Nb₃Sn 超電導線への HIP 処理の効果

Hipping Effects on Properties of Nb₃Sn Superconductors

嶋田 雅生

Masao Shimada

Nb₃Sn in the form of practical superconductors has been available for years. At present, the principal techniques employed are bronze and internal tin processes. Nb₃Sn has exhibited high performance at high magnetic field. Porosity in the Nb₃Sn superconductors is often observed after the reaction treatment and can be detrimental to the mechanical and electrical properties. Voids, probably due to the Kirkendall effect, could be annihilated by heating under high pressure. Therefore, the hot isostatic pressing (HIP) could improve the properties. The author reviewed the effects of HIPping on the porosity and the critical current of Nb₃Sn superconductor produced both by the bronze process and internal tin processes.

1. はじめに

金属超電導材としては合金の NbTi と金属間化合物 Nb₃Sn が代表的である。Nb₃Sn は NbTi に比較して臨界磁場、臨界温度が高い利点を有している。このため、Nb₃Sn 超電導線は 10 テスラ以上の高磁場マグネット用線材として用いられている。

Nb₃Sn 超電導線は主としてブロンズ法[1]にて製作されている。ブロンズ法とは、ブロンズに穴をあけ、中にニオブを挿入した複合体を伸線して多芯線を得る方法である。伸線終了後にブロンズ中のスズとニオブを反応させて Nb₃Sn を作る。ブロンズは加工硬化が大きいので製造途中で焼鈍を繰り返す必要がある。これを避けるため、棒状のスズをニオブと同様に銅に挿入した複合体を伸線する内部拡散法も用いられている。

臨界電流密度の研究から、Nb₃Sn のピンニングセンターは結晶粒界と考えられており、巨視的なピンニング力は粒径に反比例することが明らかにされている[2]。さらにニオブにチタン[3]やタンタル[4]を、またはブロンズにチタン[5]を添加することで高磁場での臨界電流密度を改善できることも知られている。

また、Nb₃Sn にひずみあるいは応力が作用する

と臨界電流密度が変化する応力-ひずみ効果が存在することも知られている[6, 7]。Nb₃Sn 線に張力を負荷していくと、最初、臨界電流値は増加するがひずみが 0.2~0.3% で最大となり以後ひずみとともに減少し、ひずみを解放しても臨界電流密度の劣化が残る状態に至る[6]。

伸線終了後の熱処理により、スズがニオブフィラメントへ拡散し、Nb₃Sn が反応により生じる。このとき原子拡散の差によるカーケンダルボイドが生じることがあり[8]、ボイドの超電導線の特性の劣化が指摘されている[9]。この時に圧力が反応素過程に影響を及ぼすなら、臨界電流値にも影響が及ぼすはずである。ブロンズ法においては、固相状態での現象であるが、内部拡散法では熱処理時にスズは融解するので液相での拡散と凝固も絡み合うため複雑であり、ボイドの影響も必ずしも明らかではない。

以上のような Nb₃Sn 生成熱処理中に生じるボイドが高温・高圧力処理(HIP)により発生そのものが抑制されるか、またはサイズが縮小されることで特性の改善につながるものと期待される。この観点からの研究報告は多くないが、本報告にて、Nb₃Sn 線材のボイドおよび臨界電流値に対して HIP 処理が及ぼす影響についての実験結果をまとめて紹介する。

神戸製鋼所超電導・低温技術センター

Superconducting & Cryogenic Technology Center, Kobe Steel, Ltd.

〒651-22 神戸市西区高塚台 1 丁目 5-5 5-5 Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe 651-22

Fig.1. Cross section of Nb₃Sn multifilamentary wire reacted at 700 °C for 100 h in vacuum.

