

Pb・CdフリーNbTi/Nb₃Sn超伝導接合技術の開発

伴野 信哉^{*1,†}

Development of Pb- and Cd-free NbTi/Nb₃Sn superconducting joint technology

Nobuya BANNO^{*1,†}

Synopsis: This paper reviews the topic on Pb- and Cd-free NbTi/Nb₃Sn superconducting joint technology and the related technologies. The key to the Pb-free joining process is the use of a high-temperature tolerable Nb superconducting alloy as an intermediate material, which enables metallic bonding between the Nb₃Sn wire and the Nb superconducting alloy intermediate material by chemical reaction and between the NbTi wire and the Nb superconducting alloy intermediate material by pressure welding. As a result, the NbTi/Nb₃Sn superconducting joint is realized. This novel technology is expected to be used in the world's first lead-free environmentally friendly NMR superconducting magnets.

Keywords: NbTi, Nb₃Sn, NMR, Pb-free, Superconducting joint

(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version) 電子版のみカラーを希望の場合は表記のこと

1. はじめに

ご承知の通り、核磁気共鳴 (NMR) 装置は強い磁場の中に試料を置き、原子核スピンの共鳴現象を観測することで、物質の分子構造を原子レベルで解析する装置である。NMR 分析装置は、分子構造だけでなく、分子間や分子内相互作用、分子の運動性などの情報を得ることができ、生命科学、化学、材料科学、医薬品開発、食品開発等の分野で世界的に広く利用されている¹⁾。特に、水溶液中で分子の動的立体構造を解析できる唯一の方法であるため、研究加速・高効率化が強く求められる創薬分野で、NMR 分析の重要性はますます高まっている²⁾。身近にはワインの産地偽装検査にも利用されている³⁾。

NMR の核磁気共鳴周波数は、磁場強度と相関があり、 $2\pi\nu = \gamma B$ (ν : 共鳴周波数、 γ : 核種に依存した磁気回転比に関わる比例定数、 B : 磁場) の関係式で表される。核種がプロトン (¹H) の場合、 $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるため、たとえばプロトン共鳴周波数 400 MHz は磁場で言うと約 9.4 T に相当する。

プロトン共鳴周波数、すなわち発生磁場は、NMR マグネット開発の上でも非常に重要な指標である。共鳴周波数

が 400 MHz 以下の場合、発生磁場が 9.4 T 以下であることから、マグネットは臨界磁場が約 11 T@4.2 K の一般的な Nb-47wt%Ti 合金線材⁴⁾で構成できる。しかしそれ以上の共鳴周波数の場合には NbTi 合金では対応できない。その場合現状においては、高磁場分担のために (範囲として概ね~1 GHz すなわち 23.5 T) 製造性・コストパフォーマンスの点で優れる Nb₃Sn 超伝導線材が使用される。NMR マグネットの研究開発分野では、共鳴周波数が 1 GHz を超える装置の開発が国内外で非常に活発に行われ、国内では、未来社会創造事業といった国家プロジェクトの一環として進められている⁵⁻⁷⁾。一方で市場規模の点では 400~600MHz (磁場 9.4~14T) のミドルクラス NMR 装置の普及拡大が重要で、これらのミドルクラス装置は研究機関や産業界において広く利用されており、その需要が高いことから市場の成長に寄与すると考えられている。

よく知られたとおり、NMR 装置は極めて微弱な NMR 信号を検出する必要がある。磁石電源のノイズは NMR 信号検出の妨げになるので、電磁石を無電源で運転する特殊な運転 (永久電流運転) や永久磁石 (超伝導バルク体も含む) による励磁、あるいは磁場安定度を十分確保した電源励磁による手法⁸⁾が利用されるが、多くの場合には NMR 測定は永久電流運転で行われており、その場合には超伝導線同士をゼロ抵抗接続、すなわち超伝導接続する必要がある。先に述べたとおり、高磁場 NMR マグネットは NbTi および Nb₃Sn マグネットで構成する必要があり、必ず NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続を組み込まなければならない。

本質的に異種超伝導体同士の超伝導接続は、両者の生成

Received March 25, 2025 (受付日)

^{*1} 物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究センター
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Research Center for Energy and Environmental Materials
(GREEN), 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.58.000 (58 巻 000 頁掲載, を示す)

条件・性質が異なるために難しい。酸素アニーリングが必要な酸化物超伝導体と酸素を嫌う Nb 系超伝導体の接続は言うまでもなく、酸素アニーリングを必要としない NbTi/Nb₃Sn 接続の場合であっても簡単なことではない。Nb₃Sn 層は 650~700℃ 辺りで拡散合成により生成する必要があり、そうした高温で NbTi を熱処理すれば、NbTi が再結晶・粒成長してしまい、せっかく形成されたナノ α-Ti 相の Nb への再固溶、転位等のナノ結晶欠陥の消失、場合によっては Cu 母材と Ti との相互拡散による不均質化によって⁹⁾、性能が大きく低下してしまうためである。従って通常高磁場 NMR マグネット製造では、Nb₃Sn コイルを別に熱処理して、後工程で NbTi コイルと超伝導接続する処理が行われる。このとき Nb₃Sn 超伝導体が硬くてろい化合物体であることが問題である。延性のある Nb 合金の場合、圧接等で塑性変形し、表面に活性な新生面を露出させ両金属を接合することが可能であるが、Nb₃Sn はその機械的性質のため NbTi と機械的に接合することができない。こうした背景の中、30 年以上も前に開発された後述の鉛 (Pb) 系超伝導はんだを用いた接続手法^{10,11)}が、実用的 NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続技術として今なお利用されているのが現状である。

Pb は RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令¹²⁾において厳しい環境規制の対象である。除外申請などの対応に大きな手間とコストがかかっており、どのメーカーも対応に苦慮している。強調すべきは、Pb 系超伝導はんだを用いた接続技術がほぼすべての高磁場 NMR マグネットに使用されていることである。もしそれを Pb フリーの超伝導接続に置き換えることができれば、世界初の Pb フリー高磁場 NMR 装置が実現されることとなり、それを機に Pb が RoHS の適用除外から外れることになれば、NMR 超伝導マグネット市場に大きな変化をもたらすかもしれない。

本研究では、Nb 系超伝導合金に耐熱性という機能を発現させ、これを媒介材料とすることで Pb 系超伝導はんだフリーの NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続を実現する手法を提案する¹³⁾。本稿では、関連する技術内容について概説する。

2. 超伝導はんだを用いた Nb 系超伝導体接続技術

低温超伝導線材の超伝導接続技術については、向山氏の解説論文¹⁴⁾、または SUST のレビュー論文 (2015 年までの情報であるが)¹⁵⁾に詳しく書かれているのでそちらを参考にされたい。ここでは超伝導はんだによる接続技術に絞り、主に材料学的な問題点に焦点を当てて概説する。

NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続で一番の問題点は、Nb₃Sn が固くて脆い化合物超伝導体であることである。体心立方体である NbTi 合金には優れた展延性があり、強加工にも耐えうる。一般に Nb 系合金は酸素親和性が高く、表面が強固な酸化被膜に覆われている。超伝導接続には、化学的に活

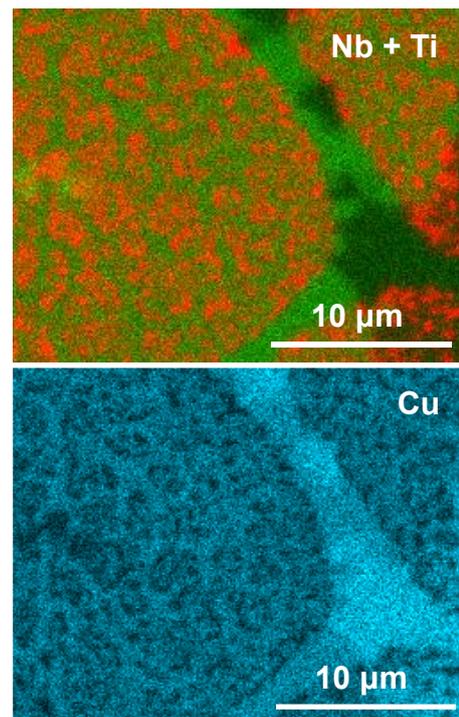


Fig. 1 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) Nb (red), Ti (Green), and Cu (blue) maps of the NbTi filament in Standard Reference Material (SRM) NbTi wire after heat treatment at 685 °C/100 h.

性な新生面同士をシームレスにつなぐことが必要であるが、NbTi 合金同士であれば、圧接等によって新生面を露出し超伝導接続することが可能である。一方、化合物体である Nb₃Sn ではその方法は利用できない。

また、NbTi は Nb 系合金であるから、Nb₃Sn を生成する際に NbTi との界面にも化学反応で Nb₃Sn 層を形成して両者を金属結合するというのも可能ではあるが、Nb₃Sn を生成するような温度では、NbTi が再結晶・粒成長し NbTi 自身の性能が劣化してしまう。さらに Fig. 1 に示すように、NbTi 多芯線の母材である Cu が Ti と相互拡散を起こし、NbTi 組織が不均一になるという問題もある^{9),13)}。

こうした背景の中、これらの問題を解決する Nb 系超伝導線材の簡便な接合方法として、Pb 系超伝導はんだを用いた手法が考案された^{10,11)}。中でも、比較的性能の良い Pb-Bi 系はんだが使用されることが一般的である。Pb-55.5wt%Bi は臨界温度 8.5 K、臨界磁場では 1.7 T 程度、臨界電流密度は 0.5 T で概ね 100A/mm² であることが報告されている¹⁶⁾。

繰り返しになるが、超伝導接続で重要なのは、界面に酸化物層などのない金属結合が実現され超伝導電子が途切れることなく流れることである。Nb 系合金は大気に触れると容易に表面に酸化被膜を生成してしまうので、Cu 母材を化学エッチングして NbTi フィラメントあるいは Nb₃Sn

フィラメントを不用意に大気に露出するべきではない。そこで当該はんだ接合技術では、Cu が容易に Sn 浴に溶解する性質を利用して、

- まず接続部位となる線材端部を Sn 浴に浸漬し Cu 母材を Sn に置換させる (第 1 ステップ)
 - 次にフィラメントが Sn コーティングされた端部を Pb-Bi などの超伝導はんだ浴に浸漬し Sn を Pb-Bi に置換する (第 2 ステップ)
 - 最後に接続する 2 本の線材の端部をケースに組み込み、Pb-Bi を充填して接合部位を形成する (第 3 ステップ)
- という手法が提示されている^{10),11)}。このようにすれば、超伝導フィラメントが大気に露出されることがないため、Pb-Bi と Nb 系超伝導体との間で超伝導接続が実現され、結果的に Pb-Bi 超伝導はんだを介して Nb 系超伝導線材同士の良好な超伝導接続が実現される。Fig. 2 に超伝導はんだを用いた NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続の模式図を示す。超伝導はんだ接合には Pb-Bi の他、Cd を含むウッドメタルを使うことも可能である¹⁷⁾。

一方で、地球環境配慮の世界的な要請から、製造業では Pb・Cd フリー化が積極的に進められている。こうした背景の中、当然超伝導接続に資する Pb・Cd フリーの超伝導はんだの研究も進められた。比較的有効なはんだとして、In-Sn-Bi が報告されている¹⁸⁾⁻²⁰⁾。しかし臨界磁場は 0.2 T 程度と低く、さらに In-Sn-Bi を用いた NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続の成功例も報告されていない。現状において、Pb-Bi を代替できるほどの優れた性能を持つ超伝導はんだは見つかっていない。

3. 耐熱性 Nb 系超伝導体と超伝導接続への適用

3.1 耐熱性 Nb 系超伝導体

これまで、NbTi 合金の再結晶温度あるいは α -Ti の消失温度が 650°C 程度と低いことから、Nb₃Sn と NbTi とを高温での化学反応によって接合処理するという発想がそもそもなかった。他の Nb 合金も同様に高い再結晶温度は有してないと考えられていた。そうした背景から、もともと耐熱性の超伝導材料を媒介材料として、高温で Nb₃Sn と化学的に接合、室温圧接で NbTi と機械的に接合することはできないかと考えていたところ、2019 年に Nb₃Sn 線材の研究でちょっとした興味深い研究結果が報告された²¹⁾。それは、Nb/Sn-Cu 拡散反応において、Nb 母相に Ta-Hf を添加すると、生成される Nb₃Sn の結晶組織が微細化されるというものであった。第 2 種超伝導体である Nb₃Sn では主要な磁束ピン止め中心は結晶粒界であり²²⁾⁻²⁶⁾、結晶組織の微細化による Nb₃Sn 線材高性能化は、以前から大きなトピックであったため、この研究成果は瞬間に世界的な注目を集めることとなった。しかし現象的に興味深かった点は、Ta-Hf を添加した Nb が Nb₃Sn 生成のための 650°C の高温熱処理を経験した後も、微細な Nb 組織を残していたという点で

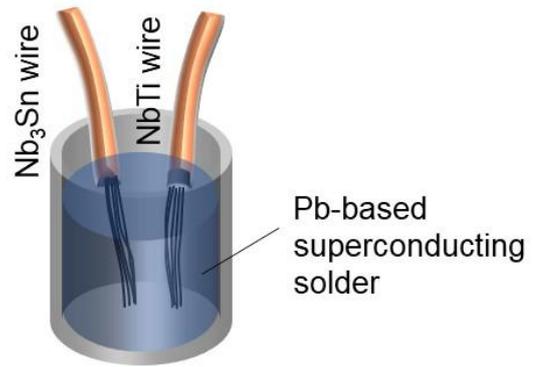


Fig. 2 Schematic illustration of Nb₃Sn and NbTi superconducting joint with Pb-system superconducting solder.

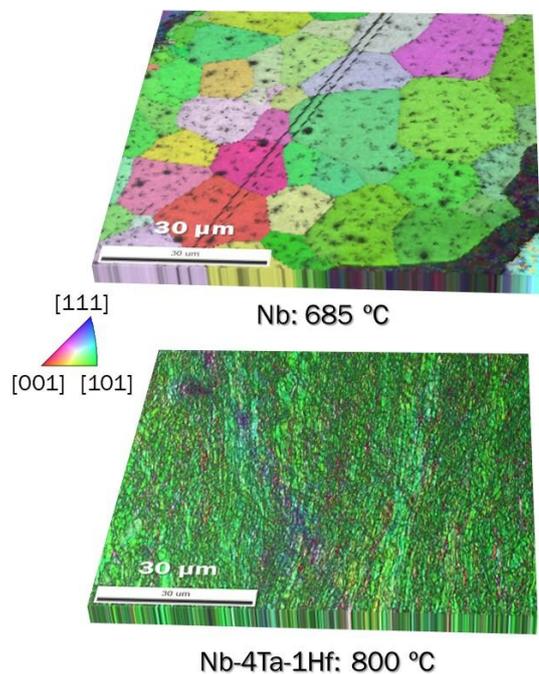


Fig. 3 EBSD IPF and IQ maps of the microstructure of pure Nb and Nb-4at%Ta-1at%Hf alloy after severe deformation and annealing at 685 °C/200 h and 800 °C/3 h¹³⁾, respectively.

あった。この結果を最初に見たとき、特性の優れた耐熱性の Nb 超伝導合金があれば、Nb₃Sn/NbTi の媒介材料として使えるのではないかと考えたことが本研究のきっかけである。

そこで早速、元素周期律表での Nb 周囲の遷移元素の添加効果について調べた。Fig. 3 に強加工した純 Nb および Nb-4at%Ta-1at%Hf 合金について、それぞれ 685°C×200 h、800°C×3h の高温処理を施した後の EBSD (結晶方位解析) の Inverse Pole Figure (IPF) マップを、Image Quality (IQ) (結晶性を反映) マップと重ねて示す¹³⁾。純 Nb では 685°C の熱

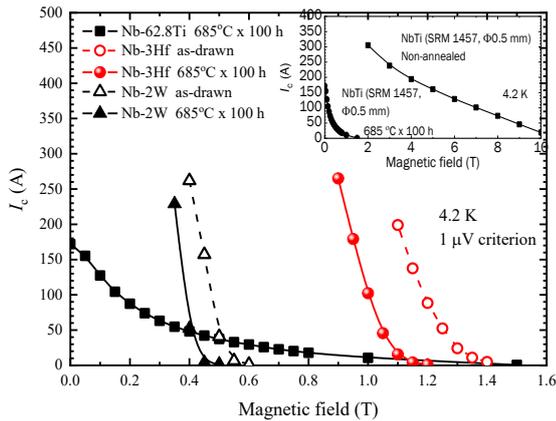


Fig. 4 Critical current (I_c) vs. magnetic field of some Nb-alloy samples¹³⁾. Nb-3Hf and Nb-2W are tapes with dimensions of $4.17 \text{ mm}^w \times 0.33 \text{ mm}^t$ and $3.27 \text{ mm}^w \times 0.186 \text{ mm}^t$, respectively. The data of NbTi SRM-1457 wire (Nb-62.8Ti) after the heat-treatment was also included as a reference. The inset is the comparison of I_c in NbTi SRM-1457 wire before and after the heat-treatment.

処理で粒成長が見られるのに対し、Nb-4at%Ta-1at%Hf 合金では転位等の集合組織を反映していると考えられる微細組織が、 800°C の高温を経ても残存していることが確認される。この材料の再結晶温度が 850°C から 1000°C 程度であることもわかった²⁷⁾。

Fig. 4 に W 添加試料と Hf 添加試料（共に Cu 被覆単芯テープ線材。それぞれのサイズは $4.17 \text{ mm}^w \times 0.33 \text{ mm}^t$ 、 $3.27 \text{ mm}^w \times 0.186 \text{ mm}^t$ ）の $685^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ 熱処理前後の試料の 4.2 K での臨界電流 (I_c) の磁場依存性を示す¹³⁾。Nb-3Hf、Nb-2W では、 685°C の熱処理後に若干臨界磁場の低下はみられるが、磁場を下げていくにつれ、急峻な I_c の立ち上がりが見られる。これは、磁束ピン止め中心となる転位等の結晶組織が、熱処理後も維持されていることを反映しているためと考えられる。ちなみに Nb-5Zr 合金は、文献によれば加工ままで 2 T 程度の臨界磁場を有するが^{28),29)}、加工性が乏しいため、インハウスではうまく加工できず評価できなかった。図にはリファレンスとして国立標準局 NIST の NbTi 標準試料 (SRM-1457, $\Phi 0.6 \text{ mm}$) (Nb-62.8Ti) の $685^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ 後の特性も示した（熱処理前後の I_c 比較は挿入図に示した）。Fig. 1 で示した通り、NbTi 組織が不均質化して、大幅な特性劣化が生じているのに対し、Hf 添加、W 添加では低磁界側も高 I_c を維持することがわかる。これらの元素添加では、Cu との相互拡散も見られない。Hf 添加と W 添加を比較すると、Hf 添加でより臨界磁場増大の効果が大きく有望である。

3.2 耐熱性 Nb 系超伝導体を用いた超伝導接続

耐熱性 Nb 超伝導合金 (high-temperature tolerable (HTT) Nb alloy) を用いることで、以下の基本的なステップで鉛

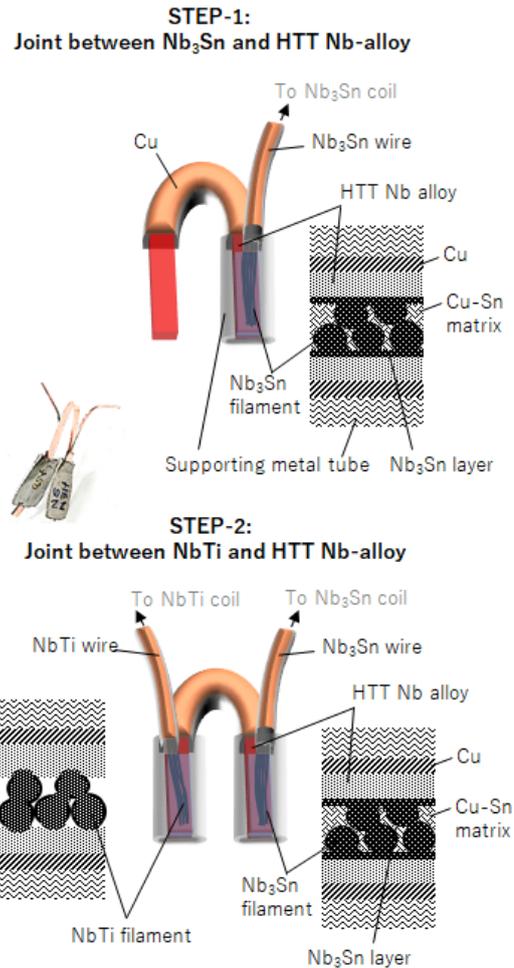


Fig. 5 Schematic diagram for joining process between NbTi and Nb₃Sn wires using high-temperature tolerable (HTT) Nb-alloy¹³⁾.

フリーの NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続が実現できる。模式図を Fig. 5 に示す¹³⁾。

- (Step 1) Nb 超伝導合金の片端表面と Nb₃Sn 超伝導フィラメントを、Nb₃Sn 生成熱処理と同時に化学反応で金属接合する（このとき Nb 超伝導合金の表面にも Nb₃Sn 相が形成される）。
- (Step 2) Nb 超伝導合金のもう一方の片端表面と、NbTi フィラメントを機械的な圧接で金属結合する。

Fig. 6 には、Nb-4Ta-1Hf と Nb₃Sn 線材の接続界面の SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による Nb と Sn の組成マップ像（重ね合わせ）を示す。ここでは Nb₃Sn 線材として、インハウスで作製した内部スズ法線材を使用した³⁰⁾。この結合では、高温熱処理を行い、Nb-4Ta-1Hf 側にも Nb₃Sn 層を形成することで Nb₃Sn フィラメ

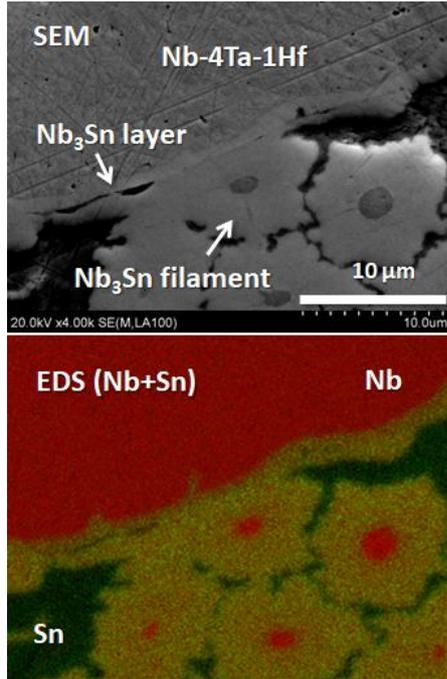


Fig. 6 SEM image and EDS map (overlay of Nb (red) and Sn (green)) at the interface between Nb-4Ta-1Hf and Nb₃Sn wire.

ントとの完全な金属結合が形成できることが重要な点である。

NbTi と Nb 超伝導合金の密着性は基本的には加工度・変形度に依存している。つまり両金属を塑性変形し、表面に活性な新生面を露出させることが重要である。ただし、過度の圧接変形によるフィラメントの断線には注意が必要である。なお、NbTi 同士の接合では、界面の接合状態を改善するのに 450°C 程度の焼鈍が有効であることが報告されており³¹⁾、焼鈍は耐熱 Nb 超伝導合金との接合状態の改善にも効果があると期待される。

NbTi チューブを媒介に溶接で NbTi 線と Nb₃Sn 線を低抵抗接合する研究も最近報告されているが、これも基本的には同じ概念である³²⁾。

3.3 接続ユニットの臨界電流特性

Fig. 7 に Nb-3Hf 合金を媒介材料とした NbTi/Nb-3Hf/Nb₃Sn 超伝導接続ユニットの通電試験により得られた I_c - B 特性の一例および 0.9 T での V - I 曲線 (log-log プロット) を示す。図には個別に準備した NbTi/Nb-3Hf 合金、Nb₃Sn/Nb-3Hf 合金接続ユニットの結果も併せて載せた。NbTi 線には NIST の標準試料 (SRM-1457, Φ 0.6 mm)、Nb₃Sn 線材には先と同様インハウスの内部スズ法線材を使用した。電圧は接続部直上に取り付けた電圧タップにより計測し、接続 I_c は電解基準による定義が適さないため、1 μ V の電圧基準で定義した。また V - I 曲線から $V=al^n$ で定義される n 値を 0.1~1 μ V の範囲で求めた。

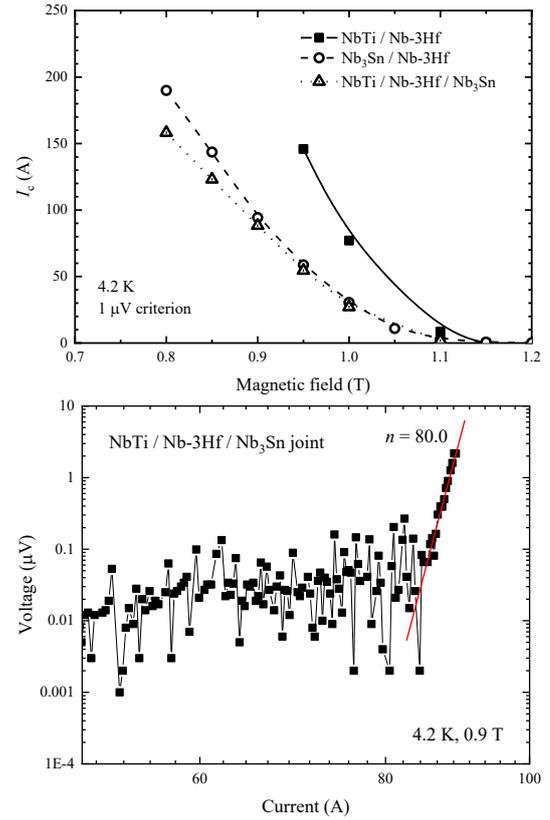


Fig. 7 Typical I_c - B characteristics of NbTi/Nb-3Hf/Nb₃Sn, NbTi/Nb-3Hf and Nb₃Sn/Nb-3Hf joint (reproduced from ref. ¹³⁾) and V - I curve of the NbTi/Nb-3Hf/Nb₃Sn joint at 0.9 T. The n -value determined in the range of 0.1 to 1 μ V is 80.

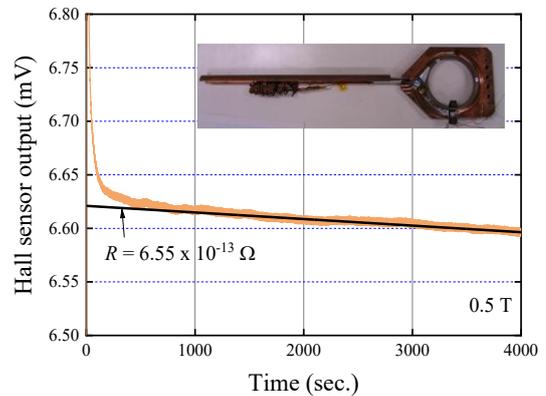


Fig. 8 Decay current and curve fitting at 4.2 K and 0.5 T for a loop sample composed of NbTi, Nb-3Hf and Nb₃Sn wires (reproduced from ref. ¹³⁾).

本試料では、NbTi/Nb-3Hf/Nb₃Sn 超伝導接続ユニットの I_c - B 特性は Nb₃Sn/Nb-3Hf 合金接続ユニットの I_c - B 特性とほぼ一致しており、接続ユニット全体の I_c が Nb₃Sn/Nb-3Hf 合金接続の特性の制約を受けていたと考えられる。

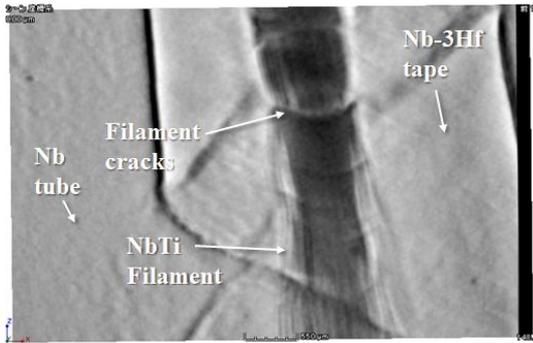


Fig. 9 An example of μ CT image of the joint part of the loop sample with joint between NbTi wire and Nb-3Hf tape.

I - I 曲線における超伝導遷移は極めてシャープで、良好な超伝導接続特性が実現されていることが伺える。例えば 0.9 T の曲線から求めた n 値は 80 であった。

3.4 電流減衰法による極微小抵抗測定

Fig. 7 に示されるように、通電試験による微小抵抗の計測は 0.1 μ V 程度 (抵抗でいえば 1 n Ω 程度) が限界で、それ以下の抵抗を測るにはループ回路を用いた電流減衰測定が必要である³³⁾⁻³⁵⁾。著者も関わる JST 未来社会創造事業プロジェクトでは、冷凍機冷却による電流減衰抵抗測定装置を開発しており、当該装置で 10⁻¹⁵ Ω 程度以下の抵抗測定も可能である³⁶⁾。Fig. 8 に当該試験装置にて測定した NbTi/Nb-3Hf/Nb₃Sn 接続ループ試料の電流減衰波形を示す。縦軸はホール電圧で、この値はループ内部の磁場、すなわちループ電流に比例する (電流はループ試料のインダクタンスから求められる)。ホール電圧とインダクタンスから求められた投入電流は 47 A だったが、投入後急激に減衰し最終的に安定した電流値は 16 A 程度となった。この電流値は、本接続試料を通電試験で測定したときの I_c とほぼ一致することは確認されている³⁷⁾。 I_c が想定より低かった原因については次節で簡単に説明する。インダクタンスを L 、抵抗を R とすると $L \frac{dI}{dt} = RI$ であるから、抵抗値は電流減衰が安定した後の電流減衰の傾きから計算される。その値は約 $6.55 \times 10^{-13} \Omega$ と見積もられ、本超伝導接続技術により NMR 装置で要求される抵抗値を十分満足する値が得られることが確かめられた。

3.5 μ CT による内部非破壊観察

X 線マイクロコンピュータトモグラフィ (μ CT) による観察は、非破壊の 3 次元微細構造解析に有効である。Fig. 9 は、前節のループ試料の NbTi/Nb-3Hf 接続部の μ CT 像の一例である。この像に示される通り、接続部内部で NbTi フィラメントが断線していることが確認され、これが I_c が想定より低かった原因と考えられる。このように μ CT を利用することで接合状態や損傷状態を確認することができる。

4. まとめ

本稿は、Pb・CdフリーNbTi/Nb₃Sn超伝導接合技術に関して 2023 年度科学技術インパクト賞をいただいたのを機に、その技術概要と関連技術を概説させていただいた。Pbフリー化の鍵は、耐熱性の Nb 超伝導合金を媒介材料として利用することであり、これにより Nb₃Sn 線材と Nb 超伝導合金媒介材料とは化学反応による金属結合、NbTi 線材と Nb 超伝導合金媒介材料とは圧接による金属結合が可能となり、結果的に NbTi/Nb₃Sn 超伝導接続が実現される。高磁場 NMR 超伝導磁石では、接続媒介材料として長らく Pb 系超伝導はんだが使用されてきた歴史があり、当該分野では Pb フリー化が切望されていた。SDGs (Sustainable Development Goals) の目標「12. つくる責任、つかう責任」にある通り、環境保全是持続社会を目指す上で重要な課題である。あらゆる製造業で Pb フリー化が進んでいる中で、本技術をシーズに NMR 超伝導磁石開発分野でも Pb フリー化の研究開発が活発となり、近い将来、Pb フリーの環境調和型 NMR 装置が実現されることを楽しみにしている。

参考文献

- 1) J. H. Ardenkjaer-Larsen, *et al.*: "Facing and Overcoming Sensitivity Challenges in Biomolecular NMR Spectroscopy," *Angewandte Chemie - International Edition* **54** (2015) 9162–9185
- 2) 鈴木 謙一: 「NMRと創薬研究」*生物工学会誌* **101** (2023) 501–505
- 3) P. A. Solovyev, *et al.*: "NMR spectroscopy in wine authentication: An official control perspective," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **20** (2021) 2040–2062
- 4) M. Suenaga and K. M. Ralls: "Some superconducting properties of Ti-Nb-Ta ternary alloys," *Journal of Applied Physics* **40** (1969) 4457–4463
- 5) H. Maeda, J. I. Shimoyama, Y. Yanagisawa, Y. Ishii and M. Tomita: "The MIRAI program and the new super-high field NMR initiative and its relevance to the development of superconducting joints in Japan," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **29** (2019) 4602409
- 6) Bruker Corporation: "Bruker Announces World's First 1.2 GHz High-Resolution Protein NMR Data," <https://ir.bruker.com/press-releases/press-release-details/2019/Bruker-Announces-Worlds-First-12-GHz-High-Resolution-Protein-NMR-Data/default.aspx> (2019)
- 7) Y. Yanagisawa, M. Hamada, K. Hashi and H. Maeda: "Review of recent developments in ultra-high field (UHF) NMR magnets in the Asia region," *Superconductor Science and Technology* vol. 35 Preprint at <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac5644> (2022)
- 8) M. Takahashi: "Magnetic Field Stability of Superconducting Magnets Using External Power Supplies for NMR/MRI," *TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)* **53** (2018) 203–209
- 9) D. C. Larbalestier, P. J. Lee and R. W. Samuel: "The growth of intermetallic compounds at a copper-niobium-titanium interface,"

- Advances in Cryogenic Engineering Materials (1986) 715–722
doi:10.1007/978-1-4613-9871-4_85
- 10) R. F. Thornton: “Superconducting joint for superconducting wires and coils and method of forming,” *U.S. Patent* (1988) 4744506
 - 11) C. A. Swenson and W. D. Markiewicz: “Persistent joint development for high field NMR,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **9** (1999) 185–188
 - 12) 日本分析機器工業会(JAIMA): 「EU-RoHS指令の概説」
<https://www.jaima.or.jp/jp/about/activities/committee/ea/regulation/eu-rohs/>
 - 13) N. Banno, K. Kobayashi, A. Uchida and H. Kitaguchi: “High-temperature-tolerable superconducting Nb-alloy and its application to Pb- and Cd-free superconducting joints between NbTi and Nb₃Sn wires,” *Journal of Materials Science* **56** (2021) 20197–20207
 - 14) S. Mukoyama: “Superconducting joint technology for a low-temperature superconducting wire,” *TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)* **55** (2020) 255–261
 - 15) G. D. Brittles, T. Mousavi, C. R. M. Grovenor, C. Aksoy and S. C. Speller: “Persistent current joints between technological superconductors,” *Superconductor Science and Technology* **28** (2015) 93001
 - 16) D. Patel, *et al.*: “Niobium-titanium (Nb-Ti) superconducting joints for persistent-mode operation,” *Scientific Reports* **9** (2019) 14287
 - 17) T. Okada, K. Takahata, S. Nishijima, S. Nakagawa and M. Yoshiwa: “Magnetic shielding with superconducting wires,” *IEEE Transactions on Magnetics* **24** (1988) 895–898
 - 18) S. A. Levy, Y. B. Kim and R. W. Kraft: “Effect of structure on the superconducting properties of eutectic alloys,” *Journal of Applied Physics* **37** (1966) 3659–3665
 - 19) T. Mousavi, C. Aksoy, C. R. M. Grovenor and S. C. Speller: “Microstructure and superconducting properties of Sn-In and Sn-In-Bi alloys as Pb-free superconducting solders,” *Superconductor Science and Technology* **29** (2016) 015012
 - 20) S. Santra, *et al.*: “The effect of the size of NbTi filaments on interfacial reactions and the properties of InSn-based superconducting solder joints,” *Materials and Design* **176** (2019) 107836
 - 21) S. Balachandran, *et al.*: “Beneficial influence of Hf and Zr additions to Nb₄at%Ta on the vortex pinning of Nb₃Sn with and without an O source,” *Superconductor Science and Technology* **32** (2019) 044006
 - 22) R. M. Scanlan, W. A. Fietz and E. F. Koch: “Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn,” *Journal of Applied Physics* **46** (1975) 2244–2249
 - 23) B. J. Shaw: “Grain size and film thickness of Nb₃Sn formed by solid-state diffusion in the range 650–800 °C,” *Journal of Applied Physics* **47** (1976) 2143–2145
 - 24) A. W. West and R. D. Rawlings: “A transmission electron microscopy investigation of filamentary superconducting composites,” *Journal of Materials Science* **12** (1977) 1862–1868
 - 25) W. Schauer and W. Schelb: “Improvement of Nb₃Sn high field critical current by a two-stage reaction,” *IEEE Transactions on Magnetics* **17** (1981) 374–377
 - 26) A. Godeke: “Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors,” Ph.D. dissertation (2005)
 - 27) 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
 - 28) T. Doi, M. Mitani and T. Umezawa: “Superconducting properties of Nb-Zr-Ti ternary alloys (studies of hard superconductor, I),” *Journal of the Japan Institute of Metals* **30** (1966) 133–138
 - 29) M. Nobuki and K. Tachikawa: “Fabrication of Nb-Zr superconducting wires,” *Journal of the Japan Institute of Metals* **34** (1970) 88–94
 - 30) 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
 - 31) S. Mizumaki and A. Yamamoto: “Experimental study of current sharing and transfer in superconductor joint,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **7** (1997) 805–807
 - 32) S. E. Kopylov, *et al.*: “Development of ultra-low-resistance splicing of Nb₃Sn and NbTi superconducting wires,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31** (2021)
 - 33) Y. Iwasa: “Superconducting joint between multifilamentary wires 2. Joint evaluation technique,” *Cryogenics* **16** (1976) 217–219
 - 34) T. Tominaka, S. Kakugawa, N. Hara and N. Maki: “Electrical properties of superconducting joint between composite conductors,” *IEEE Transactions on Magnetics* **27** (1991) 1846–1849
 - 35) D. T. Ryan, H. Jones, W. Timms and N. Killoran: “Critical Current Measurements at Electric Fields in the pV m-1 Regime,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **7** (1997) 1455–1458
 - 36) K. Kobayashi, *et al.*: “Development of a superconducting joint resistance evaluation system,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **30** (2020) 9000204
 - 37) N. Banno, *et al.*: “Novel Pb-free superconducting joint between NbTi and Nb₃Sn wires using high-temperature-tolerable superconducting Nb-3Hf intermedia,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **32** (2022) 4301205

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）。