

## Nb<sub>3</sub>Sn 用高 Sn ブロンズ中の Ti 基三元化合物の挙動 Behavior of Ti Based Ternary Compounds in High Tin Bronze for Nb<sub>3</sub>Sn

谷口 博康 (大阪合金); 長村 光造 (応科研); 菊池 章弘 (NIMS); 水田 泰次 (大阪合金)  
TANIGUCHI Hiroyasu (OAW); Kozo Osamura (RIAS); KIKUCHI Akihiro (NIMS); Taiji MIZUTA (OAW)  
E-mail: taniguchi@osakagokin.co.jp

### 1. はじめに

Nb<sub>3</sub>Sn 超電導線材の代表的な製造方法としてブロンズ法は知られている。ブロンズ法は Nb フィラメントに Cu-Sn 合金 (ブロンズ) を接触させて、相互拡散反応により Nb<sub>3</sub>Sn 金属間化合物を形成させる製法である。これまでに、Nb<sub>3</sub>Sn の超電導特性を向上させるために様々な第三元素添加が検討されてきており、特に Ti は有効な元素で実用ブロンズに添加されている。Ti は Nb<sub>3</sub>Sn に取り込まれて高磁界特性を向上させることが知られているが[1,2]、ブロンズ法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の製造過程における熱間押出やダイス引き抜き加工等において、原料ブロンズの加工性改善にも寄与していることが最近明らかになってきた。ブロンズ中の Sn 濃度が  $\alpha$  相の Sn 固溶限 (9.1 at%Sn) 以下の場合には、Ti が Sn 及び Cu と三元化合物を形成することで  $\alpha$  相中の実質的な Sn 濃度を低下させ、冷間加工がより容易になる[3]。さらに Sn 固溶限を上回る高 Sn 濃度ブロンズでは、Ti 基三元化合物が形成されることで、加工を阻害する粗大な  $\delta$  相 (Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>) の析出が抑制され、冷間加工性が格段に向上する[4,5]。また、一般に銅合金は、400°C 近傍の中高温領域での延性が低下する中間温度脆性を示すが[6]、Ti 添加したブロンズではそれが顕著に改善していることが実験的に示されており[5]、その改善のメカニズムについては今後の研究が待たれる。

以上のような実用的な観点から、Ti を含むブロンズの固相における金属組織の研究が重要になり、その基礎となる状態図の知見が必要となる。Cu-Sn-Ti 三元系状態図については、過去に奈賀等による液相面についての報告があるが[7]、固相での不変系反応を含む状態図変化は明らかとなっていない。特に Cu-Sn-Ti 三元系では、二種類の Ti 基三元化合物、CuSn<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub> 相 (Ti135) 並びに CuSnTi 相 (Ti111) の存在が報告されており[3,7]、これらの相安定性が超電導線材の製造工程に影響する事が予測される。本研究では、Cu-Sn-Ti 三元系ブロンズ合金の固相における組織変化を詳細に調査し、Ti 基三元化合物の熱安定性について明らかにしたので報告する。

### 2. 実験方法

原料に電気銅板材 (純度 3 Nup)、Sn 塊材 (純度 3 Nup) 及び Ti パイプ材 (純度 2.5 Nup) を用い、黒鉛坩堝を直接水冷しながら一方向凝固させる水田式溶製法 (Fig. 1) により実験合金を溶製した。配合組成は Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti とした。溶製塊から約 10 mm 角の立方体ブロックを複数個切り出し、所定の温度と時間の熱処理を大気中で行った。熱処理後は、炉内から素早く試料を取り出して水冷急冷し、熱処理条件下の組織の凍結を行った。

熱処理後の試料は鏡面研磨を行った後、電界放出型電子線マイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製 JXA-8500F) で組織観察及び組成分析を行った。EPMA での定量分析は加速電圧 15 kV、照射電流 20 nA で、ZAF・補正法により行い、元素マッピングは加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA で、ステージスキャン法 (1000 倍) にて各元素の特性 X 線を検出した。得られた特性 X 線強度をしきい分けして、析出粒子の面積を画像解析により求めた。

