

# 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 線材の製造方法にはブロンズと Nb の界面反応を利用したブロンズ法が広く用いられている。また、ブロンズに Ti 添加を行うと Nb<sub>3</sub>Sn の高磁界特性が明瞭に向上することが知られているが、熱間押出や冷間伸線加工におけるブロンズの塑性加工性も、大きく改善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、Ti が Sn 及び Cu と三元化合物を形成し、 $\alpha$  相中の実質的な Sn 濃度を引き下げて、冷間加工を容易にさせている[1]。さらに Sn 固溶限を大幅に上回る高 Sn 濃度ブロンズでは、加工を阻害する粗大な  $\delta$  相 (Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>) の析出が抑制されて Ti 基三元化合物が優先的に生成する。それらは鍛造等により容易に微細分散させることができ、高 Sn 濃度ブロンズの冷間加工性が格段に向上して多芯線材の試作が行われている[2]。このように、Cu-Sn-Ti 三元系ブロンズ合金の材料科学的な詳細を解明することは非常に重要で、我々はそれらの詳細な基礎研究を推進している[3]。今回、高 Sn 濃度ブロンズ合金中に析出する Ti 基三元化合物に関わる知見を整理するとともに、つい最近得られた新しい実験結果もあわせて報告する。

### 2. 実験方法

原料に電気銅板材 (純度 3 N up)、Sn 塊材 (純度 3 N up) 及び Ti パイプ材 (純度 2.5 N up) を用い、水田式溶製法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。

### 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[4]。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 線強度が濃度に比例するものとして、画像解析により Ti135 相と Ti111 相の割合を求めた。Fig. 1 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

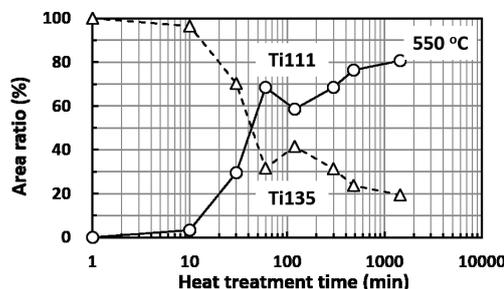


Fig. 1 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 550°C.

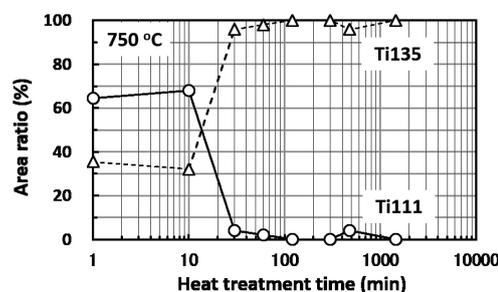


Fig. 2 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 750°C.

間がかかるかと推定されるが、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. 2 はその結果であるが、750°C では、わずか 30 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。

### 参考文献

1. 谷口博康, 菊池章弘: 「Nb<sub>3</sub>Sn 線材のための実用ブロンズ合金 -組織と冷間加工性-」, 低温工学 47 (2012) p.p. 526-533.
2. A. Kikuchi and H. Taniguchi: "Development of new high tin content bronze alloys and improved bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn wires," Proc. ICEC24-ICMC2012 (2013) p.p. 807-810.
3. 谷口博康, 長村光造, 菊池章弘, 水田泰次: 「Nb<sub>3</sub>Sn 超電導線用高 Sn ブロンズ中の Ti 基三元化合物の挙動」, 低温工学 50 (2015) p.p. 186-193.
4. M. Naka, et al.: "Determination of liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti," Journal of Phase Equilibria 22 (2001) p.p. 352-356.

# Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導線材の高強度化に関する研究 —ブロンズマトリックスの Zn 固溶強化の可能性— Investigation of the high strengthening for Nb<sub>3</sub>Sn wires - Possibility of the high strengthen bronze matrix by Zn solid solution -

菱沼 良光 (核融合研); 谷口 博康 (大阪合金); 菊池 章弘 (物質・材料研究機構)  
HISHINUMA Yoshimitsu (NIFS); TANIGUCHI Hiroyasu (OAW); KIKUCHI Akihiro (NIMS)  
E-mail: hishinuma.yoshimitsu@nifs.ac.jp

## 1. はじめに

Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導体における歪印加による臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性の劣化は、“硬くて脆い”金属間化合物である Nb<sub>3</sub>Sn の本質的な課題である。更なる高磁場・高電流密度特性が要求されるマグネットに、Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導体を適用するならば、歪印加による Nb<sub>3</sub>Sn 素線における  $J_c$  特性の劣化を抑制する手法やそのメカニズムを見出せなくてはならない。これまで種々の方法にて、Nb<sub>3</sub>Sn 線材の高強度化をキーワードにした研究が報告されている。これまでの試みを踏まえて、今回、Zn 固溶強化ブロンズ母材の可能性について検討した。

## 2. Zn 固溶強化ブロンズ母材の検討

Nb<sub>3</sub>Sn 線材の高強度化への代表的な試みとしては、Ta あるいは Cu-Nb 繊維強化銅を線材断面に配置する手法や、安定化銅の一部をアルミナ分散銅に置き換える手法等が報告されている<sup>1-3)</sup>。最近では、300MPa を越える 0.2%耐力が得られるようになって、Nb<sub>3</sub>Sn 線材の高強度化が着実に図られている。しかしながら、補強材の占有による Over-all  $J_c$  特性の低下や安定化銅の減少による電氣的・熱的安定性の減少等とのトレードオフとなることは否めない。

