

(論文)

## 920MHz核磁気共鳴マグネット用(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn線材の超電導特性と製造安定性

Superconducting Properties and Production Stability of (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn Conductors for 920MHz-NMR Magnets



長谷隆司\*(工博)  
Dr. Takashi Hase



村上幸伸\*  
Yukinobu Murakami



宮崎隆好\*\*  
Takayoshi Miyazaki



加藤弘之\*\*  
Hiroyuki Kato

Two types of (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn conductors, which were developed to realize a high critical current density in a high magnetic field and 0.2% proof strength, have been manufactured for the production of 920MHz-NMR magnets. The conductors show superconducting properties depending on heat treatment temperature and duration which are required for heat-treating (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn coils homogeneously. Fluctuations of the critical current density of the manufactured conductors are so small that ratios of standard deviations to averaged critical current density are less than 3%. The all manufactured conductors meet the demands for the respective designed targets.

まえがき = 分子の構造解析の手段として代表的なX線回折法が、主として固体結晶のみを対象とするのに対し、磁気共鳴(NMR = Nuclear Magnetic Resonance)分析は、溶液中で自由に動き回る分子の立体構造を正確に決定することが可能であるという特長を有する。そのためNMR分析は、生体高分子やタンパク質の立体構造を同定するためになくてはならない技術とされている。このNMR分析では、試料に印加する外部静磁場の強度の上昇に伴って分解能および信号強度が向上するために、超電導マグネットを用いて少しでも高い静磁場中で測定を行うことが必要とされている。

このような背景のもと、独立行政法人物質・材料研究機構(旧科学技術庁金属材料技術研究所)から、当社が世界最高磁場のNMR用超電導マグネットの開発を受託した。この計画は、金属系超電導コイルで21.1T(900MHzのプロトン共鳴周波数に相当)の磁場を発生し、その中に酸化物系コイルを挿入して、合計で23.5T(1GHzのプロトン共鳴周波数に相当)の磁場を発生させるというものである。その第一ステップとして、酸化物系コイルの代わりに(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn線材コイルを挿入して920MHz-NMRマグネットとして開発することになった<sup>1)</sup>。

この920MHz-NMRマグネットを実現するために、臨界電流密度または機械的強度を従来よりも向上させた2タイプの線材を開発し試作したことは、既に報告している<sup>2),3),4)</sup>。(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn超電導結晶は脆く、その超電導特性が歪に敏感であるため、(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn線材を用いてコイル化を行うためには、巻枠に巻回した後に超電導結晶を生成するための拡散熱処理を行って、熱処理後には線材

を巻回ししないwind&リアクトプロセスが用いられる。したがって、各超電導線材はコイル状に巻回した状態における熱処理環境(温度や時間)で、要求される超電導特性を満足することが必要となる。

920MHz-NMRマグネットは世界最高磁場のNMRマグネットであるために、使用される(Nb,Ti)<sub>3</sub>Snコイルは大型化し、大きいものでは従来の800MHz-NMR用コイルに比べて重量で5倍以上となる。コイルが大型化すると、昇温時や定常状態においてコイル内に温度分布が生じる可能性が高くなり、従来の小型のコイルよりも厳しい熱処理環境において、均一な超電導特性を得ることが必要になってくる。

本報では、コイル化したときの拡散熱処理環境から、線材に要求される特性の熱処理条件依存性について解説し、920MHz-NMRマグネット用に製造した2タイプの(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn線材が、その超電導特性の必要条件を満足することを報告する。さらに、製造した同一種類の線材において、その超電導特性の分布から、線材の製造安定性についても報告する。

### 1.(Nb,Ti)<sub>3</sub>Snコイルの拡散熱処理環境

(Nb,Ti)<sub>3</sub>Snコイルの拡散熱処理に際し、雰囲気炉では炉内に生じる対流によって、定常状態においてもコイル軸方向に無視できない温度分布が生じることが懸念されたため、真空炉を用いることとした。真空炉では、雰囲気炉に比較してコイル軸方向の温度は均一に制御し易いが、ヒータからの輻射によってコイルが加熱されるために、半径方向には温度分布が生じ易くなる。そのために、実機コイルの熱処理を行う前に、超電導線材と同じよう

