

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760566

研究課題名(和文) 新製法 Nb₃Sn 超伝導線材の塑性加工技術の確立と特性改善機構の解明研究課題名(英文) Study of composite fabrication process of new Nb₃Sn superconducting wire and its performance improvement

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・超伝導材料センター・主幹研究員

研究者番号：50343877

研究成果の概要(和文)：ブロンズ法、内部 Sn 拡散法及び粉末法の 3 種の利点を融合した「ハイブリッドブロンズ法」による Nb₃Sn 線材の多芯化のための基盤技術を開発した。この新製法において独創的原料の Ti₂Sn₃ 化合物微粉末の合成条件の最適化について検討した。228 芯の Nb フィラメントと Ti₂Sn₃ モジュールを配置した多芯線材を試作して、実用ブロンズ法 Nb₃Sn 線材よりも 1.5 倍以上高い臨界電流密度が得られることを確認した。

研究成果の概要(英文)：The Hybrid Bronzed Process, which was having the hybrid configuration of the bronze, the internal-Sn and the powder-in-tube processes was studied. In this new process, the brittle Ti₂Sn₃ powders are used as an additional tin source for the alpha bronze matrix. After the reaction, significantly thick Nb₃Sn layers were formed, and they showed no concentration gradient of Sn and Ti. The quantitative analysis revealed that the concentration of Ti in the thick Nb₃Sn layer was approximately 1.7-2.0 at%. And their T_c was approximately 17.5 K. Nb₃Sn layer J_c of the hybrid bronze processed wire was 2 times greater than that of commercial bronze processed Nb₃Sn wires.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：超伝導材料

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：超伝導線材、Nb₃Sn、Ti₂Sn₃ 化合物、ブロンズ法、臨界電流密度、臨界温度、伸線加工、粉末

1. 研究開始当初の背景

超伝導は既に MRI やリニアモーターカー等に実用化されているが、それらは 10T 未満の低磁場応用で全て NbTi 合金線材が使用されている。核融合炉等の 10T 以上の高磁場応用の実現には、高い上部臨界磁場を有して且つ大きな臨界電流密度が得られる超伝導線材

が必要である。現在、唯一、Nb₃Sn 線材が高磁場用実用超伝導線材として世界的に普及しているが一層の高性能化が求められている。工程管理が可能な製造法、品質保証が可能な線材、経済性のある原料及び製造コスト、電磁力に耐える強度、マグネットデザイナーが扱いやすい構造、超伝導/常伝導の接続が

可能な構造等々、超伝導線材を作る側そして使う側の相互の条件が満足されなければ、例えば高いポテンシャルを保有していても実用化は難しい。即ち、実用社会のニーズや製造現場の実態に整合した新しい高磁場用超伝導線材の研究開発が強く求められている。

2. 研究の目的

(1) ハイブリッドブロンズ法に適用する Ti₂Sn₃ 化合物及びその微粉末の製造法の最適化を図る。

(2) 作製した Ti₂Sn₃ 微粉末を適用した本格的な極細多芯線構造のハイブリッドブロンズ法 Nb₃Sn 線材を試作し、加工法及び加工率と中間焼鈍等の複合前駆体加工条件について検討・評価する。

(3) 試作した線材を各種条件により熱処理し、それぞれの微視的組織と超伝導特性を評価して、原料の Ti₂Sn₃ 化合物が Nb₃Sn 相の生成にどのような効果（影響）をもたらしているのかを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) Ti₂Sn₃ 化合物の合成

Ti 粉末と Sn 粉末を原子比 2:3 で混合し、圧粉成型した後に熱処理を行って Ti₂Sn₃ 化合物を生成させた。Ti₂Sn₃ が単相となる反応条件を X 線回折装置により生成相を同定した。また、Ti₂Sn₃ 化合物は発熱反応により生成する。TG/DTA 装置を使用して Ti と Sn が反応する際の熱力学的データを採取した。

(2) Ti₂Sn₃ 微粉末の製造

ジェットミル装置により Ti₂Sn₃ 粉末の粉砕性を評価して、微粉末を作製した。さらに製造した粉末はレーザー回折型粒度分布計により粒径を評価した。

(3) ブロンズ合金単体の加工

ドローベンチ等の伸線設備を使用して超硬ダイスによる引抜き加工を実施し、ブロンズ中の Sn 濃度と加工率をパラメータとして加工硬化の関係を調べた。

(4) ブロンズ/Ti₂Sn₃ 粉末複合材の加工

ドローベンチ等の伸線設備を使用して超硬ダイスによる引抜き加工を実施し、加工率とブロンズ管母材の硬度及び充填粉末の粒径の変化を調査した。

(5) 極細多芯線構造の複合線材の加工

ブロンズ/Nb 複合材及びブロンズ/Ti₂Sn₃ 粉末複合材を複数本束ねて無酸素銅管に挿入し、小型のピレットを作製した。これを、最大荷重 100ton の小型静水圧押し装置で

ブロンズ法線材と同様な初期加工を行い、その後ドローベンチ等の伸線設備を使用して超硬ダイスによる引抜き加工を実施した。ハイブリッドブロンズ法前駆体線材の加工率と中間焼鈍条件等について調査した。

(6) 高磁場下での臨界電流密度の評価

最大 28T の磁場発生が可能な常伝導・超伝導マグネットを使用して、液体ヘリウム中（4.2K）での臨界電流密度（J_c）の磁場依存性を調査した。さらに、臨界温度（T_c）や上部臨界磁場（B_{c2}）の評価も実施した。

(7) 微視的組織の評価

ナノプローブの高分解能 EMPA 分析装置により試作線材断面の詳細な組成分析を実施し、Nb₃Sn 相が生成されるまでの反応機構について研究した。

4. 研究成果

本研究は、実用 Nb₃Sn 線材の性能向上を目指して、ブロンズ法、内部 Sn 拡散法及び粉末法を融合した新製法「ハイブリッドブロンズ法」による線材化技術の構築を図った。

(1) Ti₂Sn₃ 化合物及びその微粉末の製造

本新製法では、Nb₃Sn 生成のための Sn 源としてブロンズ母材の他に Sn 基化合物粉末を線材構成の一部とする。Sn 基化合物には微粉末化が容易な Ti₂Sn₃ が有望で、単相を得るための合成条件を確立した。図 1 は Ti 粉末と Sn 粉末を 2:3 で混合した圧粉体の DTA 分析結果である。Sn の融点における吸熱反応の後、530°C 近傍にピークがスプリットした大きな発熱反応が観測された。DTA 測定後のサンプルを X 線回折により生成相の同定を行ったところ、Ti₂Sn₃ 相以外に Ti₆Sn₅ 相の生成が認められた。即ち、530°C 近傍で Ti₂Sn₃ 相が生成され、その大きな発熱反応がトリガーとなって Ti₆Sn₅ 相が生成すると考えられる。従って、Ti₂Sn₃ 相の単相を得るには、大きな発熱反応を起こさない温度で拡散熱処理しなければならないことがわかった。