一方で、ブロンズ法におけるブロンズ母材自体の強度を向上させて、Nb<sub>3</sub>Sn 線材の高強度化を図るという考え方がある。この手法であれば、 $J_c$  特性や電氣的安定性を損なうことなく、Nb<sub>3</sub>Sn 線材の高強度化が可能であると考えている。そこで、Cu に対して Sn よりも大きい固溶限を持つ Zn を添加したブロンズ母材を用いた研究例<sup>4,5)</sup>を参考にして、10~13.5%の Sn 濃度に、種々の量の Zn を固溶させたブロンズ母材を溶製し、通常のブロンズ法を経由した Nb<sub>3</sub>Sn 多芯線材及び極細多芯線材を試作した。

## 3. 実験結果

Fig.1 に多芯線材の熱処理過程における Zn 固溶ブロンズ母材中の Sn、Zn 量、及びビッカース硬度の変化を示す。全ての Zn 固溶ブロンズ母材中の残留 Sn 量は、熱処理時間に対して低下し、そして Zn 量は、ほぼ一定であることが分かった。Zn は母材中に滞留し、Zn が母材の強化に資する可能性が示唆された。しかしながら、ビッカース硬度は、残留 Zn 量よりも残留 Sn 量が多いほど高くなる傾向を示した。これにより、Zn を固溶させて母材の高強度化を図るには、数十%以上の多量に固溶させる必要があると考えられる。但し、Zn の固溶量を増加させると、Sn の固溶量が低下する制限を受けて、 $J_c$  特性を下げる。また、Zn の蒸気圧が高いため、インゴットの溶製時や Nb<sub>3</sub>Sn 相の拡散生成熱処理時に Zn の蒸発が高まり、ブロンズ母材の組成の変化等に留意する必要がある。

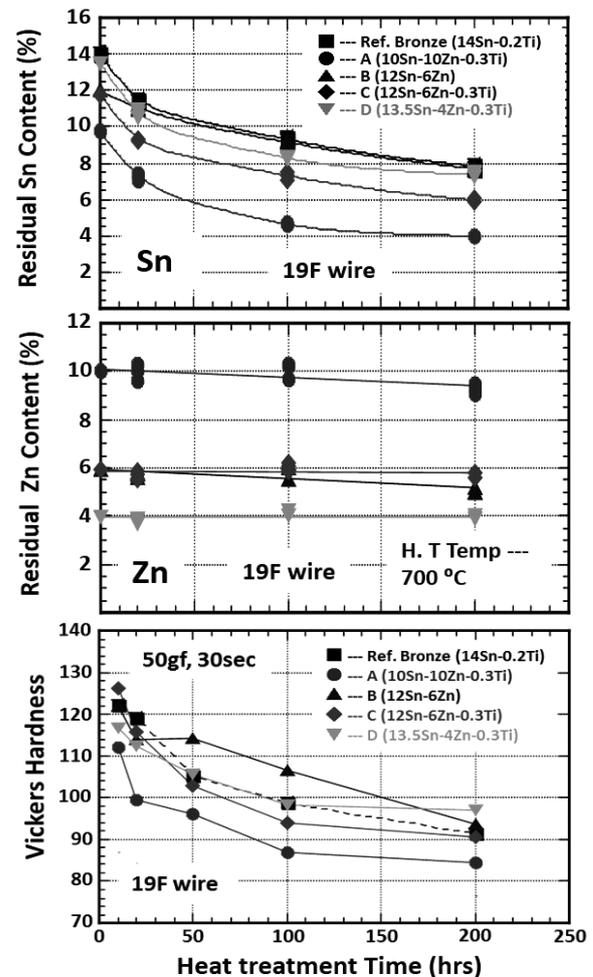


Fig. 1 Changes in the Sn and Zn contents and Vickers hardness of various Cu-Sn-Zn bronze alloys following various heat treatments at 700°C.

## 参考文献

- 1) Y. Murakami et al, Proc.of 59<sup>th</sup> Meeting on Cryo. and Supercond (1998) 156
- 2) S. Murase et al, IEEE Trans. Magn. **32** (1996) 2937.
- 3) K. Watanabe et al, IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1993) 1905
- 4) R. Flükiger et al, Adv. in Cryo. Eng (materials), **30** (1984) 851
- 5) H. Wada et al, J. Mater. Sci. **13** (1978) 1943

## 謝辞

本研究は NIFS 核融合工学プロジェクト(UFFF036)、NIFS 一般共同研究(KECF013)、及び科研費(基盤(C)25420892)にて実施された。

Brass 母材内部拡散法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の多芯化Multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn wires fabricated by internal diffusion process using Brass matrix

太刀川恭治, 伴野信哉 (物材機構); 宮本泰男 (東海大学)

TACHIKAWA Kyoji, BANNO Nobuya (NIMS); MIYAMOTO Yasuo (Tokai University)