\*ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) 線材事業部 \*\*技術開発本部 電子技術研究所

にガラス繊維で被覆された銅線を用いて、実機 (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn コイルの一つと同じ大きさ(巻棒外径 235mm, 巻棒内径 132mm, 全長 2 300mm) のダミーコイルを製作し、コイル内の複数箇所に熱電対を取付けて、熱処理中のコイル内の温度分布を測定した。また、その温度分布測定結果から、他の大きさの (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn コイルについてもシミュレーションにより温度分布の予測を行った。

その結果、昇温時にはコイル外表面の温度が磁場を発生させる空間であるボアの壁面の温度に比べて高くなるが、ヒータ温度が拡散熱処理温度に一定に保持されてから 10 時間以内には、コイルの各温度が変動しない定常状態になることが判明した。また、定常状態においては、コイル内の各点の温度は設定温度 - 3 から設定温度 + 3 の範囲に入ることが明らかになった。

## 2. 920MHz-NMR マグネット用に製造した(Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材

### 2.1 (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn 線材の諸元

920MHz-NMR マグネット用の (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材として、ブロンズ中の Sn 濃度を 15wt% まで高めることにより臨界電流密度を向上させた高臨界電流密度型 (HJC-type) と、断面の中心に Ta を補強材として組込んだ高耐力型 (HYS-type) の 2 タイプの線材を製造した<sup>5)</sup>。各タイプの線材では、断面サイズが異なる 3 および 2 種類の線材をそれぞれ製造した。それらの諸元を表 1 および表 2 に示す。また、高臨界電流密度型および高耐力型を代表して、線材 C および線材 D の断面の光学顕微鏡写真をそれぞれ写真 1 および写真 2 に示す。

各種の線材は、Cu-Sn-Ti ブロンズマトリックス中に、直径が約 4 ~ 6 μm の Nb フィラメントが約 26 000 本または約 36 000 本埋設された断面構造を有しており、条長は短いものでも 1 000m を超えている。高臨界電流密度型線材は 3 線種共に一条のものであり、高耐力型線材は、複数のスプールにより、全長でそれぞれ 16 000m および 31 000m を超える長さとなっている。

(Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材では、拡散熱処理により、ブロンズマトリックス中の Sn 原子と Ti 原子を Nb フィラメントに拡散させ、超電導体である (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn を生成させる。臨界電流密度は、ブロンズ中の Sn 濃度の上昇に連れて向上するため<sup>6)</sup>、ブロンズ中の Sn の固溶限界である 15.8wt% に近い 15wt% まで Sn 濃度を向上させることによって、14wt% Sn ブロンズを用いたそれまでの (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材に比べて、臨界電流密度を約 15% 向上させることがで

表 2 高耐力型(Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材の諸元  
Table 2 Specifications for high yield strength(HYS)type (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn conductors

Conductor	D	E
Cross section (mm)	1.50 × 2.50	1.55 × 2.55
Bronze matrix	Cu-14wt%Sn-0.3wt%Ti	Cu-14wt%Sn-0.3wt%Ti
Number of filament	36 594	36 594
Filament diameter (μm)	3.9	3.9
Twist pitch (mm)	150	150
Total length (m)	16 417	31 261

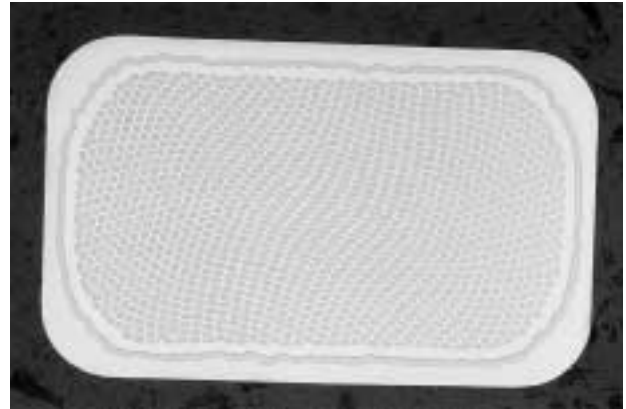


写真 1 高臨界電流密度型線材 C の断面写真  
Photo 1 Cross-sectional view of HJC-type conductor C

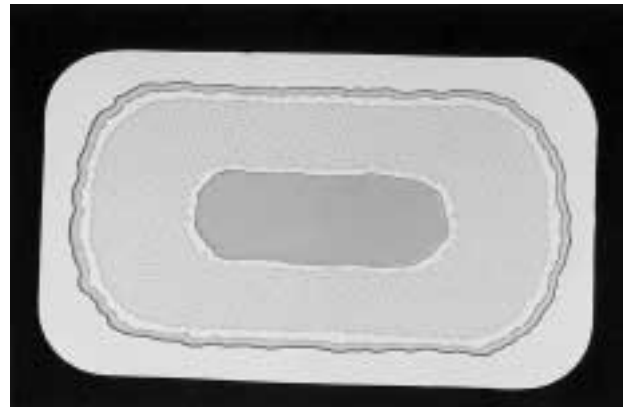


写真 2 高耐力型線材 D の断面写真  
Photo 2 Cross-sectional view of HYS-type conductor D

きたものである。このタイプの線材は、耐力よりも臨界電流密度が重視される内層コイルに用いられる。

一方高耐力型線材は、断面中心に Ta 補強材を配置することにより、Ta 補強材を用いない場合には 170MPa 程度であった 4.2K における 0.2% 耐力を、300MPa まで向上させることができたものである<sup>4), 5)</sup>。このタイプの線

表 1 高臨界電流密度型(Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn 線材の諸元  
Table 1 Specifications for high critical current density(HJC)type (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn conductors

Conductor	A	B	C
Cross section (mm)	1.75 × 3.50	1.65 × 2.70	1.55 × 2.50
Bronze matrix	Cu-15wt%Sn-0.3wt%Ti	Cu-15wt%Sn-0.3wt%Ti	Cu-15wt%Sn-0.3wt%Ti
Number of filament	26 011	26 011	26 011
Filament diameter (μm)	6.1	4.4	3.9
Twist pitch (mm)	150	150	150
Length (m)	1 085	1 510	1 225

材は、特に強度が重視される中間層および外層コイルに用いられる。

## 2.2 超電導特性と拡散熱処理条件との関係

920MHz-NMR マグネットは、加圧超流動ヘリウムで冷却された 1.8K 以下の温度で運転されるが、1.8K における磁場中の臨界電流密度特性は、通常の液体ヘリウム温度 4.2K における特性曲線を高磁場側に 2T シフトしたものにほぼ等しい。1.8K での特性評価は 4.2K に比べて容易ではないため、上記のことを利用して、ここでは各線材の 1.8K における設計仕様値を 4.2K における値に置換えて話を進める。

まず、高臨界電流密度型線材をある温度で 150 h 保持して拡散熱処理したときに、温度 4.2K 外部磁場 19T の環境で得られる臨界電流を線材の全断面積で除した値 (overall  $J_c$ ) と熱処理保持温度の関係性を調べた結果を図 1 に示す。なお、臨界電流は  $10 \mu\text{V}/\text{m}$  の電界基準を用いて求めた。熱処理の保持温度が 710 ~ 730 の範囲にあるときに、3 線種共に外部磁場 19T において overall  $J_c$  100  $\text{A}/\text{mm}^2$  という設計仕様を満足し、かつその値がほぼ一定であることがわかる。この許容温度範囲は、前述の定常状態におけるコイル温度分布幅の 6 よりも広いいため、保持温度に関する必要条件を満たすことが示された。

一方、高耐力型線材の設計仕様は、線材 D の場合に外部磁場 16T において overall  $J_c$  130  $\text{A}/\text{mm}^2$  であり、設計 E の場合に 12.2T において overall  $J_c$  200  $\text{A}/\text{mm}^2$  である。図 2 には、高耐力型線材を各温度で 150h 保持して拡散熱処理した場合の外部磁場 16T における overall  $J_c$  と保持温度の関係性を調べた結果を示す。図 2 から、線材 D と線材 E 共に、16T の磁場中において 650 ~ 700 の広い範囲の保持温度で overall  $J_c$  130  $\text{A}/\text{mm}^2$  が得られることが判明し、線材 D に関しては保持温度に関する必要条件を満足することが判明した。

線材 E に関しては、外部磁場 12.2T における臨界電流が測定系の通電電流の許容範囲を超えていることから、直接的に設計仕様を満足することを確認することができなかった。しかし、16T における臨界電流密度から、

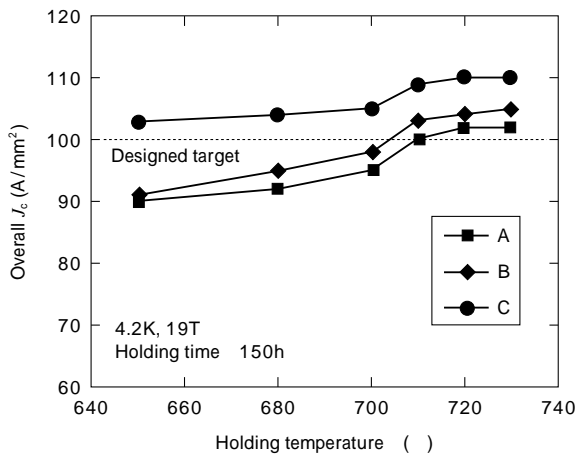


図 1 高臨界電流密度型 (Nb, Ti)Sn 線材の 4.2K, 19T における overall  $J_c$  の拡散熱処理保持温度依存性

Fig. 1 Heat treatment holding temperature dependence of overall  $J_c$  at 4.2K in 19T of HJC-type (Nb, Ti)Sn conductors

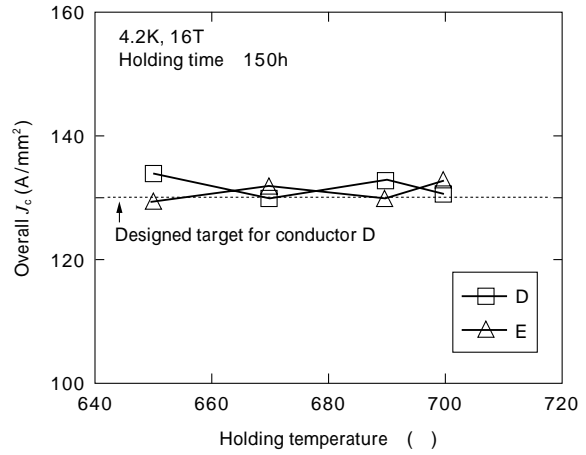


図 2 高耐力型 (Nb, Ti)Sn 線材の 4.2K, 16T における overall  $J_c$  の拡散熱処理保持温度依存性

Fig. 2 Heat treatment holding temperature dependence of overall  $J_c$  at 4.2K in 16T of HJC-type (Nb, Ti)Sn conductors

12.2T における臨界電流密度は約 260  $\text{A}/\text{mm}^2$  であると見積もられ、間接的ではあるが設計仕様を満足すると考えられる。また、12.2T における臨界電流密度の保持温度依存性についても、図 2 の 16T での結果を考慮すると許容温度幅が十分に広いと推測できる。

以上のことから、高耐力型線材も高臨界電流密度型線材と同様に、臨界電流密度の保持温度特性がコイル化した場合の必要条件を満足することが確認できた。

つぎに、各線材の臨界電流密度の拡散熱処理保持時間依存性について調べた結果を報告する。図 3 および図 4 に、高臨界電流密度型線材と高耐力型線材をそれぞれ 720 および 670 に保持して拡散熱処理した場合の保持時間と外部磁場 19T および 16T でそれぞれ測定した臨界電流密度との関係を示す。

図 3 と図 4 を見ると、高臨界電流密度型線材の場合には保持時間が 120 ~ 200h、高耐力型線材の場合には保持時間が 100 ~ 200h の範囲で、差が 2% 以内の均一な臨界電流密度が得られている。これらのことから、(Nb, Ti)Sn 線材をコイル化した際、コイル内部において拡散熱処理の保持時間に 10h 程度の差が生じたとしても、高臨界電流密度型線材の場合には保持時間の設定を 130h 以上

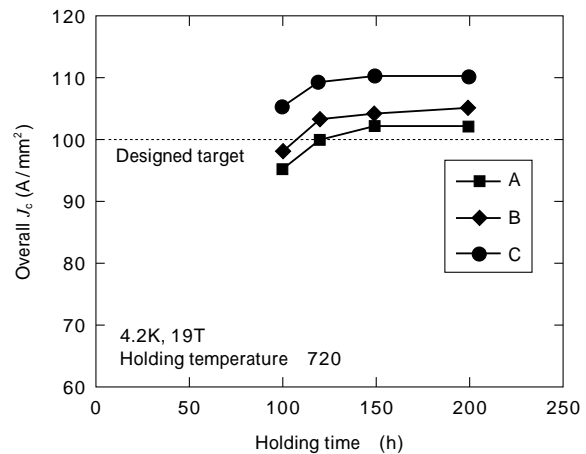


図 3 高臨界電流密度型 (Nb, Ti)Sn 線材の 4.2K, 19T における overall  $J_c$  と拡散熱処理保持時間の関係

Fig. 3 Relationship between overall  $J_c$  and holding time of heat treatment at 4.2K in 19T of HJC-type (Nb, Ti)Sn conductors

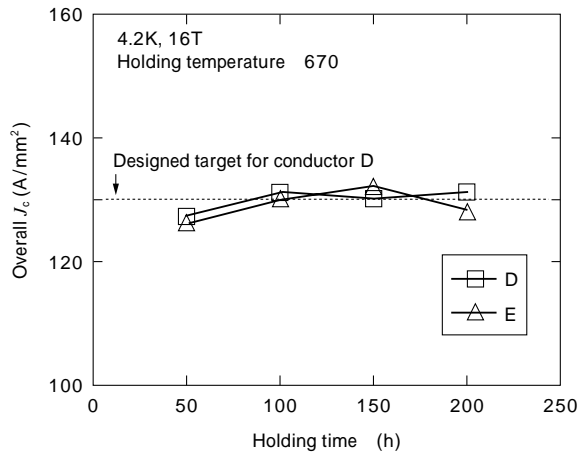


図4 高耐力型(Nb,Ti)Sn線材の4.2K, 16Tにおけるoverall J<sub>c</sub>と拡散熱処理保持時間の関係

Fig. 4 Relationship between overall J<sub>c</sub> at 4.2K in 16T of HYS-type (Nb,Ti)Sn conductors and holding time of heat treatment

200h以下、高耐力型線材の場合には110h以上200h以下とすることにより、コイル内部の臨界電流密度を均一な状態で焼成することができる。このことがわかる。

以上のことから、(Nb,Ti)Sn線材をコイル化したときに、拡散熱処理保持温度や保持時間に関して熱処理環境から要求される臨界電流密度の仕様を2タイプの各線材が満足することが確認された。

また、臨界電流密度以外の超電導特性として代表的なn値(電圧-電流特性曲線を対数プロットした時の勾配)についても、拡散熱処理保持温度や保持時間に関してコイル化したときの熱処理環境から要求される仕様を2タイプの各線材が満足することを確認した。

これらによって、各線材について適正な拡散熱処理条件(保持温度、保持時間)を選択することにより、均一な超電導特性を有するコイルを製造できることが明らかになった。

### 2.3 線材スプールによる超電導特性の分布

(Nb,Ti)Snコイルを実際に製造するためには、前節で述べた超電導特性が各スプールの線材で再現性良く得られる必要がある。コイルの内層部分に用いられる線材では、必要条長が比較的短く必要スプールも少ないが、コイルの中間層および外層では必要となる線材量が増加し、それに伴ってスプール数も増加する。ここでは、コイル中間層および外層にそれぞれ用いられる高耐力型線材Dと線材Eの超電導特性のスプールによる分布について述べる。

図5には、線材Dの全9スプールからそれぞれサンプルを切出して、保持温度700、保持時間100hの条件で拡散熱処理し、その4.2Kにおける臨界電流密度の外部磁場依存性を調べた結果を示す。図中の2本の点線は、各磁場における臨界電流密度の平均値に標準偏差の2倍を加えた値、および平均値から2を減じた値を意味するガイドラインを示している。図5を見ると、全9スプールで、設計仕様磁場16Tにおける臨界電流密度が仕様値の130 A/mm<sup>2</sup>を上回っている。また、平均値-2は133 A/mm<sup>2</sup>であり、この値も仕様臨界電流密度の130 A/mm<sup>2</sup>を上回っていることがわかる。正規分布の

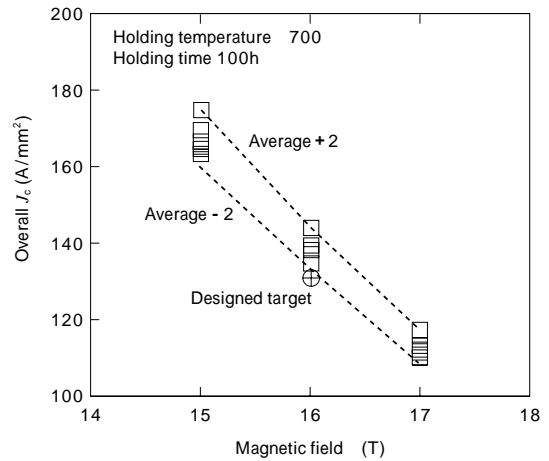


図5 高耐力型(Nb,Ti)Sn線材Dの4.2Kにおけるoverall J<sub>c</sub>の外部磁場依存性

Fig. 5 Magnetic field dependence of overall J<sub>c</sub> at 4.2K of HYS-type (Nb,Ti)Sn conductor D

場合、平均値-2から平均値+2の範囲の中に、母集団中の95.4%が含まれることが知られている。平均値-2が設計仕様を満足していることから、線材のスプール数が増え母集団がより大きくなって、ほとんど全てのスプールで設計仕様を満足すると判断される。

同様に図6には、高耐力型線材Eの全18スプール分のサンプルの4.2Kにおける臨界電流密度と外部磁場の関係を調べた結果を示す。拡散熱処理の条件や点線で示したガイドラインの意味は、図5の場合と同じである。既に述べたように、設計仕様磁場12.2Tでは臨界電流が測定系の通電電流の許容範囲を超えていることから、臨界電流を測定することはできなかったが、ここでは経験的に知られている臨界電流密度と外部磁場の関係式を用いて12.2Tにおける臨界電流密度を見積もる。

(Nb,Ti)Sn線材の場合、12T付近以上の強磁場中では、臨界電流密度J<sub>c</sub>が外部磁場強度Bの関数として、式(1)にほぼ従うことが知られている<sup>7)8)9)</sup>。

$$J_c = B^{-1/2} (-B + \dots)^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、と は正の定数である。図6の実測値を用いて、式(1)から12.2Tにおけるoverall J<sub>c</sub>の平均値-2および平均値+2を求めると、それぞれ246 A/mm<sup>2</sup>と

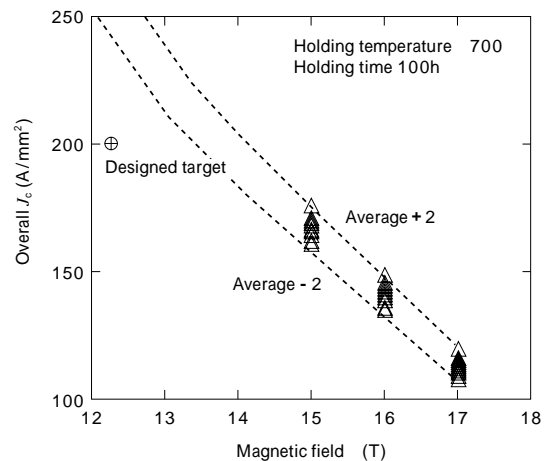


図6 高耐力型(Nb,Ti)Sn線材Eの4.2Kにおけるoverall J<sub>c</sub>の外部磁場依存性

Fig. 6 Magnetic field dependence of overall J<sub>c</sub> at 4.2K of HYS-type (Nb,Ti)Sn conductor E

272 A/mm<sup>2</sup>と求まる。このため、設計仕様磁場 12.2T における臨界電流密度が、全 18 スプールで仕様値の 200 A/mm<sup>2</sup>を上回っていると考えることができる。

また、図 5 と図 6 より、線材 D および線材 E の全スプールの臨界電流密度の平均値に対する標準偏差の割合は、各磁場においてそれぞれ 3%未満と低いことが確認された。以上のことから、再現性良く設計仕様を満足する (Nb,Ti)<sub>x</sub>Sn 線材の製造技術を確立することができたことが明らかになった。

なお、臨界電流密度と同様に、前述の n 値についても線材 D および線材 E について、全スプールで設計仕様を満足していることを確認している。

むすび = 920MHz-NMR マグネット実現のために開発した高臨界電流密度型と高耐力型の 2 タイプの (Nb,Ti)<sub>x</sub>Sn 線材に関して、コイル状に巻回した状態において要求される超電導特性の拡散熱処理条件依存性について、その必要条件を明確にし、各種線材がその条件を満足するか確認を行った。その結果、各線材共に適正な熱処理条件 (温度と時間) が広くて必要条件を満足し、コイル状に巻回した状況においても、コイル内で均一な超電導特性が得られる熱処理条件を選択できることが判明した。また、線材使用量の多い高耐力型の線材において、超電導特性のスプール間の差が小さく、均質な線材を安定して製造できたことを確認した。

これらの結果を基に、NMR マグネットとしては世界最高磁場である 21.6T (920MHz のプロトン共鳴周波数に相当) を発生させる超電導マグネットの開発に成功した。このマグネットは、磁場ドリフトについても高性能であ

る。当社の工場内において、定格磁場を発生させた後に永久電流モードでドリフト測定したところ、10Hz/h 以下という仕様に対して 2Hz/h 以下であることが判明し<sup>10)</sup>、さらにつくば市の物質・材料研究機構の専用実験棟内で再励磁した後では 0.3Hz/h という低ドリフトを実現した。本超電導マグネットは、既に 920MHz-NMR スペクトロメータとして活用されており、世界最高磁場に相応しい NMR の測定結果が得られている。今後、ポストゲノム研究の最重要プロジェクトであるタンパク質の立体構造の解明とこれを利用した創薬に威力を発揮すると期待される。

#### 参 考 文 献

- 1) H. Wada et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.12 (2002) p.715.
- 2) 宮崎隆好ほか : R&D 神戸製鋼技報, Vol.48, No.3 (1998) p.55.
- 3) 宮崎隆好ほか : 低温工学, Vol.33 (1998) p.725
- 4) 宮崎隆好ほか : 低温工学, Vol.35 (2000) p.126.
- 5) T. Hase et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.10 (2000) p.965.
- 6) T. Miyazaki et al. : IEEE Trans. on Appl. Supercond., Vol.9 (1999) p.2505.
- 7) R. E. Enstrom et al. : J. Appl. Phys., Vol.43 (1972) p.1915.
- 8) E. J. Kramer : J. Appl. Phys., Vol.44 (1973) p.1360.
- 9) S. Ochiai et al. : Acta metall., Vol.35 (1987) p.1433.
- 10) 木吉 司 : 低温工学, Vol.37 (2002) p.10.