

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材における内部補強による機械特性の改善

—固溶強化機構による内部マトリックス補強—

菱沼 良光^{*1,2,†}, 菊池 章弘^{*2}, 谷口 博康^{*3}, 小黑 英俊^{*4}, 淡路 智^{*5}, 室賀 健夫^{*1}

Improvement of Mechanical Properties by Internal Matrix

Reinforcement in Bronze Processed Nb₃Sn wire

—Internal Matrix Reinforcement by Solid Solution Strengthening Mechanism—

Yoshimitsu HISHINUMA^{*1,2,†}, Akihiro KIKUCHI^{*2}, Hiroyasu TANIGUCHI^{*3},
Hidetoshi OGURO^{*4}, Satoshi AWAJI^{*5} and Takeo MUROGA^{*1}

Synopsis: We approached the internal matrix reinforcements using the Cu-Sn-Zn and Cu-Sn-In ternary bronze alloy matrices. After Nb₃Sn phase synthesis, these ternary bronze alloy matrices were transformed into (Cu, Zn) or (Cu, In) solid solutions having much higher mechanical strength. J_c degradation due to the transverse compressive stress on the internal matrix reinforced Nb₃Sn multifilamentary wire was evaluated. No J_c degradation was observed at approximately 100 and 150 MPa, which values were much higher than the conventional bronze processed Nb₃Sn wire. We found that the internal matrix reinforcement was effective for suppressing J_c degradation due to transverse compressive stress.

Keywords: Nb₃Sn, Internal matrix reinforcement, ternary bronze alloy, solid solution strengthening, compressive stress

(Some figures in this article may appear in color only in the electronic version)

1. はじめに

磁場閉じ込め核融合炉では、磁場にて巨大なプラズマを閉じ込めるために、強磁場を大空間に発生する大型超伝導

マグネットが必須な状況にある。核融合発電の試金石となる国際熱核融合実験炉 (International Thermonuclear Experimental Reactor; ITER) のトロイダル磁場 (Toroidal Field; TF) コイルや中心ソレノイド (Central Solenoid; CS) コイルは、多数の Nb₃Sn 素線を撚線したケーブルインコンジット (CIC) 導体にて製造されている¹⁾。そして現在、ITER の次のステップとなる原型炉 (DEMO) の設計活動が世界的に進んでいる。DEMO における大型超伝導コイル設計は、基本的に ITER にて成熟された技術を踏襲されながら検討されるために、Nb₃Sn 線材が第 1 候補の超伝導素線となる可能性が高いと考えている。また、DEMO の超伝導コイルの設計仕様は、ITER の仕様よりも大きな磁場と大電流が要求されており、発生する電磁力が ITER よりも著しく大きくなると予想される。そのため、ITER の調達活動にて課題として指摘された Nb₃Sn 素線の“高強度化”は喫緊の研究課題となると考えられる。

そもそも Nb₃Sn 相は、A15 型金属間化合物に分類され、Nb₃Sn 相は基本的に硬い脆性材料である。すでに知られているように、Nb₃Sn 線材の臨界電流 (I_c) 特性は機械的・熱的ひずみによって著しく劣化する²⁾。ITER の調達活動にて確認された Nb₃Sn 線材にて製造された CIC 導体の性能劣化

Received January 19, 2023

^{*1} 自然科学研究機構 核融合科学研究所
〒509-5292 岐阜県土岐市下石町 322-6
National Institute for Fusion Science, 322-6, Oroshi-cho, Toki-shi,
Gifu, 509-5292, Japan

^{*2} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi,
Ibaraki 305-0047, Japan

^{*3} 株式会社 大阪合金工業所
〒910-3131 福井県福井市白方町 45-5-9
Osaka Alloying Works, Co., Ltd., 45-5-9, Shirakata-cho, Fukui-shi,
Fukui 910-3131, Japan

^{*4} 東海大学 工学部
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1
Faculty of Engineering, Tokai University, 4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka-
shi, Kanagawa 259-1292, Japan

^{*5} 東北大学 金属材料研究所
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
Institute of Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira,
Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577, Japan

† E-mail: hishinuma.yoshimitsu@nifs.ac.jp
DOI: 10.2221/jcsj.58.108

は、通電時に発生する電磁力による応力やひずみ印加が主要な要因であると考えられ¹⁾、電磁力印加による導体性能劣化への対策が重要である。

Nb₃Sn 線材の高強度化は、これまで線材の構成部材の1つとして Ta 金属、CuNb 合金、分散強化銅合金あるいは Nb-Ti-Cu 化合物を補強材として付与する方法が開発されており³⁻⁶⁾、中でも CuNb 合金補強によって顕著な機械特性の向上が為されてきた⁷⁾。しかしながら、これらの補強材を線材構成の一部として付与することで、相対的な Nb₃Sn 超伝導相減少による臨界電流密度 (J_c) 特性の低下、あるいは熱的・電気的安定性と一部引き替えとなることは否めない。我々は、これまでの補強材を用いた高強度化ではなく、発想の転換をした新しい高強度化の実現を目的にして、線材母材自体の高強度化を図り、拡散生成後の Nb₃Sn 相を線材母材にて保護する“内部マトリックス補強”の検討を開始した。ここで改めて、Nb₃Sn 線材におけるブロンズ法の基本原理を Fig.1 に示す。一般的なブロンズ法では、ブロンズ (Cu-Sn) 合金母材中の Sn と複数の Nb フィラメントとの間の拡散反応にて Nb₃Sn 相が生成している。そして、Cu-Sn 合金母材は、Nb₃Sn 相生成後には微量の Sn が残留した Cu 相に相変態する。つまり、ブロンズ合金は Nb₃Sn 相生成のための Sn キャリアとしてのみ作用しており、Nb₃Sn 相生成後には電気的・熱的安定化材等の他の役割はほとんどない。仮に、この Nb₃Sn 相生成後の合金母材を補強材として機能させることが可能であれば、 J_c 特性や電気的安定性等の諸特性を損なうことなく、Nb₃Sn 線材の高強度化が可能であると考えている。また、内部マトリックス補強は、これまでの線材の製造設備の変更や拡充を要しないために、高強度化による製造コストの上昇を抑制するものと考えられる。

現在、我々は、Cu 系合金材料における代表的な強化法の1つである固溶強化機構を用いた内部マトリックス補強による新しい高強度 Nb₃Sn 線材の可能性を探っている。

2. 固溶強化による内部マトリックス補強の原理

2.1 Cu 合金における固溶強化機構

一般的に、Cu 系金属材料における代表的な強化機構は、結晶粒の微細化をはじめとして、固溶強化あるいは析出強化などが存在する。中でも、固溶強化は、歴史的に古くから知られた技術であり、青銅 (Cu-Sn) や黄銅 (Cu-Zn) など

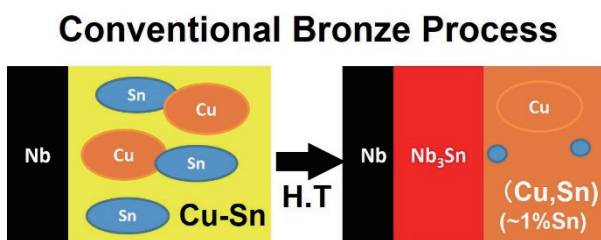


Fig. 1 Principle of the “Bronze process” in the Nb₃Sn wire.

は固溶強化機構によって機械強度が向上された代表的な合金であると言える。固溶強化は、金属材料学的には金属母相中に固溶した異種溶質元素と転位との相互作用によって強化されることであり、主に母相金属の原子半径と固溶する溶質原子の原子半径の違いによる格子ひずみや溶質原子による剛性率 (ヤング率相当) の変化で説明できる。

R. L. Fleischer は、種々の Cu 系二元合金における格子定数や剛性率の変化を固溶強化機構における溶質元素種の効果として整理している。1 at% 添加あたり種々の溶質元素における Cu 系二元合金の降伏強度の増加率を Fig.2 に示す⁸⁾。図中の横軸は、Cu 原子と溶質原子間の原子サイズの差によって生じる歪場 (ϵ_b) と剛性率 (ϵ_G) 2つの因子の相関を示しており、固溶強化においては剛性率の寄与よりも歪場の寄与の方が大きいと考えられる。そして、降伏強度の増加率は、溶質元素種に強く依存することを示した。しかしながら、溶質元素の固溶量が違う場合には、固溶強化機構における溶質元素の効果はこの限りではない。つまり、Cu 合金における固溶強化には溶質元素種の選択とその固溶量の最適化が重要であることが示唆されている。

2.2 三元系合金による内部マトリックス補強の原理

ブロンズ法線材における固溶強化機構による内部マトリックス補強は、Nb₃Sn 相生成後の線材母材に固溶強化因子である溶質元素が均質に残存し、そしてその溶質元素による固溶体が形成することで可能であると考えている。Fig.3 にブロンズ法における内部マトリックス補強の原理を示す。内部マトリックス補強では、Nb₃Sn 相生成に寄与する Cu 及び Sn、そして Fig.2 に示すような種々の固溶強化因子となる溶質元素から構成する三元系合金を線材母材として使用する。通常のブロンズ法と同様に、熱処理にて Nb フィラメントと三元系母材の間の拡散反応によって Nb₃Sn 相が生成される。その際、溶質元素は、線材母材に残存し Cu 系

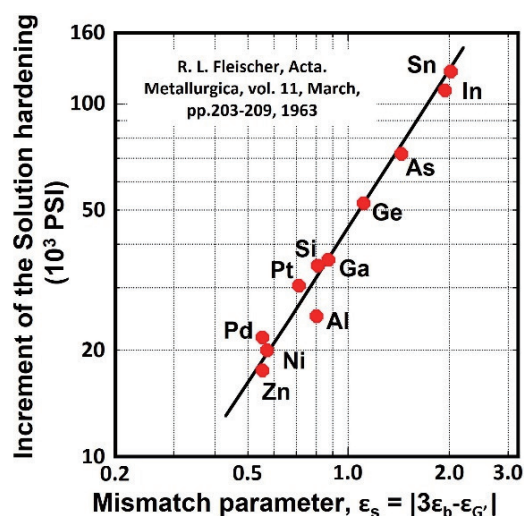


Fig. 2 Increment in yield strength of metal Cu alloy having various 1 at% additional solute elements⁸⁾.

Internal Matrix Reinforcement

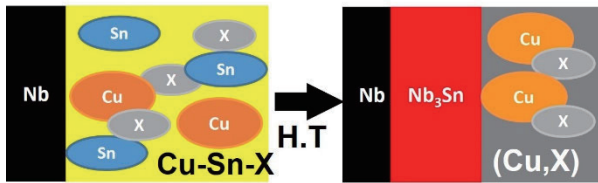


Fig. 3 Principle of the “Internal matrix reinforcement” in the Nb₃Sn wire.

Table 1 Several matrix compositions of the internal matrix reinforced Nb₃Sn multifilamentary wires in this study.

Sample code	Nominal matrix composition (mass%)			
	Cu	Sn	Zn / In	Ti
10 Zn	Bal.	10.0	10.0 (Zn)	0.3
5.0 In	Bal.	10.0	5.0 (In)	0.3
2.0 In	Bal.	14.0	2.0 (In)	0.3
16 Sn (Ref.)	Bal.	16.0	-----	0.3

固溶体の形成に寄与する。そして、Cu系固溶体がNb₃Sn相を覆うように形成するためにNb₃Sn相を直接的に保護するような補強材として作用するような機構を考案した。

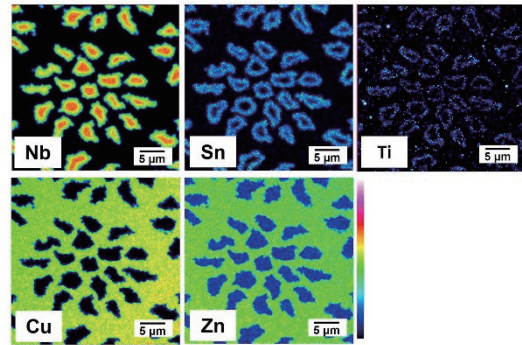
本研究ではFig.2で示した1at%添加あたりのCu母相の降伏強度の増加率の違いから、Zn元素とIn元素を固溶強化因子となる溶質元素とした。また、これらの元素を含む三元系（Cu-Sn-Zn及びCu-Sn-In）合金を溶製する際には、0.3mass%の微量Tiも添加した。Ti添加は、Nb₃Sn線材において高磁場中のJ_c特性を改善するためである⁹⁾。その後、Cu-Sn-Zn-(Ti)及びCu-Sn-In-(Ti)三元系合金を用いたNb₃Sn極細多芯線材（芯数：7771及び銅比：1.30）を試作した。**Table.1**に試作した内部マトリックス補強Nb₃Sn線材における三元系合金組成を示す。以後、試作した線材を表に示した10Zn、5.0Inそして2.0In試料と称する。試作した線材に加えて市販のブロンズ法Nb₃Sn線材（以後、16Sn試料と称する。）について、Ar雰囲気中にて550℃×100hrs+650℃×100hrsの二段熱処理を実施した。

3. 内部補強線材の母材における微細組織と硬度

3.1 二段熱処理後の内部マトリックス補強Nb₃Sn線材の微細組織観察

二段熱処理後の各種三元系ブロンズ合金の相変態を検討するために、電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer; EPMA）を用いて線材母材断面における元素分布を評価した。EPMAによる二段熱処理後の各種三元系ブロンズ合金を母材としたNb₃Sn極細多芯線材断面における元素分布を**Fig.4**に示す。Fig.4(a)及び(b)は、それぞれ10Zn及び5.0In試料である。10Zn及び5.0In試料ともに、三元系合金母材中のほぼ全量のSn元素がNbフィ

a) Cu-10Sn-10Zn-0.3Ti/Nb (10Zn), 7771 Nb filaments



b) Cu-10Sn-5.0In-0.3Ti/Nb (5.0In), 7771 Nb filaments

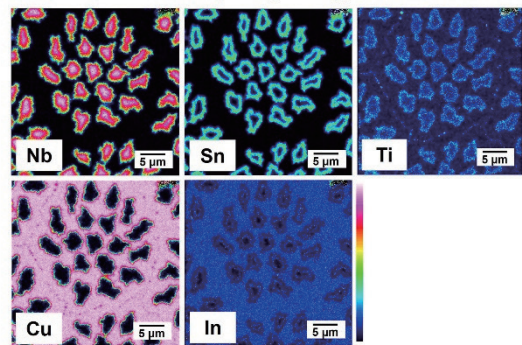


Fig. 4 Element distribution mappings of the cross-sectional area in Nb₃Sn multifilamentary wires using Cu-10 Sn-10 Zn-0.3 Ti and Cu-10 Sn-5.0 In-0.3 Ti ternary alloy matrices after two-step heat treatment. (a) is 10 Zn, and (b) is also 5.0 In sample.

ラメントに拡散し、Nbフィラメントの周囲にNb₃Sn相が生成していることが分かる。また、Nb₃Sn相生成熱処理後の線材母材では、Cuと各溶質元素が均質に分布し、溶質元素であるZnやInの組成は熱処理前とほぼ一致していた。以上のことから、各溶質元素はNb₃Sn相生成を阻害することなく、熱処理後も母材に均質に残存することでCu固溶体の形成に寄与すると示唆された。

次に、二段熱処理後の母材におけるX線回折法（X-ray Diffraction; XRD）による相同定を実施した。X線は、コリメータにて100μm径に絞ることで、線材母材のみの微小領域に照射した。**Fig.5**に10Zn及び5.0In試料における二段熱処理後の線材母材領域のXRD図形を示す¹⁰⁾。16Sn試料は、市販のブロンズ法線材であり、参照試料とした。熱処理後の16Sn試料の線材母材は、Cu単相の(200)と同定され、16Sn試料ではFig.1に示すように、熱処理によってCu-Sn合金から微量のSnが残留したCu相に相変態したことを示唆された。一方、三元系合金を用いた10Zn及び5.0In試料のCu(200)回折ピークは、16Sn試料と比較して低角度側にシフトしていた。Braggの法則によれば、この回折ピークシフトは格子定数が長くなることを意味している。また、Fig.5の低角度側にシフトした回折角度にて得られる面間隔から見積もられる格子定数は、(Cu, Zn)及び(Cu, In)固溶体の格子定数とほぼ一致していた。以上のEPMA及びXRDの結果か

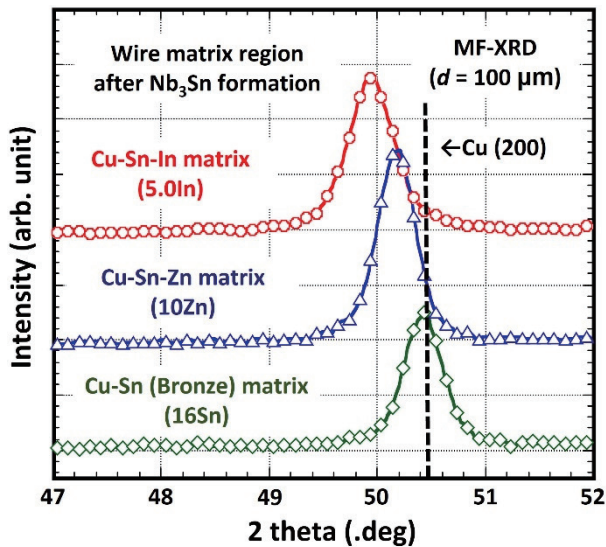


Fig. 5 X-ray diffractions of the wire matrix area in various Nb₃Sn multifilamentary wires after the Nb₃Sn synthesis heat treatment¹⁰⁾.

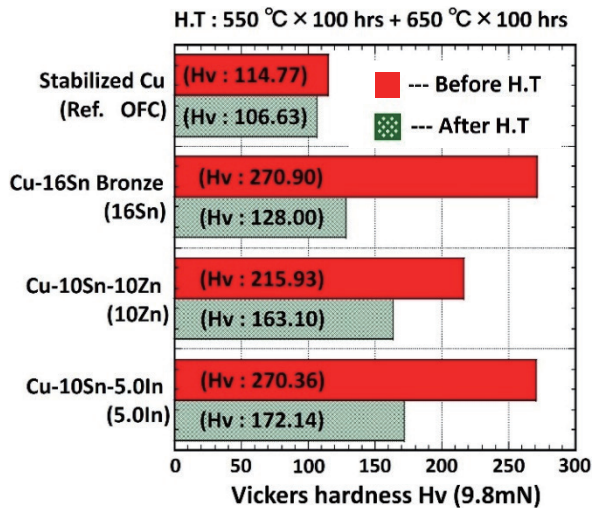


Fig. 6 Comparisons of Vicker's hardness between the various Nb₃Sn multifilamentary wires using ternary alloy matrix before and after two-step heat treatment¹⁰⁾.

ら、10 Zn 及び 5.0 In 試料の母材は、熱処理後に均質な (Cu, Zn) 及び (Cu, In) 固溶体に相変態していると考えられる。

3.2 熱処理前後における線材母材の硬度変化

三元系合金を母材として用いることで Nb₃Sn 相生成後に母材は固溶体に相変態していることから、母材の機械強度は向上することが期待できる。Fig.6 に各種線材における二段熱処理前後のビッカース硬度の変化を示す¹⁰⁾。比較として、安定化銅として付与した無酸素銅 (OFC) も測定することで、純銅のビッカース硬度とした。10 Zn, 5.0 In 及び 16 Sn 試料における熱処理前のビッカース硬度は、OFC と比較して著しく高い値を示した。これは、Sn や Zn 及び In 元素等が Cu 母相に固溶することによる固溶強化機構が作用したためと考えている。一方、熱処理後のビッカース硬度は、

熱処理前と比較して低い値を示した。これは、Nb₃Sn 相生成のために母材からほぼ全量の Sn 元素が消費されたためである。また、10 Zn 及び 5.0 In 試料のビッカース硬度は、16 Sn 試料と比較して約 40 % 高い値を示した。これは、熱処理後も Zn や In 元素が均質に残存し、固溶体を形成したためである。加えて、Fig.2 で示された固溶強化機構における溶質元素種の効果やビッカース硬度の結果から、Zn 元素よりも In 元素の方が固溶強化機構による内部マトリックス補強に対して効果的な溶質元素であると考えられる。

このように、Cu-Sn-Zn-(Ti) 及び Cu-Sn-In-(Ti) 三元系合金を通常の Cu-Sn 二元系ブロンズ合金に用いることだけで、熱処理後にはビッカース硬度の高い (Cu, Zn) 及び (Cu, In) 固溶体に相変態し、Nb₃Sn 相を直接的に保護するような補強材として作用することが期待でき、固溶強化機構による“内部マトリックス補強”は可能であると考えられる。

4. 圧縮応力印加下での臨界電流特性の変化

4.1 圧縮応力印加下での臨界電流測定方法

核融合原型炉における大電流導体の基本設計としては、ITER にて成熟しつつあるケーブルインコンジット (Cable in Conduit; CIC) 形式を採用する方向で検討が進んでいる。CIC 導体は、基本的に複数の Nb₃Sn 線材と電氣的・熱的安定化を目的とする Cu 線とが撚られたバンドルを複数回の撚線加工を繰り返す高次撚工程を経て製造される。この場合、Nb₃Sn 線材の高強度化において、圧縮応力による導体性能の劣化が注目される。CIC 導体中の Nb₃Sn 素線同士が点接触する箇所が相当数存在する導体構造となり、導体通電時の巨大な電磁力印加によって発生する応力が接触箇所にて圧縮応力として集中することで Nb₃Sn 相が破壊され、導体特性が劣化することが指摘されている¹⁾。そこで、Cu-Sn-Zn-(Ti) 及び Cu-Sn-In-(Ti) 三元系合金を用いた内部マトリックス補強 Nb₃Sn 線材について、高磁場・圧縮応力印加下での I_c 特性評価を実施した。高磁場・圧縮応力印加下での I_c 測定は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの設備を使用させて頂いた。Fig.7 に圧縮応力印加下での I_c 測定方法の概要図と圧縮応力印加機構 I_c 測定プローブへの試料セットアップの写真を示す¹¹⁾。圧縮応力 (σ) は、SUS 製のレバーにある GFRP 製の矩形圧子を介して線材に印加された荷重 (P) 及び線材と GFRP 製の矩形圧子との間の接触面積 (S) から、以下の式にて算出した。

$$\sigma \text{ (MPa)} = P \text{ (N)} / S \text{ (mm}^2\text{)} = P / WD \quad (1)$$

ここで、W は GFRP 矩形圧子の幅 (3 mm)、D は Nb₃Sn 線材の直径である。また、圧縮変形による特性変化を評価するために電圧端子は GFRP 矩形圧子を挟むように取り付けられた。なお、本研究では直流四端子法にて I_c 測定を実施し、I-V 曲線にて 1.0 μV/cm の電界が発生した電流値を I_c と定義した。Fig.7 (b) に示すように線材材料が取り付けられた圧縮応力

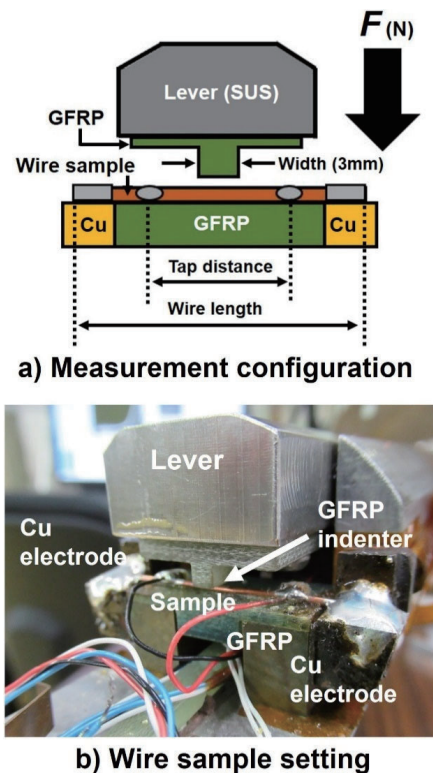


Fig. 7 Schematic illustration of the I_c measurement under compressive stress and a photograph of the sample set-up on the I_c measurement probe with the compressive stress application mechanism¹¹⁾.

印加機構 I_c 測定プローブを 18 T 超伝導マグネットに挿入し、4.2 K、15 T の環境にて I_c 測定を実施した。まず、圧縮変形前における I_c 値 (I_{c0}) を、そして様々な圧縮応力下での I_c 値 ($I_c\sigma$) を測定した。圧縮応力印加による I_c 特性の劣化は、 $I_c\sigma$ を I_{c0} で割った規格化 I_c ($I_c\sigma/I_{c0}$) にて評価することにした。

4.2 圧縮応力印加下での臨界電流特性の変化

各種三元系合金を母材とした Nb_3Sn 極細多芯線における圧縮応力印加による I_c 特性の変化を Fig.8 に示す。CuNb 補強 Nb_3Sn 線材における圧縮応力印加による I_c 特性の変化も比較として破線にて示す¹²⁾。95 % I_c (圧縮応力印加前の I_c を基準にして 5 % 低下した I_c) が得られる圧縮応力については、16 Sn 試料 (通常のプロンズ法線材) では約 50 MPa であった。一方、10 Zn 及び 5.0 In 試料ではそれぞれ約 100 MPa、150 MPa と見積もられ、三元系合金を母材として用いることで明らかに圧縮応力印加による I_c 劣化の抑制を確認した。これは、Zn や In 元素が母材内に残留することによる硬度の高い固溶体が形成し、これら固溶体が Nb_3Sn 相を直接的に保護する補強材として作用したためと考えられる。微細組織や I_c 特性の変化から、Cu-Sn-Zn 及び Cu-Sn-In 三元系合金を線材母材として用いた内部マトリックス補強が可能であることが示された。

次に、内部マトリックス補強における溶質元素の効果に

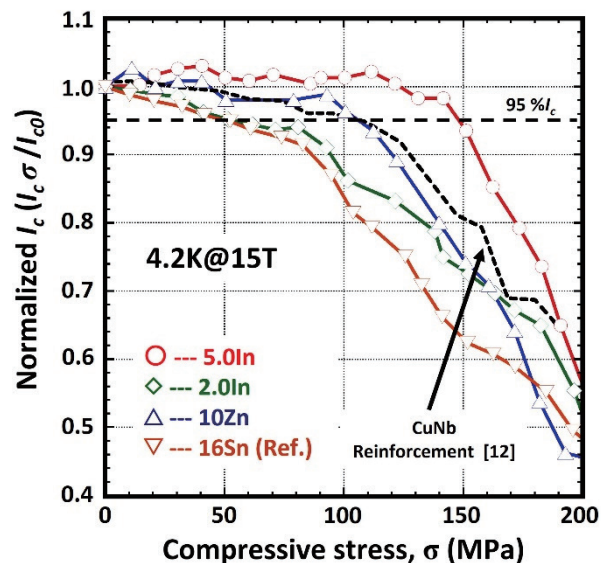


Fig. 8 I_c degradation by compressive stress in several internal matrix reinforced Nb_3Sn multifilamentary wires using ternary bronze alloy matrices.

ついて検討した。10 Zn 試料と比較して 5.0 In 試料の方が圧縮応力印加に対して高い耐性が観察された。これは、Fig.2 に示したように、固溶強化機構において In 元素は Zn 元素よりも格段に効果的な溶質元素であるためと考えている。一方で、Cu-Sn-In 三元系合金中の In 組成によって、圧縮応力印加による I_c 劣化挙動が大きく変化していた。2.0 In 試料では、16 Sn 試料よりも I_c 劣化は抑制されるものの、5.0 In 試料よりは I_c 劣化は大きい。固溶強化機構による内部マトリックス補強は、Cu-Sn-In 三元系合金における In 元素の固溶量が重要なパラメータであることが示唆され、効果的な内部マトリックス補強を得るには 5 mass % 以上の組成が必要であることが分かった。

CuNb 補強線材の I_c 特性は、圧縮応力印加に対して 16 Sn 試料と同様に単調に劣化するものの、CuNb 合金補強のない 16 Sn 試料と比較して抑制される傾向にあり、これは線材最外周に配置された安定化銅と線材母材の間に挿入された CuNb 合金が補強材として有効に機能していることを示唆され、CuNb 合金補強は Nb_3Sn 線材の高強度化に寄与する手法の一つであると考えられる。一方で、CuNb 強化線材の 95 % I_c が得られる圧縮応力は約 100 MPa であり、5.0 In 試料よりも約 50 MPa 低い値であった。特に、5.0 In 試料では約 120 MPa の圧縮応力まで圧縮応力印加前の I_{c0} 特性を維持していることは大変興味深い。このように、5.0 In 試料は、CuNb 補強と比較して圧縮応力下での I_c 劣化抑制効果が大きく、そして圧縮応力印加による I_c 劣化挙動に違いがあることが示唆された。CuNb 補強線材及び内部マトリックス補強線材における圧縮応力による I_c 劣化抑制効果の差は、 Nb_3Sn 線材の高強度化に寄与する補強材の配置が起因していると考えている。CuNb 補強線材の場合、CuNb 合金

が線材母材を囲むように配置されて外部からの応力やひずみに耐えるという思考である。しかしながら、 Nb_3Sn 相は機械的硬度の低いCu相の中に生成しており、CuNb合金を硬度の低いCu相の周囲に配置しても Nb_3Sn 相を直接的に保護する効果が低く、圧縮応力の印加による I_c 劣化が進んだものと考えている。一方、Cu-Sn-In三元系合金を母材として用いた内部マトリックス強化の場合では、全ての Nb_3Sn 相フィラメントを囲むように機械的硬度の高い(Cu, In)固溶体が形成され、生成した固溶体が各々の Nb_3Sn フィラメントにおける機械的な保護材料として効果的に作用したために、 I_c 劣化抑制効果が大きくなったと考えている。

また、CuNb補強線材の線材諸元において、安定化銅の一部をCuNb合金に置き換えられており、銅比は著しく小さくなると推察できる¹²⁾。このために、電気的な安定化と高強度化をトレードオフした線材であると言えるであろう。一方で、本研究で試作した三元系ブロンズ合金を用いた内部マトリックス補強 Nb_3Sn 極細多芯線の銅比は1.30であることから、比較したCuNb補強線材よりも大きく、電気的な安定性が高くなることが推定される。従って、内部マトリックス補強は電気的な安定化と高強度化をトレードオフせずにこれらを両立することが期待できる点において優位性があると考えている。

4.3 今後の課題

ブロンズ法 Nb_3Sn 線材の高強度化に対する方法論として、三元系合金を線材母材として用いた内部マトリックス補強を提案し、Cu-Sn-In三元系合金を線材母材として用いることで容易に高強度化が可能であることを示した。明瞭な高強度化を見出すためには、In元素を溶質元素とした場合には5mass%以上のIn組成が必要であることが示唆され、更なるプロセスの高度化に向けては、Cu-Sn-In三元系合金組成の最適化が重要である。

Cu-Sn-In三元系合金組成の最適化において、最大の課題は J_c 特性の改善である。一般的なブロンズ法 Nb_3Sn 線材における J_c 特性の改善には、 Nb_3Sn 相の体積分率を上げることが最も効果的である。Cu-Sn-In三元系合金においても同様で、Cu-Sn-In三元系合金中のSn組成は、生成する Nb_3Sn 相の体積分率に直接的に効くパラメータである。そのため、5mass%以上のIn組成を維持しながら可能な限り高いSn組成を実現することが理想的である。しかしながら、Sn組成とIn組成の間にはトレードオフの関係を有するために、三元系合金組成の最適化を複雑にしている。

一例として、Fig.9に5.0In試料(Cu-10.0Sn-5.0In-0.3Ti)よりも高Sn濃度化したCu-Sn-In三元系合金(Cu-14.0Sn-5.0In-0.3Ti)のSEM写真を示す。比較として、加工性が良好な通常のブロンズ合金(Cu-14.0Sn-0.3Ti)も示す。Fig.9(b)に示す加工性の良好なブロンズ合金の微細組織において、明らかな異相の生成は確認できず、ナノサイズのCuSnTi相が分散した単相であり、良好な加工性は単相であることに

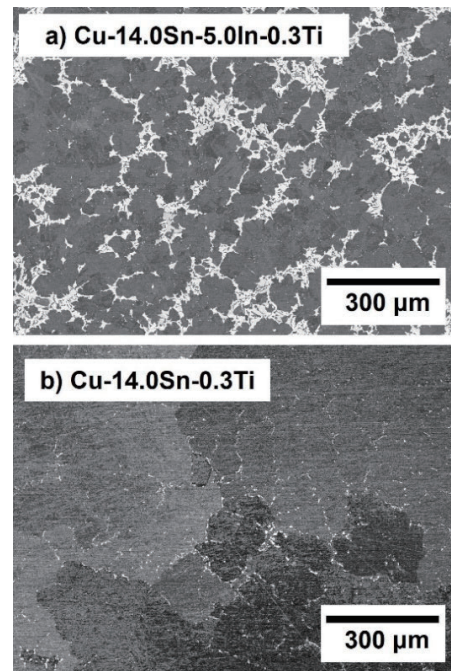


Fig. 9 Typical SEM images of the Cu-Sn-In ternary bronze alloys. (a) is the Cu-14 Sn-5.0 In-0.3 Ti and (b) is also the Cu-14 Sn-0.3 Ti alloys.

起因している。一方で、Fig.9(a)に示す5mass%のIn組成を維持しながら高Sn濃度化された三元系合金では、合金母材中にマイクロサイズの大きなCu-Sn-In-Tiで構成される析出相が生成し、この析出相は三元系合金の加工性を著しく低下させ、結果的に線材加工中での断線を誘発させる。従って、5mass%以上のIn組成を維持しながらの高Sn濃度化は、マイクロサイズのCu-Sn-In-Ti析出相における微細組織の改善、例えば熱間鍛造等による微細化(微粒子化)等が重要となる。

本研究では、Zn元素やIn元素を溶質元素とした三元系ブロンズ合金による内部マトリックス補強について検討してきたが、他にもCuに固溶する元素は多く存在し、中でもTi元素を溶質元素として検討することも興味深いと考えている。何故ならば、Cu-Ti二元系合金の格子定数及び引張強度は、Ti添加量の増加に伴って著しく大きくなる傾向にあり、本研究で明らかとなったIn元素と同等あるいはそれ以上の効果が期待できるからである^{13,14)}。一般的に微量Ti添加は、 Nb_3Sn 線材における高磁場での J_c 特性改善に有効であることが知られている⁹⁾。本研究においても三元系合金への微量Ti添加は行っているが、これは高磁場での J_c 特性改善効果を目的としたものであり、微量添加であるために高強度化には寄与しない。仮に、Fig.3に示す内部マトリックス補強の原理のように、高強度化を目的に多くのTi元素添加することで、母材に残存するTi元素が固溶体を形成する溶質元素として振る舞い、母材が(Cu,Ti)固溶体に相変態することが可能であれば、(Cu,Zn)や(Cu,In)と同様

に Nb₃Sn 相の保護材として作用することが期待できる。しかしながら、合金組成における Ti 組成の増加に伴って Nb₃Sn 相への過剰 Ti 添加も促進されることも予想され、それによる Nb₃Sn 線材の高磁場での J_c 特性を大幅に低減させる可能性もあることを留意したい。

5. まとめ

現在、我々は金属材料における代表的な強化法の 1 つである固溶強化機構を用いた内部マトリックス補強による新しい高強度 Nb₃Sn 線材の可能性を探っている。Zn 元素や In 元素を溶質元素とした三元系ブロンズ合金を線材母材として用いることで、これまでと同様に Nb₃Sn 相生成のための Sn 源としてだけでなく、Nb₃Sn 相生成熱処理後の相変態にて生成した Cu 系固溶体による Nb₃Sn 相の保護材としても有効に作用していることが分かった。また、ブロンズ合金の三元化に資する溶質元素としては、Zn 元素よりも In 元素の方が適していると考えられる。

今後の内部マトリックス補強の更なる高度化に向けては、ブロンズ合金の三元系化に伴う合金組成の最適化が挙げられ、特に高 In 濃度を維持した上での J_c 特性に寄与する高 Sn 濃度化は重要である。

6. 謝辞

本研究は、核融合科学研究所核融合工学プロジェクトの一環で実施されており、核融合科学研究所運営交付金 (UFFF036) 及び核融合科学研究所一般共同研究の支援を頂いた。また、科学研究費補助金 (基盤研究 (B) 16H04621 及び 20H01889) の助成も受けて実施された。加えて、強磁場・圧縮応力下中での臨界電流測定については、東北大学金属材料研究所国際共同利用・共同研究拠点 (GIMRT) の採択 (19H0012 及び 20H0012) を受けて、強磁場超伝導材料研究センターの設備を使用させて頂いた。ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) A. Devred, I. Backbier, D. Bessette, G. Bevilard, M. Gardner, C. Jong, F. Lillaz, N. Mitchell, G. Romano and A. Vostner: "Challenges and status of ITER conductor production," *Supercond. Sci. and Tech.*, **27**, (2014), 044001
- 2) J. W. Ekin: "Strain scaling law for flux pinning in practical superconductors. Part 1: Basic relationship and application to Nb₃Sn conductors," *Cryogenics*, **20**, (1980), 611-624
- 3) J. Kondoh, M. Umeda, K. Arai, H. Tateishi, K. Agatsuma and G. Iwaki: "Influence of Ta-reinforcement geometry in Nb₃Sn wires," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, no. 2, (2003), 3378-3381
- 4) K. Watanabe, S. Awaji, K. Katagiri, K. Noto, K. Goto, M. Sugimoto, T. Saito, and O. Kohno: "Highly strengthened multifilamentary (Nb, Ti)₃Sn wires stabilized with CuNb composite," *IEEE Trans. Magn.*, **30**, no.4, (1994), 1871-1874
- 5) S. Murase, S. Nakayama, Y. Yamada, K. Shimanaka, M. Tezuka, N. Shiga, K. Watanabe, and N. Kobayashi: "Highly-strengthened alumina-

- copper alloy matrix (Nb,Ti)₃Sn conductor fabricated by using the tube process," *IEEE Trans. Magn.*, **32**, no.4, (1996), 2937-2940
- 6) H. Sakamoto, M. Higuchi, S. Endoh, Y. Nagasu, A. Kimura, K. Wada, S. Meguro and M. Ikeda: "(Nb,Ti)₃Sn superconducting wire reinforced with Nb-Ti-Cu compound," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **10**, no. 1, (2000), 1008-1011
- 7) G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe, K. Miyoshi and A. Kimura: "Transport characteristics of a CuNb/Nb₃Sn superconducting coil fabricated using a react and wind method," *Supercond. Sci. and Tech.*, **16**, (2003), 1082-1085
- 8) R. L. Fleischer: "Substitutional solution hardening," *Acta Metallurgica*, **11**, March, (1963), 203-209
- 9) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima: "Composite-processed Nb₃Sn with titanium addition to the matrix," *Journal of Appl. Phys.*, **47**, (1983), 1115-1122
- 10) Y. Hishinuma, H. Oguro, H. Taniguchi, S. Awaji and A. Kikuchi: "Mechanical strength evaluation of the internal matrix reinforced Nb₃Sn multifilamentary wires using Cu-Sn-In ternary alloy matrix," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **30**, no.4, (2020), 6001104
- 11) Y. Hishinuma, H. Oguro, H. Taniguchi, S. Awaji, and A. Kikuchi: "Suppression of the critical current degradation under the compressive stress on the internal reinforcement bronze processed Nb₃Sn wire using Cu-Sn-In ternary bronze alloy matrix," *Fusion Eng. Des.*, **168**, (2021), 112365
- 12) K. Watanabe, H. Oguro, S. Awaji, H. Kumakura, M. Sugimoto, and H. Tsubouchi: "Rutherford flat cable composed of CuNb-reinforced Nb₃Sn strands," *AIP Conf. Proc.*, **1574**, (2014), 186-191
- 13) (公社) 日本金属学会 編: 「金属データブック (改訂 4 版)」, 丸善株式会社, 東京 (2004), 43
- 14) Y. Hishinuma, H. Taniguchi, T. Mizuta, Y. Mizuta and A. Kikuchi: "Investigation of the Cu based binary alloys and the internal matrix reinforcement bronze processed Nb₃Sn wires," *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1867**, (2021), 012019

菱沼良光 1971年生。1994年東海大学工学部金属材料工学科卒業。1996年同大学大学院工学研究科博士前期課程(金属材料工学専攻)修了。1999年筑波大学大学院工学研究科博士課程(物質工学専攻)修了。2001年より文部科学省核融合科学研究所大型ヘリカル研究部装置技術研究系助手。2014年大学共同利用機関法人自然科学研究機構核融合科学研究所ヘリカル研究部核融合システム研究系准教授。主に先進核融合装置を指向した V₃Ga, MgB₂ 低放射化超伝導線材及び高強度 Nb₃Sn 線材の研究開発に従事。低温工学・超電導学会, 日本金属学会, プラズマ・核融合学会会員。博士(工学)。

菊池章弘 1996年米国ブルックヘブン国立研究所訪問研究員。1998年東海大学大学院工学研究科博士課程後期修了。同年科学技術庁金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)に入所。2006-2007年米国フェルミ国立加速器研究所訪問研究員。現在、物質・材料研究機構低温超伝導線材グループグループリーダー。主に Nb₃Al 等 A15 型化合物系超伝導線材に関する研究開発に従事。低温工学・超電導学会, 日本金属学会, 日本応用物理学会会員。博士(工学)。

谷口博康 1964年5月生。1983年和歌山県立和歌山工業高等学校卒業。1987年(株)大阪合金工業所入社。品質保証業務に従事。低温工学・超電導学会, 日本金属学会会員。博士(工学)。

小黒英俊 2009年東北大学大学院工学研究科博士課程後期(応用物理学専攻)修了。2009年4月より茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター博士研究員。2010年9月より東北大学金属材料研究所助教。2016年4月より東海大学工学部材料科学科講師。主に超伝導線の機械特性評価, 超伝導線材開発に関する研究に従事。低温工学・超電導学会, 応用物理学会, 金属学会会員。博士(工学)。

淡路 智 1965年7月15日生。1988年広島大学理学部物理学科卒業。1990年同大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程前期修了。同年4月より東北大学金属材料研究所に勤務。同研究所助手・准教授を経て, 2016年より同教授。主に超伝導材料の基礎物性研究および強磁場マグネットの開発に従事。低温工学・超電導学会, 応用物理学会, 日本金属学会, 磁気科学学会会員。博士(工学)。

室賀健夫 1956年生。1979年東京大学工学部原子力工学科卒業。1984年同大学大学院工学研究科博士課程(原子力工学専攻)修了。1995年核融合科学研究所教授。2022年核融合科学研究所特任教授。主に核融合炉材料の研究開発に従事。プラズマ・核融合学会会員。工学博士。