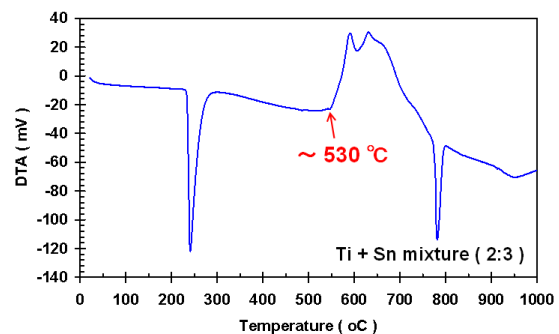


図 1. Ti/Sn 圧粉体の DTA 分析結果

(2)多芯線材の試作

作製した Ti_2Sn_3 粉末を従来組成のブロンズ管 (Cu-16wt%Sn) に充填したモジュールと、従来ブロンズ (Cu-16wt%Sn) に Nb フィラメントが 19 本複合されたサブマルチ材を組み合わせて、228 芯の多芯線材を試作した。図 1 はその断面写真である。外径は 1.0mm、線材の周囲には超伝導安定化のための無酸素銅を複合しており銅比は 1.0 である。無酸素銅とブロンズ母材の反応を防止するために Nb 拡散バリア材を挿入している。Nb フィラメントの芯数は 228 本、フィラメント径は 10-20 ミクロンである。熱間押出や 600℃前後の中間焼鈍を本試作で適用することができ、著しい断線の発生がなく伸線加工できることがわかった。但し、 Ti_2Sn_3 粉末の充填部は 80-100 ミクロン程度であり、これ以上小さくすること、粉末充填部が異常変形した。即ち、これ以上の極細化のためには追加のプロセス改良が必要であることが判明し、今後の課題として残される。

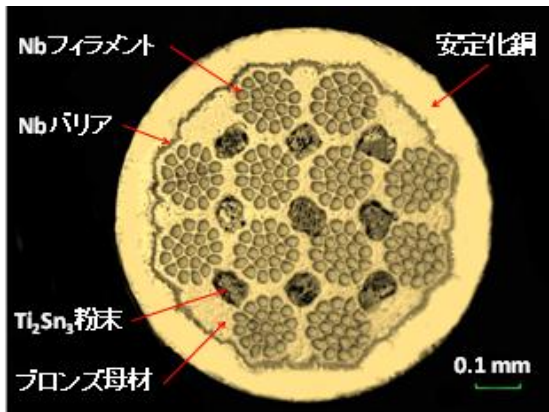


図 2. 試作した 228 芯線材の断面

(3)Nb₃Sn の生成機構と多芯線材の特性

試作した 228 芯線材を種々の条件で熱処理し反応経路を研究した。反応初期に Ti_2Sn_3 は 3 元系の CuSnTi 相へ相変化し、多量の Sn をブロンズ母相へ供給することが判明した。

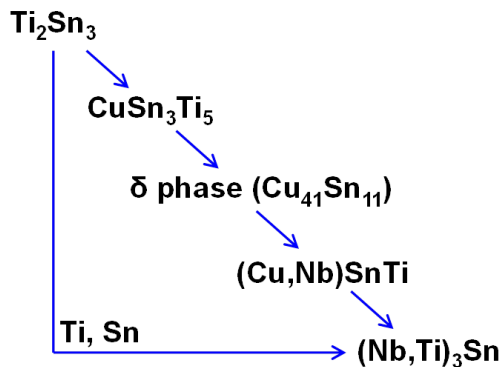


図 3. Sn の拡散経路で生成する化合物相

最終的に極めて高 Sn 濃度のブロンズ (α 相 + δ 相) と Nb 芯が反応することで、化学量論組成に近い高品質な Nb_3Sn 相が厚く生成されることがわかった。図 3 は Ti_2Sn_3 化合物から Sn が α ブロンズ母材に排出され、 Nb_3Sn が生成されるまでに過渡的に出現する化合物相をまとめたものである。これら複数の化合物が Sn の拡散経路になっていることがわかった。

超伝導化合物相あたりの臨界電流密度 (4.2K) を外部磁場中で計測したところ、従来のブロンズ法線材よりも 1.5-2.0 倍も高いことがわかった。図 4 は、(a)従来のブロンズ法線材と (b)本研究で試作したハイブリッドブロンズ法線材を比較したもので、左の写真はそれぞれのフィラメントに生成した Nb_3Sn 相 (白色)、右図は Nb_3Sn 相あたりの臨界電流密度の液体ヘリウム中 (4.2K) における磁場依存性である。本研究により、新製法のハイブリッドブロンズ法を用いて多芯線加工が可能であることが実証された。さらにその試作線材で優れた特性が得られることが確認され、次期実用線材として有望であることが示された。

