

第 3 元素添加 Nb₃Sn 線材の Sn 拡散と微細組織伴野 信哉^{*1, †}Sn Diffusion Behavior and Microstructure in Nb₃Sn Wires with Third Elemental AdditionNobuya BANNO^{*1, †}

Synopsis: Element addition plays an important role in the improvement of the physical properties of the Nb₃Sn phase itself and of growth kinetics in the Nb₃Sn diffusion reaction process. This paper first reviews the fundamental reaction behavior between Nb and Sn in the presence of Cu, which is the integral element for the thick Nb₃Sn layer formation at a low temperature reaction, and interprets it in view of Sn chemical potential. Then the paper reviews several advanced element additions to realize breakthrough grain refinement, touching on their grain refinement mechanism. Subsequently, the recent topic of Ti and Ta addition is examined, followed by the addition of unique elements that bring functional enhancement such as mechanical strengthening of the wire.

Keywords: chemical potential, element addition, grain refinement, Nb₃Sn reaction

1. はじめに

Nb₃Sn 超電導体は 1954 年に Bell 研の Matthias のグループによって発見され¹⁾、高磁場 NMR 装置や核融合炉、高エネルギー粒子加速器、実験室用汎用高磁場マグネット用途にいまなお主要な高磁場超電導材料として広く利用されている。Nb₃Sn 超電導体は Strukturbericht の分類方針^{2,3)} で A15 型化合物体 (本来は X_mY_n 型化合物体として D 類に属するはずであったが、誤認により W₃O が β-W (単元素系) として報告されたため A に分類された。ただし β-W は準安定相としては実際に存在することがのちに確かめられている⁴⁾) に属しており、各格子面内に配置された 2 個の Nb 原子が XYZ 軸方向に連なる結晶構造を有する。長範囲規則度の観点から、この Nb 原子配置の完全性を維持することが高い臨界温度を得るにはより重要であることが確かめられ^{5,6)}、この Nb チェーン構造により結晶自体は異方性のない超電導特性を示す。V₃Si をはじめとし^{7,8)}、その後実用化研究が盛んになった V₃Ga⁹⁾ や Nb₃Al¹⁰⁾ もこれに属する。Nb₃Sn 超電導体のコヒーレンス長はおよそ 3 nm 程度であり、Nb₃Sn の結晶粒界厚さが 2 nm 程度であるため (ブロンズ法¹¹⁾、内部スズ法¹²⁾ いずれにおいても)、高温酸化超電導体と違って粒界の弱結合の問題がなく、粒界が有効な磁束ピン止めセンターとして作

用する。したがって Nb₃Sn 超電導線材の超電導性能向上に関連する従来研究の多くは、Nb₃Sn 結晶粒・結晶層自身 (結晶規則度、格子定数、組成勾配など) の改質および粒界密度の増加 (結晶粒微細化による磁束ピン止めセンターの増大) に帰着される。加えて近年になり、Xingchen Xu 氏により Nb 母相の内部酸化の研究が再注目されたことにより^{13,14)}、人工ピンとしてのナノ異相析出も高性能化の重要な制御因子として再認識されるようになった¹⁵⁾。元素添加は、こうした組織制御の効果的な手法の一つとして用いられる。さらに元素添加は、特性改善だけでなく線材に何かの機能 (例えばフィラメント界面の高抵抗化¹⁶⁻²⁰⁾ やマトリクスの固溶強化²¹⁻²⁵⁾) を付与する際にも用いられる。

ここで、実は第 3 元素添加という言い方は少し誤解を与える可能性がある。すでに実用化されている Nb₃Sn 線材のほとんどがブロンズ法 (もしくはその概念を利用した製法) をベースとして製造されている。ブロンズ法とは、Cu に Sn や Ga を固溶させた合金と Nb や V の遷移元素を相互拡散させることで、反応界面において Nb₃Sn や V₃Ga 層の成長を促進させる製造手法である²⁶⁻²⁹⁾。したがって Nb/Sn 拡散反応を眺めた場合、実用線材ではすでに Cu が添加されていると見ることもできる。しかしこれは一般的に考えられている第 3 元素添加とは少し意味が異なるように思われる (一般的に第 3 元素添加という言葉は、ある相へ元素を固溶させ物理的特性を変化させるという意味合いで用いられることが多い)。そこでここでは、ブロンズ法をベースとした上で、さらに追加の元素添加をする場合を第 3 元素添加と呼ぶことにする。

先に述べたとおり、Nb₃Sn 層の生成は現在では直接的に

Received December 20, 2022

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

[†] E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp
DOI: 10.2221/jcsj.58.95

生成されることはほとんどなく、NbとCu-Sn合金もしくはSnがCuと分離した複合体との相互拡散によっている。したがって元素添加といった場合には、添加元素そのものの拡散・反応挙動に加えて、添加元素のNb/Sn相互拡散・反応挙動への影響にも注意を払う必要がある。そしてその効果は、添加場所によっても大きく変わってくる。こうしたことがNb₃Sn生成反応の複雑さの所以でもあり、高性能化への興味の源泉でもある。

本稿では、最新の成果も含むこれまで行われてきた第3元素添加の効果を包括的に概説することが第一の目的である。しかしながらそのためにもまず、そもそもCuの添加によって反応挙動がどのように変化するかを知っておくことが重要と考える。既存の製法はSn+Cu中のCu含有量で大まかに分類分けができ、それぞれで生成反応過程が大きく異なる。Sn+Cu中のCu含有量でNb₃Sn生成反応を比較・整理すれば、Nb₃Sn生成反応の理解の大きな手助けとなるはずである。最近になって、実用的な製法における生成反応の様子が、詳細な組織観察やシンクロトロン放射光によるX線回折測定などを通じて明らかにされてきており、Nb₃Sn生成反応を整理するのに十分な情報が集まってきている。これらのデータをもとにCu添加の効果を概説した上で、第3元素添加を考えれば、よりその効果の理解が深まるはずである。

第3元素添加として、現在最も注目を集めている手法はNbへのZr添加による内部酸化^{13,15,30}、およびNbへのHf添加³¹の2つである。いずれの手法もNb₃Sn結晶層微細化のブレークスルーとして期待されている。本稿ではまずこれら手法による結晶層微細化のメカニズムについて概説する。次にTiおよびTa添加効果について最近の研究成果を解説する。続けてTi添加場所によるNb₃Sn結晶組織への影響、内部スズ法での拡散反応への影響について解説する。また元素添加による母材強化について概説し、最後に簡単にその他の添加元素について付記する。

2. Nb₃Sn生成反応

2.1 少量Cu添加による反応挙動の変化

一般に実用的なNb₃Sn線材の製造方法はブロンズ法(NbとCu-Sn合金の拡散反応)、内部スズ法(Nb/Cu/Snの拡散反応)、粉末法(Nb/NbSn₂+Sn+Cuの拡散反応)³²⁻³⁷に分かれる。さらに内部スズ法は、シングルバリア構造^{38,39}、マルチバリア構造であるBruker-OST社のRestacked-Rod-Process(RRP)法⁴⁰、Hyper Tech社のチューブ法⁴¹、分散スズ法(DT法)^{42,43}などに細分化される。典型的な値として、ブロンズ法、RRP法、チューブ法における(Sn+Cu)芯中のCu含有量を計算すると、それぞれおおよそ90 at %⁴⁴、63 at %^{45,46}、36 at %⁴¹、37 at %となる(粉末法ではCu添加量を明確に示している文献が見当たらないため、NbSn₂芯に10 wt % Cuを添加することを仮定^{33,47,48})。またRRP法ではサブモジュ-

ル母材のCu領域を計算に使用)。

Nb/Sn拡散反応において、Cuが添加されるとどのような効果・変化があるか、少量Cu添加でまず実験的に示す⁴⁹。議論を単純化するために、次のようにして平板状のNb/Sn拡散対試料を作製する。まず純Snおよび誘導加熱炉で溶製したSn-10 at %Cuを芯状(外径2.8 mm)に加工し、外側にCu管(外径/内径=8 mm/6 mm)が配置されたNb管(外径/内径=5.8 mm/3 mm)に挿入して伸線加工により単芯材を作製する。これを圧延して、0.2 mm厚のテープ線材とし、続けて硝酸によりCu外皮を化学エッチングすることで、両面がNb/Sn拡散対構造となる試料とする。次にこの試料に650 °C×100 h(昇温速度650 °C/4 h)の熱処理を施し、所定の温度・時間で引き上げ、水に浸して急冷する。反応界面を走査電子顕微鏡(SEM)観察、エネルギー分散型X線分光(EDS)分析することで生成相を同定する。熱処理時、各試料はアルゴンガスとともにガラス管に封入されている。

Fig. 1に両試料における生成相の変化の様子を比較する。Cu無添加の試料では、600 °C 辺りになるとNbのSnへの溶出が起り、界面に薄いNbSn₂相が現れる。650 °Cで保持する過程では、SnがNbへ拡散して界面のNbSn₂相が成長する。50 h後でSn側にもNbSn₂相が確認されるが、これはNbSn₂相がSn側内部にも成長しているためである。さらに100 h経過した後もNbSn₂相の成長が続くのみで、Nb₆Sn₅相やNb₃Sn相の生成は見られない。

一方、Snに10 at %のCuを添加した場合には、溶解生成時にSn-10Cu内にできた島状のη-CuSn(Cu₆Sn₅)相が昇温中に成長する。600 °C付近になると、Nbの溶出とともにNb/Sn-Cu界面にNbSn₂相が生成し、650 °Cで保持する初期段階で、NbSn₂相が成長し始める。そして10 hを過ぎる頃にはSnがNbSn₂中を拡散しNb/NbSn₂界面においてNb₆Sn₅相が生成し始める。Nb側に形成されたNb₆Sn₅相は非常に密である。650 °C/10 hのSEM像を見ると、Nb₆Sn₅相とNbSn₂相との間に濃いコントラストが見られており、EDS分析によれば、高濃度のCuが検出される。これはつまり、NbSn₂相・Nb₆Sn₅相の成長に伴い、Cuも反応最前線へと拡散していくことを示唆している。Lefrancらは、CuがNbSn₂相・Nb₆Sn₅相を不安定化させることを明らかにしており⁵⁰、CuはNb/NbSn₂界面でのNb₆Sn₅生成促進にも影響を与えていることが示唆される。