2. ボイドとHIP処理

2.1 ブロンズ法

ブロンズ法では、ボイドは余剰空孔が析出するために生じる。Fig.1に、単芯六角線169本を組み込んだブロンズ法多芯Nb₃Sn線を、石英管に真空封入して700 °C×100 hの反応熱処理した場合の断面組織を示す。Nb₃Snフィラメント間に小さなボイドが観察される。ボイドは均一な析出ではなく不均一析出であることも知れる。Nourbakhshらは、ニオブとNb₃Snの格子定数がそれぞれ0.33 nm, 0.528 nmであること、さらにスズ原子の減少がもたらすブロンズの収縮を考慮に入れて、Nb₃Snフィラメント生成中のマトリックスの応力場を考察した結果、Fig.2におけるスタックした六角材の界面AまたはBの位置が空孔の析出サイトになると報告している[10]。A点では張力が最大となり、B点では静水圧的な張力が作用しているのがその原因である。したがって、マトリックス中にボイドが生じる可能性のあるのはこの2点ということになる。彼らは、37本フィラメントの線材を780 °C×72 hの熱処理でマトリックス中のA, Bの両方の位置にボイドが観察されたとしている。一方、Fig.1ではB点に相当する位置にボイドが観察されている。この違いは、線材のブロンズ比(ブロンズとニオブの体積比)、フィラメントの本数、太さ、配置、熱処理条件等に起因するものと考えられるが、AまたはBの点が主たるボイド発生位置であることは確かなようである。したがって、Fig.1の場合は生じた空孔は、Nb₃Sn生成

Fig.2. Potential void positions (A, B) in stacked Nb₃Sn superconductor produced by bronze process.

に伴う静水圧的張力場を緩和するように析出する状況になっていたと考えられる。Fig.3には、Fig.1の線材をさらに750 °C×50 h, 130 MPaのHIP処理を施した場合の断面組織を示す。明らかにボイドは消滅していることが知れる。HIP処理を施すとB点での張力が解消されるため、空孔の再拡散により既に存在していたボイドが崩壊したものと考えられる。反応熱処理700 °C×100 hを高圧力下(20 MPa)で行って見た実験結果で、ボイドそのものの発生が観察されない[11]ことも上記の考えを支持している。すなわち、既に存在しているボイドを高圧力により押しつぶすというマクロな見方もあるが、それよ

Fig.3. Cross section of Nb₃Sn multi-filamentary wire HIPped at 750 °C for 5 h under 130 MPa after reaction at 700 °C for 100 h in vacuum.

りもミクロな観点から空孔の析出の駆動力が張力の静水圧成分にあると考えるべきであろう。おそらく1軸の圧縮でボイドを押しつぶしても消滅させる効果は小さいであろう。

以上はマトリックス中のボイドについての議論であるが、カーエンダールボイドはA15のNb₃Sn層にも存在しているはずである。Nb₃Snは脆いため研磨による損傷を受ける場合があり微細なボイドの観察は容易ではないためか、報告例は少ない。堀内らはNb₃Sn層中に生じたボイドもさらにHIP処理を適用すると消滅したと報告している[12]。

2.2 内部拡散法

19本のスズ芯を組み込んだ内部拡散法線材にて、Gregoryらは200℃×146 h, 375℃×27 h, 580℃×48 h, 700℃×48 hの一連の熱処理を行っている。ニオブには7.5%のタンタルが添加されている。200℃の処理はスズの融点直下であり、スズと銅の拡散接合により界面の良好な接触を図っている。375, 580℃処理ではスズは融けており順次スズを銅中に拡散させるものと考えられる。最後の700℃処理にてNb₃Snを生成させている。この直後の組織ではかなり大きなボイドがスズ芯のあった位置で観察されている。ひきつづいてのHIP処理(圧力不明)を580℃×4hではボイドは減少したがなお一部は残存し、700℃×4hではボイドが観察されなくなったと報告している[13-14]。一連の熱処理中のスズの挙動がブロンズ法と比較して複雑であり解析がされていない。しかし、傾向としてはブロンズ法と同様にHIP処理にてボイドを消滅することできると言えよう。

3. 臨界電流値とHIP処理

HIP処理により臨界電流値が増大したとの報告の多くは[13-15]、通常のNb₃Sn生成熱処理を行った後にHIP処理を加えた場合であり、直接圧力の効果を調べていない。HIP処理によるボイド消滅とHIP処理中のNb₃Snの追加生成・成長の複合効果を測定したことになり、実験条件によっては相反する結果が得られている。Gregoryらはスズ芯を19, 37, 61本挿入した3種類の内部拡散法線材で前述の一連の熱処理の後、700℃×4 hのHIP処理を施すと13 Tでの臨界電流値が30～42%増大したと報告している[14]。Table 1に彼らの結果を示す。表中のSample欄の数字は組み込まれたスズ芯の本数を

Table 1. Hipping effect on the critical current density (J_c) for internal tin Nb₃Sn conductors. The unit of J_c is A/mm²[14].