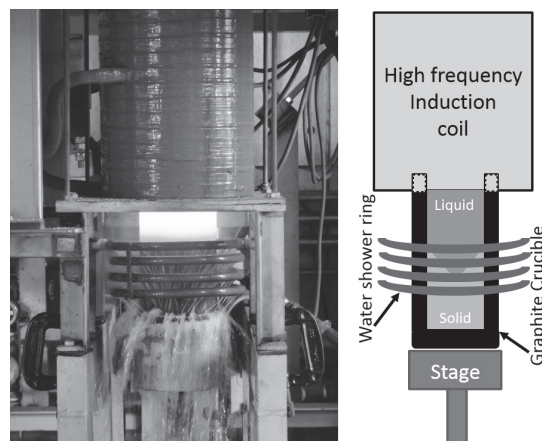


Fig. 1 Photograph of the experimental equipment for the melt-solidification process (Mizuta method).

### 3. 実験結果と考察

先に奈賀等は、Cu-Sn-Ti 三元系において CuSn<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub> 相と CuSnTi 相 (以下 Ti135 相及び Ti111 相と略す) の存在を報告している[3]。本研究においても、それら二種類の Ti 基三元化合物が EPMA による定量分析で確認された。そこで本研究では、Ti 元素のマッピングを行い、Ti の特性 X 線強度を Ti 濃度と近似して、画像解析により Ti135 相と Ti111 相の割合を求めた。Fig. 2 は、550°C の熱処理における Ti135 相と Ti111 相の面積割合の時間依存性である。凝固後の組織では、Ti135 相の面積が多く全体の 9 割以上を占める。その後、熱処理時間の経過とともに Ti111 相の面積比が急激に増加し、30 min を過ぎ 60 min になると割合が反転して、Ti111 相が主相となる。300 min を過ぎると面積の変化は緩慢になるが、依然として 1440 min においても Ti111 相の増加割合が正であることがわかる。熱平衡に達するためには更に時間がかかると推定されるが、550°C では Ti135 相から Ti111 相への相変態が起こると断定される。次いで、550°C で 1440 min の熱処理を行って Ti111 相が主相となった試料を初期状態とし、750°C での Ti135 相及び Ti111 相の面積割合の時間変化を調べた。Fig. 3 はその結果であるが、750°C では、わずか 30

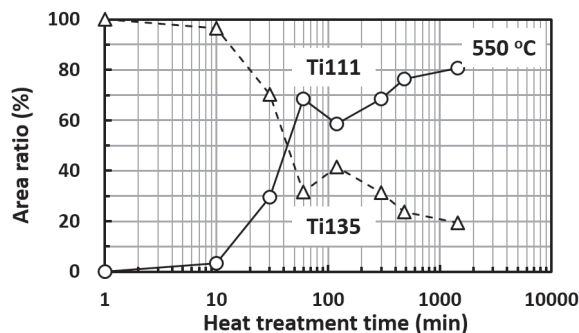


Fig. 2 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 550°C.

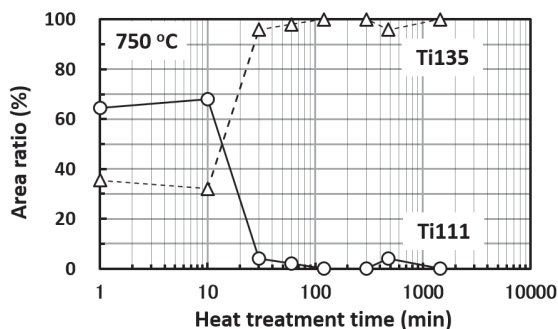


Fig. 3 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 750°C.

min の等温保持で面積比が逆転し、Ti135 相が Ti111 相よりも大幅に多くなることがわかった。その後、100 min の熱処理で Ti135 相の面積比はほぼ 100% になり、熱平衡状態に達している。550°C での相変態と比較すると、750°C の高温では熱平衡に達する変態時間が短くなると推定される。このように、Ti 基三元化合物相は高温では Ti135 相、低温では Ti111 相が主に存在することが本研究により明らかとなった。

これらの結果から、Ti 基三元化合物相は高温では Ti135 相、低温では Ti111 相が主に存在することが実験的に明らかとなった。そこでこれら二つの相の存在割合の温度依存性について検討した。