E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

## 1. はじめに

線材の機械的特性の改善を目標に、Cu の代わりに安価な Cu-Zn 合金 (Brass) を母材とした内部拡散法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の開発を進めている。同様の効果を期待した Cu-Sn-Zn 母材を用いたブロンズ法 Nb<sub>3</sub>Sn 線材に比べて、内部拡散法では加工が容易であるとともに、Sn 仕込量を増大できるメリットがある。これまでに、芯径の太い 8 芯線を主に用いて、予備的な研究として母材中の Sn、Zn、及び Ti の拡散挙動を調査してきた[1]。本研究では、8 芯線を再スタック・伸線することでさらに多芯化した線材に対し、同様に母材中の Sn、Zn、Ti の拡散挙動、および Nb<sub>3</sub>Sn 相の生成について研究を行った[2]。

## 2. 実験方法

まず、Cu-15wt%Zn 合金棒の中心に 4.5 mmΦ の Sn-2wt%Ti を配置し、その周囲に 8 本の 2.3 mmΦ Nb 芯を配置した複合体を 1.4 mmΦ まで伸線加工した。同線を対辺 1.2 mm に六角成形したのち、19 本束ねて Nb 管に挿入し、さらにそれを Cu 管に挿入し、スエーピング加工とダイス伸線により 1.21 mmΦ まで伸線加工して 8×19 Nb 芯線を作製した (Cu-15Zn 母材線、Fig. 1)。参考試料として、同様の設計の Cu 母材 8×19 Nb 芯線を作製した (Cu 母材線)。いずれも中間焼鈍せずに加工出来た。

作製した試料を 1 気圧の Ar ガス中で熱処理した。線材横断面を研磨したのち、EPMA 分析し、各元素の拡散の挙動を調べた。また、作製した試料について  $J_c$ -B 特性を測定した。 $J_c$  は、Nb バリアと Cu 外皮を除いたフィラメント領域あたりの値とした。

## 3. 結果と考察

Fig. 2(a) に 550°C×100h の前段熱処理、(b) にはその後 700°C×200h の熱処理を施した Cu-15Zn 母材線の Sn の EPMA マッピングを示す。Sn 芯のあった付近は、550°C の熱処理後、Cu-Sn-Zn 化合物の非常に細かいデンドライト状組織が形成される。700°C 後には、Sn はマトリクス中にボイドの生成なく一様に拡散し、Nb 芯の周りに厚く Nb<sub>3</sub>Sn 層が形成される。Zn はマトリクス中に均一に残留し、Nb<sub>3</sub>Sn 層中には全く検出されない。8×19 Nb 芯線では、650°C の熱処理でも Nb<sub>3</sub>Sn 相が生成される。

Cu-15Zn 母材線の Nb<sub>3</sub>Sn 層は Cu 母材線よりも格段に厚く生成された。Table 1 に 700°C×200h で熱処理した Cu-15Zn 母材線と Cu 母材線の EPMA 分析の結果を示す。Cu-15Zn 母材線では、Zn は母材中に約 16% 一様に残存しており、機械的強度の改善が期待される。Cu 母材線の Nb<sub>3</sub>Sn 層は薄いため正確な組成分析は出来なかった。Fig. 3 に予備的に測定した両試料の  $J_c$ -B 特性を示した。Cu-15Zn 母材線の  $J_c$  の方が約 2 倍高く、Nb<sub>3</sub>Sn 層が厚く生成されたことを反映していると思われる。Cu-15Zn 母材線の  $B_{c2}$  (4.2K) は 25.5 T 程度と考えられる。初期のころに作製した 8×19 Nb 芯線 (溝ロール加工した) では 5Φ の Sn 芯を用いていたが、4.5Φ のときよりも Nb<sub>3</sub>Sn 相が厚く生成した。今後 Sn 仕込み量を増加させることで、高磁界特性のさらなる改善が期待できる。また、35Zn 母材線についても研究を試みる予定である。

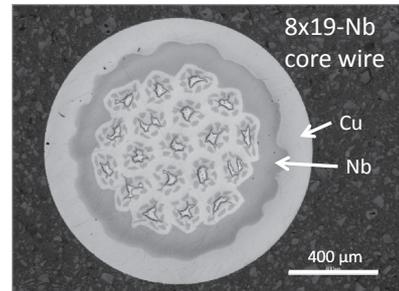


Fig. 1. Cross-section of 8x19-Nb core wire fabricated using Cu-15Zn matrix.

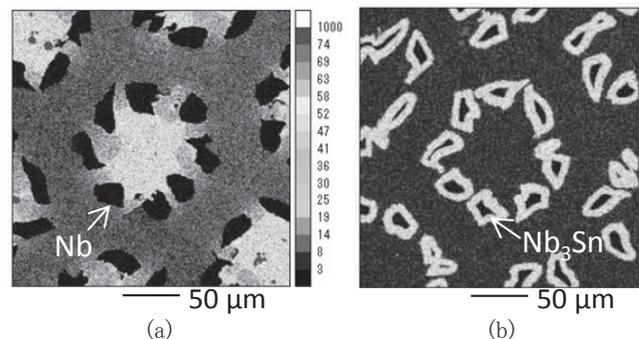


Fig. 2. Local EPMA (Sn) mappings on the cross-section of 8x19 Nb core wire with Cu-15wt%Zn matrix heat treated at (a) 550°C and (b) 700°C.

Table 1. EPMA analysis for Cu-15Zn and Cu matrix wire heat treated at 700°C×200 h.

Wire	Matrix (wt%)			Nb <sub>3</sub> Sn layer (wt%)			
	Cu	Sn	Zn	Nb	Sn	Ti	Cu
15Zn	82.03	2.05	15.92	74.25	24.75	1.0	-
Cu	96.38	3.62	-	-	-	-	-

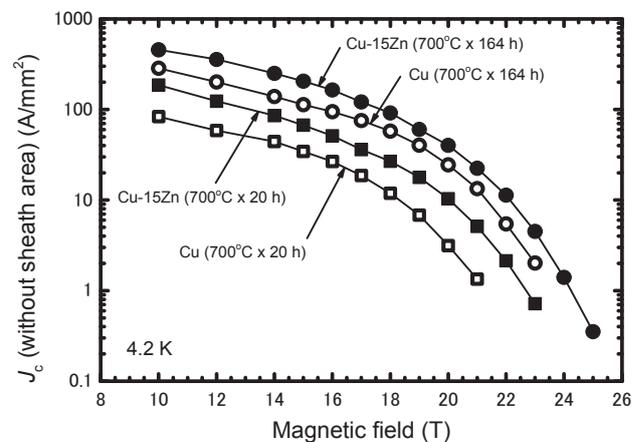


Fig. 3.  $J_c$  versus magnetic field curves of different 8x19-Nb core wires heat treated at 700°C.

[1] 太刀川他, 第 89 回低温工学・超電導学会概要集, p.182

[2] Tachikawa et al., to be published in Physics Procedia

# CuNb/Nb<sub>3</sub>Sn 線材の臨界電流と純粋曲げひずみの関係の解析

## Analysis of Correlation between applied pure bending wire strain and Critical Current in CuNb/Nb<sub>3</sub>Sn Superconducting Wires

大村拓也, 小黒英俊, 淡路智, 渡辺和雄(東北大); 杉本昌弘, 坪内宏和(古河電工)

T. Omura, H. Oguro, S. Awaji, K. Watanabe(Tohoku Univ.); M. Sugimoto, H. Tsubouchi(Furukawa Electric)  
E-mail: daison.tk@imr.tohoku.ac.jp

### 1. はじめに

近年、高強度 Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導線材が開発され、機械的に強い線材が作製されるようになった。このことから、Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導マグネット作製法として React&Wind 法の適用が考えられるようになった。この方法は事前曲げ処理[1]と併用する事で、従来の方法である Wind&React 法よりも、低コストで高性能な超伝導マグネットを作製できる可能性を持っている。

ところが、Nb<sub>3</sub>Sn 線材はひずみによって超伝導特性が劣化する事は良く知られているが、React&Wind 法で作る際にコイルに巻いた際に生じる純粋曲げひずみと、事前曲げ処理による特性変化との関係に関する報告はない。そこで前報[2]では強磁場低温下において、コイルポビンの径を変えた CuNb 強化 Nb<sub>3</sub>Sn(CuNb/Nb<sub>3</sub>Sn)コイルを作製し、その臨界電流  $I_c$  測定を行なった。本報では純粋曲げひずみ印加時の  $I_c$  の振る舞いを理解するため、引張りひずみ依存性から曲げひずみ依存性の数値解析を行い、純粋曲げひずみが臨界電流に与える影響を考察した。

### 2. 解析方法

前回の実験結果から、以下の Summers の式を用いて[3]、4.2 K, 14 T の臨界電流を求めた。

$$J_c(B, T) = CB^{-1/2}(1-t^2)^2 b^{-1/2}(1-b)^2 \quad (1)$$

$$t = \frac{T}{T_{c0}}, b = \frac{B}{B_{c2}(T)}$$

ここで、 $T_{c0}$  はゼロ磁場での臨界温度、 $B_{c2}(T)$  は上部臨界磁場、 $C$  はフィッティングパラメータである。

また、温度 4.2 K 磁場 14 T で測定した  $I_c$  の引張りひずみ依存性のデータを多項式モデル[4]でフィッティングし、その後 Takayasu らの No current transfer モデル[5]に代入する事で、引張りひずみ依存性から純粋曲げひずみ依存性を予測したデータを導出した。多項式モデルは以下に示す形で使用した。

$$I_c(\varepsilon) = d + a(\varepsilon + \varepsilon_1)^2 + b(\varepsilon + \varepsilon_1)^3 + c(\varepsilon + \varepsilon_1)^4 \quad (2)$$

$\varepsilon$  は発生した引張りひずみ、 $a, b, c, d$  はフィッティングパラメータ、 $\varepsilon_1$  は Nb<sub>3</sub>Sn 線材の残留ひずみを表している。

また、Takayasu らの No current transfer モデルは以下に示す。

$$I_c = 2\pi \int_0^{R_{nc}} J_c(\varepsilon_i - y) y dy \quad (3)$$

$R_{nc}$  は線材の半径を表している。

### 3. 解析結果

様々な温度における  $I_c$  の磁場依存性を (1) 式でフィッティングした結果を Fig. 1 に示す。低温側ほどうまくフィッティングできていないが、これはデータ点が少ないためだと考えられる。温度 4.2 K 磁場 14 T における  $I_c$  の引張りひずみ依存性のデータに対して、(2) 式でフィッティングした結果を Fig. 2 に示す。こちらは、事前曲げ処理 Prebent 線、As-react 線とも良く合っている。これらのデータから Summers の式と多項式モデルのフィッティングパラメータを導出し、 $I_c$  の純粋曲げひずみ依存性を計算した結果を Fig. 3 に示す。この結果を見ると、両

者の計算結果は Prebent 線に関しては良く合うことが分かる。これは、No current transfer モデルを用いることで、線材の  $I_c$  の引張りひずみ依存性から、純粋曲げひずみ依存性の実験結果をうまく表すことが出来る事を示している。残留ひずみが小さくなる事から純粋曲げひずみ依存性が強くなるが、 $I_{cm}$  が大きくなるため、純粋曲げひずみが小さい状態では高特性を発揮する事が分かった。

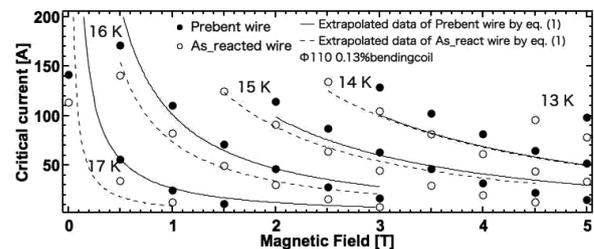


Fig. 1 Critical current as a function of magnetic fields for CuNb/Nb<sub>3</sub>Sn coil with a 110 mm diameter.

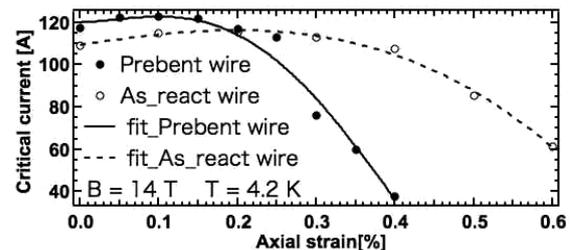


Fig. 2 Critical current as a function of axial strain for CuNb/Nb<sub>3</sub>Sn.

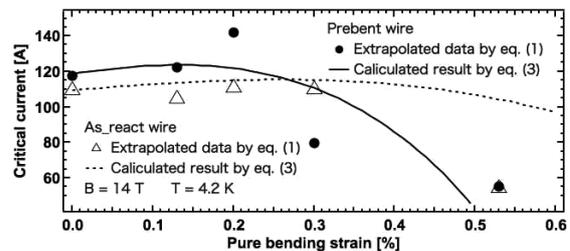


Fig. 3 Calculation results of critical currents as a function of pure bending strains.

### 謝辞

本研究は科学研究費補助金(基盤 A)の援助を受けています。

### 参考文献

- [1] H. Oguro et al., J. Cryo. Super. Soc. Jpn, vol.47, (2012)
- [2] T. Omura et al., Abstracts of CSSJ Conference, vol. 90, (2014) 214
- [3] L. T. Summers, IEEE. Trans. Mag, vol. 27, (1991)
- [4] D. M. J. Taylor et al., Supercond. Sci. Technol., vol. 18, (2005) S241
- [5] M. Takayasu et al., Supercond. Sci. Technol., vol. 24, (2011) 04501

## Nb<sub>3</sub>Al 結晶粒界における元素偏析の調査

### Investigation of elemental segregation at Nb<sub>3</sub>Al grain boundary

伴野信哉 (物材機構); 久留島康輔 (東レリサーチセンター)  
 BANNO Nobuya (NIMS); KURUSHIMA Kosuke (TORAY Research Center)  
 E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

#### 1. はじめに

これまでの研究により、変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材のピンニング特性が明確な結晶粒径依存性を示さないこと、その一方で、相内に Al 偏析を伴って形成される板状結晶欠陥の密度と最大ピンニング力との間に相関が見られることなどがわかってきた[1]。板状結晶欠陥がピンニングサイトとして機能している可能性は大きい。これまでに、その鍵になり得る板状欠陥の 3 次元構造について、HAADF-STEM 分析によって直接的に観測することに成功した[2]。一方、粒界のピンニング特性への影響は十分議論されておらず、ピンニングサイトとしての寄与があるのかははっきりしていない。今回、粒界の特徴を調査するため、HAADF-STEM および 3 次元アトムプローブ分析により粒界での元素偏析を原子レベルで観察した。

#### 2. 実験方法

最適条件で急熱急冷処理した 2 種類の Nb<sub>3</sub>Al 多芯線材(ロッド No. M21-3 及び ME490)を準備した。線材には相変態前に塑性加工を施し、 $J_c$  を最適化している。後熱処理は通常の 800°C × 10 h で行った。

STEM 観察用試料は Ar-イオンミリングで作製した。HAADF-STEM 観察においては、粒界をシャープに映し出すため、エッジオンで粒界を探し観察した。ついで観察領域に対して STEM-EDX 分析を行った。

アトムプローブ分析用試料は、Nb<sub>3</sub>Al の結晶粒に対して極めて微細なため、粒界を含む分析用試料の作製が非常に難しい。今回この問題を解決するために、試料作製に STEM を併用し、粒界位置をモニターしながら試料の作製を行った。分析では、電界蒸発したイオンから 2 次元検出器により原子配列を、飛行時間測定によりイオン種を同定する。それを 3 次元的に再構築することで 3 次元の原子マップを得た。

#### 3. 結果と考察

Fig. 1 に試料断面と結晶粒界(エッジオン)の HAADF-STEM 像を示す。Fig. 2 には粒界を含む観察領域での EPMA マッピングを示す。相変態を経由した Nb<sub>3</sub>Al 結晶粒は、粒界までほとんど配列の乱れがない。EPMA、EDX 点分析においても粒界上の組成の変化はほとんど見られなかった。これらは拡散法 Nb<sub>3</sub>Sn と明らかに異なる点であり、変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材のピンニング特性において明確な粒径依存性を示さないことの一つの理由と考えられる。

Fig. 3 にはアトムプローブ分析した別の試料の断面図、及び得られた 3 次元原子マップを示す。アトムプローブ分析においても粒界での明瞭な元素偏析は観測されなかった。しかし、本試料では粒界において微少な Ta 偏析が確認された。Ta は、本試料における超伝導フィラメント周りの Ta バリアから拡散してきたものと思われる。これは、Nb<sub>3</sub>Al においても付加的な粒界ピンニングがもたらされる可能性を示唆するものであり興味深い。Ta 以外にも、例えば Ti なども粒界に偏析しやすい性質を持っており、同様の効果が期待できるかもしれない。

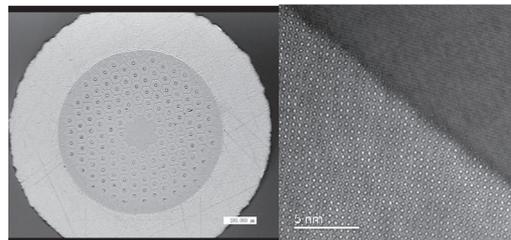


Fig. 1. Cross-section of specimen (M20-3) and HAADF-STEM image of grain boundary.

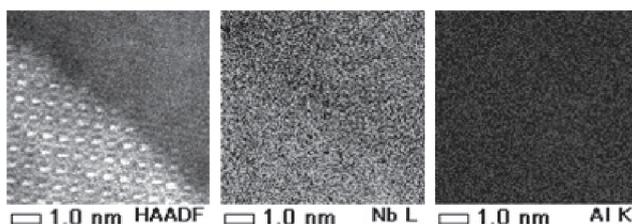


Fig. 2. EPMA mapping on a region including grain boundary.

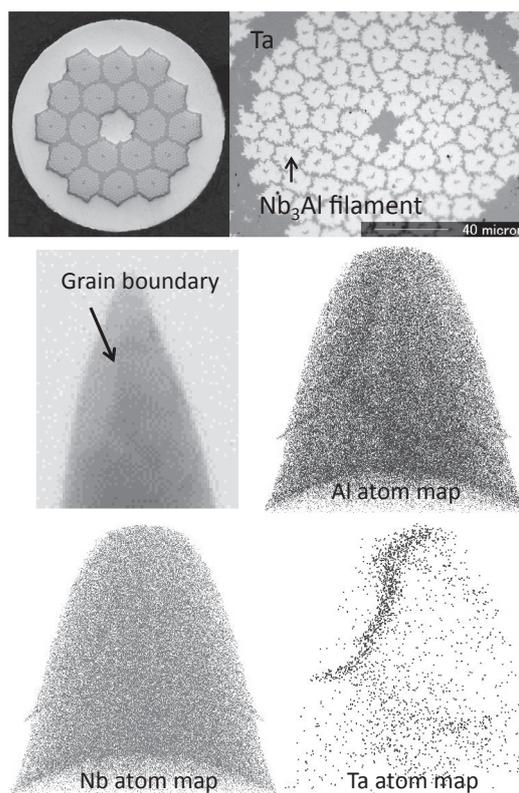


Fig. 3. Cross-section of specimen (ME490) and atom map including grain boundary measured by 3D atom probe tomography.

#### 謝辞

東芝ナノアナリシスの佐々木智一殿には、粒界を含むアトムプローブ分析にご尽力いただきましたこと、深謝いたします。

[1] N. Banno et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., v. 24, 2014

[2] 伴野他, 2014 年秋季低温工学・超電導学会, 3D-a12

## 新しい Nb/Al ジェリーロール前駆体線材 New Nb/Al Jelly-Rolled Precursors

菊池 章弘 (NIMS); 土屋 清澄 (KEK); 飯嶋 安男 (NIMS)  
KIKUCHI Akihiro (NIMS); TSUCHIYA Kiyosumi (KEK); IJIMA Yasuo (NIMS)  
E-mail: KIKUCHI.Akihiro@nims.go.jp

超伝導線材を極低温で使用するには、電磁氣的安定化のために複数の超伝導フィラメントからなる多芯構造とする必要がある。NbTi などでは母材として純銅が使用され、数百～数千本の超伝導フィラメントは純銅で分離される。Nb<sub>3</sub>Sn の場合では希薄な Sn 濃度のブロンズが母材となる。一方、急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材では、優れた特性を得るために約 2,000℃の高温熱処理が必要で、高温熱処理で溶融する金属は母材とするのは難しい。高温熱処理に機械的に耐え得る高融点金属を使用することとなり、さらにそれら高融点金属には冷間で優れた塑性加工性があることが必須の条件となる。

これまでは、急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の母材には純ニオブが使用されてきた。純ニオブを母材とした場合には、量産スケールの大型ピレット（直径：140 mm、長さ：450 mm）の静水圧押出（最大押出荷重：4,000 tonf）も行われ、無断線で冷間伸線でき、外径 1.35 mm、長さ 2.6 km の長尺ジェリーロール法前駆体線材の製造に成功した実績もある[1]。しかし、ニオブの超伝導転移温度が 9.2 K であるために、液体ヘリウム温度（4.2 K）では超伝導状態となり、超伝導ニオブを介して Nb<sub>3</sub>Al フィラメント間を渡る渦電流が外部から侵入する磁束を遮蔽し[2]、低磁場で磁氣的に不安定化する問題が露呈した。一方、ニオブ母材を超伝導転移温度が 4.5 K のタンタルで置き換えれば、4.2 K、低磁場下での磁氣的不安定性を抑制することができ（Fig. 1(a)）、様々な磁場分布を持つレーストラック磁石でも、低磁場部分でクエンチすることなく大電流を通電することができた[3]。但し、さらに極低温の 1.9 K になると、タンタルの超伝導性が強まって、低磁場で異常な磁化率を示している（Fig. 1(b)）[3,4]。

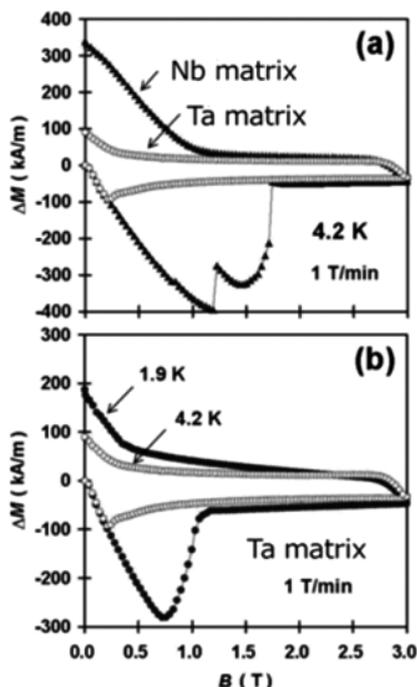


Fig. 1 Magnetization curves in low fields of RHQT-processed Nb<sub>3</sub>Al wires with different inter-filament matrix.

このように、低磁場不安定性の問題が完全に解決されていないが、4.2 K では比較的安定化が図れることから、近年では、急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の母材には純タンタルを用いることが多かった。ところが試作を重ねるに従い、ニオブを母材とした場合とは明らかに異なって断線が異常に頻発する事態に陥った。断線部の組織を詳細に調査したところ、ほとんどが Nb<sub>3</sub>Al フィラメント間にあるタンタルが断線の起点となっていることをつきとめた（Fig. 2）[5]。現在、急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の開発において、前駆体線材の断線が深刻なボトルネックとなっている。

タンタルは、一般的にニオブと同等に優れた冷間加工性があると言われている。硬さや引張強度は若干ニオブより大きい、25-30%の優れた伸びを示す。タンタルにはまだ不明な部分が多く、現在、タンタル原料に立ち戻って基礎研究を推進しているところである。一方で、全く別のコンセプトによる新しい前駆体線材の検討も行っている。これによれば、加工性に問題のあるタンタルが不要となる可能性もある。今回はその一部について最新の結果を報告する。

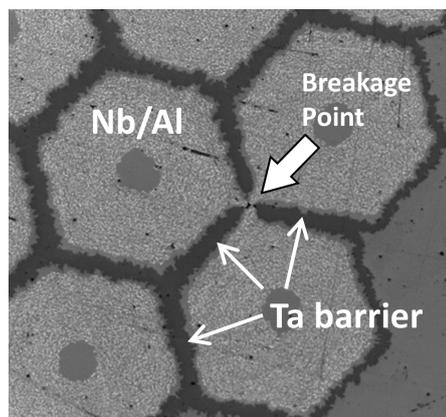


Fig. 2 Cross-section of the Nb/Al Jelly Rolled precursor with Ta inter-filament matrix.

### 参考文献

1. K. Tagawa, et al.: "Trial Manufacture of a km Class Length of Cu Cladding RHQT Nb<sub>3</sub>Al Flat-Wire," IEEE Trans. Appl. Supercond. 16 (2006) 1168-1171.
2. R. Yamada, A. Kikuchi and M. Wake "Magnetization anomaly of Nb<sub>3</sub>Al Rutherford cables", IEEE Trans. Appl. Supercond. 17 (2007) 2502-2505.
3. A. Kikuchi, et al.: "Cu Stabilized Nb<sub>3</sub>Al Strands for the High Field Accelerator Magnet", IEEE Trans. Appl. Supercond. 18 (2008) 1026-1030.
4. K. Tsuchiya, et al.: "Development of Nb<sub>3</sub>Al Rutherford Cable for High-Field Accelerator Magnet Applications", IEEE Trans. Appl. Supercond. 22 (2012) 6000504.
5. 菊池章弘:「急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の開発」, 低温工学 47 (2012) 503-511.

## 核融合炉用超電導磁石絶縁材料の照射効果に関する研究

## Study on Irradiation Effect of the Insulation Materials for Superconducting Fusion Magnet

小林 浩二, 高橋 知寛, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏(大阪大学)

KOBAYASHI Koji, TAKAHASHI Tomohiro, MISHIMA Fumihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro  
(Osaka University)

E-mail: k-kobayashi@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

開発が進められている国際熱核融合実験炉(International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER)では、超電導磁石による磁場を用いてプラズマを制御する。トロイダル磁場(TF)コイルは、核融合反応によって生じる放射線の影響を最も受け、中性子フルエンスは $10^{22}$  n/m<sup>2</sup>となる。超電導磁石の構成要素の内、絶縁材料のマトリックスに使用される有機高分子は放射線感受性が高く、その照射効果の評価は重要である。また、超電導磁石の冷媒に超臨界ヘリウム(SHe)が使用されることによる低温脆化の問題や、TF コイルでは最大で45 MPaのせん断応力に耐える材料である必要がある。

一般的な絶縁材料にはエポキシ樹脂が使用されるが、これにシアネートエステルを混合することで耐放射線性を高めることができることが報告されている[1]。また絶縁材料はガラスクロスとポリイミドフィルムを積層し樹脂を含浸させた複合材料であることから、樹脂における照射効果だけでなく、異種材料間における照射効果の検討も重要である。本研究では、放射線を照射した複合材料に強度試験を極低温下で行い、放射線による劣化機構を検討した。また、樹脂部分における照射効果の検討を行った。

## 2. 実験方法

2種類のシアネートエステル A, B とエポキシ樹脂(Epikote828®)をそれぞれ質量比 4:6 で混合した樹脂(CE-A, CE-B とする)をマトリックスにしたガラス繊維強化プラスチック(Glass fiber reinforced plastics, GFRP)を作製し、目違い切欠き試験片に加工後、試験片に $\gamma$ 線を照射し、層間せん断強度(Interlaminar shear stress, ILSS)試験を実施した。Fig.1に目違い切欠き試験片の形状の概略図を示し、ILSSの導出は次式で導出した。

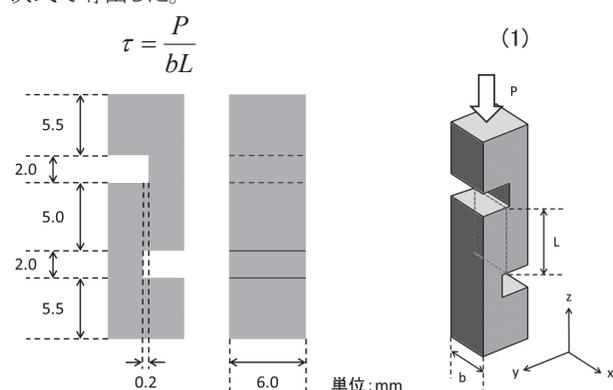


Fig.1 Geometry of specimen and outline of ILSS test

また、 $\gamma$ 線照射前後において CE-A, CE-B の動的粘弾性測定(Dynamic mechanical analysis, DMA)を実施した。

ただし、 $\gamma$ 線照射は ITER で想定される中性子フルエンス $10^{22}$  n/m<sup>2</sup>と等価な、吸収線量 10 MGy とした。

## 3. 実験結果・考察

Fig.2に ILSS 試験の結果と DMA によって得られたガラス転移温度(Tg)の結果を示す。CE-A は強度が $\gamma$ 線照射後にや

や上昇し、CE-B は $\gamma$ 線照射前後で強度に有意な差は見られなかった。 $\gamma$ 線照射後も高い強度を維持する理由としては、混合樹脂が硬化する際に、剛直・安定で三次元網目構造をもつトリアジン環やイソシアヌレートなどを生成することが考えられる。そこで FT/IR による赤外分光分析を行った結果、それらの官能基の存在を確認することができた。また、Tg は CE-A, CE-B 共に $\gamma$ 線照射後に低下した。したがって、 $\gamma$ 線照射によって混合樹脂内部において高分子鎖の切断が起きたことが考えられる。

$\gamma$ 線照射前後において CE-A, CE-B ともに、45 MPa を超えるせん断強度となったことから、ITER の絶縁材料として十分な強度を有している言うことができる。また、Tg が変化することによる ILSS の大きな変化は認められなかった。

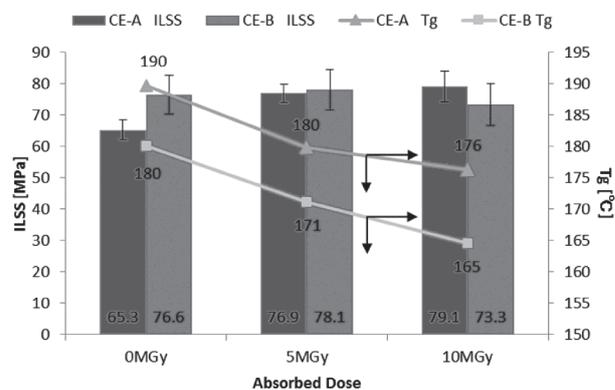


Fig.2 ILSS and Tg before and after gamma-ray irradiation

## 4. まとめと今後の展望

本研究ではシアネートエステルとエポキシ樹脂による混合樹脂とガラスクロス の GFRP の照射効果と、混合樹脂の照射効果に関する調査を行った。その結果、10 MGy までの $\gamma$ 線照射では GFRP の劣化は起こらないが、樹脂中では分子鎖の切断が起きる可能性が示された。今後は、樹脂部分の照射効果と複合材料における異種材料の界面の照射効果の調査・検討を引き続き行っていく必要がある。

## 5. 謝辞

本研究の一部は、自然科学研究機構核融合科学研究所の「NIFS 一般共同研究プログラム(NIFS13KERA008)」の助成を得て実施いたしました。この場を借りてお礼を申し上げます。

## 参考文献

- R. Prokopec, K. Humer, R. K. Maix, H. Illunger, H. W. Weber, Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation, Fus. Eng. Des., vol. 85(2010) pp. 227-233