

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4676089号
(P4676089)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 B	13/00 (2006.01)	HO 1 B	13/00 5 6 5 Z
HO 1 B	12/06 (2006.01)	HO 1 B	12/06 Z A A
CO 1 B	35/04 (2006.01)	CO 1 B	35/04 C
CO 1 G	1/00 (2006.01)	CO 1 G	1/00 S
C 2 3 C	14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06 C

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-161663 (P2001-161663)	(73) 特許権者	000005290
(22) 出願日	平成13年5月30日(2001.5.30)		古河電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-352649 (P2002-352649A)		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(43) 公開日	平成14年12月6日(2002.12.6)	(74) 代理人	100130247
審査請求日	平成20年4月1日(2008.4.1)		弁理士 江村 美彦
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		(74) 代理人	100143959
			弁理士 住吉 秀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Mg B₂超電導線材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基板としてMg又はMg複合材を用意し、Bを前記金属基板に蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行ってMgB₂超電導体を形成する工程からなることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法。

【請求項2】

金属基板としてCu、Cu合金、あるいはCu複合材のうちのいずれか1種を用意し、Bを前記金属基板に先に蒸着して形成した蒸着膜にMgを蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行ってMgB₂超電導体を形成する工程からなることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法。

【請求項3】

金属基板にCuを蒸着した後、Bを先に蒸着して蒸着膜を形成し、続いてMgを蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行ってMgB₂超電導体を形成する工程からなることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法。

【請求項4】

前記金属基板が、W、Ta、又はNbから選択される金属、合金、又は複合材のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のMgB₂超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 MgB_2 超電導線材の製造に係わるものであり、詳しくは、金属基板上に形成した蒸着膜を加熱処理して MgB_2 超電導体とする MgB_2 超電導線材の製造に係わる。

【0002】

【従来の技術】

近年、従来のNbTi合金系やA15型化合物系の金属系超電導線に比べ、はるかに高い臨界温度(約39K)を備えた新超電導体 MgB_2 が発見された。しかしながら、 MgB_2 は非常に硬くて脆く加工性に乏しいため、超電導線を製造する場合は以下の方法で行われている。すなわち、まず金属管に MgB_2 粉を詰めてピレットを作製し、これをスエーピングやダイス伸線、あるいは、さらにロール圧延して減面加工し所定の形状とする。次に熱処理を行って、線材内部の MgB_2 粉を焼結して連続したフィラメントを形成せしめ、最終的に MgB_2 超電導線を得る。

10

【0003】

また、金属管に MgB_2 粉を詰めて減面加工した複合棒複数本を、さらに金属管に詰めて複合多芯ピレットを作製し、これを同様に減面加工した後に焼結熱処理を行うことで、複合多芯 MgB_2 超電導線を得る方法も行われている。

【0004】

これらのパウダーインチューブ法(以降PIT法と言う)に用いられる金属管は、通常Ta製またはNb製の内管の外周に、CuまたはCu合金製の外管を配置した2重管構造となっている。TaまたはNbが内管に使用される理由は、これらの金属がいずれも加工性が良好で、かつ高融点金属であるため、焼結熱処理時に MgB_2 とほとんど反応しないからである。一方、外管にCuまたはCu合金が用いられる理由は、これらが安価なためである。

20

【0005】

また、線径が $30\mu m$ のW製ファイバーの周囲に、例えば化学蒸着(CVD)法によりBの層を形成した、直径 $100\mu m$ 程度のB製のファイバーを用いて MgB_2 線材を作製する方法がある。例えば、Ta製、またはNb製の金属管中に粒径が $100\mu m$ 以下のMg粉とB製のファイバーとを装入し、熱処理してMgとBを反応させて作製する方法である。しかしながら、熱処理後には MgB_2 が疎に成長するためにファイバー径が $200\mu m$ 近くにまで達し、曲げによって MgB_2 層にクラックや剥離が生じて臨界電流密度(J_c)の著しい低下が認められる。また曲げ径が $150mm$ 程度になると破断も多くなることが認められる。さらに、B製のファイバーは高価であるばかりでなく加工することも難しい。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

MgB_2 は優れた超電導特性を備えているが、線材に加工することが困難であるため、前述のように各種の方法が検討されている。PIT法では、 MgB_2 粉を充填して作製する場合には、 MgB_2 が焼結しにくいことや加工性の問題があつて高特性の線材が得られない。また、MgとBの混合粉を充填して作製する場合には、粉末の取扱いに注意を払う必要があることや、体積変化が大きいこと、異相が生成しやすいことなどの問題がある。また、B製のファイバーを使用する場合にも同様の問題がある。

【0007】

したがって、本発明は曲げに対して可撓性があり、かつ臨界電流密度(J_c)が高い MgB_2 超電導線材を、安価な材料を使用して作製可能にすることを目的とする。

40

【0010】

本発明の第1の態様は、金属基板としてMg、Mg合金、あるいはMg複合材のうちのいずれか1種を用意し、Bを前記金属基板に蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行って MgB_2 超電導体を形成する工程からなることを特徴とする MgB_2 超電導線材の製造方法である。