凝固後の材料より切り出した小型ブロックを 600°C で 12000 min と十分に長時間熱処理を行った。600°C では、550°C よりも Ti111 相への相変態がより加速され、9 割以上が Ti111 相となる。このような試料を出発試料とし、さらに追加の熱処理として、560°C から 730°C の間で、10°C 間隔の各温度で 120 min 保持し、その後速やかに水冷した試料を作成した。それぞれの試料における二つの Ti 基三元化合物相の割合の変化を Fig. 4 にまとめた。560°C で 120 min 保持では、ほぼ、追加熱処理前の出発試料の組織と同様で、Ti111 相の面積比は約 9 割を占める。その後熱処理温度を徐々に高温にしていくと、Ti111 相の面積比は非常に緩やかであるが増加しており、670°C における Ti 基三元化合物は Ti111 相のほぼ単相となっている。これは、追加熱処理により、Ti135 相から Ti111 相への相変態がさらに進行したことを示唆している。ところが、670°C からわずかに 10°C の温度上昇で二相の面積比は劇的に変化し、680°C では Ti135 相が Ti111 相よりも多くなる。今回調査した Cu-Sn 合金組成における Ti 基三元化合物は、670°C と 680°C の間を境にして、Ti111 相と Ti135 相が可逆的に相変態すると考えられる。

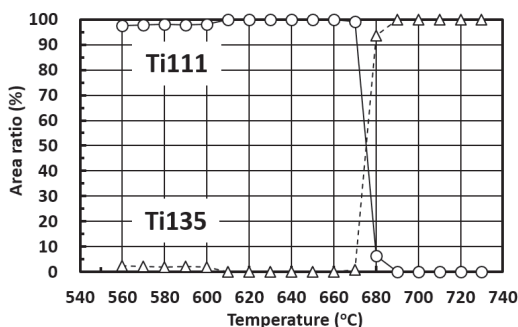


Fig. 4 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat-treated temperature where the specimen was held for 120 min and then water-quenched.

#### 4. まとめ

本研究では実用 Nb<sub>3</sub>Sn 超電導線材の製造及び超電導特性の改善に有効な添加元素 Ti の組織的な挙動について、Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 組成のブロンズ合金を用いて調査し、次のような興味ある結果を得た。

- 1) Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金を 550°C で 1000 min 等温保持すると、相構成は α 相と γ 相、並びに Ti 基三元化合物相は Ti111 相が主相となった。
- 2) 一方、Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金を 750°C で 1000 min 等温保持すると、相構成は α 相と β 相、並びに Ti 基三元化合物相は Ti135 相が主相となった。
- 3) 560°C から 10°C 間隔で昇温し、各温度で 1200 min 保持した後に水冷し、相構成の変化を詳細に調べた。Ti 基三元化合物相は 675°C 近傍で顕著な変化が起こり、675°C より低温側では Ti111 相が主相であるが、高温側では Ti135 相が主相となることを見出した。
- 4) さらに Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金において、Ti は α 相や γ 相には微量しか固溶せず、また温度によらず Ti 固溶量はほぼ一定であったが、β 相では温度の上昇とともに Ti 固溶量が明瞭に増加し、Ti 基三元化合物の析出を抑制する興味深い結果を得た。
- 5) 固相状態において二つの不変系反応を見出す事が出来た。これにより、超電導用ブロンズ合金の実験 Sn 濃度域における、Ti 基三元化合物 Ti111 相及び Ti135 相の熱平衡的な挙動を説明する事が可能となった。
- 6) 本研究により、Ti 基三元化合物 Ti111 相及び Ti135 相のブロンズ合金中の熱平衡的な挙動が明らかとなり、超電導用ブロンズ合金の冷間における機械的な特質を合理的に説明する事が可能となった。

#### 参考文献

1. K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima: "Composite-processed Nb<sub>3</sub>Sn with titanium addition to the matrix," J. Appl. Phys. 53 (1982) 5354-5356
2. M. Suenaga, et al.: "Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of bulk pure and alloyed Nb<sub>3</sub>Sn produced by the bronze process," J. Appl. Phys. 59 (1986) 840-853
3. H. Taniguchi and A. Kikuchi: "Practical bronze alloy for Nb<sub>3</sub>Sn conductors -microstructure and cold workability-, TEION KOGAKU 47 (2012) 526-533 (in Japanese)
4. A. Kikuchi and H. Taniguchi: "Development of New High Tin Content Bronze Alloys and Improved Bronze-Processed Nb<sub>3</sub>Sn Wires," The proceedings of ICEC24-ICMC2012, Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, Tokyo (2012) 807-810
5. H. Taniguchi and A. Kikuchi: "Development of new high tin content bronze alloy -Mechanical properties at elevated temperatures-, Abstract of CSSJ Conference 86 (2012) 67 (in Japanese)
6. 和泉修:「銅合金の中間温度脆性と粒界割れ」, 日本金属学会会報 18 (1979) 15-22
7. Naka, et al.: "Determination of liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti," Journal of Phase Equilibria 22 (2001) 352-356

## ITER-CS インサート・コイルの分流開始温度特性

## Current sharing Temperature Characteristics of ITER Central Solenoid Solenoid Insert Coil

名原 啓博, 齊藤 徹, 諏訪 友音, 尾関 秀将, 布谷 嘉彦, 高橋 良和, 河野 勝己, 磯野 高明(量研機構)

NABARA Yoshihiro, SAITO Toru, SUWA Tomone, OZEKI Hidemasa, NUNOYA Yoshihiko, TAKAHASHI Yoshikazu, KAWANO Katsumi, ISONO Takaaki (QST)  
E-mail: suwa.tomone@qst.go.jp

## 1. はじめに

ITER の中心ソレノイド(Central Solenoid: CS)に用いる Nb<sub>3</sub>Sn 導体は日本が全量の製作を担い、2017 年 9 月の時点で全量(長さ 613 m の導体を 7 本、918 m の導体を 42 本)を製作した。製作した導体の性能は、端部をサンプルとして切り出し、SULTAN 試験装置を用いてこれまで評価している[2]。CS はパルス運転における初期励磁(Initial Magnetization: IM)の運転条件(最高磁束密度 13 T, 通電電流 40 kA)で最も温度マージンが小さく、この IM 条件での分流開始温度( $T_{cs}$ )の設計値は 5.2 K である。しかし、SULTAN 試験装置が発生できる外部磁場は最高 10.85 T であり、導体サンプルの通電電流 40 kA による自己磁場を含めても最大 11.5 T なので、IM 条件での  $T_{cs}$  を直接測定することができない。そこで、同等の電磁力が加わる条件として、SULTAN 試験では 45.1 kA, 11.5 T での  $T_{cs}$  を測定して来た。一方で、CS はソレノイド形状なのでフープひずみが加わるが、SULTAN 試験の直状導体ではこれを再現できない。さらに、SULTAN 試験装置では最大磁束密度の領域が約 0.5 m と狭いことも性能評価の上で懸念事項であった。そこで、日本の CS モデル・コイル(CSMC)試験装置を用いて[3]、ソレノイド状の CS インサート(CSI)・コイルの IM 条件における  $T_{cs}$  を初めて測定し、その設計値(5.2 K)に対する裕度や繰返し通電特性を明確にすること、またこれまでに得られた SULTAN 試験結果との比較も行い、実機 CS の運転への見通しを得ることを目的とする。

## 2. 分流開始温度測定

通電電流と外部磁場を一定に保った状態で、導体内に流す He の温度を段階的に上げながら電圧を測定し、発生した電界が 10  $\mu$ V/m となる温度を分流開始温度( $T_{cs}$ )の測定は、と定義した。Fig. 2 に、電圧タップと温度計、ひずみゲージ(Fig. 1 の SS04)の位置関係を示す。温度計は電圧タップ間に、ひずみゲージは電圧タップの近傍に設置しており、これらはソレノイドの外周側の面に取り付けられている。

