

(解説)

高磁場超電導マグネット用Nb₃Sn線材の技術

Nb₃Sn Wire Technology for High Field Superconducting Magnet



斉藤一功*¹
Kazuyoshi SAITO



財津享司*¹
Kyoji ZAITSU

Nb₃Sn superconducting wires are widely used for high field superconducting magnets, and the NMR magnet is one of the most successful applications. In order to realize large J_c (critical current density), which is essential to high field superconducting magnets, several different types of production methods have been developed such as the bronze-route method, the powder-in-tube method and the internal tin method. This article first reviews those wire production methods and the technique for J_c value enhancement. After that, current developments in the large J_c Nb₃Sn superconducting wire of Kobe Steel and Japan Superconductor Technology are described. The magnetic field dependence of J_c values in each manufacturing method is presented and the strong and weak points for the industrial usage of each manufacturing method are also described. An effective guideline for achieving the best superconducting magnet performance is discussed, optimizing the placement of Nb₃Sn wire manufactured by each method. The proposed design concept uses PIT method wire for the innermost layer winding and IT method wire for outer layer winding. This idea could realize an NMR magnet with a high magnetic field and superior cost performance.

まえがき = 超電導とは、ある条件下において電気抵抗ゼロで電流を流すことができる現象で、これを利用すれば細い電線に大きな電流を流すことが可能である。例えば、一般的な低圧電線では電気抵抗に伴うジュール発熱があるため、許容電流密度は4 A/mm²程度である。しかしながら超電導線材の場合には、これが100~200 A/mm²にも達する¹⁾。超電導現象は当初、水銀を約4 K(氷点下269度)に冷却したときに電気抵抗がゼロになることによって発見されている。以来、産業分野への適用を目指して研究開発が進められてきた。

超電導は極低温に冷却することを前提とした技術ではあるが、他の方法では実現し得ない強磁場を発生できる。このため超電導マグネットは、NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) やMRI (Magnetic Resonance Imaging : 磁気共鳴画像) に広く適用されており、2027年開業予定のリニアモーターカーにも超電導マグネットが搭載される。

当社のグループ会社であるジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社 (以下、JASTECという) は国内唯一の超電導専門メーカーであり、超電導線材と超電導マグネットの製造販売を行っている。

JASTECが製造販売している超電導線材にはNbTi線材とNb₃Sn線材の2種類がある。このうち、NbTi線材は主に10T以下の磁場を発生する応用機器 (MRI, リニアモーターカーなど) に用いられ、さらに高い磁場が必要とされる高磁場NMR用超電導マグネットなどにはNb₃Sn線材が使用される²⁾。

本稿では、高い製造技術が必要とされ、付加価値の高いNb₃Sn線材の代表的な製造方法とその特徴について前半で解説し、後半では当社とJASTECが取り組んでいるNb₃Sn線材の開発について述べる。

1. Nb₃Sn線材の製造方法とその特徴

Nb₃Snは硬くて脆い金属間化合物で塑性変形能に乏しいため、合金系のNbTi線材で培ってきた製造方法 (伸線加工) が適用できない³⁾。こうした加工性の問題を克服し工業生産を可能とするNb₃Sn線材の製造方法として、これまでにブロンズ法⁴⁾、粉末法⁵⁾、内部スズ法⁶⁾などの複合加工法が提案されている。図1は、各製造方法における材料の加工プロセスを模式的に示したものであり、各製造方法の詳細は後述する。

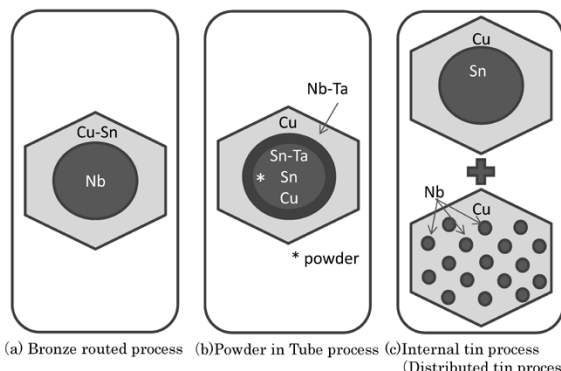


図1 各種Nb₃Sn線材の芯材断面構造
Fig. 1 Schematic cross section of Nb₃Sn single cores in different processes