Sample *	J_c at 10 T	J_c at 12 T	J_c at 13 T
19	649	394	300
19 Hipped	899	627	424
J_c increase	38.5 %	59.5 %	41.7 %
37	689	415	354
37 Hipped	759	602	602
J_c increase	10.1 %	34.4 %	34.4 %
61	604	458	345
61 Hipped	734	567	449
J_c increase	21.5 %	23.9 %	30.4 %

* The numbers in sample column correspond to those of the tin core.

表す。また、表中の臨界電流値は、バリエーを含めないブロンズとニオブの断面積で定義したものであり、バリエーがニオブまたはタンタルのものを区別せずに同一熱処理条件の試料のなかで得られた最高値が示されている。したがって、精密な実験結果ではないので定量的な結論は困難であるが、少なくともHIP処理により臨界電流値は増大したといえるであろう。一方、堀内らは700℃にてNb₃Sn生成熱処理を行ったブロンズ法線材を、700～825℃とより高温でHIP処理を行うと、Fig.4に示すように、臨界電流値が温度とともに減少すると報告している[12]。彼らは、高温処理はNb₃Sn結晶粒の粗大化

Fig.4. HIPping effects on critical current density of Nb₃Sn multifilamentary wire.

をまねくためピンニング力が低下した結果、臨界電流値の減少に至ったと解釈している。

HIP 処理の臨界電流値への効果を直接的に調べたものとしては Hascicek らの報告[11]がある。ブロンズ法で作製した超電導線を用いてボア径 7 mm、外径 19 mm、長さ 100 mm の小コイルを 2 個製作した。700 °C × 100 h の Nb₃Sn 生成熱処理を一つは真空中で、残る一つは圧力 20 MPa のアルゴン中で行った場合の臨界電流値は、それぞれのコイルで、13 T で 148 A、174 A、15 T で 75 A、97 A であった。HIP 処理により 18 %、30 % 高い臨界電流値が得られている。詳細な観察によると、Nb₃Sn 層の厚さは、真空熱処理で 1.12 μm、高圧力処理で 1.47 μm と差がみられた。一方、Nb₃Sn 層当りの臨界電流密度では両者に有意な差がみられず、さらに生成した Nb₃Sn の結晶粒径、形状にも差が見られないとしている。すなわちピンニング力には違いが観察されなかった。したがって、高圧力のもとでは単に Nb₃Sn の成長速度が速くなるものと結論している。さらに、HIP 処理時間を 1～9 日と変化させても臨界電流値の変化は大きくないことを示した。この事実から熱処理初期の 1 日以下の短時間で大半の Nb₃Sn の生成が起きているものとしている。また、HIP 処理により Nb₃Sn 生成が促進されるということは、マトリックス中のスズ濃度の低下が大きいことにつながる。マトリックスの残留抵抗率 ρ は、真空熱処理では $8.70 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 、HIP 処理では $3.59 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ と差がみられた。超電導コイルの安定性を考慮すると、安定(常電導転移した部分が広がらない)に通電できる限界は $\rho^{-0.5}$ に比例するので、HIP 処理したコイルは $(8.70/3.59)^{0.5} = 1.56$ 倍だけ安定と言える。さらに、高圧力下での Nb₃Sn 生成熱処理は、短時間で済む実用上の利点があるとも言える。

一方、Nourbakhsh らは同様なブロンズ法線材を用いて、780 °C × 72 h の熱処理を大気圧と 20 MPa のアルゴン雰囲気中で行った実験において、HIP 処理では Nb₃Sn 層が均一に生成されることを観察しており、なんらかの影響を及ぼしているものの、Nb₃Sn の生成速度には差を認めていない[10]。しかし、論文に掲載された写真を詳細に観察すると HIP 処理したほうが Nb₃Sn 層の厚さが 10 % ほど大きい。おそらく、注意深い観察・測定を行わずに、顕著な差がないと判断したものと推察される。Hascicek らは反応速度増大の原因に言及していな

いが、以下のように推論される。ボイドが観察されないで、銅とスズの拡散速度の差による過剰空孔は析出せずにいるはずである。もちろん、適当なシンクに吸収され、または、マトリックスに均一に分散されるであろうが、ボイドを生じた場合と比べると過剰空孔は多いはずである。このため、Nb₃Sn 生成反応の律速段階であるスズの拡散が、空孔を媒介とする拡散機構により促進され、Nb₃Sn 生成速度が増大する。反応初期ではスズ濃度が高いため Nb₃Sn 生成が大きく促進されるが、反応とともにスズ濃度が減少するにしたがいこの効果は小さくなる。このため、長時間の HIP 処理では時間の割には臨界電流値の増加が小さいのであろう。

上記の議論は臨界電流値と生成された Nb₃Sn 量を中心になされているが、臨界電流値は Nb₃Sn 結晶の粒径、形状、化学組成等のミクロ組織にも依存するので、これらの点も配慮する必要がある。Nb₃Sn 層は外から粗大粒、等軸細粒、柱状粒の 3 層からなるが[16, 17]、HIP 処理の影響をこの点まで考慮した研究はないようである。

4. 応力－ひずみ効果と HIP 処理

Nb₃Sn 超電導線にボイドが存在すれば、応力が作用したときに応力集中をまねき Nb₃Sn フィラメントを大きく歪ませると考えられる。この場合、いわゆる応力－ひずみ効果[6, 7]により臨界電流値が低下する。したがって、マトリックス中のボイド発生を抑制すると、Nb₃Sn フィラメントのひずみ感受性が改善されるであろう。特に、多芯 Nb₃Sn 超電導線は高磁場にさらされる所で使用されるので、磁場に比例して大きくなる電磁力を受けることになり、応力－ひずみ効果への対策は重要な課題となってくる。

この観点から、福塚らは 169 本のフィラメントを有するブロンズ法線材を石英管に真空封入した状態で 700 °C での Nb₃Sn 生成熱処理の後、130 MPa、700～825 °C × 2～5 h の HIP 処理でボイドを消滅させた試料を用いて、HIP 処理がひずみ感受性へ及ぼす効果を調べている[14-15]。直線状の Nb₃Sn 線材に引張変形を与えた状態で臨界電流値を測定した結果を Fig.5～6 に示す。図の縦軸は変形を加えない場合の臨界電流値に対する比で示している。Fig.5 から知れるように、HIP 処理により臨界電流値のひずみによる劣化が改善されている。しかも、高温で HIP 処理をするとその効果は顕著になっている。

Fig. 5. HIPping temperature effect on strain sensitivity of Nb_3Sn multifilamentary wire.

Fig. 6. HIPping time effect on strain sensitivity of Nb_3Sn multifilamentary wire.

Fig. 6には750°CでのHIP処理であるが処理時間を変えた場合の測定結果を示している。臨界電流値は処理時間による差がほとんどないとのことであるが、ひずみに対する感受性には大きな差が見られる。より高温の825°CのHIP処理ではボイド消滅等の欠陥修復効果が顕著であると考えられる。この場合の測定結果はFig. 7に示す。図中の黒丸と黒三角印はその点での測定終了後に一旦応力をゼロに戻したこと

Fig. 7. HIPping effect on critical current reversibility of Nb_3Sn multifilamentary wire.

を示している。応力ゼロでの臨界電流値は左縦軸上に示されている。HIP処理無しの線材では0.5%のひずみで臨界電流値の永久劣化を生じるのに対し、HIP処理により最大の可逆ひずみが約1.5%と非常に大きくなっている。825°Cでは、800°C以下のHIP処理でマトリクス中のボイドを消滅させた場合よりも、ひずみ感受性の改善の度合いが大きい。マトリクスが十分に再結晶する温度以上にてHIP処理温度が高いほどの改善の度合いが大きいことから、生成済み Nb_3Sn 層の改質効果があるものと考えざるを得ない。すなわち、 Nb_3Sn 層中の微小な欠陥もHIP処理により除去されるため耐ひずみ特性が向上していると考えられる。また、3.で述べたように高圧力下では拡散が促進されている可能性があるため、拡散による欠陥の接合が速やかに行われているとも言えよう。

5. むすび

Nb_3Sn 超電導線材は通常の製法では内部に微小なボイドを発生している。このボイドは超電導特性の劣化を引き起こす原因になる可能性がある。この問題に対して、HIP処理は多芯 Nb_3Sn 超電導線材の特性を改善する効果を有することを述べた。しかし、研究例に限られ、そのメカニズムの基礎的な解明はまだ不十分な状況である。また、HIP処理の特徴を有効に利用し実用に供するには、温度、圧力

と保持時間等の操作条件とその効果の発現状況が明らかにされる必要もあろう。そのうえで、臨界電流値等他の超電導特性とのバランスを考慮した総合的な最適条件を確立していく必要がある。これらについては今後の研究開発に待たれるところが多い。

参考文献

- [1] K.Tachikawa, Y.Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **5**, 834-834(1966), "Processing of Nb₃Sn wires and their superconducting properties."
- [2] R.M.Scanlan, W.A.Fietz, E.F.Koch: J. Appl. Phys. **46**, 2244-2249(1975), "Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn."
- [3] K.Tachikawa, T.Asano, T.Takeuchi: Appl. Phys. Lett. **39**, 766-768(1981), "High-field superconducting properties of the composite-processed Nb₃Sn with Nb-Ti alloy cores."
- [4] K. Aihara, D. O. Welch, M. Suenaga, T. S. Luhman: Am. Phys. Soc. **24**, 456-456(1979), "Alteration by elastic strain of the superconducting transition temperature of Nb₃Sn, V₃Ge, V₃Ga and V₃Si in bronze processed composite wires."
- [5] K.Tachikawa, H.Sekine, Y.Iijima: J. Appl. Phys. **53**, 5354-5356(1982), "Composite-processed Nb₃Sn with titanium addition to the matrix."
- [6] J.W.Ekin: Cryogenics, **20**, 611-624(1980), "Strain scaling law for flux pinning in practical superconductors. Part 1: Basic relationship and application to Nb₃Sn conductors."
- [7] J.W.Ekin: J. Appl. Phys. **62**, 4829-4834(1987), "Effect of transverse compressive stress on the critical current and upper critical field of Nb₃Sn."
- [8] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall: Trans. AIME, **171**, 130-142(1947), "Zinc diffusion in alpha brass."
- [9] D.S.Easton, D.M.Kroeger: IEEE Trans. Mag-15, 178-181(1979), "Kirkendall voids - A detriment to Nb₃Sn superconductors."
- [10] S.Nourbakhsh, Y.S.Hascicek, M.J.Goringe, J. W. Martin: J. Materials Science **17**, 3204-3210(1982), "On the presence of voids in bronze-route multifilamentary Nb₃Sn superconducting wires."
- [11] Y.S.Hascicek, M.J.Goringe, H.Jones: Cryogenics **32**, 323-326(1992), "Effects of HIPping on bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn wires and magnets."
- [12] 堀内健文, 福塚淑郎, 前田幸広, 守時正人: R&D 神戸製鋼技報 **34**(3), 43-46(1984), "Nb₃Sn 化合物超電導線のストレス感受性の改善."
- [13] E.Gregory, G.M.Ozeryansky, M.Suenaga: Proc.7th US-Japan Workshop on High Field Superconducting Materials, Wires and Conductors and Standard Procedures for High-Field Superconducting Wires Testing (Fukuoka, 1991), pp.118-123, "Some effects of porosity and HIP'ing on critical currents in internal-tin processed multifilamentary Nb₃Sn wires."
- [14] E.Gregory, G.M.Ozeryansky, B.A.Zeitlin: Advances in Cryogenic Engineering **38**, 579-686 (1992), "Improvement of the structure and properties of internal tin Nb₃Sn conductors."
- [15] T.Fukutsuka, T.Horiuchi, Y.Monju, I.Tatara, Y.Maeda, M.Moritoki: Advances in Cryogenic Engineering **30**, 891-898(1984), "Effects of hot isostatic pressing in the superconducting properties of Nb₃Sn multifilamentary wires."
- [16] I.W.Wu, D.R.Dietderich, J.T.Holthuis, M. Hong, W.V.Hassenzahl, J.W.Morris, Jr.: J. Appl. Phys. **54**, 7193-7152(1983), "The microstructure and critical current characteristics of a bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn superconducting wires."
- [17] Y.S.Hascicek, M.J.Goringe, S.Nourbakhsh: Phil. Mag. **B 59**, 405(1989), "Microstructural study of bronze-processed commercial multifilamentary superconducting Nb₃Sn wires."

(1993年6月21日受理)