ITER CS はパルス運転を行うため、 $T_{cs}$  の繰返し通電特性が重要となる。本 CSI 試験では、燃線に加わる電磁力が最も高いプラズマ燃焼終了(End of Burn: EOB)時の条件(12.5 T, 45.1 kA)で繰返し通電を行った(EOB 条件では 542 kN/m の電磁力が加わる)後に、 $T_{cs}$  を測定した。ITER CS の運転において導体には電磁力が 60,000 回加えられることを想定しているが、CSI 試験では繰返し通電を 16000 回行った。また、SULTAN 試験結果との比較のため、SULTAN 模擬条件(11.5 T, 45.1 kA)における  $T_{cs}$  も測定した。さらに、メンテナンスなどを行う際に CS を室温まで昇温するため、昇温・再冷却による  $T_{cs}$  の変化を調べる必要がある。そこで、5000 回、8000 回、10000 回の繰返し通電後に  $T_{cs}$  を測定した後、CSI 導体のみ室温まで昇温したあとに冷却し、 $T_{cs}$  を測定した。

## 3. CS インサートの繰返し通電特性

16000 回の繰返し通電と 3 回の昇温・再冷却に対する  $T_{cs}$  の変化を Fig. 3 に示す。この図には IM 条件と SULTAN 模擬条件での  $T_{cs}$  に加え、2014 年に実施した SULTAN 試験

(20000 回の繰返し通電と 4 回の昇温・再冷却を実施)の測定結果も示す。IM 条件において、CSI 導体の初期  $T_{cs}$  は 6.71 K であり、繰返し通電 5000 回まで  $T_{cs}$  はほぼ一定であった。その後、昇温・再冷却と繰返し通電によって  $T_{cs}$  は約 0.1 K の範

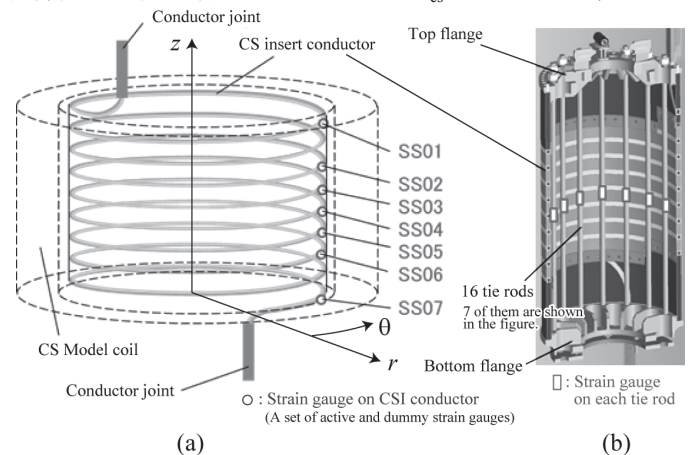


Fig. 1 Location of seven strain gauges and cylindrical coordination on the CS insert conductor (a) and top flange, bottom flange, and 16 tie rods with strain gauges inside the CS insert conductor (b).

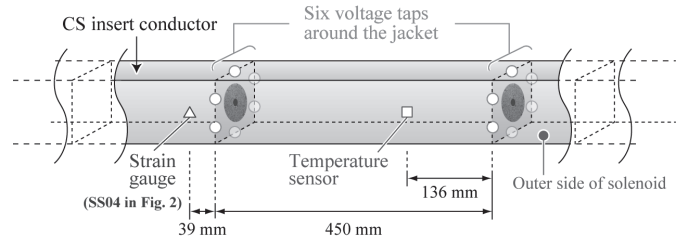


Fig. 2 Allocation of sensors for voltage, temperature, and strain on the CS insert conductor.

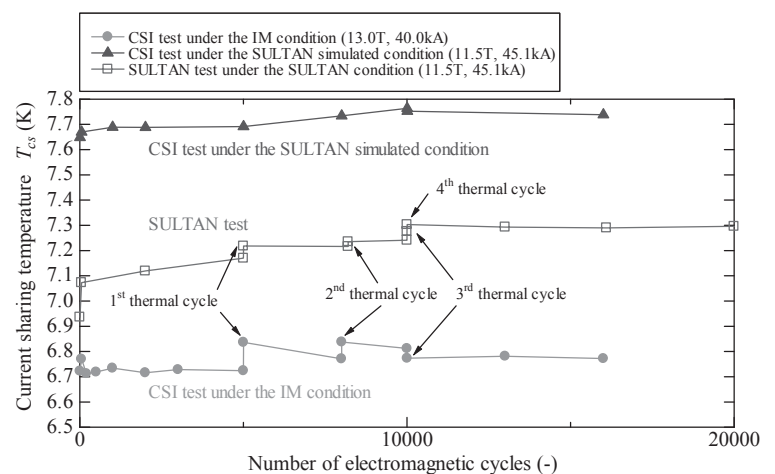


Fig. 3 Current-sharing temperature against number of electromagnetic cycles, including three warm-up and cool-down cycles.

囲で変化し、3回の昇温・再冷却と10000回の繰返し通電後では  $T_{cs}$  は 6.74 K でほぼ一定となった。以上の結果から、16000回の繰返し通電と3回の昇温・再冷却を加えても、CSI導体の  $T_{cs}$  は設計値 5.2 K に比べて 1.5 K 以上の裕度を維持することを実証した。なお、初期の導体では  $T_{cs}$  が繰返し通電に対してほぼ直線的に低下し続けた[2]が、撚りピッチを短くしたCSI導体では継続的に  $T_{cs}$  が低下し続ける現象は見られず、撚りピッチを短くしたことで、繰返し通電特性が改善されたことが確認できた。

4. 電磁力とフープひずみ

SULTAN 試験と CSI 試験の結果を比較するために、CSI 試験における、電磁力とフープひずみ  $\epsilon_{hoop}$  の関係を調べた。12.5 T の磁場中で CSI に通電し、Fig. 2 のひずみゲージによってジャケットに加わるフープひずみを測定した。引張り方向のフープ力が発生する電流の方向を正とする。測定結果から、IM 条件では 0.078% の引張り方向のフープひずみが発生し、通電方向を逆にすると 0.068% の圧縮方向のフープひずみが発生することがわかった。Fig. 4 より、CSI 試験における、ある電磁力における導体のフープひずみを求めることができる。

5. 有効ひずみによる評価方法

Nb<sub>3</sub>Sn 素線の性能はひずみによって大きく影響を受けるため、導体に働く電磁力と素線のひずみの関係を定量的に調べるために有効ひずみという量が導入されている。有効ひずみとは、素線に加わる熱ひずみや電磁力によるフープひずみ、素線の曲げひずみなどによる劣化を仮想的な一軸性のひずみとして説明する手法である。有効ひずみ  $\epsilon_{eff}$  と導体の n 値は、それらをフィッティングパラメーターとして、測定した電界-温度(E-T)曲線を以下の式を用いてフィッティングすることで求めることができる[3]。

$$E(T) = \frac{E_0}{LA} \int_L \int_A \left( \frac{I_{op}}{I_c(B, T, \epsilon_{eff})} \right)^n dAdz \quad (1)$$

ここで、L は電圧タップ間距離、A は断面積、 $I_{op}$  は通電電流、 $E_0$  は電界基準、 $I_c(B, T, \epsilon)$  は Nb<sub>3</sub>Sn 素線の臨界電流の磁場-温度-ひずみ依存性である。

6. 電磁力に対する有効ひずみ

繰返し通電前と繰返し通電後の、電磁力  $F_r$  に対する有効ひずみ  $\epsilon_{eff}$  を Fig. 5 に示す。また CSI 試験における  $\epsilon_{eff}$  から Fig. 4 の  $\epsilon_{hoop}$  を引いたデータ ( $\epsilon_{eff} - \epsilon_{hoop}$ ) と、SULTAN 試験で得られた  $\epsilon_{eff}$  も合わせて Fig. 5 に示す。CSI 試験において、引張り方向のフープひずみが増加する  $F_r > 0$  では、繰返し通電の前と後のどちらも電磁力が大きくなるほど  $\epsilon_{eff}$  の絶対値が小さくなっている。一方、 $F_r < 0$  では電磁力が大きくなるに従い、 $\epsilon_{eff}$  の絶対値が大きくなっている。これらは、CS 導体中の Nb<sub>3</sub>Sn 素線にはジャケットとの熱収縮差によって圧縮方向の熱ひずみが加わっているため、引張り(圧縮)方向のフープひずみにより、この圧縮方向の熱ひずみが緩和(増加)されていることが原因と考えられる。

