

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-10930

(P2014-10930A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 6 5 A	5 G 3 2 1
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 1 2	
C 2 2 C 27/02 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 Z A A D	
H O 1 B 12/10 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 2 5	
	C 2 2 F 1/00 6 6 O Z	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-144922 (P2012-144922)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)		独立行政法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	伴野 信哉
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	竹内 孝夫
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	5G321 AA11 BA03 CA02 CA09 CA38
			CA41 DA03 DA05 DC13 DC33
			DC35

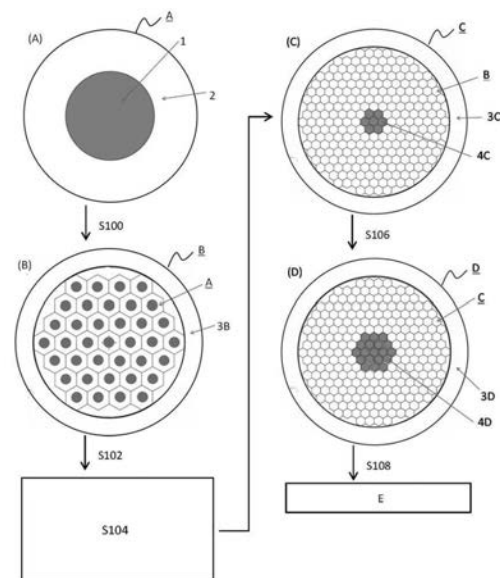
(54) 【発明の名称】 Nb₃Al 超伝導線材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ロッド・イン・チューブ法Nb₃Al 超伝導線材の製造において、融点が著しく異なるNbとAlを拡散反応させることなく焼鈍し、Nb/Al 複合体の加工硬化を防止するNb₃Al 超伝導線材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 Al 棒を芯として外周にNb層を有する初期ビレットAを押出し後、伸線した初回伸線線材を束ねて初回束線材Bを製造する工程 (S100) と、初回束線材Bを押出・伸線して熱処理前線材を製造する工程 (S102) と、熱処理前線材を線材温度が900℃から1,400℃の範囲で急加熱し急冷却する工程 (S104) と、急冷却した所定線径の線材を束ねて熱処理後線材組込材Dを製造する工程 (S106) と、熱処理後線材組込材Dを押出・伸線してNb/Al 極細多芯前駆体線材Eを製造する工程 (S108) とを有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l 棒を芯として外周に N b 層を有する初期ビレットを、当該初期ビレットの外径が縮小するように押出し後、伸線した初回伸線線材を所定本数束ねて初回束線材を製造する工程と、

当該初回束線材を押出し後、伸線して所定線径の熱処理前線材を製造する工程と、

当該所定線径の熱処理前線材を線材温度が 9 0 0 °C から 1 , 4 0 0 °C の範囲で急加熱し急冷却する工程と、

当該急冷却した所定線径の線材を所定本数束ねて熱処理後線材組込材を製造する工程と

、

当該熱処理後線材組込材を押出し後、伸線して所定線径の N b / A l 極細多芯前駆体線材を製造する工程と、

を有することを特徴とする N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法。

【請求項 2】

前記初期ビレットは、N b : A l の原子比率が 2 . 5 ~ 3 . 5 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法。

【請求項 3】

前記熱処理前線材の A l 芯径は、10 μ m 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法。

【請求項 4】

前記 N b / A l 極細多芯前駆体線材の A l 芯径は 6 0 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法。

【請求項 5】

前記 A l 棒は、M g や C u 等を微量添加した A l 合金であって、A l フィラメント部が加工性のある面心立方の固溶体相を維持できる範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、従来の超伝導線材では困難な G H z クラスの高磁場 N M R マグネットに用いて好適な N b ₃ A l 超伝導線材に関し、特にロッド・イン・チューブ(Rod-in-Tube) 法を用いた N b ₃ A l 超伝導線材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

本出願人は、N b ₃ A l 超伝導線材の開発を行っており、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 等を提案している。特許文献 1 では、無酸素銅、キプロニッケルまたはこの両者から構成される母材中に芯径 1 μ m 以下の超極細 N b ₃ A l フィラメントが線材中に極めて多数埋込まれた形状の超電導線材の製造法を提案してある。

【0 0 0 3】

特許文献 2 では、N b と A l 共晶合金の複合化方法として、N b マトリックス中に、共晶系の A l - G e 合金のバルク若しくは粉末、又は A l と G e との混合粉末を芯として入れ、この複合体をある程度伸線し、線状に加工した後、急熱急冷処理する製造方法が提案してある。急熱により芯である A l - G e 合金のバルク若しくは粉末、又は A l と G e との混合粉末は溶融状態となった後、急冷により平均粒径が 1 μ m 以下の微細な A l - G e 合金の急凝固組織となる。

【0 0 0 4】

特許文献 3 では、あらかじめ過飽和の A l 合金を作製せずに、伸線工程の初期の段階で A l 合金芯を過飽和固溶体に変えて加工性を改善することが提案してある。この製造方法では、固溶限以上の元素添加を固溶体の状態で実現し、これにより微細で均一な N b / A