さらに650 °C/20 hとなると、Nb₆Sn₅相がさらに成長していく。一方NbSn₂相では、Sn-Cu側のSnが枯渇するのに加えて、NbSn₂相中のSnがNb₆Sn₅相へと拡散するのに伴い、NbSn₂相自身がNb₆Sn₅相へと拡散変態していく様子も見られる。650 °C/50 hでは、NbSn₂相はすべてNb₆Sn₅相へと相変態し、NbとNb₆Sn₅界面では、薄くNb₃Sn相が生成し始める。さらに650 °C/100 hまでくると、Nb₃Sn相が大きく成長していることがわかる。Nb₆Sn₅相は依然として厚く残

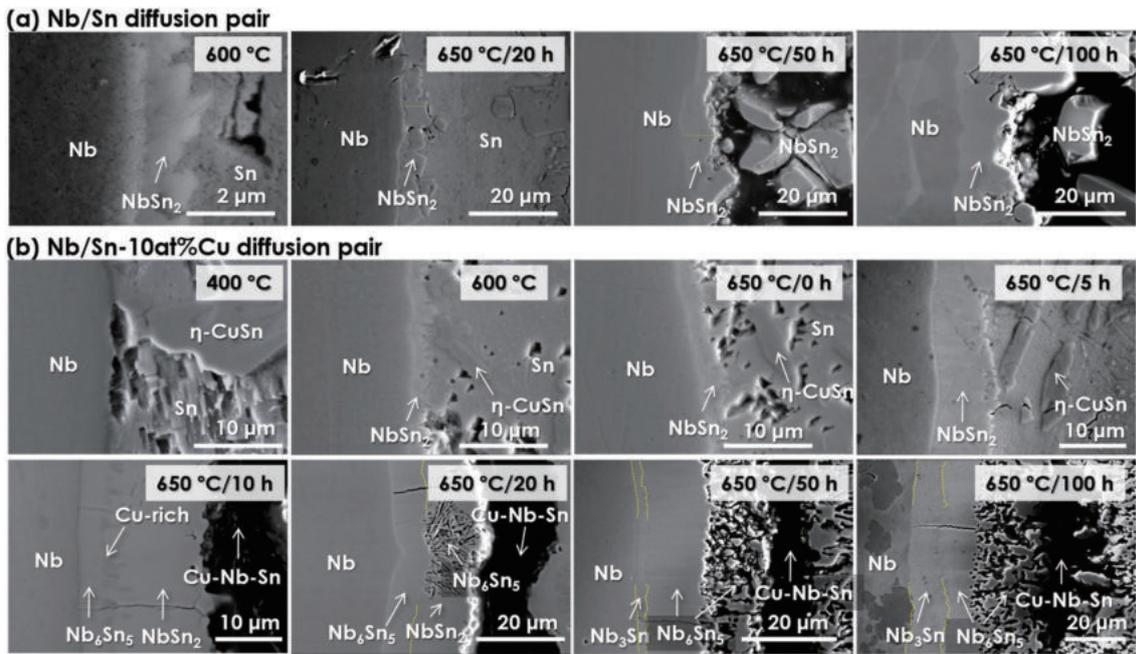


Fig. 1 Phase formation at the reaction interface between (a) Nb/Sn and (b) Nb/Sn-10 at %Cu diffusion pairs (SEM images). The yellow dotted lines are auxiliary lines for clarity of phase boundaries.

存したままである。

このように、Sn 芯に少量の Cu を添加するだけで生成化合物が劇的に変化し、650 °C 程度の熱処理温度でも厚い Nb₃Sn 層が生成されることがわかる。

2.2 実用線材の反応挙動

実用的な製法の反応挙動については、最近までに、組織観察やシンクロトン放射光による *in situ* での X 線回折測定、熱分析等でかなり明らかにされてきた⁵¹⁻⁵⁸。Fig. 2 に主要な実用線材の未熱処理線材断面の模式図を示す。昇温速度や保持時間等の条件が異なるため、統一的な比較はでき

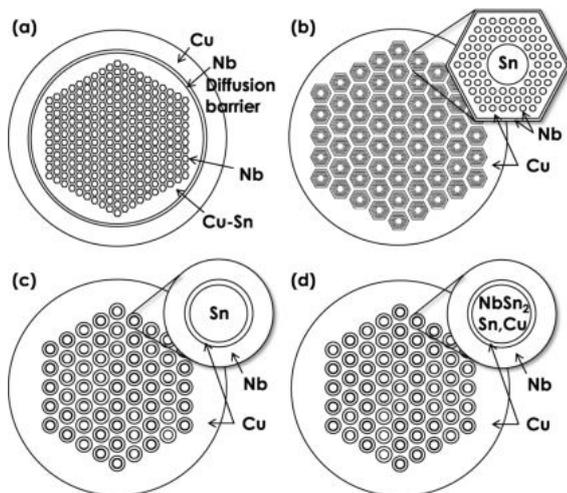


Fig. 2 Schematic cross-sections of representative practical Nb₃Sn strands before heat-treatment: (a) Bronze-route, (b) RRP, (c) Tube-type and (d) PIT.

ないが、定性的に大まかな反応挙動を示すことは価値のあることと思われる。Fig. 3 に、反応界面での Nb₃Sn 相生成過程を簡単にまとめた概略図を示す。詳細な組織変化については各文献を参照されたい。

ブロンズ法では、Nb と Cu-Sn 芯との界面に直接 Nb₃Sn 層が生成される。固体中での Sn の拡散速度は Nb の拡散速度に比べて非常に速いため^{59,60}、Sn が拡散主体となり Nb₃Sn 層は主に Nb 側に生成する。ただし Cu への Sn 固溶限の問題のため、十分な Sn を供給できず芯に未反応の Nb 部分を残す。Uglietti らは系統的に組織観察を行い、次のことを確かめた⁵¹。最初に反応界面に 50 nm 以下の結晶粒が生成しその後柱状晶が成長する。その後、柱状晶から等軸晶へと分解していく。そしてそのまま等軸晶領域が広がっていくが、Nb 界面では柱状晶のまま残る。Santra らは、柱状晶から等軸晶への分解過程では Nb₃Sn 層の内部歪みの緩和が生じていることを電子線後方散乱解析 (EBSD) 分析によって示している⁶¹。

ここで次に、比較的拡散対構造が簡素なチューブ法⁵⁸における反応挙動を見ることにする。チューブ法では、サブモジュールが Nb/Cu/Sn の単純な 3 層構造となっている。600 °C 以下の温度では主に Cu と Sn の相互拡散が起こり、η-Cu₃Sn₅ 相が生成するとともに Cu があった場所では Nb が溶出して Cu-20 at %Nb-70 at %Sn の化合物相が生成される。さらに反応が進むと、Sn 拡散によって芯では ε-Cu₃Sn 相が生成し、界面で Cu-Nb-Sn 相が成長する。さらにその反応最前線では薄い NbSn₂ 層が現れる。そして Sn の拡散とともに NbSn₂ 相が成長し、Cu-Nb-Sn 層もやがて NbSn₂ 層に変わる。反応

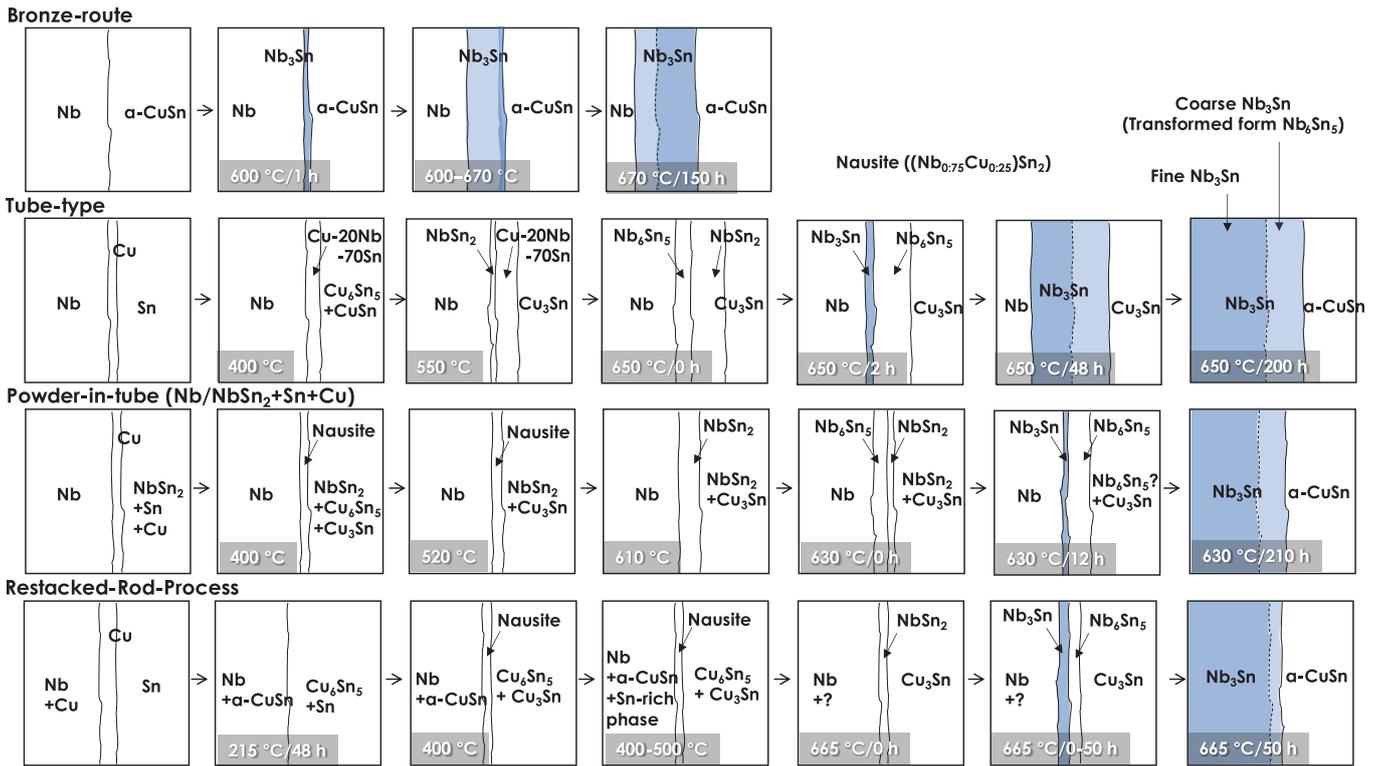


Fig. 3 Schematic diagram of phase formation at the reaction interface for (a) bronze-route⁵¹, (b) RRP⁵²⁻⁵⁵, (c) Powder-in-tube (PIT) (Nb/NbSn₂+Cu)^{56,57} and (d) Tube-type⁵⁸.

最前線では Nb_6Sn_5 相が生成される。さらに Sn 拡散が進むと、反応最前線に Nb_3Sn 相が現れ成長する。そして最終的には Nb_6Sn_5 相も分解し、Sn を供給しながら Nb_3Sn 相へと相変態していく。

ここで、 Nb_6Sn_5 相から相変態した Nb_3Sn 相は、粗大な結晶粒でかつ互いに粒間結合性の低い相となるため、臨界電流密度にはほとんど寄与しないことには注意が必要である^{57,62}。チューブ法ではこの粗大な Nb_3Sn 層の割合が高くなることが大きな問題とされている。

NbSn_2 粉末を用いた粉末法 (PIT) は、オランダ Energy Research Foundation (ECN) によって開発された製法 (最初は V_2Ga_3 粉末を用いた V_3Ga の製法) で、その後 ShapeMetal Innovation (SMI)、最終的に Bruker EAS によって引き継がれている^{32,33,48,57}。サブモジュールは比較的シンプルで典型的には Nb/Cu/NbSn₂+Sn+Cu の拡散対構造を有する⁶³。基本的な界面生成反応はチューブ法と同じである。PIT 法においても Cu は必須で、少なくとも 3 at % は必要であることが報告されている⁴⁷。最初に Nb-Cu-Sn 層が形成されるが、この相は Nausite と呼ばれ^{52,64}、 $(\text{Nb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sn}_2$ の組成であることが最近明らかにされている⁶⁵。最終的には Nb と Nb_6Sn_5 相界面に微細な Nb_3Sn 相が生成され、 Nb_6Sn_5 相も粗大な Nb_3Sn 相へと相変態していく。チューブ法と同様、粗大な Nb_3Sn 結晶層の体積割合が大きいのが特徴である。

RRP 法は、サブモジュールが Nb 多芯線で構成されているため反応が極めて複雑である。最近では Sanabria らが反

応挙動を詳しく調べ、低温での Cu-Nb-Sn 反応については Hopkins らが詳細に報告している^{52-55,66}。Fig. 3 では Nb フィラメント部分の反応については詳細に触れず、わかりやすさを優先して簡略化している。600 °C 以下の温度では主に Cu と Sn の相互拡散が起こり、 η - Cu_6Sn_5 相や ϵ - Cu_3Sn 相が生成される。同時に Nb が Sn 芯側に溶出し界面に Nausite が形成される。665 °C まで温度を上げていくと、Nausite は Sn の流入とともに NbSn_2 相へと変化していく。このときフィラメント領域の Cu が Sn 芯側に流入してくる (最終的には Cu の流出が終わるころにはフィラメント同士がほぼ完全に結合し Nb_3Sn 円筒となる)⁵⁵。その後の反応挙動はチューブ法や粉末法と同様であるが、RRP の方が Nb_6Sn_5 相の生成量が少なく、粗大な Nb_3Sn 相の比率は少ない。

2.3 Sn 化学ポテンシャルによる解釈

一つの系の中で、構成元素に濃度勾配がある場合、元素の拡散流速は濃度の高い方から低い方へと向かう。これはフィックの第一法則と呼ばれ、化合物を生成しない二成分系では必ず成立する。この場合、濃度は拡散現象を記述する上で重要な変数の一つであるが、ブロンズ法のように Cu 中の Sn 濃度が 9 % 程度の状態から、Nb 母相側により Sn 濃度の高い Nb_3Sn 相が生成される反応では、Sn 濃度だけでは現象をうまく捉えることができない (こうした現象はアップヒル拡散とも呼ばれる)。こうした現象を正しく捉えるためには、化学ポテンシャルを考慮する必要がある。

化学ポテンシャルの概念は多くの参考資料で説明されて

いるが、簡単には、ある化学種(単体または化合物)が混合物中に存在するとき、その化学種 1 モル当りの Gibbs エネルギーと定義される。その化学種は、化学ポテンシャルの高い方から低い方へと拡散する。したがってもとの系と生成系の 1 モル当りの Gibbs エネルギーの大きさを比較すれば、その反応の強さ・方向性がわかるため、化学ポテンシャル勾配は拡散の駆動力としての意味を持つ。

ブロンズ法が発見されたあと^{26,28)}、Nb₃Sn 生成反応メカニズムをより深く理解しようと、Nb-Cu-Sn の 3 元平衡状態図を実験的^{67,68)}あるいは理論計算的^{60,69,70)}に調べる研究が活発化した。Kajihara らのグループは、Sn 化学ポテンシャルの観点から Sn のアクティブダイアグラムを作成し、Nb₃Sn 相の生成反応におけるアップヒル拡散現象を説明した⁶⁹⁾。これらの結果、ならびにこれまで調べられた生成相の変化の様子を総合すると、650 °C 付近における生成化合物中の Sn 化学ポテンシャルは模式的に Fig. 4 のように表される。

化学ポテンシャルの概念を使用すると、Nb/Sn 拡散反応は次のように説明できる。Cu を添加しない場合、Sn の化学ポテンシャルは非常に高く、Fig. 1 (a) で示されるように、Sn 化学ポテンシャルが次に高い NbSn₂ 相が界面に生成される。Cu がなければ、液相 Sn の Sn 化学ポテンシャルは反応中ずっと高いままであり、Nb₆Sn₅ 相が生成されることなく、NbSn₂ が層成長を続ける。芯の Cu 濃度を上げていくと、芯の Sn 化学ポテンシャルが低下し、NbSn₂ との化学ポテンシャル差が縮まっていく。Cu 無添加と同様に NbSn₂ 相が成長していくが、Sn 合金側では、Sn の拡散によって Cu 濃度がますます上昇していき、Sn の枯渇とともに NbSn₂ の成長速度が緩まり、Nb との界面に Nb₆Sn₅ 相が生成される。さらに反応が進むと、芯の Sn 化学ポテンシャルがさらに低下し、同時に NbSn₂ 相が Nb₆Sn₅ 相と Sn リッチ相へと順次分解する。NbSn₂ 相が消失したところで、Nb₆Sn₅ 相と Nb 界面において Nb₃Sn 相が生成される。これまでの Nb-Cu-Sn 三

元系平衡状態図の研究から、Nb₃Sn 相が直接生成されるのは Cu 量が概ね 75 at % 以上 (Sn 量としては 25 at % 以下) であることがわかっている^{60,68)}。

実用的な手法の中では、芯の Sn 濃度から考えて、チューブ法と粉末法での初期の Sn 化学ポテンシャルは他に比べてより高いと考えられる。高い Sn 化学ポテンシャルのメリットは高い Sn 拡散駆動力により短時間で厚い Nb₃Sn 層を生成できることである。熱処理温度を下げ、結晶粒の粗大化を抑えることも可能である。実際 PIT 法での熱処理時間は 3 日ほどである。しかし Sn 拡散駆動力が高い分 Nb₆Sn₅ 層の成長も促進し結果的に粗大な Nb₃Sn 層の体積率を増大させてしまうことがデメリットとなる。チューブ法や PIT 法では、この粗大な Nb₃Sn 層割合の削減が一つの大きな研究課題である^{57,58)}。

RRP 法はサブモジュールの Nb を多芯化 (Sn 拡散長を短く) しており、Sn 化学ポテンシャルを抑えても十分な体積率の Nb₃Sn 層の生成が実現されている。この Sn 拡散長と Sn 化学ポテンシャルのバランスの良さが、RRP 線材における高い臨界電流密度特性の所以と考えられる。なお、RRP 法で Sn 化学ポテンシャルの高い NbSn₂ 相が現れるのは、反応初期に Sn 芯の周りにリング状の Nausite が形成されることで Sn 芯側からフィラメント領域への Sn の拡散が抑えられ、一時的に芯の Sn 化学ポテンシャルが高い状態になるためと考えられる。一方ブロンズ法では、直接微細な Nb₃Sn 層を生成できるものの、Cu-Sn ブロンズ中の Sn 固溶量は 10 at % 程度に抑えられており、Sn 化学ポテンシャルを大幅に増大させることは難しい。

3. 第 3 元素添加効果

本章では今後の特性改善、機能付与に重要と思われるいくつかの元素添加効果のメカニズムについて解説する。

3.1 Nb への微量 Zr 添加と内部酸化^{13,14,30)}

Zr の内部酸化による手法は、Nb₃Sn 線材の高性能化に関して今最も注目されている手法である。開発に至った歴史的な経緯は Xu 氏の論文に書かれている¹⁴⁾。本手法によって、結晶粒が飛躍的(従来比半分以下)に微細化され、それによって高 J_c 化が実現され、Future Circular Collider (FCC) 計画における線材要求性能 (J_c = 1500 A/mm² at 16 T)⁷¹⁾ を満足し話題となっている。最近、Zr の代わりに Hf を添加した場合でも同様の効果があることも確認された⁷²⁾。本手法では、Nb に Zr を添加し、Sn 芯側に酸素の供給源となる SnO₂ を含有させることを基本概念とする。ただし Zr 添加だけでは、高い臨界磁場 (B_{c2}) を得ることができないため、最近では B_{c2} を改善するために同時に Ta 添加が施されている⁷³⁾。Fig. 5 (a) に反応過程を模式的を示す。Nb, Ti, Ta, Zr は酸化しやすい材料として知られるが、中でも Zr の有する酸素のアフィニティーが最も高く(エリングラム図参照)^{14,74)}、Nb-Zr 母相中で Zr が優先的に酸化され、ナノス

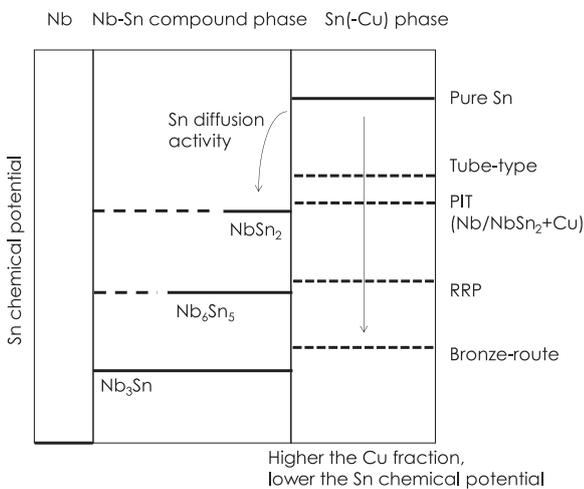


Fig. 4 Schematic illustration of Sn chemical potential in Nb-Sn compound phase and Sn-Cu phase at approximately 650 °C.

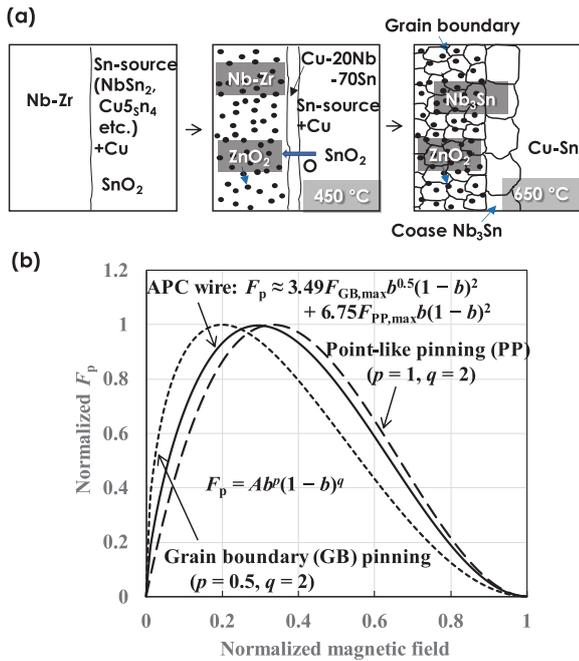


Fig. 5 (a) Schematic illustration for reaction behavior of internal Zr-oxidation process in PIT method and (b) image of flux pinning characteristics (F_p) of the APC (artificial pinning center) wire^{75,77}.

ケールの酸化物相として析出する(典型的には1~10 nm¹⁵)でNb₃Sn超導体のコヒーレンス長にかなり近い)。ここで一つ注意すべき点はOの拡散を促すために適正な中間焼鈍が必要なことである¹³。500 °C以下の低温では、Oの移動速度が低い状況に加え、界面にNbSn₂相などが形成されるため、それらの層がOの拡散障壁となる懸念がある。彼らは450 °Cの前熱処理を試験し、化合物層があっても十分な酸素拡散が可能であることを確かめた。

ナノ酸化物粒子は、粒界だけでなく粒内にも存在することがSEM, TEM, アトムプローブ分析により確認されている¹⁵。このナノ酸化物粒子の析出は主に2つの効用をもたらす。一つがいわゆるツェナーピンニング効果である。母相に微細な析出物があると、それを起点としたNb₃Sn相の核生成促進と、粒成長の抑制がもたらされる。もう一つが磁束量子に対するポイントピンニングの効果である^{15,75,76}。このポイント型人工ピンの効果で、内部酸化型線材の磁束ピンニング曲線(F_p)のピーク位置は、粒界ピンニングのケースに比べて高磁界側へとシフトする⁷⁷(Fig. 5 (b))。このシフトは低磁界 J_c の抑制につながるため、結果的に磁化ヒステリシス損失の低減の効果ももたらす¹⁵。

3.2 NbへのHf添加効果

Hf添加は古くは1979年に遡り、Sekine, TachikawaらがSnへのGaとともに添加したのが最初である⁷⁸。そのすぐ後にTi添加の効果が見出されたのを機に⁷⁹、Hf添加は下火となったが、最近になってBalachandranらがNb母相へのHf添加によって結晶粒径が著しく微細化されたと報告したのを受けて³¹、Hf添加が再び大きな注目を集めた(B_2 の改

善を図るために同時にTaも添加している)。注目を集めた一番の理由は、NbにHfを添加するという簡素な追加処理だけで特性改善が達成できるため、既存の線材伸線工程への適用が容易だと考えられたためである。最初の報告によれば、NbにHf-Taを添加した試料では、Nb₃Sn生成処理後においても未反応のNb-Hf-Ta母相に微細な結晶組織が残存していたことから、Nb母相中に導入された転位組織等が核生成サイトとなり、結晶粒の微細化を促進したと考察された。しかし最近になって、Fig. 6に示されるようにこの試料をアトムプローブにより原子レベルで元素分布解析したところ、結晶粒内に多数のHfO₂のナノ結晶相が存在していたことが確認された⁸⁰。これは最初の試料がCu-Sn粉末をSn供給源として使用しており、Nb₃Sn生成反応時に粉末表面の酸化被膜が分解・拡散したことが原因かもしれない。エリンガム図によれば、Hfの酸素アフィニティーはZrのそれと同等かそれ以上である。結局のところ先の内部酸化と同様のメカニズムで結晶粒微細化および付加的な磁束ピンニング効果が起きていた可能性も考えられる。

しかし一方で、次のような基礎実験で、Nb母相の結晶組織が生成されるNb₃Sn結晶組織に確実に影響を与えていることが確かめられている⁸¹。まず1 at %Hf-4 at %Taを添加したNbを芯とするCu/Nb複合線材を伸線加工によって2本準備する。このときNb-Ta-Hf母相は242.5%の真ひずみ状態にある。1本はそのままに、もう片方には1010 °C×5 hの熱処理を施し、完全に再結晶・粒成長させておく。次に両試料の周りに電気メッキで30 at %程度のSnを付与する。続けて685 °C×100 hの熱処理を施し、Nb-Ta-Hf芯界面にNb₃Sn層を生成させる。Nb-Ta-Hfの再結晶温度は850~950 °C付近であり⁸¹、685 °Cの熱処理ではNb-Ta-Hf母相の再結晶化はほとんど進行しないため、無焼鈍試料の微細なNb-Ta-Hf芯組織はNb₃Sn層の生成中も保たれる。このようにして

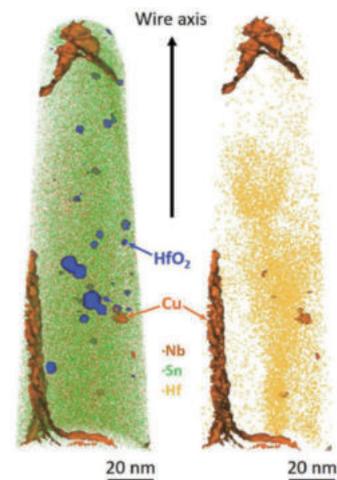


Fig. 6 Atom Probe Tomography image of Ta-Hf-doped Nb₃Sn sample⁸⁰. The Nb₃Sn wire sample was made by a powder-in-tube method using Cu-Sn powders³¹.

両試料の生成される Nb₃Sn 結晶組織を比較すれば、もとの Nb-Ta-Hf 結晶組織の影響が明瞭に確認できる。Fig. 7 に両試料の Nb-Ta-Hf 母相の EBSD 結晶方位マップ (IPF)・粒界 (GB) とカーネル平均結晶方位差 (KAM) マップ、および生成される Nb₃Sn 結晶組織の SEM 像を示す。KAM は結晶粒内部の微妙な結晶方位差を示しており、この値は内部歪み状態を反映するとされる。したがって KAM を測定すれば残留歪み・応力状態を把握できる。

フル焼鈍の Nb-Ta-Hf 母相では結晶粒の粗大化が見られ、KAM 値は 0.428° 程度である。そしてこの母相上に生成される Nb₃Sn の平均結晶粒径はおよそ 160 nm である。一方、無焼鈍の Nb-Ta-Hf 母相は伸線加工により横断面内で [001] 方向に強い配向性を示し測定範囲の平均 KAM 値は 0.793° にも及ぶ。これは無焼鈍の Nb-Ta-Hf 母相が剪断変形によってより高い内部歪みエネルギー状態にあることを表している。そしてこの母相上に生成される Nb₃Sn 層の平均結晶粒径はおよそ 81.5 nm となり、フル焼鈍試料の約半分となる。この結果は、Nb-Ta-Hf 母相の内部歪み状態が Nb₃Sn 相の核生成に非常に大きな影響を与えることを示している。Larbalestier, Balachandran らも、チューブ法での Hf 添加試料において、Nb₃Sn 層あたりでは高い J_c が得られると述べている⁸²⁾。

こうした内部歪みエネルギーの影響は、古典的な核生成モデルで大まかに表現できる⁸¹⁾。ある母相上に球体の相が核生成したと仮定すると、Gibbs エネルギー変化 ΔG は次のように表現される⁸³⁾。

$$\Delta G = \left(\frac{-4\pi r^3}{3} \right) \left(\frac{\Delta g}{v} \right) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

ここで、Δg、r、v および σ はそれぞれ化学ポテンシャル

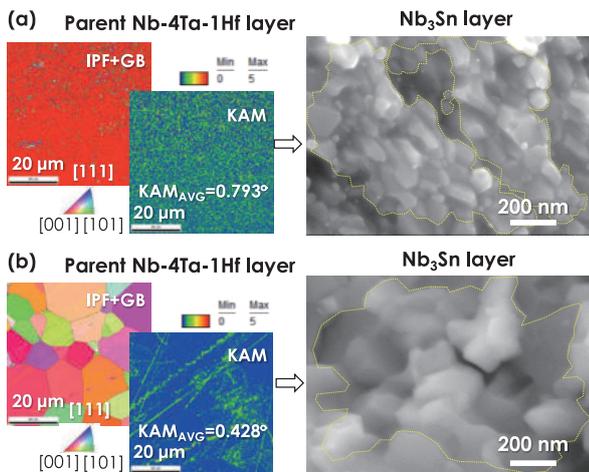


Fig. 7 Nb₃Sn grain morphology (right) formation on parent Nb-Ta-Hf phase (a) without intermediate annealing and (b) with intermediate annealing at 1010 °C/5 h. On the left are the grain orientation map (Inverse pole figure map, IPF) and KAM map of the parent Nb-Ta-Hf phase⁸¹⁾.

差、析出粒子の半径、1 モル当たりの析出粒子の体積および表面エネルギー密度を表す。Fig. 8 に ΔG 曲線の概略図を示す。(1) 式右辺第 1 項は、体積自由エネルギーの項であり、第 2 項は表面自由エネルギーの項である。相の核生成が起こると、その体積分だけ元の相から体積エネルギーが減り、代わりに表面積が増えることで表面エネルギーが増大する。これらのエネルギーの足し合わせで ΔG は上に凸の曲線を描く。このとき ΔG のピーク値 ΔG_c は活性化エネルギーであり、r_c は臨界核半径を表す。

蓄積された内部歪みエネルギーは核生成に使われ、内部歪みエネルギーの増大とともに単調に結晶粒径が減少すると考えられるので、もっとも単純にはこの追加のエネルギーは Δg に加算されると考えてよい。これにより活性化エネルギーが減少し核生成の臨界核が縮小される。こうした内部歪みエネルギーの影響は、Nb₃Al の Nb (Al)_{ss} 過飽和固溶体からの相変態現象でも見られる⁸⁴⁾。Nb₃Al の相変態のケースでは、過飽和固溶体相への 730 % 真ひずみの加工で結晶粒径が半分に低減される。Hf 添加の Nb₃Sn 相の場合には、真ひずみ 243 % 程度で結晶粒径が半減すると推定される⁸¹⁾。このように核生成の観点からは、できるだけ内部歪みエネルギーが高い状態であることが望ましい。

しかしながらそれは実用化にとっては逆に障害にもなりうる。Nb、Ta、Hf はいずれも融点が 2000 °C 以上の高融点金属であり均質化や粒径の微細化・均一制御が非常に難しい。また材料の硬度も高い。もし組織が十分に微細化・均一制御されていないならば、Cu との複合加工中に、Nb-Ta-Hf 芯表面の結晶組織が柔らかい Cu の下で激しく変形し、Cu 被覆との界面で細かな凹凸の表面荒れを引き起こす。それにより芯径を細くすることが困難となる。

3.3 Ti および Ta 添加

Ti は Nb₃Sn 相へ固溶し B_{c2} を増大させる元素として古くから知られる^{79,85,86)}。Ta も同様の効果があるが⁸⁷⁾、Ti と同様の効果を得るには約 2 倍の添加量が必要である⁸⁸⁾。また Ti は Sn 芯側に添加しても Nb₃Sn 相へ拡散していくが、Ta は Nb 側へ添加した場合のみ Nb₃Sn に固溶するという特徴がある⁸⁹⁾。GLAG 理論をもとにして、B_{c2} は以下のように導き出

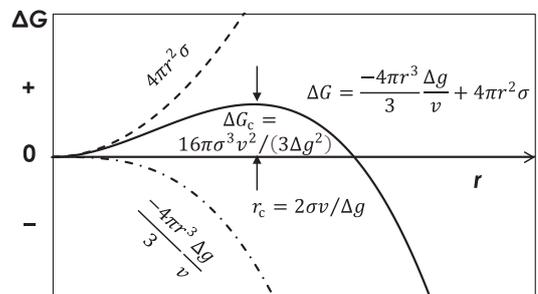


Fig. 8 Schematic curve of Gibbs energy difference (nucleation driving force) if a completely spherical particle nucleates from the parent phase.

れる^{5,90)}。

$$B_{c2}(0) = 3.11 \times 10^3 \rho_n \gamma T_c \quad (2)$$

ここで、 ρ_n は常伝導相の残留抵抗率、 γ は電子比熱係数、 T_c は臨界温度を表す。Ti および Ta 添加による B_{c2} の向上は常伝導抵抗の増大によるとされる^{88,91-93)}。また、完全な 2 元系 Nb_3Sn 相の場合には Sn 組成が化学量論組成の 25 at % 付近になると B_{c2} が急激に減少する。これは化学量論組成付近での急激な格子軟化が立方晶から正方晶へのマルテンサイト変態 (原子の拡散を伴わない結晶格子変化) を引き起こしているためと考えられている。Flükiger は、長範囲規則度がマルテンサイト変態と深い関係にあることを詳しく説明している⁹³⁾。Ti や Ta 添加にはこのマルテンサイト変態を抑制する効果がある⁹⁴⁾。

Ti と Ta 添加の比較では、Ti 添加の方がよりシャープな T_c 分布を示す、すなわちより化学量論性の高い Nb_3Sn 相が生成されることが比熱測定より確かめられている^{95,96)}。 T_c 分布からは Ti 添加でもなお改善の余地は残されていることが示唆される。さらに最近 Heald, Tarantini らは、Ti および Ta の Nb_3Sn 結晶格子内の置換サイトを広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) により調べた。Fig. 9 に Ti および Ta のサイト置換の様子を模式的に示す^{96,97)}。Ti は Nb_3Sn 相のどの生成温度でも Nb サイトに置換する一方、Ta は Nb サイトだけでなく Sn サイトにも置換することが示されている。また Ta の置換は温度依存性を示し、高温になると Sn サイト置換が減少する (サイト置換割合は 634 °C では 43 % ± 7 %, 666 °C で 11 % ± 4 % に減少)⁹⁷⁾。さらに添加元素の置換サイトに応じて、図のように Nb と Sn のアンチサイトが生じる⁹⁶⁾。 Nb_3Sn は遷移元素の添加で高い B_{c2} を示す傾向があり⁹⁸⁾、そのサイト置換効果の解明は Nb_3Sn の潜在能力を引き出す上で、今後も重要な課題である。

3.4 添加元素による B_{c2} への影響

Fig. 10 (a)-(c) に、いくつかの典型的な元素の添加量に対する ρ_n , T_c , 格子定数の変化をまとめた^{88,91,93,99)}。 ρ_n は添加元素量に対して急激な上昇を見せる。一方で T_c は元素添加によって基本的に減少傾向を示す。Ti および Ta において

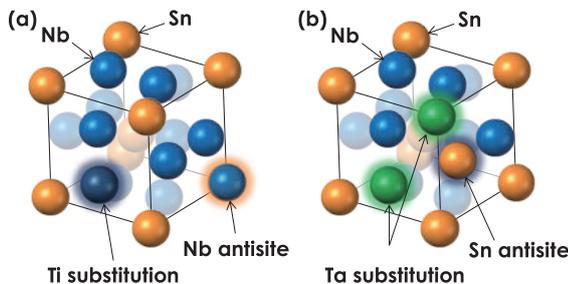


Fig. 9 Sketches of site occupancy of (a) Ti and (b) Ta in the Nb_3Sn structure at the temperature of 634 °C deduced by EXAFS measurement^{96,97)}. Ti always sit on Nb sites at any Nb_3Sn formation temperature⁹⁷⁾.

T_c が初めにやや上昇するのは、これらの元素添加がマルテンサイト変態の抑制に寄与し、本来の T_c に近づくためと考えられるが、その後は減少傾向となる。電子比熱係数 γ は、比熱測定もしくは Kramer スケーリング則から求められるが、文献⁹²⁾によれば、ブロンズ法での Ti 添加における γ の減少量は ρ_n の増加量ほど大きくない。式 (2) から推測されるように、結果的に、微量元素添加による ρ_n の急激な増大の影響が大きく、Fig. 11 に示すように B_{c2} は元素添加量に対して大きく上に凸の特性を示し、 T_c に比べて顕著な上昇を示す。一方、格子定数は元素添加量に対して大きな変化を示さない。

ρ_n は Nb_3Sn 相中の Sn 組成の低下によっても上昇するが、この場合には Sn 組成低下に対する T_c の減少が著しいため、 B_{c2} は単調減少する⁹³⁾。

Fig. 10 (a) に示されるように、Ti および Ta 添加において、 ρ_n の元素添加量依存性に大きな違いが見られる⁹³⁾。Ta 添加の方が、添加量に対する ρ_n の変化が緩やかなことが明らかである。前節で示したように、 Nb_3Sn 結晶格子における Ti

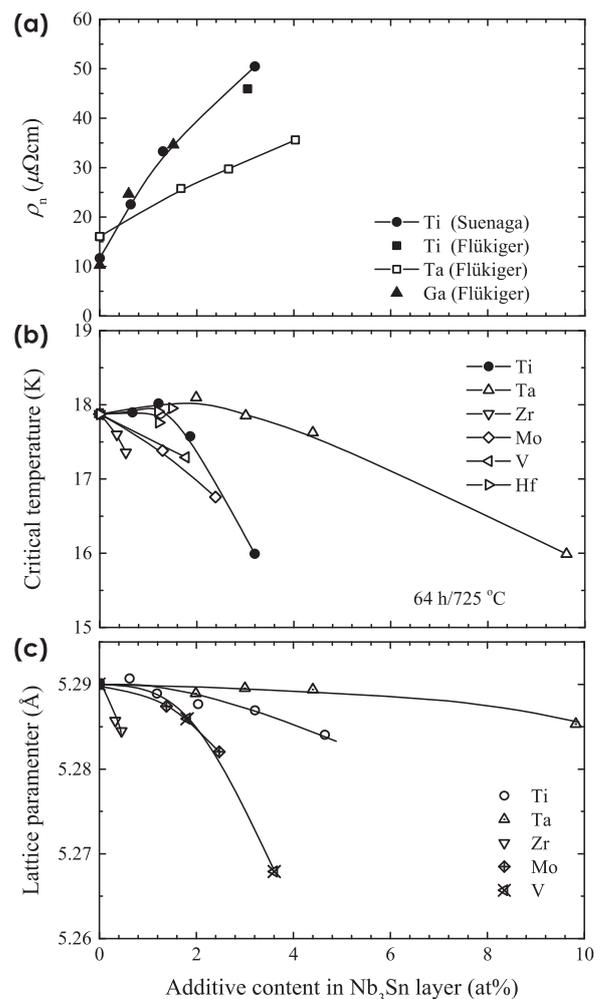


Fig. 10 (a) Residual resistivity ρ_n , (b) critical temperature T_c , and (c) lattice parameter of Nb_3Sn layer as a function of additive content in Nb_3Sn layer^{88,91,93,99)}.

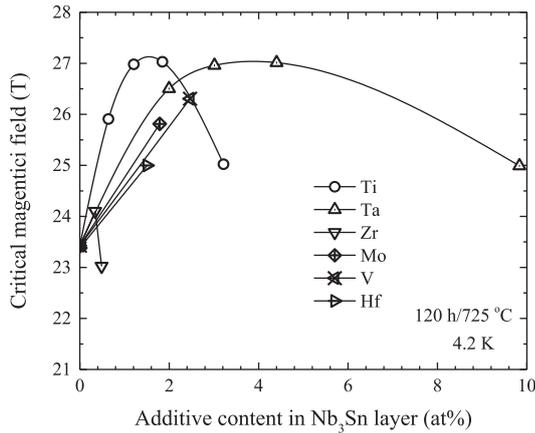


Fig. 11 Summary of critical magnetic field B_{c2} at 4.2 K as a function of the additive content for various transition element solutes in Nb_3Sn ^{88,91}.

と Ta のサイト置換状態の違いが、こうした ρ_n をはじめとする Nb_3Sn 物性値の元素添加量依存性に影響を与えていると考えられる。

3.5 拡散対構造における Ti 添加場所の影響

Ti 添加の特徴の一つとして、Nb 芯または Cu-Sn 母材側どちらへ添加した場合でも Nb_3Sn 層へ拡散させることが可能な点が挙げられる。しかし Nb_3Sn 層の生成反応はその添加場所に影響を受ける^{61,100-102}。特に Cu-Sn 側の Sn 化学ポテンシャルが高い内部スズ法では反応界面で明瞭な差が観察されている¹⁰³。

Senatore らは比熱測定を通じて T_c 分布を求め、Ti 添加場所で T_c 分布に大きな差が見られないものの、Ti をブロンズ側に添加した方が高い J_c が得られることを報告した¹⁰⁰。Popova, Deryagina らおよび Santra らは、ブロンズ母材に Ti を添加する方が粗大な柱状晶割合が減り細かい等軸晶領域の割合が増加することを報告している^{61,101,102}。それにより Nb への Ti 添加ではやや低い J_c を示している¹⁰²。ブロンズ法ではこのように Ti はブロンズ母材に添加することが望ましい傾向がある。

内部スズ法では、Ti 添加場所として Nb、Sn 芯、Cu 母材の 3 通りが考えられる。Ti 場所を変え、Cu/Sn 相互拡散挙動、Nb/Cu-Sn 相互拡散挙動を詳しく観察すると、ブロンズ法とは異なるより大きな違いが現れる。Fig. 12 は、Ti を Nb に添加した場合と Sn 芯に添加した場合とで、熱処理 (500 °C/100 h + 685 °C/100 h) 後の生成組織の EDS 組成マップを比較したものである¹⁰³。Ti を Nb に添加した場合には、 Nb_3Sn 層と Cu-Sn 層との界面に化合物相はほとんど見られないが、Ti を Sn 芯に添加した場合には明瞭な Ti リッチ層 (4 元 NbCuSnTi 化合物相) が確認される。Ti を Cu 母材に添加した場合も同様である。Cu-Sn-Ti 反応系では 572 °C で液相と CuSnTi 化合物が共存することが指摘されているが¹⁰⁴、Nb との界面では液相が Nb の溶出を促し NbCuSnTi 化合物相の生成をもたらしていることが考えられる。また Sn-Ti 芯試料におけ

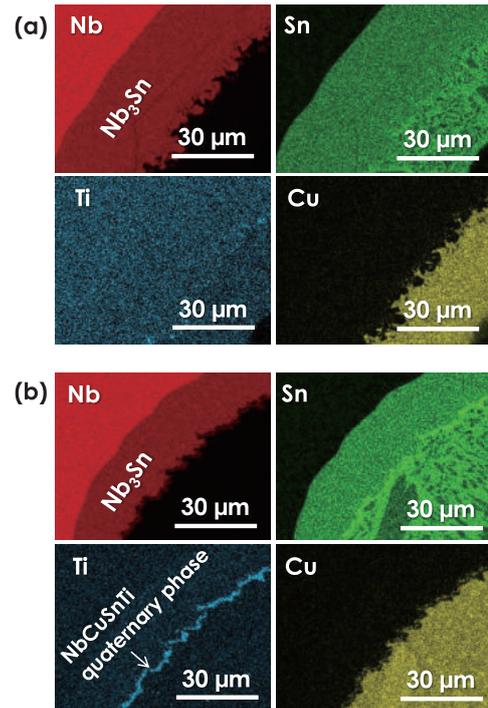


Fig. 12 EDS maps of the elements around the Nb_3Sn reaction area for the cases of Ti addition to (a) Nb and (b) Sn core¹⁰³.

る Nb_3Sn 生成層厚は Nb-Ti 母相試料の 2/3 程度まで減少しており、NbCuSnTi 化合物相が Sn の拡散障壁になっていることが示唆される。

3.6 元素添加による母材強化

元素添加の中で、特徴的な拡散反応挙動を示す元素の一つに Zn がある。Wada, Tachikawa らはブロンズ法線材において母材に Zn を添加し、Zn が Nb_3Sn 相の生成を促進する一方、 Nb_3Sn 相にはほとんど固溶せず母材に残留することを報告した²¹。Zn の母材への残留により、母材の固溶強化が期待できることから、核融合炉用として高強度 Nb_3Sn 線材の開発も行われた²²。ただしブロンズ法の場合、Zn 添加による Cu への Sn 固溶量の低下は課題となる。Zn 添加は、内部スズ法にも適用され²⁴、同様の効果が確認された²⁵。Cu-Zn 母材の加工硬化が問題となりうるが、中間焼鈍の必要回数は Cu-Sn ブロンズと比較して格段に少なく、Nb モジュールと Sn モジュールを個別に製造し最終工程で複合線材化すれば、多芯線の製造は問題ない^{25,105-107}。粒子加速器用、原型炉用 Nb_3Sn の候補材料として Cu-Zn 母材を用いた分散スズ法 (DT 法) Nb_3Sn 線材も製造され、優れた耐力特性が示された^{108,109}。

Zn 添加は、内部スズ法においてはもう一つ重要な効果がある。通常内部スズ法の熱処理は、Cu/Sn 相互拡散と Nb_3Sn 層生成の二つの工程で成り立つ。Fig. 3 の RRP 法の説明で述べた通り、Cu/Sn 相互拡散では Nb_3Sn 層生成の前に ϵ - Cu_3Sn 相が生成されるが、この ϵ - Cu_3Sn 相の生成は反応最前線において非常に多くのカーケンダルポイドの生成を伴う。こ

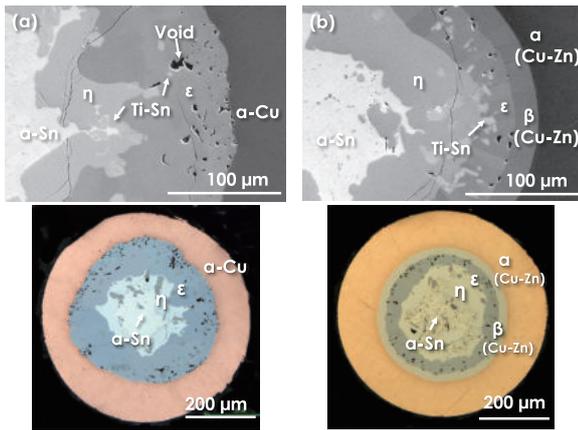


Fig. 13 Phase formation at 30 h/400 °C for (a) Cu/Sn-1.6 wt%Ti and (b) Cu-12 wt%Zn/Sn-1.6 wt%Ti diffusion couples¹²⁾.

これはCuとSnの拡散速度の差異(Cu拡散速度が著しく速い)および ϵ -Cu₃Sn相の生成による体積減少によって起こる^{12,55,110-112)}。カーテンダルポイドはSn拡散を物理的に遮断する恐れがあるとともに、応力ひずみ印加時のクラック発生の起点にもなるため^{113,114)}、拡散反応時のポイドの抑制は大きな課題である。Zn添加には、 ϵ -Cu₃Sn相と α -Cu相との間にタイトな β -CuZn相を形成し、ポイドを著しく抑制する効果がある^{12,115)}。Fig. 13にZn添加がない場合とある場合の400 °CでのCu/Sn反応界面を比較したSEMおよび光顕組織写真を示す。 β -CuZn相によるポイド抑制効果は、実用線材のDT法線材においても確かめられている¹⁰⁶⁾。

3.7 その他の元素添加

特徴的な元素添加として、その他に結晶粒の微細化を促すものとしてMg^{107,116)}や、Nb₃SnとCu-Sn母材界面にGe-richの化合物相を形成するGe^{19,117)}などが報告されている。

4. おわりに

高いSn拡散駆動力はNb₃Sn層形成を促進する重要なファクターだが、高い駆動力はNb₆Sn₅相の生成も引き起こし、それがJ_cにほとんど寄与しない粗大なNb₃Sn結晶層割合の増加につながる。高J_c化には拡散対構造も含めた線材断面構造の最適化が重要である。Nb母相へのナノ析出相の導入や母相内部エネルギーの核生成への活用は、最近注目される概念で今後の高J_c化のブレークスルーに期待が寄せられる。元素添加による母材高強度化などの機能付与は、線材機能を材料組織制御から根本的に変えていく手法として興味深い。

参考文献

- 1) B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: "Superconductivity of Nb₃Sn," *Physical Review* **95** (1954) 1435-1435
- 2) M. J. Mehl: "A brief history of Strukturbericht symbols and other crystallographic classification schemes," *Journal of Physics: Conference Series* **1290** (2019) 012016

- 3) 岩崎博: "結晶構造データにおける記号法," *まてりあ* **8** (1969) 178-185
- 4) A. B. Kiss: "Thermoanalytical study of the composition of β -tungsten," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **54** (2004) 815-824
- 5) D. Dew-Hughes: "Superconducting A-15 compounds: A review," *Cryogenics* **15** (1975) 435-454
- 6) R. D. Blaugher, R. E. Hein, J. E. Cox and R. M. Waterstrat: "Atomic ordering and superconductivity in A-15 compounds," *Journal of Low Temperature Physics* **1** (1969) 539-561
- 7) G. F. Hardy and J. K. Hulm: "Superconducting silicides and germanides," *Physical Review* **89** (1953) 884-884
- 8) G. F. Hardy and J. K. Hulm: "The superconductivity of some transition metal compounds," *Physical Review* **93** (1954) 1004-1016
- 9) B. T. Matthias, E. A. Wood, E. Corenzwit and V. B. Bala: "Superconductivity and electron concentration," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1** (1956) 188-190
- 10) E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias and E. Corenzwit: " β -Wolfram structure of compounds between transition elements and aluminum, gallium and antimony," *Acta Crystallographica* **11** (1958) 604-606
- 11) M. J. R. Sandim *et al.*: "Grain boundary segregation in a bronze-route Nb₃Sn superconducting wire studied by atom probe tomography," *Superconductor Science and Technology* **26** (2013) 055008
- 12) N. Banno, T. Morita, Z. Yu, T. Yagai and K. Tachikawa: "Effect of Zn addition and Ti doping position on the diffusion reaction of internal tin Nb₃Sn conductors," *Superconductor Science and Technology* **32** (2019) 115017
- 13) X. Xu, M. Sumption, X. Peng and E. W. Collings: "Refinement of Nb₃Sn grain size by the generation of ZrO₂ precipitates in Nb₃Sn wires," *Applied Physics Letters* **104** (2014) 082602
- 14) X. Xu: "A review and prospects for Nb₃Sn superconductor development," *Superconductor Science and Technology* **30** (2017) 093001
- 15) X. Xu, X. Peng, J. Rochester, J. Y. Lee and M. Sumption: "High critical current density in internally-oxidized Nb₃Sn superconductors and its origin," *Scripta Materialia* **186** (2020) 317-320
- 16) T. Takeuchi and K. Inoue: "V₃Si multifilamentary superconductor produced by a modified bronze process," *Journal of Applied Physics* **74** (1993) 6454-6456
- 17) T. Takeuchi, K. Inoue, M. Kosuge, Y. Iijima and K. Watanabe: "V₃Si multifilamentary superconductor with high overall J_c," *Advances in Cryogenic Engineering Materials* **40** (1994) 891-898
- 18) T. Takeuchi *et al.*: "Microstructure and electromagnetic characteristics of multifilament V₃Si superconductors," *Journal of the Japan Institute of Metals* **62** (1998) 727-734
- 19) K. Tachikawa, M. Terada, M. Endo and Y. Miyamoto: "Bronze-processed Nb₃Sn with addition of germanium to matrix," *Cryogenics* **33** (1993) 205-208
- 20) N. Banno, Y. Miyamoto and K. Tachikawa: "New IT-processed Nb₃Sn wires with Cu alloy matrix," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **27** (2017) 6000205
- 21) H. Wada, M. Kimura and K. Tachikawa: "Superconducting properties of the composite-processed Nb₃Sn superconductor with the Cu-Sn-Zn matrix," *Journal of Materials Science* **13** (1978) 1943-1950
- 22) Y. Hishinuma *et al.*: "Fabrication and superconducting properties of the bronze-processed Nb₃Sn multifilamentary wire using Cu-Sn-Zn alloy matrix," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **25** (2015) 6000804
- 23) Y. Hishinuma, H. Taniguchi and A. Kikuchi: "Bronze processed Nb₃Sn

- multifilamentary wires using various Cu-Sn-Zn solid solution strengthened bronze alloy matrices,” *Journal of the Japan Institute of Metals* **80** (2016) 473-479
- 24) K. Tachikawa, N. Banno and Y. Miyamoto: “Fabrication of new Nb₃Sn wires through brass method,” *Physics Procedia* **65** (2015) 161-164
 - 25) N. Banno, Y. Miyamoto and K. Tachikawa: “Multifilamentary Nb₃Sn wires fabricated through internal diffusion process using brass matrix,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **26** (2016) 6001504
 - 26) K. Tachikawa and Y. Tanaka: “Superconducting critical currents of V₃Ga wires made by a new diffusion process,” *Japanese Journal of Applied Physics* **6** (1967) 782
 - 27) E. Nembach and K. Tachikawa: “An electron microscope investigation of the flux pinning centres in superconducting V₃Ga tapes,” *Journal of the Less Common Metals* **19** (1969) 359-367
 - 28) A. R. Kaufmann and J. J. Pickett: “Multifilament Nb₃Sn superconducting wire,” *Journal of Applied Physics* **42** (1971) 58
 - 29) M. Suenaga: “Metallurgy of Continuous Filamentary A15 Superconductors,” in *Superconductor materials science: metallurgy, fabrication, and applications* (eds. Forner, S. & Schwartz, B. B.) (Springer New York, NY, 1981). 201-274 doi:10.1007/978-1-4757-0037-4_4
 - 30) X. Xu, X. Peng, M. Sumption and E. W. Collings: “Recent progress in application of internal oxidation technique in Nb₃Sn strands,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **27** (2017) 6000105
 - 31) S. Balachandran *et al.*: “Beneficial influence of Hf and Zr additions to Nb₄ at %Ta on the vortex pinning of Nb₃Sn with and without an O source,” *Superconductor Science and Technology* **32** (2019) 044006
 - 32) C. van Beijnen and J. Elen: “Potential fabrication method of superconducting multifilament wires of the A-15 type,” *IEEE Transactions on Magnetics* **11** (1975) 243-246
 - 33) J. D. Elen, C. A. M. van Beijnen and C. A. M. van der Klein: “Multifilament V₃Ga and Nb₃Sn superconductors produced by the ECN-technique,” *IEEE Transactions on Magnetics* **13** (1977) 470-473
 - 34) J. H. Lindenhovius and E. M. Hornsveld: “Progress in the development of Nb₃Sn conductors based on the ‘Powder in Tube’ method with finer filaments,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **9** (1999) 1451-1454
 - 35) T. Wong and C. V. Renaud: “Ti and Ta additions to Nb₃Sn by the powder in tube process,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **11** (2001) 3584-3587
 - 36) B. Bordini *et al.*: “Extensive characterization of the 1 mm PIT Nb₃Sn strand for the 13-T FRESCA2 magnet,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **22** (2012) 6000304
 - 37) L. R. Motowidlo, E. Barzi, D. Turrioni, N. Cheggour and L. F. Goodrich: “An octagonal architecture for high strength PIT Nb₃Sn conductors,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **19** (2009) 2598-2601
 - 38) A. Devred *et al.*: “Challenges and status of ITER conductor production,” *Superconductor Science and Technology* **27** (2014) 044001
 - 39) N. Mitchell, M. Breschi and V. Tronza: “The use of Nb₃Sn in fusion: lessons learned from the ITER production including options for management of performance degradation,” *Superconductor Science and Technology* **33** (2020) 054007
 - 40) J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field, P. Cisek and S. Hong: “High field Nb₃Sn conductor development at Oxford superconducting technology,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **13** (2003) 3470-3473
 - 41) X. Xu, E. Collings, M. Sumption, C. Kovacs and X. Peng: “The effects of Ti addition and high Cu/Sn ratio on Tube Type (Nb, Ta)₃Sn strands, and a new type of strand designed to reduce unreacted Nb ratio,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **24** (2014) 12-15
 - 42) K. Egawa, Y. Kubo, N. Takayuki, T. Sone and B. Ikeda: “Development of Internal-tin Processed Nb₃Sn Superconducting Wires,” *TEION KOGAKU (Journal of the Cryogenic Society of Japan)* **39** (2004) 391-398
 - 43) S. Kawashima *et al.*: “Development of a high current density distributed tin method Nb₃Sn wire,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **30** (2020) 6000105
 - 44) M. Sugimoto *et al.*: “Development of high-performance Cu-Nb/Nb₃Sn wires for various high field magnets,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31** (2021) 1-5
 - 45) J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field and S. Hong: “Development of internal Tin Nb₃Sn conductor for fusion and particle accelerator applications,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17** (2007) 2560-2563
 - 46) M. B. Field, Y. Zhang, H. Miao, M. Gerace and J. A. Parrell: “Optimizing Nb₃Sn conductors for high field applications,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **24** (2014) 6001105
 - 47) H. Veringa, E. M. Hornsveld and P. Hoogendam: “Optimization of High Current Density A-15 Superconductors Made by the ECN Powder Method,” *Advances in Cryogenic Engineering Materials* **30** (1984) 813-821
 - 48) A. Godeke, A. den Ouden, A. Nijhuis and H. H. J. ten Kate: “State of the art powder-in-tube niobium-tin superconductors,” *Cryogenics* **48** (2008) 308-316
 - 49) K. Asai, T. Yagai and N. Banno: “In-depth microstructural observation of the effect of Cu addition in Nb₃Sn,” *The papers of Technical Meeting on ‘Application of Superconductivity’, IEE Japan* **13-28** (2022) 67-70
 - 50) G. Lefranc and A. Müller: “Effect of copper additions to superconducting niobium-tin sinter materia,” *Journal of the Less Common Metals* **45** (1976) 339-342
 - 51) D. Uglietti, V. Abächerli, M. Cantoni and R. Flükiger: “Grain growth, morphology, and composition profiles in industrial Nb₃Sn wires,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17** (2007) 2615-2618
 - 52) I. Pong, L.-R. Oberli and L. Bottura: “Cu diffusion in Nb₃Sn internal tin superconductors during heat treatment,” *Superconductor Science and Technology* **26** (2013) 105002
 - 53) C. Scheuerlein, M. Di Michiel, G. A. Izquierdo and F. Buta: “Phase transformations during the reaction heat treatment of internal tin Nb₃Sn strands with high Sn content,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **18** (2008) 1754-1760
 - 54) C. Scheuerlein *et al.*: “Effect of the fabrication route on the phase and volume changes during the reaction heat treatment of Nb₃Sn superconducting wires,” *Superconductor Science and Technology* **33** (2020) 034004
 - 55) C. Sanabria *et al.*: “Controlling Cu-Sn mixing so as to enable higher critical current densities in RRP® Nb₃Sn wires,” *Superconductor Science and Technology* **31** (2018) 64001
 - 56) C. Segal, C. Tarantini, P. J. Lee and D. C. Larbalestier: “Improvement of small to large grain A15 ratio in Nb₃Sn PIT wires by inverted multistage heat treatments,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **279** (2017) 012019
 - 57) C. Segal *et al.*: “Evaluation of critical current density and residual resistance ratio limits in powder in tube Nb₃Sn conductors,”

