

東海大学大学院令和4年度博士論文

Nb₃Sn 超電導線材の特性向上のための
高性能ブロンズ合金の研究

谷口 博康

Nb₃Sn超電導線材の特性向上のための高性能ブロンズ合金の研究

目 次

第1章 序論	...1
1.1 研究背景	...2
1.2 超電導の基礎	...3
1.2.1 第一種・第二種超電導体	...4
1.2.2 超電導体の種類	...5
1.3 超電導線材の応用例	...6
1.3.1 リニアモーターカー (JRマグレブ)	...6
1.3.2 磁気共鳴断層画像診断装置 (MRI)	...6
1.3.3 核磁気共鳴装置 (NMR)	...7
1.3.4 国際熱核融合実験炉 (ITER)	...8
1.4 超電導線材化技術	...9
1.4.1 Nb-Ti線材	...10
1.4.2 Nb ₃ Sn線材	...11
1.4.2.1 ブロンズ法	...12
1.4.2.2 その他の製法 (内部Sn拡散法、粉末法)	...14
1.4.2.3 ブロンズ法における課題	...16
1.5 ブロンズの特徴	...18
1.5.1 組成と用途	...18
1.5.2 Cu-Sn平衡状態図	...19
1.5.3 偏析	...20
1.5.4 包晶反応	...20
1.5.5 機械的性質	...21
1.5.6 超電導線材用ブロンズの問題点	...21
1.6 超電導線材用ブロンズの溶製技術	...22
1.6.1 真空溶解鑄造法	...22
1.6.2 オスプレー法	...23
1.6.3 水田式溶製法 (水冷一方向凝固法)	...24
1.7 本論文の研究目的	...26

1.8 本論文の構成	...26
参考文献	...28
第2章 ブロンズのマイクロ組織と冷間機械的性質の評価	...31
2.1 はじめに	...32
2.2 実用ブロンズの組成	...32
2.2.1 真空溶解鑄造法と水冷一方向凝固法のSn濃度分布	...32
2.2.2 オスプレー法のSnとTi濃度分布	...33
2.2.3 水冷一方向凝固法のSnとTi濃度分布	...34
2.3 実用組成ブロンズのマイクロ組織	...35
2.3.1 オスプレー法	...35
2.3.2 水冷一方向凝固法	...37
2.4 実用組成ブロンズの機械的性質	...38
2.5 冷間連続伸線加工性の評価とマイクロ組織	...39
2.5.1 実験方法	...39
2.5.2 伸線加工前のマイクロ組織（最終焼鈍後）	...40
2.5.3 伸線加工試験の結果	...41
2.5.4 伸線加工後のマイクロ組織	...43
2.6 焼鈍条件と δ 相の析出	...44
2.7 まとめ	...46
参考文献	...48
第3章 ブロンズの高温機械的性質の評価	...49
3.1 はじめに	...50
3.2 実験方法	...50
3.2.1 ブロンズ組成と溶製方法	...50
3.2.2 機械的性質の調査方法	...52
3.3 結果と考察	...52
3.3.1 高温ビッカース硬度測定結果	...52
3.3.1.1 ブロンズの共析逆変態	...53
3.3.1.2 圧痕近傍のマイクロ組織	...54
3.3.2 高温引張試験結果	...55

3.3.2.1	応力ひずみ曲線	...55
3.3.2.2	試験前後のマイクロ組織	...56
3.4	まとめ	...57
	参考文献	...59
第4章 高Sn組成ブロンズ合金中のTi基化合物の挙動		...60
4.1	はじめに	...61
4.2	実験方法	...61
4.2.1	溶製方法	...61
4.2.2	組成分析方法	...62
4.2.3	熱処理	...62
4.2.4	相分析	...62
4.3	実験結果と考察	...62
4.3.1	ブロンズ中のTi基化合物の挙動	...62
4.3.1.1	平衡に達する反応時間、各温度におけるマイクロ組織変化	...62
4.3.1.2	550 °Cにおけるマイクロ組織変化	...65
4.3.1.3	750 °Cにおけるマイクロ組織変化	...66
4.4	Ti基化合物の温度依存性	...68
4.5	不変系反応の推定	...73
4.6	まとめ	...74
4.7	付録 微小析出物のEPMA分析についての考察	...75
4.7.1	分析領域	...75
4.7.2	境界領域の影響	...75
	参考文献	...77
第5章 高Sn組成ブロンズの開発		...78
5.1	はじめに	...79
5.2	実験方法	...79
5.2.1	実験塊とマイクロ組織	...79
5.2.2	連続伸線加工試験と引張試験	...80
5.3	結果と考察	...80
5.3.1	高Sn組成ブロンズのSn濃度の選択	...80

5.3.2	高Sn組成ブロンズの多量Ti添加による組織制御	...82
5.3.3	高Sn組成ブロンズの鍛造による組織制御	...86
5.3.4	組織制御した高Sn組成ブロンズの製作	...89
5.3.4.1	Sn当量とマイクロ組織	...89
5.3.4.2	室温と高温の機械的性質（伸び）	...92
5.4	まとめ	...94
	参考文献	...96
第6章	組織制御ブロンズによる極細多芯線材の製作、超電導特性と 機械的性質の評価・ブロンズ母材の強化元素の検討	...97
6.1	はじめに	...98
6.2	ブロンズ法による極細多芯線材の製作	...98
6.2.1	実験方法	...98
6.2.2	結果と考察	...101
6.2.2.1	極細多芯線材の製作	...101
6.2.2.2	極細多芯線材の J_c と B_{c2} 特性	...104
6.2.2.3	極細多芯線材の機械的性質	...107
6.2.3	まとめ	...108
6.3	極細多芯線材のブロンズ母材部を強化する元素の検討	...109
6.3.1	実験方法	...110
6.3.2	結果と考察	...110
6.3.2.1	実験合金のマイクロ組織	...110
6.3.2.2	引張強度・0.2%耐力と規格濃度比の関係	...113
6.3.2.3	破断伸びと規格濃度比の関係	...115
6.3.4	まとめ	...115
	参考文献	...117
第7章	総括	...118
	謝辞	...123
	研究業績	...124

第 1 章 序 論

1.1 研究背景

超電導体は、ある温度以下に冷却すると、電気抵抗がゼロになり（完全導電性）、磁場を排除する（完全反磁性）特徴を持つ。このため、線材にすれば大電流を通電することができる。また、線材をコイルにして通電すると、高い磁場を発生する超電導マグネットになる。現在、医療機器、加速器、核磁気共鳴装置、核融合実験炉などに応用されている。これらの超電導マグネットの冷却には、液体ヘリウム温度（4.2 K）が使用される。超電導マグネットに要求される磁場の強さから、10 T 以下には Nb-Ti 線材、10 T 以上には Nb₃Sn 線材が主に使用される。

近年、高磁場用途に使われる Nb₃Sn 線材は、「ITER」に多量に使用されている。「ITER」とは、日・欧・露・米・中・韓・印の7つの国・地域が参加する、核融合実験炉を実現しようとする国際熱核融合実験炉計画である。プラズマを制御する超電導マグネット（13 T）に、540 トンの Nb₃Sn 線材が応用されている¹⁾。また、たんぱく質などの生体高分子等の構造や性質を調べる核磁気共鳴装置のマグネット（20～24 T）にも、Nb₃Sn 線材が応用されている。この Nb₃Sn 線材の製法には幾つかあり、ブロンズ法と呼ばれる Nb と Cu-Sn 合金（ブロンズ）を複合加工する代表的な製法がある。この製法は、大型素材に対し熱間押出加工を取り入れ、工業的プロセスにより線材加工ができる。先の応用機器にも、ブロンズ法による Nb₃Sn 線材が多量に使用されている。

現在、核融合炉や高エネルギー粒子加速器などの巨大な国際プロジェクトでは、高い臨界電流密度 (J_c) を持つ Nb₃Sn 線材が多量に求められている。ブロンズ法とは異なる Cu と Sn と Nb を出発原料で複合加工する内部 Sn 拡散法と呼ばれる方法で、線材化の研究開発の取り組みが行われている。ブロンズ法と比較して線材中の Sn を容易に高められるが、Sn の融点が低いため熱間押出加工が行えず、複合素材の大型化も難しいことから量産性に問題がある。

ブロンズ法による Nb₃Sn 線材の J_c に及ぼす要素として、ブロンズの Sn 濃度、微量元素添加、熱処理条件、超電導体芯径など挙げられる。特にブロンズの Sn 濃度を高めることは、Nb₃Sn 相の生成量を増加させ、結晶粒径や化学組成などに大きな影響を及ぼし、最終的にブロンズ法線材の J_c を向上する有効な要素になる^{2,3)}。これまでの研究によると、ブロンズの Sn 濃度を 15 から 16 mass%Sn に高めることで高磁場下（18 T）の J_c が 30 % 向上している⁴⁾。しかし、ブロンズには熱力学的な固有の問題がある。固溶限（15.8 mass%Sn）以上に Sn 濃度を高めると、二相組織となり脆い化合物相 Cu₄₁Sn₁₁ 相（ δ 相）が現れ、Sn 濃度がさら

に高くなると伸線加工が困難となる。このため現在、実用されるブロンズの Sn 濃度は、固溶限近傍までに抑えられている。したがって、線材の J_c を高めることが難しい状況にある²⁻⁶⁾。また、超電導マグネットの高磁場化と大口径化に伴い、強い電磁力（フープ力）が発生する。その電磁力によって、線材に大きなひずみが発生し超電導特性が劣化する。このため強度を高めた線材が求められる。ブロンズ法には以上のような課題がある。

ブロンズ法の課題の解決には、次のことが重要になる。一つは、高品質（組成、組織）のブロンズを量産できる製法が必要となる。次に、線材化が可能な機械的性質を持ち、固溶限以上に Sn 濃度を高めたブロンズの開発が必要となる。最後に、拡散熱処理後も強度の低下を抑えられる線材の開発が必要となる。

1.2 超電導の基礎

超電導には、温度、磁場、電流密度に対してそれぞれ臨界値がある。図 1-1⁷⁾ に超電導の臨界面を示す。超電導を維持できる温度の上限を臨界温度 (T_c)、磁場の上限を臨界磁場 (H_c)、電流密度の上限を臨界電流密度 (J_c) とそれぞれ呼ぶ。これらのうち 1 つでも臨界値を超えてしまうと、超電導状態を維持することができず常電導となる。

金属は温度を下げることで少しずつ電気抵抗が下がっていくが、極低温でも有限の抵抗が残る。一方、超電導体はある温度以下にすると突然電気抵抗がゼロ

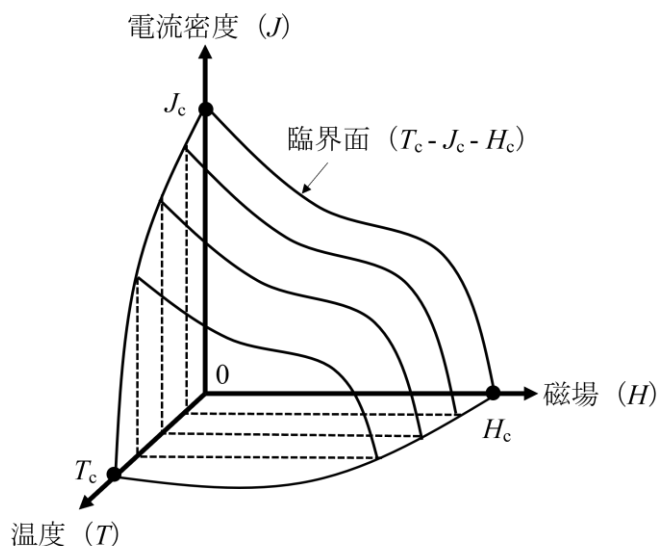


図 1-1 超電導の臨界面。戸叶一正, 太刀川恭治: 精密機械, Vol. 46, No. 1, pp. 40-46, 1980.⁷⁾ より引用し改変。

になる完全導電性を示す。また、超電導体中に磁場が入らないという、完全反磁性を示す。この性質を発見者（マイスナー）にちなんでマイスナー効果と呼ばれている。以上のような、超電導状態を特徴づける基本的な性質を持つ。

1.2.1 第一種・第二種超電導体

超電導体は、磁場に対する挙動によって第一種超電導体と第二種超電導体に分類される。図 1-2⁸⁾に第一種超電導体および第二種超電導体の外部磁場に対する応答の模式図を示す。

第一種超電導体では、図 1-2 (a)に示すように、外部磁場をかけるとマイスナー効果を示し、 H_c を超えると 1 次相転移をおこし、突然磁場が侵入して完全に常電導状態になる。Nb、V 以外の単体の超電導体のほとんどは第一種超電導体に属す。

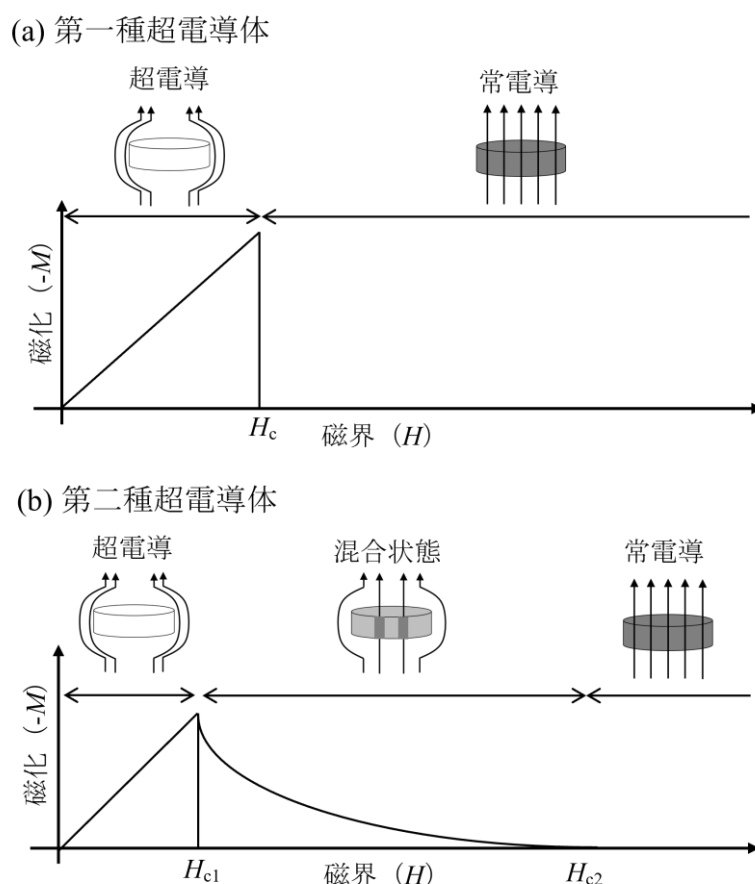


図 1-2 第一種超電導体および第二種超電導体の外部磁場に対する応答の模式図。荻津透, 古谷貴章: 加速器, Vol. 16 No. 4, pp. 240-250, 2019.⁸⁾より引用し改変。

第二種超電導体では、図 1-2 (b)に示すように、下部臨界磁場 (H_{c1}) までは第一種超電導体と同様にマイスナー効果を示す。 H_{c1} を超えると磁場が超電導体に侵入する。侵入した磁場は分割され量子化された磁束量子として存在する。この状態を混合状態と呼び、混合状態は上部臨界磁場 (H_{c2}) まで保たれるが、 H_{c2} を超えると 2 次相転移して常電導状態になる。

混合状態にある第二種超電導体に電流を流すと、電流が磁場から受ける力 (ローレンツ力) が磁束量子に働くことで誘導電場が生じ、外部磁場が H_{c2} に達する前に常電導となることがある。この時、超電導内部に磁束量子の運動を止める箇所 (ピン止め点) があれば、 H_{c2} まで超電導状態を維持することができる。ピン止め点になるものとして、超電導体の内部にある常電導析出物、結晶界面、転位などの不均質部分や欠陥などが挙げられる。金属系 (合金、化合物)、酸化物系や鉄系超電導体は第二種超電導体に属す。

1.2.2 超電導体の種類

1911 年オネスらが Hg の超電導現象を発見してから 1 世紀が経過する。その間に多くの研究者らにより超電導体が発見されている。1950 年代後半には、 T_c や J_c の臨界値が高く高磁界を発生することが可能となる、Nb 基、V 基の合金や金属間化合物が見出されている。各超電導体の転移温度の変遷を図 1-3^{9, 10)} に示す。

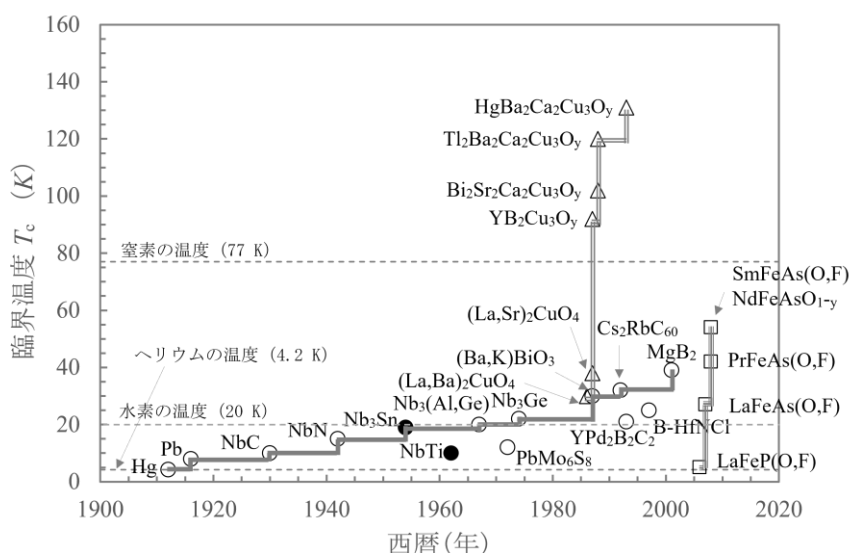


図 1-3 超電導材料の超電導臨界温度の変遷。秋光純: 日本結晶学会誌, Vol. 49. Supplement, pp. 1-2, 2007.⁹⁾、他¹⁰⁾ より引用し改変。

金属系では Hg、V、Pb、Nb など約 25 の元素と、Nb-Ti、Nb₃Sn、Nb₃Al、MgB₂ など 1,000 以上の合金や化合物が発見されている¹¹⁾。冷媒には液体ヘリウムが使われ、MgB₂には液体水素 (20 K) が利用できる。また、酸化物系では Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-Cu-O など 30 種類以上発見されている¹²⁾。鉄系では、La-Fe-As-(O, F)¹³⁾、Sm-Fe-As-(O, F)¹⁴⁾など発見されている。

これら金属系、酸化物系、鉄系で多くの超電導体が発見されているが、マグネットの線材には金属系の Nb-Ti と Nb₃Sn が主に使用されている^{3, 5, 15)}。

1.3 超電導線材の応用例

現在、工業的規模の超電導マグネットには、応用磁場 10 T 以下では Nb-Ti 線材、それ以上の応用磁場には Nb₃Sn 線材が使用されている³⁾。線材の T_c 、 H_c 、 J_c の 3 つの条件が高いほど、超電導マグネットの応用範囲が広くなり、社会的な需要のインパクトが大きくなる。たとえば、 T_c が高くなるほど冷却など使用上のコストが小さくなる。また、 H_c が高くなるほど高い磁場が実現でき、 J_c が高くなるほどコンパクト化や送電容量の増大につながる¹⁶⁾。次項に、超電導応用製品の例を示す。

1.3.1 リニアモーターカー (JR マグレブ)

超電導技術を鉄道に適用したシステムとして、実用化間近と言われる JR 方式の超電導磁気浮上式リニアモーターカーがある。車両に超電導マグネットを配置し、地上には推進ならびに浮上・案内をつかさどる常電導コイルを配置する。これらマグネットの相互に作用する電磁力によって、車両を推進・浮上・案内するシステムで走行させる¹⁷⁾。車両の超電導マグネットには、5.2 T の磁場を発生させる、極細多芯で平角形状にした Nb-Ti 線材が使用されている。

1.3.2 磁気共鳴断層画像診断装置 (MRI)

超電導マグネットで最も市場に普及している製品は、MRI (Magnetic Resonance Imaging) 医療診断装置である。MRI は放射線による被曝がなく骨や空気による影響を受けないため、脳の内部や脊髄などを鮮明に診断できるなどの利点がある。強い磁場に空間分布を付け、水から放出される核磁気共鳴信号を画像化する装置である。数多くの病院などで稼働している。MRI の信号は非常に微弱であるため、その計測には極めてノイズが少なく、安定な磁場を発生する超電導マグ

ネットが要求される。臨床用は 1.5 T や 3 T¹⁸⁾ の MRI が普及しており、その線材には Nb-Ti 線が使用されている。

1.3.3 核磁気共鳴装置 (NMR)

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) は、化学、構造生物学等の分野で必須のツールとして高性能化が求められている。NMR を高性能化する有力な手段は、使用する超電導マグネットの発生磁場を増加させることであり、これにより感度と分解能が向上する。ヒトを構成するタンパク質の基本構造は約十万種類あり、高性能化することでその大部分の構造の決定や機能解明が可能となる。新薬の開発や遺伝病の治療など飛躍的な進歩に寄与するため、超電導マグネットに実装する線材の開発が進められている。

これまでの NMR の磁場の変遷は、1966 年 Varian 社 (アメリカ) で超電導マグネットを用いて 220 MHz (5.17 T) を達成した以降、強磁場化が加速している¹⁹⁾。1979 年 Bruker 社 (ドイツ) では、Nb₃Sn テープを用い 600 MHz (14 T) を達成した²⁰⁾。NIMS (日本) では、Nb-Ti 線材と Nb₃Sn 線材を用い、1999 年 900 MHz (21.1 T)、2004 年 930 MHz (21.9 T) を達成した^{21,22)}。さらに、2005 年 Oxford 社 (イギリス) が 950 MHz (22.3 T) を達成している²²⁾。しかし、これら Nb₃Sn 線材では到達できる最高磁場に技術的な限界 (23.5 T) があると考えられ、高温超電導線材の研究開発が加速することになる^{23,24)}。



図 1-4 NMR 装置 (1.02 GHz)。K. Hayashi et al.: Journal of Magnetic Resonance, Vol. 256, pp. 30-33, 2015.²³⁾ より引用。Copyright © 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

高温超電導線の開発が進んだ 2009 年には、Bruker 社で高温超電導線材を用い 1 GHz (28.2 T) を達成した²⁴⁾。2015 年 NIMS では 1.02 GHz (24 T) を記録している (図 1-4²³⁾)。この超電導マグネットには、従来の Nb-Ti 線材と Nb₃Sn 線材に加え、一部高温超電導線材 (Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀) が用いられている。現在は、1.3 GHz (30.55 T) NMR 開発に向け、線材開発、接続技術の開発が進められている²⁴⁾。

1.3.4 国際熱核融合実験炉 (ITER)

日・欧・露・米・中・韓・印の 7 つの国・地域が参加する、核融合実験炉の実現のため ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) 計画が 2025 年の運転開始を目指し進められている。図 1-5²⁵⁾に ITER 炉の超電導コイルの配置図を示す。各超電導コイルの構成は、高温のプラズマを閉じ込めるための磁場を発生するトロイダル磁場 (TF) コイル (11.8 T)、プラズマの立上げ、燃焼、立下げを磁場で制御する中心ソレノイド (CS) コイル (13 T)、プラズマの形や位置を制御するための磁場を発生するポロイダル磁場 (PF) コイル (< 6 T) からなる²⁶⁾。TF と CS コイルには Nb₃Sn 線材が約 540 トン使用され¹⁾、PF コイルには Nb-Ti 線材が 250 トン使用されている²⁷⁾。

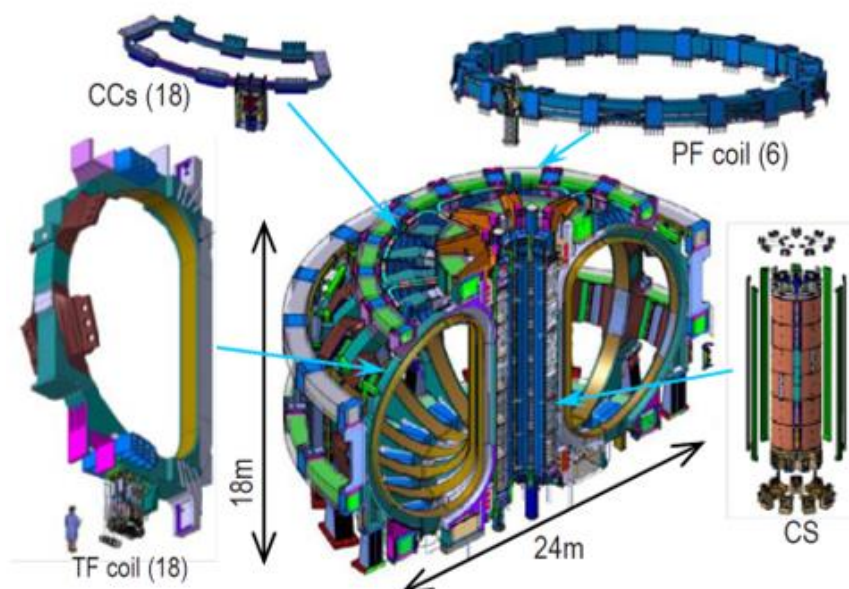


図1-5 ITER炉の超電導コイルの配置図。N. Koizumi: Physics Procedia, Vol. 45, pp. 225-228, 2013.²⁵⁾ より引用。Copyright © 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V.。

1.4 超電導線材化技術

現在、超電導線材に応用されている Nb₃Sn と Nb-Ti は、1954 年と 1961 年に発見されている。Nb-Ti は加工性が良好なことから早くに線材化が行われ、Nb₃Sn は 1970 年頃からとなる。これらの線材は、超電導特性が安定し量産ができるよう幾多の工程改良が行われてきた。線材化に取り入れられている技術を、次の(1)から(6)に示す。

(1) 安定化材の付与

超電導体に常電導部が局部的に生じた場合、電流をバイパスさせ発熱を防止し、超電導状態を安定化する働きがある。安定化材には、電気抵抗が小さく、熱伝導性の良い金属（主にCu）が用いられる。

(2) 極細多芯構造

超電導部を一つの大きな塊とせず小さく分割することで、全体は同じ体積でも磁場が変動した場合、磁束の侵入が緩やかになり超電導状態が安定化する。また、コイル化する際に受けるひずみの影響を緩和できる。したがって、超電導マグネットに実装される線材の内部は、たくさんの細い超電導体芯からなる極細多芯構造をとっている。

(3) ツイスト加工

多芯構造としても、常電導の線材母材を介して遮蔽電流が誘起される。このため、微小な発熱が起こり超電導状態の安定化を阻害する。この影響は、電流のループを小さくすることで緩和するため、線材をねじられた（ツイスト）状態にする加工が施される。

(4) 高強度化

超電導マグネットの高磁場化や大口径化に伴い、フープ力と呼ばれる強力な電磁力が発生する。この電磁力によって、線材に大きなひずみが発生することで J_c が低下する。このため、電磁力に耐える高強度化された線材が必要になる。強磁場下で使用される Nb₃Sn 線材は、その仕様により高強度材（アルミナ分散銅、Cu-Nb合金、Ta材）を線材に組み込み強化している。

(5) 超電導線材の形状

超電導マグネットの設計仕様に応じ、線材の形状を丸線と平角線に変えている。これは、空間電流密度を向上させ、コンパクトで高磁場を発生させるためである。

(6) 低コスト

大量に品質の安定した線材を短工期で製作を行い、線材の製作コストを低減している。このため、各工程の線材形状に応じた多種類の設備（押出機、伸線機、熱処理炉）を保有して対応している。

以上のような、線材構造や加工方法が取り入れられている。次項に、Nb-Ti 線材と Nb₃Sn 線材の製法の特徴を述べる。

1.4.1 Nb-Ti 線材

Nb-Ti 合金は加工性が良好なことから、金属系の超電導材料として最も早く線材化が行われてきた。これまで、出発材料の Nb-Ti インゴットの組成の均一化や、加工熱処理条件の最適化など多くの研究が行われている。現在、Nb-Ti 線材は発生磁場 10 T 以下の超電導マグネットに使用されている。

線材原料の Nb-Ti 合金は、アーク溶解または電子ビーム溶解でインゴットを製作している。インゴットサイズは大きいもので重量 500 kg 程度になり、Nb-45 ~ 50 mass%Ti の合金が使用されている²⁸⁾。このインゴットを均質化熱処理、鍛造加工、溶体化熱処理を実施して均質な Nb-Ti 合金を製作している。

図 1-6 に Nb-Ti 線材の製作フロー図を示す。Nb-Ti 合金は、安定化材の無酸素

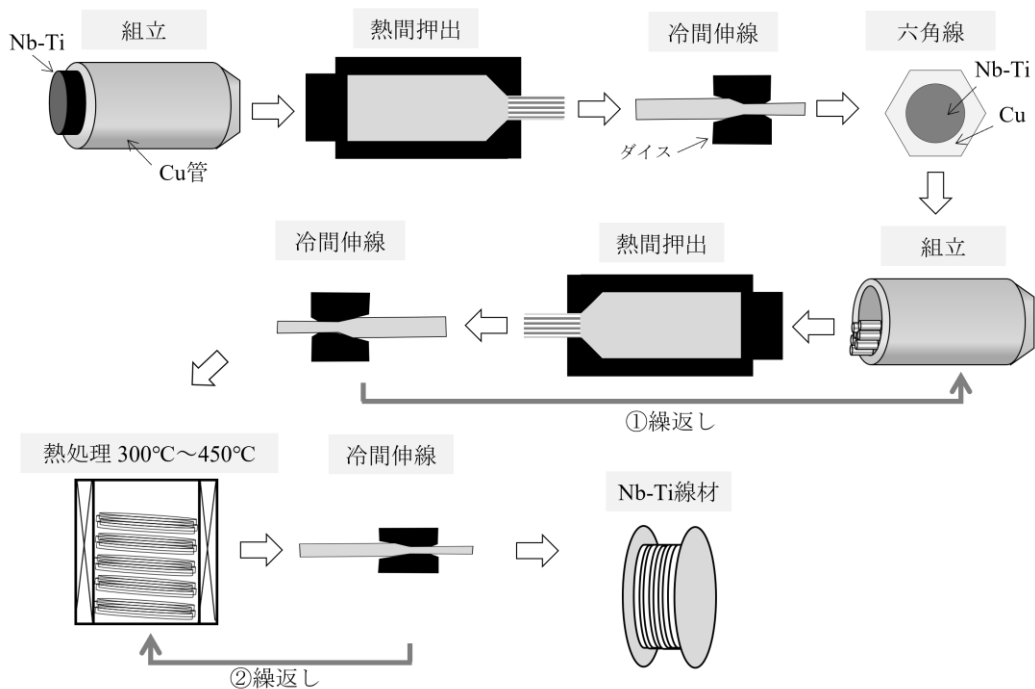


図1-6 Nb-Ti線材製作フロー図。

銅管に挿入し単芯ビレットを組上げた後、熱間押出加工を行う。安定化材は、交流用線材の場合、Cu-Ni 合金 (キュプロニッケル) 管を使う場合もある。その後、冷間伸線加工により、六角形の単芯線を製作する。続いて、この単芯線を何本も束ね無酸素銅管に挿入し多芯ビレットを組上げた後、再び熱間押出加工と冷間引抜き加工が行われる。仕様に応じて図 1-6 中①の工程を繰返して極細多芯線を製作する。また、図 1-6 中②の工程では、熱処理を行いピン止め点となる α -Ti 相を析出させる。さらに伸線と熱処理を繰り返すことで、サイズや面積比を制御する。最終の伸線材を巻取り、製品となる。この線材は、機械的に強く、大量生産に適し製造コストが安価と評価されている。

1.4.2 Nb₃Sn 線材

金属系化合物の Nb₃Sn 相は機械的に脆いことで知られている。このため、近年の線材化に至るまで多くの研究が行われてきた。1960 年代には、Sn と Nb の混合粉末を Nb シースに充填し線材加工後、熱処理を行う方法が取られていた²⁹⁾。また 1960 年後半には、純 Nb テープに Sn をメッキした拡散テープ³⁰⁾、Ni 基に Mo や Cr を添加したハステロイなどの耐熱合金テープの表面に、気相還元法で Nb₃Sn を析出成膜するテープ導体の開発が進められた³¹⁾。これらは Nb₃Sn 相を生成させるため、1000 °C の高温で熱処理を行っていたが、結晶粒が粗大に成長することで高い J_c は得られなかった。

線材化が容易となったのは、1970 年頃の田中吉秋や太刀川恭治らによる V₃Ga の研究が源流となる³²⁾。V 芯と Cu-Ga 合金を複合加工した前駆体線材を低温で熱処理し、両者の界面に厚い V₃Ga 相を形成させる手法が見出された。その後、Nb 芯とブロンズで行った研究でも同じ効果が得られることが確認されている。1972 年末永正樹らにより、ブロンズに 7 本の Nb 芯を挿入した多芯構造の Nb₃Sn 線材の報告が行われている³³⁾。後に、この線材の製法は「ブロンズ法」と呼ばれるようになった。原料コストや複合材の加工性の点で、V₃Ga 線材より Nb₃Sn 線材の方が良いことから広く普及して現在に至っている。

Nb₃Sn 線材は、Nb-Ti 線材と比較して T_c と H_{c2} が約 2 倍高く、発生磁場 10 T 以上の高磁場超電導マグネットに主に使用されている。この線材の製法にはブロンズ法の他に、内部 Sn 拡散法、粉末法などが提案されている。次項に、これらの製法について述べる。

1.4.2.1 ブロンズ法

ブロンズ法は、ブロンズ原料の大型化が可能で、原料の融点も高く熱間押出加工が適用できる。長尺の線材が得られる量産性に優れた製法として知られている。

図 1-7 にブロンズ法 Nb_3Sn 線材の製作フロー図を示す。Nb 芯を極細な多芯構造とするため、二工程で製作されている。はじめに、ブロンズインゴットに穴をあけ Nb ロッドを差し込んだビレットを組上げる。その後、熱間押出加工と伸線加工により 19 Nb 芯（例えば）の六角形状のサブマルチ線を製作する。次に、サブマルチ線を多数本複合し Nb シートで覆い、Cu 管に詰めビレットを組上げる。この Nb シートはバリア材と呼ばれ、ブロンズから Cu 管への Sn の拡散を防止するために適用する。その後、再び熱間押出加工と伸線加工により極細多芯線を製作する。 Nb_3Sn 相を生成する拡散熱処理は線材製作後に行う。

ブロンズ法の拡散熱処理は低温で熱処理ができる大きな特徴がある。Nb と Sn との反応との違いについて、図 1-8 の Nb_3Sn 相の低温熱処理（650～750 °C）に

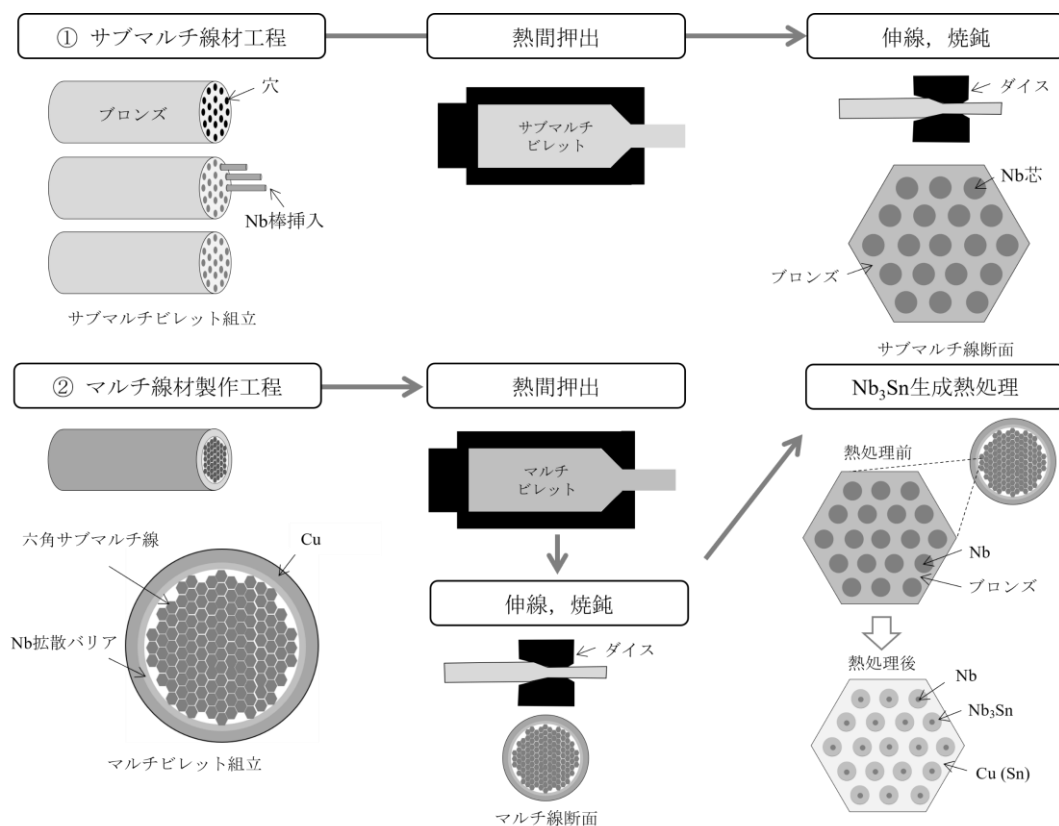


図1-7 ブロンズ法 Nb_3Sn 線材の製作フロー図。

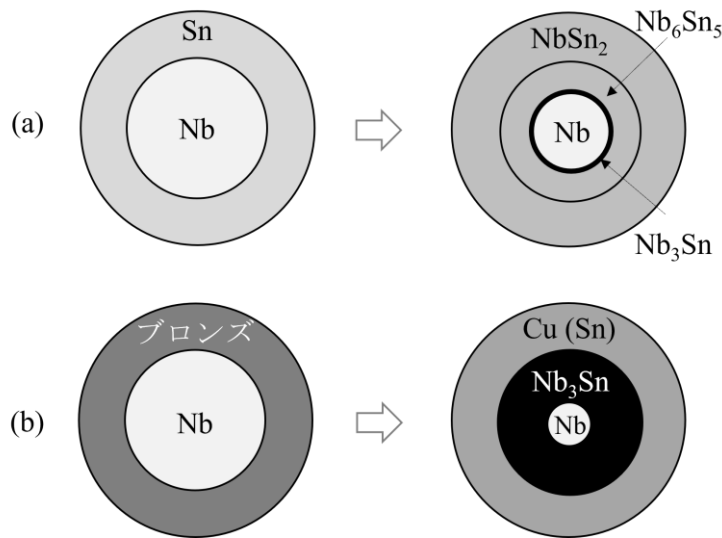


図1-8 Nb₃Snの低温熱処理におけるCuの拡散効果の模式図。(a) NbとSnの反応、(b) Nbとブロンズの反応。

における、Cuの拡散効果の模式図を示す。図1-8(a)のNbとSnの反応では、超電導体とは異なるNbSn₂相とNb₆Sn₅相の中間化合物を生成してしまい、低温ではNb₃Sn相が得難い。一方、図1-8(b)のブロンズとNbの反応では、低温でも厚いNb₃Sn相が生成する。このように、Cuが介在することで、Nb₃Sn相の生成温度900~950℃を、750℃以下まで低下させる顕著な効果がある²⁸⁾。

ブロンズ法では、高磁場での超電導特性(J_c 、 H_c)を向上させるため、第三元素を添加する研究が行われてきた。加工性を損なわない程度に少量の第三元素を、ブロンズ側またはNb芯に添加している。1979年に関根久らは、Nb芯にHfを添加した研究を行っている³⁴⁾。また、1980年に末永正樹らは、Taを添加した研究を行っている³⁵⁾。何れの研究でも、Nb₃Sn相の結晶粒を微細化あるいは平均化し、その生成速度を高め J_c が向上することを報告している。また、1983年に浅野稔久らは、Nb芯側にTiを添加した研究を行っており、先のHfやTaを添加した研究と同じ効果が得られることを報告している³⁶⁾。1985年には太刀川恭治らにより、ブロンズ側にTi、Cr、Feを添加した研究を行っている³⁷⁾。浅野稔久らが報告した、Nb芯にTiを添加した同様の効果が得られたとし、添加した元素について次の報告を行っている。TiのみNb₃Sn相の生成速度が向上し、 J_c や H_{c2} の改善に効果があり、CrとFeでは改善の効果は見られなかった。 H_{c2} (4.2 K)の改善には、Nb₃Sn相中に0.5~2.0 at%Tiで極大を示し、多芯線の場合プロ

ンズ側への最適な Ti 添加量は 0.5~1.0 mass%と報告している。また、ブロンズ側に Ti を添加した方が線材の加工性が良く、Nb 芯に Ti を添加するよりもコストが比較的安価になると述べている。 B_{c2} を高める上では、Ta と Ti では同じ効果が得られるが、Ta の融点が高いことからブロンズ側への添加が困難なため、Nb 芯側への添加を推奨している。このため、現在のブロンズには 0.2~0.5 mass% の Ti が添加されている。

ブロンズ法の長所と短所について次の点がある。まず長所は、大型素材の製作が可能で、熱間押出加工が適用できるなど、工業的プロセスで線材製作が可能であることから量産性に有利な製法と言える。また、他の製法による Nb₃Sn 線材と比べて、Nb 芯の極細多芯線化が行え、長尺で超電導特性が安定する線材が得られる。現在、Nb₃Sn 線材を量産製作するメーカーは、各国（アメリカ、ドイツ、ロシア、中国、韓国、日本）に 9 社有り、その内 7 社でブロンズ法による製作が行われている¹⁵⁾。また、原料のブロンズも、後述する量産メーカーがあり、世界的に線材の供給体制が整っている。一方短所は、Nb₃Sn 相を増やすためブロンズの Sn 濃度を高めたいが、固溶限を大きく超えると線材化が困難となる。このため、 J_c の向上が難しい。また、ブロンズは他の複合材料より加工硬化を起こすため、最終線径加工に至るまで複数回の中間焼鈍が必要となり工程が増える。拡散熱処理後は、ブロンズ母材の Sn 濃度が低下し、線材の強度が低下することが挙げられる。