【0011】

本発明の第2の態様は、前記金属基板としてCu、Cu合金、あるいはCu複合材のうちのいずれか1種を用意し、Bを前記金属基板に先に蒸着して形成した蒸着膜にMgを蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行って MgB_2 超電導体を形成

50

する工程からなることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法である。

【0012】

本発明の第3の態様は、金属基板にCuを蒸着した後、Bを先に蒸着して蒸着膜を形成し、続いてMgを蒸着して蒸着膜を形成し、引き続いて前記蒸着膜と前記金属基板の加熱処理を行ってMgB₂超電導体を形成する工程からなることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法である。

【0013】

本発明の第4の態様は、前記金属基板が、W、Ta、又はNbから選択される金属、合金、又は複合材のいずれかであることを特徴とするMgB₂超電導線材の製造方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について以下に説明する。本発明では、金属基板上にMgB₂超電導体の構成元素を蒸着した後、熱処理によってMgB₂超電導体層を作製することができる。構成する元素は、Mg、又はBである。蒸着する際には、蒸着用の金属材料として、金属Mg、または金属Bを用いることが望ましいが、Mg-B系の合金や金属間化合物、もちろんMgB₂も用いることができる。

【0015】

金属基板は、MgB₂を構成する元素の金属その他を用いることができる。その場合には、例えば、金属基板にMgを用いた場合には、金属基板上にBを蒸着すればよい。金属基板としてBを用いることもできるが、金属基板への加工が難しい面がある。金属基板の金属成分によっては、MgB₂の構成元素、すなわちMgやBと反応して異相を形成し超電導特性の低下を引き起す場合がある。そのため、金属基板としては、MgB₂層形成中の異相形成を抑制するため比較的融点が高い金属、反応しない金属等を用いることができる。

【0016】

金属基板としてMgB₂超電導体の構成成分であるMg、Mg合金、又はMgを含む複合材を用いることができる。ここで、合金とは、例えばMgを5wt%以上含み熔融して作製されるMgAl合金、MgTi合金などがある。また、複合材とはMgを他の金属に被覆した材料などが該当する。この場合には、蒸着元素がBだけとなるので、製造時に工数が減り、成膜も制御し易い。

【0017】

さらに、金属基板としては、Cu、Cu合金、又はCuを含む複合材を用いることができる。ここで、合金とは、例えばCu-Ni合金、Cu-Cr-Ni合金などがある。また、複合材とはCuを表面に被覆した材料などが該当する。Cuが主元素の基板を用いた場合、CuとBが互いに固溶化したり、化合物を生成したりすることがないので、最初にBの層を形成し、次にMgの層を形成させ、Bの層とMgの層とを反応させてMgB₂層を形成すれば良い。

【0018】

金属基板としては、MgB₂層形成中の異相形成を抑制するため比較的融点が高い、例えばTa、W、Nbの何れかの金属、合金、又は複合材を用いることができる。この場合には、基板上にCu層を形成し、その上にBの層を形成し、次にMgの層を形成させ、Bの層とMgの層とを反応させればMgB₂超電導体を得られる。

【0019】

金属基板としては、通常の板を薄く圧延して形成させた、安価で加工の容易な金属テープを用いることができるが、ほかの手段により作成しても良い。

【0020】

蒸着法を採用したことにより、純度の高い構成元素が成膜でき、異相のない緻密なMgB₂層が形成できる。また、蒸着を電子ビームによる蒸発源の加熱法、もしくは抵抗加熱と電子ビームによる加熱法を組み合わせることで、成膜速度が高められ、ひいてはMgB₂超電導体の製造速度を上げることができる。

【0021】

熱処理雰囲気調整は、Ar等の不活性ガス、またはAr-H₂混合ガスのような還元ガスを用いて行うことが望ましい。また、熱処理の温度は600 以上が好ましい。さらに、保護層

10

20

30

40

50

の形成は、金属基板で安定化が可能なのでCu等を蒸着する程度で良い。

【0022】

【実施例】

(実施例1)

金属基板として厚さ0.2mmのNbテープを用いた。この金属基板上に、電子ビームを用い、 5×10^{-4} Paの真空中、0.5nm/秒の成膜速度で、B膜を厚さ約1.2 μ mに形成した。さらに、抵抗加熱により、 5×10^{-4} Paの真空中、1nm/秒の成膜速度で、Mg膜を厚さ約1.9 μ mに形成した。続いて、熱処理は、成膜後の金属基板を、Arの混合比率が3v/v%のH₂混合ガス雰囲気中で580 まで加熱し、さらに、同じ雰囲気中で850 まで6時間かけて昇温した後、2時間その温度で保持して行った。熱処理後の基板には、超電導体層の保護層としてCuを約2 μ mの厚さに蒸着した。

10

【0023】

(実施例2)

直径15mmの棒状のMgを、温度320 で圧延加工し、厚さ約0.25mmのテープ状に成形したものを金属基板として用いた。この金属基板上に、電子ビームを用い、 5×10^{-4} Paの真空中、0.5nm/秒の成膜速度で、B膜を厚さ約1.3 μ mに形成した。続いて、成膜後の金属基板を、Arの混合比率が3v/v%のH₂混合ガス雰囲気中で600 まで加熱し、20時間保持した。熱処理後の基板には、超電導体層の保護層としてCuを約2 μ mの厚さに蒸着した。

【0024】

(実施例3)

金属基板として、通常の圧延により作製された厚さ約150~200 μ mのCuテープを用いた。これらの金属基板に実施例1と同様の成膜、熱処理、およびCu保護層の形成を行った。

20

【0025】

(実施例4)

金属基板として、通常の圧延により作製された厚さ約150~200 μ mのCu(15wt%Nb)合金テープを用いた。これらの金属基板に実施例1と同様の成膜、熱処理、およびCu合金保護層の形成を行った。

【0026】

(実施例5)

金属基板として、通常の圧延により作製された厚さ約150~200 μ mのCu(5wt%Ta)合金テープを用いた。これらの金属基板に実施例1と同様の成膜、熱処理、およびCu保護層の形成を行った。

30

【0027】

(実施例6)

電子ビームを用い、 5×10^{-4} Paの真空中で450 に加熱したNbテープ上に0.8nm/秒の成膜速度でCuを蒸着し金属基板を作製した。Cu膜の厚さは約300nmであった。この金属基板に、実施例1と同様のBの成膜、Mgの成膜と熱処理を行い、続いてCu保護層の形成を行った。

【0028】

(比較例1)

純度90%のMgB₂粉を用い、冷間静水圧加工により外径9.8mmの圧粉体を作製した。次に、この圧粉体を内径10mm、外径11.8mmのTa管に入れ、さらにこれらを内径12mm、外径15mmの銅管に入れた後、両端に銅製の蓋を嵌め、嵌め込み部を真空中で電子ビーム溶接して複合ビレットを作製した。このビレットを、スエーピングおよびダイス伸線により直径が0.6mmまで減面した。次に、この線材をAr雰囲気中、900 で2時間熱処理した。

40

【0029】

熱処理後の各サンプルについて、液体ヘリウム中で4端子法による臨界電流測定を行った。一方、熱処理後の各サンプルの横断面写真を撮り、金属基板又は金属管以外の部分の面積を算出した。得られた臨界電流値を金属基板又は金属管以外の部分の面積で割って、金属基板又は金属管以外の部分の臨界電流密度(J_c)を算出した。結果を図1としての表1に示した。表1から明らかなように、本発明実施例はいずれも良好なJ_cが得られており、比

50

較例に対して本発明が高 J_c 化の課題に効果が大きいことがわかる。

【0030】

また、図2としての表2に本発明の実施例と比較例の曲げによる J_c の低下を示した。本発明の実施例では、曲げ径が150mmでも J_c の低下があまり認められないのに対し、比較例1は曲げ径が150mmになると大きな超電導特性の低下を示し、それよりも小さな曲げ径75mmでは J_c がほぼ0となった。従って、比較例1と比べて、本発明による MgB_2 超電導線材は十分に可撓性があり、曲げ径が小さくとも高い J_c を維持できることがわかる。

【0031】

【発明の効果】

本発明では、可撓性および臨界電流密度(J_c)が高い MgB_2 超電導線材が安価な材料を用いて作製できる。また、高速で成膜できるので、生産性が高く工業化への貢献は著しい。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】図1として示した表1の本発明の実施例と比較例の J_c 値である。

【図2】図2として示した表2の本発明の実施例と深く例の曲げによる J_c 値低下の比較である。

【図1】

表1 実施例と比較例の臨界電流密度(J_c)比較

	J_c (単位: $10^4 A/cm^2$)
実施例1	12.6
実施例2	10.1
実施例3	41.5
実施例4	17.6
実施例5	27.3
実施例6	41.3
比較例1	3.1

【図2】

表2 実施例1と比較例の曲げによる臨界電流密度(J_c)の比較

曲げ径の曲率半径 (mm)	J_c (単位: $10^4 A/cm^2$)				
	非無し	600	300	150	75
実施例1	12.6	12.5	12.6	11.8	10.5
実施例2	10.1	10.1	9.6	9.0	7.8
実施例3	41.5	41.3	41.5	40.2	39.5
実施例4	17.6	17.5	17.3	16.5	16
実施例5	27.3	27.3	26.3	26.3	25.9
実施例6	41.3	41.0	41.3	40.9	40.8
比較例1	3.1	3.1	2.5	0.9	0

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 100101764
弁理士 川和 高穂
- (74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100167863
弁理士 大久保 恵
- (74)代理人 100123641
弁理士 茜ヶ久保 公二
- (72)発明者 渡部智則
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

審査官 長谷山 健

- (56)参考文献 特開2002-211916(JP,A)
特開2003-002635(JP,A)
特表2004-532171(JP,A)
特開2002-274845(JP,A)
特開2002-274841(JP,A)
特開2002-284519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00
H01B 12/06
C01B 35/04
C01G 1/00
C23C 14/06