研究論文

Nb₃Sn 超電導線用高 Sn ブロンズ中の Ti 基三元化合物の挙動谷口 博康^{*1,†}, 長村 光造^{*2}, 菊池 章弘^{*3}, 水田 泰次^{*1}Behavior of Ti-based Ternary Compounds in High Tin Bronze Used for Nb₃Sn Superconducting WiresHiroyasu TANIGUCHI^{*1,†}, Kozo OSAMURA^{*2}, Akihiro KIKUCHI^{*3} and Taiji MIZUTA^{*1}

Synopsis: High tin bronze is used as a component of practical Nb₃Sn superconducting wires. In particular, the addition of titanium to bronze is well known to improve superconducting properties as well as the workability of the bronze alloy. In the present study, change in the microstructure of bronze by adding titanium was investigated. The important results are summarized as follows. First, when the Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti alloy was held at 550°C for 1000 min, three phases of primary α , γ and CuSnTi (Ti111) were equilibrated. Second, after holding at 750°C for 1000 min, three phases of primary α , β and CuSn₃Ti₅ (Ti135) coexisted. Third, during heating from 560°C to 750°C, a remarkable phase change was observed near 675°C, below which the Ti111 phase was dominant, but above which the principal Ti-based compound phase was Ti135. Fourth, in the present region of alloy composition and heat treatment temperature, two invariant reactions of Ti135 + β = α + Ti111 and α + β = γ + Ti111 were recognized to take place in the Cu-Sn-Ti ternary system. Finally, characteristic features of workability at room temperature as well as at elevated temperatures could be well explained in conjunction with the behavior of titanium ternary compounds.

Keywords: bronze alloy, melt-solidification, microstructure, Ti addition, delta phase

1. はじめに

Nb₃Sn 超電導線材の代表的な製造方法としてブロンズ法は知られている。ブロンズ法は Nb フィラメントに Cu-Sn 合金（ブロンズ）を接触させて、相互拡散反応により Nb₃Sn 金属間化合物を形成させる製法である。これまでに、Nb₃Sn の超電導特性を向上させるために様々な第三元素添加が検討されてきており、特に Ti は有効な元素で実用ブロンズに添加されている。Ti は Nb₃Sn に取り込まれて高磁界特性を向上させることが知られているが^{1,2)}、ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の製造過程における熱間押出やダイ

ス引き抜き加工等において、原料ブロンズの加工性改善にも寄与していることが最近明らかになってきた。ブロンズ中の Sn 濃度が α 相の Sn 固溶限 (9.1 at%Sn) 以下の場合には、Ti が Sn 及び Cu と三元化合物を形成することで α 相中の実質的な Sn 濃度を低下させ、冷間加工がより容易になる³⁾。さらに Sn 固溶限を上回る高 Sn 濃度ブロンズでは、Ti 基三元化合物が形成されることで、加工を阻害する粗大な δ 相 (Cu₄₁Sn₁₁) の析出が抑制され、冷間加工性が格段に向上する^{4,5)}。また、一般に銅合金は、400°C 近傍の中高温領域での延性が低下する中間温度脆性を示すが⁶⁾、Ti 添加したブロンズではそれが顕著に改善していることが実験的に示されており⁵⁾、その改善のメカニズムについては今後の研究が待たれる。

以上のような実用的な観点から、Ti を含むブロンズの固相における金属組織の研究が重要になり、その基礎となる状態図の知見が必要となる。Cu-Sn-Ti 三元系状態図については、過去に奈賀等による液相面についての報告があるが⁷⁾、固相での不変系反応を含む状態図変化は明らかとなっていない。特に Cu-Sn-Ti 三元系では、二種類の Ti 基三元化合物、CuSn₃Ti₅ 相 (Ti135) 並びに CuSnTi 相 (Ti111) の存在が報告されており^{3,7)}、これらの相安定性

Received December 22, 2014

^{*1} (株)大阪合金工業所

〒910-3138 福井県福井市白方町 45-5-9

Osaka Alloying Works, Co., LTD., 45-5-9 Shirakata-cho, Fukui 910-3138, Japan

^{*2} (公財)応用科学研究所

〒606-8202 京都府京都市左京区田中大堰町 49

Research Institute for Applied Sciences, Tanaka, Ohi-cho 49, Sakyo-ku, Kyoto 606-8202, Japan

^{*3} 物質・材料研究機構

〒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: taniguchi@osakagokin.co.jp

DOI: 10.2221/jcsj.50.186

Fig. 1 Photograph of the experimental equipment for the melt-solidification process (Mizuta method).