1.4.2.2 その他の製法（内部 Sn 拡散法、粉末法）

その他の製法として、内部 Sn 拡散法と粉末法の製法が提案されている。それぞれの製法について述べる。

内部 Sn 拡散法は、Cu マトリクス中に複数の Nb 芯と Sn 合金が埋め込まれた断面構造を取る。図 1-9 に内部 Sn 拡散法による一例の線材断面図を示す。主な製法として、Cu と Nb 芯と Sn 合金（~1.5 mass%Ti）を予め一体化したモジュールを再度組立する方法や、Cu と Nb 芯を複合したモジュールを組み合わせる方法などがある。何れの製法においても、Cu と Nb 芯と Sn 合金がそれぞれ独立して存在していることが特徴である。

内部 Sn 拡散法の長所と短所について次の点がある。まず長所は、顕著な加工硬化を起こす材料を使用しないため煩雑な焼鈍は不要となる。また、純 Sn 組成に近い Sn 合金を用いるため、線材中の Sn 濃度を高めて Nb₃Sn 相の生成量を増

やせるため J_c の向上が見込める。一方短所は、Sn 合金の融点が低いため熱間押出加工を取り入れることが難しく、量産性に劣り長尺の線材も得難い。また、Sn 合金が Cu や Nb に比べて非常に柔らかく異常変形が起こりやすい。さらには、拡散熱処理時に Sn を溶かさないう低温側から時間を掛けて、Cu と Sn でブロンズを生成させた後 Nb 芯と反応させるなど、段階的に拡散熱処理を行うため時間を要する。最後に、熱処理中に拡散速度の差による空孔が発生するため、Cu マトリクス中へ Sn の拡散が不均一になる問題がある^{15,38)}。

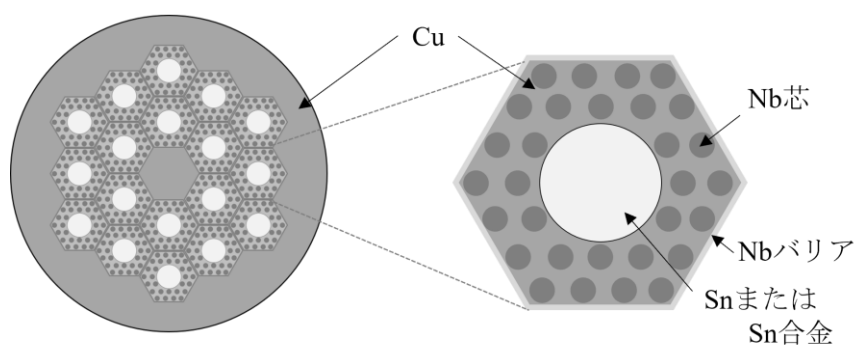


図1-9 内部Sn拡散法による線材断面図。

粉末法は、Nb 合金チューブの内部に Sn を含む粉末（純 Sn、Sn 合金、Sn 基化合物）を充填し、その外周に Cu を配置したものを複数束ねた断面形状を取る。図 1-10 に粉末法による一例の線材断面図を示す。Nb 合金チューブの原材料には工業用純 Nb や Ta と Sn 合金などが用いられ、 Nb_3Sn 相の生成反応を促進する Cu は充填粉末に混合して添加される。

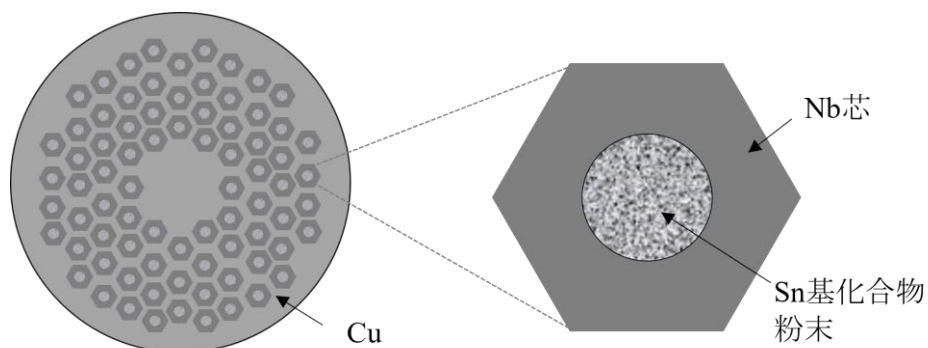


図1-10 粉末法による線材断面図。

粉末法の長所と短所について次の点がある。先ず長所は、チューブ内部でブロンズ化が起るため、ブロンズの加工硬化の影響が小さい状態で Sn 量を増加させることが可能である³⁾。また、化学量論組成に近い良質の Nb₃Sn 相を厚く生成できる特徴がある。一方短所は、粉末の製造や混合のための専用設備を要し、通常の複合線材の伸線とは異なる技術が必要となる。また、線材の Nb 芯が不均一になる問題がある。現在、同製法を行う線材メーカーは限定される。

1.4.2.3 ブロンズ法における課題

ブロンズ法には次の課題がある。一つは、ブロンズ中の Sn 濃度を増やすことで、拡散熱処理後に生成される Nb₃Sn 相が増加し J_c は向上する。しかし、ブロンズの Sn 濃度を固溶限以上にすると、二相組織となり脆い δ 相が現れ、Sn 濃度がさらに高くなると伸線加工が困難となる。このことから、現状は固溶限近傍までの Sn 濃度のブロンズが使われており J_c を高めることが難しい状況にある²⁻⁶⁾。また、拡散熱処理により生成する Nb₃Sn 相の結晶粒が不均一となり、これに伴い Nb₃Sn 相の組成も変化する。このため特性が劣化する問題がある。図 1-11³⁹⁾ に、拡散熱処理後の Nb₃Sn 相の結晶粒の模式図を示す。Nb₃Sn 相は Nb 芯とブロンズ

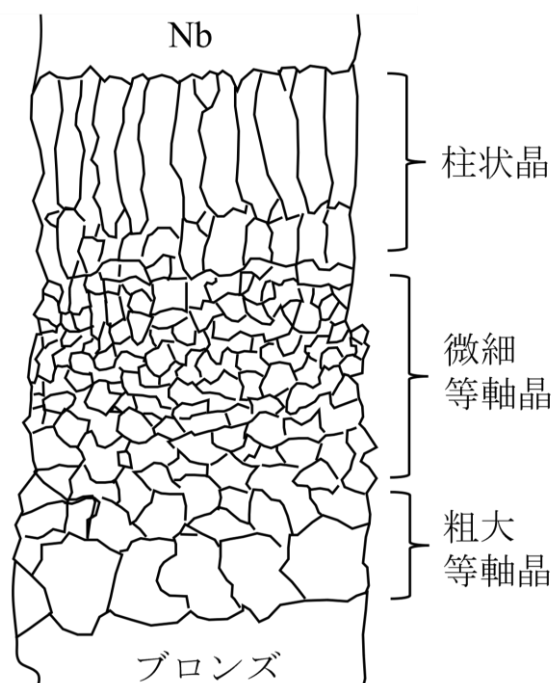


図1-11 拡散熱処理後のNb₃Sn相の結晶模式図。I.W. Wu et al.: J. Appl. Phys. 54, pp. 7139-7152, 1983.³⁹⁾ より引用し改変。

ンズの境界から成長する。相の厚さ（芯径）方向で結晶粒サイズが不均質となり、Nb 芯側は柱状晶、中心部が微細な等軸晶、ブロンズ側は粗大な等軸晶になる³⁹⁾。また、Nb₃Sn 相芯径方向に濃度勾配ができ、Nb 芯側では Sn 濃度が 17 at%まで低下する⁴⁰⁾。化学量論組成（Nb-25 at%Sn）から、Sn 濃度が低下する部分は特性の劣化を招くため、化学量論組成に近い Nb₃Sn 相が得られる拡散熱処理方法の改善が課題となる。

もう一つの課題は、超電導マグネットの高磁場化と大口径化に伴い、強い電磁力（フープ力）が発生する。その電磁力によって、線材に大きなひずみが発生し、超電導特性が劣化することが知られている⁴¹⁾。ひずみと超電導特性との関係は、J. W. Ekin によって 1980 年にまとめられている⁴²⁾。図 1-12⁴³⁾に Nb₃Sn 線材の上部臨界磁場に対する一軸性ひずみの影響を示す。縦軸は無ひずみ状態の B_{c2m} で規格化した B_{c2} である。ひずみの正側は引張方向、負側は圧縮方向の応力が働く。Ti が添加された Nb₃Sn 相は、Ta 添加の Nb₃Sn 相よりもひずみ感受性が緩和されているが、引張および圧縮方向のひずみに対し特性の劣化が大きい。このため、大きな電磁力下で使用するコイルには、補強して線材にひずみが生じないよう工夫がなされる。線材側においても、強磁場に耐える強度が求められる。以上のようにブロンズ法にはこれらの課題がある。

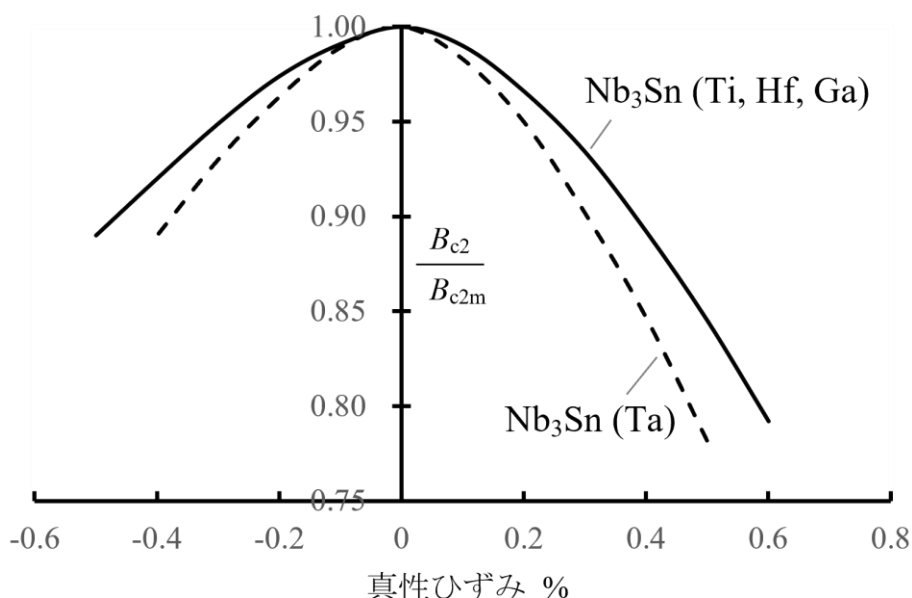


図1-12 Nb₃Sn線材の上部臨界磁場に対する一軸性ひずみの影響。J. W. Ekin: Adv. Cryo. Eng. 30, pp. 823-836, 1984.⁴³⁾より引用し改変。

1.5 ブロンズの特徴

現在のブロンズは、金属知識、精製や溶製技術も発達しており、過去のブロンズと比べ酸化スズの量が非常に少ない。酸化スズは、ブロンズの溶湯の流動性をそこなうため、これを除去するために19世紀（1801～1900年）後半になってP（リン）による脱酸が行われるようになった。特にこの処理を行ったものをリン青銅と呼び、Sn濃度が8～10 mass%では、展延性、耐摩耗性、耐食性、耐応力腐食割れに優れ、バネ材に適した材料となることから、板・条に大量生産されている。ブロンズはSn濃度により用途が大きく異なる。次項に汎用ブロンズのSn濃度と用途を示す。

1.5.1 組成と用途

汎用ブロンズのSn濃度と用途を表1-1に示す。ブロンズのSn濃度が1～2 mass%Snでは、溶湯の湯流れを向上させるため、Znを添加し10円硬貨に使用されている⁴⁴⁾。5 mass%Snは、溶湯の湯流れと機械加工時の開削性を向上させるためZnやPbが添加され、耐食性と強度を持つことからバルブ、軸受、歯車、給水栓等に使用されている。また5～14 mass%Snでは、Pbが添加された梵鐘を製作する鑄造材として使用されている⁴⁵⁾。8～16 mass%Snでは、Tiが添加されNb₃Sn超電導用線材の原料として用いられる^{46,47)}。Nbとブロンズ、Cuとの複合材で線材化されている。8、20 mass%Snのものは、打楽器のシンバル素材に使用され、音色や材料コストにより使い分けされている⁴⁸⁾。Sn濃度の高いものは熱間圧延加工で板厚を調整する。冷間加工を行う前には高温に加熱し、水冷することで準安定組織とした後加工を行う。このように固溶限内のSn濃度のブロンズは、加工性が良いため多くの工業製品に使用されている。ところが、固溶限以上を超えるSn濃度になると加工性が極端に劣化する。このため、塑性加工を伴う

表 1-1 汎用ブロンズの Sn 濃度と用途。

ブロンズの用途	鑄造・加工材	Sn 濃度 (mass%)			
		5	10	15	20
10円貨	加工材	↔			
バルブ、軸受、歯車、給水栓	鑄造材	↔			
コネクタ、スイッチ	加工材	↔			
梵鐘	鑄造材	↔	↔		
Nb ₃ Sn超電導線材用インゴット	加工材		↔		
シンバル素材	加工材		↔		↔

用途に用いられていない。最も Sn 濃度が高いブロンズを使用しているのは、 Nb_3Sn 超電導線材用のインゴットとなる。

1.5.2 Cu-Sn 平衡状態図

ブロンズは Cu を主成分として Sn を含む Cu-Sn 合金である。その Sn 濃度により機械的性質や物理的性質が大きく異なる。また、鑄造偏析が著しく起こることでも知られている。図 1-13⁴⁹⁾に文献を参照して相構成を記載した Cu-Sn 二元系平衡状態図を示す。

標準大気圧 (1013 hPa) での Cu の融点は 1085 °C、Sn の融点は 232 °C であり、Sn 濃度が増すにつれ液相線温度が低下する。Cu 側に α 相固溶体があり、最大固溶限は 520 ~ 586 °C の温度域で 15.8 mass% Sn である。平衡状態では、温度低下と共に 520 °C から固溶限が減少する。また、350 °C で δ 相から ($\alpha + \epsilon$) への共析変態が起こる。しかし、実用的に同合金を取り扱う上では、この共析反応は見られず、520 °C 以下でも最大固溶限は 15.8 mass% Sn と見なせる⁵⁰⁾。

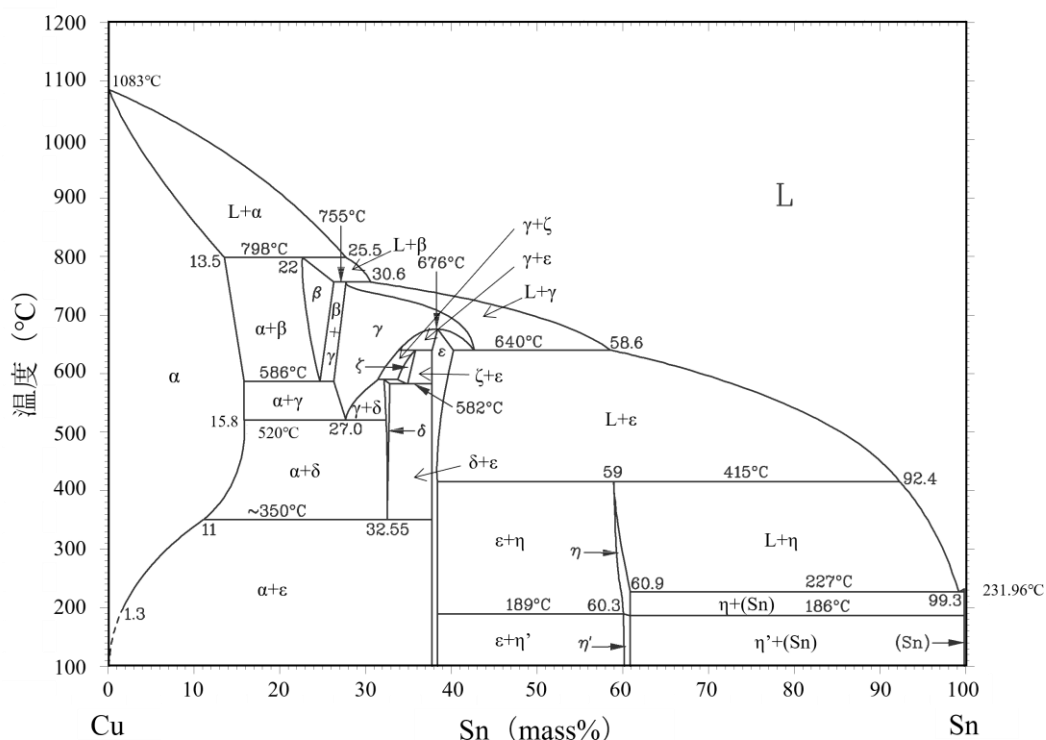


図 1-13 Cu-Sn 二元系平衡状態図。Binary Alloy Phase Diagrams: ASM, Vol.1, 1986.⁴⁹⁾ より引用し改変。

1.5.3 偏析

溶融合金が凝固する場合、最初に凝固する部分より後から凝固する部分の濃度が高くなる偏析が生じる。Cu 合金は偏析を生じやすいことで知られており、ブロンズにおいても偏析が顕著に生じる。しかし、ブロンズの場合は、最初に凝固する部分の Sn 濃度が高くなる逆偏析が生じる。この原因について多くの研究がされている。中野耕作らによれば、逆偏析の傾向は凝固速度が増すほど強く、固液共存範囲が広がるほど助長される。また、羽毛状結晶、等軸晶、柱状晶の順で強くなり、羽毛状結晶では偏析は生じないと報告している⁵¹⁾。さらに、逆偏析は、樹枝状晶間の溶質富となった液相の移動できる通路の形状が大きな影響を及ぼし、逆偏析が生じる主原因は、固体収縮に基づく溶質富液相のデンドライト間流動であると述べている。

超電導線材用ブロンズの Sn 濃度は 8~16 mass% で、固液共存範囲も広く、平衡分配係数も 0.1~0.5 と小さいため逆偏析の濃度差が大きい^{51, 52)}。また、ブロンズの平均 Sn 濃度が固溶限を下回る 8 mass% であっても、最終凝固部における液相の Sn 濃度は包晶反応が起こる 13.5 mass% となり、Cu₁₃Sn₃ 相 (β 相) が晶出することで β 相から Cu₄Sn 相 (γ 相)、γ 相から Cu₄₁Sn₁₁ 相 (δ 相) に共析変態することで室温では δ 相が観察される。

1.5.4 包晶反応

包晶反応は、高融点と低融点の金属を組み合わせた合金でよく現れる。ブロンズはこの反応が起こる凝固形態をとる。ブロンズの場合、液相線温度を下回ると合金成分より非常に低い濃度の α 相が初晶として晶出する。固相線温度を下回るまでは、α 相は合金成分より高い濃度の液相中に存在する。このため、α 相と液相が反応して α 相の表面に β 相を形成する。β 相が α 相を包み込むような形をすることから、包晶という言葉が付けられたと言われている⁵³⁾。実際には、この反応は遅く通常の凝固速度では、α 相の廻りに β 相が晶出した二相となることが多い。また、β 相は高温相であり、工業的に扱う冷却速度では温度降下とともに β → (α+γ)、γ → (α+δ) に共析変態するため、高温で反応した包晶組織を室温で観察することは難しい。

古くから包晶反応は結晶を微細化する作用があることは良く知られている^{54, 55)}。この作用を応用して合金の機械的性質を改良する例もある。Cu 合金には包晶反応型の状態図が多くブロンズの他に、Cu-Zn、Cu-In、Cu-Ga、Cu-Ge、Cu-Ti

等がある。

1.5.5 機械的性質

ブロンズの熱処理前後の試料について、文献から引用した機械的性質と Sn 濃度の関係を図 1-14⁵⁰⁾に示す。均質化を図った焼きなまし後の組織は、固溶限以下では単相組織 (α)、固溶限を超え 32.5 mass%Sn までの間は二相組織 ($\alpha+\delta$)、32.6~35 mass%Sn の間は二相組織 ($\delta+\epsilon$) となることが予測される。引張強さは焼きなましと铸造のまま材で傾向が相違している。焼きなまし材では、25 mass%Sn まで強度が上昇した後急激に低下する傾向にある。铸造のまま材は 2.5 mass%Sn から 12 mass%Sn まで低下した後、20 mass%Sn まで上昇し再び急激に低下する。この傾向の違いは、組織を詳細に観察しないと断定することはできないが、非平衡に δ 相が共析しそのサイズや分布の違いが起因しているものと考えられる。固溶限を超え δ 相の面積がある割合までは、強度が向上する傾向にある。伸びの値は、铸造のまま、焼きなまし材ともに 5 mass%Sn 以上から Sn 濃度増加とともに低下する傾向が見られる。

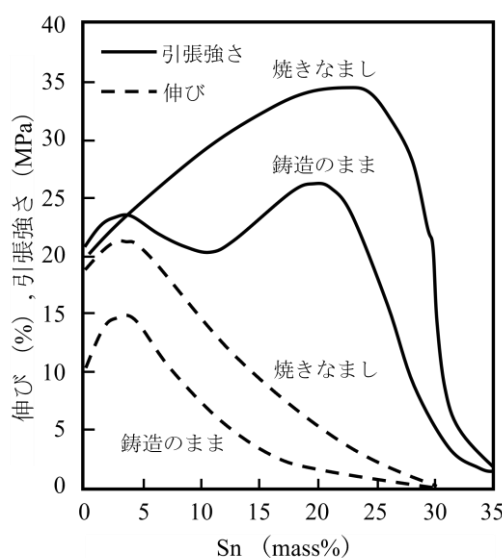


図 1-14 ブロンズの機械的性質。須藤一，田村今男，西澤泰二著：「金属組織学」，丸善(株)，東京，1972.⁵⁰⁾ より引用し改変。

1.5.6 超電導線材用ブロンズの問題点

ブロンズは固溶限を境に組織が変化し、機械的性質が大きく異なる。また、包晶反応型の凝固形態をとることから逆偏析が顕著となり、組成が均質なインゴ

ットが得難い。特に超電導用ブロンズの Sn 濃度域は、固液共存範囲が広く逆偏析が生じやすい。一般に行う金型への鑄造凝固方法によるインゴットでは、目的 Sn 濃度に対し数パーセントの濃度差が生じる。このようにブロンズは、濃度が均質なインゴットが得難い問題と、固溶限を境に延性が劣化する問題がある。

超電導用ブロンズメーカーでは逆偏析の問題を解消するため、金型への鑄造を行う凝固方法は採用せず、独自で考案した凝固方法を採用している。次節に、超電導用ブロンズの溶製方法について述べる。

1.6 超電導線材用ブロンズの溶製技術

超電導線材用のブロンズは、2000 年頃まで真空中で溶解し金型に鑄造する、真空溶解鑄造法によりインゴットを製作していた。このインゴットは、Sn 濃度や組織が不均質で品質に問題を抱えていた。2000 年以降に、超電導線材用ブロンズの二つの量産製法が発明されている。ドイツの Wieland-Werke AG（ヴィーランド社）が行う「オスプレー法」⁴⁶⁾と、もう一つは、国内の株式会社大阪合金工業所（大阪合金社）が行う「水田式溶製法（水冷一方向凝固法）」である⁵⁶⁾。それぞれ Sn 濃度が 13～16 mass% のブロンズに Ti を添加した大型インゴットを製作している。次項に、各製法の特徴を述べる。

1.6.1 真空溶解鑄造法

1982 年以降の超電導線材用ブロンズには、 H_2 を向上させるため Ti が添加されている。Ti は極めて活性で酸素との結合力が強いため、大気中で溶解や鑄造

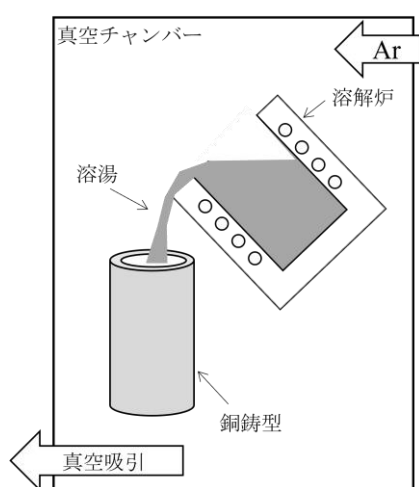


図 1-15 真空溶解鑄造法の模式図。

を行うと酸化物(TiO_2)を生成する。酸化物が介在するインゴットを使用すると、伸線加工時の断線を引き起こす原因となる。このため、Ti 添加ブロンズインゴットの製作には真空溶解炉を用いる。図 1-15 に真空溶解鑄造法の模式図を示す。炉内を脱気した後 Ar ガスで不活性雰囲気とし誘導溶解炉で溶解を行う。溶解後は、炉内に設置する金型への鑄造によりインゴットを製作する。

同製法では、大型のインゴットを製作するには設備が大きくなり、高額な設備投資が必要となる。また、密閉室内の減圧と不活性ガス雰囲気を整えてから、溶解、鑄造を行い、その後冷却してからインゴットを取り出すため製作に時間を要する。加えて、高額な真空炉を専用炉とすることが難しく、他の材質と炉を共用するため、他元素が混入する品質問題がある。現在、国内の超電導線材メーカーでは、同製法によるインゴットは使用していない。

1.6.2 オスプレー法

オスプレー法は、1980 年代に英国の Osprey Metals 社により開発された技術である。溶融した金属をガスアトマイズ法で微細な粒子とし、半溶融、半凝固状態で所定形状に堆積させる素形材製造プロセスとなる^{57, 58)}。2000 年以降に、ヴィーランド社がこの技術を超電導線材用ブロンズの製法に取り入れている。図 1-16⁵⁹⁾にオスプレー法によるインゴット製法の模式図を示す。ブロンズの溶湯を不活性ガス流で密封チャンバー内に設置した基板上に噴霧し、積層凝固させ一次インゴットを製作する。この状態では空孔が介在するため、熱間押出加工によ

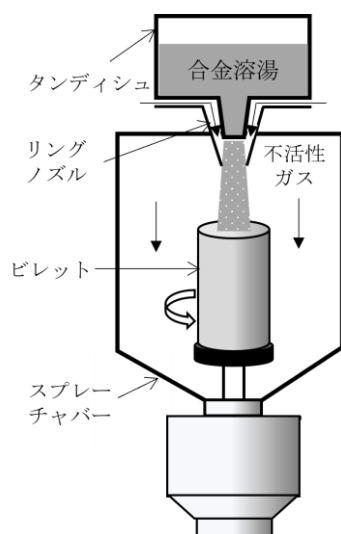


図 1-16 オスプレー法の模式図。NMC マンスリー: Vol. 11 No. 6, 125 号, 2000.⁵⁹⁾ より引用し改変。

り圧縮成型し最終のインゴットを製作する。

同製法の長所は、急速凝固により組織が緻密になり、押出時の加熱で均質な組織が得られる。これにより、長時間の均質化熱処理が不要となる。短所は、押出加工により縮径するため大径の大型のインゴットが得難い。また、一次インゴットから押出加工工程を経て最終インゴットを製作するまで時間を要する。高額な設備投資、生産性の点から、インゴットの製作コストは高くなると見られる。

1.6.3 水田式溶製法（水冷一方向凝固法）

国内の超電導用ブロンズメーカーとして大阪合金社がある。同社では1995年頃から低コストで良品質の超電導線材用ブロンズの製作に取り組み、現在では国内外の超電導線材メーカーにインゴットを供給している。

低コスト化には、大気中でインゴットを製作することが必須であった。開発当時は、Tiを含むブロンズの溶湯を鑄造していたが、大気に触れた瞬間に筋状のTiの酸化物が生成する状態にあり、溶湯を大気に触れずに凝固させる方法が課題となっていた。その後、溶湯が入った黒鉛るつぼごと水冷するという奇抜なアイデアが出された。水冷実験したところ、黒鉛るつぼは破損することなく酸化物のないインゴットが得られることを確認した。この製法を水冷一方向凝固法と呼んでいる。

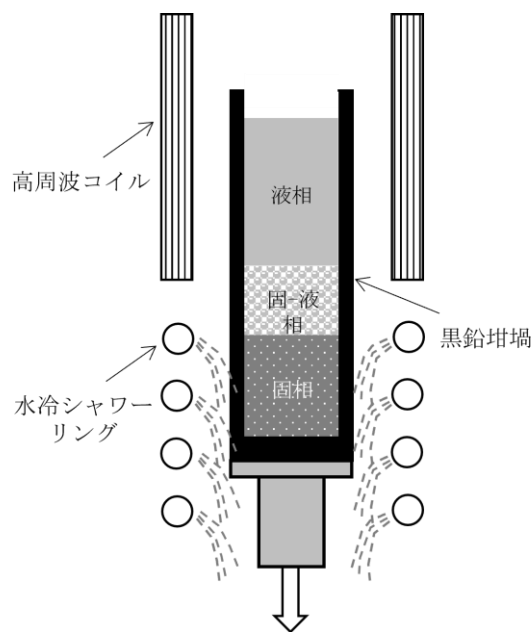


図 1-17 水冷一方向凝固法の模式図。



図 1-18 水冷一方向凝固法による超電導用ブロンズインゴットの写真。谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁷⁾ より引用。

2000 年頃から、各超電導線材メーカーにインゴットを提供している。図 1-17 に水冷一方向凝固法の模式図を示す。昇降台に設置する黒鉛るつぼを、溶解時は誘導路コイル内に設置し溶解する。加熱された黒鉛るつぼは酸化反応が起こり、黒鉛るつぼ内は還元雰囲気となる。また、溶湯の入った黒鉛るつぼをシャワーリング内に一定速度で沈め、底部から順に水冷し一方向凝固を行う。同製法では、酸化物や空孔欠陥の極めて少なく組成が均質なインゴットを量産できる。また、黒鉛るつぼの形状を変えることで異なる形状のインゴットが製作できる。凝固後には、600 °Cで 720 ks の熱処理を行い組織の均質化を行っている。図 1-18⁴⁷⁾ には、水冷一方向凝固法で制作する超電導線材用ブロンズインゴットの写真を示す。小型インゴットは、直径 150 mm、長さ 600mm、重量 95 kg、大型インゴットでは、直径 220 mm、長さ 820mm、重量 280 kg となる。

表 1-2 各ブロンズ製法のコスト比較表。

項目	製法	真空溶解鑄造法	オスプレー法	水田式溶製法
設備導入費		高額	高額	普通
設備管理費		普通	普通	安価
製造費		普通	普通	安価
歩留		普通	普通	普通
総合コスト		やや高額	やや高額	安価

前項で示した各超電導線材用ブロンズの三製法について、製作コストの比較を表 1-2 に示す。密閉式の炉を用いることで、真空溶解鑄造法やオスプレー法では設備導入費やその維持管理にコストが掛かる。この点、水冷一方向凝固法は、コストを低く抑えられる。

1.7 本論文の研究目的

本研究の目的は、ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の原料の高性能化を図り、超電導特性向上（高 J_c 化）に寄与するブロンズ合金の研究開発を行うものである。量産化が確立したブロンズ法で、さらなる超電導特性の向上を図れば、製造コストの上昇を抑えることができ、高磁場マグネットの用途拡大に期待できる。

この目標を達成するためには、以下の取り組みが必要となる。

- (1) インゴットの組成が均質で介在物のないブロンズが得られ、かつ量産性を備えた製法を決定する。
- (2) 組織制御により、線材化が可能な延性が備わる高 Sn 組成のブロンズを開発する。
- (3) 組織制御したブロンズを用い、ブロンズ法による Nb₃Sn 極細多芯線を製作する。
- (4) 製作した線材の超電導特性を測定し、特性の向上を検証する。特性の向上は、既存の実用組成ブロンズに対し 18 T の外部磁場下での J_c について 20 ~ 40 % の向上を目指す。

1.8 本論文の構成

本論文の構成は全 7 章で構成されている。

第 1 章の「序論」では、研究の背景、超電導の基礎、超電導線材の応用例、超電導線材化技術を述べた。また、ブロンズの特徴、超電導線材用ブロンズの溶製技術について述べ、論文の目的と構成を示した。

第 2 章では、本研究でブロンズの溶製法に選択した「水冷一方向凝固法」の優位性を検証するため、他の製法によるインゴットとの組成分布、組織の違いを評価した。また、既存の実用組成ブロンズの加工性を把握するため、室温での機械的性質の測定、焼鈍温度の違いによる伸線加工性を実験的に評価した。さらには、焼鈍温度による組織の違いを評価し、焼鈍工程で採用する温度を定めた。

第3章では、既存の実用組成ブロンズの高温での機械的性質の把握と、ブロンズの間接脆性を示す温度域を明らかにするため、第2章で選択した製法により単相組織となるブロンズを製作し、高温での機械的性質を測定し脆化温度域を明らかにした。また、実用組成ブロンズには上部臨界磁界 (B_{c2}) を向上させるため微量のTiが添加されている。このTiについて、高温での機械的性質に及ぼす影響を明らかにした。

第4章では、本研究で開発する高Sn組成ブロンズにはTiを多量に添加しTi基化合物を晶出させ δ 相の共析を抑制する組織制御を行う。このため、固相中でのTi基化合物の熱的安定性を把握する必要がある。先行研究では明らかとなっていない固相中でのTi基化合物の熱的安定性について実験を行い、各温度における組織変化、Ti基化合物の変態温度、温度の上昇とともにTiが β 相や α 相に固溶してTi基化合物の析出が抑制されることを明らかにした。

第5章では、延性が備わる高Sn組成ブロンズを製作するための組織制御の実験と検証を行った。高Sn組成ブロンズの上限Sn濃度とTi添加量を検討した。また、熱間鍛造加工によりTi基化合物を微細に分散することで延性を発現させる組織制御の方法を検討した。化合物相の面積率、機械的性質の測定を行い、延性が得られるブロンズの製作条件を決定した。

第6章では、第5章の製作条件を基に2種類の組織制御を行った高Sn組成ブロンズを製作した。次に、組織制御ブロンズを用いてブロンズ法により、Nb芯数が1615本、Nb芯径が10 μm となる極細多芯線を製作した。得られた線材に種々の条件で拡散熱処理を行い、超電導特性を測定した。特性の評価は、実用組成ブロンズ線材との J_c を比較し向上率を検証した。また、拡散熱処理前後の線材について機械的性質を測定し強度の変化を調べた。そして、拡散熱処理後の極細多芯線中のブロンズ母材を強化する元素の濃度と機械的性質の傾向を実験的に調べ、有効元素を示した。

第7章では、本研究を総括し、今後の課題と展望について述べた。

参考文献

- 1) 村上幸伸, 池谷大, 木藤明男, 宮崎隆好: 神戸製鋼技報, Vol. 59, No. 1, pp. 36-39, 2009.
- 2) 太刀川恭治: 低温工学, Vol. 45 No.1, pp. 2-14, 2010.
- 3) 齊藤一功, 財津亨司: 神戸製鋼技報, Vol. 65 No. 2, pp. 103-107, 2015.
- 4) 長谷隆司, 財津亨司, 濱田衛, 村上幸伸: 金属学会誌, Vol. 71, No.11, pp. 940-945, 2007.
- 5) 大圃一実, 宮下克己, 中川和彦: . Vol. 47, No. 8, pp. 520-525, 2012.
- 6) 杉本昌弘, 坪内宏和, 伊井秀樹, 高木亮, 遠藤壯, 清水仁司: 低温工学, Vol. 47, No.8, pp. 479-485, 2012.
- 7) 戸叶一正, 太刀川恭治: 精密機械, Vol. 46, No. 1, pp. 40-46, 1980.
- 8) 荻津透, 古谷貴章: 加速器, Vol. 16 No. 4, pp. 240-250, 2019.
- 9) 秋光純: 日本結晶学会誌, Vol. 49. Supplement, pp. 1-2, 2007.
- 10) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 HP,
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130130/pr20130130.html
(2020年10月10日アクセス)
- 11) Hideo Hosono, Keiichi Tanabe, Eiji Takayama-Murromachi, Hiroshi Kageyama, Shoji Yamanaka, Hiroaki Kumakura, Minoru Nohara, Hidenori Hiramatsu and Satoru Fujitsu: Sci. Technol. Adv. Mater. Vol. 16, 033503, 2015.
- 12) 榎本博行: 低温工学, Vol. 10 No. 10, pp. 537-544, 1994.
- 13) 細野秀雄: 応用物理, 78, pp. 31-36. 2009.
- 14) Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou. Z. X. Zhao: Europhysics Letters, Vol. 83, No. 1, 2008.
- 15) 太刀川恭治, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 50, No.4, pp. 155-164, 2015.
- 16) 宮武孝之: 生産と技術, 72-1, pp. 71-74, 2020.
- 17) 土島秀雄, 寺井元昭: 低温工学, Vol. 33, No. 10, pp. 656-664, 1998.
- 18) 和田仁, 池平博夫: 低温工学, Vol. 42, No.6, pp. 180-187, 2007.
- 19) L. F. Johnson: American Chemical Society. Vol. 43, 28A-36a, 1971.
- 20) J. W. Emsley, J. Feeny: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 50 (4), pp. 179-198, 2007.
- 21) 吉川正敏. 木吉司, 松本真司, 佐藤明男, 和田仁, 伊藤聡, 三木孝史, 尾崎修, 宮崎隆好, 濱田衛, 村上幸伸, 広瀬量一, 野口隆志: 低温工学, Vol. 39, No.12,

- pp. 625-631, 2004.
- 22) 西島元: 低温工学, Vol. 51, No. 7, pp. 329-334, 2016.
 - 23) K. Hayashi, S. Ohki, S. Matsumoto, G. Nishijima, A. Goto, K. Deguchi, K. Yamada, T. Noguchi, S. Sakai, M. Takahashi, Y. Yanagisawa, S. Iguchi, T. Yamazaki, H. Maeda, R. Tanaka, T. Nemoto, H. Suematsu, T. Miki, T. Shimizu: *Journal of Magnetic Resonance*, Vol. 256, pp. 30-33, 2015.
 - 24) 前田秀明、清水禎: 低温工学, Vol. 51 No. 7, pp. 324-328, 2016.
 - 25) N. Koizumi: *Physics Procedia*, Vol. 45, pp. 225-228, 2013.
 - 26) 磯野高明, 奥野清: 日本原子力学会, Vol. 13, pp. 27-30, 2006.
 - 27) 井上多加志: 核融合研究会, 特別講演, 2010.
 - 28) 太刀川恭治: 低温工学, Vol. 45, No. 1, pp. 2-14, 2009.
 - 29) J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. Hsu and J. H. Wernick: *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961.
 - 30) M. G. Benz: *IEEE Trans. Mag.*, Mag-2, pp. 760-764, 1966.
 - 31) J. J. Hanak, K. Straler, G. W. Cullen: *RCA Review*, 25, p. 342, 1964.
 - 32) 田中吉秋, 太刀川恭治, 住山一貞: 日本金属学会誌, Vol. 34, No. 8 pp. 835-842, 1970.
 - 33) M. Suenaga and W. B. Sampson: *Appl. Phys. Lett.*, 20, p. 443, 1972.
 - 34) H. Sekine, K. Tachikawa, Y. Iwasa: *Appl. Phys. Lett.*, 35, p. 472, 1979.
 - 35) M. Suenaga, K. Aihara, Y. Iwasa, T. S. Luhman: *Adv. in Cryog. Engin.*, 26, p. 442, 1980.
 - 36) 浅野稔久, 飯嶋安男, 伊藤喜久男, 太刀川恭治: 日本金属学会誌, Vol. 47, No. 12, pp. 1115-1122, 1983.
 - 37) 関根久, 飯嶋安男, 伊藤喜久男, 太刀川恭治: 日本金属学会誌, Vol. 49, No. 10, pp. 913-920, 1985.
 - 38) 財津享司, 川島慎也, 村上幸伸, 宮崎隆好: 低温工学, Vol. 50 No.4, pp. 180-185, 2015.
 - 39) I.W. Wu, K.R. Dietderich, J.T. Holthuis, M. Hong, W.V. Hassenzahl, J.W. Morris: *J. Appl. Phys.* 54, pp. 7139-7152, 1983.
 - 40) V. Abacherli, D. Uglietti, P. Lezza, B. Seeber, R. Flukiger, M. Cantoni, P.-A. Buffat: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 15, No. 2, pp. 3482-3485, 2005.
 - 41) 小黒英俊: 低温工学, Vol. 47, No. 8, pp. 486-494, 2010.

- 42) J.W. Ekin: *Cryogenics* Vol. 20, Issue 11, pp. 611-624, 1980.
- 43) J. W. Ekin: *Adv. Cryo. Eng.* 30, pp. 823-836, 1984.
- 44) 田中大平, 二宮就志, 原田昌治, 池上知顯, 光本文秋: 電気関係学九州支部 連合大会, 02-2P-09, 2012.
- 45) 近藤英一: 日本機械学会, 山梨講演会2021, 講演論文集 D11, 2021.
- 46) D.V. Kudashov, H.R. Müller, and R.Zauter: *Proc. Int. Conf. on Continuous Casting of Non-Ferrous Metals*, pp. 256-264, 2006.
- 47) 谷口博康, 菊池章弘 : 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.
- 48) Osamura Kozo, Fumiyasu Kuratani, Toshio Koide, Wataru Ogawad, Hiroyasu Taniguchi, Yoshiyuki Monjud, Taiji Mizuta, and Takahisa Shoubue: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, pp. 5356-5329, 2016.
- 49) *Binary Alloy Phase Diagrams: ASM*, Vol.1, 1986.
- 50) 須藤一, 田村今男, 西澤泰二著: 「金属組織学」, 丸善(株), 東京, 1972.
- 51) 中野耕作, 鈴木健司, 雄谷重夫: 鋳物, 第45巻 第11号, pp.954-961, 1973.
- 52) 矢島悦二郎, 市川理衛, 古沢浩一: 鋳造技術シリーズ5, 銅合金の生産技術, (財)素形材センター, 東京, 1997.
- 53) 岡根利光: 鋳造工学, 第85巻, 第9号, pp.605-612, 2013.
- 54) 安田和夫, 天野喜一郎: 鋳物, Vol. 28 No. 12, pp. 890-898, 1956.
- 55) 田村洋介, 河野紀雄, 茂木徹一, 佐藤英一郎: 軽金属, 第48巻, 第4号, pp. 185-189, 1998.
- 56) 水田泰次ら: 鋳造欠陥、偏析および酸化物の含有を抑制した銅合金鋳塊の製造方法, 特許 平11-052623, 平成11年3月1日.
- 57) A. G. LEATHAM and R. G. BROOKS: *Modern Development in Powder Metallurgy*, 15, p. 157, 1985.
- 58) P.S Grant: *Progress in Materials Science*, Vol. 39, Issues 4-5, pp. 497-545, 1995.
- 59) NMCマンスリー: Vol. 11 No. 6, 125号, 2000.

第2章 ブロンズのマイクロ組織と冷間機械的性質の評価

2.1 はじめに

本研究では、超電導特性向上に寄与するブロンズ合金の研究開発を行うことを目的としている。超電導特性の J_c を向上させるには Sn 濃度を高めたブロンズの製作が必要となる。また、実用組成ブロンズには B_{c2} を向上させるため微量の Ti が添加されている。Ti は活性金属であるため酸素と反応して酸化物を形成し易い。このため、超電導特性を向上させるブロンズには、Sn 濃度が均質で Ti の酸化を抑制できる溶製方法が求められる。ブロンズの量産製法として、真空溶解鋳造法、水冷一方向凝固法、オスプレー法などがある。本研究では、ブロンズの製法として実用組成ブロンズを国内外に安定供給を行う水冷一方向凝固法を選択している。

本章では、選択した製法の有効性を確かめるため、真空溶解鋳造法とオスプレー法で製作されたブロンズとともに品質（組成とマイクロ組織）の確認を行い評価する。また、高 Sn 組成ブロンズに付与する延性の度合いを把握する必要がある。水冷一方向凝固法による実用組成ブロンズに対し、Sn 濃度の異なるブロンズの機械的性質を明らかにするとともに、実用工程を想定した伸線加工性を評価する。さらに、ひずみを付与したブロンズについて焼鈍温度の違いによるマイクロ組織変化を調べ、伸線加工工程で行われる焼鈍温度の最適条件について検討する。

2.2 実用ブロンズの組成

ブロンズは Sn の逆偏析が著しいことが知られている¹⁻³⁾。このため三製法によるブロンズの Sn または Ti を分析し、ブロンズ内の濃度分布を評価した。分析試料は、ブロンズからドリルにより掘削し切粉を採取した。分析方法は、Sn を EDTA キレート滴定法、Ti は高周波プラズマ発光分析装置（島津製作所製 ICPS-8100）によりそれぞれ組成分析を実施した。

2.2.1 真空溶解鋳造法と水冷一方向凝固法の Sn 濃度分布

真空溶解鋳造法と水冷一方向凝固法による、組成が Cu-14.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 150 mm、長さ 600 mm のブロンズから、高さ方向 5 点（底部より 150 mm 毎）、面内半周部 23 点（中心より 5 mm 毎、50 mm 以降は 3 mm 毎）、合計 115 箇所から直径 3 mm のドリルにより掘削し分析試料を採取して分析した。図 2-1⁴⁾に、真空溶解鋳造法と水冷一方向凝固法のブロンズ内の Sn 濃度分布を示す。図 2-1 (a) 真空溶解鋳造法では、ブロンズの外側と中心の Sn 濃度差は、

底部で 1.0 mass%、中間部で 1.5 mass%、頂部側においては 3.0 mass%の差が生じており、ブロンズの頂部に向かうほど濃度差が広がっている。また、ブロンズ内の Sn 濃度分布には一定の傾向がなく不均質である。一方、図 2-1 (b)に示す、ブロンズ底部から順に凝固を行う水冷一方向凝固法の Sn 濃度分布は、底部以外の面内では 0.8 mass%程度の濃度差が認められるが、ブロンズ内の高さ方向では、濃度勾配がなく均質である。真空溶解鑄造法と水冷一方向凝固法によるブロンズ内の Sn 濃度分布には明らかな有意差が認められる。真空溶解鑄造法では平均濃度で組織制御を行った場合、部分的に δ 相が共析するため許容できない濃度分布状態にある。一方、水冷一方向凝固法では Sn 濃度が比較的均質なブロンズが得られることを確認した。

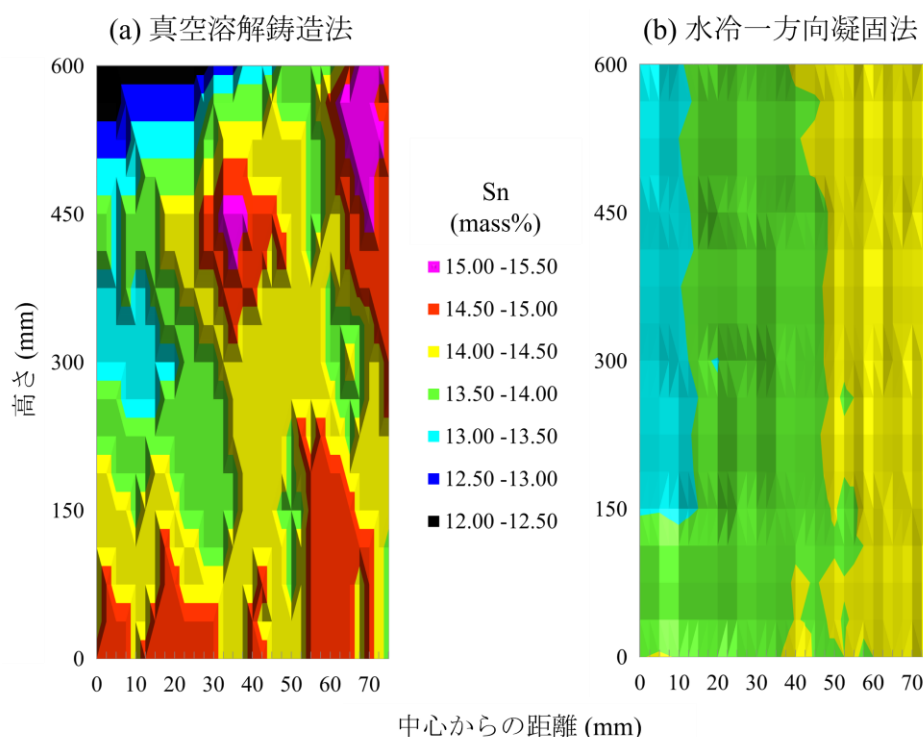


図 2-1 真空溶解鑄造法と水冷一方向凝固法ブロンズ内の Sn 濃度分布。(a) 真空溶解鑄造法、(b) 水冷一方向凝固法、組成：Cu-14.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti、サイズ：直径 150 mm、長さ 600 mm)。谷口博康，菊池章弘：低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

2.2.2 オスプレー法の Sn と Ti 濃度分布

オスプレー法によるスプレー凝固後のブロンズについて、Sn と Ti の濃度分布を調べた。組成は Cu-15.5 mass%Sn-0.3 mass%Ti、サイズが直径 193 mm、厚み 15

mmのスライス片を入手した。スライス片からの試料採取は、中心部から外周側に向かって10 mm毎にドリルにより掘削し、10箇所から分析試料を採取して分析した。SnとTiの濃度分布を図2-2に示す。外周と中心の濃度差は、Snで0.81 mass%、Tiが0.026 mass%あり何れの濃度ともに、中心側から外周側に向かって濃度が高くなる逆偏析の傾向が見られる。この傾向から、溶湯をスプレー状に噴霧して凝固させる急冷法であっても、噴霧から凝固するまで時間を要し、半熔融状態域が広い範囲に及ぶと推察する。

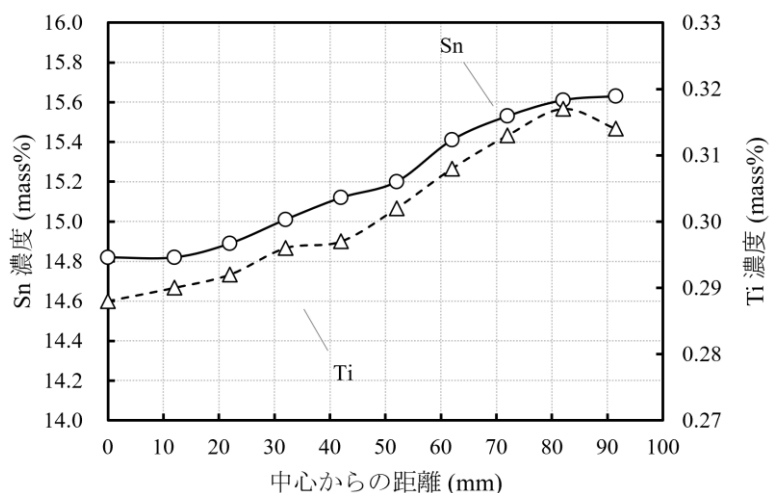


図 2-2 オスプレー法ブロンズ面内の Sn と Ti の濃度分布。スプレー凝固後、Cu-15.5 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 193 mm、厚み 15mm)。

2.2.3 水冷一方向凝固法の Sn と Ti 濃度分布

水冷一方向凝固法による凝固後のブロンズについて、SnとTiの濃度分布を調べた。組成はCu-15.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti、サイズが直径150 mm、長さ600 mmの中間高さ(底部より300 mm)から、面内半周部23点(中心より5 mm毎、50 mm以降は3 mm毎)、直径3 mmのドリルにより掘削し分析試料を採取し分析した。SnとTiの濃度分布を図2-3に示す。外周と中心の濃度差は、Snで0.48 mass%、Tiが0.013 mass%あり、何れも中心側から外周側に向かって濃度が高くなる傾向にある。オスプレー法との濃度分布を比較すると、水冷一方向凝固法ではSnとTiの濃度差が少ないブロンズが得られることを確認した。

三製法によるブロンズの濃度分布を比較調査した結果、水冷一方向凝固法では、ブロンズ面内のSn偏析が抑制されており、高さ方向に組成が均質なブロンズが得られることがわかった。本研究で開発する高Sn組成ブロンズの組織制御を行う上で、水冷一方向凝固法によるブロンズ内のSn濃度分布は許容できる範

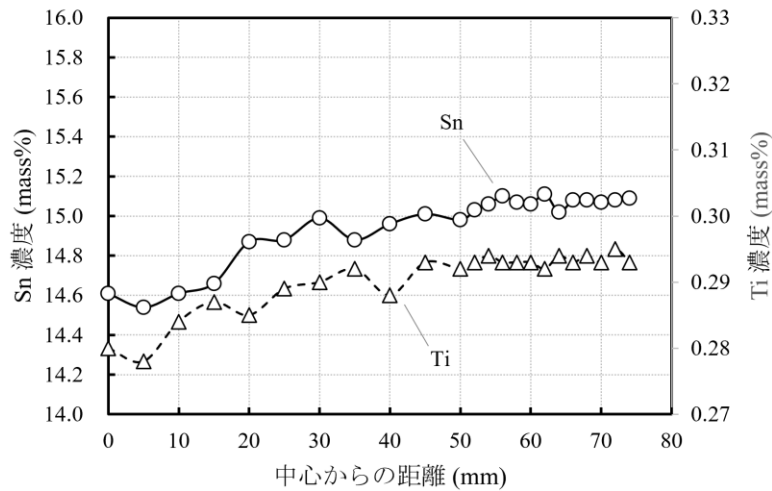


図 2-3 水冷一方向凝固法ブロンズ面内の Sn と Ti の濃度分布。凝固後、Cu-15.0 mass% Sn-0.3 mass% Ti、直径 150 mm、長さ 600 mm の底部より 300mm 位置)。

囲にあり製法の選択は妥当と考えられる。

2.3 実用組成ブロンズのマイクロ組織

オスプレー法と水冷一方向凝固法のブロンズのマイクロ組織を比較した。これらの製法にはそれぞれ特徴があり、超電導用ブロンズを製作する上で製作工程がことなる。D. V. Kudashov らはオスプレー法の特徴を次のように報告している⁵⁾。オスプレー法では Sn 濃度 15.5 mass% までのブロンズを製作している。スプレー後のブロンズは空孔等が多いポーラスな状態にあり、Sn 富化相として δ 相や ϵ 相 (Sn_3Cu) が共析する。熱間での押出加工後のブロンズのマイクロ組織には、マクロ偏析のない一部ミクロ的な偏析のみで延性を有する二相組織 ($\alpha + \text{Ti}_6\text{Sn}_5$) となる。長時間の均質化熱処理を必要としないことが特徴と述べている。一方、水冷一方向凝固法では、Sn 濃度 16.0 mass% までのブロンズを製作している。溶製後のブロンズには δ 相が共析するため、600 °C で 720 ks の均質化熱処理を行いマイクロ組織の均質化を図っている⁴⁾。次項にそれぞれのマイクロ組織を示す。

2.3.1 オスプレー法

オスプレー法ブロンズのマイクロ組織を図 2-4 に示す。(a) はスプレー凝固後、(b) は押出加工後のマイクロ組織である。(a) では、文献の報告通り写真中に黄色の矢印で示す先に空孔が散見される⁵⁾。 δ 相は結晶粒界に集まり、 α 相と δ 相、

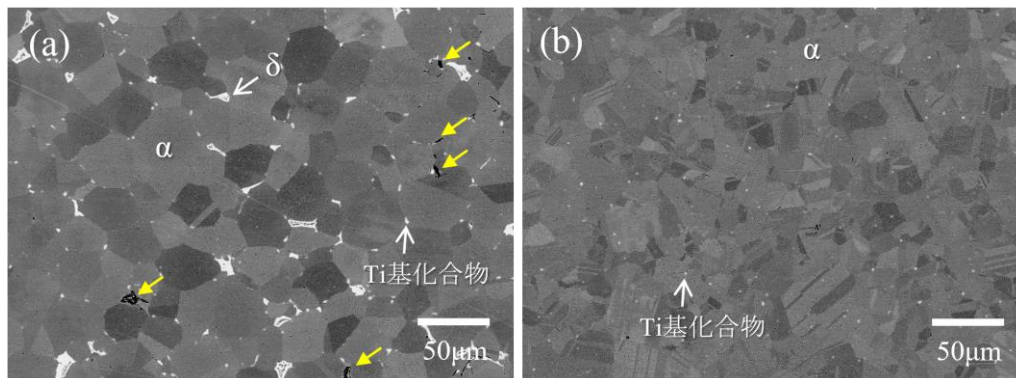


図 2-4 オスプレー法インゴットのマイクロ組織。(a) スプレー後 (Cu-15.5 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 193 mm)、(b) 押出加工後 (Cu-14.5 mass%Sn-0.23 mass%Ti、直径 86 mm)。

Ti 基化合物の三相組織を示す。一方、(b) では、空孔や δ 相はなく、微細な Ti 基化合物と α 相の二相組織を示す。 α 相はスプレー後のマイクロ組織とは異なっており、微細な再結晶組織に転じている。スプレー凝固後に残存していた空孔は、押出加工により密着している。 δ 相は押出加工工程時の加熱とひずみが付与されたことで、短時間に α 相内に拡散したものと推察する。

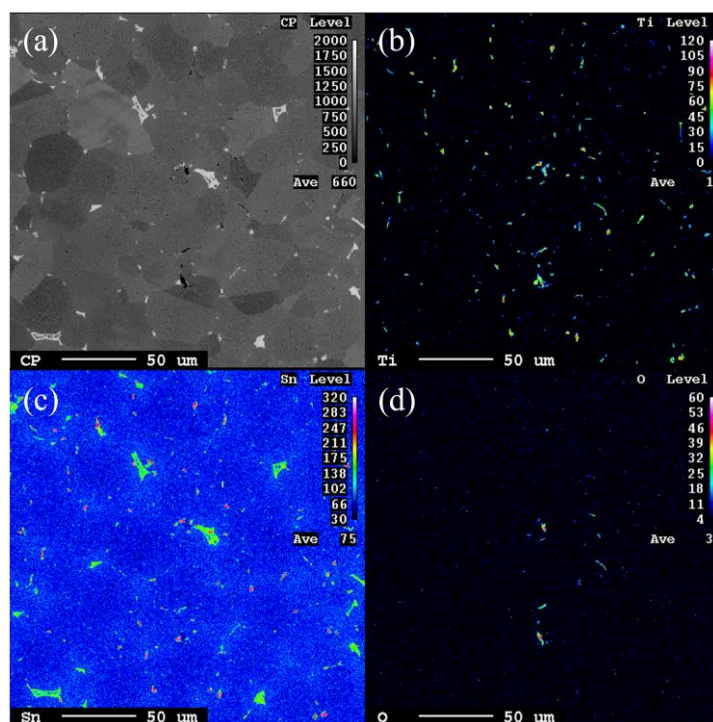


図 2-5 オスプレー法ブロンズ (スプレー凝固後) の特性 X 線像。Cu-15.5 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 193 mm。(a) 反射電子像、(b) Ti-K α 、(c) Sn-L α 、(d) O-K α 。

また、Ti の酸化物の介在を確認するため電子線マイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製 JXA-8500F) で組織観察を実施した。図 2-5 にオスプレー法ブロンズの特性 X 線像を示す。(a) 反射電子像、(b) Ti-K α 、(c) Sn-L α 、(d) O-K α である。O-K α と Ti-K α が相応するところがあり Ti の酸化物が散見する。不活性ガス中の凝固でも Ti の一部が酸化することがわかった。

2.3.2 水冷一方向凝固法

水冷一方向凝固法ブロンズのマクロ組織を図 2-6 に示す。(a) は凝固後、(b) は均質化熱処理後である。(a)では、 α 相内は濃度差が生じており、粗大な δ 相が α 相の間隙に散見する。相構成は、 α 相と δ 相、Ti 基化合物の三相組織となっている。(b)では、長時間の均質化熱処理で δ 相が α 相内に拡散して消滅しており、Ti 基化合物と α 相の二相組織となる。

また、Ti の酸化物の介在を確認するため EPMA でマクロ組織観察を実施した。図 2-7 に水冷一方向凝固法ブロンズの特性 X 線像を示す。(a) 反射電子像、(b) Ti-K α 、(c) Sn-L α 、(d) O-K α である。O-K α が濃化するところが見られず酸化物が介在していないことがわかる。本研究で製作する高 Sn 組成ブロンズには組織制御のため、活性元素となる Ti を多量に添加する必要がある。添加した Ti の一部が酸化すると、 δ 相から Ti 基化合物への置換が不十分になることが想定される。これにより δ 相が残存しブロンズの延性を阻害することになる。他の製法と比較すると水冷一方向凝固法は本研究でのブロンズを製作する上で優位な製法と言える。

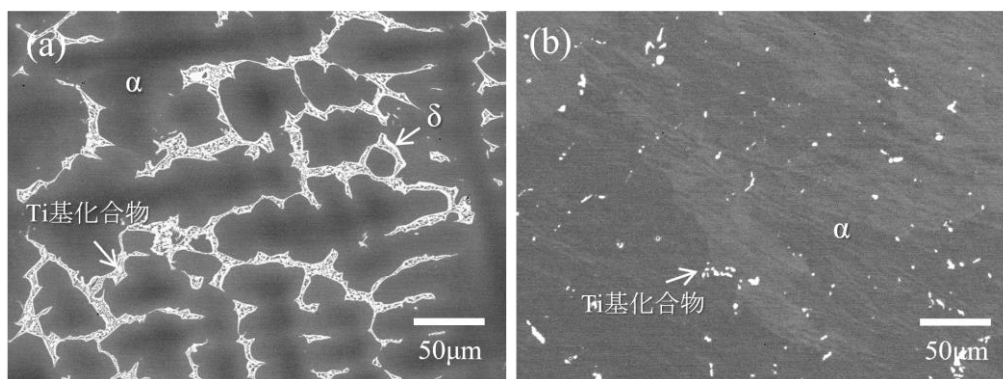


図 2-6 水冷一方向凝固法ブロンズのマクロ組織。(a) 凝固後、Cu-15.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 150 mm)、(b) 均質化熱処理後。

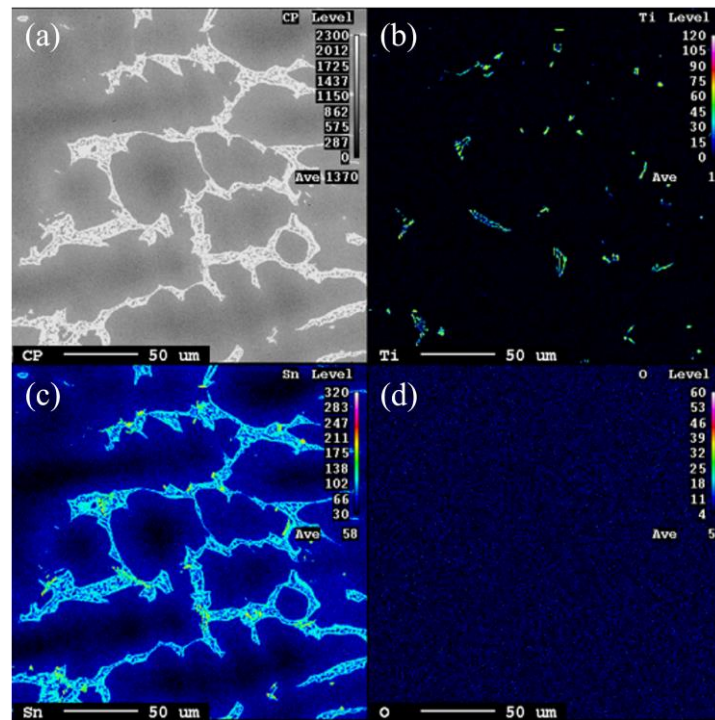


図 2-7 水冷一方向凝固法ブロンズ(凝固後)の特性 X 線像。Cu-15.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti、直径 150 mm)。 (a) 反射電子像、(b) Ti-K α 、(c) Sn-L α 、(d) O-K α 。

2.4 実用組成ブロンズの機械的性質

水冷一方向凝固法により製作する、Sn 濃度が 14.4、15.0、16.0 mass%で、いずれも 0.3mass%の Ti を添加したブロンズの室温における機械的性質を測定した。均質化熱処理後のブロンズ頂部よりサンプルを採取し、図 2-8 に示す引張試験片 (JIS 規格 14A 号) を用意した。

図 2-9⁴⁾は島津製作所製 (AG-100kND) 試験機により室温で引張試験を実施した結果から得られた 0.2 %耐力と伸びである。ビッカース硬度 (荷重 30 kg) のデータも添えて示した。

Sn 濃度の増加とともに 0.2 %耐力および硬度は上昇し、伸びは逆に低下する傾向にある。これら 3 種類のブロンズのマイクロ組織は何れも (α +CuSnTi) の二相組織で、Ti 基化合物の面積比はほぼ一定である。すなわち、図 2-9 に示す結果は Sn 濃度が異なる α 相の機械的性質を反映しており、いわゆる、置換型固溶 Cu 合金の溶質量をパラメータとした典型的な傾向と理解できる⁶⁾。

2.5 冷間連続伸線加工性の評価とマイクロ組織

2.5.1 実験方法

Sn 濃度が 14.4、15.5、16.0 mass% のブロンズ（均質化熱処理後）の頂部より、縦 8 mm × 横 8 mm × 長さ 80 mm の直方体サンプルをそれぞれ採取した。いずれも 0.3 mass% の Ti 添加を行っている。通常ブロンズ法線材の伸線加工工程では、冷間伸線加工の前に一度に大きな加工率で減面する熱間押出加工が実施されている。この熱間押出加工は、ブロンズと Nb 芯との密着性を確保すると同時に、ブロンズの凝固組織を崩してブロンズの塑性加工性を改善することにも寄与している。本実験においても、粗大な凝固組織を改質するために、事前加工として直径 2.15 mm の丸線まで減面成形（加工率：94.3%）を実施した。事前加工

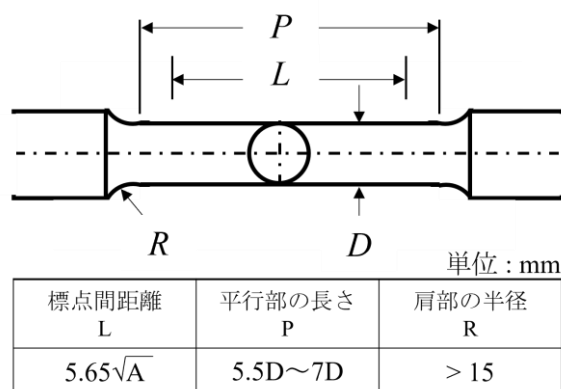


図 2-8 引張試験片の仕様 (JIS Z 2241 14A 号)。

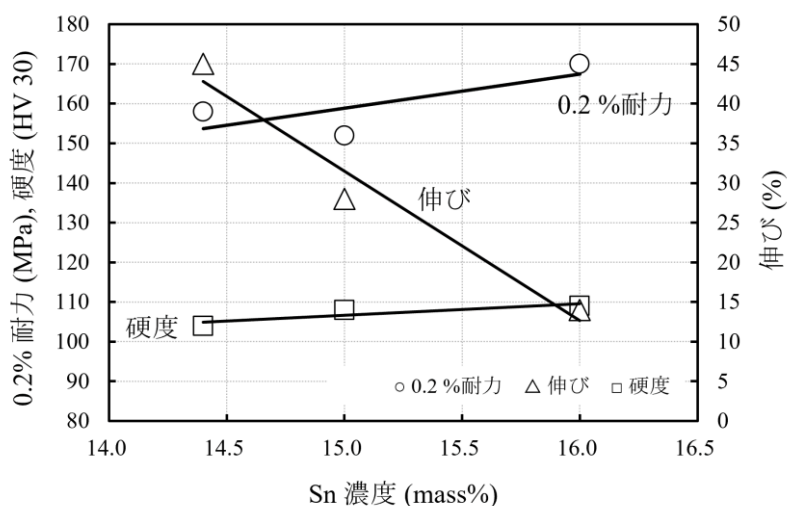


図 2-9 実用ブロンズ（均質化熱処理後）の室温における機械的性質。谷口博康，菊池章弘：低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

は溝ロール圧延加工、スケージャー加工、および丸ダイス伸線加工をすべて冷間で実施した。事前加工の途中では、適度な加工率（10～20%）で中間焼鈍を 600 °C の 3.6 ks 真空中で実施した。直径 2.15 mm での焼鈍は、最終焼鈍として 400、500 および 600 °C の 3 種類を行い、最終焼鈍温度の違いによる伸線加工性への影響についても調査した。

全部で 9 種類（3 種類の Sn 濃度と 3 種類の最終焼鈍温度）の試料は、超硬ダイスを使用して断線するまで連続で伸線加工を実施した。直径 2.15 mm から 1.09 mm までは、ダイス間の加工率は 10% とし、1.09 mm から 0.5 mm までは 8% とした。2 回連続して断線したときを加工限界と定義し、断線に至るまでの積算加工率をそれぞれ求めた。さらに、最終焼鈍後のマイクロ組織および伸線加工毎の線材断面組織を EPMA で観察した。また、マイクロビッカース硬度計により試料断面の硬度（荷重 0.025 kg）を伸線加工毎に測定し、加工硬化のデータを採取した。

2.5.2 伸線加工前のマイクロ組織（最終焼鈍後）

図 2-10⁴⁾に、伸線加工前の異なる温度で最終焼鈍した Cu-16.0 mass% Sn-0.3 mass%Ti のマイクロ組織を示す。図 2-10 (a)は 400 °Cで最終焼鈍を実施したマイクロ組織である。 α 相の結晶粒内および粒界にたくさんの小さな白い析出物が確認できる。サイズはサブミクロンと非常に微細である。この微細な無数の析出物について、透過型電子顕微鏡により電子線回折を実施したところ、図 2-11 に示すように明らかに δ 相 (Cu₄₁Sn₁₁, F43m) と同定された。すなわち、400 °Cと比較的低

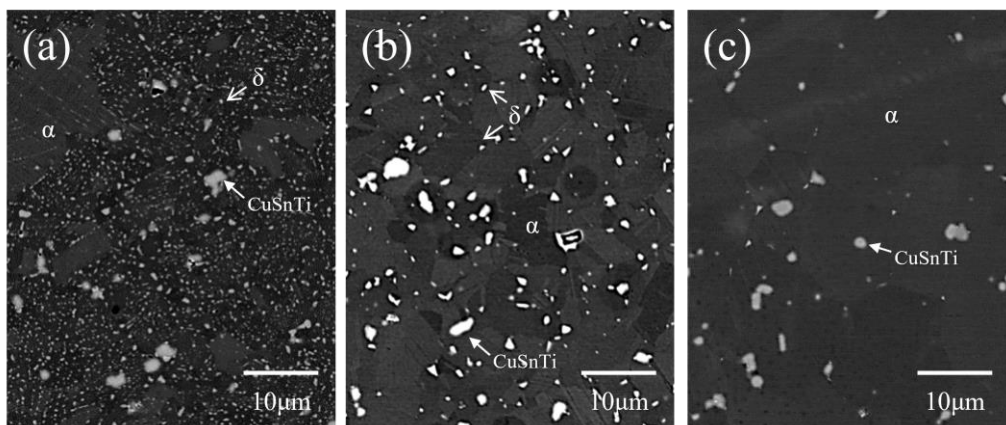


図 2-10 Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti ブロンズの最終焼鈍後のマイクロ組織。焼鈍温度 (a) 400 °C、(b) 500 °C、(c) 600 °C。谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。



図 2-11 Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti ブロンズ（加工率 94.3 %）を 400 °C で焼鈍した後の析出物の透過型電子線回折パターン。谷口博康，菊池章弘：低温工学，Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

い焼鈍では、 α 相、微細 δ 相（サブミクロン径）、CuSnTi 粒子（数ミクロン径）の三相組織を呈している。図 2-10 (b) は 500 °C で焼鈍を実施したマイクロ組織である。ブロンズ法線材加工においても 500 °C 前後の焼鈍が一般的な温度である。500 °C の最終焼鈍では α 相の再結晶化が進行し、結晶粒界にわずかに δ 相が析出している。図 2-10 (c) は 600 °C で焼鈍を実施したマイクロ組織であり、 α 相結晶粒の内外に δ 相は見られず均質なマイクロ組織を示す。

2.5.3 伸線加工試験の結果

図 2-12 ⁴⁾ に Sn 濃度の違いによる伸線加工性を比較した。最終焼鈍はいずれも 600 °C である。最終焼鈍直後の硬度 (Hv 0.025) は、Sn 濃度が高くなる順番に約 150、170、180 であった。はじめの 1 パス目の加工で転位等の格子欠陥が導入されるため、いずれの試料も約 1.5 倍に硬度が急に上昇している。その後の加工硬化はほぼ直線的な硬度上昇を示し、Sn 濃度によって上昇の傾きに大きな変化はない。断線した積算加工率は、14.4 mass%Sn で 95 %、15.5 mass%Sn で 87 %、16 mass%Sn では 84 % であった。Sn 濃度が低いほど伸線加工性に優れている。すべての試料で 80 % 以上の冷間伸線加工が中間焼鈍なしで行えることがわかった。

次に、図 2-13 ⁴⁾ に最終焼鈍温度の違いによる加工限界を Sn 濃度ごとにまとめた。最終焼鈍温度が低下すると伸線加工性も低下し、400 °C では極端に劣化する。600、500 および 400 °C で Sn 濃度による伸線加工性の序列に変化はないが、

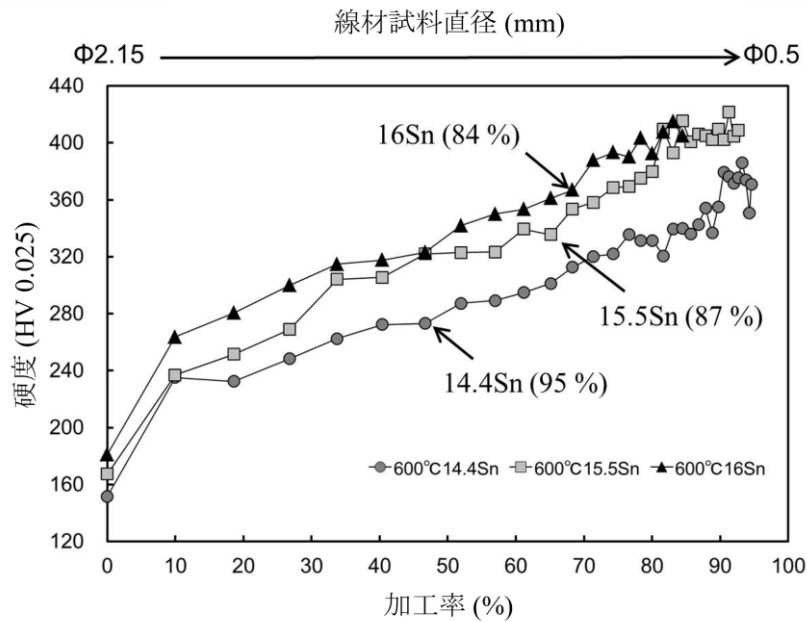


図 2-12 600 °Cで焼鈍した 14.4、15.5、16 mass%Sn ブロンズ試料の冷間伸線加工試験の加工率と硬度の関係。谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

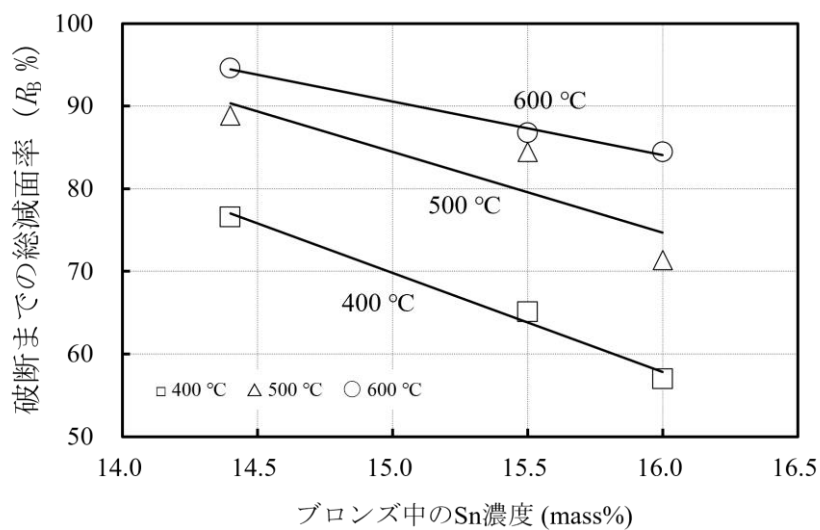


図 2-13 14.4、15.5、16 mass%Sn ブロンズの最終焼鈍温度の違いによる伸線加工性の違い。谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

焼鈍温度の低下とともに右肩下がりの傾きが大きいことがわかる。すなわち、Sn濃度が高いほど、さらに焼鈍温度が低いほど、冷間伸線加工性は低下する。

2.5.4 伸線加工後のマイクロ組織

ブロンズの α 相は面心立方格子構造 (fcc) で、4つのすべり面 $\{111\}$ と3つのすべり方向 $\langle 10\bar{1} \rangle$ により、合計 12 通りのすべり系があることが知られている。伸線加工時の変形は、このすべり系に従って行われる。図 2-14⁴⁾に伸線加工前後のマイクロ組織を比較して示す。試料はどれも 16 mass% Sn ブロンズである。左側は最終焼鈍直後のマイクロ組織、右側は 20 %の減面を実施した後のマイクロ組織である。上段の最終焼鈍温度が 600 °Cの場合では、数ミクロン径の CuSnTi 相と再結晶した α 相の二相組織で、 α 相内に欠陥等は確認されない。加工を行うと、 α 相である結晶内部において平行に多数のすべり帯が観察され、粒界を介して結晶粒毎に異なる方向であることがわかる。一方、図 2-14 の下段の最終焼鈍が 400 °Cの場合では、焼鈍直後に無数の微細な δ 相粒子が析出している。その δ 相粒子は α 相内に一定の方向で直線的に析出している。事前加工により導入されたすべり帯に沿って析出していると考えられる。さらに加工率 20 %後のマイクロ組織では、析出した δ 相が交錯している箇所が確認される。すべり面上に析出してい

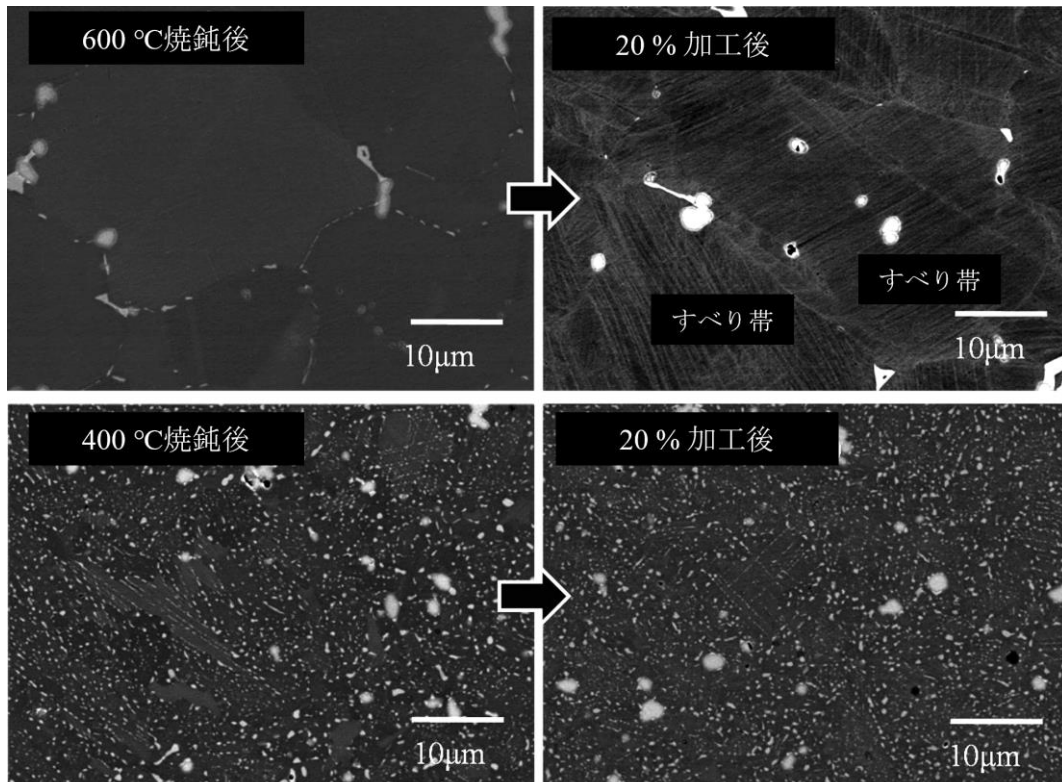


図 2-14 16 mass% Sn ブロンズの冷間伸線加工前後のマイクロ組織。上段 600 °C、下段 400 °Cで焼鈍した試料。谷口博康，菊池章弘：低温工学，Vol. 47 No.8，pp. 526-533，2012.⁴⁾ より引用し改変。

る微細な δ 相は、その後の変形を阻害してブロンズの加工性を著しく低下させる原因であると断定できる。

2.6 焼鈍条件と δ 相の析出

図 2-10 (a)や、図 2-14 に示される δ 相は、Sn 濃度が 14.4、15.5、16.0 mass%のいずれのブロンズにおいても、400 °Cの焼鈍で析出が認められる。そこで、 δ 相が析出していないブロンズを加工して、 δ 相が析出しはじめる温度を調べた。実験に使用したブロンズの Sn 濃度は 14.4 mass%とし、0.3 mass%の Ti も添加してある。600 °Cで焼鈍を行って、 δ 相が析出していないことを確認した。その後、超硬ダイスによる伸線加工を実施した。伸線加工を行った試料は、40.4、65.1、78.4、85.7、90.6 %の 5 種類の加工率の線材を用意した。焼鈍直後、および伸線加工後の合計 6 種類の試料について、示差熱・熱重量同時測定装置（島津製作所製:DTG-60H）を使用して示差熱分析を実施した。室温から δ 相が析出した 400 °Cまで、0.05 °C/s で昇温しながらアルゴンガス気流中で測定した。図 2-15 は 6 種類の試料の DTA 曲線を比較したものであり、それぞれに加工率を表記している。焼鈍直後の加工を行っていない試料では、400 °Cまで発熱ピークは認められない。測定後の試料断面を確認したところ、 δ 相の析出もなかった。一方、伸線加工を実施したすべての試料では 400 °C にいたるまでに明瞭な発熱ピークが認められる。測定後の試料にも δ 相を確認した。さらに加工率が高くなるにしたがって発

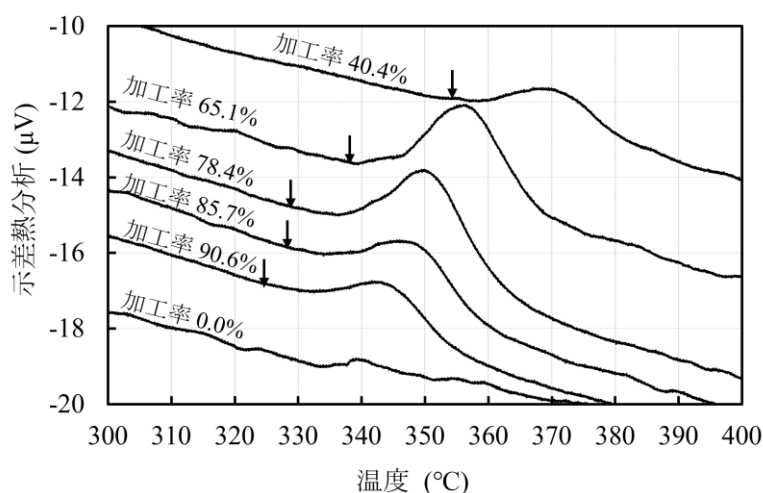


図 2-15 Cu-14.4 mass%Sn-0.3 mass%Ti ブロンズの伸線加工後の加工率毎の DTA 曲線。谷口博康，菊池章弘：低温工学，Vol. 47 No.8，pp. 526-533，2012.⁴⁾ より引用し改変。

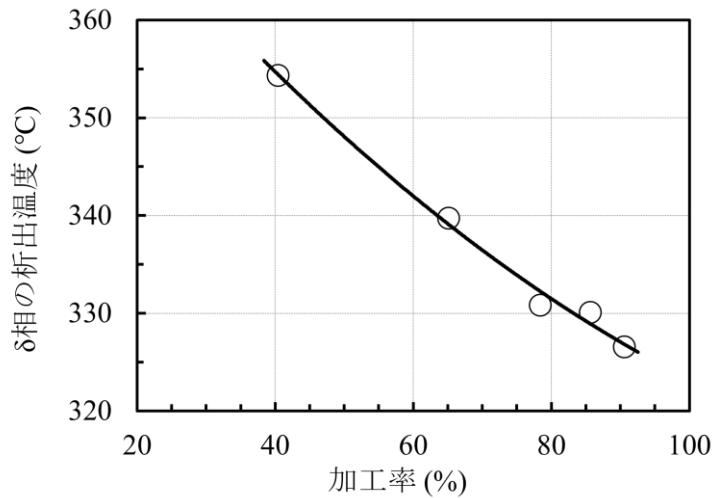


図 2-16 Cu-14.4 mass%Sn-0.3 mass%Ti ブロンズ伸線加工材の加工率と δ 相析出温度の関係。谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47 No.8, pp. 526-533, 2012.⁴⁾ より引用し改変。

熱ピークが低温側にシフトしており、図 2-16 に加工率と発熱ピークの開始温度をまとめた。図 2-10 (a) で示したように、 δ 相は α 相内のすべり帯 (すべり面) 上に沿って析出している。伸線加工により導入されたひずみが析出の駆動力となっていて、ひずみ量が多くなると δ 相の析出温度が低温に移行することがわかった。

二元系 Cu-Sn 平衡状態図において、 α 相中の Sn 固溶限は 520 °C 近傍で最大になり約 15.8 mass% である。450 °C 付近から低温になるにしたがって固溶限は狭まり、320 °C では 11 mass% まで縮小する。すなわち、狭まった α 相の Sn 固溶域と導入されたひずみとの連携で微細な δ 相が析出し、ブロンズの冷間加工性を著しく低下させている。従って、ブロンズ単体のみの点から良好な加工性を確保するには、焼鈍温度は 600 °C 程度の高い方が好ましい。しかし、それに反して Nb とブロンズを複合する線材製造においては、焼鈍温度はできる限り低いことが望まれている。焼鈍温度が高いと、Nb 芯とブロンズが反応して Nb 芯界面に化合物相が生成し、Nb 芯が異常変形するソーセージングを起こす。Nb 芯の著しいソーセージングは断線を招くことになる。これにより Nb 芯の健全性を示す指標 n 値 (電圧-電流特性曲線を対数プロットした時の勾配) が低下するという報告もある⁸⁾。線材量産現場における中間焼鈍は、断線を回避して高い歩留まりを得るための極めて重要な管理項目である。

2.7 まとめ

本研究でブロンズの製法に選択した水冷一方向凝固法について、製法の優位性を評価するため、真空溶解鑄造法とオスプレー法によるブロンズとともに、ブロンズの組成分布とマイクロ組織を評価した。また、固溶限を超える高 Sn 組成ブロンズには伸線加工性が可能となる延性が求められる。この延性の目安を把握するため、水冷一方向凝固法で Sn 濃度の異なる実用組成ブロンズを製作し、室温での機械的性質の測定、焼鈍温度の違いによる伸線加工性を実験的に評価した。これらの実験により次の知見を得た。

真空溶解鑄造法と水冷一方向凝固法による組成とサイズともに同一のブロンズについて Sn 濃度を評価した結果では、真空溶解鑄造法によるブロンズの Sn 濃度差は 3.0 mass%、水冷一方向凝固法は 0.8 mass%であり長手方向の濃度差は非常に少ない傾向にあった。真空溶解鑄造法では Sn 濃度が均一なブロンズを得ることが難しいことがわかった。また、オスプレー法と水冷一方向凝固法の Sn と Ti のブロンズ面内の外周と中心の濃度差は、オスプレー法では 0.81 mass%Sn、0.026 mass%Ti の差であった。一方、水冷一方向凝固法では 0.48 mass%Sn、0.013 mass%Ti の差であった。何れも外周側の濃度が高い逆偏析の傾向にあるが、水冷一方向凝固法の方が均質な組成のブロンズが得られることがわかった。

オスプレー法と水冷一方向凝固法のマイクロ組織は、オスプレー法のスプレー後では三相組織 ($\alpha+\delta+\text{CuSn}_3\text{Ti}_5$) を示し、空孔や酸化物 (TiO_2) が散見する。文献の報告にある ϵ 相は観察されていない⁵⁾。押出後のマイクロ組織は二相組織 ($\alpha+\text{CuSnTi}$) を示し、 α 相は微細な再結晶組織に転じている。一方、水冷一方向凝固法の溶製後のマイクロ組織では三相組織 ($\alpha+\delta+\text{CuSn}_3\text{Ti}_5$) を示し、均質化熱処理後は二相組織 ($\alpha+\text{CuSnTi}$) を示す。何れも最終製品となるブロンズは同じマイクロ組織となっている。しかし、超電導用ブロンズの製作では Ti の酸化を抑制しなければならない。したがって、Sn 濃度が均質で酸化物の生成を抑制できる水冷一方向凝固法が本研究での製法に最も相応しい製法と言える。

水冷一方向凝固法による実用組成ブロンズの機械的性質の評価では、Sn 濃度が増すとともに、強度はやや上昇するが、伸びが急激に低下する傾向にある。Sn 濃度が 16 mass%の伸びは 10%程度まで低下する。連続伸線加工試験による伸線加工性の評価においても、Sn 濃度が増すほど伸線加工性が劣化する傾向にあった。また、焼鈍温度で伸線加工性が大きく異なることがわかった。伸線加工途中の中間焼鈍を 400 °C付近で行うと、低温で狭まった α 相の Sn 固溶域と導入され

たひずみとの連携で微細な δ 相が多数析出することが判明した。この微細な δ 相は α 相内のすべり帯（すべり面）上に沿って析出し、ブロンズの加工性を著しく阻害すること、また、加工率により δ 相の析出温度が低温度側に移行することがわかった。

本章の結果から、高 Sn 組成ブロンズ側への延性付与の基準は、伸びで約 10%、連続伸線加工試験では 500 °C 以上の焼鈍で得られる 70 % 以上を目安とする。また、伸線加工時に適用する焼鈍温度は、 δ 相の析出と、Nb 芯とブロンズの反応を抑制する 550 °C に設定する。

参考文献

- 1) 梶山正孝: 非鉄金属材料, コロナ社, 東京, pp. 48-51, 1963.
- 2) 中野耕作, 鈴木健司, 雄谷重夫: 鋳物, 第45巻, 第11号, pp. 954-961, 1973.
- 3) 矢島悦二郎, 市川理衛, 古沢浩一: 鋳造技術シリーズ5, 銅合金の生産技術, (財)素形材センター, 東京, 1997.
- 4) 谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47, No.8, pp. 526-533, 2012.
- 5) D.V. Kudashov, H.R. Müller, and R.Zauter: Proc. Int. Conf. on Continuous Casting of Non-Ferrous Metals, pp. 256-264, 2006.
- 6) R. S. French and W. R. Hibbard, Jr.: Trans. AIME 188, pp. 53-58, 1950.
- 7) 須藤一, 田村今男, 西澤泰二著: 金属組織学, 丸善(株), 東京, 1972.
- 8) H. Sakamoto, M. Higuchi, S. Endoh, A. Kimura, K. Wada, S. Meguro and M. Ikeda: IEEE Trans. Appl. Supercond., 10, pp. 971-974, 2000.

第3章 ブロンズの高温機械的性質の評価

3.1 はじめに

ブロンズ法Nb₃Sn線材の製造工程には、各社で熱間押出工程が組み込まれている。ところが、一般的にブロンズを含むCu合金は、500 °C程度のところで延性が低下する、いわゆる中間温度脆性を示すことが知られており、熱間加工が容易ではないことが推察される。したがって、超電導用ブロンズの高温機械的性質の詳細を調査することは非常に有意義と考えられる。

先に菅野幹宏等は、真空溶解法により製作したCu-8 mass%Sn合金に対して、P、Mg、あるいはBをそれぞれ微量添加し、ブロンズの高温での機械的性質について研究した¹⁾。無添加及び第三元素添加のいずれの合金も、400 °C程度で中間温度脆性により粒界破壊して延性が著しく低下したが、BとMgの微量添加合金では、600 °C以上で延性の大幅な改善が確認されたと報告している。本研究で製作する超電導用ブロンズは、文献¹⁾とは異なる量産製法の水冷一方向凝固法²⁾によるもので、さらにSn濃度も大幅に高く、同じブロンズでも異なる点が多い。

第3章では、水冷一方向凝固法で実用組成ブロンズと高Sn組成ブロンズを製作し、高温ビッカース硬度計により任意の高温における硬度測定を実施し、軟化温度や再結晶温度を評価した。また、高温でもα単相組織となる13.5 mass%Sn濃度のブロンズと、第三元素としてTi、B、Mgを添加したブロンズについて、高温での引張試験を実施し、脆化する温度域とそれぞれ添加した元素の延性におよぼす影響を評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 ブロンズ組成と溶製方法

表3-1 ³⁾に実験用ブロンズの組成一覧を示す。量産されているブロンズの組成は13.5～16 mass%Sn、0.2～0.5 mass%Tiのものが使用されている。固溶限は520～

表 3-1 実験用ブロンズの組成と試料番号。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021. ³⁾ より引用し改変。

試料番号	組成 (mass%)				
	Sn	Cu	Ti	B	Mg
A	14.4	Bal.	0.3	—	—
B	20.0	Bal.	0.3	—	—
C	13.5	Bal.	—	—	—
D	13.5	Bal.	—	0.02	—
E	13.5	Bal.	—	—	0.02
F	13.5	Bal.	0.3	—	—

586 °Cで最大15.8 mass%Snで、高温に向かうと固溶限が狭まりα相からSnを排出してCu₁₃Sn₃相 (β相) が共析する。高温硬度試験に供するブロンズ組成は、試料A (Cu-14.4 mass%Sn-0.3 mass%Ti) と、520 °C以上に昇温するとSn富化相であるCu₄₁Sn₁₁相 (δ相) が Cu₄Sn相 (γ相) に、586 °Cではβ相へと順に共析逆変態する試料B (Cu-20 mass%Sn-0.3 mass%Ti) の2組成とした。

高温引張試験に供するブロンズ組成には、798 °Cまでの高温側でα相単相となる Sn濃度 (13.5 mass%) で統一し、Tiを添加した試料F (Cu-13.5 mass%Sn-0.3 mass%Ti)、Tiの代わりにMgを添加した試料E (Cu-13.5 mass%Sn-0.02 mass%Mg) とB (ボロン) で置き換えた試料D (Cu-13.5 mass%Sn-0.02 mass%B)、比較のためのTiを添加しない Cu-Sn二元系組成の試料C (Cu-13.5mass%Sn) の4組成のブロンズを製作した。

図3-1⁴⁾にはCu-Sn状態図を示す。試料Aと試料BのSn濃度を破線で、試料Cから試料FのSn濃度は実線で示している。実験ブロンズは水冷一方向凝固法により、直径85 mm、長さ230 mmのブロンズを溶製した。溶製後には組織を均質化するため 600 °Cで720 ksの均質化熱処理を大気中で実施した。

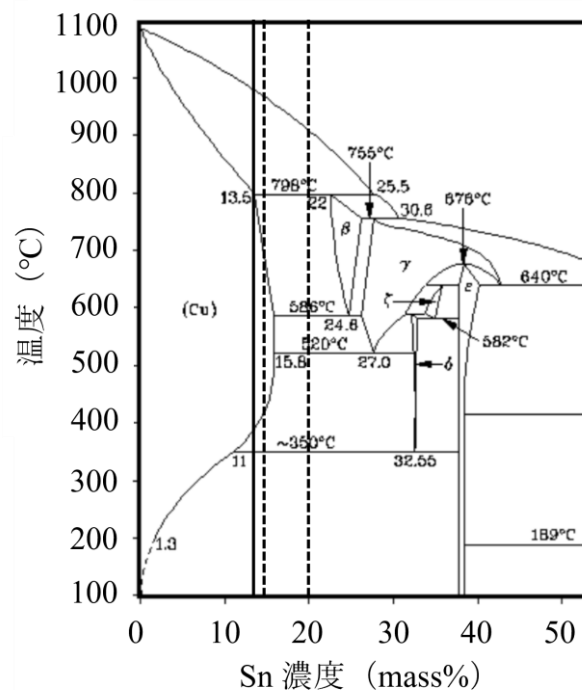


図3-1 Cu-Sn平衡状態図。実線は引張試験用試料のSn濃度、2本の破線は硬さ試験用試料のSn濃度を示す。Binary Alloy Phase Diagrams: ASM, Vol.1, 1986.⁴⁾ より引用し改変。

3.2.2 機械的性質の調査方法

高温におけるビッカース硬度測定と引張試験を実施した。高温ビッカース硬度は、高温顕微鏡硬度計（ニコン製：QM-2）を使用して、300～700℃の間の一定温度のもと真空中で計測した。試験片のサイズは、高さおよび幅が約5 mm、長さが約10 mmの直方体で、硬度測定面は鏡面研磨を実施した。引張試験は東京衝機製造所製の縦型引張試験機（RUE-TK18、最大負荷容量300 kN）を使用して任意の一定温度で実施した。試験片はJIS規格14A号比例（平行部直径7 mm、平行部長さ35.1 mm）に機械加工し用意した。試験片を縦型環状炉中に設置し、目的温度に加熱保持して大気中で試験を実施、ひずみ速度 (ϵ) は $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で統一した。

3.3 結果と考察

3.3.1 高温ビッカース硬度測定結果

図 3-2³⁾は任意の高温におけるビッカース硬度であり、表 3-1 に示す試料 A は量産ブロンズ合金組成であり、試料 B は Cu-Sn 系の α 相中の固溶限を遥かに上回る Sn 濃度となる。それぞれのマイクロ組織を図 3-3³⁾に示す。試料 A と試料 B とともに 300℃から急激に軟化する傾向が見られる。試料 A は測定範囲では、Ti 基化合物を除けば α 相単相組織であるが、試料 B においては室温では脆い δ 相

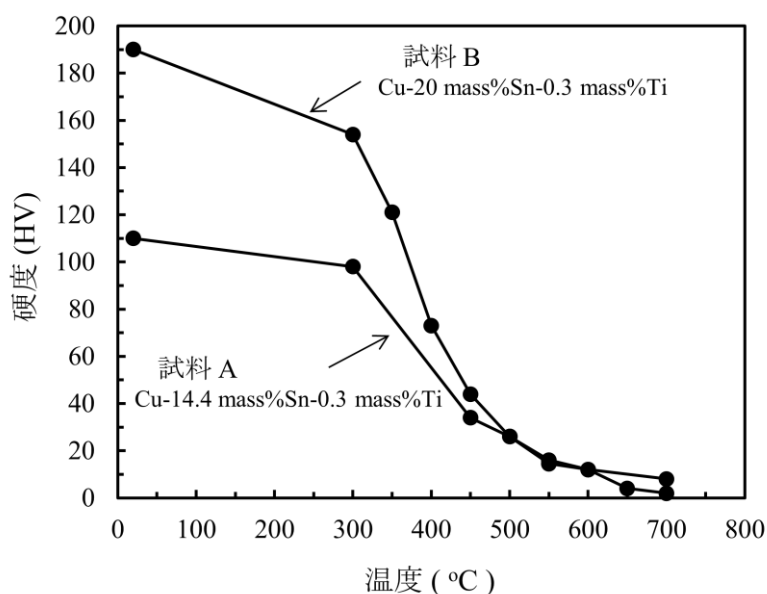


図 3-2 ブロンズの高温におけるビッカース硬度（試料 A および B）。谷口博康ほか：銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

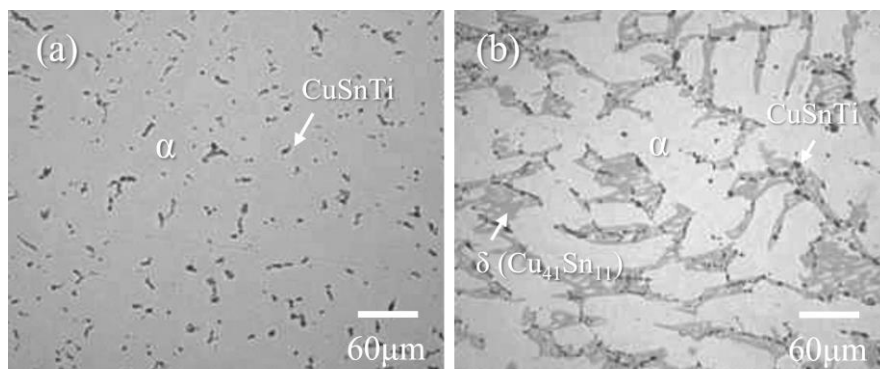


図3-3 高温硬度測定試料のミクロ組織。(a) 試料A、(b) 試料B 谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

が共析した二相組織 ($\alpha+\delta$) から、温度上昇と共に相構成が変化し、520 °C近傍では ($\alpha+\gamma$)、586 °C近傍では ($\alpha+\beta$) へと Sn 富化相が共析逆変態することが考えられる。室温のマクロ硬度の差はほぼ倍で、試料 B は極端に硬い。しかし、500 °C以上の高温では両者の硬度差はほとんどなくなることがわかった。

3.3.1.1 ブロンズの共析逆変態

試料 B の高温硬度測定時の各温度で撮影した光学顕微鏡像を図 3-4³⁾に示す。

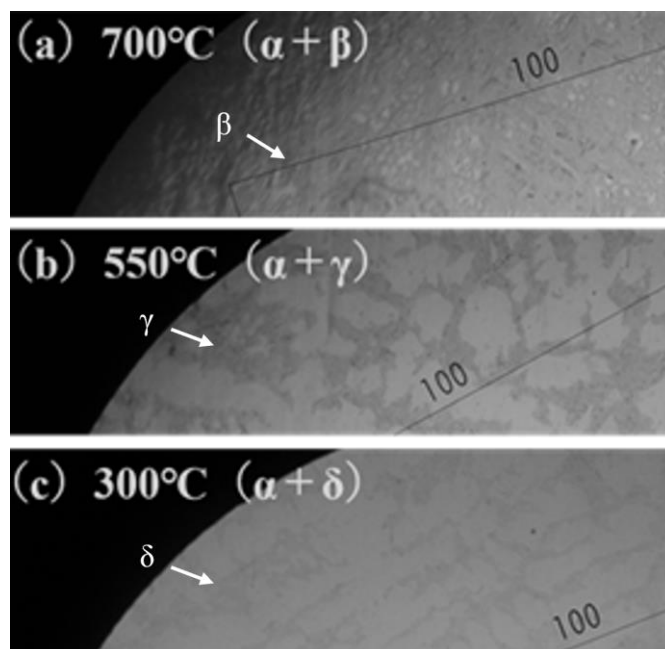


図3-4 試料Bの各昇温時のミクロ組織。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

これらの写真は、室温から各温度に試料を昇温し、圧子による測定荷重を掛ける前の状態で撮影しており、図 3-4 の各写真は (a) 700 °C、(b) 550 °C、(c) 300 °C に昇温した時のマイクロ組織である。また、記載する相構成 (Ti 基化合物は省略) は、図 3-1 の状態図から見た相構成を示した。しかし図 3-4 (c) 300 °C においては、状態図での相構成 ($\alpha+\epsilon$) とは異なる相構成 ($\alpha+\delta$) を示した。これは図 3-3 (b) 均質化熱処理 600 °C で 720 ks 保持し、炉内で徐冷却を実施したマイクロ組織の Sn 富化相を δ 相と同定している。また別の実験では、高ひずみを付与 (加工率 80 %) した Cu-Sn-Ti 系のブロンズに対し 300 °C で約 7.2 Ms の均質化熱処理を実施した後の Sn 富化相も δ 相と同定している。これらのことから、実験や工業的に扱う時間軸では図 3-1 状態図の 300 °C 以下で δ 相から ($\alpha+\epsilon$) への共析変態は起こらないと考察したためである。

一方 ($\alpha+\delta$) 組織より高温側に昇温した Sn 富化相の共析逆変態においては、図 3-4 (a)、(b) から、その Sn 富化相の状態や面積比も大きく変化しており、僅か数分の保持時間でも容易に変態すると考えられる。

3.3.1.2 圧痕近傍のマイクロ組織

試料Aと試料Bの650 °Cで硬度測定した圧痕近傍を撮影した光学顕微鏡像を図3-5³⁾ (a)試料Aと(b)試料Bに示す。ともに圧痕近傍には再結晶組織が見られ、(a)の再結晶エリアは狭いがマイクロ組織は微細であり、(b)の再結晶エリアは広いがマイクロ組織が粗大になっており、圧痕も変形して不明瞭になっている。圧子を試料から解放した直後より、この再結晶組織が生成する状況をリアルタイムで観察しており、試料Aではマイクロ組織の変化が緩慢に進行したのに対し、試料B

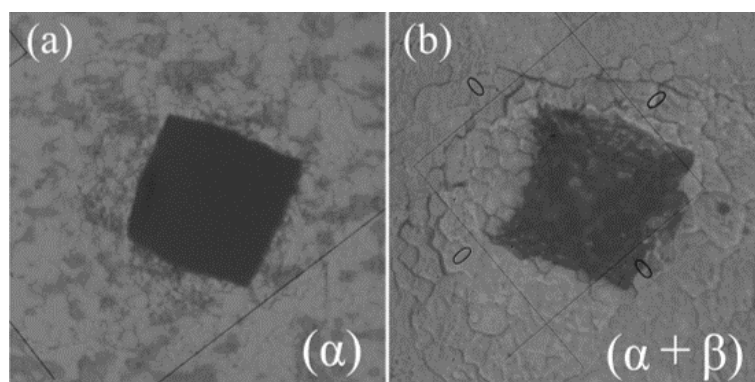


図3-5 ビッカース硬度試験650 °C後の圧痕近傍のマイクロ組織。(a) 試料A、(b)試料B。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

では圧痕近傍から直ちに変形が起こり周囲へとマイクロ組織が変化した。同時に鋭角であった圧痕界面も変形した。これらマイクロ組織の変化から、14.4 mass%Snと20 mass%SnのTi添加ブロンズでは、温度650 °Cでひずみを付与すると多結晶組織から再結晶組織に転じることがわかった。

3.3.2 高温引張試験結果

試料 C、D、E および F の 4 組成ブロンズについて、任意の温度で引張試験を実施した。それらの伸びと温度の関係を図 3-6³⁾に示す。すべての合金組成で 300 ~400 °Cの間で伸びが極小値を取り、引き続いて 600 °C 以上の高温では、試料 C の二元系以外の合金で伸びが改善する結果が得られた。本研究で組織制御に添加する Ti は B や Mg よりも、高温での伸びの改善が非常に大きい。

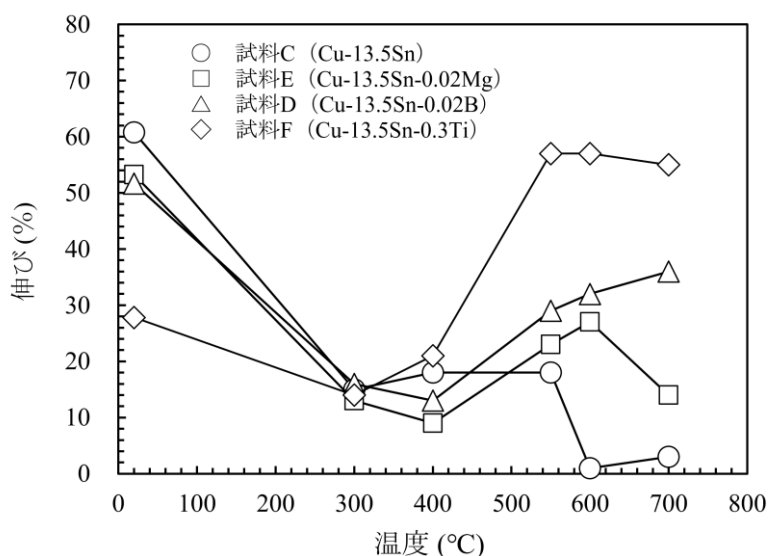


図3-6 各温度における試料C、D、E、Fの機械的性質（伸び）。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

3.3.2.1 応力ひずみ曲線

3.3.2項で測定した試料Cから試料Fの試験温度550 °Cの真応力-真ひずみ曲線を図3-7³⁾に示す。伸びが向上していない試料Cの曲線は、加工硬化ピーク位置をやや超えた所で破断しているが、最も伸びが発現した試料Fの曲線は、加工硬化によって変形抵抗が増大した後、一旦応力が少し下がりそこから変形抵抗が一

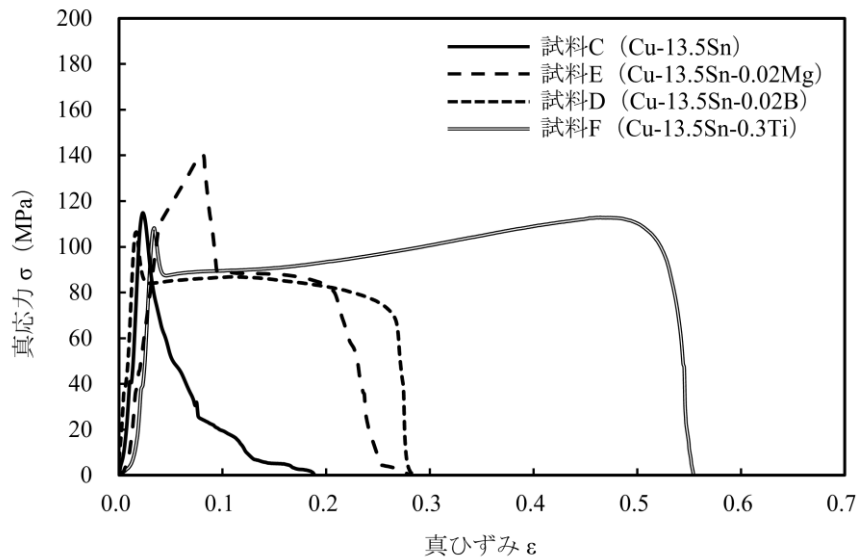


図3-7 試験温度550 °Cにおける試料C~Fの真応力-真ひずみ曲線。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

定となる定常状態変形のようにも見えるが、硬化するほうが上回っている。

3.3.2.2 試験前後のマイクロ組織

試験前の試料 C と試料 F のマイクロ組織を図 3-8 ³⁾に示す。(a)は試料 C、(b)は試料 F のもので、何れのマイクロ組織ともに 600 °Cで 720 ks の均質化熱処理を実施した後のマイクロ組織となる。試料 C、試料 F とともに均質化熱処理後のマイクロ組織は、铸造後の粗大な多結晶粒と同じ状態に変化がない。Ti を添加している試料 F では、 α 相以外に白色に映る数ミクロンサイズの Ti 基化合物 (CuSnTi) が介在している ⁵⁾。

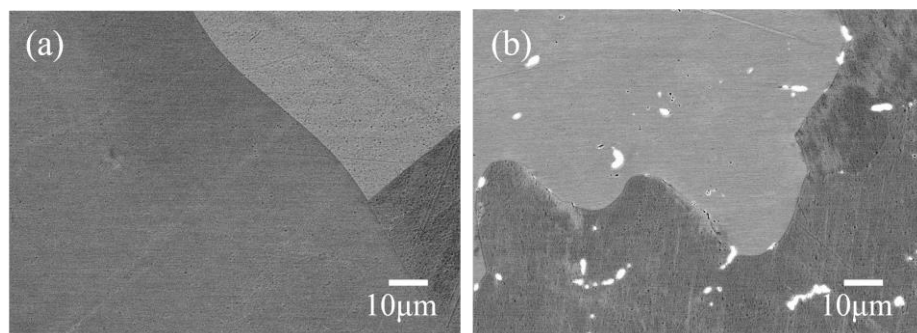


図3-8 引張試験前のマイクロ組織。(a) 試料C、(b) 試料F。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

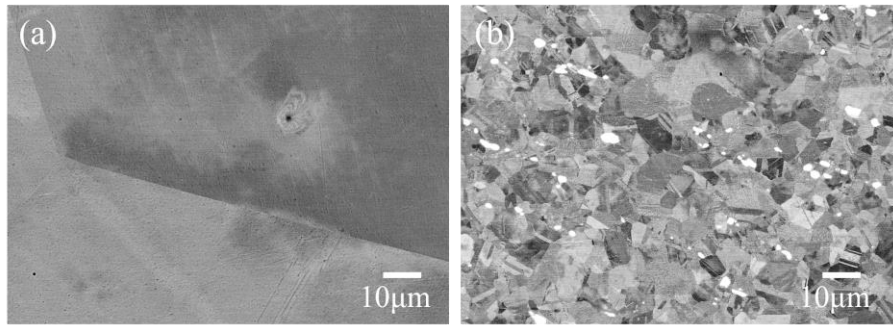


図3-9 引張試験後のマイクロ組織。(a) 試料C、(b) 試料F。谷口博康ほか:
銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.³⁾ より引用し改変。

試験温度 550 °Cで引張試験を実施した後の破断近傍（引張方向の水平方向に対し水平面）のマイクロ組織を図 3-9³⁾に示す。(a)は試料 C、(b)は試料 F のマイクロ組織を示す。伸びが 57 %と大きく得られた試料 F のマイクロ組織は、10 μm 程度の微細再結晶組織が全体的に観察される。一方、伸びが 18%であった試料 C のマイクロ組織は、破断近傍の箇所のみ局部的に再結晶組織が見られたが、大半は試験前と同様、図 3-8 (a)のような粗大な多結晶粒組織の状態にある。

試料 C と試料 F の試験後のマイクロ組織を比較すると、試料 F のマイクロ組織が圧倒的に微細であることから、Ti 添加したブロンズは引張変形中に動的再結晶の組織変化が起こり、高温延性が向上している可能性が考えられる。一方で、結晶粒界に拡散した Ti により、粒界の酸素の高速拡散および酸化が抑制されている可能性も考えられる。

3.4 まとめ

現在、ブロンズ法Nb₃Sn超電導線材の原料に使用されている実用組成ブロンズと高Sn組成ブロンズに対し、高温硬度測定を行い軟化温度と、マイクロ組織変化を調査した。また、実用組成ブロンズにはB₂を向上させるため微量のTiが添加されている。このTiの高温機械的性質におよぼす影響を把握するため、TiとTi以外の添加元素としてBやMgを添加したブロンズと、第三元素を添加しない二元系ブロンズについて高温側の機械的性質を測定した。これらの調査から次の結果を得た。

高温硬度測定では、実用組成ブロンズ（Cu-14.4 mass%Sn-0.3 mass%Ti）のマイクロ組織は、室温でα相とTi基化合物（CuSnTi）の二相組織を示す。高Sn組成ブロンズ（Cu-20 mass%Sn-0.3 mass%Ti）は、α相内に脆いδ相（Cu₄₁Sn₁₁）が粗大に共析したTi基化合物（CuSnTi）を含む三相組織を示す。室温でのマイクロ組織と硬度も大

大きく異なっている。しかし、両ブロンズとも300～500 °Cの温度領域で急激な軟化が起こり、500 °C以上の高温では双方の硬度差はほとんどなくなることが明らかになった。このことよりSn濃度が相違しても500 °C以上では変形抵抗が同じになると考えられる。

高温引張試験では、すべての合金組成で300～400 °Cの間の伸びが極小値を取り、引き続いて600 °C以上の高温では、二元系以外の合金で伸びが改善する結果が得られた。第三元素を添加しないブロンズでは600 °C以上の高温でさらに脆化域があることが明らかになった。一方、Ti添加したブロンズでは高温での伸びの改善が格段に大きいことを見出された。Ti添加による高温での延性の発現は、真応力-真ひずみ曲線、ならびにマイクロ組織観察から、動的再結晶が促進されてすべり帯による結晶粒界への応力集中が緩和されたことが要因の一つと考えられる。また、結晶粒界に拡散したTiにより、粒界の酸素の高速拡散および酸化が抑制されている可能性も考えられる。

参考文献

- 1) 菅野幹宏,大迫敏行,下平憲昭,鈴木寿: 日本金属学会誌, Vol. 50, No. 9 p. 782, 1986.
- 2) 谷口博康, 菊池章弘: 低温工学, Vol. 47, No. 8, pp. 526–533, 2012.
- 3) 谷口博康, 菊池章弘, 宮沢靖幸, 水田泰成, 水田泰次: 銅と銅合金, Vol. 60, No. 1, pp. 93-97, 2021.
- 4) Binary Alloy Phase Diagrams: ASM, Vol.1, 1986.
- 5) 谷口博康, 菊池章弘, 長村光造, 水田泰次: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.

第 4 章 高 Sn 組成ブロンズ中の Ti 基化合物の挙動

4.1 はじめに

これまでに、 Nb_3Sn 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微量に添加されている。Ti は Nb_3Sn 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^{1, 2)}。また、第3章で行った研究からブロンズ法 Nb_3Sn 線材の製造過程における熱間押出加工等において、原料ブロンズの高温での延性改善に寄与することが明らかになった。

本研究では固溶限 (15.8 mass%Sn) を上回る高 Sn 組成ブロンズに延性を発現させるため、多量の Ti を添加し Ti 基化合物を形成させることで、延性を阻害する粗大な $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相 (δ 相) の共析を抑制する組織制御を考えている。このことから、Ti を含む高 Sn 組成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、過去に奈賀正明等による液相面についての報告があるが、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³⁾。特に Cu-Sn-Ti 三元系では、二種類の Ti 基化合物、 CuSn_3Ti_5 相 (Ti 135 と称す) ならびに CuSnTi 相 (Ti 111 と称す) の存在が報告されている^{4,5)}。これらの Ti 基化合物の相安定性が、本研究で製作する高 Sn 組成ブロンズの組織制御に大きく影響する事が予測される。本章では、Cu-Sn-Ti 三元系ブロンズの固相におけるマイクロ組織変化を詳細に調査し、Ti 基化合物の熱安定性について明らかにすることを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 溶製方法

原料に電気銅板材 (純度 : 3N) 、Sn 塊材 (純度 : 3N) および Ti パイプ材 (純度 : 2N5) を用い、水冷一方向凝固法を用いて目的の合金を製作した⁶⁾。本章では、目的組成を $\text{Cu-18.0 mass\%Sn-0.5 mass\%Ti}$ とし、各原材料を秤量して試料を溶製した。高周波誘導コイル内に設置した黒鉛るつぼ (内径 110 mm、長さ 270 mm) にまず電気銅板材と Sn 塊材を投入し 1100 °C で溶かし、さらに溶湯温度を 1150 °C に上昇させて Ti パイプ材を投入し、所定の時間高温で保持し溶解した。その後、金型等への casting は行わず、高温の黒鉛るつぼをシャワーリング内に一定速度で下降させながら黒鉛るつぼを水冷する水冷一方向凝固法により実験合金を得た。

4.2.2 組成分析方法

目的組成 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) に対し、得られた実験合金の化学組成の歩留まりを確認するため、実験合金の頂部より 50 mm 下部の位置で厚さ約 15 mm のスライス片を採取し、そのスライス片の外周から 10 mm 内側の位置をドリル掘削して切削粉を得た。その後、0.5 g の切削粉を塩酸 20 ml と硝酸 3 ml の混酸で加熱分解し、液量を 250 ml に調整した。同溶液から EDTA キレート滴定法により Sn を定量し、高周波プラズマ発光分光分析装置 (島津製作所製 ICPS-8100) を使用して検量線法で Ti を定量した。定量結果による化学組成は Cu-18.00 mass%Sn-0.47 mass%Ti が得られ、ほぼ目的通りの組成であることを確認した。

4.2.3 熱処理

実験合金の中から上記化学組成を確認した位置近傍より約 10 mm 角の立方体ブロックを複数個切り出し、各種熱処理を行って試料を作成した。熱処理は、大気雰囲気のマッフル炉を使用した。所定の温度と時間の熱処理が完了した後、炉内から素早く試料を取り出して水冷し、熱処理条件下のマイクロ組織の凍結を行った。

4.2.4 相分析

熱処理後の試料は導電性樹脂に埋め込み、研磨を最終コロイド状二酸化シリコンの砥粒 0.04 μm で鏡面仕上げを実施した。その鏡面部を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) でマイクロ組織観察および相分析を実施した。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、特性 X 線像は加速電圧 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。さらに X 線回折装置 (日本電子製 JDX-2000) により、Cu-K α 線 (波長 λ : 1.541 Å、ターゲット : Cu、管電圧 : 40 kV、管電流 : 200 mA) を用いて 2θ が 20~90 ° の範囲を測定し、得られた回折ピークから生成相の同定を行った。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 ブロンズ中の Ti 基化合物の挙動

4.3.1.1 平衡に達する反応時間、各温度におけるマイクロ組織変化

水冷一方向凝固法では、高温の融体が入った黒鉛るつぼを直接水冷し、比較的

早い冷却速度で凝固するため、凝固後のマイクロ組織は複数の平衡相と非平衡相で構成されている。そのため、550～600℃程度でマイクロ組織の均質化のための熱処理を実施している。実験合金を550℃で熱処理した場合のマイクロ組織変化を図4-1⁷⁾に示す。(a)は凝固後、(b)、(c)および(d)は、550℃でそれぞれ600s、1.8ks、18ks保持した場合の反射電子像である。写真中に初晶α相を記号Aで示す。濃い灰色の部分、高温から初めに晶出したα相であり、初晶α相間隙の薄い灰色部分は、残液が凝固した部分である。初晶α相を注意深く観察すると、中央部から界面にかけてコントラストが徐々に淡く変化しており、すなわち、初晶α相のSn濃度に勾配があることを示している。このSnの濃度勾配は、熱処理時間とともに薄れていき、550℃で18ks保持した試料のα相では、Sn濃度がほぼ均質であることがわかる。一般に、固体金属中の溶質原子の拡散距離xは、近似的に(4.1)式で与えられる⁸⁾。

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (4.1)$$

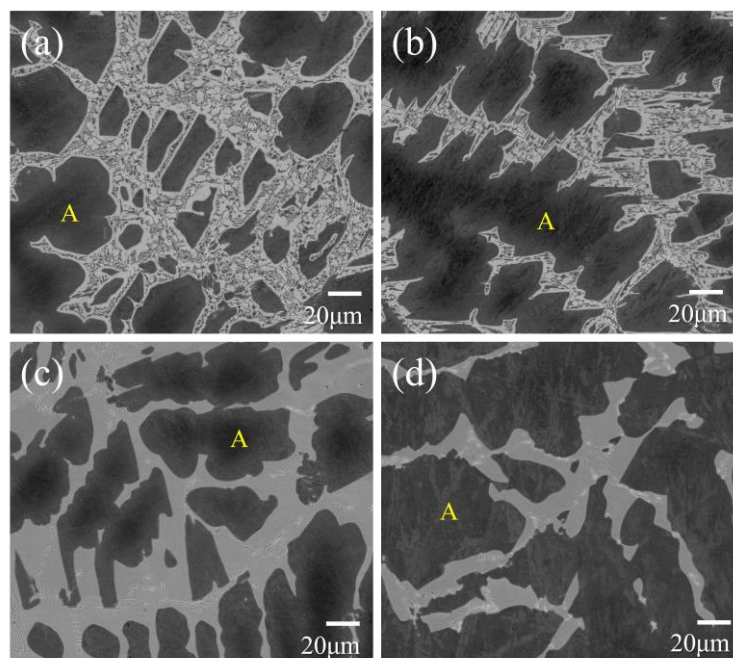


図4-1 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の550℃熱処理後のマイクロ組織の変化。(a) 凝固後、(b) 600s後、(c) 1.8ks後、(d) 18ks後。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

ここで D は拡散係数、 t は時間 (s) である。Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti 組成における初晶 α 相の Sn 濃度は、Cu-Sn 二元系平衡状態図⁸⁾から外挿すると約 15.8 mass%であり、Cu-15.8 mass%Sn における 550 °C での Sn の拡散係数を文献データ⁹⁾ から概算すると、約 $7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もられる。これを(4.1) 式に代入して計算すると、 $t = 18 \text{ ks}$ 後の Sn の拡散距離 x は $5 \mu\text{m}$ が得られ、本項報告における Sn の拡散とほぼ合致する。

図 4-2⁷⁾は、図 4-1 に示す初晶 α 相間隙部を拡大した反射電子像である。図 4-2

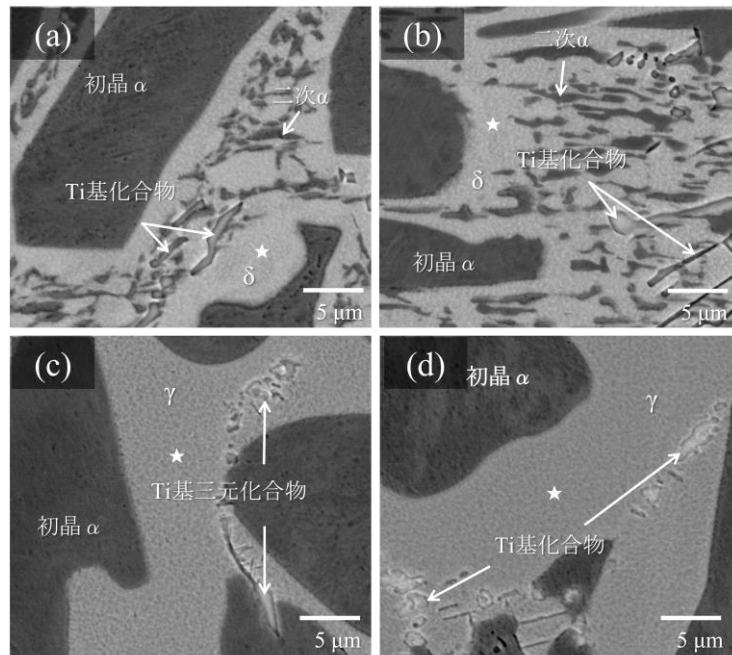


図4-2 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の550 °C熱処理後のミクロ組織変化。(a) 凝固後、(b) 600 s後、(c) 1.8 ks後、(d) 18 ks後、☆印は分析位置を示す。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

表 4-1 Sn 富化相の分析結果。分析位置：図 4-2 の Sn 富化相 (a)~(d) の☆印箇所。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

分析位置	分析値 (mass%)			相
	Sn	Ti	Cu	
(a) 凝固後	34.1	0.0	Bal.	δ
(b) 550 °C, 600 s	34.0	0.1	Bal.	δ
(c) 550 °C, 1.8 ks	28.4	0.1	Bal.	γ
(d) 550 °C, 18 ks	27.7	0.1	Bal.	γ

(a)の凝固後と図 4-2 (b)の 550 °Cで 600 s 保持した試料では、初晶 α 相間隙部は、二次 α 相、 δ 相、および Ti 基化合物の三相混合組織で構成されている。一方、図 4-2 (c)の 550 °C で 1.8 ks 保持、図 4-2 (d)の 550 °C で 18 ks 保持した試料では、($\alpha + \delta$) から γ 相への共析逆変態が終わって、 γ 相と Ti 基化合物の二相混合組織となっていることがわかる。表 4-1⁷⁾に図 4-2 の星印位置を定量分析した結果をまとめた。

4.3.1.2 550 °Cにおけるミクロ組織変化

さて Ti 基化合物については、Ti 135 と Ti 111 の存在が知られている^{3,4)}。図 4-3⁷⁾(a)は 550 °C で 18 ks 保持した試料断面における Ti 元素の特性 X 線像(Ti-K α) である。Ti 濃度は中心で高く、外周で低い二重構造となっていることがわかる。そこで、特性 X 線の強度はその元素の組成に比例するので、Ti の特性 X 線強度を Ti 濃度と近似し、画像解析により Ti 135 と Ti 111 の割合を求めた。図 4-3 (a)における Ti 特性 X 線の最大強度は 97 cps だが、Ti 135 および Ti 111 の Ti の化学量論組成は、それぞれ 36.30 mass%と 20.82 mass%であるので、大まかに中間の 40 cps を境にして、図 4-3 (b) 40~90 cps を Ti 135、図 4-3 (c) 20~39 cps を Ti 111 と仮定して二つの領域にしきい分けし、それぞれの面積を計測した。なお、

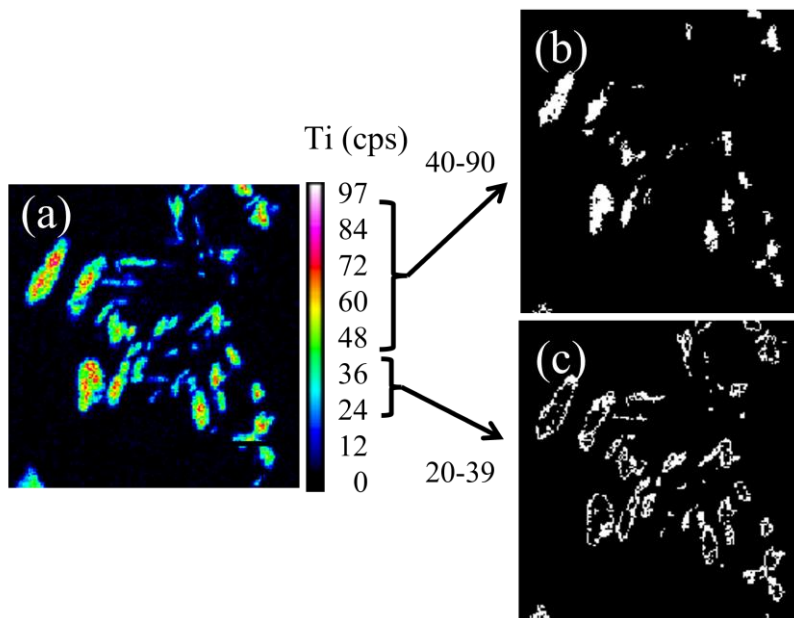


図4-3 550 °Cで 18 ks熱処理した実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の Ti基化合物の特性X線像。(a) Ti-K α 、(b) 40~90 cps強度二値化像、(c) 20~39 cps強度二値化像。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾より引用し改変。

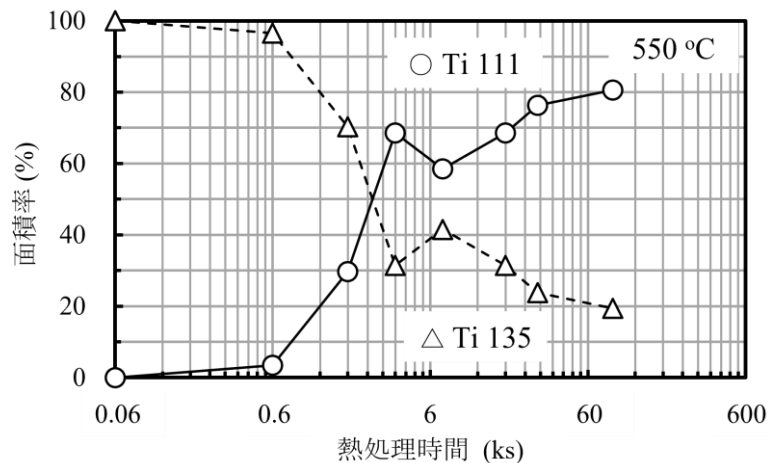


図4-4 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の550 °C熱処理における、時間とTi基化合物 (○Ti 111, △Ti 135) の面積率の変化。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

この Ti 元素分析は、電子ビームの照射径を最小 (約 0.1 μm) に設定して実施した。このような近似的検討により、Ti 135 の周囲に Ti 111 が形成されている様子が明瞭にわかる。

図 4-4⁷⁾は、550 °C の熱処理における、Ti 135 と Ti 111 の面積割合の時間依存性である。凝固後のマイクロ組織では、Ti 135 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 Ti 111 の面積比が急激に増加し、1.8 ks を過ぎ 3.6 ks になると割合が反転して、Ti 111 が主相となる。18 ks を過ぎると面積の変化は緩慢になるが、依然として 86.4 ks においても Ti 111 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 Ti 135 から Ti 111 への相変態が起こると考えるのが妥当である。なお、今回の分析は電子ビーム照射径を最小として実施したが、2 μm 以下の微粒子については、面積計測から除外した。後に 4.7 節の付録で述べるが、本報告における面積割合の数値については、特性 X 線による微小領域の分析には定量性に問題があるため、あくまでも相対的な変化と考える必要がある。

4.3.1.3 750 °Cにおけるマイクロ組織変化

図 4-4 でわかったように、550 °C で長時間熱処理すると、 $\alpha+\gamma+\text{Ti 135}+\text{Ti 111}$ の四相組織となり、Ti 基化合物は Ti 111 が主相となる。このような 550 °C で長時間熱処理した試料を、再び 750 °C で熱処理した場合のマイクロ組織変化について調べた。図 4-5⁷⁾は、再び 750 °C で、(a) 60 s、(b) 1.8 ks、および (c) 18 ks それ

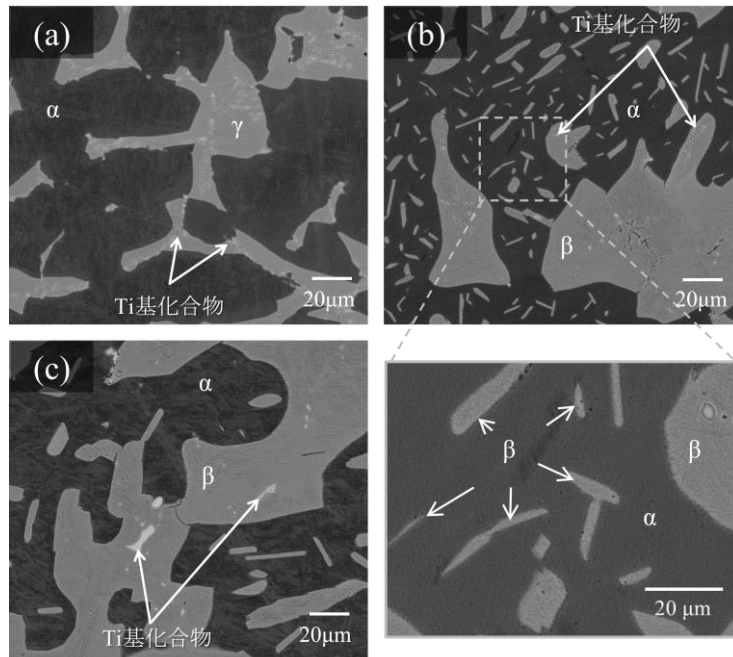


図4-5 実験合金（Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti）の750 °C熱処理における保持時間とマイクロ組織変化。(a) 60 s、(b) 1.8 ks、(c) 18 ks。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

ぞれ保持した試料のマイクロ組織であり、表 4-2⁷⁾ は、図 4-5 (a)、図 4-5 (b)、および 図 4-5 (c) の薄い灰色部の Sn 富化相の EPMA による定量分析結果である。図 4-5 (a) の 60 s 保持では、 α 相と γ 相、Ti 111 および Ti 135 の四相共存組織であり、再熱処理前とほとんど変化はない。ところが、図 4-5 (b) に示すわずか 1.8 ks の熱処理で、薄い灰色部の Sn 富化相は γ 相から β 相に変化していることがわかった。図 4-5 (a) の 60 s 保持の試料では、Sn 富化相の Sn 濃度は 27.7 mass% であるのに対し、図 4-5 (b) の 1.8 ks 保持では 23.9 mass% となった。つまり Cu-Sn 二元系状態図と対応させると、 $(\alpha + \gamma)$ から β 相への共析逆変態が起こり、 γ 相から β

表 4-2 Sn 富化相の分析結果 (mass%)。分析位置：図 4-5 の Sn 富化相 (a)～(c)。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

分析位置	分析値 (mass%)			相
	Sn	Ti	Cu	
(a) 750°C, 60 s	27.7	0.1	Bal.	γ
(b) 750°C, 1.8 ks	23.9	0.3	Bal.	β
(c) 750°C, 18 ks	23.9	0.4	Bal.	β

相に相変態したと考えられる。なお、Cu-Sn 二元系状態図において、 γ 相と β 相の共析点での Sn 濃度は、それぞれ 27.0 mass%と 24.6 mass%となっている⁸⁾。さらに図 4-5 (b)では、 α 相中に β 相が板状に析出していることがわかる。これは、550 °C から 750 °C に昇温すると、 α 相の Sn 固溶限の減少により β 相が析出したものと考えられる。

一方、Ti 基化合物については、図 4-4 と同様に、750 °C での Ti 135 および Ti 111 の面積率の時間変化を調べた。図 4-6⁷⁾にその結果を示す。750 °C では、わずか 1.8 ks の等温保持で面積率が逆転し、Ti 135 が Ti 111 よりも大幅に多くなることがわかった。その後、6 ks の熱処理で Ti 135 の面積率はほぼ 100 %になり、熱平衡状態に達していると推察される。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。

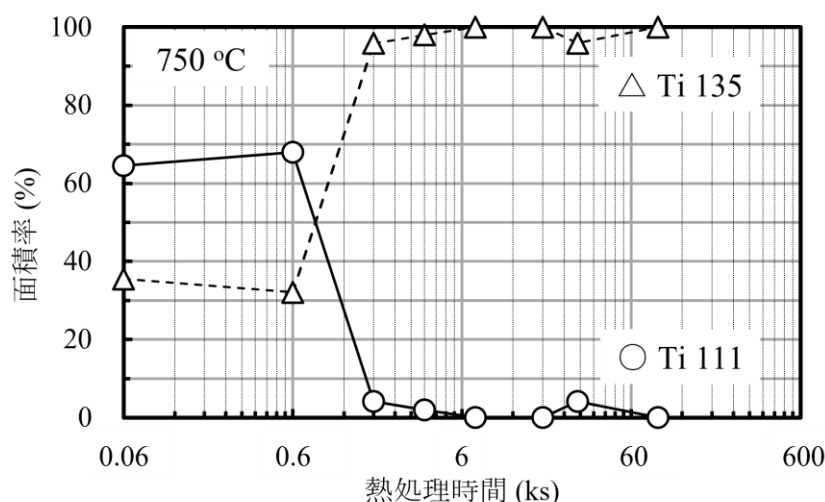


図4-6 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の750 °C熱処理における、時間とTi基化合物 (○Ti 111, △Ti 135) の面積率の変化。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

4.4 Ti 基化合物の温度依存性

これまでの結果から、Ti 基化合物は高温では Ti 135、低温では Ti 111 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 720 ks と十分に長時間熱処理を実施した。600 °C では、550 °C よりも Ti 111 への相変態がより加速され、9 割以上が Ti 111 となる。このような試料を出発試料とし、さらに追加の熱

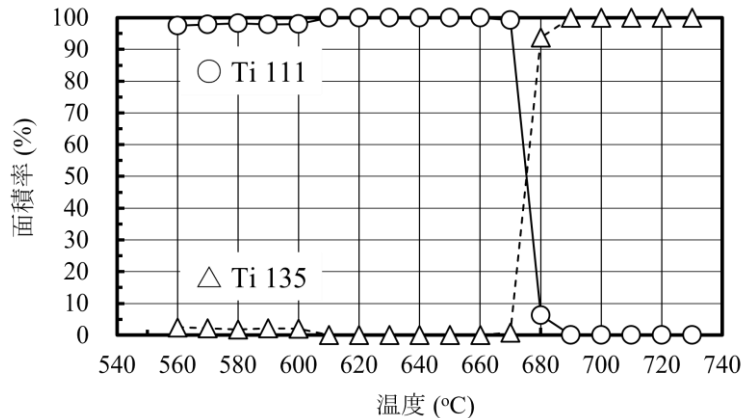


図4-7 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の560～730 °Cの各温度で7.2 ks保持し、水冷した試料中のTi基化合物 (○Ti 111, △Ti 135) の面積率の変化。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

処理として、560 °C から 730 °C の間で、10 °C 間隔の各温度で 7.2 ks 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 基化合物の割合の変化を図 4-7⁷⁾にまとめた。560 °C で 7.2 ks 保持では、ほぼ、追加熱処理前の出発試料のマイクロ組織と同様で、Ti 111 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、Ti 111 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 基化合物は Ti 111 のほぼ単相となっている。これは、追加熱処理により、Ti 135 から Ti 111 への相変態がさらに進んだことを示唆している。ところが、670 °C からわずか 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 Ti 135 が Ti 111 よりも多くなる。

図 4-8⁷⁾ は、(a) 650 °C および(b) 700 °C で、追加熱処理した試料の Ti 特性 X 線像を比較したものである。図 4-8 (a)の 650 °C の試料では、Ti 基化合物の色のコントラストはほとんど緑色であり、特性 X 線の強度は 40 cps 以下である。今回の分析は、図 4-3 の場合と同じ条件で行っており、Ti 基化合物は Ti 111 である。図 4-8 (b)の 700 °C の試料では、写真中央の大きな晶出物に注目すると、全体が赤色のコントラストで強度はほぼ 70 cps あり、Ti 135 であることを示している。しかし、マトリックスとの境界領域や数ミクロン径の小さな粒子は緑色で、Ti 組成が低いと判断されるが、これは 4.7 節の付録で記述する EPMA 分析の分析領域の分解能に起因するもので、小さな析出物ほどその影響は大きく受けると考えられる。従って、図 4-7 の 680 °C より高温側では、Ti 111 から Ti 135 への相変態が起こると考えられる。つまり、今回調査したブロンズ組成における Ti

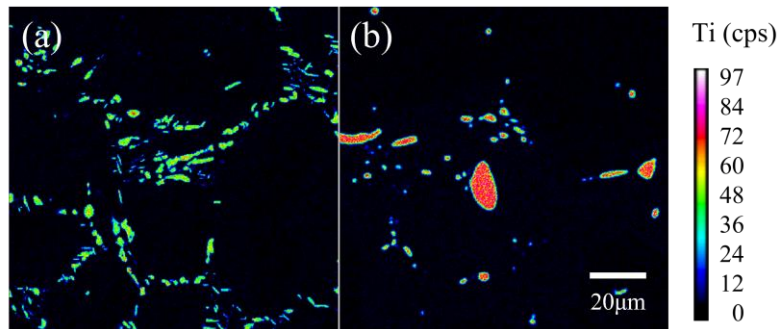


図4-8 図4-7に示す熱処理を実施したTi基化合物のTi特性X線像 (Ti-K α)。 (a) 650 °C、 (b) 700 °C。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

基化合物は、670 °C と 680 °C の間を境にして、Ti 111 と Ti 135 が可逆的に相変態すると考えられる。

さて図 4-9⁷⁾は、図 4-7 と同じ水冷試料における Sn 富化相の(a) Sn 濃度と (b) Ti 濃度の変化である。直径 10 μm 以上の大きさの Sn 富化相を選択し、電子ビーム照射径を 3 μm として、異なる箇所 3 点の元素定量分析を各温度からの水冷試料に対して実施した。ここでの Sn 富化相とは、 γ 相あるいは β 相のいずれかであり、X 線回折により、 γ 相あるいは β 相の同定を試みたが、いずれの相も試料に対して体積分率が小さく、回折強度が弱いために同定が困難であった。しかし、図 4-9 (a)の Sn 富化相の Sn 濃度の変化を見てみると、A₁ 点 560 °C と A₂ 点 570 °C の二つのデータに飛びがあることが明瞭にわかる。A₁ 点の Sn 濃度は 26.0 mass%、A₂ 点は 25.1 mass%である。Cu-Sn 二元系状態図を参照すると、586 °C では β 相から ($\alpha + \gamma$) への共析反応が起こる。この 586 °C の共析温度における Sn 富化相の Sn 組成は、 γ 相では 27.0 mass%、共析点に当たる β 相では 24.6 mass%と、Sn 濃度が不連続になる。これら文献値と実験的に得られた温度ならびに Sn 濃度にはわずかに違いが認められるが、これは後で考察するように本合金は Cu-Sn-Ti 三元系であるためである。従って図 4-9 における A₁ 点 560 °C と A₂ 点 570 °C の Sn 濃度の不連続性は、上記の共析反応に関連するものと考えられる。

その後、A₂ 点 570 °C から徐々に温度が上昇すると Sn 富化相の Sn 濃度は低下していき、690 °C では 23.0 mass%程度まで減少する。これも Cu-Sn 二元系状態図に照らし合わせると、 $\alpha + \beta$ の相境界に沿った β 相の Sn 濃度の減少に対応していると解釈できる。さらに Ti 濃度の変化を見てみると、610 °C近傍までは 0.1 mass%以下で濃度に変化はないが、それより高温側になると、温度の上昇とともに Ti 濃度が明瞭に増加していることがわかる。つまり、Ti は γ 相にはあまり溶け

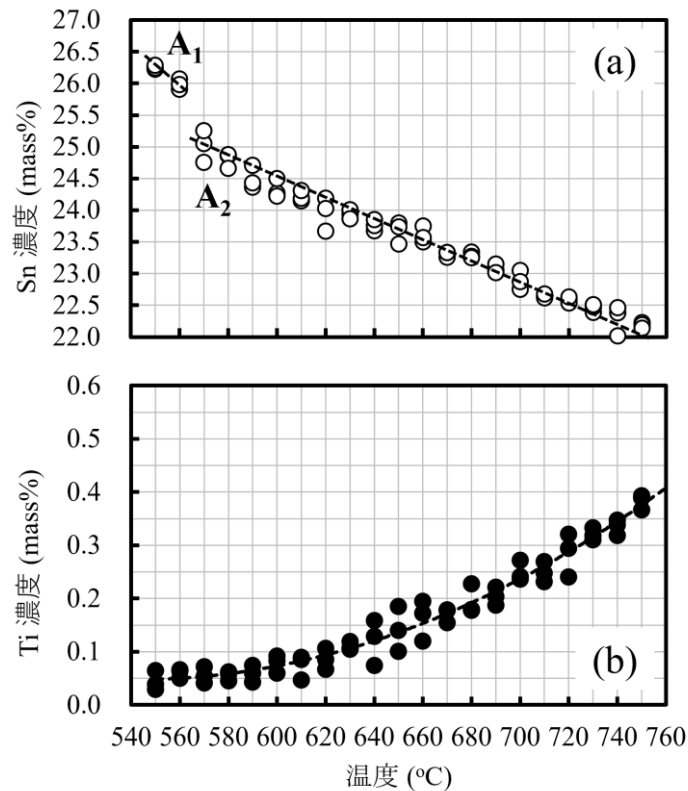


図4-9 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の550~750 °Cの各温度で7.2 ks保持し、水冷した試料中のSn富化相の分析結果。(a) Sn濃度 (mass%)、(b) Ti濃度 (mass%)。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

込まないが、 β 相には多く固溶し、その固溶量は温度とともに単調に増加することがわかった。

図 4-10⁷⁾は図 4-9 と同じ水冷試料で、(a) α 相の Sn 組成および(b) Ti 濃度の変化である。Sn 濃度は温度の上昇とともに単調に減少しており、図 4-9 の β 相の Sn 濃度と同じく、 $\alpha + \beta$ の相境界に沿った α 相の Sn 濃度の減少に対応していると解釈できる。 α 相の Ti 濃度については、図 4-9 と比較するとデータのばらつきが大きい、680 °C まではいずれの温度に保持してもおよそ 0.1 mass%以下と小さいが、680 °C を超える高温側で保持すると固溶量が増加する傾向が見られる。さらに 図 4-11⁷⁾は、同じく水冷試料での、1000 倍での任意の観察視野(0.0144 mm²)における Ti 基化合物 (Ti 111 ならびに Ti 135) の面積率の変化である。Ti 111 と Ti 135 の面積率は、図 4-7 に示したように約 675 °C で逆転する。しかしそれら Ti 基化合物の一定面積に占める割合は、680 °C あたりから明らかに減少傾向に

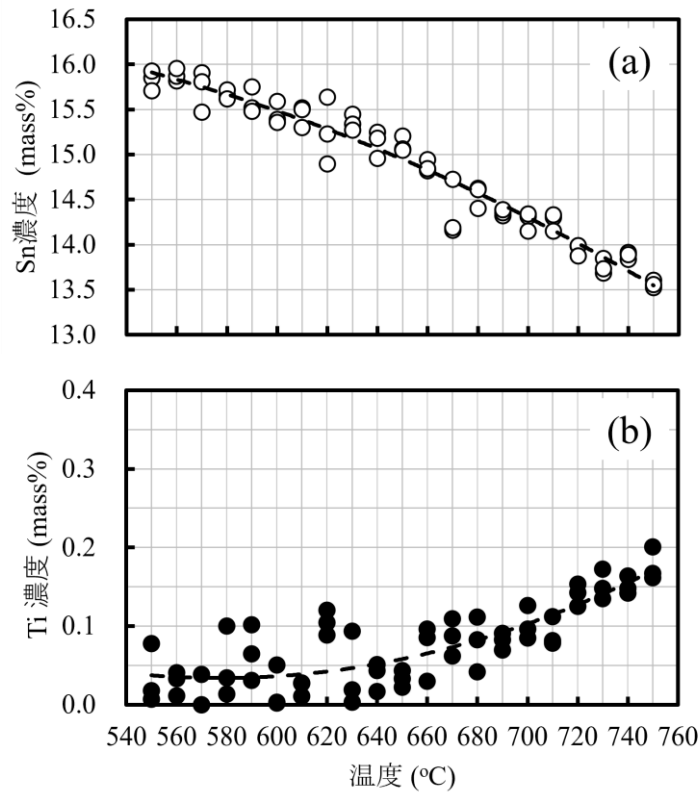


図4-10 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の550~750 °Cの各温度で7.2 ks保持し、水冷した試料中の α 相の分析結果。(a) Sn濃度 (mass%)、(b) Ti濃度 (mass%)。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾より引用し改変。

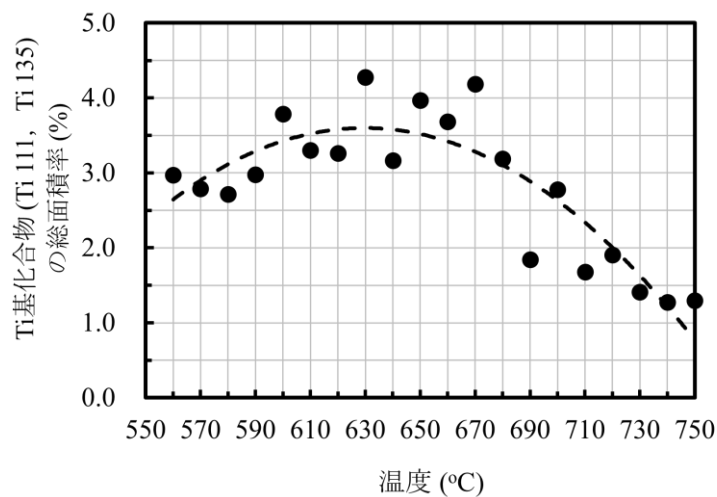


図4-11 実験合金 (Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti) の560~750 °Cの各温度で7.2 ks保持し、水冷した試料中のTi基化合物の面積率の変化。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾より引用し改変。

転じている。すなわち、高温では Ti が β 相また α 相に固溶することで、Ti 基化合物の析出そのものが抑制されていることを示唆している。

4.5 不変系反応の推定

実験合金組成 Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti において、図 4-6 に見られるように、750 °C で長時間保持すると Ti 135 が 9 割以上となることから、熱平衡としては α 相、 β 相および Ti 135 三相共存が安定状態と推定される。一方、図 4-7 より、675 °C 近傍から 580 °C 近傍の温度範囲では、 α 相、 β 相および Ti 111 の三相でマイクロ組織のほとんどを占めることがわかる。Ti 135 は β 相から Cu と Sn を吸収して Ti 111 へ相変態する。すなわち 675 °C 近傍において、(4.2) の反応が推定できる。



この系は、Cu、Sn、Ti の三成分系 ($C=3$) で、圧力一定下 (1 atm) での自由度 F は、以下のギブスの相律より導かれる。

$$F = C - P + 1 \quad (4.3)$$

(4.2) 式において相数 P は 4 であるので、(4.3) 式より $F=0$ となり不変系反応であることがわかる。この形式の不変系反応は移行反応と呼ばれる⁹⁾。

同様に、Cu-Sn 二元系平衡状態図においては 586 °C で $\beta = \alpha + \gamma$ の共析反応があり、それに関連して図 4-9 に示される 565 °C で起こる構成相の変化については、次の (4.4) 式の不変系反応によるものと考えられる。



このように本章研究の実験合金組成と熱処理温度の範囲内ではこれら二つの不変系反応が存在する事が明らかになった。

4.6 まとめ

本章では高 Sn 組成ブロンズに Ti を添加した Cu-18.0 mass%Sn-0.5 mass%Ti 組成の実験合金を製作して、マイクロ組織の挙動について調査し次の知見を得た。

実験合金を 550 °C で 60 ks 等温保持すると、相構成は α 相と γ 相、ならび Ti 基化合物は Ti 111 が主相となった。また、750 °C で 60 ks 等温保持すると、相構成は α 相と β 相、ならび Ti 基化合物は Ti 135 が主相となった。

続いて実験合金を、600 °C で 720 ks と十分に長時間熱処理を行い、Ti 基化合物を Ti 111 とし、560 °C から 10 °C 間隔で 730 °C まで昇温し、各温度で 7.2 ks 保持した後に水冷し、相構成の変化を詳細に調べた。Ti 基化合物は 675 °C 近傍で顕著な変化が起こり、675 °C より低温側では Ti 111 が主相であるが、高温側では Ti 135 が主相となることを見出した。

さらに 560 °C から 10 °C 間隔で 730 °C まで昇温し、各温度で 7.2 ks 保持した後に水冷した試料の α 相と Sn 富化相の Ti 濃度を分析したところ、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 相には温度の上昇とともに Ti 固溶量が明瞭に増加し、Ti 基化合物の析出を抑制する興味深い結果を得た。

最後に、固相状態において二つの不変系反応を見出すことができた。これにより、超電導用ブロンズの実験 Sn 濃度域における、Ti 基化合物 Ti111 及び Ti135 の熱平衡的な挙動を説明することが可能となった。本研究で開発する高 Sn 組成ブロンズに多量の Ti を添加して組織制御を行う置換化合物は、室温で安定な Ti 111 とすることを明確にした。

4.7 付録 微小析出物の EPMA 分析についての考察

4.7.1 分析領域

特性 X 線の発生領域はよく知られているように、以下の Castaing の式¹⁰⁾(4.5) で評価することができる。

$$Z_m = 0.033 \left(E_0^{1.7} - E_c^{1.7} \right) \frac{A}{\rho Z} \quad (4.5)$$

ここで、 Z_m は特性 X 線の発生深さ (μm)、 E_c は特性 X 線の発生に必要な臨界励起電圧 (kV)、 E_0 は電子の加速電圧 (kV)、 A は平均原子量、 Z は原子番号、 ρ は原子の平均密度 (g/cm^3) である。本章研究における照射電子線の直径は $0.1 \mu\text{m}$ 程度に設定したが、加速電圧 E_0 が 15 kV のとき X 線の発生深さ Z_m は表 4-3 のようになる。Ti の特性 X 線の発生深さは、Cu や Sn と比較すると相対的に大きく、特に、 $K\alpha$ 線の場合には $1.39 \mu\text{m}$ と計算される。すなわち、Sn 濃度の分析においては、照射電子線の直径相当の分解能があると考えられるが、Ti 濃度の分析に対してはやや劣り、約 $1.4 \mu\text{m}$ の分解能と考える必要がある。

表 4-3 Ti、Cu、Sn の励起電圧 (E_c) と特性 X 線の深さ (Z_m)。谷口博康ほか: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186–193, 2015.⁷⁾ より引用し改変。

Elements (Characteristic X-ray)	E_c (kV)	Z_m (μm)
Ti ($K\alpha$)	4.508	1.39
Ti ($L\alpha$)	0.452	1.59
Cu ($K\alpha$)	8.04	0.53
Cu ($L\alpha$)	0.93	0.80
Sn ($L\alpha$)	3.443	0.98

4.7.2 境界領域の影響

4.3.1.2 項では、Ti の特性 X 線強度相対レベルが 20 cps 以上の強度領域を析出物の領域とし、さらにその内部の領域を $20 \sim 39 \text{ cps}$ と $40 \sim 90 \text{ cps}$ の二つの領域に分けてその面積を求めた。今回の分析における最小分解能は前項で示したように約 $1.4 \mu\text{m}$ あるので、例えばマトリックスと析出物の境界ではマトリックスと析出物を同時に含む領域で分析が行われる事態が起こる。従って十分に大きな析出物を分析しない限り、境界領域の影響は避けられない。一方、本章研究に

おけるブロンズ試料中の析出物の大きさは 10 μm 以下であり、境界領域の影響を避けることができない。境界領域の影響が最小になる最大サイズの析出物のみに着目した検討も考えられるが、その場合、相の判定を誤る危険性がある。そこで実際の EPMA 分析では、前項の特性 X 線の発生深さを考慮して、観察視野の中で直径 2 μm 相当よりも大きな面積の析出物を選別し、それらについての分析結果を検討対象とした。従って、本報告における図 4-4、図 4-6、図 4-7 および図 4-11 で示す面積比は、あくまでも相対的なものと考える必要がある。しかし、Ti 111 と Ti 135 の量について、時間や温度をパラメータとした相対的な変化については正しいものと考えられる。

参考文献

- 1) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima, J. Appl. Phys. Vol. 53, No. 7, pp. 5354-5356, 1982.
- 2) M. Suenaga, et al., J. Appl. Phys. Vol. 59, No. 3, pp. 840-853, 1986.
- 3) M. Naka, et al.: Journal of Phase Equilibria 22, pp. 352-356, 2001.
- 4) 谷口博康, 菊池章弘, 低温工学, Vol. 47 No. 8, pp. 526-533, 2012.
- 5) A. Kikuchi and H. Taniguchi: The proceedings of ICEC24-ICMC2012, Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, Tokyo, pp. 807-810, 2012.
- 6) 水田泰次等: 「鑄造欠陥, 偏析および酸化物の含有を抑制した銅合金鑄塊の製造方法」特許 3040768 (登録日, 平成 12 年 3 月 3 日)
- 7) 谷口博康, 菊池章弘, 長村光造, 水田泰次: 低温工学, Vol. 50, No. 4, pp. 186-193, 2015.
- 8) Thaddeus B. Massalski, et al.: BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, American Society for Metals, Vol.1, p. 965, 1986.
- 9) 松原英一郎等: 「金属材料組織学」, 朝倉書店, 東京, 2013.
- 10) R. Castaing: Ph. D. Dissertation, Univ. Paris, 1951.

第 5 章 高 Sn 組成ブロンズの開発

5.1 はじめに

本研究で開発する高 Sn 組成ブロンズは既存の実用組成のブロンズと比較すると、固溶限 (15.8 mass%Sn) を超えた格段に高い Sn 濃度を目標にしている。このため室温では α 相と脆弱な金属間化合物の $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相 (δ 相) の二相組織となり、延性が劣化することで伸線加工が困難となる。したがって、固溶限を上回る高 Sn 組成ブロンズには、伸線加工が可能となる延性が備わったものでなければならない。このためには、 δ 相の共析を抑制し延性を発現させる組織制御の方法が必要になる。

本章では、先ず組織制御を行わない数種の高 Sn 組成ブロンズに対し、第 2 章で実施した連続伸線加工により伸線加工性を評価した。次に、第 4 章で検証した Ti 基化合物を晶出させ δ 相の共析を抑制する組織制御の方法を検討した。そして、高 Sn 組成ブロンズに延性を発現させるため、量産手法として有効な鍛造加工による化合物を微細に分散する組織制御を検討した。最後に、組織制御を取入れた高 Sn 組成ブロンズに対し延性の評価を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 実験塊とマイクロ組織観察

水冷一方向凝固法を用いて目的の合金の実験塊を製作した。原料は電気銅板材 (純度 : 3N)、Sn 塊材 (純度 : 3N) 及び Ti パイプ材 (純度 : 2N5) を用いた。高周波誘導コイル内に設置した黒鉛るつぼにまず電気銅板材と Sn 塊材を投入し 1100 °C で溶かし、さらに溶湯温度を 1150 °C に上昇させて Ti パイプ材を投入し、所定の時間高温で保持し溶解した。その後、金型等への鑄造は行わず、高温の黒鉛るつぼをシャワーリング内に一定速度で下降させながら黒鉛るつぼを水冷して実験塊を得た。

マイクロ組織の均質化を図るための均質化熱処理は 600 °C で 720 ks 保持した。連続伸線加工試験のひずみ除去を行う焼鈍、および連続伸線加工試験前の最終焼鈍は真空中で 600 °C で 3.6 ks 保持した。鍛造加工後のひずみを除去する鍛造材焼鈍は 600 °C で 72 ks 保持した。それぞれ熱処理条件を統一した。

マイクロ組織の観察は、実験塊の頂部から試料を切り出し導電樹脂に埋め込み、研磨を最終コロイド状二酸化シリコンの砥粒 0.04 μm で鏡面に仕上げ同面の観察を行った。観察は光学顕微鏡 (ニコン製 LV150 装置)、EPMA (日本電子製 JXA-8500F 装置) により行った。EPMA による相分析の条件は加速電圧 15 kV、

照射電流 20 nA、ZAF 補正法とした。また特性 X 線像の撮影は加速電圧 15 kV、照射電流 20 nA、ステージスキャン法とした。

5.2.2 連続伸線加工試験と引張試験

本章での連続伸線加工試験を行うブロンズは、固溶限を超え Sn 濃度も異なるため δ 相が共析し、Sn 濃度に応じてその面積率も異なる。第 2 章で行った事前加工条件をそのまま採用すれば亀裂や破断により、試験を開始する形状まで冷間加工が行えないことが予測される。したがって、本章の試験前に行う加工は、第 2 章の事前加工とは異なる点があるため、前加工と称し事前加工と区別する。前加工でも、均質化熱処理後の実験塊の頂部から縦 8 mm×横 8 mm×長さ 80 mm の直方体サンプルをそれぞれ採取して、直径 2.15 mm の丸線まで減面成形（加工度：94.3%）を行うこととした。また、溝ロール圧延加工、スエーピング加工、および丸ダイス伸線加工をすべて冷間で行った。最終焼鈍として 400、500 および 600 °C の 3 種類を行い、最終焼鈍温度の違いによる連続伸線加工性への影響についても調査した。事前加工と異なる点は、極めて低い加工率で δ 相を粉砕しては焼鈍を行う工程を幾度と繰り返している。また、途中で亀裂が生じた試料は加工率の条件を見直し、さらに低加工率で前加工をやり直した点にある。

引張試験の試験片は JIS 規格の 14A 号を製作した。室温試験機は島津製作所製 (AG-100kND)、高温試験機は東京衝機製造所製の縦型引張試験機 (RUE-TK18、300 kN) を用いて測定した。

5.3 結果と考察

5.3.1 高 Sn 組成ブロンズの Sn 濃度の選択

組織制御を行わない高 Sn 組成ブロンズの伸線加工性を評価するため、連続伸線加工試験を行った。実験塊の組成は、Sn 濃度を 17.0、18.0、18.5、19.5 および 20.0 mass% とし、それぞれ 0.3 mass% の Ti を添加した。水冷一方向凝固法により実験塊を製作し均質化熱処理を行った。均質化熱処理後の実験塊から直方体サンプルをそれぞれ採取し、前加工により直径 2.15 mm まで加工を行った。最終焼鈍として 400、500 および 600 °C の 3 種類を行い、最終焼鈍温度の違いによる伸線加工性を評価した。しかし、19.5 と 20.0 mass% Sn のブロンズは前加工の条件を幾度と見直し再加工したが、直径 2.15 mm までの加工を行うことができなかった。前加工をようやく終え伸線加工性を評価できたのは 17.0、18.0 およ

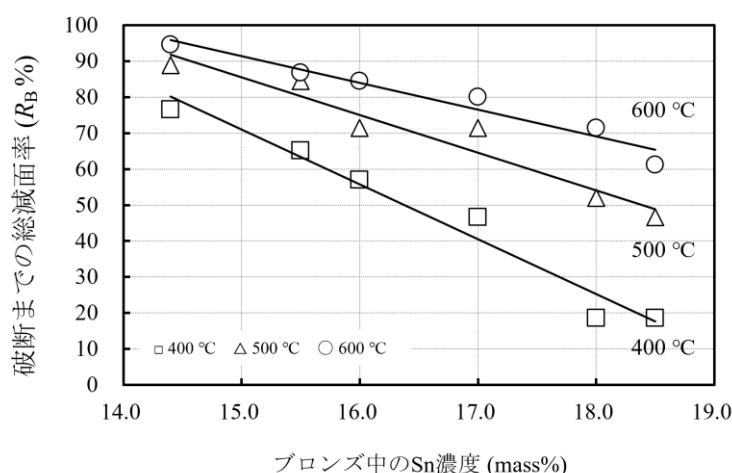


図 5-1 組織制御を行わない高 Sn 組成ブロンズの伸線加工試験の結果 (第 2 章 図 2-13 データを含む)。

び 18.5 mass%Sn の 3 種類のブロンズとなる。図 5-1 に、組織制御を取り入れていない高 Sn 組成ブロンズの連続伸線加工試験結果 (最終焼鈍温度別) を示す。第 2 章で行った実用組成ブロンズの試験結果と比較した。同試験によれば、実用組成のブロンズの総減面率は 500 °C 以上の最終焼鈍温度で 70 % 以上を得られることを確認している。

最終焼鈍温度の低下とともに伸線加工性が低下し 400 °C では極端に悪くなる。600、500 および 400 °C で Sn 濃度による伸線加工性の序列に変化はない。最終焼鈍温度 600 °C で断線した総減面率は、17.0 mass%Sn で 80 %、18.0 mass%Sn で 71 %、18.5 mass%Sn で 61 %であった。第 2 章で報告した実用組成のブロンズで得られた結果とその傾向がよく一致している。図 5-2 に、18.5 mass%Sn ブロンズの連続伸線加工試験前後の線材断面を同じ倍率で撮影したマイクロ組織を示す。減面とともに δ 相が小さく崩れているようにも伺えるがその跡には空孔が生じている。また、減面率が増すに連れ 10 μm 以上ある δ 相の間隔が接近している。ブロンズ法により Nb 芯との複合材で伸線加工を行った場合、Nb 芯を变形させる原因となり相応しくないマイクロ組織である。

600 °C の最終焼鈍では 18.5 mass%Sn でも 61 % の連続伸線加工が可能であることがわかった。一方、19.5 と 20.0 mass%Sn のブロンズでは幾度と前加工の条件を見直したが破断や断線が生じたため、組織制御を行ったとしても冷間加工が困難と判断する。以上の実験結果を踏まえて、本研究では高 Sn 組成ブロンズの

Sn 濃度の上限を 18.5 mass%として開発を行うことにした。

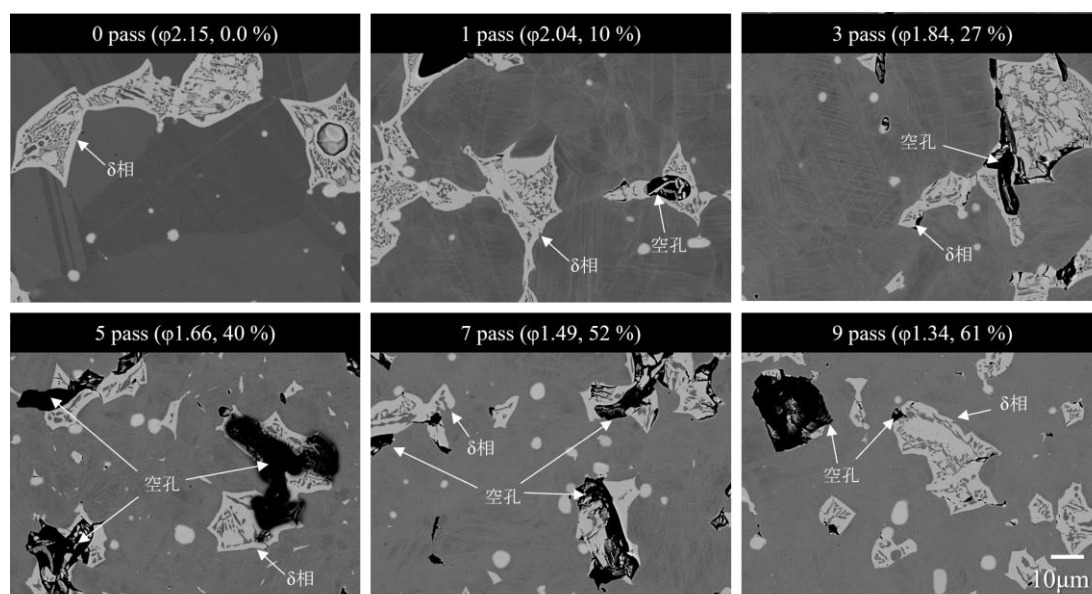


図 5-2 組織制御を行わない 18.5 mass%Sn ブロonzの連続伸線加工試験前と試験後の線材断面マイクロ組織。伸線回数、線径、減面率を示す。

5.3.2 高 Sn 組成ブロンズの多量 Ti 添加による組織制御

ブロンズは固溶限を境にした Sn 濃度でマイクロ組織が大きく変化する。他の Cu 合金でも同じようなマイクロ組織変化が起こる。たとえば高力黄銅 (Cu-38~45 mass%Zn) では、Al、Fe、Ni、Mn 等の元素を添加して強度の向上を図り、延性を損なわない目的でマイクロ組織は ($\alpha+\beta$) 相から β 相の範囲に保っている。その組織制御の指標として Zn 当量が用いられている¹⁻⁴⁾。Zn 当量とは、Cu と Zn 以外の各添加元素がマイクロ組織に与える影響を考慮し、各添加元素の Zn を添加した時の濃度に相当する数値を定め、算出式により Zn 等価濃度を求めた値である。

本研究でもこの Zn 当量の考え方を導入して、開発する高 Sn 組成ブロンズに Ti を添加して組織制御を行う。組織制御のメカニズムは、第 4 章で明らかにした CuSn_3Ti_5 相 (Ti 135 と称す) を晶出させ、均質化熱処理で CuSnTi 相 (Ti 111 と称す) に変態させることで、実質ブロンズ母材の Sn 濃度を低下させ脆弱な δ 相の共析を抑制するものである。これには、Sn 当量を決定する算出式が必要となる。置換する化合物は冷間伸線加工時に安定相となる Ti 111 に定め、その化学量論組成比から求めた Sn 当量算出式を (5.1) に示す。この算出式は、三元系 (Cu-Sn-Ti) ブロンズから、Ti 111 側に吸収される濃度分を差引いて二元系 (Cu-

Sn) ブロonzの濃度 (Sn 当量) として示すものである。Ti 111 中の Ti 濃度に相
 応する Cu と Sn の濃度は、Ti 111 の質量濃度比 (27.61Cu : 51.57Sn : 20.81Ti =
 1.33Cu : 2.48Sn : 1.00Ti) から、Sn と Cu の組成比を求めた。

$$\text{Sn当量} = \frac{(X - 2.48Y)}{((X - 2.48Y) + (Z - 1.33Y))} \times 100 \quad (5.1)$$

X: Sn (mass%)

Y: Ti (mass)

Z: Cu (mass)

18.5 mass%Sn に Ti を 1.0、1.5 および 2.5 mass% 添加した実験塊を製作した。
 実験塊の組成で (5.1) 式により Sn 当量を求めると 16.8、15.9 および 14.0 とな
 る。図 5-3 に EPMA で撮影した均質化熱処理後のマイクロ組織を示す。また、図
 5-4 には同位置を EPMA で撮影した特性 X 線像を示す。1.0 mass% Ti (Sn 当量
 16.8) と 1.5 mass%Ti (Sn 当量 15.9) では、 δ 相が残存しているが、2.5 mass%Ti
 (Sn 当量 14.0) では δ 相は全く見られず Ti 基化合物に置き換わっている。ま
 た、Ti 基化合物の形状は針状に変わり α 相内に粗大に張り出している。このこ

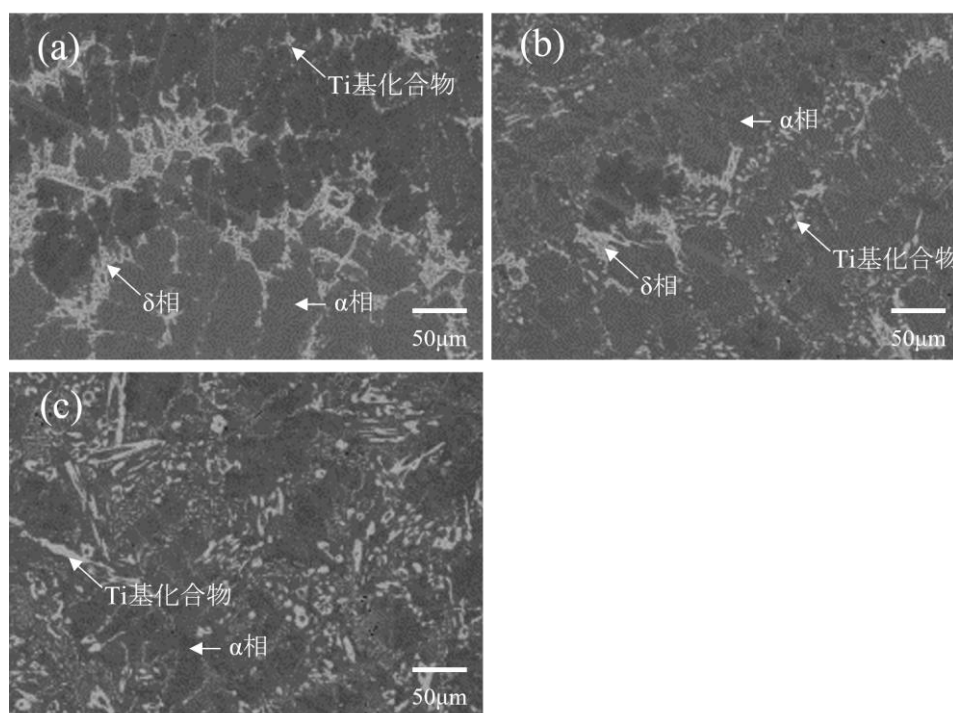


図 5-3 Cu-18.5 mass%Sn-1.0、1.5、2.5 mass%Ti 均質化熱処理後のマイクロ組織。
 (a) 1.0 mass%Ti、(b) 1.5 mass%Ti、(c) 2.5 mass%Ti。

とから Ti を多量に添加すると初晶が α 相から Ti 基化合物に転じると考えられる。この粗大な Ti 基化合物は、均質化熱処理後も Ti 135 の濃度を示しており、粗大な形状の Ti 基化合物は均質化熱処理時間では平衡相となる Ti 111 への変態には至っていない。Sn 当量が固溶限を超える濃度では、 $\alpha+\delta$ +Ti 基化合物の三相組織を示し δ 相が残存する。Sn 当量が固溶限内では α +Ti 基化合物の二相組織を示す。2.5 mass%Ti (Sn 当量 14.0) の α 相中の Sn 濃度を EPMA により定量したところ 14.7 mass%まで低下していた。しかし、(5.1) 式より求めた Sn 当量より高い値となっている。これは、Ti 111 への変態が完結せず一部 Ti 135 が残存していることが起因している。次項で行う鍛造による Ti 基化合物を微細化する組織

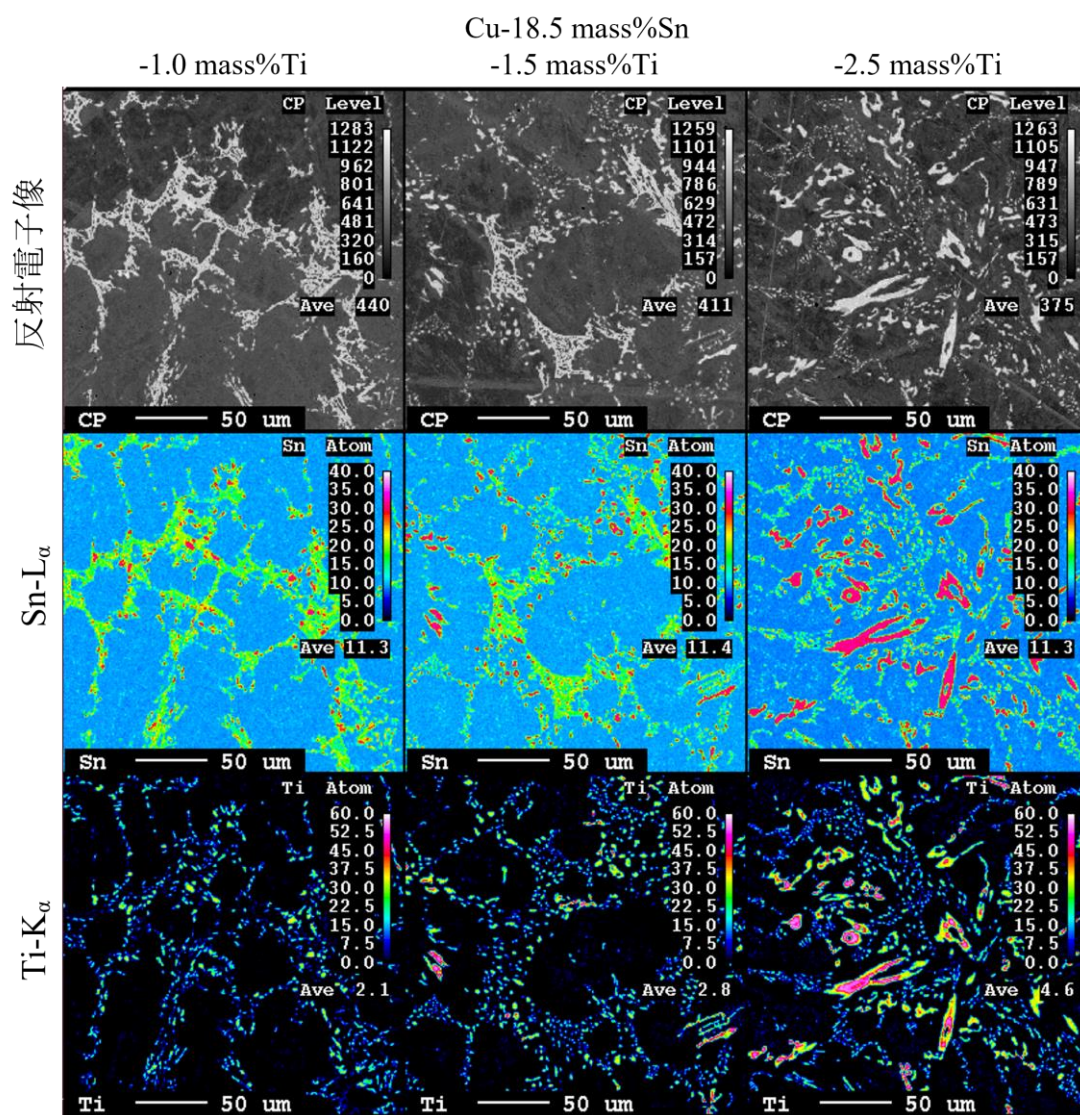


図 5-4 Cu-18.5mass%Sn-1.0、1.5、2.5mass%Ti、均質化熱処理後の特性 X 線像 (反射電子像、Sn-L α 、Ti-K α 、強度は原子濃度)。

制御では、鍛造によるひずみの導入で格子欠陥（空孔）が導入される。また、化合物を微細化することで α 相との接触面積が増す。これらにより、その後の均質化熱処理で Ti 111 への変態が加速される。Ti 135 から Ti 111 への変態が進めば α 相中の Sn 濃度がさらに低下するものと考えられる。

図 5-5 に Cu-18.5 mass%Sn 均質化熱処理材の Ti 濃度と機械的性質（引張強度・伸び）の関係を示す。 δ 相が残存する 1.5 mass%Ti までの強度は上昇傾向にあるが、 δ 相から Ti 基化合物に置換する 2.5 mass%Ti では低下する傾向にある。一方、伸びは Ti 濃度に比例して向上している。5.3.1 項で行った連続伸線加工試験と同様の手順で、最終焼鈍温度を 600 °C とし試験を行った。連続伸線加工試験の結果は、1.0 mass%Ti が 71.4 %、1.5 mass%Ti が 74.3 %、2.5 mass%Ti が 71.4 % まで無断線で連続の伸線が可能であった。また、600 °C の最終焼鈍を 3.6 ks から 72 ks まで時間を延長した 2.5 mass% Ti では 84.4 % まで無断線で連続の伸線加工が可能であった。実用組成ブロンズの 16.0 mass% Sn に相当する結果が得られた。

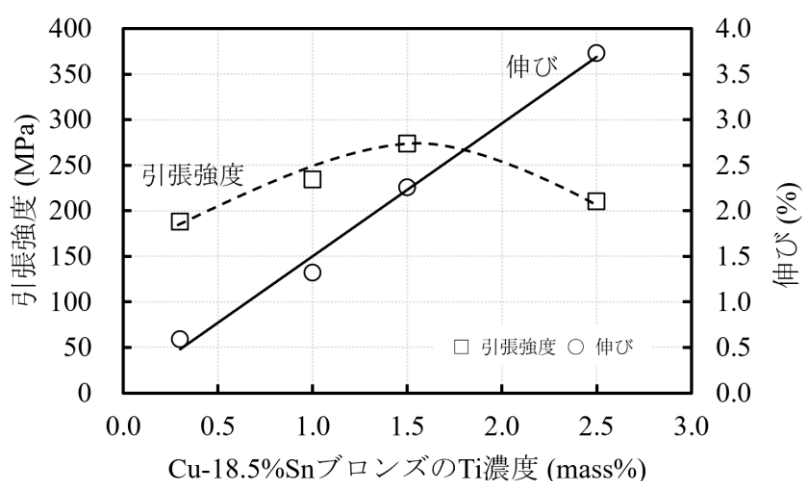


図 5-5 Cu-18.5 mass%Sn 均質化熱処理材の Ti 濃度と機械的性質（引張強度・伸び）の関係。

図 5-6 に 2.5 mass%Ti の連続伸線加工試験前後の線材断面を EPMA により、同じ倍率で撮影したマイクロ組織を示す。試験前のマイクロ組織（0 pass）には、均質化熱処理後に見られた粗大な針状の Ti 基化合物は見られず、試験前に行った前加工（溝ロールとスエーピング 94 %減面）で Ti 基化合物は既に微細化している。また、伸線毎に Ti 基化合物が微細化していることが分かる。これらのことから、Ti 基化合物は低加工度のひずみを付与すれば微細化して分散することが

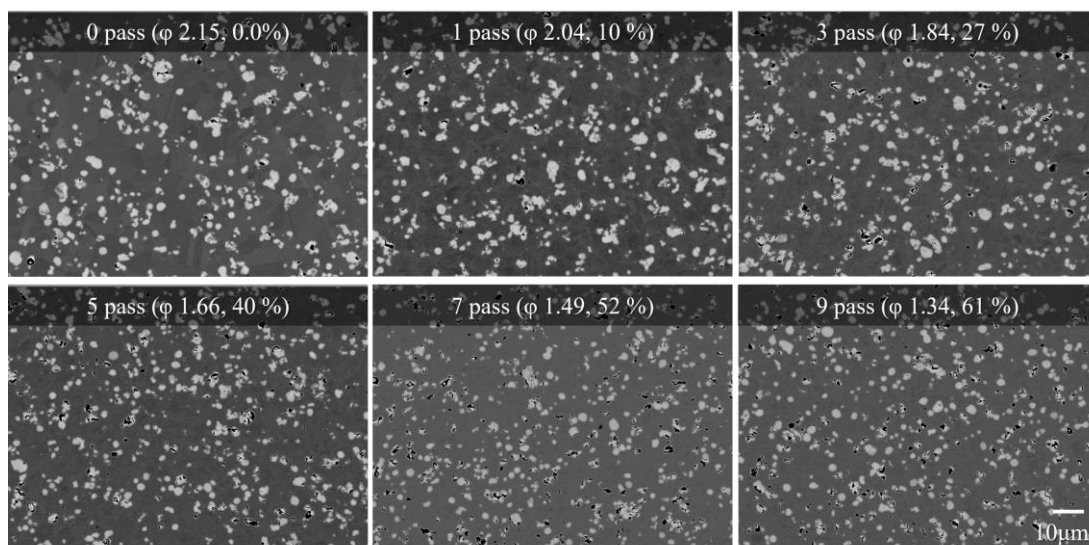


図 5-6 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti 連続伸線加工試験後のマイクロ組織。各写真に伸線回数、線径、減面率を示す。

確認できた。

Sn 当量による組織制御では固溶限を下回る場合、 α 相中の Sn 濃度が低下することの確認を行った。また、連続伸線加工試験と機械的性質（伸び）の結果から、Ti 添加により δ 相から Ti 基化合物へ化合物置換を行う組織制御だけでも延性が発現することを確認した。

5.3.3 高 Sn 組成ブロンズの鍛造による組織制御

前項では Ti 基化合物には、いわゆる、低加工度によるひずみ導入と焼鈍の繰り返しによる組織制御が有効に働き、数ミクロン径の微細粒子への分散化が可能であることを確認した。しかし、室温での前加工による組織制御では、多数回の加工と焼鈍が必要で、現実的な組織制御の手法とは言い難い。そこで、工業的に行える熱間鍛造加工による Ti 基化合物の微細分散化を行い、これに基づく高 Sn 組成ブロンズの冷間塑性加工性の確保を図ることとした。水冷一方向凝固法により、Sn 濃度が 18.5 mass%、Ti 濃度が 2.5 mass%の実験塊を溶製した。実験塊のサイズは直径 80 mm、長さ 150 mm で、溶製後は均質化熱処理を行った。その後、外径 80 mm、長さ 60 mm にサイズを整え鍛造用の実験塊を製作した。

鍛造は、300 トン油圧プレスによる 1 軸据え込みにより行った。据え込み温度を保つため、据え込み前に 720 °C に設定された電気炉で加熱し、据え込みと再

加熱を繰り返し、種々の鍛錬成形比（鍛造比）により熱間鍛造を大気中で行った⁵⁾。1回の据え込みにおける鍛造比は、据え込み前後の高さの比により近似的に見積もった。据え込みを複数回繰り返し、鍛造毎の鍛造比を乗算し積算した値を鍛造比とした。鍛造比を 4.0、6.4、15.5 および 28.3 にそれぞれ変化させ鍛造加工を行った。鍛造材の写真を図 5-7 に示す。鍛造後の材料には亀裂等の欠陥は見られず、高温での良好な鍛造加工性を示した。鍛造後には鍛造材焼鈍を行った。

図 5-8 に鍛造材焼鈍後のマイクロ組織を示す。鍛造前の均質化熱処理後では 100 μm を超える針状の Ti 基化合物が観察される。鍛造比 4.0 で既に針状の晶出相は

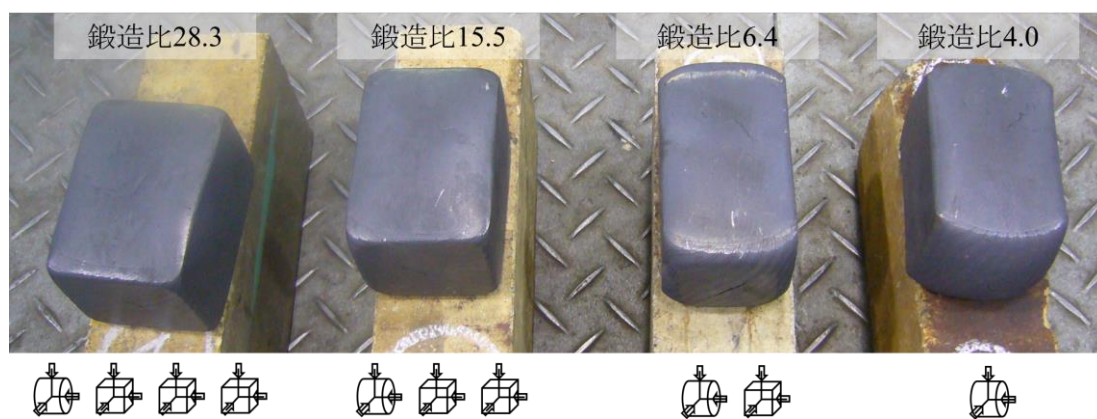


図 5-7 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti の鍛造材（鍛造比 4.0、6.4、15.5、28.3）。

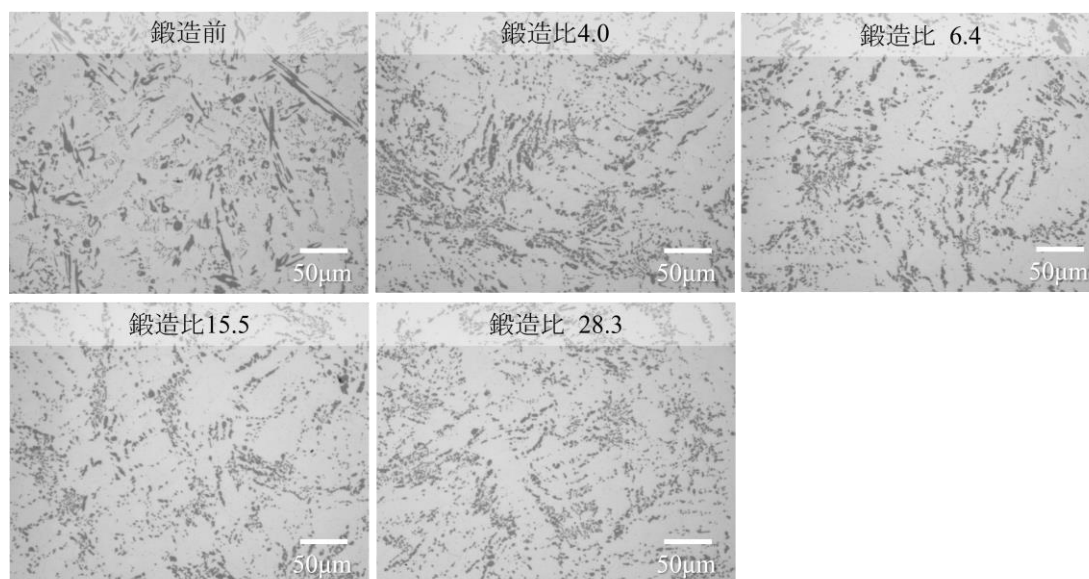


図 5-8 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti の鍛造材焼鈍後のマイクロ組織。各写真に鍛造比を示す。

消滅した。さらに鍛造を重ねた鍛造比 6.4、15.5 および 28.3 では、Ti 基化合物はほぼ 10 μm 未満まで微細化されている。図 5-9 は、図 5-8 のマイクロ組織を基に画像解析により Ti 基化合物の最大粒子径を求めた鍛造比と最大粒子径の関係を示す。鍛造比 4.0 で 14 μm まで微細化しており、鍛造比 15.5 以上で最大粒子径が最小となる 10 μm となっている。

図 5-10 は、600 $^{\circ}\text{C}$ で引張試験を行った鍛造比と絞り値の関係を示す。Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti では、鍛造による組織制御を行わなくても 50 %以上の比

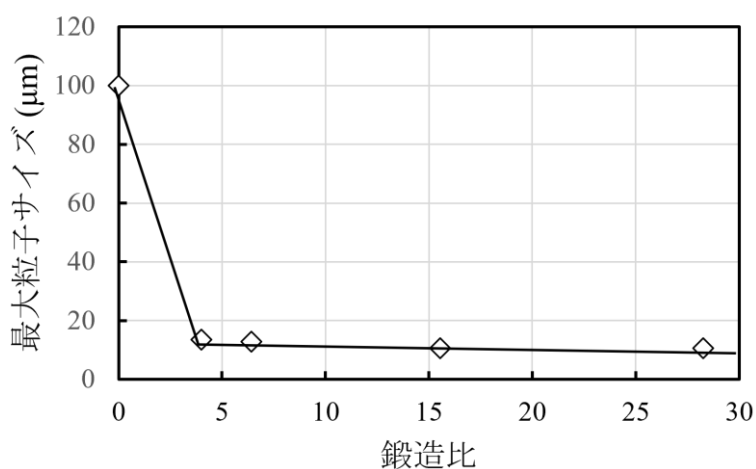


図 5-9 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti 鍛造材焼鈍後の Ti 基化合物の最大粒子径と鍛造比の関係。

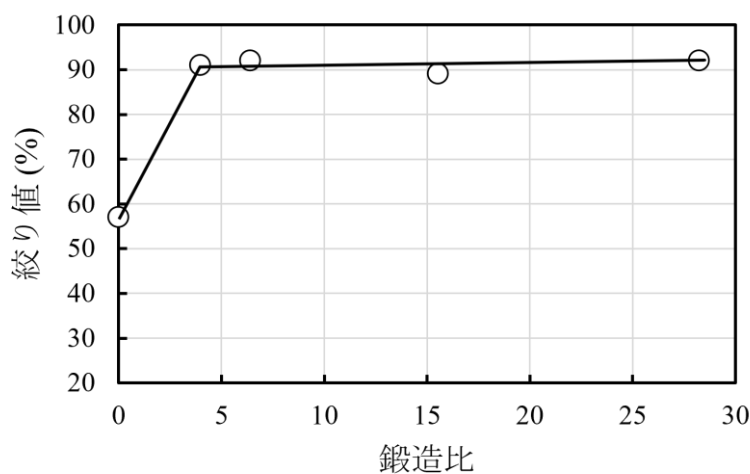


図 5-10 Cu-18.5mass%Sn-2.5mass%Ti 鍛造材焼鈍後の絞り値と鍛造比の関係。(試験温度 600 $^{\circ}\text{C}$)。

較的大きい絞り値を得ることができるが、鍛造による組織制御を行うことで 90 %以上まで向上しており、高温での延性が明瞭に改善している。Ti 基化合物を微細化するための鍛造比は、高温で延性を示し最大粒子径が最小となる鍛造比 15.5 を選択する。

5.3.4 組織制御した高 Sn 組成ブロンズの製作

水冷一方向凝固法により、表 5-1 に示すブロンズ組成の実験塊を溶製した。実験塊は直径 80 mm、長さ 150 mm で、溶製後は均質化熱処理を行った。その後、外径 80 mm、長さ 60 mm にサイズを整え、720 °Cに加熱して、鍛造比 15.5 となる熱間鍛造を大気中で行った。鍛造後は鍛造材焼鈍を行った。これらの組織制御を行った高 Sn 組成ブロンズの延性を評価するため、組織観察を行い画像解析により Sn 富化相、Ti 基化合物の面積比について調査した。さらに、室温および熱間における引張試験により機械的性質を評価した。

表 5-1 高 Sn 組成ブロンズ実験塊の組成と Sn 当量。

ブロンズ組成とSn当量 (mass%)			
Sn	Cu	Ti	Sn当量
18.5	Bal.	0.3	18.0
18.5	Bal.	1.0	16.8
18.5	Bal.	1.5	15.9
18.5	Bal.	2.0	15.0
18.5	Bal.	2.5	14.0
18.5	Bal.	3.0	12.9
18.5	Bal.	3.5	11.8

5.3.4.1 Sn 当量とマイクロ組織

鍛造材焼鈍後の全て同じ倍率で撮影したマイクロ組織を図 5-11 に示す。図 5-11 を基に、画像解析により求めた Ti 基化合物の二値化像を図 5-12 に示す。また Ti 基化合物と Sn 富化相の二値化像を図 5-13 に示す。画像解析により Ti 基化合物と Sn 富化相、 α 相以外の化合物の面積率を求めた。Ti 濃度と各化合物との面積率の関係を図 5-14 ⁶⁾ に示す。Ti 濃度の増加とともに Ti 基化合物の面積率が上昇する。これはブロンズに添加する Ti が優先的に Ti 基化合物を形成することを示唆している。一方、 δ 相は 1.5 mass%Ti (Sn 当量 15.9) まで残存するが、2.0 mass%Ti (Sn 当量 15.0) 以上になると消滅しており Ti 基化合物に置換している。

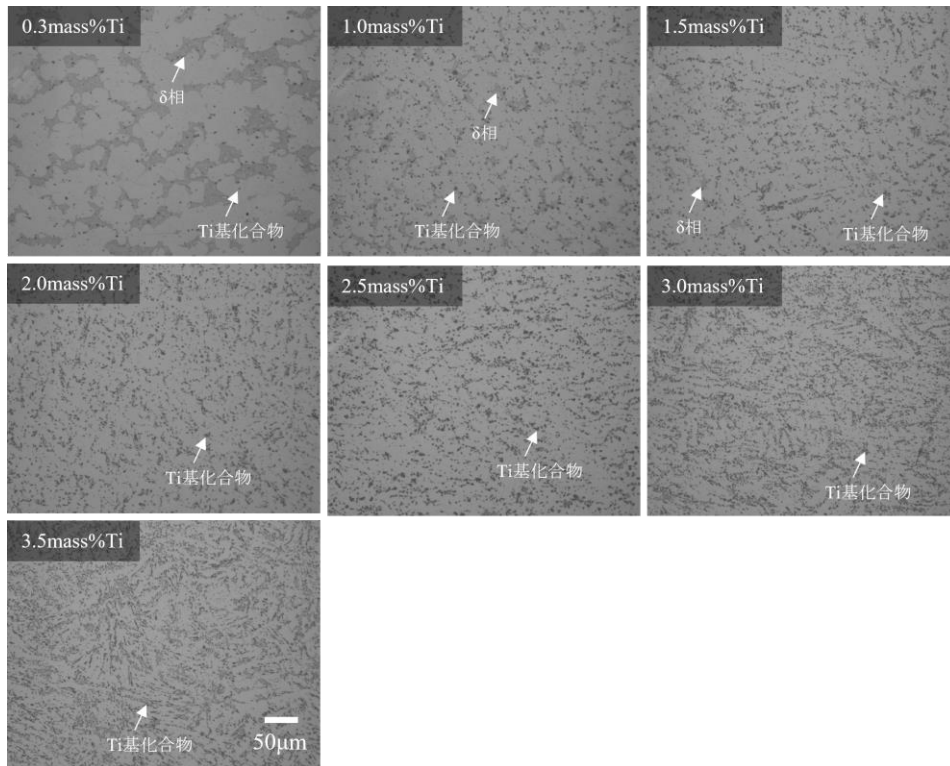


図 5-11 Cu-18.5 mass%Sn-0.3~3.5 mass%Ti の鍛造による組織制御(鍛造比 15.5)後、鍛造材焼鈍後のマイクロ組織。

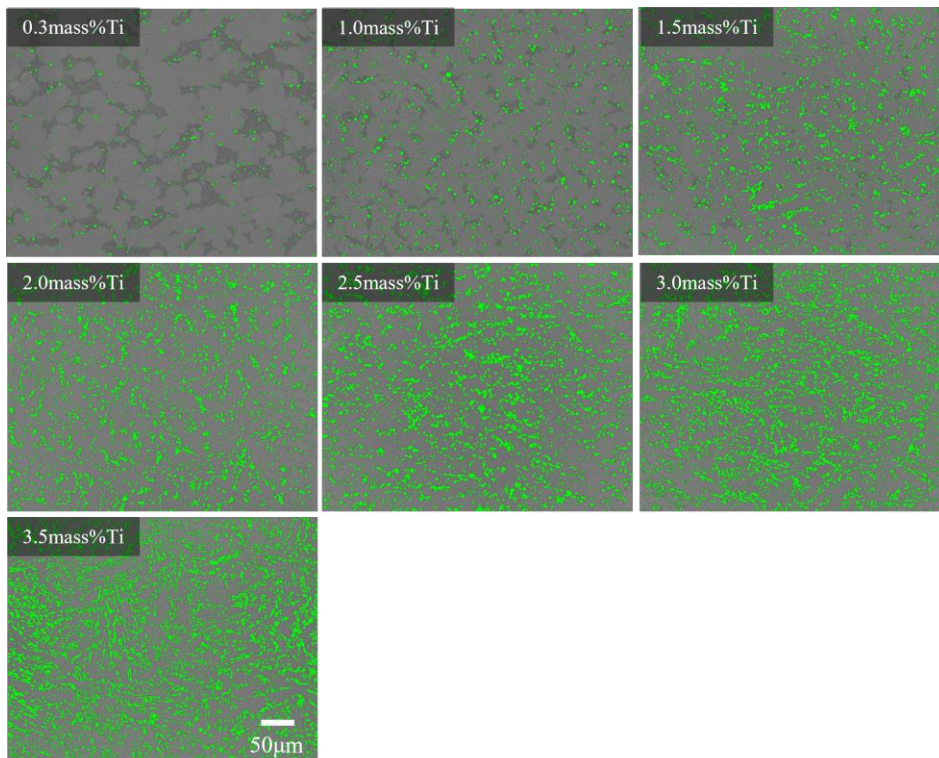


図 5-12 Ti 基化合物の二値化像 (図 5-11 を基に画像解析)。

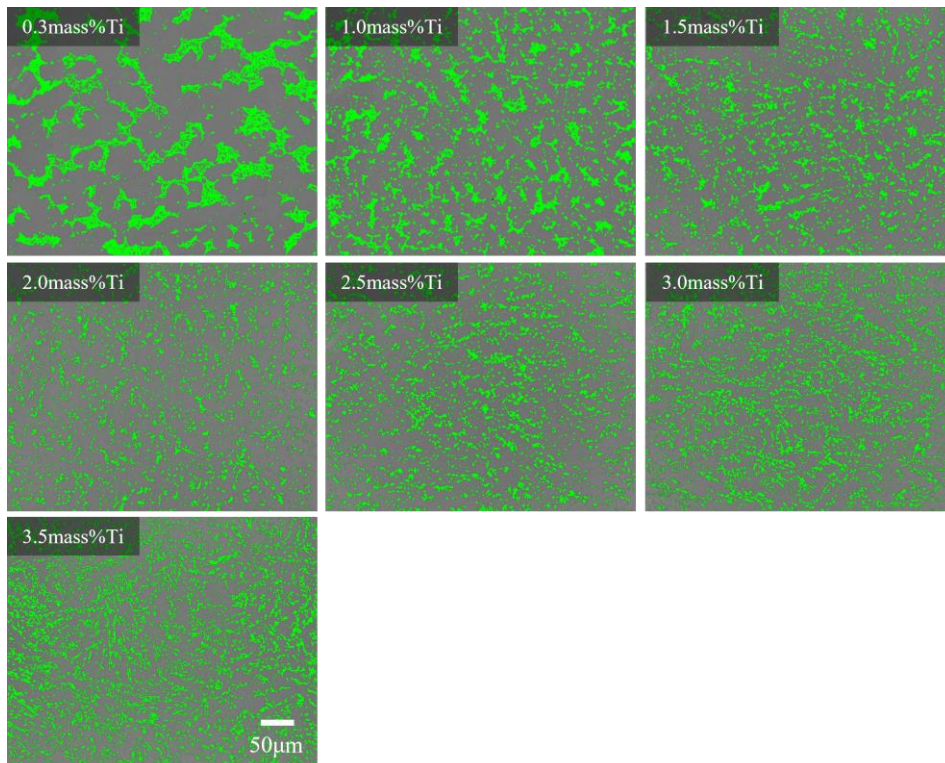


図 5-13 Ti 基化合物と Sn 富化相の二値化像 (図 5-11 を基に画像解析)。

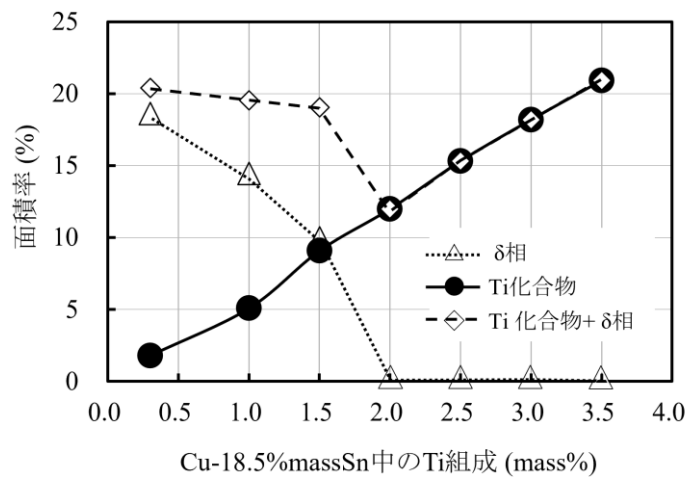


図 5-14 Cu-18.5 mass%Sn-0.3~3.5 mass%Ti の鍛造による組織制御 (鍛造比 15.5) 後、鍛造材焼鈍後の Ti 濃度と各相面積率の関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

Sn 当量が固溶限以上の場合は $\alpha+\delta+\text{Ti}$ 基化合物の三相組織を示し、固溶限以下では $\alpha+\text{Ti}$ 基化合物の二相組織となる。これにより(5.1)式で算出する Sn 当量と

組織の相関性がさらに高まった。また、 α 相以外の化合物相の面積率では、0.3 mass%Ti (Sn 当量 18.0) では面積率が 20 %あるが、2.0 mass%Ti (Sn 当量 15.0) になると 12 %まで低下し極小値となる。この α 相以外の化合物相の面積率の低下は、冷間での延性向上に寄与するものと考えられる。

5.3.4.2 室温と高温の機械的性質 (伸び)

鍛造による組織制御前後のブロンズについて引張試験により室温と高温の伸びを測定した。高温引張試験は鍛造による組織制御前の 3.0 mass%Ti と組織制御後の 2.5 mass%Ti について行った。組織制御前は均質化熱処理後となり、組織制御後は鍛造材焼鈍後となる。これらの実験塊から引張試験片を製作した。

室温での引張試験を行った Ti 濃度と伸びの関係を図 5-15⁶⁾に示す。 δ 相が残存する 1.0 mass%Ti (Sn 当量 16.8) 以下では組織制御前後で伸びに変化はなく、1.5 mass%Ti (Sn 当量 15.9) 以上では組織制御後の伸びが明らかに向上していることが分かる。特に 2.0 mass%Ti (Sn 当量 15.0) では伸びが約 9%まで向上している。これは前項で化合物相の面積率を求めた結果から、2.0 mass%Ti (Sn 当量 15.0) は α 相以外の面積率が最も少なくなっており Ti 基化合物の微細化と化合物面積の低減により顕著な延性が発現したのと考えられる。2.5 mass%Ti (Sn 当量 14.0) 以上では伸びの向上が見られない。このことより、 δ 相から Ti 基化合物へ化合物置換し微細化しても、その面積率が増すと延性の低下に転じる傾

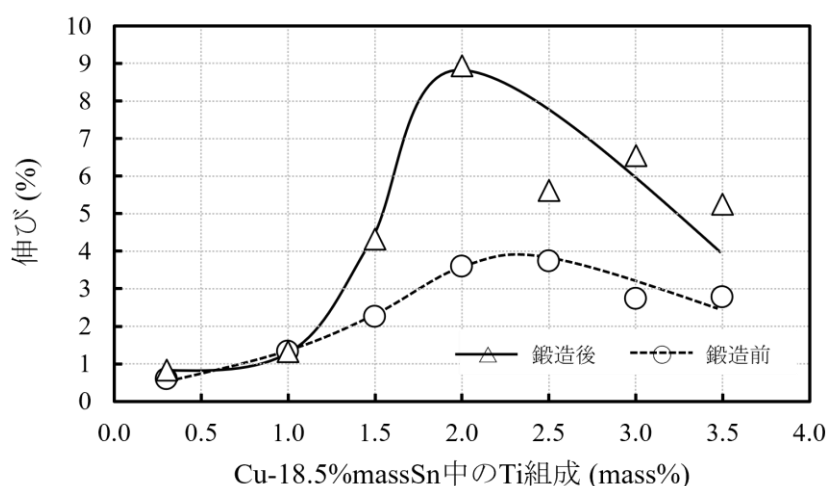


図 5-15 Cu-18.5 mass%Sn-0.3~3.5 mass%Ti ブロンズの鍛造による組織制御前後の Ti 濃度と伸びの関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

向にある。高 Sn 組成ブロンズに冷間での延性を発現させるには、Ti 基化合物の面積率も考慮する必要がある。

高温引張試験を行った温度と伸びの関係を図 5-16 に示す。実用組成のブロンズ (13.5、16.0 mass%Sn) の結果も合わせて示した。組織制御後の 2.5 mass%Ti の高 Sn 組成ブロンズは、ブロンズ法の熱間押出加工の温度域で 212 % の高い伸びを示した。図 5-17 に引張試験後の試験片を示す。この高温での大幅な延性の発現について考察する。他の Cu 合金でも高温で超塑性現象を示す合金として黄銅 ($\alpha+\beta$) やアルミニウム青銅があることが知られている^{7,8)}。超塑性は高温変形下においてその結晶粒が微細等軸であり安定していることが必要となる。第 3 章でブロンズに添加する Ti は高温での延性を改善することを示し、改善のメカニズムは動的再結晶を促進することですべり帯による結晶粒界への応力集中が緩和されることが要因の一つと考察している。この 212 % の伸びにおいても、結晶粒は動的再結晶により微細等軸晶となっており、600 °C では安定な Ti 111 が微細に分散している。この Ti 111 の粒子により結晶粒の成長が抑制されたことで大きな伸びが発現しているものと考えられる。また、700 °C になると伸びが半分まで低下している。これは第 4 章で示した Ti 基化合物の変態温度が 675 °C であるため、Ti 111 から Ti 135 に相変態することと、高温では Ti 135 の面積率が低下することから、再結晶粒が成長したことにより伸びが半減したものと考えられる。本項で組織制御を行った高 Sn 組成ブロンズは、冷間での延性の発現と、高温においても優れた延性を有することを明らかにした。

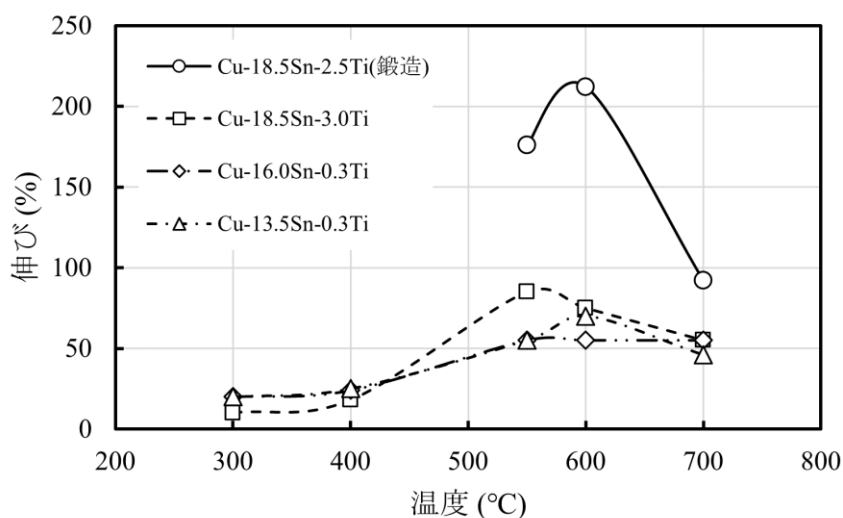


図 5-16 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti の高温伸び。

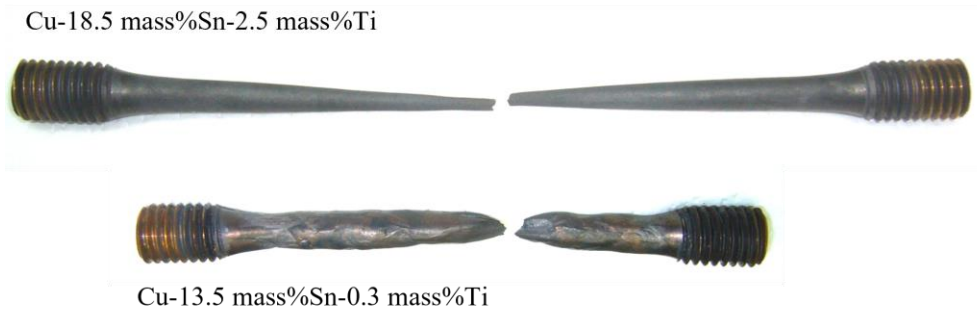


図 5-17 Cu-18.5 mass%Sn-2.5 mass%Ti の高温引張試験後の試験片の状態。

5.4 まとめ

延性を有する高Sn組成ブロンズを開発するため、上限Sn濃度を決定する実験を行い、Ti基化合物を晶出させ δ 相の共析を抑制する組織制御と、鍛造加工による化合物を微細に分散する組織制御の方法を検討した。また、組織制御を取入れた高Sn組成ブロンズの延性の確認を行った。これらより次の知見を得た。

高Sn組成ブロンズの上限Sn濃度を決定するため、組織制御を行わない高Sn組成ブロンズについて連続伸線加工試験を行った。Sn濃度がおよそ19 mass%を超えると冷間加工が全く行えないことを確認し、18.5 mass%では低加工度と焼鈍を繰り返す前加工を行えば伸線加工が行えることを確認した。これにより開発する高Sn組成ブロンズのSn濃度上限を18.5 mass%に設定した。

Ti を多量に添加することで Ti 基化合物を晶出させ実質ブロンズ母材の Sn 等価濃度を低下させ、 δ 相の共析を抑制する組織制御を行った。これには、高力黄銅で組織制御の指標として用いられている Zn 当量の考え方を導入し、ブロンズの組織制御の方法に Sn 当量として取り入れた。置換する化合物を Ti 111 と定めた場合の Sn 当量の算出式を次の通り示した。

$$\text{Sn当量} = \frac{(X - 2.48Y)}{((X - 2.48Y) + (Z - 1.33Y))} \times 100 \quad (5.1)$$

X: Sn (mass%)

Y: Ti (mass)

Z: Cu (mass)

Sn 当量の異なるブロンズに対し組織確認を行い、二元系組成での固溶限と組

織の関係がこの Sn 当量においても成立することを検証し算出式の妥当性を確認した。連続伸線加工試験により、Ti 添加による組織制御を行った 18.5 mass%Sn ブロンズは、実用組成ブロンズ相当の伸線加工性を有することを確認した。また、組織制御により置換した Ti 111 は低ひずみを付与することで容易に微細化することを見出した。

鍛造加工による組織制御でTi 111を微細化する条件を検討した。組織制御前には100 μm あるTi基化合物が散見されたが、鍛造比15.5の加工を行うことで10 μm 以下に微細化し分散させる条件を見出した。

組織制御を取入れたCu-18.5 mass%Sn-2.0 mass%Ti (Sn当量15.0) 組成のブロンズでは、室温での伸びが9 %、また、高温での伸びが212 %得られることを確認した。この高温での伸びの発現は、第4章で確認した600 $^{\circ}\text{C}$ の高温で α 相のSn固溶限の減少により β 相が析出することで、より再結晶化が促進され微細等軸晶となり、微細なTi 111粒子が分散していることで、結晶粒の成長が抑制されたため高い延性が発現したと考えられる。

高 Sn 組成ブロンズの上限 Sn 濃度を 18.5 mass%とし、Sn 当量で 15.8 を下回る Ti 濃度を添加して組織制御を行えば、 α 相と Ti 基化合物の二相組織が得られる。さらに鍛造による組織制御(鍛造比 15.5 以上)を行えば、実用組成ブロンズ(16.0 mass%) 相当の伸線加工性を付与できることを確認した。

参考文献

- 1) L. Guillet: *Rev. Met.*, 19, p. 303, 1922.
- 2) J. B. Haworth: *J. Inst. Metals*, Vol. 20, p. 254, 1953.
- 3) 岡根利光: 鑄造工学概論, Vol. 85, No. 9, pp. 605-612, 2013.
- 4) 伊藤秀晴, 城崎武浩, 山田真二, 本間梅夫, 雄谷重夫: 鑄物, Vol. 61, No. 8, pp. 558-562, 1989.
- 5) 日本工業規格, JIS G 0701-1957.
- 6) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.
- 7) 湯浅英二, 河村忠治, 師岡利政: 塑性と加工, Vol. 16, p. 70, 1975.
- 8) G. L. Dunlop, D. M. R. Taplin: *J. Mat. Sci.*, Vol. 7, p. 316, 1972.

第 6 章 組織制御ブロンズによる極細多芯線の製作、
超電導特性と機械的性質の評価・ブロンズ
母材の強化元素の検討

6.1 はじめに

超電導線材用ブロンズのSn濃度の増加に伴い、臨界電流密度 (J_c) が増加することが報告されている¹⁻⁵⁾。これは、Snを多く含むと拡散反応後のNb₃Sn相の体積分率が増加するためである。しかし、ブロンズは固溶限 (15.8 mass%Sn) を超えると二相組織となり脆弱なCu₄₁Sn₁₁相 (δ 相) が共析するため機械的性質が劣化する。このため既存の実用組成ブロンズのSn濃度は16 mass%までに抑えられている。本研究では、超電導特性向上に寄与する、線材化が可能な延性が備わる高Sn組成のブロンズの開発を目的としている。

本章では、第5章で考案した組織制御を取り入れた固溶限を上回る2種類のSn濃度ブロンズ (組織制御ブロンズと称す) を製作した。また、既存の実用組成ブロンズを比較用に製作した。これらのブロンズを用いて、ブロンズ法により極細多芯線の製作を試みた。その後、種々の条件でNb₃Sn相を生成させる拡散熱処理を行った。続いて、拡散熱処理後の極細多芯線の J_c と上部臨界磁場 (B_{c2}) を測定し、実用組成ブロンズを用いた極細多芯線に対する J_c の向上率を評価した。また、極細多芯線の各相の組成分析や反応相の面積率を測定し超電導特性との関係を考察した。さらに、一部の拡散熱処理前後の極細多芯線について機械的性質を測定し、極細多芯線中のブロンズ母材の組成との関係を考察した。

拡散熱処理後のブロンズ母材は、SnがNb側に拡散して純Cuに近い組成となるため軟化する。このブロンズ母材を高強度化できれば、線材の断面構成を大きく変えることなく、線材全体の強度を増加させることが期待できる。本研究の組織制御ブロンズはSn濃度が高いため、一部のSnをブロンズ母材に残留させ強化することも考えられる。また、他の強化元素をブロンズに添加して拡散熱処理後にブロンズ母材に残留させ強化することも考えられる。将来を見据え、極細多芯線の強化を図る基礎実験を行った。多種類のCuとの二元合金を製作し、これらの合金に拡散熱処理を模擬した熱処理を行い、組織の観察と引張試験による機械的性質を測定した。これらの結果から、ブロンズ母材を強化する有効元素を示した。

6.2 ブロンズ法による極細多芯線の製作

6.2.1 実験方法

水冷一方向凝固法により、2種類の高Sn組成ブロンズと固溶限近傍のSn濃度ブロンズ塊を溶製した。各ブロンズ塊の組成と試料番号を表6-1に示す。本研究の

表 6-1 ブロンズ塊の組成と試料番号。

試料番号	SK164	SK165	SK166
濃度 (mass%)	Cu-17.5Sn-1.0Ti	Cu-18.5Sn-1.6Ti	Cu-16.0Sn-0.3Ti

組織制御ブロンズはSK164とSK165で、固溶限を1.7と2.7 mass%上回るSn濃度である。また、Ti濃度はブロンズ母材のSn濃度（Sn当量）が15.7 mass%となる濃度を設定した。これにより、 δ 相がTi基化合物に置換された二相組織が得られる。SK166は実用組成ブロンズの最大Sn濃度にあたり比較用に製作した。ブロンズ塊のサイズは直径85 mm、長さ150 mmとした。溶製後は組織の均質化を図るため600 °Cで720 ksの均質化熱処理を行った。鍛造による組織制御は、300トン油圧プレスによる1軸据え込みにより行った。据え込み時の温度を保つため、据え込み前に720 °Cに設定された電気炉で加熱し、鍛造比15.5となるよう据え込みと再加熱を繰り返した。鍛造後には600 °Cで72 ksの鍛造材焼鈍を行った。

第1章の図1-7で示したブロンズ法によるプロセスで極細多芯線を製作した。各ブロンズ塊を機械加工により直径50.75 mm、長さ75mmに加工して、19の穴を開けたところにNb棒を挿入して19芯ビレットを組上げた。押出加工はビレットを600 °Cの炉内で十分な加熱を行い、押出機のコンテナ内の温度を500 °Cとしたところに19芯ビレットを挿入し、15.3 mmに押出加工（押出比11）を行った。押出加工後はひずみを除去するため、550 °Cで28.8 ksの押出材焼鈍を行った。押出材をドローベンチと単釜伸線機を用いて、冷間で引抜き加工（伸線）を行った。ダイス伸線あたりの減面率は10 %を選択し、二工程ごとに550 °C、1.8 ksの伸線材焼鈍を行い、対辺長約3 mmの6角の19芯線材を製作した。

極細多芯線の断面構成は何れも同一となる設計を行った。表6-2⁶⁾に極細多芯線の試料番号と諸元を示す。Nb芯数は1615本、最終の線径1.0 mmではNb芯径が10 μ mとなる。Cuとそれ以外の材料との比であるCu比は1.0でブロンズとNb芯比は2.87とした。切断した19芯線材を85本束ねて、バリア材となるNbシートで覆いCu管に詰め、直径50.75 mm、長さ75 mmの多芯線ビレットを組上げた。押出加工は19芯ビレット同様の条件で行った。

押出後は押出材焼鈍を行った。その後の伸線加工も19芯線材加工と同様に、ダイス伸線あたりの減面率は10 %を選択し、伸線材焼鈍を行い、線径1 mmまで伸線加工を行った。

表 6-2 極細多芯線の試料番号と諸元。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022. ⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

試料番号	SK164	SK165	SK166
ブロンズ組成 (mass%)	Cu-17.5Sn-1.0Ti	Cu-18.5Sn-1.6Ti	Cu-16.0Sn-0.3Ti
ビレットサイズ	直径 50.75 mm, 長さ 75 mm		
押出比	11.1		
押出温度	600 °C		
線径	1.0 mm		
Nb 芯数	1615		
ブロンズ/Nb 芯比	2.87		
Cu 比	1.0		

表 6-3 Nb₃Sn 相生成拡散熱処理条件。

温度 (°C)	時間 s (h)					
	173 ks (48 h)	346 ks (96 h)	864 ks (240 h)	1.73Ms (480 h)	3.46 Ms (960 h)	6.91Ms (1920 h)
575	-	-	○	○	○	○
600	-	-	-	-	○	○
625		○	○	○	○	
650	○	○	○	-	-	-

Nb₃Sn相を生成する極細多芯線への熱処理は、市販の横型管状炉を用い真空雰囲気で行った。表6-3に熱処理条件を示す。熱処理温度は低温側を575 °Cとし、25 °Cずつ650 °Cまで変化させた4種類の温度を選択した。処理時間は、低温側は長時間、高温側は短時間となるよう173 ksから6.91 Msの間で行った。

臨界電流 (I_c) の測定は、直径1 mmの極細多芯線を4.2 Kで18 Tの外部磁場下において、直流四端子法で測定された電流－電圧特性に対し、電界基準1.0 $\mu\text{V}/\text{cm}$ を適用して決定した。測定された I_c は、線材横断面における安定化材を除いた非銅部臨界電流密度 (non-Cu J_c) で表した。 B_{c2} は18から23 Tで測定したnon-Cu J_c に対し、Kramer プロット (non-Cu $J_c^{1/2} \cdot B^{1/4}$) による外挿により求めた⁷⁾。

極細多芯線の径方向断面を観察および分析した。観察面の調整は導電性樹脂

に埋め込み研磨を行い、最後にコロイド状二酸化シリコンの砥粒 $0.04\ \mu\text{m}$ で鏡面に仕上げた。この鏡面部を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）で反射電子像の撮影と、各相の相分析を行った。EPMAの測定条件は加速電圧 $15\ \text{kV}$ 、照射電流 $20\ \text{nA}$ で統一し、相分析はZAF補正法により行った。

Nb_3Sn 相の面積は、極細多芯線の径方向の3か所（外周、中間、中心）から代表する19のNb芯を対象に反射電子像を撮影し、画像解析を行い Nb_3Sn 相の面積を計測した。これらの計測値から算出により総面積を求めた。

極細多芯線の機械的性質の測定は、試料番号SK164、SK165、SK166の拡散熱処理前後の極細多芯線について引張試験を行った。拡散熱処理前の極細多芯線には加工ひずみの影響を除くため、 $550\ ^\circ\text{C}$ で $28.8\ \text{ks}$ 保持する焼鈍を行った。また、 Nb_3Sn 相を生成する拡散熱処理は $650\ ^\circ\text{C}$ で $173\ \text{ks}$ 保持した。引張試験は東京衡機製RUE-TK18Aの試験機により室温で行った。試験片は直径 $1\ \text{mm}$ の極細多芯線を平チャックで掴み、チャック間の距離が $100\ \text{mm}$ となるよう試験機に設置した。試験速度は降伏点までは $0.05\ \text{mm/s}$ とし、それ以降は $0.16\ \text{mm/s}$ とした。 $0.2\ \%$ 耐力、引張強度、破断伸びについて各3点の平均値から測定値を求めた。

6.2.2 結果と考察

6.2.2.1 極細多芯線の製作

表6-1に示す組織制御ブロンズ（SK164、SK165）と、比較用の実用組成ブロンズ（SK166）を用い、ブロンズ法によるプロセスで極細多芯線の製作を試みた。19芯線材の $600\ ^\circ\text{C}$ での熱間押出工程では、ブロンズ母材にSn濃度の差はあるが、押出加工時の変形抵抗値は何れも同じであった。この結果より組織制御ブロンズは、既存の熱間押出プロセスを適用できることがわかった。また、第3章ではブロンズのSn濃度が異なっても $500\ ^\circ\text{C}$ 以上では変形抵抗が同じになると考察したことがこの押出加工で検証された。19芯線材の押出加工は問題なく完了した。

その後の冷間伸線加工では減面率を $10\ \%$ とし、二工程ごとに伸線材焼鈍を行った。最終形状となる対辺長約 $3\ \text{mm}$ の6角細線までの伸線加工において断線することなく完了した。

極細多芯線の製作は表6-2の諸元通り、極細多芯線ビレットを組上げた。19芯線材の熱間押出加工条件と同様に行った押出加工では、押し詰まりや異常な変形のない良好な押出加工材を得た。図6-1に極細多芯線ビレットと押出加工材の

写真を示す。

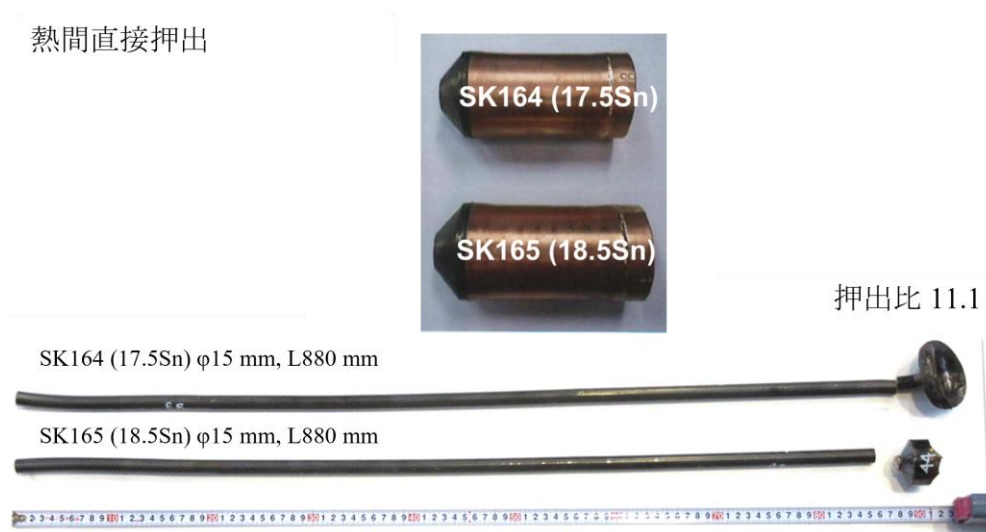


図 6-1 極細多芯線ビレットと押出加工材。

その後の冷間伸線加工の減面率は10 %とし、二工程ごとに線材焼鈍を行い直径1 mmまでの伸線加工を行った。この間も断線等はなく伸線加工を完了した。

Nb芯の状態を確認するため線材の断面を観察した。極細多芯線の断面とブロンズ母材のTi基化合物に着目してEPMAにより撮影したマイクロ組織を図6-2⁶⁾に示す。極細多芯線の断面写真からNb芯に変形はなく、Nbバリア材の破れなども見られない、何れの線材ともに正常な断面を示す。SK164とSK165のブロンズ母材には多量のTi基化合物が散見するが、Nb芯の直径10 μmに対しTi基化合物の平均粒径は1 μm程度まで微細化している。

このように、固溶限を最大2.7 mass%と大きく上回る高Sn組成ブロンズでも、本研究で考案した組織制御を取入れると、ブロンズ法によるプロセスで健全な複合線材の断面を有する極細多芯線の製作が行えることがわかった。これにより、考案した組織制御の方法によれば、高Sn組成ブロンズに対して延性を発現させることが可能な手法であることを検証した。

得られた線材に対し表6-3に示す条件で、Nb₃Sn相を生成するため市販の横型管状炉を用い拡散熱処理を真空雰囲気で行った。

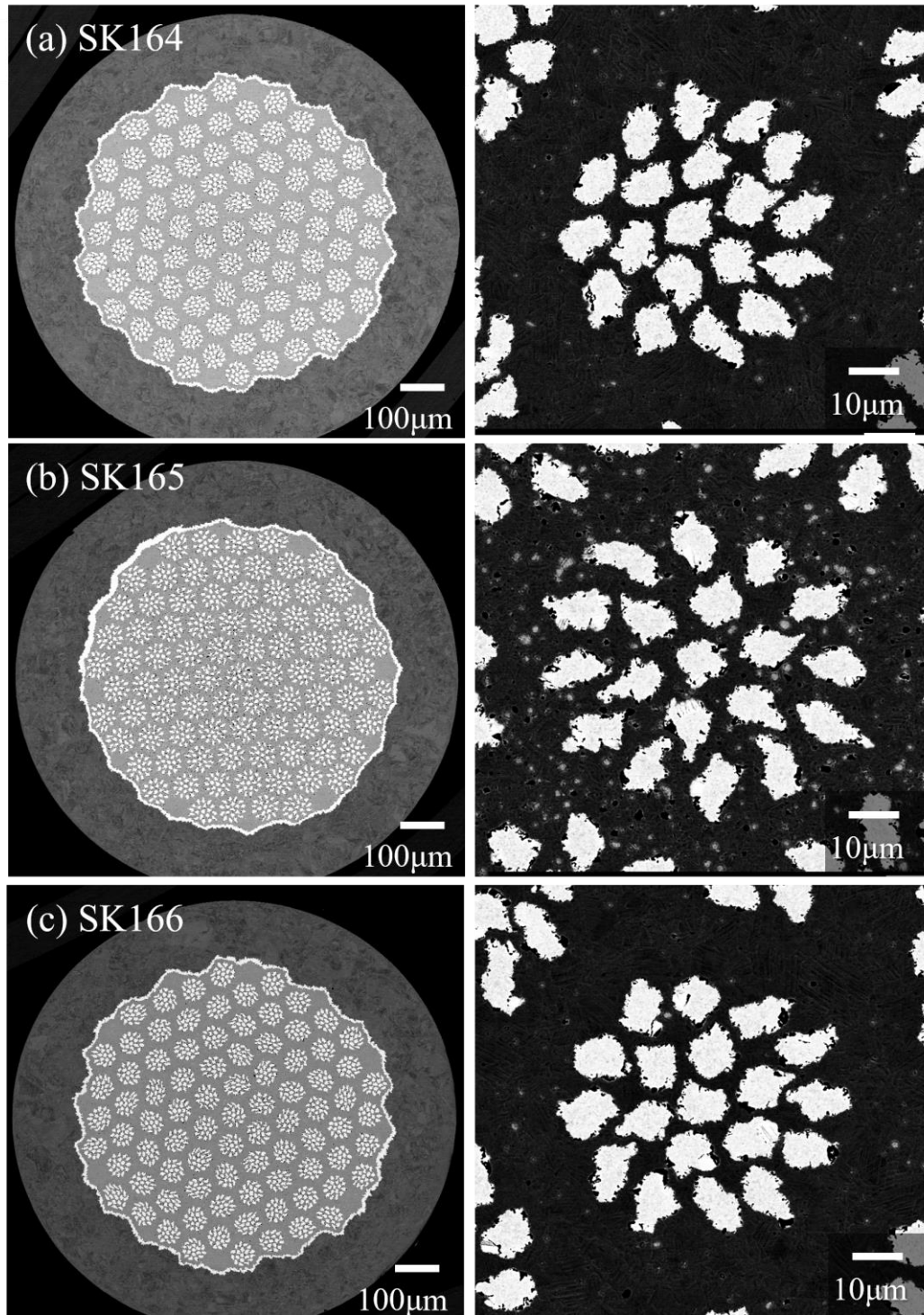


図 6-2 極細多芯線（線径 1 mm）の断面とブロンズ母材の Ti 基化合物。(a) SK164、(b) SK165、(c) SK166。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

6.2.2.2 極細多芯線の J_c と B_{c2} 特性

拡散熱処理後の極細多芯線を、4.2 K、18 Tの外部磁場下での直流四端子法による電流通電試験でnon-Cu J_c を電界基準1.0 $\mu\text{V}/\text{cm}$ で求めた。non-Cu J_c の拡散熱処理温度と時間の関係を図6-3⁶⁾に示す。また、表6-4には比較試料 (SK166) に対するSK164とSK165のnon-Cu J_c の向上率を示す。575、600、625 $^{\circ}\text{C}$ で拡散熱処理を行ったSK164とSK165のnon-Cu J_c は、SK166より若干大きい。SK164の575 $^{\circ}\text{C}$ で3.46 Msの拡散熱処理では25%の向上率を示し目標を達成した。しかし、SK164

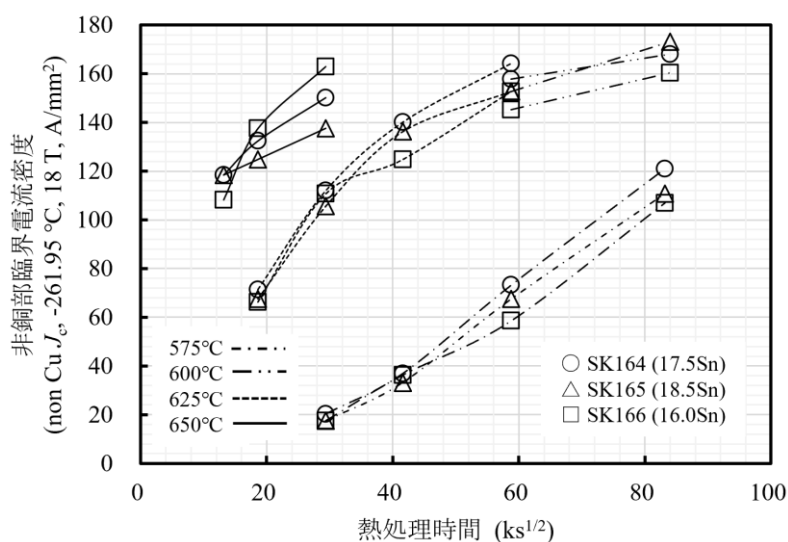


図 6-3 non-Cu J_c の拡散熱処理温度と時間の関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

表 6-4 SK164 と SK165 の SK166 に対する non-Cu J_c の向上率 (%)。

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	試料番号	熱処理時間 s (h)					
		173 ks (48 h)	346 ks (96 h)	864 ks (240 h)	1.73Ms (480 h)	3.46 Ms (960 h)	6.91Ms (1920 h)
575	SK164(17.5Sn)			15.9	1.8	25.0	13.1
	SK165(18.5Sn)			-0.7	-8.8	15.2	3.6
600	SK164(17.5Sn)					8.8	4.8
	SK165(18.5Sn)					5.3	7.9
625	SK164(17.5Sn)		7.7	1.1	12.2	7.5	
	SK165(18.5Sn)		1.9	-4.6	9.2	0.0	
650	SK164(17.5Sn)	9.4	-3.7	-7.8			
	SK165(18.5Sn)	9.4	-9.3	-15.6			

とSK165の結果はほぼ同じであり、Sn濃度に対する線形依存性から外れている。また、650℃の高温で拡散反応が進むと、ブロンズ側のTiとSn濃度の増加とともにnon-Cu J_c が減少傾向にある。この性能低下のメカニズムについては、詳細なミクロ組織の観察と解析を通じた、より根本的な研究が必要である。

図6-4⁶⁾は、4.2 KでのKramer 外挿により求めた B_{c2} の拡散熱処理温度と時間の関係を示す。575、600、625℃の比較的低い温度で拡散熱処理したSK164とSK165では、同等かやや低い B_{c2} となっている。しかし、650℃ではSK164とSK165の B_{c2} は、SK166に比べて劣化している。

Nb_3Sn 相の生成量の測定と Nb_3Sn 相中のTi濃度を分析した。測定対象とした Nb_3Sn 相は線材の中心に位置する19芯の Nb_3Sn 相とした。図6-5⁶⁾に、 J_c を測定した各線材の横断面における Nb_3Sn 相面積の拡散熱処理温度と時間の関係を示す。また、表6-5には比較試料 (SK166) に対するSK165、SK166の Nb_3Sn 相面積の向上率を示す。575、600、625、650℃の拡散熱処理後の Nb_3Sn 相の面積は、SK166よりもSK164とSK165の方が増加している。しかしSK164とSK165とではブロンズに1 mass%のSn濃度差があるが、 Nb_3Sn 相の向上率に差がない。これは、600、625、650℃の最長熱処理時間では、Nb芯が全て Nb_3Sn 相に反応しておりブロンズ母材にSnが残留しているためである。このことから表6-2の諸元に設定したブロン

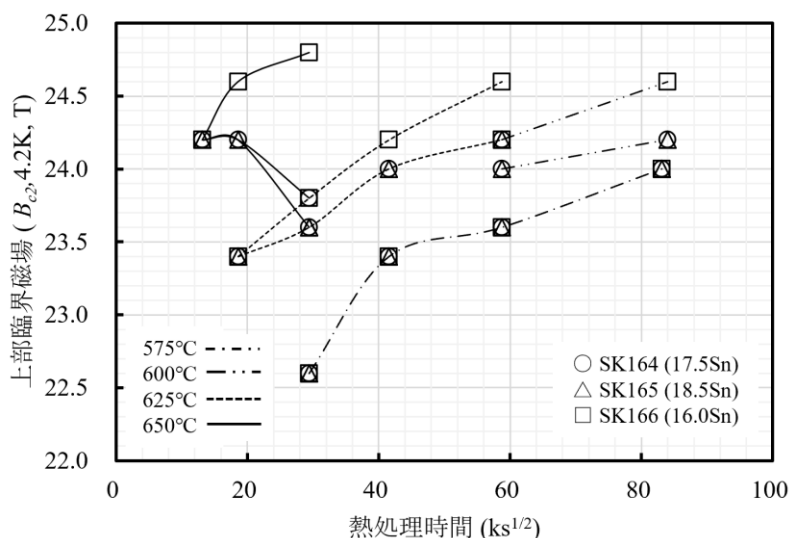


図 6-4 上部臨界磁場 (B_{c2}) の熱処理温度と時間の関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022. ⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

ズとNb芯比2.87では、Sn濃度が高いSK165の場合Nb芯の量が不足していると考えられる。

図6-5と同じ試料について、Nb₃Sn相中のTiを定量分析した結果を図6-6⁶⁾に示す。SK166のNb₃Sn相中のTi濃度は、全ての拡散熱処理において2.0 at%以下である。一方、SK164とSK165の650℃での拡散熱処理では、Nb₃Sn相中のTi濃度が2.5 at%を超えている。しかし、575、600、625℃といった比較的低温の熱処理では

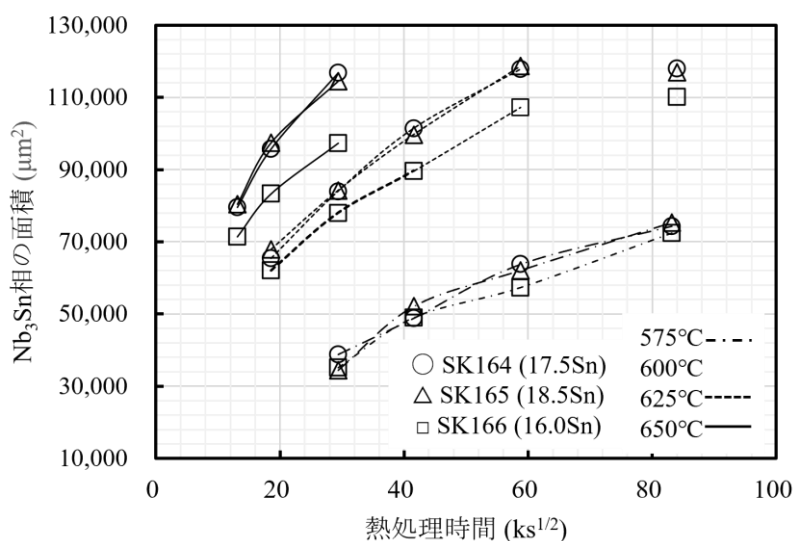


図 6-5 Nb₃Sn 相面積の拡散熱処理温度と時間の関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE.

表 6-5 SK164 と SK165 の SK166 に対する Nb₃Sn 相面積の向上率 (%)。

温度 (°C)	試料番号	時間 s (h)					
		173 ks (48 h)	346 ks (96 h)	864 ks (240 h)	1.73Ms (480 h)	3.46 Ms (960 h)	6.91Ms (1920 h)
575	SK164(17.5Sn)			10.3	-0.4	11.2	2.7
	SK165(18.5Sn)			-1.9	6.3	8.3	4.0
600	SK164(17.5Sn)						7.1
	SK165(18.5Sn)						6.2
625	SK164(17.5Sn)		5.4	7.7	13.1	9.9	
	SK165(18.5Sn)		9.5	8.0	11.2	10.8	
650	SK164(17.5Sn)	11.4	15.0	20.1			
	SK165(18.5Sn)	12.6	17.0	17.7			

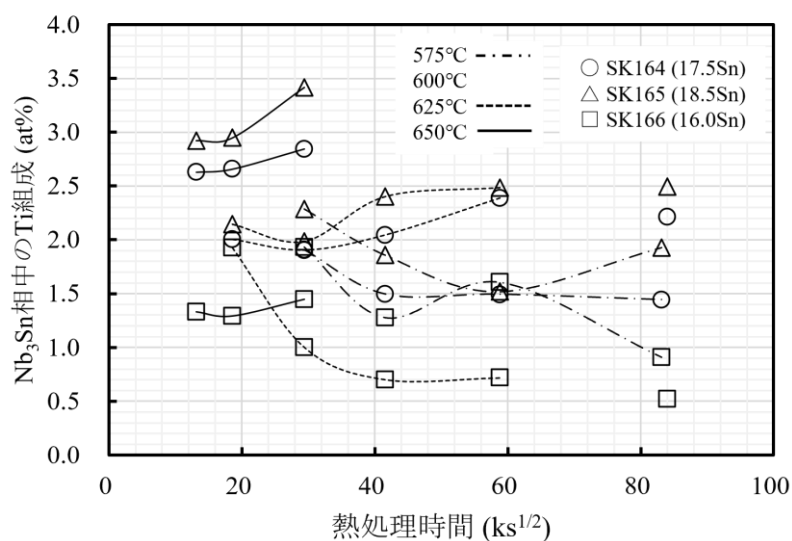


図 6-6 Nb₃Sn 相中 Ti 濃度の拡散熱処理温度と時間の関係。Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022. ⁶⁾ より引用し改変。Copyright © 2022, IEEE。

Ti濃度が2.0~2.4 at%で維持されている。1980年代には、Nb₃Sn相のTi添加濃度による臨界パラメータが報告された^{8,9)}。T_cは1.0 at%Tiまではわずかに上昇し、2.0 at%Tiを超えると急激に低下することが報告された。また、B_{c2}は2.0 at%Tiまでは劇的に上昇するが、2.0 at%Tiを超えると減少に転じることが報告されている。また、Nb₃Sn相にTiが大量に含有すると、結晶粒成長速度の上昇と結晶粒径の増大が起こるとい報告もある^{10,11)}。これらの文献は、650 °Cで拡散反応させたSK164とSK165のJ_cとB_{c2}の測定値と整合する。

6.2.2.3 極細多芯線の機械的性質

拡散熱処理前後の極細多芯線について機械的性質を測定し強度の違いを評価した。測定は SK164、SK165、SK166 の拡散熱処理前と拡散熱処理後（650 °C、173 ks）の極細多芯線を対象とした。拡散熱処理前の極細多芯線は、伸線加工時のひずみを除去するため 550 °Cで 28.8 ks 保持する焼鈍を行った。表 6-6 に極細多芯線の拡散熱処理前後の機械的性質を示す。また、拡散熱処理後には、Nb₃Sn相の面積とブロンズ母材の Sn と Ti の濃度を示した。

拡散熱処理前後の機械的性質の傾向は、拡散熱処理後に引張強度と伸びが低下し、0.2 %耐力が向上している。各試料間の傾向については、拡散熱処理前は

表 6-6 極細多芯線の拡散熱処理前後の機械的性質。

機械特性 試料番号	熱処理前			熱処理後 (650°C, 173ks)					
	引張強度	0.2%耐力	伸び	引張強度	0.2%耐力	伸び	Nb ₃ Sn相	Sn	Ti
	MPa	MPa	%	MPa	MPa	%	μm ²	at %	at %
SK164	387.0	159.3	33.0	238.3	187.0	14.3	79,566	4.0	0.08
SK165	391.0	175.7	29.3	235.0	186.7	13.0	80,388	3.9	0.10
SK166	375.0	144.0	37.0	230.7	186.7	9.7	71,414	4.0	0.05

ブロンズ中の Sn 濃度が増す順に、引張強度と 0.2%耐力は SK166、SK164、SK165 の順に向上して伸びは低下する、ブロンズ中の Sn 濃度に相応した傾向を示す。拡散熱処理後はブロンズ中の Sn 濃度に相応する傾向はなく、引張強度と 0.2%耐力はほぼ同じで、ブロンズ中の Sn 濃度が最も低い SK166 で伸びが低下した。試料中の Nb₃Sn 相とブロンズ母材の Ti 濃度は、ブロンズ中の Sn と Ti 濃度に相応して SK166、SK164、SK165 の順に増えている。一方、ブロンズ母材の Sn 濃度には差がなく同じ濃度で残留している。これらのことから拡散熱処理の線材強度 (0.2%耐力) は、Nb₃Sn 相の面積 (Nb 芯の残存面積) よりも、ブロンズ母材に残存する Sn 濃度が大きく影響すると考えられる。

6.2.3 まとめ

第5章で考案した組織制御を取り入れて、固溶限を上回る Cu-17.5 mass%Sn-1.0 mass%Ti (17.5 Sn と称す) と Cu-18.5 mass%Sn-1.7 mass%Ti (18.5 Sn と称す) の組織制御ブロンズと、Cu-16.0 mass%Sn-0.3 mass%Ti (16.0 Sn と称す) の既存の実用組成のブロンズを製作した。これらのブロンズを用いて、ブロンズ法のプロセスにより極細多芯線の製作を試みた。また、極細多芯線に種々の条件で拡散熱処理を行い、超電導特性 (J_c 、 B_{c2}) を測定した。次に、拡散熱処理前後の線材の機械的性質を測定した。これらから、次の知見を得た。

ブロンズ法による線材製作工程では、17.5 Sn と 18.5 Sn のブロンズを用いた極細多芯線は (17.5 Sn 極細多芯線、18.5 Sn 極細多芯線と称す)、16.0 Sn ブロンズを用いた極細多芯線 (16.0 Sn 極細多芯線と称す) 同様に断線することなく、Nb 芯数が 1615 本、Nb 芯径が 10 μm の極細多芯線を製作することに成功した。極細多芯線への拡散熱処理を 575、600、625、650 °C とし、処理時間を低温側は長時間、高温側は短時間になるよう 173 ks から 6.91 Ms の間で行った。17.5 Sn、18.5 Sn 極細多芯線では、non-Cu J_c が 16.0 Sn 極細多芯線より若干大きい値を示した。575 °C

で3.46 Msの拡散熱処理を行った17.5 Sn極細多芯線では J_c が高く、16.0 Sn極細多芯線に対する向上率が25%となり目標を達成した。しかし、650°Cの拡散熱処理では、17.5 Sn、18.5 Sn極細多芯線は、16.0 Sn極細多芯線よりも低いnon-Cu J_c を示した。Nb₃Sn相中のTi濃度を定量した結果、17.5 Snと18.5 Sn極細多芯線のTi濃度は16.0 Sn極細多芯線よりも高い濃度を示した。このnon-Cu J_c の低下はNb₃Sn相に多量のTiが含まれているため、結晶粒成長速度の増大にともない結晶粒径が粗大になった可能性が考えられる。Tiを添加し組織制御を行う高Sn組成ブロンズでより高いnon-Cu J_c を得るためには、Nb₃Sn相中のTi濃度を最適に保ち、より微細なNb芯径を形成することが必要と考えられる。また、本研究ではブロンズのSn濃度にかかわらず、ブロンズとNb芯の比を公称値 2.87で設計したが、ブロンズのSn濃度によりブロンズとNb芯の比について見直すことで、さらにnon-Cu J_c の向上率を高められると考えられる。

拡散熱処理前後の極細多芯線における機械的性質の傾向は、拡散熱処理後に引張強度と伸びが低下し、0.2%耐力が向上した。各試料間の傾向では、拡散熱処理前はブロンズ中のSn濃度が増す順に引張強度と0.2%耐力が向上して伸びは低下する、ブロンズ中のSn濃度に相応した傾向を示した。しかし、拡散熱処理後はブロンズ中のSn濃度に相応する傾向はなく、引張強度と0.2%耐力はほぼ同じで、ブロンズ中のSn濃度が最も低い16.0 Sn極細多芯線で伸びが低下した。試料中のNb₃Sn相とブロンズ母材のTi濃度は、ブロンズ中のSnとTi濃度に相応して順に増えている。一方、ブロンズ母材のSn濃度には差がなく同じ濃度で残留する。これらのことから拡散熱処理後の線材強度(0.2%耐力)は、Nb₃Sn相の面積(Nb芯の残存面積)よりも、ブロンズ母材に残存するSn濃度が大きく影響すると考えられる。

6.3 極細多芯線のブロンズ母材部を強化する元素の検討

極細多芯線の拡散熱処理後のブロンズ母材を強化できれば、断面構成を大きく変えることなく極細多芯線全体の強度を増加させることが期待できる。本節では拡散熱処理後のブロンズ母材の状態を想定し、同部を強化する元素と濃度の傾向を実験的に評価する。一般に金属の強化には加工硬化、析出強化、固溶強化、結晶粒の微細化など適用される。しかし、高い加工度の伸線加工と長時間の拡散熱処理後のブロンズ母材を対象とするため、強化方法は限定されることが予測される。拡散熱処理後のブロンズ母材の状態を想定し、Cuに様々な元素を

添加した二元系 Cu 合金 (Cu-X) を製作した。それらの実験合金の組織と機械的性質について調査し、添加元素と機械的性質の相関について検討した。

6.3.1 実験方法

実験合金には添加元素として Zn、Al、Ga、Sn、Ti、Ag、Be、In、Cr、Zr の 10 元素を選択した。濃度はそれぞれ 0.2~10 mass% の範囲で段階的に変化させた。表 6-7¹²⁾ (A) 試験番号と (B) 目標濃度に示す二元系 Cu 合金を製作した。

水冷一方向凝固法により、直径 85 mm、長さ 150 mm の実験合金を製作した。溶製後の実験合金はマイクロ組織の均質化をはかるため 600 °C で 720 ks 保持する均質化熱処理を大気中で行い、その後は室温となるまで炉内で冷却した。この長時間の均質化熱処理は、いわば Nb₃Sn 相生成のための長時間の拡散熱処理を模擬している。

実験合金の頂部からドリル掘削により分析試料を採取し、島津製作所製の高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP-8100) により検量線法で定量分析を行った。引張試験は均質化熱処理後の実験合金から、JIS 規格 14A 号比例試験片 (平行部直径 : 7 mm、平行部長さ : 35.1 mm) を製作、島津製作所製のオートグラフ装置 (AG-100 kND) を使用して、室温でひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で統一して試験を行い、引張強度、0.2 % 耐力、破断伸びを測定した。

6.3.2 結果と考察

6.3.2.1 実験合金のマイクロ組織

添加元素の状態図¹³⁾を元に、Cu の固溶限に着目し、温度表示範囲を 300 ~ 1100 °C、Cu 側から 40 mass% の範囲に限定した模式的状態図を図 6-7¹²⁾に示す。実験合金の多くは Cu 側に固溶域を持つが、一部は固溶域を超えるものも存在する。単相組織が得られる系をグループ(a)、温度降下と共に固溶域が減じられる系をグループ(b)、固溶域が極めて少ない系をグループ(c)と分類した。実験合金の頂部から分析試料を採取し定量分析を行った。実験合金の分析結果を表 6-7 (c) 分析値に示す。全て目的濃度に近い値が得られていることを確認した。

均質化熱処理後のマイクロ組織を観察した。EPMA により同倍率で撮影した各種実験合金 (最大添加濃度) のマイクロ組織を図 6-8¹²⁾に示す。グループ(a)では状態図通り単相組織を示す。グループ(b)の Cu-Sn 合金、Cu-In 合金でも単相組織を示す。Cu-Ag 合金の試料 Ag (10) では結晶粒界に Ag の析出が見られる。Cu-Be 合

金の試料 Be (1)と、Cu-Ti 合金の試料 Ti (2)を高倍率で観察したところ、結晶粒内に微細な析出相が見られた。そのマイクロ組織を図 6-9¹²⁾に示す。グループ(c)は均質化熱処理後も晶出相が散見する。図 6-8 に示す相構成は、EPMA により各相の

表 6-7 実験合金の詳細。(A)試料番号、(B)目標濃度、(C)分析値、(D)相数、(E)規格濃度比。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

グループ	Cu合金	(A) 試料番号	(B) 目標濃度 (mass%)	(C) 分析値 (mass%)	(D) 相数	(E) 規格 濃度比
(a)	Cu-Zn	Zn (5)	5.0	5.00	単相	0.14
		Zn (10)	10.0	10.08	単相	0.27
	Cu-Al	Al (0.5)	0.5	0.57	単相	0.06
		Al (1)	1.0	1.09	単相	0.11
		Al (3)	3.0	3.22	単相	0.33
	Cu-Ga	Ga (1)	1.0	1.00	単相	0.05
		Ga (3)	3.0	2.97	単相	0.14
(b)	Cu-Sn	Sn (1)	1.0	1.01	単相	0.06
		Sn (3)	3.0	3.10	単相	0.20
	Cu-Ti	Ti (0.5)	0.5	0.51	単相	0.15
		Ti (1)	1.0	0.98	二相	1.05
		Ti (2)	2.0	2.00	二相	2.00
	Cu-Ag	Ag (1)	1.0	1.05	単相	0.42
		Ag (5)	5.0	5.40	二相	2.16
		Ag (10)	10.0	10.40	二相	4.16
	Cu-Be	Be (0.2)	0.2	0.24	単相	0.16
		Be (0.5)	0.5	0.60	二相	0.40
		Be (1)	1.0	1.20	二相	0.80
	Cu-In	In (1)	1.0	1.00	単相	0.06
		In (3)	3.0	3.00	単相	0.17
(c)	Cu-Cr	Cr (0.2)	0.2	0.14	単相	2.85
		Cr (1)	1.0	0.92	二相	18.7
		Cr (2)	2.0	1.37	二相	27.9
	Cu-Zr	Zr (0.5)	0.5	0.46	単相	63.9
		Zr (1)	1.0	1.03	二相	143.0
		Zr (3)	3.0	3.03	二相	420.8

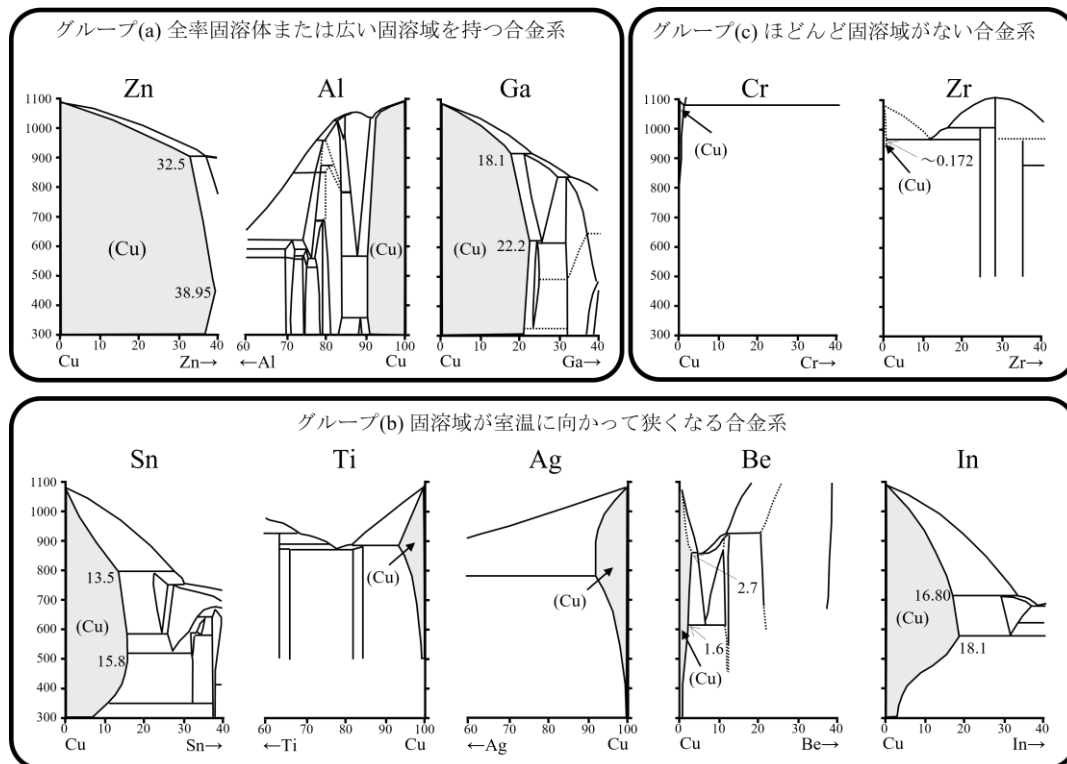


図6-7 実験合金のCu側固溶限を示す概略二元状態図（表示範囲300～1100 °C、Cu側から40 mass%）。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

分析を行い同定した結果である。試料 Be (1)は、Be 元素検出用の分光結晶を装置に搭載していないため、文献¹⁴⁾を参照し想定される化合物相を記載した。各実験合金の相数を表 6-7 (D)相数に示す。

合金の機械的性質はミクロ組織に強く影響を受ける。本研究では均質化熱処理を行っており、熱処理時に凝固組織は変化する。各実験合金の相数を表 6-7 (D)に示した通り、固溶体領域と合金濃度により決まると考えられる。そこで状態図¹³⁾あるいは、文献¹⁵⁾を元に求めた均質化熱処理温度 600 °Cでの固溶限 C_L (mass%) と、分析結果による合金濃度 C (mass%) との比を規格濃度比 (SCR) と定義し、以下の (6.1) 式から求めた。

$$SCR = C / C_L \quad (6.1)$$

機械的性質は SCR との関係として整理を試みた。各実験合金の SCR を表 6-7 (E)規格濃度比に示す。

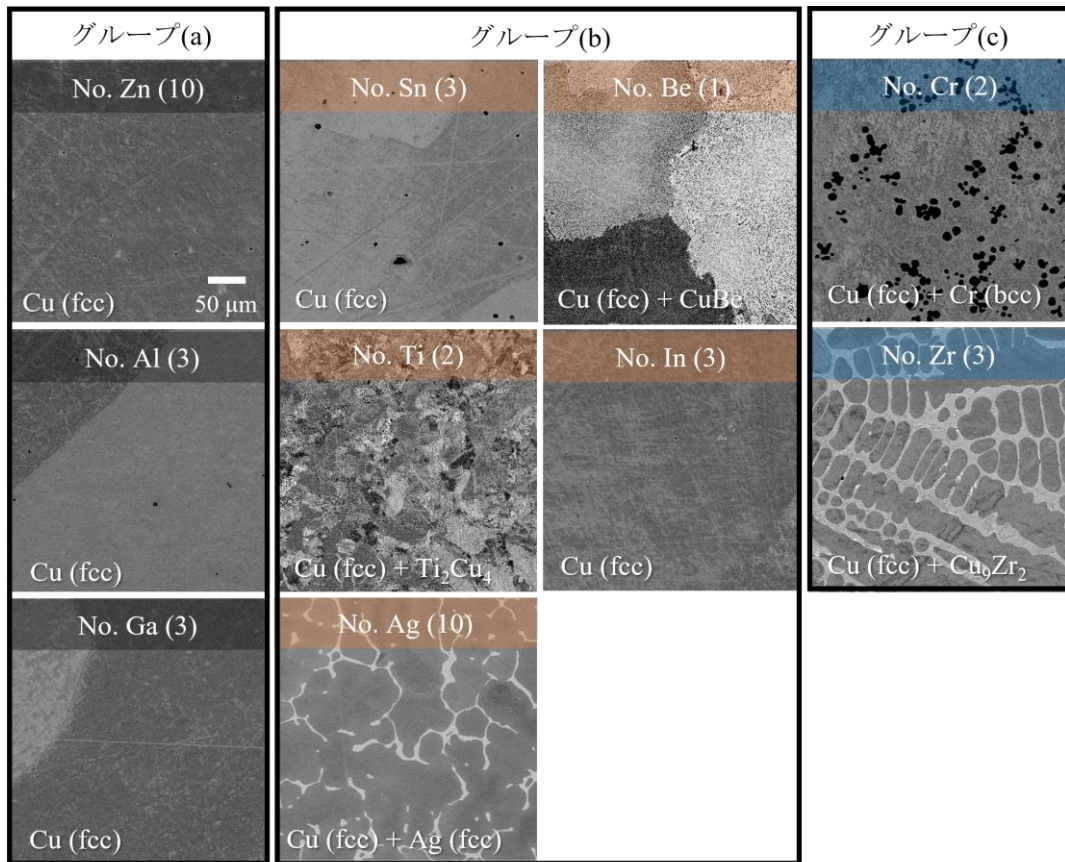


図6-8 実験合金（最大添加濃度）の均質化熱処理後のマイクロ組織。谷口博康ほか：銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

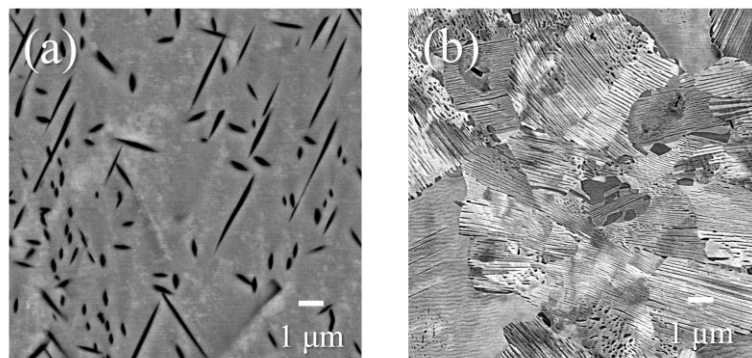


図 6-9 試料番号 Be (1)と Ti (2)の析出相。(a) Be (1)、(b) Ti (2)。谷口博康ほか：銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

6.3.2.2 引張強度・0.2%耐力と規格濃度比の関係

引張強度と *SCR* の相関関係を図 6-10¹²⁾、0.2%耐力との相関関係を図 6-11¹²⁾ にそれぞれ示す。引張強度、0.2%耐力ともに、全体的に *SCR* と強度の関係には

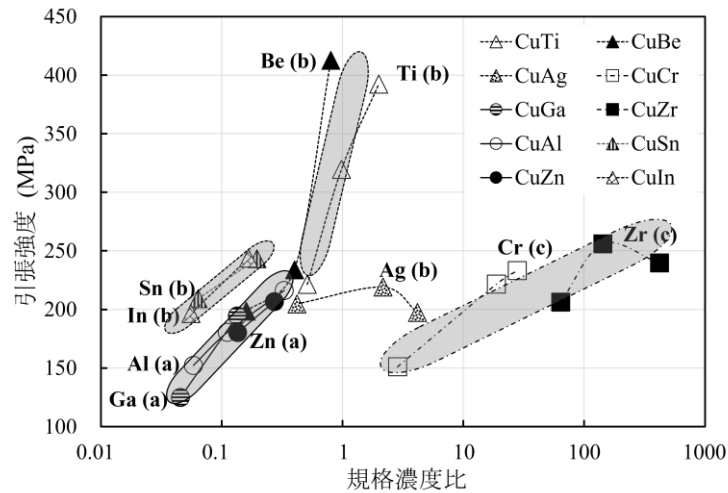


図 6-10 規格濃度比 (SCR) と引張強度の関係。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

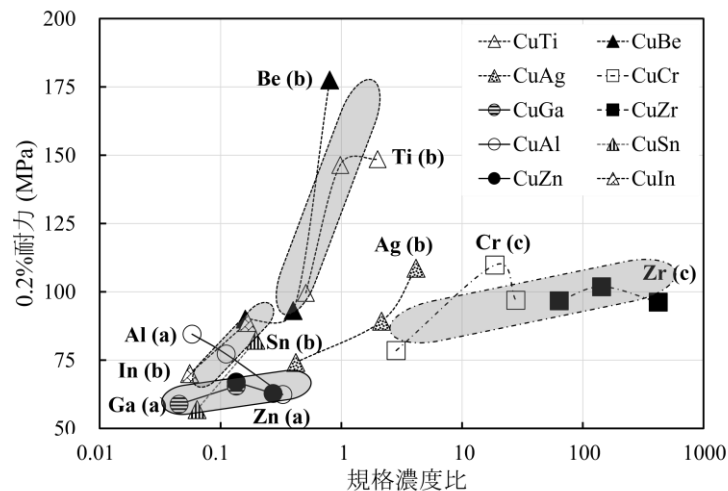


図 6-11 規格濃度比 (SCR) と 0.2%耐力の関係。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

正の相関が見られる。グループ(b)の Cu-Be 合金と Cu-Ti 合金では、SCR に対する強度の上昇傾向が他の合金系と比較してより顕著となっている。これは図 6-9 で観察した微細な析出相が均質化熱処理時には固溶体となっているが、試料 Be (0.5) や Be (1)では熱処理後の冷却中に γ 相¹⁴⁾、試料 Ti (1)や Ti (2)では化合物相 (Ti_2Cu_4) がそれぞれ析出したことにより強度の強化に大きく寄与しているもの

と考えられる。グループ(c)の Cu-Cr、Cu-Zr 合金では、SCR 1 を上回り固溶限を大きく超えており、濃度と共に晶出する化合物相の面積は増す傾向にあるが、強度の上昇傾向は緩慢である。SCR 1 を下回るグループ(a)の Cu-Al、Cu-Ga 合金とグループ(b)の Cu-Sn、Cu-In 合金は表 6-7 (D) に示す通り、何れも単相組織であり、濃度も同じレベルにあるが、相対的にはグループ(b)の引張強度が 1.5 倍程度高くなっている。Sn と同様に In も Cu の固溶強化に有効な元素である。

6.3.2.3 破断伸びと規格濃度比の関係

伸びと SCR の相関関係を図 6-12¹²⁾に示す。一部の試料を除き元素の種類によらず、SCR と伸びの間には負の相関が見られる。グループ(b)の Cu-In 合金の試料 In (1)で最も大きな伸びが得られている。SCR 1 を超え二相組織になるグループ (c) では伸びが小さく、晶出化合物の面積が増すほど伸びが低下し延性が劣化する傾向にある。

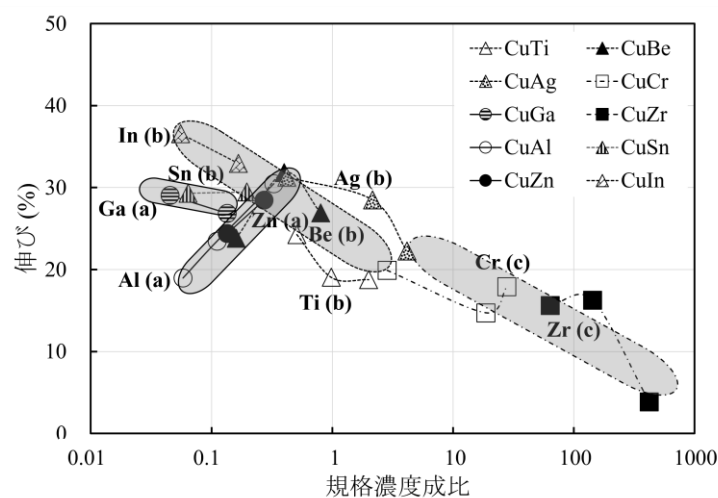


図 6-12 規格濃度比 (SCR) と破断伸びの関係。谷口博康ほか: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.¹²⁾ より引用し改変。

6.3.4 まとめ

Nb₃Sn線材の拡散熱処理後のブロンズ母材の強化に有効な元素を把握するため、10種類の合金で組成を変えた26の二元系Cu合金を製作し、添加元素と機械的性質の相関について検討した。これらから、次の知見を得た。

引張強度、0.2%耐力ともに *SCR* との相関は正の相関を得た。微細な析出相が確認された Cu-Be 合金や Cu-Ti 合金では、*SCR* に対する強度の上昇率が高い。単相組織の Cu-Sn 合金と Cu-In 合金は、同じ単相組織の Cu-Ga 合金と Cu-Al 合金と強度を比較すると、濃度と *SCR* が同レベルであっても、Cu-Sn 合金や Cu-In 合金では 1.5 倍程度強度が高い。Cu-Sn 合金では Sn 濃度が 1 mass% から 3 mass% に濃度が増すと 0.2%耐力は 43%向上した。また、実用組成ブロンズに添加される Ti 元素は、低濃度では単相組織となり、強度も高く拡散熱処理後もブロンズ側に残留すれば、強化に有効な元素と考えられる。Cu-In 合金の伸びが最も高く添加元素の種類によらず、*SCR* と伸びの関係にはユニバーサルな負の相関を得た。拡散熱処理後の極細多芯線のブロンズ母材強化のため有効な元素は、伸線加工性を考慮すると単相組織が望ましく、伸びと強度が得られる Sn と In 元素が有効と考えられる。

参考文献

- 1) 宮崎隆好, 村上幸伸, 長谷隆司, 宮武孝之, 嶋田雅生, 川手剛雄, 木吉司, 伊藤喜久男, 和田仁: 低温工学, Vol. 33, No.11, pp. 724-732, 1998.
- 2) H. Sakamoto, M. Higuchi, S. Endoh, A. Kimura, K. Wada, S. Meguro and M. Ikeda: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 10. pp. 971-974, 2000.
- 3) G. Iwaki, J. Sato, S. Inaba, K. Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 12, pp. 1045-1048, 2002.
- 4) V. Abächerli, D. Uglietti, B. Seeber, R. Flükiger: Physica, C372-376, pp. 1325-132, 2002.
- 5) V. Abächerli, D. Uglietti, B. Seeber, R. Flükiger: Journal of Physics: Conference Series. Ser., Vol. 43, pp. 18-21, 2006.
- 6) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.
- 7) Edward J. Kramer: J. Appl. Vol. 44, No. 3, pp. 1360-1370, 1973.
- 8) K. Tachikawa. H. Sekine, Y. Iijima: J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 7, pp. 5354-5356, 1982.
- 9) M. Suenaga, D. O. Welch, R. L. Sabatini, O. F. Kammerer, S. Okuda: J. Appl. Phys., Vol. 59, No. 3, pp. 840-853, 1986.
- 10) E. N. Popova, I. L. Deryagina: Phys. Met. Metallogr., Vol. 119, pp. 1229-1235, 2018.
- 11) E.N. Popova, I.L.Deryagina, E.G. Valova-Zaharevskaya: Cryogenics 63, pp. 63-68, 2014.
- 12) 谷口博康, 菊池章弘, 宮沢靖幸, 水田泰成, 水田泰次: 銅と銅合金, Vol. 61, No. 1, pp. 92-96, 2021.
- 13) Thaddeus B. Massalski, et al.: BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, American Society for Metals, Vol.1, p. 19, 106, 450, 820, 917, 926, 965, 971, 981 and 982, 1986.
- 14) Jorge Garcia: Metallurgical Transactions A, 15 (A), pp. 939-941, 1984.
- 15) 大石敏雄, 平田敦嗣, 石田斉, 小野勝敏: 日本金属学会誌, Vol. 64, No. 8, pp. 662-668, 2000.

第7章 総括

本研究では、ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の原料の高性能化を図り、超電導特性向上（高 J_c化）に寄与するブロンズ合金の研究開発を行うことを目的とした。

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の J_cを向上するには、原料ブロンズの Sn 濃度を高め Nb₃Sn 相の生成量を増加させることが有効な手段となる。しかし、ブロンズは固溶限（15.8 mass%Sn）以上に Sn 濃度を高めると二相組織となり脆い Cu₄₁Sn₁₁ 相（δ 相）が共析し、Sn 濃度がさらに高くなると伸線加工が困難となり線材の J_cを高めることが難しい状況にある。本研究ではこの問題を解決するため組成が均質で介在物のないブロンズの製法に水冷一方向凝固法（水田式溶製法）を選択した。次に、高 Sn 組成ブロンズに延性を付与する組織制御の方法を考案した。組織制御を取入れた固溶限を超える Sn 濃度のブロンズを用い極細多芯線の製作を行い、超電導特性の向上を評価するとともに、線材の機械的性質向上について検討した。以下に各章で得た知見を示す。

第 1 章では、研究の背景、超電導の基礎、超電導線材の応用例、超電導線材化技術を述べた。また、ブロンズの特徴、超電導線材用ブロンズの溶製技術、本論文の目的および構成について述べた。

第 2 章では、ブロンズの溶製法として選択した水冷一方向凝固法の優位性を検証した。他の量産製法のブロンズと比較して、組成が均質で介在物（Ti 酸化物）の少ないブロンズが得られる製法であることを確認した。同製法による実用組成ブロンズの室温での機械的性質と伸線加工性を評価した。16 mass%Sn ブロンズでは伸びが 10%程度まで低下する、連続伸線加工試験では減面率 71%まで焼鈍なしで伸線加工が行えることを把握した。また、ひずみが加わったブロンズは焼鈍温度が低下すると δ 相の析出により伸線加工性が極端に劣化することがわかった。そして、線材の加工度が増すと δ 相の析出温度が低温側に移行することを明らかにした。これにより伸線加工時に適用する焼鈍温度は、δ 相の析出と、Nb 芯とブロンズの反応を抑制する 550 °C に設定した。

第 3 章では、実用組成ブロンズの高温側の機械的性質の評価と、ブロンズの中間温度脆性域と改善する元素について実験を行い検討した。また、延性を発現するメカニズムについて考察した。ブロンズの軟化温度は 300~500 °C で軟化し、500 °C を超えると元の硬度差がなくなる。このことから再結晶温度は 300~

500 °Cで高温では Sn 濃度 (13.5~20 mass%Sn) が変動しても変形抵抗が同じになることがわかった。脆化温度域は 300~400 °Cにあり二元合金ではさらに 600~700 °Cで延性が極度に劣化する。しかし、Ti 添加のブロンズでは 600~700 °Cの温度域で延性が発現する。先行研究で示された延性を改善する元素 (B、Mg) より、Ti の改善効果の方が大きいことを明らかにした。試験材の組織と応力-ひずみ曲線から、Ti 添加による高温での延性の発現は、動的再結晶が促進されることで結晶粒界への応力集中が緩和されたことが一つの要因と考察した。

第 4 章では、本研究で開発する高 Sn 組成ブロンズには Ti を多量に添加し Ti 基化合物を晶出させ δ 相の共析を抑制する組織制御を行う。このため、固相中での Ti 基化合物の挙動を把握する必要がある。先行研究では明らかとなっていない固相中での Ti 基化合物の熱的安定性について実験を行った。Ti 基化合物は 675 °C より低温側では CuSnTi 相が主相となり、高温側では CuSn₃Ti₅ 相が主相となることを見出した。また、各温度における Sn 富化相中の Ti の分析結果から、δ 相や Cu₄Sn 相 (γ 相) にはあまり固溶しないが、Cu₁₃Sn₃ 相 (β 相) への固溶量が増加して、Ti 基化合物の析出を抑制することを明らかにした。組織制御により置換する Ti 基化合物を、室温で安定な CuSnTi 相に定めた。

第5章では、延性が備わる高Sn組成ブロンズを製作するための組織制御の実験と検証を行った。

高Sn組成ブロンズの上限Sn濃度を決定するため、組織制御を行わない高Sn組成ブロンズについて連続伸線加工試験を行った。Sn濃度がおよそ 19 mass%を超えると冷間加工が全く行えないことを確認し、18.5 mass%では低加工度と焼鈍を繰り返す前加工を行えば伸線加工が行えることを確認した。これにより開発する高Sn組成ブロンズのSn濃度上限を18.5 mass%に設定した。

Tiの多量添加でTi基化合物を晶出させ、実質ブロンズ母材のSn等価濃度を低下させる組織制御において、Sn当量による組成管理方法を新たに導入し算出式を

$$\text{Sn当量} = \frac{(X - 2.48Y)}{((X - 2.48Y) + (Z - 1.33Y))} \times 100$$

X: Sn (mass%)

Y: Ti (mass)

Z: Cu (mass)

示した。Sn当量と組織の関係を評価し、算出式の妥当性を検証した。鍛造加工によりTi基化合物を微細化する組織制御方法を検討した。100 μm のTi基化合物を10 μm 以下に微細に分散させる条件を見出した。

組織制御ブロンズ (Cu-18.5 mass%Sn-2.0 mass%Ti、Sn当量15.0) では、室温で9 %の伸びが得られ、高温では212 %の伸びが得られることを確認した。固溶限を上回る高Sn組成ブロンズに延性を付与する製作条件を決定した。

第6章では、第5章の製作条件を基に、固溶限を上回る2種類の組織制御ブロンズと既存の実用組成のブロンズを製作した。これらのブロンズを用いて、ブロンズ法のプロセスにより極細多芯線の製作を試みた。また、種々の拡散熱処理後に超電導特性 (J_c 、 B_{c2}) を評価した。

ブロンズ法による線材製作工程では、断線することなく、Nb芯数が1615本、Nb芯径が10 μm の極細多芯線を製作することに成功した。

超電導特性 (non-Cu J_c) は、実用組成のブロンズを用いた極細多芯線より若干大きい値を示した。575 $^{\circ}\text{C}$ で3.46 Msの拡散熱処理を行った組織制御ブロンズを用いた線材で最も高いnon-Cu J_c が得られ、実用組成のブロンズを用いた極細多芯線に対する向上率が25 %となり目標を達成した。しかし、高温側の拡散熱処理を行った組織制御ブロンズを用いた極細多芯線では、実用組成のブロンズを用いた極細多芯線よりも低いnon-Cu J_c を示した。これらの極細多芯線の Nb_3Sn 相中のTi濃度を定量した結果、多量のTiが含まれていることがわかった。このnon-Cu J_c の低下は Nb_3Sn 相に多量のTiが含まれているため、結晶粒成長速度の増大にともない結晶粒径が粗大になった可能性が考えられる。Tiを添加し組織制御を行う高Sn組成ブロンズでより高いnon-Cu J_c を得るためには、 Nb_3Sn 相中のTi濃度を最適に保ち、より微細なNb芯径を形成することが必要と考えられる。また、本研究ではブロンズのSn濃度にかかわらず、ブロンズとNb芯の比を公称値 2.87で設計したが、ブロンズのSn濃度によりブロンズとNb芯の比について見直す必要がある。

拡散熱処理前後の極細多芯線における機械的性質の傾向は、拡散熱処理後に引張強度と伸びが低下し、0.2 %耐力が向上した。しかし、拡散熱処理後は何れの極細多芯線ともに引張強度と0.2 %耐力はほぼ同じであった。各極細多芯線材中の Nb_3Sn 相の生成量に差があるが、ブロンズ母材のSn濃度に差がなく同じ濃度で残留していた。これらのことから拡散熱処理後の線材強度 (0.2 %耐力) は、

Nb_3Sn 相の面積（Nb芯の残存面積）よりも、ブロンズ母材に残存するSn濃度が大きく影響するものと考えられる。

Nb_3Sn 線材の拡散熱処理後のブロンズ母材の強化に有効な元素を把握するため、二元系Cu合金を製作し、添加元素と機械的性質の相関について実験を行い評価した。単相組織のCu-Sn合金とCu-In合金は、同じ単相組織のCu-Ga合金とCu-Al合金と強度を比較すると、濃度が同レベルであっても、Cu-Sn合金やCu-In合金では1.5倍程度強度が高い。Cu-Sn合金ではSn濃度が1 mass%から3 mass%に濃度が増すと0.2 %耐力は43 %向上した。また、実用組成ブロンズに添加されるTi元素は、低濃度では単相組織となり、強度も高く拡散熱処理後もブロンズ側に残留すれば、強化に有効な元素と考えられる。拡散熱処理後の極細多芯線のブロンズ母材強化のため有効な元素は、伸線加工性を考慮すると単相組織が望ましく、伸びと強度が得られるSnとInが有効と考えられる。

第7章では、本論文の結論を述べるとともに本研究における将来の展望についてまとめた。

本研究では、ブロンズ法 Nb_3Sn 線材の原料の高性能化を図り、超電導特性向上（高 J_c 化）に寄与する高性能ブロンズ合金の研究を行った。製法には水冷一方向凝固法を選択し、多量のTi添加と熱間鍛造により化合物の微細分散化を図る組織制御を行うことで、ブロンズの固溶限を2.5 mass%上回るSn濃度のブロンズに延性を付与することが可能となった。また、量産製法のブロンズ法を適用して極細多芯線材の製作を行うことに成功した。超電導特性の評価では、低温で拡散熱処理を行った線材は、実用組成ブロンズを用いた線材より J_c が25%向上し目標を達成した。しかし、高温で拡散熱処理を行うと Nb_3Sn 相にTiが多量に拡散することで特性が劣化する課題が残った。この性能低下のメカニズムについては、詳細なマイクロ組織の観察と解析を通じた、より根本的な研究が必要である。

本研究では三元系組成のブロンズでTi基化合物への組織制御を図ったが、四元系組成としSn組成比が高くTi組成比の低い化合物を選定した組織制御を行うことで、 J_c の向上化に期待ができる。また、本研究の組織制御を行えば固溶限以上にSn濃度を高めることが可能となる。このため、一部のSnをブロンズ母材に残留させることや、他の元素をブロンズに添加しブロンズ母材に残留させることで線材を強化し特性の劣化を抑制することが期待できる。

謝辞

本研究の学位論文の執筆にあたり、東海大学総合理工学研究科の宮沢靖幸教授から多大なご指導とご協力を頂きました。ここに有難く、厚く御礼申し上げます。また、同理工学研究科の葛巻徹教授、小黒英俊先生、源馬龍太先生並びに国立研究開発法人物質・材料研究機構の菊池章弘先生には、丁寧な論文御査読の上、貴重なご指摘を多数頂きました。重ねて御礼申し上げます。

公益財団法人応用科学研究所の長村光造先生から、冶金学の基礎や状態図、データ解析など、多岐にわたりご教授頂きました。また、共同研究先の国立研究開発法人物質・材料研究機構の菊池章弘先生には、研究の方向性やご助言を丁寧にご指導頂きました。また、低温超電導線材グループの故吉田勇様はじめ皆様には、各装置の扱い方や金属加工方法についてのご指導と多大なご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

株式会社大阪合金工業所の代表取締役会長水田泰次氏をはじめ、代表取締役社長水田泰成氏には長年の研究を支えて頂き、貴重な機会を与えて頂いたことに感謝するとともに、品質保証部、技術開発部の皆様には、溶製、加工、試料研磨、機械的性質の測定、組成分析など多大な協力を頂きました。改めて深く御礼申し上げます。

また、多くの皆様から研究の推進、論文の執筆に関して貴重なご意見を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、妻典子には学位論文の執筆の取り組みに理解を示し支えてくれたことに心からお礼申し上げます。

研究業績

<論文・筆頭>

- 1) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: “Novel High - Tin Bronze and Nb₃Sn Multifilamentary Wires”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.
- 2) 谷口博康, 菊池章弘, 宮沢靖幸, 水田泰成, 水田泰次: “高強度 Nb₃Sn 線材のための二元系銅合金の基礎的研究”, 銅と銅合金, 第 61 巻 1 号, pp. 92-96, 2022.
- 3) 谷口博康, 菊池章弘, 宮沢靖幸, 水田泰成, 水田泰次: “ブロンズ合金の高温機械特性に及ぼすチタン添加効果”, 銅と銅合金, 第 60 巻 1 号, pp. 93-97, 2021.
- 4) 谷口博康, 長村光造, 菊池章弘, 水田泰次: “Nb₃Sn 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 巻 4 号, pp. 186-193, <https://doi.org/10.2221/jcsj.50.186>, 2015.
- 5) 谷口博康, 菊池章弘: “Nb₃Sn 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 巻 8 号, pp. 526-533, <https://doi.org/10.2221/jcsj.47.526>, 2012.

<論文・共著>

- 1) Yoshimitsu Hishinuma, Hidetoshi Oguro, Hiroyasu Taniguchi, Satoshi Awaji, Akihiro Kikuchi: “J_c Performance Under Transverse Compressive Stress of Internal Matrix Reinforced Nb₃Sn Multifilamentary Wires Using Various Ternary Bronze Alloys”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, No. 6, pp. 1-4, 10.1109/tasc.2022.3154681, 2022.
- 2) Yoshimitsu Hishinuma, Akihiro Kikuchi, Hidetoshi Oguro, Hiroyasu Taniguchi, Satoshi Awaji, Takeo Muroga: “Present status of the high mechanical strengthened Nb₃Sn superconducting wires for fusion applications”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 567, 153808, 10.1016/j.jnucmat.2022.153808, 2022.
- 3) Yoshimitsu Hishinuma, Hidetoshi Oguro, Hiroyasu Taniguchi, Satoshi Awaji, Akihiro 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 Engineering and Design, Vol.

- 168, 112365, 10.1016/j.fusengdes.2021.112365, 2021.
- 4) Yoshimitsu Hishinuma, Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: “Development of the internal matrix reinforcement bronze processed Nb₃Sn multicore wires using Cu-Sn-In ternary alloy matrix for fusion magnet application”, *Fusion Engineering and Design*, Vol. 148, 111269, 10.1016/j.fusengdes.2019.111269, 2019.
 - 5) Yoshimitsu Hishinuma, Hidetoshi Oguro, Hiroyasu Taniguchi, Satoshi Awaji, Akihiro Kikuchi: “Superconductivity under uniaxial tensile strain on internal reinforced Nb₃Sn multifilamentary wire using Cu-Sn-Zn ternary alloy matrix”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 502, 012175, 10.1088/1757-899x/502/1/012175, 2019.
 - 6) Yoshimitsu Hishinuma, Hidetoshi Oguro, Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: “Changes of Superconducting Properties Due to the Unidirectional Tensile Deformation on Bronze-Processed Nb₃Sn Multifilamentary Wires Using Various Cu-Sn-Zn Ternary Alloy Matrices”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 28, No. 3, pp. 1-4, 10.1109/tasc.2018.2794528, 2018.
 - 7) 菱沼良光, 谷口博康, 菊池章弘: “Cu-Sn-Zn 固溶ブロンズ合金を用いた Nb₃Sn 極細多芯線材”, *日本金属学会誌*, 80 巻, 7 号, 頁 473-479, 10.2320/jinstmet.jc201607, 2016.
 - 8) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, H. Taniguchi, M. Sugimoto, A. Takagi, T. Mizuta, T. Mito, K. Tachikawa: “Fabrication and Superconducting Properties of the Bronze-Processed Nb₃Sn Multifilamentary Wire Using Cu-Sn-Zn Alloy Matrix”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 25, No. 3, pp. 1-5, 10.1109/TASC.2014.2387053, 2015.
 - 9) 菱沼良光, 谷口博康, 菊池章弘: “Zn 固溶ブロンズ母材を用いた Nb₃Sn 多芯線材の研究”, *低温工学*, 50 巻, 4 号, 頁 194-201, <https://doi.org/10.2221/jcsj.50.194>, 2014.
 - 10) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, S. Murakami, T. Kawabata, K. Matsuda, H. Taniguchi, T. Takeuchi: “Effect of Cu Addition Into TiGa₃ Compound on Superconducting Properties and Microstructure of V₃Ga Multifilamentary Wires Synthesized Through High Ga Content Diffusion Process”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 23, No. 3, 7101204, 10.1109/tasc.2013.2245933, 2013.

- 11) 菱沼良光, 菊池章弘, 飯嶋安男, 村上聡, 川畑常眞, 松田健二, 谷口博康, 竹内孝夫: “ V_3Ga 超伝導線材における高濃度 Ga 化合物を用いた新プロセスの開発”, 低温工学, 47 巻, 8 号, 頁 495-502, <https://doi.org/10.2221/jcsj.47.495>, 2012.
- 12) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, S. Murakami, K. Matsuda, H. Taniguchi, T. Takeuchi: “The Formation Mechanism of the Higher Performance V_3Ga Phase on the High Ga Content Cu-Ga Compound/V Diffusion Reaction Through the High-Temperature XRD Analysis”, Physics Procedia, Vol. 36, pp. 1492-1497, 10.1016/j.phpro.2012.06.120, 2012.
- 13) Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, T. Takeuchi, K. Matsuda, H. Taniguchi, A. Nishimura: “Superconducting properties and microstructure of V_3Ga wires using high Ga content $TiGa_3$ and V_2Ga_5 compounds”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 21, No. 3, pp. 2525-2528, 10.1109/tasc.2010.2103371, 2011.
- 14) A.Kikuchi, H. taniguchi, Y. Yuji, M. Tomonaga, T. Takeuchi: “New Ti-Sn Intermetallic Compound and $(Nb,Ti)_3Sn$ Conductor”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 19, pp. 2556-2559, 10.1109/TASC.2009.2018031, 2009.
- 15) Y.Hishinuma, A. Kikuchi, Y.Iijima, T. Takeuchi, H. Taniguchi, M. Tomonaga, A. Nishimura: “Superconducting properties and microstructure of V_3Ga multifilamentary wires through a PIT process using high Ga content compounds”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.19, pp. 2670-2673, 10.1109/TASC.2009.2018302, 2009.

<海外発表>

- 1) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: “Novel High-Tin Bronze and Nb_3Sn Multifilamentary Wires”, International Conference on Magnet Technology 27 (Web, Fukuoka, Japan) , November 15-19, 2021.
- 2) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi, Yasuyuki Miyazawa, Taiji Mizuta, and Yasunari Mizuta: “Novel High Tin Bronze Alloys and Nb_3Sn Multifilamentary Wires”, EUCAS 2021(Web, Poster, MOSCOW), September 5-9, 2021.
- 3) Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi, Yasuyuki Miyazawa: “Mechanical Pro

perties at Elevated Temperatures of Industrial Bronze for Nb₃Sn Superconductors”, ASC2020 VIRTUAL CONFERENCE, October 24-November 7, 2020.

- 4) Hiroyasu. Taniguchi, Kozo. Osamura, Akihiro. Kikuchi and Taiji. Mizuta: “Microstructure Change in High Tin Bronze for High Performance Nb₃Sn Superconducting Wires”, International Conference on Magnet Technology 24, (COEX, Seoul, Korea) , October 18-23, 2015.
- 5) Taniguchi Hiroyasu. and Kikuchi Akihiro: “Development of New High Tin Content Bronze Alloys and Improved Bronze-Processed Nb₃Sn Wires”, ICEC 24 - ICMC 2012 (Fukuoka, Japan) , March 14-18, 2012.

< 国内発表 >

- 1) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 菊池章弘, 宮沢靖幸: “Nb₃Sn 線材の高強度化に向けた二元系銅合金の基礎的研究”, 日本銅学会 (Web) , 2021年10月26日.
- 2) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 菊池章弘, 宮沢靖幸: “ブロンズ合金の高温機械特性におよぼすチタン添加効果”, 日本銅学会 (Web) , 2020年10月25日.
- 3) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 菊池章弘, 宮沢靖幸: “超電導線材用ブロンズ合金の高温機械特性”, 春期日本金属学会・超電導材料 (東京工業大学) , 2020年3月17日.
- 4) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 菊池章弘: “第三元素添加した超電導用ブロンズ合金の高温機械特性”, 秋期日本金属学会・超電導材料 (東北大学) , 2018年9月19日.
- 5) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 菊池章弘: “高スズ濃度ブロンズ合金の高温機械特性におよぼす Ti 添加効果”, 秋季低温工学・超電導学会 (高知市文化プラザかるぽーと C 会場) , 2017年11月22日.
- 6) 谷口博康, 水田泰次, 長村光造, 菊池章弘: “Nb₃Sn 超電導線用高 Sn ブロンズ中の Ti 基三元化合物の挙動”, 秋季低温工学・超電導学会 受賞記念講演 (高知市文化プラザかるぽーと A 会場) , 2017年11月21日.
- 7) 谷口博康, 菊池章弘, 水田泰次, 水田泰成: “超電導用ブロンズ合金の高温機械特性”, 秋期日本金属学会・超電導材料 (北海道大学) , 2017年9月8日.
- 8) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 野邑武志, 菊池章弘, 菱沼良光: “Nb₃Sn 線

材の高強度化に向けた二元系銅合金の基礎研究”, 秋期日本金属学会・超電導材料 (大阪大学豊中キャンパス), 2016年9月21日.

- 9) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 野邑武志, 菊池章弘, 菱沼良光: “ Nb_3Sn 線材の高強度化のための銅合金の研究”, 春季低温工学・超電導学会 (タワーホール舟堀), 2016年5月30日.
- 10) 谷口博康, 水田泰次, 長村光造, 菊池章弘: “ Nb_3Sn 超電導線用高 Sn ブロンズ中の Ti 基三元化合物の挙動”, 春季低温工学・超電導学会 (産業技術総合研究所つくばセンター共用講堂), 2015年5月28日.
- 11) 谷口博康: “(株)大阪合金工業所の概要・製品紹介”, 低温工学・関西支部講演会 (大阪市立大学文化交流センター), 2015年1月26日.
- 12) 谷口博康, 水田泰次, 水田泰成, 佐伯伸二, 文珠義之, 菊池章弘: “新しい高 Sn 濃度ブロンズ合金の開発 -高温における機械的特性-”, 秋季低温工学・超電導学会 (いわて県民情報交流センターアイーナ), 2012年11月7日.
- 13) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “超電導用高 Sn 濃度ブロンズ合金の熱間鍛錬による組織制御”, 秋期日本金属学会・超電導材料 (北海道大学), 2010年9月25日.
- 14) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “高 Sn 濃度ブロンズ合金の熱間鍛錬”, 春季低温工学・超電導学会 (川崎市産業振興会館), 2010年5月12日.
- 15) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “超伝導用高 Sn 濃度ブロンズ合金の組織と機械的特性”, 春期日本金属学会・超電導材料 (筑波大学 筑波キャンパス) 2010年3月29日.
- 16) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “高 Sn 濃度ブロンズ合金の組織と機械的特性”, 秋季低温工学・超電導学会 (岡山大学 創立 50 周年記念館), 2009年11月19日.
- 17) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “超電導ブロンズ合金の組成と機械的性質”, 秋期日本金属学会・超電導材料 (京都大学 吉田キャンパス W 会場), 2009年9月16日.
- 18) 谷口博康, 佐伯伸二, 文珠義之, 水田泰成, 水田泰次, 菊池章弘, 吉田勇二, 長村光造: “ Nb_3Sn 線材のための実用ブロンズ合金の組織と冷間加工性”, 春季低温工学・超電導学会 (早稲田大学 国際会議場), 2009年5月14日.

著作権表示

図 5-14・図 5-15 は第 5 章 参考文献 6)、表 6-2・図 6-2・図 6-3・図 6-4・図 6-5・図 6-6 は第 6 章 参考文献 7) 及び以下に示す文献からの引用である。

Hiroyasu Taniguchi, Akihiro Kikuchi: “Novel High-Tin Bronze and Nb₃Sn Multifilamentary Wires”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 32, Issue: 6, DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680, 2022.

Requirements to be followed when using an entire IEEE copyrighted paper in a thesis:

- 1) The following IEEE copyright/ credit notice should be placed prominently in the references: © [year of original publication] IEEE. Reprinted, with permission, from [author names, paper title, IEEE publication title, and month/year of publication]
- 2) Only the accepted version of an IEEE copyrighted paper can be used when posting the paper or your thesis on-line.
- 3) In placing the thesis on the author's university website, please display the following message in a prominent place on the website: In reference to IEEE copyrighted material which is used with permission in this thesis, the IEEE does not endorse any of [university/educational entity's name goes here]'s products or services. Internal or personal use of this material is permitted. If interested in reprinting/republishing IEEE copyrighted material for advertising or promotional purposes or for creating new collective works for resale or redistribution, please go to http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/rights_link.html to learn how to obtain a License from RightsLink. If applicable, University Microfilms and/or ProQuest Library, or the Archives of Canada may supply single copies of the dissertation.