*¹ 技術開発本部 電子技術研究所

超電導線材に求められる特性は、その線材が適用される機器・用途によって臨界電流密度（以下、 J_c という）、残留抵抗比（以下、RRRという）、機械的強度、交流損失などさまざまなものがある。本稿では、高磁場超電導マグネットに用いられる超電導線材の最重要特性である J_c について、各製法での改善指針について解説する。

1.1 ブロンズ法

ブロンズ法は、Nb芯を埋め込んだCu-Sn合金（ブロンズ）の六角単芯材（図1（a））を多数束ねた状態で無酸素銅の管に挿入し、伸線加工した後、650~750°Cで熱処理することでNbフィラメント表面に Nb_3Sn 化合物を拡散反応で生成させる製造方法である⁴⁾。低融点のSnを単体で用いないことから高温押出しを利用でき、押出しピレットの大型化・大単重化を図れる。このため、量産性に優れることがブロンズ法の特長として挙げられる。歴史的には最も早く工業化が可能となった製造方法であるが、コストと J_c 特性の改善に課題を有する。原材料のCu-Sn合金はSnやCuの純金属よりも高価であることに加えて、伸線加工時の加工硬化が大きいため頻繁に軟化焼鈍を行う必要がある。また、拡散反応過程でのSnの供給量がCu-Sn合金のSn固溶限（15.8%）で制限され、 Nb_3Sn の生成量の限界から J_c 特性の向上が困難となる。

1.2 粉末法

粉末法 Nb_3Sn 線材では、Nb合金チューブの内部にSnを含む粉末（Sn、Sn合金、Sn化合物）やCuを充填し六角加工した後（図1（b））、外周にCuを配置したものを複数束ねた断面形状を有する。 Nb_3Sn は、Nbチューブ内のSnが熱処理によりNb内へ拡散することにより生成する。この製造方法では Nb_3Sn の生成時にCu-Sn合金化が起るため、伸線加工時の加工硬化の悪影響は小さい。NbとSnとがCuマトリックスを介さずに直接反応することからNb-Sn拡散反応速度が大きい。このため、 Nb_3Sn 化合物の体積率を増加でき、高い臨界電流密度（ J_c ）を得られることが粉末法の特長である。

ただし、Nb合金チューブを使用することから、ブロンズ法や内部スズ法に比べて Nb_3Sn 芯は大きくなることが多く、交流用途の場合にはヒステリシス損失が大きくなる。

1.3 内部スズ法

内部スズ法は、ブロンズ法をベースにして、高 J_c 化におけるSn濃度の限界を解決するために考案された方法であり⁷⁾、Cuマトリックス中に複数のNb芯とSn合金が埋め込まれた断面形状となっている。これまでにさまざまな方式の内部スズ法が考案されているが、いずれもSn、Nb、Cuという3種類の材料を使用することは共通している。線材構成として、CuとNb芯とSn合金をあらかじめ一体化したモジュールを組み立てる方法や、CuとNb芯を複合したモジュールとCuとSn合金を複合したモジュールを組み合わせる方法（図1（c））などがあり、ブロンズ法と同様に熱処理による拡散反応でNb芯の表面に Nb_3Sn が生成する。Snの供給にCu-Sn合金の固溶限からくる制限がないことから Nb_3Sn の生成量を増やすことが可能となり、高い J_c を得ることができる。さらにこ

の製造方法ではCuとNb芯とSn合金がそれぞれ独立して存在しており、Cu-Sn合金のような加工硬化の急激な上昇を招く材料を使用していないことから、ブロンズ法でのコストアップ要因である頻繁な中間焼鈍が不要となる。ただし、Snの融点が低いことから熱間押し出し加工は適用できず、大量生産には生産技術の工夫が必要となる。

2. 臨界電流密度（ J_c ）の向上

超電導応用装置の実現においては、使用目的に応じて J_c 、機械的特性、交流損失などの個別の特性を向上させた Nb_3Sn 線材が開発されている。これらのうち、 J_c は超電導マグネットの発生磁場を決定するため、高磁場超電導マグネット用線材には最も基本的な特性である。

J_c 向上の観点としては、① Nb_3Sn 化合物の生成量（面積比率）、②結晶粒径（結晶粒界）、③化学量論組成の3点が挙げられる。このなかで、線材の断面に占める Nb_3Sn 化合物量（面積比率）を増やすことは、 J_c の向上手段として最も基礎的な方策である。例えばブロンズ法では、Cu-Sn合金中のSn濃度増加とともにNb芯の面積率を調整することで Nb_3Sn の生成量を増やすことが可能である。図2にブロンズ中Sn濃度と J_c との関係を示す。Sn濃度の増加に伴い J_c が大きくなっていることが分かる。

つぎに、 J_c に大きな影響を及ぼす Nb_3Sn 相の結晶組織について考える。 Nb_3Sn は第二種超電導体に属し、外部磁場を印加すると磁場が超電導体内部に侵入する。侵入した磁場は磁束と呼ばれる量子化された状態になる。超電導体に電流が流れると、この磁束にローレンツ力が加わる。この状態で磁束が動いた場合、通電方向に電圧が発生することからエネルギー損失が生じる。このため、実用化されている超電導線材では、損失を極力生じないように磁束移動を抑制・固定する仕組みが導入されている。超電導体中の磁束を固定することを"磁束ピン止め"と呼び、この機能を担うものを"ピン止めセンター"と呼ぶ¹⁰⁾。 Nb_3Sn におけるピン止めセンターは主に結晶粒界であり、結晶粒が微細で等方的である場合に高い J_c 特性が得られる¹¹⁾。結晶粒径はNbとSnの濃度比や熱処理条件などによって変化する（図3）。

さらに、18Tを超える高磁場領域では、 Nb_3Sn 相の組

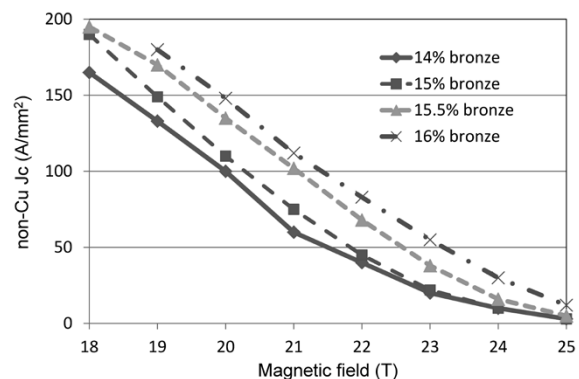


図2 Sn濃度が異なるブロンズ法線材における非銅部 J_c と磁場の関係
Fig. 2 Non-Cu J_c versus magnetic field curves of Nb_3Sn conductors with shown Sn amount in bronze alloy

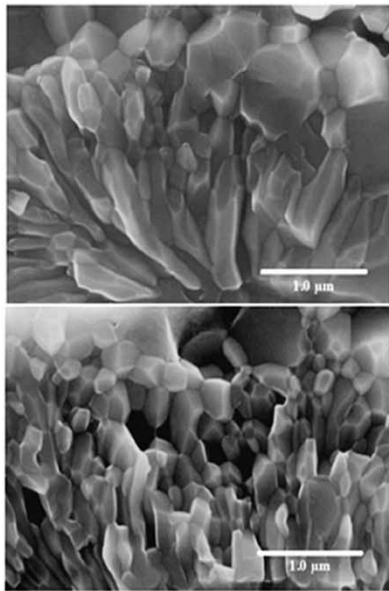


図3 Sn濃度が異なるブロンズ法線材のNb₃Sn結晶粒SEM像 (Sn濃度: 13% (上), 15% (下))

Fig. 3 SEM images of Nb₃Sn crystals using 13wt% Sn bronze (upper) and 15 wt% Sn bronze (lower)

成がJ_cに大きな影響を及ぼす。高磁場領域のJ_c特性向上に関しては、Nb₃Sn相への第三元素 (TiやTa) の添加や化学量論組成 (stoichiometry) に近づけるための高温熱処理などが実施されている²⁾。

次章では当社グループにおけるNb₃Sn線材の開発について述べる。

3. 当社グループにおけるNb₃Sn線材の開発

当社グループのJASTECは化学分析用NMR装置向け超電導マグネットを主力製品としており、この用途に使用するNb₃Sn超電導線材の開発に線材部門でも注力してきた。NMR測定の検出感度は使用する磁場の3/2乗に比例して向上し、また分解能も磁場に比例して向上する。

NMRは主に有機化合物の合成などの化学分野で使われていたが、近年のバイオテクノロジーの発展とともにタンパク質をはじめとする生体高分子の構造解析での需要が増えている。生体高分子は構造が複雑で分子量も大きいいため、構造解析には高感度、高分解能のNMR装置が要求され、マグネットの高磁場化の要望が強い¹²⁾。現在、最も普及しているNMR用の超電導マグネットの中心磁場は9.4Tであるが、生体高分子を対象にしたNMR装置用では14T以上の磁場を発生できる超電導磁石が使用される。高磁場NMRへの要望は高く、Nb₃Snの上部臨界磁場 (H_{c2}) に近い磁場を発生させる1 GHz級の高磁場NMRマグネット (中心磁場は23.5T) の開発も行われている¹³⁾。

こうした背景から当社は、高磁場NMR用超電導マグネットに使用することを目的とし、ブロンズ法、粉末法、内部スズ法を用いた開発を行った。それぞれの製法で製作された線材の断面を図4に、またJ_c特性を図5に示す。ブロンズ法と比較すると、粉末法が18Tを超える高磁場領域で高いJ_cを示し、内部拡散法では18T付近まで

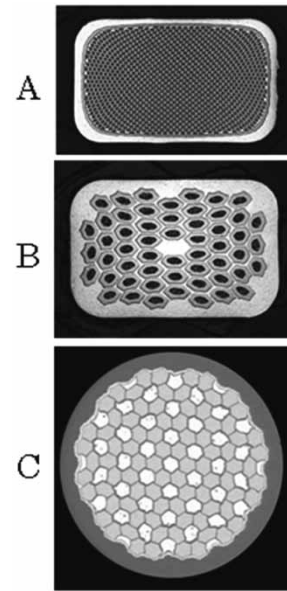


図4 当社で開発されたNb₃Sn線材の断面画像
A: ブロンズ法, B: 粉末法 (TS-PIT法), C: 内部拡散法 (DT法)
Fig. 4 SEM images of Nb₃Sn conductors developed in Kobe Steel
A: bronze routed process, B: power in tube process, C: internal tin process (distributed tin process)

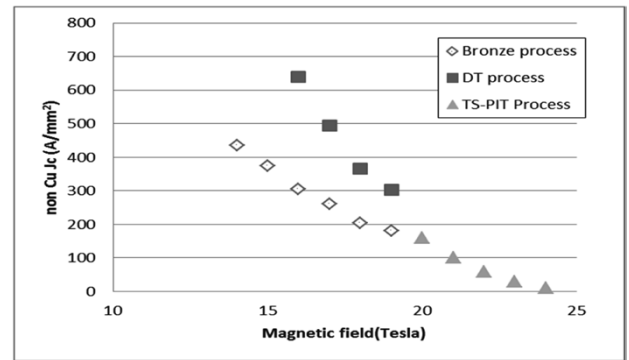


図5 異なる製造プロセスで試作したNb₃Sn線材のJ_cと磁場の関係
Fig. 5 Non-Cu J_c versus magnetic field curves of Nb₃Sn conductors with three types of manufacturing processes

の磁場領域で高いJ_cを示している。こうした磁場領域でのJ_c特性を考慮して設計された超電導マグネットは性能とコストバランスに優れたものとなる。以下では各製法の詳細について述べる。

3.1 ブロンズ法; 高Sn濃度ブロンズを用いたNb₃Sn線材の開発

最初に工業的に生産されるようになったNb₃Sn線材にはブロンズ法が使用されており、当社グループでもこの製法を最初に採用して開発を進めてきた。高J_c化の手段として線材のNb₃Sn生成量を増やすことを目標とし、高いSn濃度のCu-Sn合金 (ブロンズ) を用いた開発を実施した。前述したようにCu-Sn合金中のSn濃度を増やすと金属間化合物の発生が多くなるため加工が困難になる。この問題に対し、当社グループでは加工影響を受けにくい断面設計に加えて、伸線や熱処理等のプロセス適正化に取り組み、16%Sn濃度のCu-Sn合金を用いたNb₃Sn線材の開発に成功し18.5T、4.2Kで194A/mm²のJ_cを達成した。なおこの線材を用いて製作した超電導マグネットで2000年に22Tの高磁場発生にも成功している。このマ

グネットは930MHzのNMR測定に用いられたが、これは当時世界最高の中心磁場をもつNMR装置であった⁸⁾。

3.2 粉末法；TS-PIT法を用いたNb₃Snの線材

NMR装置の高磁場化のためには、高い磁場領域でのJ_c向上がとくに重要となるが、当社では粉末法の一つであるTS-PIT法を採用して開発を実施した⁹⁾。TS-PIT法とは、TaとSnの粉末を溶融拡散熱処理し、Ta-Sn化合物として、それを粉砕し、粉末にしたものをNb-Ta合金シースに充填して伸線加工する方法である。Taを添加することでSnのNb内への拡散速度が大きくなりNb₃Snの生成量を増加させることを狙ったものである。このように元素添加が比較的容易に行えることが粉末法の特徴である。さらにこの製法では、ブロンズ法のようなSnの供給制約を受けないためNb₃Sn相の生成量を多くとれ、20T以上の高磁場領域でも非常に優れたJ_c特性が得られる。ただし粉末を取り扱うため、粉末の製造や混合のための専用設備が必要になることや、通常の複合線材の伸線とは異なる技術を要する等の注意を要する。

TS-PIT法Nb₃Sn線材の優れた高磁場特性を実用規模で製造できることを実証するため、50kg線材を試作した結果、高磁場領域においてJ_cの大幅な向上を確認した。

前述の930MHz NMR用超電導マグネットに用いられたブロンズ法線材と同条件で比較してJ_cが52%向上した(18.5T, 4.2KでのJ_c:295A/mm²)。またこの製造方法では粉末を原材料としているため実用化にあたっては線材全長にわたる特性の均一性も課題であった。J_c特性の均一性を評価するため、500mの試作材から50m間隔でサンプルを採取しJ_cを測定した。結果を図6に示す。J_cの平均値が295A/mm²に対し標準偏差10A/mm²であった。これは実用化されているブロンズ法と比較しても遜色のない値であり、全長にわたって均一なJ_cが得られていることが分かる。また高磁場領域(21.5T)でのJ_cは170A/mm²が得られている。この値は1,000MHzのNMR用超電導マグネットに必要とされる190A/mm²にはわずかに及ばないものの、今後の製造プロセスの最適化によってさらなる特性向上が期待できる結果でもある。

3.3 内部スズ法；分散Sn法を用いたNb₃Sn線材の開発

超高磁場超電導マグネットにおいて、中層コイル(最内層コイルの外側に位置する)に使用する線材量は最内層コイルよりも多くなることからコスト影響が大きい。このコイルに粉末法の線材を使うことは市場競争力の観点から望ましくない。中層コイル用としては、コスト面でTS-PIT法よりも優位で、かつ16~18T程度の高磁場領域でブロンズ法よりも高いJ_cをもつNb₃Sn線材が要求される。当社では内部スズ法の一つである分散スズ法がこの目的に適していると考えて開発を進めており、これまでに量産レベルの試作材の製造を完了している。分散スズ法はNbモジュール(Cuマトリックス中に複数のNb芯が配置されたもの)とSnモジュール(Cuマトリックス中にSn合金が埋め込まれたもの)とを組み合わせ伸線することによって製造する製法である。この製法は従来のNbとSnとを同一のモジュールとするものと比べ

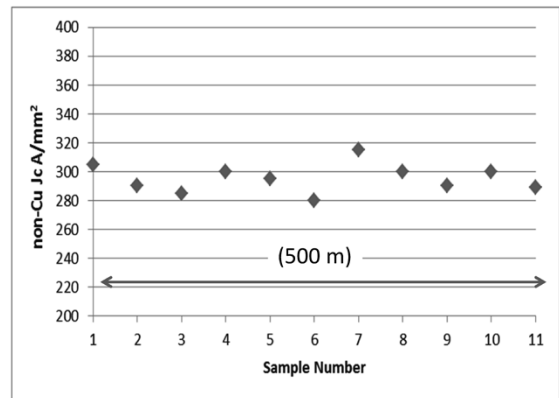


図6 PIT法を用いたNb₃Sn試作材(500m)におけるJ_cの分布
Fig. 6 J_c distribution by PIT process in 500m length Nb₃Sn conductor

表1 異なるプロセスによって作成されたNb₃Sn線材の特徴とNMRマグネットへの適用案

Table 1 Featured aspects of Nb₃Sn conductors by different processes and design consideration for NMR magnet

Process	Bronze	Poder in tube (PIT)	Internal tin
Critical current density	Low	High up to 24(T)	High below 18(T)
Typical value	180(A/mm ²) @18.5(T)	170(A/mm ²) @21.5(T)	270(A/mm ²) @18.5(T)
Material cost	△ Middle	× High	○ Low
Lead time	△ Long	△ Long	○ Short
Heat treatment	○ Short	○ Short	○ Long
Single unit length	○ Long	○ Short	○ Short
Suitable magnetic field and amount usage in NMR magnet	>16(T)	18(T)<	>18 (T)
	Large	Small	Middle

ると、Cuマトリックス量を減らすことができ、J_cの向上が可能となる。すなわちNbとSnを同一のモジュールとした場合にはNb₃Snの拡散反応を促進させるためのCuマトリックスが必要となるが、分散スズ法では、NbとSnとを分散して配置することによりCuマトリックスを低減し、高いJ_cを得ることができる。

性能検証にあたり分散スズ法についても50kg級の線材を試作した。得られたJ_cは18.5T, 4.2Kにおいて373A/mm²となっており、ブロンズ法と比較して70%以上のJ_c特性向上が得られている。

3.4 まとめ

高磁場マグネットへの適用を目的として三種類の製法を適用したNb₃Sn線材の開発を行ってきた。図6で示したように製法によりJ_cと磁場の関係が異なる。またそれぞれの製法にはメリット、デメリットがあり、仕様や経済性などを考慮して最適なものを選択することになる。各製法の特徴をまとめると表1のようになる。高磁場マグネットの設計にあたってはこうした線材性能を使い分けることにより高い磁場を最も経済的に発生できるように検討がなされている。

むすび=より高い磁場を発生する超電導マグネットを開発するためには、使用するNb₃Sn線材の高J_c化が必須である。またマグネットの市場競争力を高める観点からは線材の低コスト化が重要である。こうした二つの観点から、今後ともNb₃Sn線材の開発を通じて、当社グループの超電導事業の発展に寄与していきたい。

参 考 文 献

- 1) 電気学会通信教育. 超電導工学 改訂版. オーム社, 1988, p.233.
- 2) 太刀川恭治. 低温工学. 2009, Vol.44, No.10, p.456.
- 3) 江川邦彦ほか. 低温工学. 2004, Vol.39, No.9, p.391.
- 4) 杉本昌弘ほか. 低温工学. 2012, Vol.47, No.8, p.479.
- 5) A. Godeke et al. Cryogenics. 2008, Vol.48, p.308.
- 6) 太刀川恭治. 低温工学. 2010, Vol.45, No.3, p.88.
- 7) 物質・材料研機構. 金属系超電導体の歩み.
http://www.nims.go.jp/smcMetal/kinzokuchoudenndoutainoayumi_5_S1_2.pdf. (参照 2015-03-10).
- 8) 宮崎隆好ほか. 低温工学. 2004, Vol.39, No.9, p.415.
- 9) 財津享司ほか. R&D神戸製鋼技報. 2007, Vol.57, No.3, p.58.
- 10) 松下照男ほか. 超電導応用の基礎. 米田出版, 2004, p.23.
- 11) 小沼稔ほか. 超伝導材料と線材化技術. 工学図書. 1995. p.181
- 12) 前田秀明ほか. 低温工学. 2002, Vol.37, No.1, p.2.
- 13) 木吉司. 低温工学. 2002, Vol.37, No.1, p.10.