- Superconductor Science and Technology **29** (2016) 085003
- 58) X. Xu: "Prospects for improving the critical current density of superconducting Nb₃Sn strands via optimization of Nb₃Sn fraction, stoichiometry, and grain size," Ph.D. dissertation (2016)
 - 59) K. Osamura, S. Ochiai, S. Kondo, M. Namatame and M. Nosaki: "Influence of third elements on growth of Nb₃Sn compounds and on global pinning force," *Journal of Materials Science* **21** (1986) 1509-1516
 - 60) T. Laurila, V. Vuorinen, A. K. Kumar and A. Paul: "Diffusion and growth mechanism of Nb₃Sn superconductor grown by bronze technique," *Applied Physics Letters* **96** (2010) 231910
 - 61) S. Santra *et al.*: "Insight into the effect of Ti-addition on diffusion-controlled growth and texture of Nb₃Sn intermetallic superconductor phase," *Materialia* **6** (2019) 100276
 - 62) C. Tarantini *et al.*: "Composition and connectivity variability of the A15 phase in PIT Nb₃Sn wires," *Superconductor Science and Technology* **28** (2015) 095001
 - 63) A. Godeke: "Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors," Ph.D. dissertation (2005)
 - 64) M. T. Naus: "Optimization of Internal-Sn Nb₃Sn Composites," Ph.D. dissertation (2002)
 - 65) S. Martin *et al.*: "The crystal structure of (Nb_{0.75}Cu_{0.25}) Sn₂ in the Cu-Nb-Sn system," *Intermetallics* **80** (2017) 16-21
 - 66) S. C. Hopkins, A. Baskys, A. Ballarino, J. Lachmann and A. Leineweber: "Phase evolution during heat treatment of Nb₃Sn wires under development for the FCC study," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31** (2021) 6000706
 - 67) V. M. Pan, V. I. Latysheva, Y. N. Litvinenko, V. S. Flis and V. V. Gorskii: "Phase equilibria and superconductive properties in niobium-tin-copper alloys," *Physics of Metals and Metallography* **49** (1980) 170-173
 - 68) W. L. Neijmeijer and B. H. Kolster: "The Ternary System Nb-Sn-Cu at 675 °C," *International Journal of Materials Research* **78** (1987) 730-737
 - 69) T. Yamashina and M. Kajihara: "Quantitative Explanation for Uphill Diffusion of Sn during Reactive Diffusion between Cu-Sn Alloys and Nb," *Materials Transactions* **47** (2006) 829-837
 - 70) M. Li, Z. Du, C. Guo and C. Li: "Thermodynamic optimization of the Cu-Sn and Cu-Nb-Sn systems," *Journal of Alloys and Compounds* **477** (2009) 104-117
 - 71) A. Ballarino and L. Bottura: "Targets for R&D on Nb₃Sn conductor for high energy physics," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **25** (2015) 6000906
 - 72) X. Xu *et al.*: "The strong influence of Ti, Zr, Hf solutes and their oxidation on microstructure and performance of Nb₃Sn superconductors," *Journal of Alloys and Compounds* **857** (2021) 158270
 - 73) X. Xu, J. Rochester, X. Peng, M. Sumption and M. Tomsic: "Ternary Nb₃Sn superconductors with artificial pinning centers and high upper critical fields," *Superconductor Science and Technology* **32** (2019) 02LT01
 - 74) "Ellingham diagram," <https://sites.google.com/site/catcalphase/home/ellingham> (Accessed 2022-12-20)
 - 75) J. Rochester, M. Ortino, X. Xu, X. Peng and M. Sumption: "The Roles of Grain Boundary Refinement and Nano-Precipitates in Flux Pinning of APC Nb₃Sn," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31** (2021) 8000205
 - 76) M. Ortino *et al.*: "Evolution of the superconducting properties from binary to ternary APC-Nb₃Sn wires," *Superconductor Science and Technology* **34** (2021) 035028
 - 77) D. Dew-Hughes: "Flux pinning mechanisms in type II superconductors," *Philosophical Magazine* **30** (1974) 293-305
 - 78) H. Sekine, K. Tachikawa and Y. Iwasa: "Improvements of current-carrying capacities of the composite-processed Nb₃Sn in high magnetic fields," *Applied Physics Letters* **35** (1979) 472-473
 - 79) K. Tachikawa, T. Asano and T. Takeuchi: "High-field superconducting properties of the composite-processed Nb₃Sn with Nb-Ti alloy cores," *Applied Physics Letters* **39** (1981) 766-768
 - 80) C. Tarantini *et al.*: "Origin of the enhanced Nb₃Sn performance by combined Hf and Ta doping," *Scientific Reports* **11** (2021) 17845
 - 81) N. Banno, T. Morita, T. Yagai and S. Nimori: "Influence of parent Nb-alloy grain morphology on the layer formation of Nb₃Sn and its flux pinning characteristics," *Scripta Materialia* **199** (2021) 113822
 - 82) S. Balachandran *et al.*: "Developments and progress in Nb₃Sn wires with commercial Nb₄Ta1Hf alloy," in *Applied Superconductivity Conference 2022* (2022) .3MOr2B-04
 - 83) J. W. Christian: "The classical theory of nucleation," in *The theory of transformations in metals and alloys. I. Equilibrium and general kinetic theory* (Elsevier, 2002) . 422-479 doi:10.1016/B978-0-08-044019-4.X5000-4
 - 84) N. Banno *et al.*: "Relationship between BCC-deformation, transformation temperature and microstructure in Nb₃Al wires," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17** (2007) 2688
 - 85) M. Suenaga and K. M. Ralls: "Some superconducting properties of Ti-Nb-Ta ternary alloys," *Journal of Applied Physics* **40** (1969) 4457-4463
 - 86) M. Suenaga, W. Sampson and T. Luhman: "Fabrication techniques and properties of multifilamentary Nb₃Sn conductors," *IEEE Transactions on Magnetics* **17** (1981) 646-653
 - 87) J. D. Livingston: "Grain size in A-15 reaction layers," *Physica Status Solidi (a)* **44** (1977) 295-301
 - 88) M. Suenaga: "Optimization of Nb₃Sn," *IEEE Transactions on Magnetics* **21** (1985) 1122-1128
 - 89) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima: "Composite-processed Nb₃Sn with titanium addition to the matrix," *Journal of Applied Physics* **53** (1982) 5354-5356
 - 90) B. B. Goodman: "Type II superconductors," *Reports on Progress in Physics* **29** (1966) 302
 - 91) M. Suenaga, D. O. Welch, R. L. Sabatini, O. F. Kammerer and S. Okuda: "Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of 'bulk' pure and alloyed Nb₃Sn produced by the bronze process," *Journal of Applied Physics* **59** (1986) 840-853
 - 92) H. Sekine, K. Itoh and K. Tachikawa: "A study of the H_{c2} enhancement due to the addition of Ti to the matrix of bronze-processed Nb₃Sn superconductors," *Journal of Applied Physics* **63** (1988) 2167-2170
 - 93) R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore and F. Buta: "Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires," *Cryogenics* **48** (2008) 293-307
 - 94) W. Goldacker and R. Flükiger: "Phase transitions and superconducting properties of binary and Ti, Ta, Ga and H alloyed Nb₃Sn," *Physica B +C* **135** (1985) 359-363
 - 95) C. Tarantini, Z.-H. Sung, P. J. Lee, A. K. Ghosh and D. C. Larbalestier: "Significant enhancement of compositional and superconducting homogeneity in Ti rather than Ta-doped Nb₃Sn," *Applied Physics Letters* **108** (2016) 042603
 - 96) S. M. Heald *et al.*: "Evidence from EXAFS for Different Ta/Ti Site

- Occupancy in High Critical Current Density Nb₃Sn Superconductor Wires,” Scientific Reports **8** (2018) 4798
- 97) C. Tarantini *et al.*: “Ta, Ti and Hf effects on Nb₃Sn high-field performance: Temperature-dependent dopant occupancy and failure of Kramer extrapolation,” Superconductor Science and Technology **32** (2019) 124003
- 98) F. Buta *et al.*: “Very high upper critical fields and enhanced critical current densities in Nb₃Sn superconductors based on Nb-Ta-Zr alloys and internal oxidation,” Journal of Physics: Materials **4** (2021) 025003
- 99) E. Drost, W. Specking and R. Flükiger: “Comparison of superconducting properties and residual resistivities of bronze processed Nb₃Sn wires with Ta, Ti and Ni+Zn additives,” IEEE Transactions on Magnetics **21** (1985) 281-284
- 100) C. Senatore, V. Abächerli, M. Cantoni and R. Flükiger: “Distribution of T_c from calorimetry and the determination of Sn gradients in bronze route Nb₃Sn wires with an internal and external Ti source,” Superconductor Science and Technology **20** (2007)
- 101) E. N. Popova, I. L. Deryagina and E. G. Valova-Zaharevskaya: “The Nb₃Sn layers formation at diffusion annealing of Ti-doped multifilamentary Nb/Cu-Sn composites,” Cryogenics **63** (2014) 63-68
- 102) I. L. Deryagina, E. N. Popova, E. I. Patrakov and E. G. Valova-Zaharevskaya: “Effect of Nb₃Sn layer structure and morphology on critical current density of multifilamentary superconductors,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **440** (2017) 119-122
- 103) T. Morita, T. Yagai and N. Banno: “Impact of Ti-doping position on Nb₃Sn layer formation in internal Sn-processed Nb₃Sn superconducting wires,” Cryogenics **122** (2022) 103420
- 104) M. Naka, J. C. Schuster, I. Nakade and S. Urai: “Determination of the liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti,” Journal of Phase Equilibria **22** (2001) 352-356
- 105) N. Banno, Y. Miyamoto and K. Tachikawa: “Microstructural study of brass matrix internal tin multifilamentary Nb₃Sn superconductors,” Physica C: Superconductivity and Applications **546** (2018) 55-60
- 106) N. Banno, T. Morita, T. Yagai, S. Kawashima and Y. Murakami: “Fundamental study on the effect of Zn addition into Cu matrix in DT method Nb₃Sn conductors,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity **30** (2020) 6000705
- 107) Z. Yu, N. Banno, Y. Zhao and K. Tachikawa: “The effects of Mg doping on the microstructure and transport properties of internal tin-processed brass matrix Nb₃Sn superconductors,” Superconductor Science and Technology **32** (2019) 035003
- 108) M. Dhakarwal *et al.*: “Influence of Zn addition in Cu matrix on the mechanical and superconducting properties of Nb₃Sn conductor,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity **32** (2022) 6001605
- 109) N. Banno *et al.*: “Metallographic and bending strain property analysis for DEMO candidate Nb₃Sn wires in Japan,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (2023) submitted
- 110) S. Mattafirri, E. Barzi, F. Fineschi and J. M. Rey: “Kinetics of phase growth in the Cu-Sn system and application to composite Nb₃Sn strands,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity **13** (2003) 3418-3421
- 111) C. Scheuerlein, M. Di Michiel and A. Haibel: “On the formation of voids in internal tin Nb₃Sn superconductors,” Applied Physics Letters **90** (2007) 3-6
- 112) I. Pong *et al.*: “Microstructure development in Nb₃Sn (Ti) internal tin superconducting wire,” Journal of Materials Science **43** (2008) 3522-3530
- 113) M. K. Sheth *et al.*: “Procedures for evaluating filament cracking during fatigue testing of Nb₃Sn strand,” AIP Conference Proceedings **1435** (2012) 201-208
- 114) C. Barth *et al.*: “Quantitative correlation between the void morphology of niobium-tin wires and their irreversible critical current degradation upon mechanical loading,” Scientific Reports **8** (2018) 6589
- 115) T. Morita, T. Yagai and N. Banno: “Microstructural study on Sn-Zn/Cu-Ti diffusion reaction for internal tin Nb₃Sn conductor development,” Journal of Alloys and Compounds **848** (2020) 155465
- 116) K. Togano, T. Asano and K. Tachikawa: “Effects of magnesium addition to the CuSn matrix in the composite-processed Nb₃Sn superconductor,” Journal of The Less-Common Metals **68** (1979) 15-22
- 117) N. Banno *et al.*: “Effects of element addition into Cu matrix for IT-processed Nb₃Sn wires,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity **28** (2018) 6000905

伴野信哉



1970年6月生。1994年横浜国立大学工学部電子情報工学科卒業。1999年同大学院工学研究科博士課程後期（電子情報工学専攻）修了。同年科学技術庁金属材料技術研究所（現（国研）物質・材料研究機構）入所。2003年11月～2004年10月ジュネーブ大学訪問研究員。主に化合物系超電導材料・線材開発，超電導接続技術開発に従事。低温工学・超電導学会，応用物理学会，日本金属学会，電気学会会員。博士（工学）。