

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560854

研究課題名(和文) Ti基化合物分散型ブロンズを適用した高性能Nb₃Sn超伝導線材の開発研究課題名(英文) Development of high performance Nb₃Sn superconducting wire by using Ti-based compound dispersive bronze alloys

研究代表者

菊池 章弘 (Kikuchi, Akihiro)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・主席研究員

研究者番号：50343877

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ブロンズ法Nb₃Sn線材では、原料ブロンズのSn濃度が線材性能を規制しており、15.8 mass%Snを超えると粗大な相が析出して、塑性加工性が著しく低下する。本研究では、Ti添加と熱間鍛錬を組み合わせた組織制御法により、数ミクロン径のTi化合物粒子が分散して冷間加工性が改善した新しい高Sn濃度ブロンズ(18.5 mass%Sn)を開発した。これを原料に228芯及び11077芯の多芯線材を試作し、Nb₃Sn層あたりの臨界電流密度は4.2 K、12 Tで2800-3000 A/mm²の臨界電流密度が得られて、実用ブロンズ線材(16 mass%Sn)より1.5倍の高い値であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The bronze-processed Nb₃Sn wires are being used for the high field magnet applications. A tin content in bronze alloys is probably the most effective approach for increasing the critical current density and it affects the mechanical property and workability of bronze billets. The maximum solubility of tin in the ductile copper (alpha phase) is 15.8 mass% around 550 oC. An increasing of tin content over solubility limit creates the coarse delta phase, which is quite hard and brittle intermetallic compound. In this study, the new high tin bronze alloys having 18.5 mass%Sn have been developed. It shows a good elongation of nearly 10 % at room temperature. The coarse delta phase disappeared perfectly with appropriate Ti addition, and they replaced finer Cu-Sn-Ti ternary precipitates. In addition, multifilamentary wires were successfully fabricated. Nb₃Sn layer J_c (4.2K, 12T) was 2800-3000 A/mm², which was 1.5 times higher than that for the wire used 16 mass%Sn bronze.

研究分野：超伝導材料

キーワード：Nb₃Sn ブロンズ 高Sn濃度 Ti添加 多芯線材 熱間押出 塑性加工性 組織制御

1. 研究開始当初の背景

高磁場用 Nb₃Sn 線材の製造法として、ブロンズ法、内部 Sn 拡散法及び粉末法の 3 種類がある。冷間加工性に優れたブロンズ (Cu-Sn) 合金と Nb を複合加工するブロンズ法は、均質な極細多芯線構造の線材を低コストで製造することができるが、可塑性のあるブロンズは高々 16 mass% 程度しか Sn が含有されておらず、このため Nb₃Sn 相の生成が不完全となって臨界電流密度が頭打ちになっている。Cu、Sn 及び Nb のそれぞれの単体を複合化する内部 Sn 拡散法は、ブロンズと異なって Sn 量を自在に制御できる。ブロンズ法よりも Sn 濃度を高めることができ、比較的高い臨界電流密度を得ることが出来る。現在、世界最高の臨界電流密度を示すのは、米国から提案されている RRP 法による Nb₃Sn 線材で、内部 Sn 拡散法の一つである。しかし、軟らかく低融点の純 Sn を原料とするため、複合加工が難しく線材の均質性や製造の歩留まりに問題があり、フィラメントの縮径も不可能である。Nb 管に NbSn₂ 化合物の微粉末を充填する粉末法も、NbSn₂ がブロンズよりも高い Sn 濃度になっている。内部 Sn 拡散法とは異なって、純 Sn を使用しないため、発熱を伴う押し出し加工が適用できる利点もあるが、しかし、Nb 管に粉末を充填して界面反応させる構成では、これも数ミクロン径の極細フィラメントに作り込むことができない。さらに、特殊な NbSn₂ 粉末の製造はコストを大きく高める要因となり、従って、上記 3 種類の製法の中で最も高コストの線材となっている。現状では、コストと歩留まりを重視し、さらに極細多芯構造が可能なブロンズ法 Nb₃Sn 線材が、各種超伝導応用の担い手となっている。現在、我が国の主要線材メーカーは、ブロンズ法のみを量産製法として採用している。つまり、各種の超伝導応用機器の性能向上には、線材加工の限界で頭打ちになっているブロンズ法 Nb₃Sn 線材の特性改善を図ることが最も効率的で、最大限の費用対効果が期待できる。

2. 研究の目的

高エネルギー粒子加速器や NMR 等の各種超伝導応用機器の高性能化を、効率的且つ最大限の費用対効果で実現するために、実用ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の高臨界電流密度化を図る。熱間鍛錬等を駆使して Ti 基化合物粒子が微細分散した新しい高 Sn 濃度ブロンズ合金を創製し、これを用いた極細多芯線材を試作して研究する。

3. 研究の方法

(1) 新ブロンズ合金の作製と評価

黒鉛坩堝を直接水冷しながら一方向凝固させる「水田式溶製法」により、Sn 濃度が 18.5 mass%、Ti 濃度が 1.5~2.5 mass% のブロンズ溶製塊を作製した。溶製塊は量産サイズ (220) よりも小さい (83)。溶製後、600 で 200 h の溶体化熱処理を大気中で実施した。その後、外径 80 mm、高さ 500 mm にサイズを整え、700 前後に加熱して、熱間

鍛錬を大気中で実施した。鍛錬後のサンプルは、歪み除去のための焼鈍を実施した。微視的組織観察を行い、画像解析により CuSnTi 化合物の粒子径や分布について調査した。さらに、ピッカース硬度や引張試験等の機械的性質を評価した。

(2) 多芯線材の試作と評価

作製した超高 Sn 濃度 (18.5 mass%Sn) の Ti 化合物分散型ブロンズにガンドリル加工により 19 芯の穴をあけ、そこに Nb 棒を挿入して静水圧押出を実施した。押出後、中間焼鈍を挿入しながら冷間加工を実施し、外径が 0.7mm まで減面した。加工と共に硬度の変化を調査した。また、量産ブロンズ (Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti) を用いて同様な断面の比較材も作製した。作製した試料は各種の条件で拡散熱処理を実施した。臨界温度を SQUID により測定し、4.2 K、磁場中における臨界電流密度を 18T 超伝導マグネット及びハイブリッドマグネットを使用して測定した。

次に、前述の 19 芯材を束ねた 228 芯線材も作製した。同様に静水圧押出後、中間焼鈍を挿入しながら冷間加工を実施して加工性を評価した。228 芯線材は、19 芯線材と同様に各種の条件で拡散熱処理を実施して、組織と超伝導特性を評価した。さらに、第二段階として、ITER (国際熱核融合実験炉) で使用される線材と同じ断面構造で設計し、初期ブロンズピレットの外径が約 55 mm の中規模の線材試作を実施して、伸線加工性を評価した。

4. 研究成果

(1) Ti 添加と熱間鍛錬による組織制御法

ブロンズ中の Sn 濃度が 15.8wt% を超えると、相に固溶されない Sn が粗大な化合物を形成する。この化合物は加工により粉砕されるが、中間焼鈍で再び凝集して粗大化し、線材加工において断線原因となっている。本研究では、高 Sn 濃度ブロンズに適量の Ti 添加を行うと、相は比較的高融点の CuSnTi 三元系化合物が優先的に生成される。Fig. 1 は 18.5 mass%Sn ブロンズにおける Ti 添加量と相並びに CuSnTi 相の面積比の関係である。Ti 添加量が増加するに従って相の面積比が低下し、逆に CuSnTi 相が多く生成される。Ti 量が 2.0 mass% になると相は完全に CuSnTi 相に置き換わることが判明した。

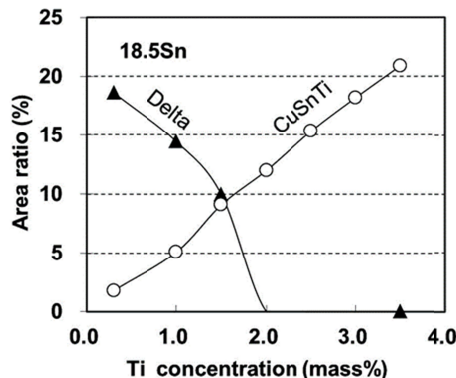


Fig. 1 The volume fraction of and CuSnTi as a function of Ti concentration.