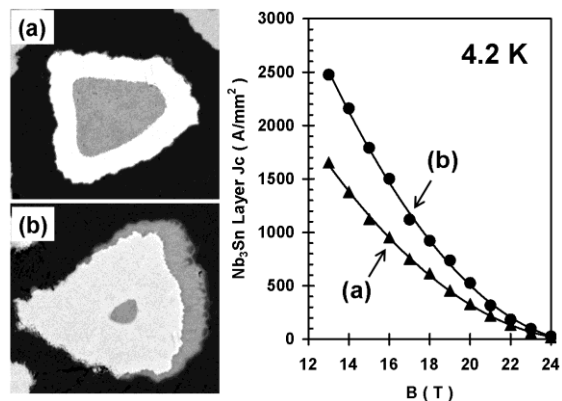


図 4. (a)従来ブロンズ法線材及び(b)新製法ハイブリッドブロンズ法線材におけるフィラメント拡大写真と臨界電流密度 (4.2K) の磁場依存性の比較

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)

[学会発表] (計 8 件)

- ① H. Taniguchi, S. Saeki, Y. Monju, Y. Mizuta, T. Mizuta, A. Kikuchi and Y. Yoshida, Microstructure and Mechanical Characteristic of Industrial Tin Bronze for Nb_3Sn Superconducting Wires, Applied Superconductivity Conference 2010, 2010 年 8 月 1-6 日, Washington D. C.
- ② A. Kikuchi, Y. Yoshida, H. Taniguchi

and K. Tachikawa, Critical Current Density and Microstructure of The Hybrid Bronze Processed Nb₃Sn Conductor, Applied Superconductivity Conference 2010, 2010年8月1-6日, Washington D.C.

- ③ 谷口 博康, 佐伯 伸二, 文珠 義之, 水田 泰成, 水田 泰次, 菊池 章弘, 吉田 勇二, 長村 光造, 高Sn濃度ブロンズ合金の熱間鍛錬, 2010年春季低温工学・超電導学会, 2010年5月12日, 川崎市産業振興会館
- ④ 谷口 博康, 佐伯 伸二, 文珠 義之, 水田 泰成, 水田 泰次, 菊池 章弘, 吉田 勇二, 長村 光造, 超伝導用高Sn濃度ブロンズ合金の組織と機械的性質, 日本金属学会2010年春期講演大会, 2010年3月28-30日, 筑波大学
- ⑤ 菊池 章弘, 吉田 勇二, 谷口 博康, 太刀川 恭治, ハイブリッドブロンズ法 Nb₃Sn 線材の組織と超伝導特性, 日本金属学会2010年春期講演大会, 2010年3月28-30日, 筑波大学
- ⑥ 谷口 博康, 佐伯 伸二, 文珠 義之, 水田 泰成, 水田 泰次, 菊池 章弘, 吉田 勇二, 長村 光造, 高Sn濃度ブロンズ合金の組織と機械的特性, 2009年秋季低温工学・超電導学会, 2009年11月19日, 岡山大学
- ⑦ 谷口 博康, 佐伯 伸二, 文珠 義之, 水田 泰成, 水田 泰次, 菊池 章弘, 吉田 勇二, 長村 光造, 超伝導ブロンズ合金の組成と機械的性質, 日本金属学会2009年秋期講演大会, 2009年9月15-17日, 京都大学
- ⑧ 菊池 章弘, 吉田 勇二, 谷口 博康, 太刀川 恭治, ハイブリッドブロンズ法 Nb₃Sn 線材のための Ti₂Sn₃ 化合物の合成, 日本金属学会2009年秋期講演大会, 2009年9月15-17日, 京都大学

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・超伝導材料センター・主幹研究員
研究者番号: 50343877

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし