

連 携 記 事

画像診断装置向け NbTi 超電導線材

NbTi Superconducting Wire for Diagnostic Imaging Systems

(株) 神戸製鋼所 技術開発本部
材料研究所 材質制御研究室

川嶋 慎也
Shinya Kawashima

(株) 神戸製鋼所
電子技術研究所 超電導研究室
室長

斉藤 一功
Kazuyoshi Saito

ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー (株)
線材工場 製造グループ
グループリーダー

加藤 弘之
Hiroyuki Kato

ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー (株)
線材工場 品質・技術グループ
グループリーダー

村上 幸伸
Yukinobu Murakami

1 超電導線材市場

超電導現象とは特定の金属やセラミックスを極低温に冷却することで電気抵抗がほぼゼロとなる現象である。温度に加え、材料固有の3つの臨界条件下（臨界温度 T_c 、臨界磁場 B_c 、臨界電流 I_c ）において、超電導状態になることが可能である。

超電導体を線材化し、コイル状にすることにより、高磁場環境をコンパクトなサイズの装置で実現できる。超電導マグネットは医療用などの磁気共鳴イメージング (MRI) 装置や創薬において重要なタンパク質の構造解析に用いられる核磁気共鳴 (NMR) 装置に主に用いられている。米の MarketsandMarkets のレポートによると、超電導線の世界市場規模は2016年段階で6億3810万ドルと推計され、今後2021年には10億820万ドル市場にまで拡大すると予測されている。

近年、Bi系やY系と呼ばれる液体窒素温度 $> 77\text{K}$ (-196°C) で利用可能ないわゆる高温超電導の研究がさかんであるが、実用化が進み超電導応用製品に用いられている超電導線材は、液体ヘリウム温度 $< 4.2\text{K}$ (およそ -269°C) で使用されるいわゆる低温超電導のNbTiとNb3Snの2種類のみである。表1に代表的な超電導材料の特性を示す。臨界電流や臨界磁場が高いほうが望ましいが、加えて化学的に安定で、コストや量産性に優れていることも重要である。これらの点から、

表1 代表的な超電導体材料の超電導特性

	NbTi	Nb ₃ Sn	Bi系	Y系
結晶構造	bcc	A15	ペロブスカイト	
臨界温度 [K], [°C]	9.9 -263	18.5, -255	110, -163	90, -183
上部臨界 磁場 [T]	12.5 (4.2K)	26 (4.2K)	—	—

現在の超電導線材市場の8～9割はNbTi超電導線材であり、主応用製品はMRI装置である。本解説分では、NbTi超電導線材に関する、断面構成、製造方法、超電導特性、材料組織それぞれの特徴について述べる。

2 超電導特性と磁束線ピンニング点

詳細は割愛するが、超電導体には大きく2種類あり、外部から印加されている磁場（外部磁場）を超電導内から完全排除し、外部磁場が、材料固有のある値（臨界磁場 B_c ）以上になると、一気に超電導状態から常電導状態に移ってしまう第1種超電導と、ある磁場までは第1種超電導体のように外部磁場を排除するが、下部臨界磁場 B_{c1} に達すると超電導体に磁場が侵入し、磁場が侵入した領域は常電導となる。さらに外部磁場が強くなり、上部臨界磁場 B_{c2} に達するまで連続的に常電導に移っていく第2種超電導体からなる。

NbTiなどの第2種超電導体には図1に示すように量子化磁束線 ($h/2e$ 単位) が侵入し、さらに通電するとローレンツ力 $F = I \cdot B$ が働く。この磁束線が動くようなことがあれば、ファラデーの電磁誘導法則により起電力が生じ、常電導部

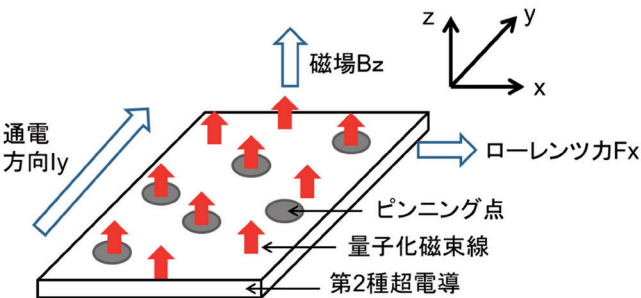


図1 磁束線のピンニングイメージ

分で電気抵抗となりジュール熱が発生する。発熱が大きくなり、臨界温度以上となると超電導状態が壊れてしまうクエンチ現象が発生する。超電導体内部に磁束線の動きを止める役割の部分（ピンニング点）を導入することで、超電導線材の電流特性を飛躍的に上昇させることが可能である。

ピンニング点として働くのは、超電導体内の転位網や結晶粒界、析出物や不純物の常電導体である。NbTi線材では析出時効熱処理によりNbTi合金中の超電導性を示す β 相を常電導性の α 相に相変態させる反応によってピンニング点を導入する。NbTiでは、この α Ti相が主要なピンニング点であるため、NbTi線材の超電導特性は α Ti相の分布状態に大きく影響する。

3 NbTi超電導線材の構成

前述のローレンツ力による熱が発生した場合には熱を早く放出し、磁束の侵入を遅らせることが必要である。さらにクエンチが発生した場合には、それまで超電導体に流れていた大電流が、常電導となったNbTiなどの比較的抵抗率の高い超電導材料に流れることになる。この際、発生する熱量によっては超電導線材が焼損するため、クエンチ時に超電導以外の良導体へ電流をバイパスさせる必要がある。超電導線材を構成するにあたり、これらクエンチに対する熱、磁気、電気伝導を補う材料を超電導体と組み合わせる対策が取られており、一般的には図2左図に示すように超電導体の外周部に銅やアルミニウム、銀などを複合化した構造を取る。

NbTiは1962年にJ.HulmとT.Berlincourtによって開発された。先述のように、合金系であるために延性に富み扱いやすいことから、現在の超電導応用製品全般に用いられ超電導線材の主役である。

NbTi線の開発以降、超電導マグネットおよびその線材は著しい進展を遂げたが、初期に開発されたマグネットは定格電流に比して非常に低い電流で突如クエンチが発生していた。発生の原因は磁気飛躍（Flux Jump）と呼ばれる磁気不安

定性であった。ここでは詳細は割愛するが、磁気不安定性を抑制するためには超電導体を数十 μm オーダーまで小さくする必要があることが分かった。初期に開発されたNbTi線は図2左図に示すように、中心にNbTi超電導部が配置され、その周りを銅の安定化材が囲う単芯構造であったが、単芯構造で数十 μm オーダーまで小さくしてしまうと巻線の困難さや臨界電流が下がることから工学的には好ましくない。そこで単芯線を束ね再度銅パイプに埋め込み再び伸線加工することで多芯化した多芯線が開発された。 $\phi 1$ 程度の銅中に直径100 μm 程度のNbTiが36本埋め込まれた多芯線の断面図を図2右図に示す。これにより超電導部を数10～数100 μm オーダーまで小さくし磁気的不安定性を抑制し、かつ線径がmmオーダーの実用的な線材となり、以降、普及が進んだ。

また、超電導体に外部変動磁場をかけると、超電導線材に誘導電流が流れて内部を遮蔽しようとする。この誘導電流は超電導体の端部で安定化材を横切って超電導材料の中を流れ、還流しながらいずれは減衰していく。このとき、減衰の程度は、材料の長さに比例し、材料の磁気拡散速度に反比例する。このような還流電流が流れる状態を結合状態と言い、多芯化した超電導線材が単芯の超電導線材として振る舞い、高い臨界電流を得るために多芯化した効果がなくなってしまい、遮蔽電流の減衰に時間がかかってしまう。対策として材料自体の長さを短くするか、磁気拡散速度の高い材料を選択する必要があるが、後者は先述の熱的、電氣的安定性の観点から選択肢がない。したがって、現在の多くの超電導線材では見かけ上の材料自体の長さを短くするために、図3に示すように、数～数10cmピッチで材料を捻る（ツイスト）加工が施されている。超電導線材をツイストすると中の芯材も捻られて、捻りが1回転すると、中の芯材に捻り目が出て、上述の還流電流が分断され、減衰が軽減される。ただし、超電導線材にツイスト加工を施すと、材料全体的にも超電導芯材にも多少なりともダメージを加えることになり、破断や電流特性の劣化につながるため、両者を加味した設計、材料加工が必要になる。

4 NbTi超電導線材の製造方法

図4にNbTi合金の状態図を示す¹³⁾。882℃以上の温度域では体心立方格子の安定した β 単層の全率固溶体である。組成

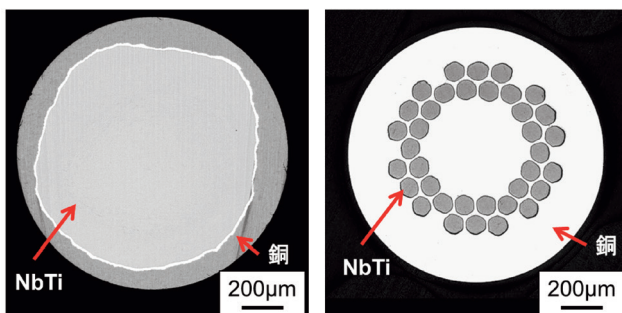


図2 NbTi超電導線材の断面図。単芯線（左）と多芯線（右）

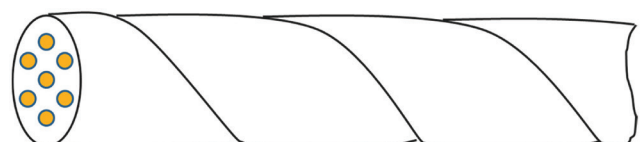


図3 ツイスト加工された超電導線材イメージ

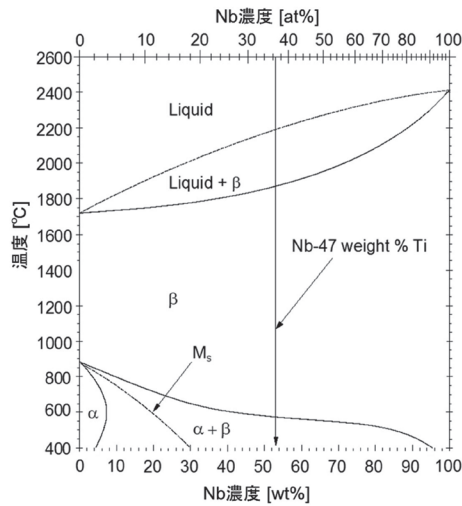


図4 NbTi状態図

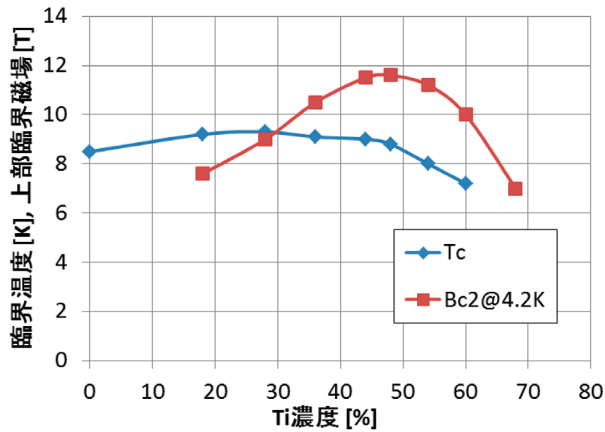


図5 NbTi合金の上部臨界磁場と臨界温度

表2 量産に用いられているNbTi化学成分 (ASTM規格)

元素	インゴット中の含有量 上限 [ppm]
Al	100
C	200
Cr	100
Cu	100
H	45
Fe	200
Ni	100
N	150
O	1000
Si	100
Ta	2500
Ti	46 to 48 %

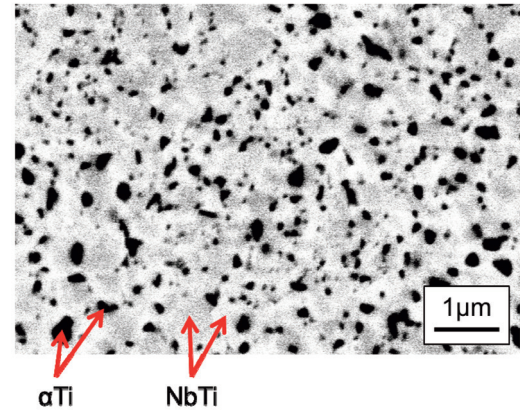


図6 時効析出熱処理直後のNbTi組織のSEM像

比によるが、882℃以下の低温では β 相中に稠密六方格子の α Ti相が析出して、 $\alpha + \beta$ 相の2相からなる共晶合金となる。

また、超電導特性のうち、上部臨界磁場 B_{c2} と臨界温度 T_c はNbTi組成比によって、図5のような特性を示す^{4,5)}。最終的に得られる β NbTi相の組成が線材の T_c や B_{c2} を決定するが、通常は T_c よりも B_{c2} が高くなる組成が選ばれており、実用的には47wt% Ti (63at% Ti) が用いられている。ASTM規格 (B 884-05) のNbTi成分表を表2に示す。例えば、不純物元素のうち、酸素量が増加すると、臨界温度 T_c や加工性が低下すると言われている。

B_{c2} と T_c は合金組成が決まれば決定される物性値であるが、残る超電導特性の臨界電流は、結晶微細組織に大きく依存する特性値であり、実用超電導線材としては、この臨界電流を向上させる製造条件が重要となる。

すでに述べたように、NbTi超電導線材の臨界電流を向上させる手段は、磁束線に対する強いピンニング点となる α Tiを β 相中に生成させることである。図2右図に示すような

NbTi多芯線を製造するためには、まず直径数10～数100mmのNbTi合金を差し込んだ銅パイプを伸線加工し、直径数mmの単芯を作製する。得られた複数単芯線を再度、銅パイプに組み込み、伸線加工を行い、最後に電磁気的なフィラメント結合を遮断するためのツイスト加工を施し、線材直径 ϕ 1程度、内部のNbTi径が数10 μ mの超電導NbTi線材を作製する。 α Tiを析出させるためには、熱に加えて、歪エネルギーも必要であるため、この製造工程内において、一般的には、伸線途中で300～450℃で数10～数100時間の析出時効熱処理を数回繰り返す。図6に熱処理直後のNbTi合金組織の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。反射電子像であり、黒く見える部分が α Ti相、白い部分が β 相である。 α Tiの析出状態は加工/熱処理条件により大きく変化し、結果、臨界電流特性に大きく影響する。図7に示すように、NbTi超電導線材の臨界電流特性は α Tiの面積率にほぼ比例する。要求される超電導特性や線径などに合わせて、熱処理条件を調整し α Ti分布状態の最適化を行っている。

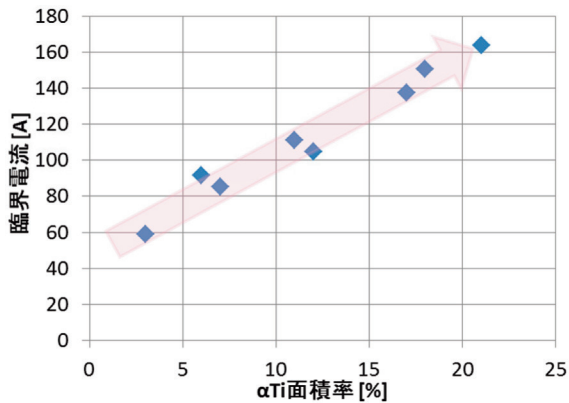
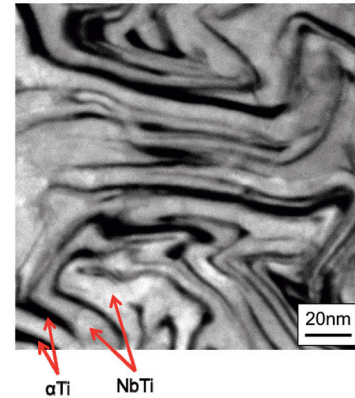
図7 NbTi合金中の α Ti相の面積率と臨界電流の関係

図8 最終のNbTi合金組織のTEM像

また、図1に示した量子化磁束線は、外部磁場、温度によって存在状況が変化する。例えば、外部磁場5T (テスラ)、温度4.2K (ケルビン) のとき、量子化磁束線の間隔は約22nmとなり、この間隔と α Ti相同士の間隔が近くなるとき、ピンニング効率が向上し、NbTi超電導線材の臨界電流 I_c が向上する。

一方、図6に示したように析出直後の α Ti相は間隔が数100nm程度となっており、磁束線間隔数10nmと大きな隔たりがある。そこで、複数回の析出時効熱処理の最終熱処理後にさらに縮径加工を加え、 α Ti分布状態の最適化を行っている。最終熱処理後、最終加工後（製品時）のNbTi合金組織の透過電子顕微鏡（TEM）像を図8に示す。暗視野像であり、上述のSEM像と同じく黒く見える部分が α Ti相、白い部分が β 相である。析出直後は粒状であった α Ti相は伸線加工によって長く引き伸ばされ、いわゆるリボン状に変形している。リボン状に変形する要因としては β NbTi相と α Ti相の変形抵抗の差と言われている。

以上、超電導分野の中で産業応用の市場として大きなウエイトを占めるMRI用超電導マグネットに使用されるNbTi超電導線材の特徴や製造について述べた。MRIのような医療に加え、今後超電導技術適用の拡大が期待されるエネルギー、

電力・輸送、情報通信などにおいて、高性能な超電導材料開発が期待されている。

参考文献

- 1) M.Hansen, E.L.Kamen, H.D.Kessler, and D.J.McPerson : Systems Titanium-Molybdenum and Titanium-Columbium, J.of Metals, 3 (1951), 881.
- 2) L.Kaufman and H.Bernstein : Computer calculations of phase diagrams, Academic Press, New York, (1970)
- 3) D.L.Moffat and U.R.Kattner : The stable and metastable Ti-Nb phase diagram, Metallurgical Transactions, 19A, (1988), 2389.
- 4) H.Muller : The upper critical field of niobium-titanium, Ph. D. thesis, University of Wisconsin-Madison, (1990)
- 5) C.Meingast, P.J.Lee and D.C.Larbalestier : Quantitative description of a high J_c Nb-Ti superconductor during its final optimization strain : I. Microstructure, T_c , H_{c2} and resistivity, J. Appl. Phys., 66 (1989), 5962.

(2017年3月31日受付)