$\epsilon_{eff}$  と  $F_r$  を直線近似して得られる、 $F_r = 0$  における有効ひずみは導体内の Nb<sub>3</sub>Sn 素線の熱ひずみに相当すると考えられる。繰返し前後で  $\epsilon_{eff}(F_r = 0)$  は -0.61% から -0.59% と絶対値が小さくなっている。ジャケットは 4 K において 0.4% 以下のひずみでは弾性であるため、繰返し通電によって  $\epsilon_{eff}(F_r = 0)$  の絶対値が小さくなっていることは、内部の撚線のひずみが繰返し通電によって緩和されていることが示唆される。

フープひずみの影響を除くため、 $\epsilon_{eff} - \epsilon_{hoop}$  を用いて

CSI 試験と SULTAN 試験の結果を比較する。Fig. 2 より、10000回の繰返し通電後は CSI 試験と SULTAN 試験のどちらも  $T_{cs}$  の変化が小さくなっているため、素線のひずみが十分緩和したと考えられる。Fig. 5 より、CSI におけるフープ力を除去した有効ひずみ  $\epsilon_{eff} - \epsilon_{hoop}$  と SULTAN 試験の  $\epsilon_{eff}$  は一致するため、繰返し通電によって素線のひずみが緩和されどちらも同じひずみ状態になったと考えられる。

7. まとめ

実機 CS 導体を用いた CS インサート・コイルを製作し、IM 条件(13 T, 40 kA)に代表される ITER CS における定格運転条件下の CS 導体の分流開始温度( $T_{cs}$ )を測定した。16000回の電磁力サイクルと3回の昇温・再冷却を加えても運転温度 5.2 K に対して 1.5 K の裕度を維持できることがわかった。CSI 試験によって、電磁力に対するフープひずみが定量化され、 $T_{cs}$  への影響も明らかになった。

約15年間の研究、開発を得て導体性能を改善し、CS 導体を量産化する技術を確認した。

参考文献

1. Y. Nabara, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26 (2016) 4200705
2. T. Hemmi, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 22 (2011) 4803305
3. D. Bessette, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 14 (2005) 1418-1422

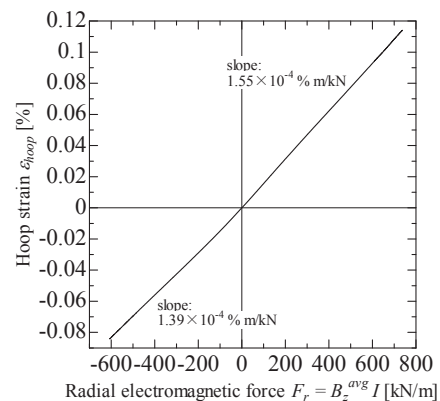


Fig. 4 Measured hoop strain against radial electromagnetic force.

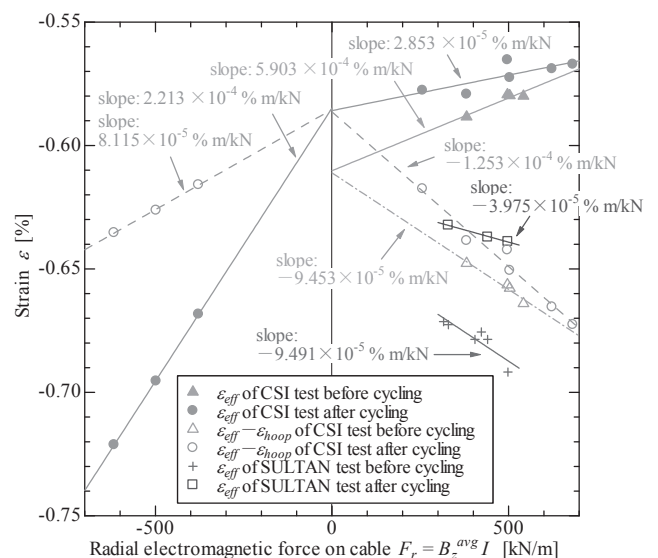


Fig. 5 Strain against radial electromagnetic force on cable before and after cycling.