ところが、この CuSnTi 三元系化合物は、凝固時に針状に晶出しているため、熱間鍛錬によりその微細化を試みた。熱間鍛錬は、300 ton 油圧プレスによる 1 軸スエ込みにより行った。スエ込み温度を保つため、スエ込み前に 720 に設定された電気炉で加熱し、スエ込みと再加熱を繰り返した。1 回のスエ込みにおける鍛錬形成比は、スエ込み前後の高さの比により近似的に見積もった。スエ込みを複数回繰り返す、それぞれの鍛錬形成比の積が積算鍛錬形成比となる。Fig. 2 は、各ステージにおける試料断面の組織写真である。(a)溶体化熱処理後においては、100 ミクロンを超える針状の CuSnTi 粒子が観察される。(b)鍛錬成形比が 3.99 で既に針状析出物は消滅した。さらに鍛錬を重ねた(c)及び(d)では、CuSnTi 粒子はほぼ 10 ミクロン未満まで微細化できた。Fig. 3 は、室温で引張試験を行った際の、伸びとブロンズ中の Ti 量の関係である。Ti 量が増加すると伸びが発現し、さらに熱間鍛錬により 10%もの優れた伸びが得られることがわかった。この値は、実用 16 mass%Sn ブロンズと同等であり、従来の線材加工法が適用できることを示唆する。

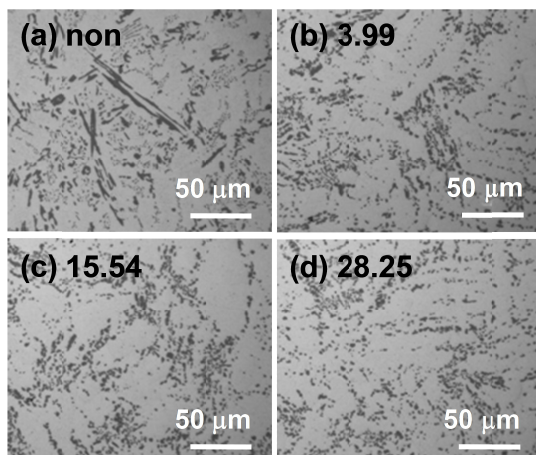


Fig. 2 Microstructure of Cu-18.5 mass% Sn-2.5 mass%Ti alloy with or without hot forging.

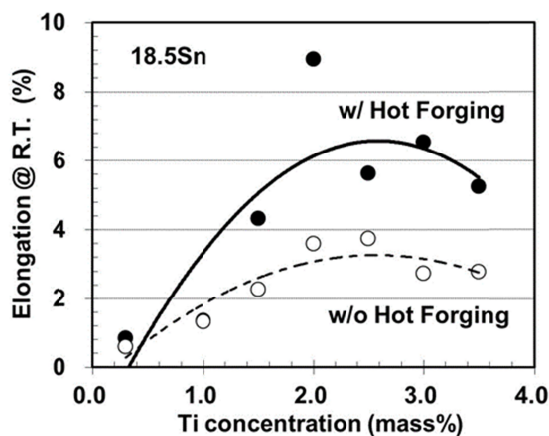


Fig. 3 Elongation at room temperature as a function of Ti concentration in 18.5 mass%Sn bronze.

(2) 多芯線材の試作と評価

まずは第一段階として前述の組織制御された Cu-18.5wt%Sn-2.5wt%Ti 組成ブロンズに 19 芯 Nb を挿入したサブマルチ材を作製した。600 程度での熱間押出と冷間での引抜加工を行って、問題なく細径線材まで加工が可能であった。一部は適当な外径において六角形状に成形して束ねた 228 芯線材を作製した。同様に熱間押出後、中間焼鈍を挿入しながら冷間加工を実施した。Fig. 4 は加工直後の線材断面写真である。外径は 0.7 mm で、Nb フィラメント径は約 16 ミクロンである。銅比は約 1.0 で、拡散バリア材として Ta を安定化銅との境界に挿入している。一部の線材は、さらに外径 0.3mm まで伸線加工したが、異常な断線はなく良好な複合加工性を示した。

Fig. 5 は 650 で拡散熱処理した 19 芯線材の液体ヘリウム (4.2 K) 中で外部磁場を印加しながら測定した臨界電流密度の結果である。臨界電流密度は臨界電流値を Nb フィラメントの周囲に生成した Nb₃Sn 層の断面積で除して求めた。本研究で開発した 18.5 mass%Sn の超高 Sn 濃度ブロンズ線材では 12 T で 2,800-3,000 A/mm² の臨界電流密度が得られ、16 mass%Sn の実用ブロンズ線材と比較して、1.5 倍の高い値であることがわかった。

次に第二段階として、同じ 19 芯サブマルチ材を使用して 11,077 芯の極細多芯線材を試作した (Fig. 6)。この線材の断面構成は、現在フランスで建設中の ITER (国際熱核融合実験炉) で使用される実用 Nb₃Sn 線材と同じものであり、本研究で開発した超高 Sn 濃度 (18.5 mass%Sn) Ti 化合物分散型ブロンズ

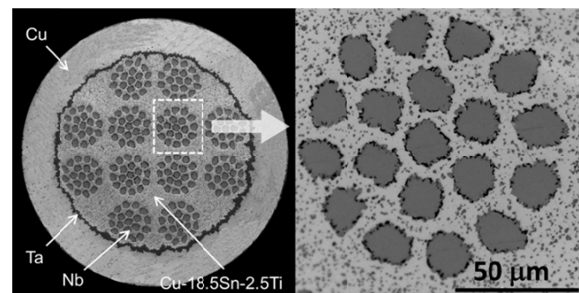


Fig. 4 The cross-sectional image of 228 filaments composite wire. The bronze matrix is Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti.

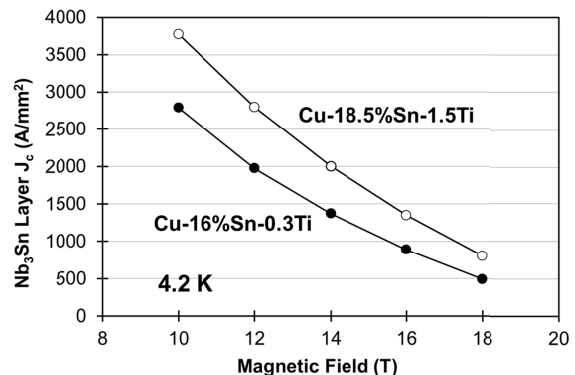


Fig. 5 Nb₃Sn layer J_c versus magnetic fields for the 19 filaments wires

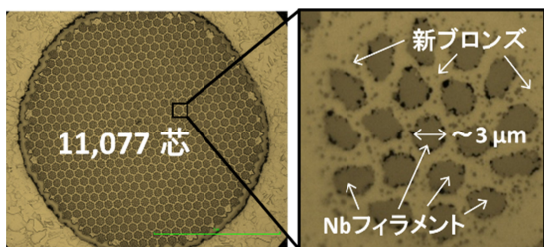


Fig. 6 The cross-sectional image of 11,077 filaments composite wire. The bronze matrix is Cu-18.5 mass%Sn-1.5 mass%Ti.

でも、数ミクロン径の極細フィラメントを含有する実用多芯線材の作製が可能であることを実証した。

最後に、本研究の量産化の見通しを得るために、量産スケールの大型インゴットへスケールアップを試みた。マニピュレータを使用して熱間鍛錬を行った (Fig. 7)。実験室規模サンプルにおける精巧な組織制御が、外径 200 mm の大型インゴットで適用可能であることがわかった。次いで、この大型インゴットをガンドリル加工して Nb 棒を 19 本挿入し、電子ビーム溶接して量産サイズのピレットを作製した (Fig. 8)。量産ラインの大型直接押出機 (最大加重 3,200 トン) で熱間押出を実施し、特に異常なく量産工程が適用できることを確認し、実用化に対して明るい見通しを得た。



Fig. 7 Hot forging of large size high tin bronze ingot for mass production.

