

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04249

研究課題名(和文) 中間活性層による特異なNb3Sn超伝導層拡散生成の誘発と機能創成

研究課題名(英文) Creation of unique Nb3Sn superconducting layer diffusion reaction behavior by intermediate active layer

研究代表者

伴野 信哉 (BANNO, Nobuya)

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・主幹研究員

研究者番号：30354301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)： Nb3Sn超伝導体の性能のブレイクスルーを達成するために、中間Cu-X活性層を利用した“特異”なNb3Sn拡散反応現象を発掘し、新たな機能創成につなげることを目指した。X元素として、Zn、Ge、Mgを検討した。Zn、Ge、Mgいずれにおいても結晶粒粗大化抑制効果が見られ、特にZnとMgの同時添加で、結晶粒微細化の効果が一層高まることが明らかとなった。Zn添加は特異的に $\delta$ -CuZn層を拡散反応界面に生成し、ポイドが大幅に抑制されることもわかった。Ti添加場所に関する研究では、母材にTiを添加した場合にTi-Sn化合物が微細化され、SnのCu母材中の拡散が促進されることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Nb3Sn超伝導体の組織制御に、新たな“自由度”を与える研究である。性能向上により、NMRや核融合炉、粒子加速器の高度化に貢献する。特に性能向上による強磁場NMR装置のコンパクト化は、市場への貢献が大きい。またNb3Snは臨界温度が18Kとヘリウム温度より10K以上高いので、今後需要の拡大が見込まれる医療用HeフリーMRIなどへの普及も期待される。

研究成果の概要(英文)： In order to achieve a breakthrough in the performance of Nb3Sn superconductors, we aimed to discover a "unique" Nb3Sn diffusion reaction phenomenon using an intermediate Cu-X active layer, which will lead to the creation of new functions. Zn, Ge, and Mg were examined as the X element. It was clarified that the effect of suppressing grain coarsening was observed in all of Zn, Ge, and Mg additions, and that the effect of grain refinement was further enhanced by the simultaneous addition of Zn and Mg. It was also found that the addition of Zn specifically formed a  $\delta$ -CuZn layer at the diffusion reaction interface, which contributes to significantly suppress voids. Studies on the location of Ti addition revealed that when Ti was added to the matrix, the Ti-Sn compound was refined and the diffusion of Sn in the Cu matrix was promoted.

研究分野：電気伝導性材料、超伝導応用

キーワード：超伝導材料 冶金学 ニオブスズ 拡散反応 結晶組織 磁束ピンニング 元素添加

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

CERN (欧州原子核研究機構) で新しい超強磁場粒子加速器 (FCC) 計画が発表され、第1候補材料となる Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導線材の大幅な性能アップが要求され、核融合分野では ITER 実験炉の次のステップである DEMO 用 Nb<sub>3</sub>Sn 線材の開発の必要性も叫ばれていた。産業界では NMR の小型化による国際競争力アップが求められていた。にもかかわらず、Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導体の研究は申請者を含むごく限られた精鋭の研究グループ以外ではほとんど行われておらず、研究が進んでいなかった。

磁束ピンニング理論から見れば、Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導体には依然大きな性能アップのポテンシャルがあった。しかし、拡散対の幾何学的配置、熱処理条件等の最適化がほとんどやりつくされた状態であり、新たな性能アップのブレークスルーが求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、Nb と Sn の間に Cu-X 合金で構成される中間活性層を導入することで、全く新しい Nb<sub>3</sub>Sn 反応ルートを開拓する。これによって組織制御に新たに一つ「自由度」を与える。

本来中間 Cu 層は、Sn との拡散反応中での余剰な化合物相の生成を避けるために、何も添加しないことが常識であった。しかし機能性の付与という観点では、“本来嫌われるべき”「化合物相」も機械的強度の面等で役立つ可能性がある。そこでまず元素 X を添加して触媒的に固相反応を活性化することを考え、予備実験により確かに添加元素に応じて“特異”な拡散反応現象が誘発されることを確認した。

そこで本研究では、X 元素添加、特に特異性が高いと推察される Zn、Ge、Ga、Mg に焦点を当て、Nb<sub>3</sub>Sn 拡散生成反応を微細化学分析、臨界物性測定を通じて詳細に調査し、特性改善に向けた線材設計指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

元素添加に応じて、どのような反応が生じるのかの基礎データもないことから、まずは現象把握を目的に、Nb/Cu-X/Sn 拡散対を有する前駆体線材の試作と Nb<sub>3</sub>Sn 生成処理試験を実施した。X 元素として、Ti、Zn をベースとし、追加元素として Mg を検討した。さらに Zn、Ti の添加場所の影響を調査した。

- (1) Cu-X 材料合成は高周波誘導溶解炉を利用して作製した。
- (2) 拡散長の目安となる Nb 芯径は約 15 ミクロンとして、現有の伸線加工設備を用いて前駆体線材を作製した。添加元素組成を、元素に応じて変化させ、その特性変化を観察した。
- (3) 元素拡散挙動・分布は、EDX (エネルギー分散型 X 線分光法) ならびに 3D アトムプローブを用いて観察した。
- (4) 磁束ピンニング特性と密接な関係のある結晶粒径解析は、破断面のデジタルイメージ解析を通じて行った。
- (5) 所属機関が現有する極低温・強磁場共同利用施設を活用し、各線材試料の強磁場電流測定を実施した。

## 4. 研究成果

- (1) Zn と Mg の同時添加の多芯前駆体線材を試作した (図 1)。参照試料として、同じ構造の Zn 添加のみ

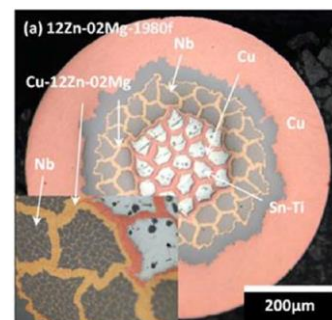


図 1 Zn, Mg 同時添加 Nb-1980 芯前駆体線材

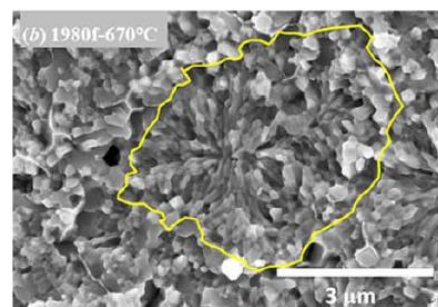


図 2 12wt%Zn, 0.2wt%Mg 同時添加線材の Nb<sub>3</sub>Sn 結晶組織

の前駆体線も作製した。両試料を 650°C~730°C で熱処理し、Nb<sub>3</sub>Sn 層を生成させた。

例として Zn・Mg 添加試料の 670°C 熱処理後の Nb<sub>3</sub>Sn 結晶組織を図 2 に示す。Nb 芯はすべて Nb<sub>3</sub>Sn 層となり、全体的に等軸晶で構成されている。これは Sn の拡散が早いことを示している。

Nb<sub>3</sub>Sn 粒径の熱処理温度依存性を比較したグラフを図 3 に示す。Zn と Mg を同時に微量添加することで、結晶粒が微細化していることがわかる。これに伴い、臨界電流密度特性の向上が見られ、Zn・Mg 同時添加の有効性が示された。

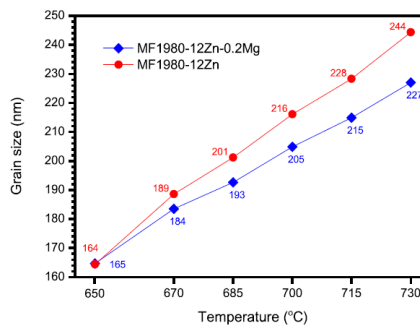


図 3 Zn, Mg 同時添加および Zn 添加線材の Nb<sub>3</sub>Sn 結晶粒径温度依存性

(2) さらに、Ti 添加場所による Nb<sub>3</sub>Sn 結晶組織形成への影響を、最先端分析技術であるアトムプローブ分析により調査し、Ti を Sn 芯 (母材) 側にドーピングするか、Nb 芯側にドーピングするかで Nb<sub>3</sub>Sn 結晶粒界の均一性に違いが現れることが明らかになった。

図 4 は、Ti を Sn 芯に添加した際の Nb<sub>3</sub>Sn 結晶粒のアトムプローブ分析結果である。Ti を Nb 芯に添加する場合と比べ、粒界付近で Ti 分布の揺らぎが大きくなることがわかった。組成均質性という点では、Nb への Ti 添加の方が好ましい。

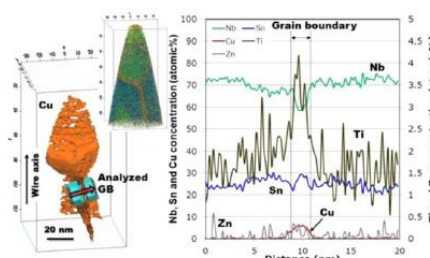


図 4 Ti を Sn 芯に添加した際の Nb<sub>3</sub>Sn 結晶粒のアトムプローブ分析結果

(3) Zn 添加で最も興味がある点として、特異的に β-CuZn 層を拡散反応界面に生成し、ポイドが大幅に抑制されることがわかった。

図 5 に Zn 添加の有無による Cu 母材での組織形成の違いを示す。母材に Zn を添加しない場合には、Cu と Sn の相互拡散によって ε 相が形成される。ε 相では多数のポイドが観察される。一方母材に Zn (12wt%) を添加することで、Cu/Sn 反応界面に β-CuZn 層が形成され、この層が Cu 拡散の障壁の役割をすることで、ポイドの生成が大幅に抑制されていることがわかる。これによって、Nb<sub>3</sub>Sn 多芯前駆体線においてもポイドが抑制され、Nb<sub>3</sub>Sn 層の生成促進に寄与しているというメカニズムが明らかとなった。

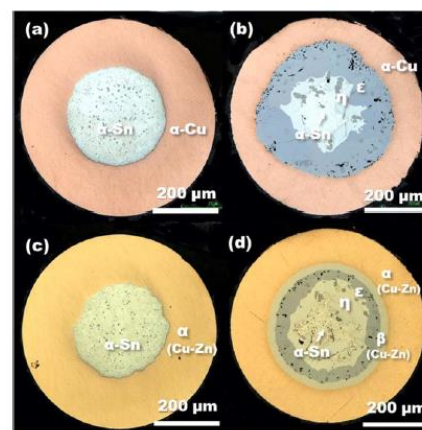


図 5 Zn 添加の有無による Cu 母材での組織形成の違い (400°C 熱処理後の組織)

(4) Zn 添加の場合には Zn 無添加の場合に比べて若干、最適な Nb<sub>3</sub>Sn 生成熱処理温度が上昇することがわかった。

(5) Ti を Sn 芯に添加すると、粗大な Sn-Ti 化合物となって、Cu 母材中を移動することがわかった。

(6) Ti を Cu 母材に添加すると、Sn-Ti 化合物が 1 ミクロン以下のサイズに微細化され、均一に Cu 母材に分散することがわかった (図 6 EDX マップ)。これによって、Nb<sub>3</sub>Sn 多芯前駆体線における Sn-Ti 化合物の偏析を大幅に抑制できることを明らかにした。

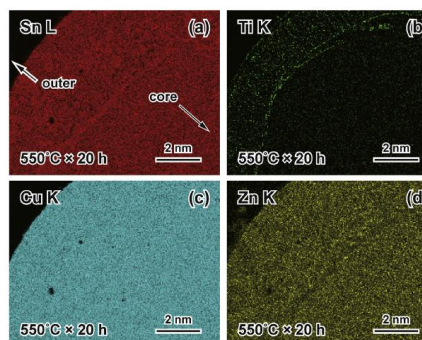


図 6 Cu-Ti/Sn-Zn 拡散対における元素拡散挙動 (EDX マップ)

(7) また、Zn を母材ではなく Sn 芯に添加すると、210°C あたりの低温で Cu/Sn 反応界面に γ-CuZn 層が生成され、その後 β-CuZn 層が形成されていく過程が観察された。これは、Zn 添加を Sn 芯に行っても、ポイド抑制効果が得られることを示唆している。

(8) 最後に、特性改善のための設計指針を簡単にまとめる。

母材もしくは Sn 芯に 12wt% 程度の Zn 添加が特性改善に望ましい。  
加えて 0.2wt% 程度の Mg 同時添加が、結晶組織微細化および臨界電流密度の向上に望ましい。  
Sn-Ti 化合物の抑制および伸線加工性の観点からは、母材に Ti、Sn 芯に Zn を添加することが望ましい。  
Nb<sub>3</sub>Sn 層中における Ti 分布の観点からは、Ti を Nb 芯に添加することが望ましい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morita Taro, Banno Nobuya, Yagai Tsuyoshi, Tachikawa Kyoji	4. 巻 29
2. 論文標題 Microstructure and Superconducting Properties of Brass Matrix Internal Tin Nb <sub>3</sub> Sn Wire With Ti Doping to Nb Core	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2019.2910020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Banno Nobuya, Morita Taro, Yu Zhou, Yagai Tsuyoshi, Tachikawa Kyoji	4. 巻 83
2. 論文標題 New Microstructure Control for Internal Tin Processed Nb <sub>3</sub> Sn Wires through Element Addition to Matrix	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 305~313
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/jinstmet.JA201903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Banno Nobuya, Morita Taro, Yu Zhou, Yagai Tsuyoshi, Tachikawa Kyoji	4. 巻 32
2. 論文標題 Effect of Zn addition and Ti doping position on the diffusion reaction of internal tin Nb <sub>3</sub> Sn conductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 115017~115017
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6668/ab4632	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yu Zhou, Banno Nobuya, Zhao Yong, Tachikawa Kyoji	4. 巻 32
2. 論文標題 The effects of Mg doping on the microstructure and transport properties of internal tin-processed brass matrix Nb <sub>3</sub> Sn superconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 035003~035003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6668/aaf61a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Banno Nobuya, Morita Taro, Yagai Tsuyoshi, Kawashima Shinya, Murakami Yukinobu	4. 巻 30
2. 論文標題 Fundamental Study on the Effect of Zn Addition Into Cu Matrix in DT Method Nb <sub>3</sub> Sn Conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2020.2972209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morita Taro, Yagai Tsuyoshi, Banno Nobuya	4. 巻 30
2. 論文標題 Fabrication of New Internal Tin Nb <sub>3</sub> Sn Wire Using Sn-Zn Alloy as Sn Core	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2020.2971451	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morita Taro, Yagai Tsuyoshi, Banno Nobuya	4. 巻 848
2. 論文標題 Microstructural study on Sn-Zn/Cu-Ti diffusion reaction for internal tin Nb <sub>3</sub> Sn conductor development	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 155465 ~ 155465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.155465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Banno Nobuya, Morita Taro, Yagai Tsuyoshi, Nimori Shigeki	4. 巻 199
2. 論文標題 Influence of parent Nb-alloy grain morphology on the layer formation of Nb <sub>3</sub> Sn and its flux pinning characteristics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113822 ~ 113822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.113822	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morita Taro, Yagai Tsuyoshi, Banno Nobuya	4. 巻 31
2. 論文標題 Diffusion Reaction Behavior in Internal Tin Nb3Sn Wire Using Nb/Cu-Ti/Sn-Zn Diffusion Configuration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TASC.2021.3061035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Nobuya Banno, Taro Morita, Tsuyoshi Yagai
2. 発表標題 Attempt of Hf addition to internal-tin process Nb3Sn wire
3. 学会等名 10th ACASC - 2nd Asian ICMC - CSSJ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taro Morita, Tsuyoshi Yagai, Nobuya Banno
2. 発表標題 Microstructural study on internal tin Nb3Sn wire with Sn-Zn/Cu-Ti/Nb structure
3. 学会等名 10th ACASC - 2nd Asian ICMC - CSSJ (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuya Banno, Taro Morita, Tsuyoshi Yagai, Shinya Kawashima, Nobuyuki Murakami
2. 発表標題 Fundamental study on the effect of Zn addition into Cu matrix in DT method Nb3Sn conductors
3. 学会等名 26th International Conference on Magnet Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taro Morita, Tsuyoshi Yagai, Nobuya Banno
2. 発表標題 Fabrication of new internal tin Nb <sub>3</sub> Sn wire using Sn-Zn alloy as Sn core
3. 学会等名 26th International Conference on Magnet Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 内部拡散法Nb <sub>3</sub> Sn線材におけるZn添加の効果
3. 学会等名 2019年度春季低温工学・超電導学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田太郎, 谷貝剛, 伴野信哉
2. 発表標題 Sn-Zn/Cu-Ti層拡散反応
3. 学会等名 2019年度春季低温工学・超電導学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 Influence of Ti-doping mode on microstructure and superconducting characteristics of brass matrix internal-tin Nb <sub>3</sub> Sn wires
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 プラス母材内部拡散法Nb3Sn線材におけるZn量およびNb芯径の影響
3. 学会等名 2018年度秋季第97回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田太郎, 谷貝剛, 伴野信哉
2. 発表標題 プラス法内部スズ法Nb3Sn線材におけるTi ドープモードが微細組織と超伝導特性に与える影響
3. 学会等名 2018年度秋季第97回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田太郎, 谷貝剛, 伴野信哉
2. 発表標題 Nb芯へTi添加したプラス母材内部スズ法Nb3Sn線材の結晶組織と超伝導特性
3. 学会等名 2018年度春季第96回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 2018年度春季第96回 低温工学・超電導学会研究発表会
3. 学会等名 プラス母材内部拡散法Nb3Sn線材におけるTi ドープモードの影響
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 Nb-Ta-HfとCu-Snとの拡散反応によるNb3Sn層の生成
3. 学会等名 2020年度春季第99回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田太郎, 谷貝剛, 伴野信哉
2. 発表標題 Sn-Zn/Cu-Ti/Nb拡散対構造を用いた内部スズ法Nb3Sn線材における 微細組織と超伝導特性
3. 学会等名 2020年度春季第99回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伴野信哉, 森田太郎, 谷貝剛
2. 発表標題 Nb-Ta-Hf/Cu-Sn拡散反応におけるNb3Sn結晶粒微細化メカニズムに 関する基礎的研究
3. 学会等名 2020年度秋季第100回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田太郎, 谷貝剛, 伴野信哉
2. 発表標題 内部スズ法構造Nb3Sn拡散対へのZn添加量が Nb3Sn微細組織や超伝導特性に与える影響
3. 学会等名 2020年度秋季第100回 低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Nb3Sn超伝導線材用前駆体、その製造方法、および、それを用いたNb3Sn超伝導線材の製造方法	発明者 伴野信哉	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-145017	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

NIMS研究者総覧SAMURAI ー伴野信哉ー <a href="https://samurai.nims.go.jp/profiles/banno_nobuya/publications">https://samurai.nims.go.jp/profiles/banno_nobuya/publications</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------