基礎講座

金属系超電導線材 [3]

—Nb₃Sn 線材及び V₃Ga 線材 (その 1)—

太刀川恭治*

Metallic Superconductors [3]
—Nb₃Sn and V₃Ga Wires (Part One)—

Kyoji TACHIKAWA*

Synopsis: Nowadays Nb₃Sn wires are being widely used as one of the key materials in advanced science and technology, with various applications such as NMR, fusion and cryogen-free superconducting magnets. In this article, at first microstructures and fundamental aspects as well as the effect of additional elements in Nb₃Sn are outlined. Intrinsic superconducting performances, e.g. T_c and B_{c2} , are quite sensitive to the stoichiometry of the Sn concentration. A small amount of Ti and Ta doping is much effective for the increase of B_{c2} in Nb₃Sn. The effect of Cu on the enhancement of Nb₃Sn synthesis has yielded a significant breakthrough for the industrial production of the wires. At present the bronze process and internal Sn process are the twin major fabrication techniques of Nb₃Sn wires. The recent status of both processes is reviewed in this article. Pronounced progress has been achieved in the performance of Nb₃Sn wires fabricated through both techniques. Although just half a century has passed since the first fabrication of Nb₃Sn wire, further progress in Nb₃Sn technology may be expected like the proverb saying “Fresh water still comes out from an old spring”.

Keywords: Nb₃Sn, microstructure, additional elements, bronze process, internal Sn process

1. はじめに

A15 型金属間化合物(後出)の Nb₃Sn は、広く用いられている Nb-Ti 合金の約 2 倍の大きさの超電導臨界温度 T_c と上部臨界磁界 B_{c2} を持つため、超電導機器の性能を大幅に高めることができる。一方極めて硬く脆くて直接線材に加工できない難点を持つが、本講座[1]¹⁾で述べたような Cu の効果によるブレイクスルーで克服されて工業化の域に達している。その結果高磁界 NMR 装置、核融合装置、無冷媒超電導マグネット等に広く実用され、加速器への応用も図られており、現在の科学技術におけるキーマテリアルの 1 つになっている。

Nb₃Sn の材料面の特長としては次の点が挙げられる。Nb と Sn の間の拡散により容易に化学量論比組成の金属間化合物が生成される。Cu の添加によって Nb と Sn の 2 元系

における生成熱処理温度の ~950°C が ~700°C に低下できる。その場合の構成元素の Nb, Sn, Cu がいずれも加工性に富み、種々の手法による線材化が可能となる。Ti や Ta の添加で B_{c2} が 4~5 T 高められ、4.2 K で 20 T の磁界発生が可能になる。一方 12 T では ~3,000 A/mm² の大きい非銅部臨界電流密度 non-Cu J_c が得られる。さらにその組織において本講座[2]²⁾で述べた合金材で見られるような複雑な転位網や析出がなく、きれいで単純なため取り組み易い。一方、特性の機械的歪に対する感受性が比較的大きい問題点がある。

Nb₃Sn 線材の工業的な製法としてはブロンズ法と内部拡散法が主である。前者はわが国及び欧州が中心で行われ、後者は米国その他の国で行われている。さらに粉末法や、最近新しい製法も試みられている。

Nb₃Sn は発見以来半世紀を過ぎているが、その線材特性はこの 10 年間で大きい向上が得られ、一方なお解明すべき点も種々残されている。本稿では Nb₃Sn の基礎的な特性と組織並びにブロンズ法及び内部拡散法による線材化プロセスとそれらの特徴について述べる。なお Nb₃Sn と類似した V₃Ga の結果も若干引用する。

Received March 4, 2010

* 東海大学工学部

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

Faculty of Engineering, Tokai University,

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

E-mail: tacsuuper@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Fig. 1 Nb-Sn phase diagram³⁾.

2. Nb₃Sn の基本的特性

まず Fig. 1 に Nb-Sn 系状態図を示した³⁾。A15 型 Nb₃Sn は Sn 濃度が 18~25.5 at% の範囲で存在し、この間 T_c は 6~18 K に変化する。Fig. 1 より Nb/Sn 間での Nb₃Sn の生成温度は ~930°C であるが、比較的短時間で生成できる温度は ~950°C となる。但し Nb/Nb₆Sn₅ 間の固体反応では 930°C 以下でも生成しうる。

Nb₃Sn は A₃B で表される A15 型金属間化合物の 1 つであるが、Fig. 2 にその結晶構造を示した。白丸で示した A 原子が [100] 方向に 3 次元的に鎖状に配列した立方晶構造となっている。このような A15 型をとりうる主な金属元素を Table 1 に示したが、A, B 元素の原子半径 (r_A , r_B) の比が 1 に近い時に A15 型構造が安定となり、これから外れるに従い結晶化が困難となる。高い T_c を示す A15 型化合物は、Nb 基または V 基であるが、Nb 基では $r_A > r_B$ であり、V 基では $r_A < r_B$ である。

A15 型化合物の T_c に影響を与える主な因子について述べる。Fig. 2 の A 原子のチェーン方向の原子間距離は、元素単体の結晶構造より 10% 程度小さく、このように密な鎖状構造が d バンドの状態密度を高めてフェルミ面の電子状態密度を大きくし、高い T_c を生むと考えられている。A15 型化合物では、A 原子の距離が短くなる（格子定数が小さくなる）ほど T_c が高められる。従って A15 型化合物の T_c 等の基本的な特性は結晶構造の秩序度に敏感に依存する。Nb₃Sn においても Sn 量が化学量論比 (25 at%) より少なくなると Nb が B 原子位置に入り、上述の A 原子のチェーン構造が乱れて T_c が低下する。

Fig. 3 に Nb₃Sn における Sn 量と T_c の関係のデータを示した⁴⁾。Sn 量が 18 at% と 24 at% の間で T_c が 6 K から 18 K に直線的に上昇する。文献⁴⁾ によると Sn 量が 24~25 at% の間では後述する結晶格子の軟化現象のため変態が生じ、直

Fig. 2 A₃B A15 crystal structure. Open circle: A atom, Closed circle: B atom, Bar: Chain of A atoms.

Table 1 Atomic radius (Å) of some important elements forming A15 intermetallic compound, A₃B.

A atom	V: 1.31, Nb: 1.51
B atom	Si: 1.33, Ge: 1.36, Ga: 1.38 Al: 1.39, Sn: 1.45

線関係からずれる。

Fig. 4 には種々の Sn 濃度の焼結バルク Nb₃Sn 試料の B_{c2} の温度変化を示した⁵⁾。測定は VSM (振動試料型磁力計) または 4 端子抵抗法によった。データは MDGW (Maki-de Gennes-Werthamer) 理論⁶⁾ とよく一致する。4.2 K における B_{c2} は Sn 濃度が 19.3 at% から 24.4 at% と化学量論比に近づくに従い、約 7 T から約 26 T に上昇する。このように Nb₃Sn の T_c と B_{c2} は Sn 組成に敏感に関係する。なお合金や化合物のような第 2 種超導体の B_{c2} は T_c のほか、正常状態の電気抵抗率 ρ_n の増大によっても高められる。

前述したように Nb₃Sn 結晶粒内には転位や析出相がないため、結晶粒界が量子磁束線の主なピン止めセンターとな

Fig. 3 T_c versus Sn concentration in A15 Nb₃Sn phase⁴⁾.

Fig. 4 B_{c2} versus temperature for the bulk Nb_3Sn samples containing different amount of Sn⁵⁾.

る。そのため結晶粒が細かいほどピン止め力 F_p ($J_c \times$ 磁界のベクトル積) が増す。従って Nb_3Sn の J_c は T_c や B_{c2} と違ってマクロな材料組織に存在し、粒界密度にほぼ比例して増大する⁷⁾。一般に Nb_3Sn を生成する熱処理温度が高くなり結晶粒が粗大化すると J_c は低下し、また添加元素等により微細化されると上昇する。但し結晶粒が著しく大きくなると A15 型化合物線材では J_c –磁界曲線にピークを生じ、次稿で述べるようにピークより高い磁界では J_c は結晶粒径に依存しなくなるという結果もある。

A15 型化合物は、温度を下げると通常の金属材料とは逆に、結晶格子の軟化を生ずる。この格子の軟化が、BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論におけるフォノンと格子の相互作用を容易にし、高い T_c を生じるのに役立つと考えられている。しかし、軟化に伴い結晶格子は復元性を失い、立方晶から正方晶にマルテンサイト変態する。この相変態は、低温ステージを用いた透過電顕により、 V_3Si , V_3Ga 等について直接観察されている^{8,9)}。一般にこのマルテンサイト変態温度 T_M が低くなるほど T_c は上昇する。

Nb_3Sn では Sn 量が化学量論組成付近の狭い組成範囲で $T_M \sim 40$ K でマルテンサイト変態するが、Sn 量–温度の状態図における正方晶の安定な領域が X 線回折により求められている¹⁰⁾。Fig. 3 においてこの変態が起らず格子の軟らか

い状態が維持されるとして、Sn 量を 25at% に外挿すると T_c は ~ 19 K となる。但し、この変態における格子定数 (c/a) の変化はごく僅かで 0.1% 程度である。マルテンサイト変態をおこすと結晶粒内に極めて間隔の狭いラメラ組織が生じる。このラメラ組織が前述した結晶粒界の代りに高磁界で有効なピン止めセンターになる可能性もあろう。

次に Nb_3Sn の生成や特性に対して大きい影響を示す 2, 3 の添加元素について述べる。Cu はさきに述べた Nb_3Sn の生成温度 $930 \sim 950^\circ C$ を $750^\circ C$ 以下に低下させる著しい効果がある。線材の絶縁被覆やマグネットの支持材の関係から、生成熱処理温度が実用上 $800^\circ C$ 以下であることが望ましい。Cu は $NbSn_2$ や Nb_6Sn_5 の中間化合物に固溶して Nb との反応による Nb_3Sn の生成を助長すると考えられる¹¹⁾。この Cu の添加効果は第 1 回の講座¹⁾で触れた V_3Ga の生成における Cu の効果と類似したものと言えよう。熱処理温度の低下に必要な Cu の添加量は数 wt% で効果がある。

Cu-Sn 合金と Nb 芯を組み合わせた後述のブロンズ法線材では熱処理温度は $675 \sim 700^\circ C$ となる。Nb 芯が極めて細くなると熱処理温度を $525^\circ C$ まで下げることができる¹²⁾。しかし、このような低い温度で生成した Nb_3Sn は T_c や B_{c2} 等の本質的な特性がかなり低下する。ブロンズ法で生成した Nb_3Sn 層中には、厚さ方向に濃度勾配はあるが、1~2 wt% の Cu が含まれる¹³⁾。この Cu は Nb_3Sn 層中に固溶せず、結晶粒界に存在することが報告されている¹⁴⁾。

Ti 及び Ta は Nb_3Sn の B_{c2} を高める添加元素として知られている。Table 2 にブロンズ法で試料を作製した場合にプロ

Fig. 5 T_c and B_{c2} (4.2 K) in monofilamentary bronze-processed Nb_3Sn wires as a function of Ti and Ta concentration in the Nb core¹⁶⁾.

Table 2 T_c , Ti concentration in Nb_3Sn layer, B_{c2} (4.2 K) and ρ_n of Nb/Cu-7.0 at% Sn-Ti wire reacted at $750^\circ C$ for 100 h¹⁵⁾.

Specimen (at%)	T_c (K)	Ti content in Nb_3Sn (at%)	B_{c2} (T)	ρ_n ($\mu\Omega m$)
Nb/Cu-7Sn	17.2	0	19.5	0.08
Nb/Cu-7Sn-0.2Ti	17.7	1.05	25.1	0.21
Nb/Cu-7Sn-0.35Ti	17.5	1.60	26.4	0.33
Nb/Cu-7Sn-0.5Ti	16.2	2.71	26.1	0.41
Nb/Cu-7Sn-1.0Ti	15.6	3.65	24.8	0.55
Nb/Cu-7Sn-1.5Ti	15.2	3.92	24.2	0.58

Fig. 6 Temperature dependence of internal friction, Q^{-1} , in Nb_3Sn with Ti addition. X is Ti concentration in Nb_3Sn in at%. The solid line shows a calculated value in transformed Nb_3Sn ¹⁷⁾.

ンズに Ti を少量添加した時の Nb_3Sn の特性及び Nb_3Sn 中の Ti 量の変化を示した¹⁵⁾。ブロンズへ添加した Ti は効果的に Nb_3Sn 層中に固溶するので筆者自身も驚いたものである。 Nb_3Sn 中の Ti 量が約 1at% で T_c は最高値をとるが、 B_{c2} (4.2 K) は 1.6~2.5 at% で最高値となり、無添加試料の 19.5 T から 26.4 T に上昇する。また、 ρ_n は Nb_3Sn 中の Ti 量とともに顕著に増大し、 B_{c2} の上昇は ρ_n の増大によると考えられる。Ti 量が多すぎると T_c の低下をもたらす、これに連れ B_{c2} も低下する。

Fig. 5 にはブロンズ法で Nb_3Sn を生成した時の Nb 芯への Ti または Ta の添加量による T_c と B_{c2} の変化を示した (Nb_3Sn 中の Ti または Ta 量ではない)¹⁶⁾。ブロンズ中の Sn 濃度は 13 wt% で、725℃ で熱処理後ブロンズを取り除いて測定した。Fig. 5 からわかるように Ti と Ta は T_c と B_{c2} に対してほぼ同程度の効果があるが、Ta による変化の方が Ti に比べて緩やかである。Ta も Ti も A15 型構造において Nb のサイトに置換されると考えられている。しかし、Ta と Ti を同時に Nb_3Sn に固溶させて B_{c2} をさらに高めることは難しい。ブロンズ法の場合 Ti は Nb 芯、ブロンズのどちらに加えてもよいが、ブロンズに加える方が工業的に簡単である。Ta はブロンズに加えられないので、Nb に加えた合金を作製して芯に用いる。

Ti や Ta の添加は前述の Nb_3Sn のマルテンサイト変態を抑制する。その効果の一例として Fig. 6 に Nb_3Sn の内部摩擦の温度変化に対する Ti 添加量の影響を示した¹⁷⁾。マルテンサイト変態により前述の間隔の狭いラメラ組織を生ずると内部摩擦を増大させる。Ti 添加量の増大とともに内部摩擦が増大し始める変態温度が低下し、また変化量が

Fig. 7 Schematic illustration of bronze and internal Sn process.

小さくなる。このような Ti や Ta の添加によるマルテンサイト変態の抑制は Table 2 や Fig. 5 に見られる T_c の僅かな上昇には関係するかも知れないが、前述の B_{c2} 上昇は主として ρ_n の増大によるものと考えられる。

他の添加元素の影響としては、Hf も Ti, Ta ほどではないが B_{c2} を高める。Zr の添加は B_{c2} には効果がないが、 Nb_3Sn 結晶粒を微細化して J_c の向上に寄与する。Sn サイトに置換すると考えられる Ga の添加も B_{c2} を高めるが、 Nb_3Sn 結晶粒を粗大化させる傾向がある。Hf と Ga を同時添加した線材で高い B_{c2} が報告されている¹⁸⁾。微量の Mg や Ge の添加は結晶粒を微細化して J_c を高める効果があり、その他多くの元素添加の影響が研究されている。また Ti と Hf の添加は Nb_3Sn 層の生成促進にも顕著な効果があるが^{13,15,18)}、Ta と Zr の添加は効果がない。

3. ブロンズ法線材

Fig. 7 にブロンズ法及び次章で述べる内部拡散法の原理図を示した。前者ではブロンズ (Cu-Sn 合金) マトリックスに Nb 芯を多数本複合し線引き加工後熱処理を行い、マトリックス中の Sn と Nb 芯との固体拡散により芯の表面から Nb_3Sn 層を生成させる。なお近年は前述した特性改善のため Ti を微量添加したブロンズが主流になっている。

Fig. 8 には (株) 大阪合金工業所で水田式と呼ばれる方法で溶製された Ti 添加ブロンズインゴットの例を示した¹⁹⁾。インゴットは通常直径 ~200 mm、長さ 800 mm、重量 200~300 kg の大きさである。このようなブロンズが Nb_3Sn 線材メーカー各社に供給されている。また、ドイツの

Fig. 8 Typical bronze ingots. The melting facility can be seen behind¹⁹⁾.

Wieland-Werke 社では、スプレーフォーミングと呼ばれる粉末法をブロンズの作製に適用して好ましい組織を持つインゴットを作製している²⁰⁾。ブロンズは Nb_3Sn 線材の素材として重要であり、均質性、高 Sn 濃度化、加工性等の点でなお進歩の余地があると考えられる。

ブロンズインゴットは穿孔されて複数本（例えば 19 本）の Nb 芯が複合されて押出と伸線により 6 角素線に加工される。これを再び多数本複合してビレットを組立て、押出と伸線により極細多芯線とし、ツイストや絶縁被覆したのち熱処理を行う。上記ビレットには Nb や Ta の拡散バリアが巻かれて Sn の拡散を防ぎ、安定化の Cu 管に挿入される。押出は通常加熱状態で行われ、その条件の詳細については例えば文献²¹⁾がある。但しその後ブロンズの Sn 濃度が増しているのでは、現在はこの文献より加熱温度が低下していると思われる。このようなビレットからの線材作製工程は講座[2]²⁾で述べた Nb-Ti 合金線材の作製プロセスに類似しているので参照されたい。

このブロンズ法の長所を挙げると次の諸点がある。まず、大型素材の作製が可能で、Nb-Ti 合金線のように工業的なプロセスとして線材加工を行うことができ、またプロセスが原理的にはシンプルである。 Nb_3Sn 線材の他の製法に比べて極細芯の線材加工ができて交流損失を小さくできる。さらに線材の長さ方向の均質性が優れて n 値^注が大きく、永久電流運転に適している。

ブロンズ法の欠点としては Sn の供給源としてブロンズの Sn 濃度を高めたいが、Cu 中の Sn の固溶限が 15.8 wt% であるため 16 wt% 程度までしか Sn 濃度が高められない。その範囲で Sn 濃度を増すと加工硬化を回復するための

注 臨界電流 I_c 付近の電流 I —電圧 V の関係を $V \propto I^n$ で表した時に n 値が大きい程、超電導→常伝導の遷移がシャープになり、 I_c の近くまで永久電流運転が可能となる。

500℃付近の中間焼鈍を繰り返す必要があり、製造期間が長くなりまたコストも高める。筆者も V_3Ga についてブロンズ法を適用した初期の頃は ~200℃の温間加工で線材化しており、ブロンズ法は中間焼鈍を要しない温間加工が適当と思っていた。 Nb_3Sn 生成の熱処理後は Sn の濃度は ~3 wt% 程度に低下して軟らかくなるが、Fig. 7 に見られるように残留ブロンズが線材当りの J_c を低下させる。また残留ブロンズは次稿に述べるように線材に圧縮歪を生じる。

線材の設計ではまず求められる特性に応じてブロンズ中の Sn 濃度と加工後の Nb 芯径が決められる。ついでブロンズ内の Sn が有効に使われて線材内の Nb_3Sn 層の面積比を最大にするようなブロンズ比（ブロンズと Nb 芯の面積比）が決められる。 Nb_3Sn 生成の熱処理後、若干 Nb 芯が残った方が望ましい場合もあるが、交流特性の点から芯を細くする場合には Nb 芯はすべて消費される。また、ブロンズマトリックス内の Nb 芯の配置のデザインによっても J_c 改善の余地がある。安定化の Cu を外周に置く場合と中央に置く場合でも Nb_3Sn 層の拡散生成に対して若干の影響があろう。

次に熱処理による Nb_3Sn 層の生成過程について述べる。 Nb_3Sn 層を生成する Sn はブロンズ内、 Nb_3Sn の粒界及び粒内を経て供給される。このうちブロンズ内の Sn の拡散は速くまた Nb_3Sn 粒内の拡散は遅いため、 Nb_3Sn の生成は主にその粒界拡散で律速されると考えられる。 Nb_3Sn 層の厚さはほぼ熱処理時間の平方根（ルート）に比例して増加する。しかし、ブロンズ中の Sn が少なくなると飽和しこの関係から外れるようになる。なお、 Nb_3Sn の格子定数は約 5.3 Å で、Nb の約 3.3 Å より膨張する。ブロンズ法の場合、

Fig. 9 Schematics of the overall morphology for (a) the Nb_3Sn grain structure, and (b) the Sn concentration in Nb_3Sn ²²⁾.

Fig. 10 SEM structure of Nb₃Sn layer around the Nb core formed in a bronze-processed wire²³⁾.

Wire diam. (with Cr plating)	0.826 mm
Twist pitch	15.0 mm
Bronze composition (wt%)	Cu-15.5 Sn-0.3Ti
Filament composition (wt%)	Nb-1.0 Ta
Filament diameter	3.0 μm
No. Filament	19×583=11,077
Cu/non Cu ratio	1.0
Barrier material	Nb
non Cu J _c @ 12 T, 4.2 K	820 A/mm ²
n-value @ 12 T, 4.2 K	30.0
Hysteresis loss @ ± 3 T, 4.2	620kJ/m ³

Fig. 12 Cross-section and specification of the bronze processed (Nb₃Ti)Sn conductor²⁶⁾ (Courtesy of Japan Atomic Energy Agency).

Sn の拡散に伴うカーケンダルボイドの発生は殆んど見られない。

Nb₃Sn 層は Nb 芯との境界から生長するが、その結晶組織は **Fig. 9 (a)** に模式的に示したように厚さ (芯径) 方向に一様でなく、Nb 芯側は柱状晶が発達し、中央部は等方的になり、ブロンズ側は粗大な結晶となる²²⁾。また Nb₃Sn 層内の Sn 濃度も同図(b)のように変化し、最近の線材ではブロンズとの境界では 25 at%であるが、Nb 芯近くは 17 at%と大きい濃度勾配がある²³⁾。このような Sn に乏しい部分は **Fig. 3** 及び **Fig. 4** の結果からみて特性が著しく劣ると考えられる。このようにブロンズからの Sn の一方向拡散では、Nb₃Sn 層の結晶組織と Sn 濃度が大きく変化する。**Fig. 10** に Nb 芯の周りに生成された Nb₃Sn 柱状晶の実例を示した²³⁾。

Sn の供給量を大きくすることが本質的な特性上望ましいが、ブロンズ比を大きくすると Nb₃Sn 層の面積比を低下させる。従ってブロンズの Sn の高濃度化が図られている。また、さきに述べたようにブロンズへの微量の Ti 添加は B_{c2} を向上させるばかりでなく、Nb₃Sn 層の生成を著しく促

進する^{13,15)}。そのためにもマトリックスとして Ti 添加ブロンズが用いられ、高特性が求められる Nb₃Sn 線材のブロンズ組成は 15.5 wt%Sn+0.3 wt%Ti 程度が標準的となっている。なお、1990 年代はじめはブロンズ中の Sn 濃度は 13 wt%であったが、Sn 量を増すに伴い **Fig. 11** の例に示すように高磁界における J_c が向上した²⁴⁾。

また、ブロンズ法線材に対する 2 段階熱処理の研究も行われている²⁵⁾。第一段階で比較的低温で熱処理して細かい結晶粒の Nb₃Sn 層を生成させる。低温で生成した Nb₃Sn は T_c や B_{c2} 等の本質的な特性が充分でないので、引続き高めの温度で短時間熱処理してこれらの特性を高める。前述のように Sn の拡散は Nb₃Sn の粒界拡散で律速されるので効率よく Sn が供給されると考えられる。以上のようにブロンズ法線材における Nb₃Sn 層の組織の均質化はなお今後の課題であり、この面から大きい特性改善の可能性が残されているよう。

Fig. 11 Non-Cu J_c versus magnetic field curves of (Nb,Ti)₃Sn wires with a quoted amount of Sn in the bronze. Ti concentration in the bronze is 0.3 wt%²⁴⁾.

Fig. 13 930 MHz NMR magnet²⁷⁾.

Fig. 14 Refrigerator-cooled superconducting magnet²⁸⁾.

Fig. 15 Overview of the 1km-long jacketing facility for the ITER conductor²⁹⁾ (Courtesy of Japan Atomic Energy Agency).

Fig. 12 にはわが国で最近作製されたブロンズ法線材の例を示した²⁶⁾。19 芯の複合体が 583 本再複合されて芯径は 3 μm 程度となる。この線材は ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)の導体素線であり、 J_c や交流損失等の基準を充たしている。素線間の結合電流を抑制するため表面に厚さ 2 μm の Cr がメッキされている。ITER には国際協力により約 500 ton の Nb_3Sn 導体を使用される。

なお実用線材は捲線の占積率を高めるため **Fig. 12** のような丸線ではなく平角線にしたり、丸線を種々のより線ケーブルにしたり、さらにこれを長い管 (ジャケット) に挿入した cable in conduit (CIC) 導体の形式にするなど用途に応じた形状にして使用される。また、数十 kA に達する大容量導体の開発も必要となる。

本章の終りにわが国における Ti 添加ブロンズ法 Nb_3Sn 線材の応用の 2, 3 の例について簡単に述べる。**Fig. 13** はバイオや化学分野で構造解析に用いられる NMR 分析装置で永久電流運転で 21.9 T (@1.5 K) を発生している²⁷⁾。わが国のブロンズ法 Nb_3Sn 線材は外国の NMR 分析装置にも用いられている。**Fig. 14** は GM 冷凍機により動作する便利な無冷媒高磁界マグネットの例で、171 mm ϕ の室温空間に 15.0 T を発生する²⁸⁾。

また、**Fig. 11** に示した素線 900 本と Cu 線 525 本をより線して SU316LN 製のジャケットに挿入して CIC 導体とし

Fig. 16 Typical cross-section of 0.78 mm diameter RRP wire, with 19 sub-elements, before heat treatment. The thin white ring is the diffusion barrier³¹⁾.

て ITER のトロイダルコイルに用いられる予定である。**Fig. 15** にはこの CIC 導体を作製する 1km 長にわたる施設を示した²⁹⁾。その他核融合分野では、日本原子力研究機構の Central Solenoid Model Coil²⁶⁾や九州大学の TRIAM 装置、また米国ローレンスリバモア国立研のミラー型装置等にもわが国のブロンズ法 Nb_3Sn 線材が使用された。

4. 内部拡散法

内部拡散法と呼ばれる製法は、**Fig. 7** に示したように中央に Sn ソースを置き、その周りに Cu をマトリックスとして多数の Nb 芯ロッドを配した複合体を線引加工後熱処理して Cu 中に Sn を拡散させてブロンズとし、さらに Nb 芯を Nb_3Sn 芯に変化させる。この製法は文献¹⁾で触れたように、ブロンズ法に引き続いてわが国で開発されたが、その後米国をはじめ中国等多くの国で実施されている。前章のブロンズ法と同様に B_{c2} を高め、また拡散を促進するため Sn に少量の Ti が添加される³⁰⁾。

上記の複合体はブロンズ法のようにまず 6 角素線 (サブエレメント) に加工される。これを多数本拡散バリアで包んで Cu 管に組み込んでピレットに組み立てて線引後、ツイストをかけ絶縁被覆してケーブルに編組される。米国の

Fig. 17 Cross-sectional configuration of distributed Sn (DT) internal-tin wire³²⁾.

Fig. 18 Cross-section of a sub-element in the RRP wire after heat treatment. The enlarged structure is shown in right hand side³³⁾.

OST (Oxford Instruments, Superconducting Technology) 社ではこのような内部拡散法を RRP (Restacked Rod Process) と称している。Fig. 16 に 19 芯の RRP 線材の断面の例を示した³¹⁾。

Fig. 16 は 19 芯のサブエレメントの周りを 1 つのバリアで包んだシングルバリア線であるが、より多くのサブエレメントをそれぞれバリアで包んで Cu マトリックスに埋め込んだ分散バリア型線材が開発されて大きい non-Cu J_c を得ている。典型的な例としては 114 本のサブエレメントを組み込んだ線材がある³¹⁾。

前章のブロンズ法の要素はブロンズと Nb の 2 つであるが、内部拡散法では Cu, Sn, Nb と要素が 1 つ増えて 3 要素となる。そのため 3 要素の面積比が重要になるとともに、その配置方法がバライアティが持てるようになる。三菱電機(株)と高エネルギー加速器研究機構では、Fig. 17 に示したように Cu 管に Nb ロッドを挿入した単芯線を多数複合した Nb サブエレメントと、同様にして作製した Sn サブエレメントを組み合わせ、Nb の拡散バリアをはさんで安定化の Cu ジャケットに包んで線材化する Sn ソースを分散して配置した製法 (DT 法) を開発した³²⁾。この製法も高い J_c を目指している。

内部拡散法線材の熱処理はまず Sn を Cu 内に拡散させて均一にブロンズ化する過程と、ブロンズを Nb 芯と反応させて Nb₃Sn 層を生成させる過程とからなる。このため ITER 用の RRP 線材では 210°C × 50 h + 340°C × 25 h + 450°C × 25 h + 575°C × 100 h + 650°C × 100 h の 5 段階の熱処理も行われている³¹⁾。

内部拡散法のブロンズ法に対する長所は、ブロンズは 15.8 wt% という Sn の固溶限があるが、さらに Sn 量を増やして線材の non-Cu J_c を高められる。また各要素の加工硬化が少ないため中間焼鈍なしに線材化できて製造期間やコストの点で有利となる。

一方、不利な点は押出加工時に中央の低融点の Sn が溶け出るため最初中央を例えば Cu にして押出後穿孔して Sn 棒を挿入するなどの措置が必要になる。また後述するよう

Fig. 19 Non-Cu J_c versus magnetic field curves of Ta or Ti doped quoted RRP wires³¹⁾.

に分散バリア型 RRP 線材では交流損失が大きくなる。さらに線材長さ方向の均一性はブロンズ法の方が優れている。前述のように熱処理が多段になることも手間が増える。

RRP 線材ではブロンズ法と同様に Nb ロッドの代りに Nb-7.5 wt% Ta ロッドを用いて高磁界特性の改善が試みられた。また前述の Sn-Ti ソースの代りに、Nb ロッドに市販の Nb-47 wt% Ti ロッド²⁾を混ぜて配列させて Ti の供給源として特性を改善している。純 Sn ソースを用い、また市販の Nb-Ti 合金ロッドを用いる方が安価だとしている。内部拡散法線材の熱処理後は Sn ソースは大きいボイドとなる。

内部拡散法線材の組織の例として、Fig. 18 に分散バリア型 RRP 線材の熱処理後のサブエレメントの写真を示した³³⁾。Cu マトリックスに Nb ロッドを詰め込んだ部分は殆んど Nb₃Sn 層となり、カップリングして 1 つの厚い Nb₃Sn リングになっている。その結果 Nb₃Sn 層の面積比が増大して大きい non-Cu J_c が得られる一方、Nb₃Sn 芯の有効フィラメント径は殆んどサブエレメントの径の数十 μm に等しくなる。これはブロンズ法線材に比べて 1 桁大きいため、交流損失の著しい増大を招く。Fig. 17 に示した DT 法線材でも有効フィラメント径は Nb サブエレメントの径よりやや大きい ~75 μm となる³²⁾。一方、Fig. 16 のシングルバリア型線材では、Nb₃Sn 芯径はサブエレメント内の Nb 芯径に近くなるためブロンズ法線材のように交流損失が小さくなる。

Fig. 18 の Nb₃Sn リングを区切る 3 つのうす黒い部分は Nb-Ti 合金ロッドを配した部分で、Ti の供給源になるとともにリングを分割して有効フィラメント径を減少させる役割も果たす。なお、左図 Nb₃Sn リング内のうす黒い点も挿入された Nb-Ti 芯を示す。また図の白い帯は Sn とバリアとの反応を防ぐために Nb-Ti ロッドを並べた個所に挿入された Ta シートである。しかし、加工性を害するためその後 Ta シートは除かれている。バリアとしては Nb か Ta のシートが巻かれるが、Nb-Ta 合金シートを用いてバリア

Fig. 20 Cross-section of a sub-element with modified Nb filament arrangement, and the wire specifications using the sub-elements³⁵⁾.

の内側に Ta を固溶した Nb₃Sn 層を形成させて高磁界特性を改善する場合もある。

ブロンズ法線材の Nb₃Sn 層の組織では第 2 章の Fig. 9(a) と Fig. 10 に示したような柱状晶が発達するが、内部拡散法の Nb₃Sn 層は Fig. 9(a) の中央部のような等方的な結晶組織からなる。また Fig. 9(b) のような Sn の濃度勾配も小さくなり、Fig. 18 の Nb₃Sn リングの径方向の Sn 濃度の変化は 21 at% から 25 at% と報告されている⁴⁾。一般に Sn の供給量が大きくなると Nb₃Sn 結晶粒は等方的になり、また Sn の濃度勾配が小さくなる組織面の変化がある。

Fig. 19 には Ta または Ti をドーブした分散バリア型 RRP 線材の non-Cu J_c -磁界曲線を示したが、Ti ドーブ線材は 54 または 108 本のサブエレメントが複合されている³¹⁾。なお例えば図の 108 本サブエレメント線材は 127 の配置可能な位置の内、中央の 19 位置に Cu を配したものである。いずれの線材も 12 T で 3,000 A/mm² に近い大きい non-Cu J_c を示す。また 685℃ 熱処理の方が 665℃ 熱処理より高磁界側でやや高い non-Cu J_c が得られる。Ti と Ta の同時添加も試みられたが、この磁界領域では J_c のさらなる改善は得られない。これらの傾向はブロンズ法線材の場合と同様である。なお Fig. 17 に示した DT 線材の non-Cu J_c も 12 T で 2,120 A/mm²、20 T で 207 A/mm² とブロンズ法線材の特性を上回る。

ここでブロンズ法線材と内部拡散法線材の non-Cu J_c の差について考察する。non-Cu J_c は Nb₃Sn 層自体の J_c と Nb₃Sn 層の面積比の積となる。Nb₃Sn 層自体の J_c は前者は後者の 60% 程度と考えられる。これはブロンズ法線材の Nb₃Sn 層には、Fig. 9 と Fig. 10 に示したように、Sn 濃度が低くて特性の劣る柱状晶部分が含まれるためである。

一方、ブロンズ法線材の Nb₃Sn 層の面積比も内部拡散法線材の 60% 程度と考えられる。この結果両者の積の non-Cu J_c に大きい差が生まれるのである。但しブロンズ法線材は Nb₃Sn フィラメントの径が小さく、安定化のための Cu (Cu 比) を内部拡散法線材より少なくできるので線材 overall J_c の差は小さくなる。

Fig. 21 4 m long Nb₃Sn dipole magnet using RRP wires⁴⁰⁾.

ITER 等の応用では許容される交流損失に上限があるため、Fig. 16 のようなシングルバリア線が用いられる。その RRP 線材の ±3 T における交流損失を Fig. 12 のブロンズ法線材と同程度に下げると 12 T における non-Cu J_c も 1,000 A/mm² 以下とブロンズ法線材に近くなる。また RRP 線材は次稿で述べる歪効果が大きいいため、アルミナ分散強化 Cu を表面に被せて補強することも検討されている³⁴⁾。

さらに交流損失の低減を図った例としては、三菱電機 (株) は **Fig. 20** に示したようにサブエレメント内の Nb 芯の径と配置を半径方向について改善した線材を開発した³⁶⁾。このような配置は熱処理後の円周方向の Nb₃Sn 層のブリッジングを抑制することができる。Fig. 20 には線材の仕様も示したが、91 本のサブエレメントを組込んだシングルバリア線は 12 T の non-Cu J_c は 1,150 A/mm² で、±3 T の交流損失は 301 kJ/m³ に軽減できた³⁵⁾。

内部拡散法 Nb₃Sn 線材の応用としては、核融合分野で ITER 用線材として前述のシングルバリア RRP 線材が約 58 ton 用いられる³⁴⁾。また Fig. 20 に示したような線材が、2008 年に最初のプラズマが点火され以後順調に運転されている KSTAR (Korea Superconducting Tokamak Advanced Research) 装置に用いられている³⁶⁾。

分散バリア型 RRP 線材は non-Cu J_c が大きく、Fig. 13 に示した高磁界 NMR 分析装置や、Fig. 14 の無冷媒高磁界マグネットに有用である。なお、ごく最近の NMR 装置は 1,000 MHz にグレードアップされているがその使用線材は不明である³⁷⁾。

高エネルギー加速器分野では、加速エネルギーが磁界に比例するため、Nb-Ti マグネットから Nb₃Sn マグネットへの移行が図られている。この分野ではマグネットのコンパクトさが求められるため、12 T における non-Cu J_c 3,000 A/mm² 以上、有効フィラメント径 40 μm 以下、また抵抗比 RRR100 以上で低磁界不安定性の小さい線材が望まれる。前述の 114 本スタック RRP 線材は J_c は高いが有効フィラ

メント径が 55 μm 程度なので、さらにスタック本数を増してフィラメント径の減少が図られている³⁴⁾。

さらに米国の Lawrence Berkeley National Laboratory では RRP 線材により 16 T で長さ 88 cm の 2 極マグネットを試作して注目された³⁸⁾。最近では米国の LARP (LHC Accelerator Research Program) プロジェクトで、長さ 3.6 m で、内径 90 mm に 200 T/m の磁界勾配を生むビーム集束用 4 極マグネットの開発が進められている³⁹⁾。このプロジェクトを補足して Fermi National Accelerator Laboratory では、長さ 4 m の Nb_3Sn 2 極マグネットを製作して励磁テストを行い好結果を得ている⁴⁰⁾。Fig. 21 にはこのマグネットの写真を示した。これらのプロジェクトにも J_c の高い分散バリア型 RRP 線材が用いられている。

5. むすび

Nb_3Sn は 1 章と 2 章で述べたような特徴を持ち、そのシンプルさと Cu の添加効果が工業化への道を開いた。その線材の主な製法であるブロンズ法と内部拡散法は生いたちはいわば兄弟の関係にあるが、それぞれ特徴を持ち性格はかなり異なっている。

ブロンズ法は 2 要素で構成が単純であり、長さ方向の均質性に優れ、極細芯線材の作製が容易で交流損失が小さい。しかし Nb_3Sn の芯径方向の結晶組織が均一でなく、Sn 濃度の勾配も大きく、これらの改善により J_c 向上の余地がある。その 1 つにブロンズの高 Sn 濃度化が有効であるが、Sn ソースとして Ti_2Sn_3 粉末を含むサブエレメントを加える方法も提案されており、今後の発展を期待したい⁴¹⁾。

内部拡散法は 3 要素でその組合せ方法が多様となる点興味深い。その特性はブロンズ法線材に比べて、磁界にもよるが、3 倍程度の大きい non-Cu J_c を持つ一方、交流損失と歪の影響が大きくなる。今後線材構成の改良により特性向上の余地があると考えられる。大局的に見て 18 T 程度の磁界までの応用には広くブロンズ法線材を用い、さらに高特性の望まれる分野に内部拡散法線材を用いるのが適当であろう。

このように Nb_3Sn 線材の製法と使用法について改良の余地があるとともに、その組織や添加元素効果、また基礎面からもピン止め機構の定量的な解析などなお残された研究課題が多い。これらの見地から、いま Nb_3Sn 線材の今後の進歩について総合的、系統的に見直すことが大切で波及効果も大きいと思われる。

次稿では引き続き Nb_3Sn 線材の他の製法や歪効果、また材料的に Nb_3Sn と兄弟の関係にある V_3Ga について比較を行う予定である。なお Nb_3Sn 線材作製の MJR (Modified Jelly Roll) 法は最近では内部拡散法の一つとなっているが、スタートはブロンズ法の一つともいえるので次稿で触れる予定である。

参 考 文 献

- 1) K. Tachikawa: “Metallic superconductors [1]”, TEION KOGAKU **44** (2009) 456-460 (in Japanese)
太刀川恭治: 「金属系超電導線材 [1]」, 低温工学 **44** (2009) 456-460
- 2) K. Tachikawa: “Metallic superconductors [2]”, TEION KOGAKU **45** (2010) 2-14 (in Japanese)
太刀川恭治: 「金属系超電導線材 [2]」, 低温工学 **45** (2010) 2-14
- 3) “Binary Alloy Phase Diagrams”, Vol. 3, ASM International (2001) 2777
- 4) R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore and F. Buta: “Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb_3Sn wire”, Cryogenics **48** (2008) 293-307
- 5) M.C. Jewell, A. Godeke, P.J. Lee and D.C. Larbalestier: “The upper critical field of stoichiometric and off-stoichiometric bulk binary Nb_3Sn ”, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 50B, AIP, New York (2004) 471-481
- 6) E. Helfand and N.R. Werthamer: “Temperature and purity dependence of the superconducting critical field-II”, Phys. Rev. **147** (1966) 288-302
- 7) R.M. Scanlan, W.A. Fietz and E.F. Koch: “Flux pinning centers in superconducting Nb_3Sn ”, J. Appl. Phys. **46** (1975) 2244-2249
- 8) B.W. Batterman and C.S. Barrett: “Low temperature structural transformation in V_3Si ”, Phys. Rev. **145** (1966) 296-301
- 9) E. Nembach, K. Tachikawa and S. Takano: “Martensitic transformation in V_3Ga foils at low temperatures”, Philos. Mag. **21** (1970) 869-872
- 10) R. Flükiger: “Phase relationships, basic metallurgy and superconducting properties of Nb_3Sn and related compounds”, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), Vol. 28, Plenum Press, New York (1982) 399-413
- 11) G. Lefranc and A. Müller: “Effect of Cu additions to superconducting niobium-tin sinter material”, J. Less Common Metals **45** (1976) 339-342
- 12) K. Tachikawa, K. Miyashita, K. Sugiyama, K. Tagama, H. Moriai, K. Kamata and K. Fukuda: “2T-class 50Hz AC magnet of 50mm-bore made by bronze-processed submicron-filament new Nb_3Sn cables”, Proc. ICMC 17, IOP, Bristol (1998) 439-442
- 13) T. Asano, Y. Iijima, K. Itoh and K. Tachikawa: “Effect of titanium addition to the Nb core on the composite-processed Nb_3Sn ”, J. Japan Inst. Metals **47** (1983) 1115-1122 (in Japanese)
浅野稔久、飯嶋安男、伊藤喜久男、太刀川恭治: 「複合加工 Nb_3Sn 線材における Ti 添加の効果」, 日本金属学会誌 **47** (1983) 1115-1122
- 14) M. Suenaga and W. Jansen: “Chemical compositions at and near grain boundaries in bronze-processed superconducting Nb_3Sn ”, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 791-793
- 15) H. Sekine, Y. Iijima, K. Itoh and K. Tachikawa: “Improvement of high field performance of bronze-processed Nb_3Sn superconductors by titanium addition to the matrix”, J. Japan Inst. Metals **49** (1985) 913-920 (in Japanese)
関根 久、飯嶋安男、伊藤喜久男、太刀川恭治: 「ブロンズマトリックスへの Ti 添加による複合加工 Nb_3Sn 線材の高磁界特性の改善」, 日本金属学会誌 **49** (1985) 913-920
- 16) M. Suenaga, D.O. Welch, R.L. Sabatini, O.F. Kammerer and

- S. Okuda: "Parameters and chemical compositions of "bulk" pure and alloyed Nb₃Sn produced by bronze process", J. Appl. Phys. **59** (1986) 840-853
- 17) H. Kumakura, K. Tachikawa, C.L. Snead, Jr. and M. Suenaga: "Studies of Young's modulus and internal friction in alloyed Nb₃Sn: Effects of alloying additions in the martensitic transformation and superconducting properties", J. Japan Inst. Metals **49** (1985) 792-800 (in Japanese)
熊倉浩明、太刀川恭治、C.L. Snead, Jr.、M. Suenaga : 「第3元素添加した Nb₃Sn 超電導線材の弾性定数と内部摩擦—マルテンサイト変態と超電導特性に関連して—」、日本金属学会誌 **49** (1985) 792-800
 - 18) H. Sekine, T. Takeuchi and K. Tachikawa: "Studies on the composite processed Nb-Hf / Cu-Su-Ga high-field superconductors", IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 383-386
 - 19) Osaka Alloying Works : private communication (2010)
 - 20) R. Zauter, H.R. Müller and D.V. Kudashov: "Spray-formed high-tin bronze—A homogeneous pre-material for Nb₃Sn-based superconductor wire", IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007) 2572-2575
 - 21) H. Hillmann, H. Pfister, E. Springer, M. Wilhelm and K. Wohlleben: "Development of A15 multifilamentary superconductors". Filamentary A15 Superconductors, Plenum, New York (1980) 17-34
 - 22) I.W. Wu, K.R. Dieterich, J.T. Holthuis, M. Hong, W.V. Hassenzahl and J.W. Morris: "The microstructure and critical current characteristics of a bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn superconducting wire", J. Appl. Phys. **54** (1983) 7139-7152
 - 23) V. Abächerli, D. Uglietti, P. Lezza, B. Seeber, R. Flükiger, M. Cantoni and P-A. Buffat: "The influence of Ti doping methods on the high field performance of (Nb,Ta,Ti)₃Sn multifilamentary wires using Osprey bronze", IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3482-3485
 - 24) T. Miyazaki, T. Miyatake, H. Kato, K. Zaito, M. Hamada, Y. Murakami and T. Hase: "Development of Nb₃Sn superconducting wires for high-field magnet", TEION KOGAKU **39** (2004) 415-421 (in Japanese)
宮崎隆好、宮武孝之、加藤弘之、財津享司、浜田 衛、村上幸伸、長谷隆司 : 「高磁場マグネット用 Nb₃Sn 超電導線材の開発」、低温工学 **39** (2004) 415-421
 - 25) W. Schauer and W. Schelv: "Improvement of Nb₃Sn high field critical current by a two-stage reaction", IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 374-377
 - 26) K. Okuno, H. Nakajima and N. Koizumi: "From CS and TF model coils to ITER : lessons learnt and further progress", IEEE Trans. Appl. Supercond. **16** (2006) 880-885
 - 27) T. Kiyoshi, et al.: "Operation of a 930 MHz high-resolution NMR magnet at TML", IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 1330-1333
 - 28) R. Hirose, et al.: "Development of 15T cryogen-free superconducting magnet", IEEE Trans. Appl. Supercond. **16** (2006) 953-956
 - 29) Y. Takahashi, et al.: "Status of procurement for ITER superconductors", Abstracts CSJ Conference **81** (2009) 49 (in Japanese)
高橋良和ら: 「ITER 用超電導体調達作業の現状」、低温工学・超電導学会講演概要集 **81** (2009) 49
 - 30) S. Miyashita, K. Yoshizaki, Y. Hashimoto, K. Itoh and K. Tachikawa: "Structure and superconducting properties of multifilamentary Nb₃Sn wires prepared by internal Sn diffusion process using Sn-Ti cores", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 32, Plenum, New York (1986) 995-1002
 - 31) M.B. Field, J.A. Parrell, Y. Zhang, M. Meinesz and S. Hong: "Internal tin Nb₃Sn conductors for particle accelerator and fusion applications", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 54, AIP, New York (2008) 237-243
 - 32) K. Egawa, Y. Kubo, T. Nagai, T. Sone, K. Hiramoto, O. Taguchi, H. Kitakoga, M. Wake, T. Shintomi and S. Nakayama: "Characteristics of distributed tin Nb₃Sn conductor", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 50, AIP, New York (2004) 403-409
 - 33) M.B. Field, J.A. Parrell, Y. Zhang and S. Hong: "Nb₃Sn conductor development for fusion and particle accelerator applications", Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 52B, AIP, New York (2006) 544-549
 - 34) J.A. Parrell, Y. Zhang, M.B. Field, M. Meinesz, Y. Huang, H. Miao, S. Hong, N. Cheggour and L. Goodrich: "Internal tin Nb₃Sn conductors engineered for fusion and accelerator applications", IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 2573-2579
 - 35) Y. Kubo, et al.: "Superconducting properties of Nb₃Sn wires with radially arranged filaments", IEEE Trans. Appl. Supercond. **16** (2006) 1232-1236
 - 36) K.R. Park, et al.: "Qualification test results of the KSTAR superconducting coils from the construction to the commissioning steps", IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 1561-1564
 - 37) Bruker Biospin: <http://www.bruker-biospin.com/pr091202.html?&L=11>, March 1 (2010)
 - 38) A.R. Hafalia, et al.: "HD1 : Design and fabrication of a 16 Tesla Nb₃Sn dipole magnet", IEEE Trans. Appl. Supercond. **14** (2004) 283-286
 - 39) P. Wandeyer: "Overview of LARP magnet R&D", IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 1208-1211
 - 40) G. Chlachidze, et al.: "Quench performance of a 4m-long Nb₃Sn shell-type dipole coil", IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 1217-1220
 - 41) A. Kikuchi, H. Taniguchi, Y. Yoshida, M. Tomonaga and T. Takeuchi: "New Ti-Sn intermetallic compound and (Nb,Ti)₃Sn conductor", IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** (2009) 2556-2559

太刀川恭治 第44巻10号 p. 460 参照