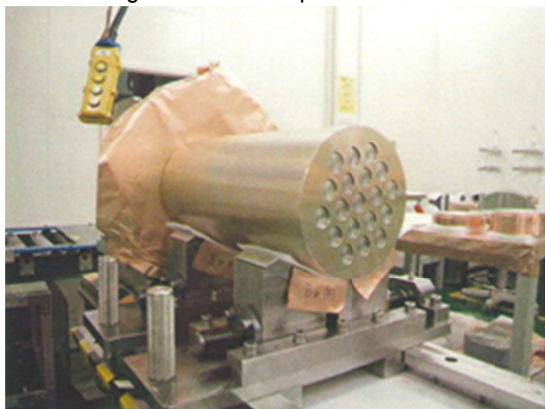


Fig. 9 Large size 19Nb/Cu-18.5 mass%Sn-2.0 mass%Ti composite billet for mass production.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Akihiro Kikuchi and Hiroyasu Taniguchi, Development of New High Tin Content Bronze Alloys and Improved Bronze-Processed Nb₃Sn Wires, Proc. of 24th International Cryogenic Engineering Conference-International Cryogenic Materials Conference 2012, (2012) p.p. 807-810

谷口 博康, 菊池 章弘, Nb₃Sn 線材のための実用ブロンズ合金 組織と冷間加工性, 低温工学, Vol.47, No. 8(2012) p.p.526-533

〔学会発表〕(計 9 件)

A. Kikuchi, H. Taniguchi and T. Mizuta, Characteristics of New High Tin Content Bronze Alloys and Fabrication of Multifilamentary Wires, Applied Superconductivity Conference 2014, 2014 年 8 月 10 - 15 日, Charlotte (USA)

Y. Hishinuma, A. Kikuchi, H. Taniguchi, M. Sugimoto, R. Takagi, T. Mizuta, T. Mito and K. Tachikawa, Fabrication and superconducting properties of new bronze-processed Nb₃Sn multifilamentary wires using Cu-Sn-Zn alloy matrix, Applied Superconductivity Conference 2014 2014 年 8 月 10 - 15 日, Charlotte (USA)

菱沼 良光, 菊池 章弘, 太刀川 恭治, 谷口 博康, 杉本 昌弘, 高木 亮, 文珠 義之, 三戸 利之, Cu-Sn-Zn 系ブロンズを母材とした Nb₃Sn 多芯線材の微細組織と超伝導特性, 2013 年度秋季低温工学・超電導学会 2013 年 12 月 4 - 6 日, 愛知県産業労働センター・ウイックあいち (名古屋)

太刀川 恭治, 谷口 博康, 文珠 義之, 菊池 章弘, 竹内 孝夫, 菱沼 良光, 三戸 利之, 杉本 昌弘, 高木 亮, 新しい Nb₃Sn 線材用ブロンズの研究, 2012 年秋季第 86 回低温工学・超電導学会, 2012 年 11 月 7 - 9 日, いわて県民情報交流センター・アイーナ (盛岡市)

谷口 博康, 菊池 章弘, 水田 泰次, 水田 泰成, 佐伯 伸二, 文珠 義之, 新しい高 Sn 濃度ブロンズ合金の開発 - 高温における機械的特性 -, 2012 年秋季第 86 回低温工学・超電導学会 2012 年 11 月 7 - 9 日, いわて県民情報交流センター・アイーナ (盛岡市)

Akihiro Kikuchi and Hiroyasu Taniguchi, Improved Nb₃Sn Wires made by using New High Tin Bronze Alloys, Applied Superconductivity Conference 2012,

2012年10月7 - 11日, Portland (USA)
菊池 章弘, A15型金属間化合物(Nb_3Sn ,
 Nb_3Al)超伝導材料の線材開発, 日本金属
学会2012年秋期講演大会(招待講演),
2012年9月17 - 19日, 愛媛大学(松山
市)

Akihiro Kikuchi and Hiroyasu Taniguchi,
Development of New High Tin Content
Bronze Alloys and Improved
Bronze-Processed Nb_3Sn Wires, 24th
International Cryogenic Engineering
Conference-International Cryogenic
Materials Conference 2012, 2012年5
月14 - 18日, 福岡コンベンションセンタ
ー(福岡市)

菊池 章弘, 谷口 博康, Ti化合物分散
ブロンズによる Nb_3Sn 線材の試作, 2011
年度秋季低温工学・超電導学会, 2011年
11月11日, 金沢歌劇座(金沢市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 章弘 (KIKUCHI AKIHIRO)
独立行政法人物質・材料研究機構
超伝導線材ユニット・主席研究員
研究者番号: 50343877

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし