

## Nb<sub>3</sub>Sn バルク体の作製と超電導特性

H27 年度入学 藤代・内藤研究室 20215022 駒本康平

### 1. Introduction

超電導バルク磁石の研究において熱的安定性にすぐれた液体窒素以上の温度で使用できる高温超電導体 (HTS : High Temperature superconductor) が盛んに研究されてきた。しかし HTS では、配向化が必要で大型化は困難なことや、機械的特性に乏しいといった問題から日々研究が行われている。

社会に普及している超電導材料は Nb<sub>3</sub>Sn 線材や NbTi 線材といった液体ヘリウム冷却を要する低温超電導体 (LTS : Low Temperature Superconductor) が圧倒的に多い。LTS は配向化が不要なため製造が容易で、優れた臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性を示すため MRI(Magnetic Resonance Imaging) や NMR(Nuclear Magnetic resonance) には LTS 線材が採用されている。優れた物理的特性や機械的特性、製造の容易さ、コスト面などを考えると高磁場応用において LTS の中では Nb<sub>3</sub>Sn は特に魅力的な材料である。Nb<sub>3</sub>Sn バルクにおいては低温で熱的不安定性から生じるフラックスジャンプの問題があるため、超電導マグネットなど線材応用が中心である。従来の Nb<sub>3</sub>Sn 線材作製方法では、Cu-Sn 合金（ブロンズ母材）に Nb 芯を埋め込み熱処理するといったブロンズ法が一般的だが、ブロンズでは Sn の固溶限が 16mass% であるため、線材コア中の体積分率が低くなり理想的な化学量論比の Nb<sub>3</sub>Sn に比べ超電導特性が劣ってしまう。そこで事実上 Sn の固溶限がない Ta-Sn 化合物を母材として用いて Nb 芯と反応させる方法が報告されている [1]。Nb と Sn の反応において Nb<sub>3</sub>Sn 化合物の生成の際、数 wt% の Cu を添加することで粒界拡散から格子拡散へと変化する。また Cu は化合物層に固溶しないため Nb と Sn の中間化合物過剰生成を抑制する拡散障壁となり、通常 950°C 以上の熱処理を要するところを 700°C 付近まで抑制し高密度の Nb<sub>3</sub>Sn が生成すると考えられている [2]。また Nb<sub>3</sub>Sn は、温度を下げるごとに 40 K 付近で立方晶から正方晶へとマルテンサイト変態し、この相変態によって生じた正方晶の上部臨界磁場 ( $B_{c2}$ ) は立方晶の  $B_{c2}$  より低い値であることが知られている。しかし数 at% の Ti や Ta を添加すると、Ti や Ta が Nb<sub>3</sub>Sn 層中に固溶しこの相変態を抑制する働きをすると考えられている [3]。以上より本研究では Ta-Sn 合金から Nb<sub>3</sub>Sn を生成させる試料作製と、Ta-Sn 化合物を作製しないで直接 Nb と Sn を反応させる方法で試料作製を行った。いずれの方法でも Cu と Ta を添加した Nb<sub>3</sub>Sn バルク体を作製し、バルク磁石としての可能性を解明することを目的とした。

### 2. Experimental

Ta および Sn 粉末を SUS 製のカプセルに封入、Ar 雰囲気中で密閉して 950°C、10 時間熱処理して Ta-Sn 化合物を得た後、それを粉碎したものを Nb、Cu、Sn 粉末と混ぜカプセルに封入、Ar 雰囲気中で密閉して 720°C、100 時間熱処理して (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn 試料 A を得た。また Ta-Sn 化合物を作らず、原料粉末を混ぜたものをカプセルに封入し Ar 雰囲気中で密閉して 675°C、220 時間熱処理した試料 B も作製した。その後得られた試料 A、B を粉碎し SPS(Spark Plasma Sintering) 法を用いてバルク A、B を得た。試料の結晶構造は X 線回折 (XRD) 法、磁化測定は超電導量子干渉磁束計 (SQUID) を用いて測定し磁化の温度依存性から超電導転移温度 ( $T_c$ ) を、磁気ヒステリシス曲線の幅から拡張型ビーンモデルを用いて  $J_c$  を算出した。また磁場中冷却着磁法 (FCM) の後、バルク表面中に設置したホールセンサーを用いて捕捉磁場を測定した。

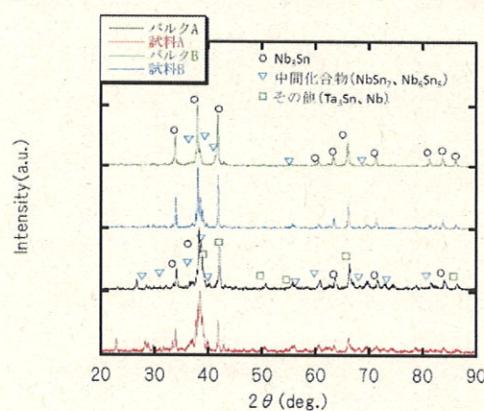


Fig.1 試料 A、B とバルク A、B の XRD パターン

### 3. Result and Discussion

Fig.1 に試料 A、B とバルク A、B の XRD パターンを示す。この結果から、Nb<sub>3</sub>Sn の生成には中間化合物である Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> と Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> のピークが多くみられた。Nb<sub>3</sub>Sn の充填率 100% と仮定してアルキメデス法により Nb<sub>3</sub>Sn の充填率を算出したところ、バルク A、B はいずれも 70% であった。充填率を高めるために、熱処理時間や温度の調整、液相となる Sn 量の調整が必要であることがわかった。また試料 A、B と SPS 法で得られたバルク A、B では大きなピークの違いは見られなかった。試料 B、バルク B の方が試料 A、バルク A と比べ中間化合物のピークが少ないとから、Ta-Sn 化合物を作らないほうが Nb<sub>3</sub>Sn 相が多く生成されることがわかった。

Fig.2 に試料 A、B とバルク A の磁化の温度依存性を示す。この結果から試料 A では  $T_{c,on} = 17.2$  K、試料 B では  $T_{c,on} = 16.9$  K、バルク A では  $T_{c,on} = 16.8$  K であった。Nb<sub>3</sub>Sn の  $T_c$  の文献値は 18.3 K であり約 1.3 K の低下が生じたが Nb<sub>3</sub>Sn は生成したといえる。 $T_c$  低下の原因としては Sn 量が化学量論組成となってないことや Ta 粉末の過剰添加が考えられる。よって化学量論比に基づく Sn 量の調整と、Ta 粉末の添加量の微調整が必要であることがわかった。

Fig.3 にバルク A の  $J_c$  の磁場依存性を示す。4.2 K、10 K では低磁場側、高磁場側で高い値を示した。4.2 Kにおいて低磁場での Nb<sub>3</sub>Ti 線材と比較すると約 2 衍高い値を示した。16 K ではいずれも低い値を示した。またこの結果より Nb<sub>3</sub>Sn バルクの超電導体としての運転温度は 10 K 以下が適切であるといえる。

### 4. Conclusion

本研究では Cu と Ta を添加した Nb<sub>3</sub>Sn バルク体を作製し、バルク磁石としての可能性を解明することを目的とした。本研究の作製方法では XRD パターンや磁化の温度依存性から Nb<sub>3</sub>Sn は作製できたといえる。また XRD パターンからバルク試料においては Ta-Sn 化合物を作らずに行った試料作製方法の方が中間化合物は少なくなることがわかった。Ta-Sn 化合物を作製してから Nb<sub>3</sub>Sn バルクを得る作製方法では FCM よりバルク磁石としての振る舞いが見られなかつことから、今後超電導分率の測定が必要であることがわかった。また他元素添加による超電導特性の改善については期待通りの得られなかつことから、添加量の調整が重要であることがわかった。

### References

- [1] 財津亨司ほか：KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, vol.57 No.3 (Dec.2007)
- [2] 太刀川恭治：低温工学, vol.45 No.3 (2010)
- [3] 太刀川恭治ほか：日本金属学会誌 第47卷 第12号 (1983) 1115-1122
- [4] 社団法人低温工学協会編 超電導・低温工学ハンドブック p1101

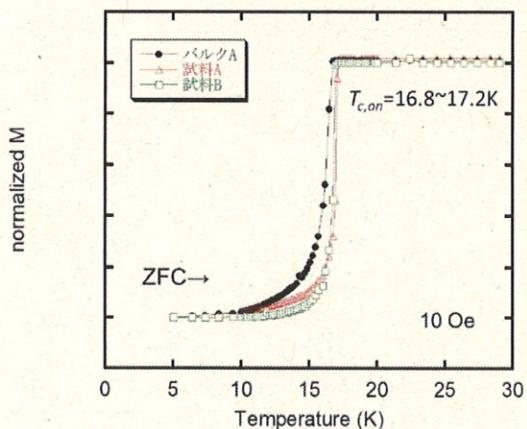


Fig.2 試料 A、B とバルク A の磁化の温度依存性

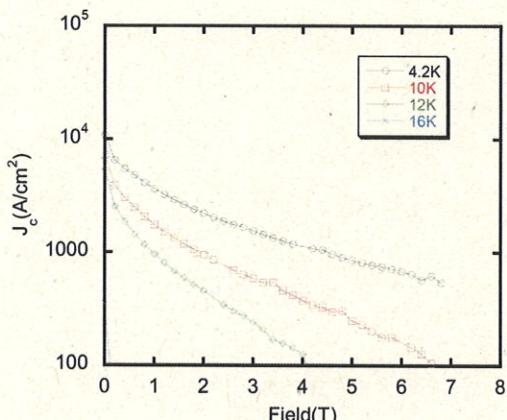


Fig.3 バルク A の  $J_c$  の磁場依存性