が超電導線材の製造工程に影響する事が予測される。本研究では、Cu-Sn-Ti 三元系ブロンズ合金の固相における組織変化を詳細に調査し、Ti 基三元化合物の熱安定性について明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 溶製方法

原料に電気銅板材（純度：3N）、Sn 塊材（純度：3N）及び Ti パイプ材（純度：2N5）を用い、Fig. 1 に示す実験溶製装置（右は模式図、左は冷却時の写真）により、水田式溶製法⁸⁾を用いて目的の合金を作製した。本報告では、配合組成を Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti とし、各原材料を秤量して試料を溶製した。高周波誘導コイル内に設置した黒鉛坩堝（内径 110 mm、長さ 270 mm）にまず電気銅板材と Sn 塊材を投入し 1100°C で溶かし、さらに溶湯温度を数十 °C 上昇させて Ti パイプ材を投入し、所定の時間高温で保持し溶解した。その後、金型等への casting は行わず、高温の黒鉛坩堝をシャワーリング内に一定速度で下降させながら黒煙坩堝を水冷して溶製塊を得た。

2.2 組成分析

配合組成（Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti）に対し得られた溶製塊の化学成分の歩留まりを確認するため、溶製塊の頂部より 50 mm 下部の位置で厚さ約 15 mm のスライス片を採取し、そのスライス片の外周から 10 mm 内側の位置をドリル掘削して切削粉を得た。その後、0.5 g の切削粉を塩酸 20 ml と硝酸 3 ml の混酸で加熱分解し、液量を 250 ml に調整した。同溶液から滴定法（EDTA 逆キレート法）により Sn を定量し、高周波プラズマ発光分光分析装置（島津製作所製 ICPS-8100）を使用して、検量線法で Ti を定量した。定量結果による化学組成は Cu-10.5 at%Sn-0.68 at%Ti が得られ、ほぼ配合値通りの歩留まりであることを確認した。

2.3 熱処理

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

2.4 相分析

熱処理後の試料はフェノール樹脂に埋め込み、研磨を最終コロイド状二酸化シリコン（0.04 μm）砥粒で鏡面仕上げを行った。その鏡面部を電界放出型電子線マイクロアナライザー（EPMA：日本電子製 JXA-8500F）で組織観察及び組成分析を行った。EPMA での定量分析は加速電圧 15 kV、照射電流 20 nA で、ZAF・補正法により行い、元素マッピングは加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA で、ステージスキャン法（1000 倍）にて各元素の特性 X 線を検出した。さらに X 線回折装置（日本電子製 JDX-2000）により、Cu K_{α} 線（波長 λ : 1.541 Å、ターゲット：Cu、管電圧：40 kV、管電流：200 mA）を用いて 2θ が 20°~90° の範囲を測定し、得られた回折ピークから生成相の同定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Cu-Sn 中の Ti 粒子の挙動

3.1.1 平衡に達する反応時間、各温度における組織変化

水田式溶製法では、高温の融体が入った黒鉛坩堝を直接水冷し、比較的早い冷却速度で凝固するため、凝固後の組織は複数の平衡相と非平衡相で構成されている。そのため、550°C~600°C 程度で組織の均質化のための熱処理を実施している。Fig. 2 に、Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金を 550°C で熱処理した場合の組織変化を示す。(a)は凝固後の組織、(b)、(c)及び(d)は、550°C でそれぞれ 10 min、30 min、300 min 保持した場合の反射電子像である。写真中に初晶 α を記号 A で示す。濃い灰色の部分は、高温から初めに晶出した α 相であり、初晶 α 相間隙の薄い灰色部分は、残液が凝固した部分である。初晶 α 相を注意深く観察すると、中央部から界面にかけてコントラストが徐々に淡く変化しており、すなわち、初晶 α 相の Sn 濃度に勾配があることを示している。この Sn の濃度勾配は、熱処理時間とともに薄れていき、550°C で 300 min 保持した試料の α 相では、Sn 濃度がほぼ均質であることがわかる。一般に、固体金属中の溶質原子の拡散距離 x は、近似的に(1)式で与えられる¹⁰⁾。

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (1)$$

ここで D は拡散係数、 t は時間である。Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 組成における初晶 α 相の Sn 濃度は、Cu-Sn 二元系平衡状態図から外挿すると約 4 at%であり、Cu-4 at%Sn 合金中における 550°C での Sn の拡散係数を文献データ¹¹⁾

Fig. 2 Change in microstructure of Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti alloy after heat treatment at 550°C. (a) Solidified, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 300 min

Fig. 3 Enlarged microstructure of heat treated Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti alloy at 550°C. (a) Solidified, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 300 min. Here the arrow indicates the position at which quantitative chemical analysis was carried out.

Table 1 EPMA analysis results of the Sn-rich phase (at%)

	Sn	Ti	Cu	Phase
(a) Solidified	21.7	0.0	Bal.	δ
(b) 550°C $\times$ 10 min	21.6	0.1	Bal.	δ
(c) 550°C $\times$ 30 min	17.5	0.1	Bal.	γ
(d) 550°C $\times$ 300 min	17.0	0.1	Bal.	γ

から概算すると、約 $7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ と見積もられる。これを (1) 式に代入して計算すると、 $t = 300 \text{ min}$ 後の Sn の拡散距離 x は $5 \mu\text{m}$ が得られ、本報告における Sn の拡散とほぼ合致する。

Fig. 3 は、**Fig. 2** に示す初晶 α 相間隙部を拡大した反射電

Fig. 4 X-ray image of Ti-based ternary compound in the heat-treated alloy at 550°C for 300 min. (a) Overall mapping of Ti characteristic X-rays, (b) intensity distribution of X rays between 40 and 90, and (c) between 20 and 39.

子像である。(a)の凝固後と(b)の 550°C で 10 min 保持した試料では、初晶 α 相間隙部は、二次 α 相、 δ 相、及び Ti 基三元化合物の三相混合組織で構成されている。一方、(c)の 550°C で 30 min 保持、(d)の 550°C で 300 min 保持した試料では、 $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$ の共析逆変態が終わって、 γ 相と Ti 基三元化合物の二相混合組織となっていることがわかる。**Table 1** に **Fig. 3** の星印位置を定量分析した結果をまとめた。

3.1.2 550°Cにおける組織変化

さて Ti 基三元化合物については、Ti135 相と Ti111 相の存在が知られている^{3, 7)}。**Fig. 4** (a) は 550°C で 300 min 保持した試料断面における Ti 元素のマッピング図である。Ti 濃度は中心で高く、外周で低い二重構造となっていることがわかる。そこで、特性 X 線の強度はその元素の濃度に比例するので、Ti の特性 X 線強度を Ti 濃度と近似し、画像解析により Ti135 相と Ti111 相の割合を求めた。**Fig. 4** (a) における Ti 特性 X 線の最大強度は 97 cps だが、Ti135 相及び Ti111 相中の Ti の化学量論組成比は、それぞれ 55.5 at% と 33.3 at% であるので、大まかに中間の 40 cps を境にして、(b) 40–90 cps を Ti135 相、(c) 20–39 cps を Ti111 相と仮定して二つの領域にしきい分けし、それぞれの面積を計測した。なお、この Ti 元素分析は、電子ビームの照射径を最小 (約 $0.1 \mu\text{m}$) に設定して行った。このような近似的検討により、Ti135 相の周囲に Ti111 相が形成されている様子が明瞭にわかる。**Fig. 5** は、550°C の熱処理における、Ti135 相と Ti111 相の面積割合の時間依存性である。凝固後の組織では、Ti135 相の面積が多く全体の 9 割以上を占める。その後、熱処理時間の経過とともに Ti111 相の面積比が急激に増加し、30 min を過ぎ 60 min になると割合が反転して、Ti111 相が主相となる。300 min を過ぎると面積の変化は緩慢になるが、依然として 1440

Fig. 5 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 550°C.

min においても Ti111 相の増加割合が正であることがわかる。熱平衡に達するためには更に時間がかかると推定されるが、550°C では Ti135 相から Ti111 相への相変態が起こると考えるのが妥当である。なお、今回の分析は電子ビーム照射径を最小として行ったが、2 μm 以下の微粒子については、面積計測から除外した。後に付録で述べるが、本報告における面積割合の数値については、特性 X 線による微小領域の分析には定量性に問題があるため、あくまでも相対的な変化と考える必要がある。

3.1.3 750°Cにおける組織変化

Fig. 5 でわかったように、550°C で長時間熱処理すると、 $\alpha + \gamma + \text{Ti135} + \text{Ti111}$ の四相組織となり、Ti 基化合物相は Ti111 が主相となる。このような 550°C で長時間熱処理した試料を、再び 750°C で熱処理した場合の組織変化について調べた。Fig. 6 は、再び 750°C で (a) 1 min、(b) 30 min、及び (c) 300 min 保持した試料の反射電子像であり、Table 2 は、Fig. 6(a)、(b)、及び (c) の薄い灰色部の Sn 富化相の定量分析結果である。(a) の 1 min 保持では、 α 相と γ 相、Ti111 相及び Ti135 相の四相共存組織であり、再熱処理前とほとんど変化はない。ところが、(b) に示すわずか 30 min の熱処理で、薄い灰色部の Sn 富化相は γ 相から β 相に変化していることがわかった。(a) の 1 min 保持の試料では、Sn 富化相の Sn 濃度は 17.0 at% であるのに対し、(b) の 30 min 保持では 14.4 at% となった。つまり Cu-Sn 二元系状態図と対応させると、 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ の共析逆反応が起こり γ 相から β 相に相変態したと考えられる。なお、Cu-Sn 二元系状態図において、 γ 相と β 相の共析点で Sn 濃度は、それぞれ 16.5 at% と 14.9 at% となっている⁹⁾。さらに Fig. 6(b) では、 α 相中に β 相が板状に析出していることがわかる。これは、550°C から 750°C に昇温すると、 α 相の Sn の固溶限の減少により β 相が析出したものと考えられる。

一方、Ti 基三元化合物については、Fig. 5 と同様に、750°C での Ti135 相及び Ti111 相の面積割合の時間変化を調べた。Fig. 7 にその結果を示す。750°C では、わずか 30 min

Fig. 6 Change in microstructure of Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti alloy after heat treatment at 750°C. (a) 1 min, (b) 30 min and (c) 300 min.

Table 2 EPMA analysis results of the Sn-rich phase (at%)

	Sn	Ti	Cu	Phase
(a) 750°C × 1 min	17.0	0.1	Bal.	γ
(b) 750°C × 30 min	14.4	0.5	Bal.	β
(c) 750°C × 300 min	14.0	0.6	Bal.	β

Fig. 7 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound (○Ti111 and △Ti135) as a function of heat treatment time at 750°C.

の等温保持で面積比が逆転し、Ti135 相が Ti111 相よりも大幅に多くなることがわかった。その後、100 min の熱処理で Ti135 相の面積比はほぼ 100% になり、熱平衡状態に達していると推察される。550°C での相変態と比較すると、750°C の高温では熱平衡に達する変態時間が短くなると推定される。

3.2 Ti 基三元化合物相の温度依存性

これまでの結果から、Ti 基三元化合物相は高温では Ti135 相、低温では Ti111 相が主に存在することが実験的に明らかとなった。そこでこれら二つの相の存在割合の温度

Fig. 8 Change in area fraction of two types of Ti-based ternary compound ($\circ$ Ti111 and Δ Ti135) as a function of heat-treated temperature where the specimen was held for 120 min and then water-quenched.

依存性について検討した。

凝固後の材料より切り出した小型ブロックを 600°C で 12000 min と十分に長時間熱処理を行った。600°C では、550°C よりも Ti111 相への相変態がより加速され、9 割以上が Ti111 相となる。このような試料を出発試料とし、さらに追加の熱処理として、560°C から 730°C の間で、10°C 間隔の各温度で 120 min 保持し、その後速やかに水冷した試料を作成した。それぞれの試料における二つの Ti 基三元化合物相の割合の変化を Fig. 8 にまとめた。560°C で 120 min 保持では、ほぼ、追加熱処理前の出発試料の組織と同様で、Ti111 相の面積比は約 9 割を占める。その後に熱処理温度を徐々に高温にしていくと、Ti111 相の面積比は非常に緩やかであるが増加しており、670°C における Ti 基三元化合物は Ti111 相のほぼ単相となっている。これは、追加熱処理により、Ti135 相から Ti111 相への相変態がさらに進化したことを示唆している。ところが、670°C からわずか 10°C の温度上昇で二相の面積比は劇的に変化し、680°C では Ti135 相が Ti111 相よりも多くなる。

Fig. 9 は、650°C 及び 700°C で追加熱処理した試料の Ti 特性 X 線像を比較したものである。左の 650°C の試料では、Ti 基三元化合物の色のコントラストはほとんど緑色であり、特性 X 線の強度は 40 cps 以下である。今回の分析

Fig. 9 X-ray images of Ti-based ternary compound in heat-treated specimens as indicated in Fig. 8. The left and right images correspond to temperatures of 650 and 700°C, respectively.

Fig. 10 Change in Sn and Ti concentrations in the Sn-rich phases as a function of heat-treated temperature where the specimen was held for 120 min and then water-quenched.

は、Fig. 4 の場合と同じ条件で行っており、Ti 三元化合物は Ti111 相である。一方右の 700°C の試料では、写真中央の大きな晶出物に注目すると、全体が赤色のコントラストで強度はほぼ 70 cps であり、Ti135 相であることを示している。しかし、マトリックスとの境界領域や数ミクロン径の小さな粒子は緑色で、Ti 濃度が低いと判断されるが、これは付録 A で記述する EPMA 分析の分析領域の分解能に起因するもので、小さな析出物ほどその影響は大きく受けると考えられる。従って、Fig. 8 の 680°C より高温側では、Ti111 相から Ti135 相への相変態が起こると考えられる。つまり、今回調査した Cu-Sn 合金組成における Ti 基三元化合物は、670°C と 680°C の間を境にして、Ti111 相と Ti135 相が可逆的に相変態すると考えられる。

さて Fig. 10 は、Fig. 8 と同じ水冷試料における Sn 富化相の Sn 濃度 (上図) 及び Ti 濃度 (下図) の変化である。直径 10 μ m 以上の大きさの Sn 富化相を選択し、電子ビーム照射径を 3 μ m として、異なる箇所 3 点の元素定量分析を各温度からの水冷試料に対して行った。ここでの Sn 富化相とは、 γ 相あるいは β 相のいずれかであり、X 線回折により、 γ 相あるいは β 相の同定を試みたが、いずれの相も試料に対して体積分率が小さく、回折強度が弱いために同定が困難であった。しかし、Fig. 10 の Sn 富化相の Sn 濃度の変化を見てみると、A₁ 点 (560°C) と A₂ 点 (570°C) の二つのデータに飛びがあることが明瞭にわかる。A₁ 点の Sn 濃度は 16.0 at%、A₂ 点は 15.3 at%である。Cu-Sn 二元系状態図を参照すると、586°C では $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ の共析反応が起

Fig. 11 Change in Sn and Ti concentrations in the α phase as a function of heat-treated temperature where the specimen was held for 120 min and then water-quenched.

こる。この 586°C の共析温度における Sn 富化相の Sn 濃度は、 γ 相では 15.4 at%、一方、共析点に当たる β 相では 14.9 at%と、Sn 濃度が不連続になる。これら文献値と実験的に得られた温度並びに Sn 濃度にはわずかに違いが認められるが、これは後で考察するように本合金は Cu-Sn-Ti 三元系であるためである。従って Fig. 10 における A_1 点 (560°C) と A_2 点 (570°C) の Sn 濃度の不連続性は、上記の共析反応に関連するものと考えられる。その後、 A_2 点 (570°C) から徐々に温度が上昇すると Sn 富化相の Sn 濃度は低下していき、690°C では 13.8 at%程度まで減少する。これも Cu-Sn 二元系状態図に照らし合わせると、 $\alpha + \beta$ の相境界に沿った β 相の Sn 濃度の減少に対応していると解釈できる。さらに Ti 濃度の変化を見てみると、610°C 近傍までは 0.1 at%以下で濃度に変化はないが、それより高温側になると、温度の上昇とともに Ti 濃度が明瞭に増加していることがわかる。つまり、Ti は γ 相にはあまり溶け込まないが、 β 相には多く固溶し、その固溶量は温度とともに単調増加することがわかった。Fig. 11 は同じ水冷試料の α 相の Sn 濃度 (上図) 及び Ti 濃度 (下図) の変化である。Sn 濃度は温度の上昇とともに単調減少しており、Fig. 10 の β 相の Sn 濃度と同じく、 $\alpha + \beta$ の相境界に沿った α 相の Sn 濃度の減少に対応していると解釈できる。 α 相の Ti 濃度については、Fig. 10 と比較するとデータのばらつきが大きい、680°C まではいずれの温度に保持してもおよそ 0.2 at%以下と小さいが、680°C を超える高温側で保持すると固溶量が増加する傾向が見られる。さらに Fig. 12 は、同じく水冷試料での、1000 倍での任意の観察視野 (0.0144 mm²) における Ti

Fig. 12 Area ratio of Ti-based ternary compounds (Ti111 and Ti135) as a function of heat-treated temperature where the specimen was held for 120 min and then water-quenched.

基三元化合物 (Ti111 相並びに Ti135 相) の面積比の変化である。Ti111 相と Ti135 相の面積比は、Fig. 8 に示したように約 675°C で逆転する。しかしそれら Ti 三元化合物の一定面積に占める割合は、680°C あたりから明らかに減少傾向に転じている。すなわち、高温では Ti が β 相また α 相に固溶することで、Ti 基三元化合物の析出そのものが抑制されていることを示唆している。

3.3 不変系反応の推定

Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金において、Fig. 7 に見られるように、750°C で長時間保持すると Ti135 相が 9 割以上となることから、熱平衡としては α 相、 β 相及び Ti135 相の三相共存が安定状態と推定される。一方 Fig. 8 より、675°C 近傍 から 580°C 近傍 の温度範囲では、 α 相、 β 相及び Ti111 相の三相で組織のほとんどを占めることがわかる。Ti135 相は β 相から Cu と Sn を吸収して Ti111 相へ相変態する。すなわち 675°C 近傍において、

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

$$F = C - P + 1 \quad (3)$$

(2) 式において相数 P は 4 であるので、(3) 式より $F = 0$ となり不変系反応であることがわかる。この形式の不変系反応は移行反応と呼ばれる¹⁰⁾。

同様に、Cu-Sn 二元系平衡状態図においては 586°C で $\beta = \alpha + \gamma$ の共析反応があり、それに関連して Fig. 10 に示される 565°C で起こる構成相の変化については、次の (4) 式の不変系反応によるものと考えられる。

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

3.4 ブロンズの機械的性質に及ぼす Ti 粒子の影響

一般的に、ブロンズ合金の冷間における機械的性質は、Sn 濃度の増加とともに硬くなり、また伸びも低下する。

加工硬化も著しくなり、冷間加工は Sn 濃度の増加とともに難しくなる。一方、 α 相の Sn 固溶限 (9.1 at%) 以下の fcc 単相のブロンズ合金において、Ti を添加すると冷間伸線加工性が改善することが実験的に示されている³⁾。その要因として、水田式溶製法における高温から水冷によって形成された Ti135 相が、600°C 程度での組織の均質化熱処理により Ti111 相に相変態するが、その変態過程で Ti135 相が Sn を吸収し、結果的に α 相内の Sn 濃度が減少するため、冷間加工性が改善すると理解できる。

一方、ブロンズ法 Nb₃Sn 超電導線材においては、その高性能化のためにブロンズ中の Sn 濃度を増加させることが鍵となっている。 α 相の Sn 固溶限近傍、あるいはそれを大幅に上回る高 Sn 濃度ブロンズ合金では、Ti 添加により Ti111 相が析出し、Cu-Sn 二元系における等価 Sn 濃度が低下する。著者等はこの反応機構を原理にして、従来にない超高 Sn 濃度ブロンズ合金のユニークな研究開発を行っている^{4, 5)}。本報告で検討対象としたブロンズ合金は、実用ブロンズ合金と比較すると格段に高い Sn 濃度であり、室温では粗大で脆弱な金属間化合物の δ 相 (Cu₄₁Sn₁₁) が多量に析出して、冷間加工はほぼ不可能である。しかし、このような超高 Sn 濃度ブロンズでも、Ti 添加量を最適化することで δ 相の析出を抑制し、代わりに Ti111 相を微細に分散析出させれば、冷間で優れた延性が発現する。また、一般に銅合金では、400°C 近傍の中高温領域での延性が低下する中間温度脆性を示すことが知られている⁶⁾。ところが、Ti 添加ブロンズではその中間温度脆性が顕著に改善し、さらに現在開発中の超高 Sn 濃度ブロンズにおいては、600°C での伸びが 200%を超える興味深い結果が報告されている⁵⁾。このような、Ti 添加ブロンズ合金の熱間における機械的性質の改善機構については、今後、更なる研究が期待される。

4. まとめ

本研究では実用 Nb₃Sn 超電導線材の製造及び超電導特性の改善に有効な添加元素 Ti の組織的な挙動について、Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 組成のブロンズ合金を用いて調査し、次のような興味ある結果を得た。

- 1) Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金を 550°C で 1000 min 等温保持すると、相構成は α 相と γ 相、並びに Ti 基三元化合物相は Ti111 相が主相となった。
- 2) 一方、Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金を 750°C で 1000 min 等温保持すると、相構成は α 相と β 相、並びに Ti 基三元化合物相は Ti135 相が主相となった。
- 3) 560°C から 10°C 間隔で昇温し、各温度で 1200 min 保持した後に水冷し、相構成の変化を詳細に調べた。Ti 基三元化合物相は 675°C 近傍で顕著な変化が起こり、675°C より低温側では Ti111 相が主相であるが、高温側では Ti135 相が主相となることを見出した。

4) さらに Cu-10.5 at%Sn-0.72 at%Ti 合金において、Ti は α 相や γ 相には微量しか固溶せず、また温度によらず Ti 固溶量はほぼ一定であったが、 β 相では温度の上昇とともに Ti 固溶量が明瞭に増加し、Ti 基三元化合物の析出を抑制する興味深い結果を得た。

5) 固相状態において二つの不変系反応を見出す事が出来た。これにより、超電導用ブロンズ合金の実験 Sn 濃度域における、Ti 基三元化合物 Ti111 相及び Ti135 相の熱平衡的な挙動を説明する事が可能となった。

6) 本研究により、Ti 基三元化合物 Ti111 相及び Ti135 相のブロンズ合金中の熱平衡的な挙動が明らかとなり、超電導用ブロンズ合金の冷間における機械的な特質を合理的に説明する事が可能となった。

本研究に対して温かいご支援をいただいた(株)大阪合金工業所の水田泰成社長に心よりお礼を申し上げます。同社工場長の佐伯伸二氏及び生産管理部の伊藤義明氏からは実験試料の溶製にご協力いただき、また、品質保証部の畑雄太氏及び谷口典子氏には試料調整と研磨、藤田智美氏には ICP 組成分析で多大なるご尽力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) K. Tachikawa, H. Sekine and Y. Iijima: "Composite-processed Nb₃Sn with titanium addition to the matrix," J. Appl. Phys. **53** (1982) 5354-5356
- 2) M. Suenaga, et al.: "Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of bulk pure and alloyed Nb₃Sn produced by the bronze process," J. Appl. Phys. **59** (1986) 840-853
- 3) H. Taniguchi and A. Kikuchi: "Practical bronze alloy for Nb₃Sn conductors -microstructure and cold workability-, TEION KOGAKU **47** (2012) 526-533 (in Japanese)
谷口博康, 菊池章弘: 「Nb₃Sn 線材のための実用ブロンズ合金 -組織と冷間加工性-, 低温工学 **47** (2012) 526-533
- 4) A. Kikuchi and H. Taniguchi: "Development of new high tin content bronze alloys and improved bronze-processed Nb₃Sn wires," The Proceedings of ICEC24-ICMC2012, Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, Tokyo (2012) 807-810
- 5) H. Taniguchi and A. Kikuchi: "Development of new high tin content bronze alloy -mechanical properties at elevated temperatures-, Abstract of CSSJ Conference **86** (2012) 67 (in Japanese)
谷口博康, 菊池章弘: 「新しい高 Sn 濃度ブロンズの開発-高温における機械的性質-, 第 86 回 2012 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 (2012) 67
- 6) 和泉 修: 「銅合金の中間温度脆性と粒界割れ」, 日本金属学会会報 **18** (1979) 15-22
- 7) M. Naka, et al.: "Determination of liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti," Journal of Phase Equilibria **22** (2001) 352-356
- 8) 水田泰次: 「鑄造欠陥、偏析および酸化物の含有を抑制した銅合金鑄塊の製造方法」特許 3040768 (登録日, 平成 12 年 3 月 3 日)

- 9) T.B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH (1990)
- 10) 松原英一郎：「金属材料組織学」，朝倉書店，東京（2013）
- 11) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano: “Interdiffusion and Kirkendall effect in Cu-Sn alloys,” Trans. J. Inst. Met. **21** (1980) 674-682

付録 微小析出物の EMPA 分析についての考察

1. 分析領域

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

$$Z_m = 0.033 \left(E_0^{1.7} - E_c^{1.7} \right) \frac{A}{\rho Z} \quad (5)$$

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

2. 境界領域の影響

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

Table 3 The excitation voltage E_c and depth of the characteristic X-ray Z_m for Ti, Cu and Sn

	E_c (kV)	Z_m (μm)
Ti (K_α)	4.508	1.39
Ti (L_α)	0.452	1.59
Cu (K_α)	8.04	0.53
Cu (L_α)	0.93	0.80
Sn (L_α)	3.443	0.98

研究におけるブロンズ試料中の析出物の大きさは $10 \mu\text{m}$ 以下であり、境界領域の影響を避けることができない。境界領域の影響が最小になる最大サイズの析出物のみに着目した検討も考えられるが、その場合、相の判定を誤る危険性がある。そこで実際の EPMA 分析では、前項の特性 X の発生深さを考慮して、観察視野の中で直径 $2 \mu\text{m}$ 相当よりも大きな面積の析出物を選別し、それらについての分析結果を検討対象とした。従って、本報告における Fig. 5、Fig. 7、Fig. 8 及び Fig. 12 で示す面積比は、あくまでも相対的なものと考える必要がある。しかし、Ti111 相と Ti135 相の量について、時間や温度をパラメータとした相対的な変化については正しいものと考えられる。

谷口 博 康 1964 年 5 月 31 日生。1983 年和歌山県立和歌山工業高校工業化学科卒業。1987 年に(株)大阪合金工業所に入社し、品質保証業務に従事。現在、同社品質保証部長。低温工学・超電導学会、日本金属学会会員。

長村 光 造 1970 年京都大学大学院工学研究科博士課程冶金学専攻修了。同年より同大学工学部助手、同助教授を経て、1985 年より京都大学工学部教授、2006 年 3 月同大学名誉教授、退職、2006 年 4 月より(公財)応用科学研究所特別研究員として現在に至る。この間主として超伝導材料等の組織制御とその機能性の最適化に関する研究を行ってきた。低温工学・超電導学会、日本金属学会、応用物理学会、日本軽金属学会会員。京大工博。

菊池 章 弘 1995–1998 年日本学術振興会特別研究員(DC1)。1996 年米国ブルックヘブン国立研究所留学。1998 年東海大学大学院工学研究科博士課程後期修了。同年、科学技術庁金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)入所。2006–2007 年米国フェルミ国立加速器研究所訪問研究員。2013 年文部科学省研究振興局科学技術・学術行政調査員併任。現在、物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門超伝導線材ユニット主席研究員。高エネルギー加速器研究機構客員研究員併任。東京工業大学非常勤講師併任。低温工学・超電導学会、日本金属学会、応用物理学会、日本電子材料技術協会会員。博士(工学)。

水田 泰 次 1949 年京都大学工学部冶金学科卒業。1970–2005 年株式会社大阪合金工業所社長、2006 年より同社会長。1999–2005 年(財)日本非鉄金属鋳物協会会長。Nb₃Sn 超伝導線材用 Ti 添加ブロンズの製造法である水田式溶製法を 1997 年に発明し、同法によるブロンズ合金の製造について技術指導を行い現在に至る。低温工学・超電導学会会員。博士(工学)。