nb,Ta)₃Sn の割合を増加させた。このことから、Ti 添加による特性向上は、(Nb,Ta)₃Sn 層自体の超伝導特性の向上及び組織の微細化によるものではなく、(Nb,Ta)₃Sn の拡散生成が促進され、線材断面中の超伝導層の割合が増加したためと考えられる。

Cu/JR 複合体の押出加工による安定化 Cu と JR 複合体の密着性は良く、JR 複合体部の形状も良好であった。実用 JR 線材の加工に、押出加工が有効であることが分かった。今後その長尺化が進められる予定である。

ACKNOWLEDGEMENTS

試料の SEM, EPMA, EDX 分析でお世話様になった
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 宮本泰男室長に深い謝意を表します。
本研究は核融合科学研究所・計画共同研究費により
サポートされたので謝意を表します。

REFERENCES

- ¹ K. Tachikawa, Y. Ikeda, Y. Koyata, T. Takeuchi,
“Structure and High-Field Performance of
(Nb,Ta)₃Sn Superconducting Wires Prepared from
Sn-Ta Sheet”, J. Japan Inst. Metals, 68(2004)
pp624-628(in Japanese).
- ² K. Tachikawa, T. Kato, H. Matsumoto, R. Kato, M.
Aodai and T. Takeuchi, “Optimization of
Processing Parameter of (Nb,Ta)₃Sn

Superconductors with Ta-Sn Core”, Adv.
Cryogenic Engineering, 48(2002) pp917-924.

- ³ H. Sekine, K. Itoh and K. Tachikawa, “A study of
the H_{c2} Enhancement due to the Addition of Ti to
the Matrix of Bronze-Processed Nb₃Sn
Superconductors”, J. Appl. phys., 63(1988)
pp2167-2170.

- ⁴ Y. Tanaka, K. Itoh, K. Tachikawa, “Microstructure
and Critical Current Densities of Superconducting
V₃Ga Tapes Made by a Composite Process”, J.
Japan Inst. Metals, 40(1976) pp515-521(in
Japanese).

SAS Award (Prize of Technical Development) was
given to this paper presented as Poster Presentation at
the 2005 SAS Intelligent Symposium.