10

20

30

40

50

l-SiあるいはAl-Ge合金の拡散対構造を形成させることにより、新規な超伝導線材を提供している。

【0005】

しかしながら、上述の特許文献1～3の発明によっても、強磁場用超伝導線材向けのNb₃Al線材の製造では、Nb/Al複合体の加工硬化のため、NbチューブとAlロッドの複合材を利用したロッド・イン・チューブ法においては途中で静水圧押出し加工ができなくなる課題があった。即ち、NbとAlは融点が著しく異なり、Nbが焼鈍されるほどの高温で焼鈍するとNbとAlが反応してしまうために、一般的な中間焼鈍を利用することができない。上述の特許文献1の発明では、Al芯に微量の添加元素を入れてNbとの硬さのバランスを改善する方法を開示しているが、Nbの加工硬化の問題を根本的に解決しておらず、押出し加工を利用することができない。

10

【0006】

上述の特許文献2～3の発明では、Al芯にAl-Ge合金もしくはAl-Si合金を用いることを前提とし、Nb/Al-Ge合金複合体、Nb/Al-Si合金複合体に対して中間急熱急冷技術を利用している。しかし、GeおよびSiは、Nb₃Alの臨界磁場を向上させることを意図した添加元素であり、押出し加工が可能となるようにAl芯の硬さを低減して、加工限界の問題を解決する点は未解決のまま残されている。中間急熱急冷処理により生成されるAl芯は、GeあるいはSiが微細にAl芯の中に分散した2相組織あるいは固溶体硬化したAl合金芯である。

20

【0007】

さらに、非特許文献1には、中間急熱急冷技術を利用したNb₃(Al, Ge)およびNb₃(Al, Si)線材開発の方法が記載されている。基本的な工程は特許文献2～3と同じであるが、使用するAl合金、制御する線材パラメータ（硬さ等）および急熱急冷処理した際の生成相が異なる。

非特許文献2は、Al-Mg合金を用いたロッド・イン・チューブ法Nb₃Al線材の製造方法が記載されている。しかし、非特許文献2の製造工程では中間急冷処理を含まないため、加工に溝ロール等の粗い加工装置しか使えず、均一な断面形状を維持できていないという課題がある。

そこで製造にはNbシートとAlシートの複層体を利用したジェリーロール法が用いられてきたが、ジェリーロール法は複雑な工程であるため、製造コストの増大が問題となっていた。産業化には製法がより簡便なロッド・イン・チューブ法による製造が望ましい。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特公平6-36331号公報

【特許文献2】特許第3780332号

【特許文献3】特許第3997298号

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】N. Banno, T. Takeuchi, A. Kikuchi, Y. Iijima, K. Inoue, "Multifilamentary Nb/Al-Ge and Nb/Al-Si precursor fabrication by using immediately rapid heating and quenching technique", Supercond. Sci. Technol., vol. 17, no. 3, pp. 320-326, 2004

40

【非特許文献2】T. Takeuchi, A. Kikuchi, N. Banno et al., "Status and perspective of the Nb₃Al development", Cryogenics, vol. 48, pp. 371-380, 2008

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする問題点は、ロッド・イン・チューブ法Nb₃Al超伝導線材の製造において、融点が著しく異なるNbとAlを拡散反応させることなく焼鈍し、Nb

50

/A 1 複合体の加工硬化を防止する Nb₃A 1 超伝導線材の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の Nb₃A 1 超伝導線材の製造方法は、例えば図 1 に示すように、A 1 棒を芯として外周に Nb 層を有する初期ビレット A を、当該初期ビレット A の外径が縮小するように押出し後、伸線した初回伸線線材を所定本数束ねて初回束線材 B を製造する工程 (S 100) と、初回束線材 B を押出し後、伸線して所定線径の熱処理前線材を製造する工程 (S 102) と、当該所定線径の熱処理前線材を線材温度が 900℃ から 1400℃ の範囲で急加熱し急冷却する工程 (S 104) と、当該急冷却した所定線径の線材を所定本数束ねて熱処理後線材組込材 D を製造する工程 (S 106) と、熱処理後線材組込材 D を押出し後、伸線して所定線径の Nb/A 1 極細多芯前駆体線材 E を製造する工程 (S 108) とを有することを特徴とする。

【0012】

このように構成された本発明の製造方法において、初回束線材製造工程では A 1 棒を芯として外周に Nb 層を有する初期ビレット A を、当該初期ビレット A の外径が縮小するように押出し後、伸線した初回伸線線材を所定本数束ねて初回束線材を製造する。ここで、初期ビレット A は、A 1 棒を芯として、所定外径と内径を有する Nb チューブに挿入して製造しても良く、また A 1 棒を芯として Nb シートを巻装したものでもよい。当該所定線径の熱処理前線材を急熱急冷処理する場合に、焼鈍の目的を果たす限りにおいては、当該中間急熱急冷処理の回数は一回でもよく、また二回以上であってもよい。熱処理後線材組込材製造工程では、熱処理前線材を急熱急冷処理した線材を所定本数束ねて熱処理後線材組込材 D を製造する。極細多芯前駆体線材製造工程では、熱処理後線材組込材 D を押出し後、伸線して所定線径の Nb/A 1 極細多芯前駆体線材 E を製造する。

【0013】

本発明の製造方法において、好ましくは、初期ビレット A は、Nb : A 1 の原子比率が 2.5 ~ 3.5 : 1 の範囲であるとよい。Nb/A 1 初期ビレットにおける Nb : A 1 の原子比率が、2.5 ~ 3.5 : 1 の範囲を超えると、最終的に単相の Nb₃A 1 相が生成せず、優れた特性を有する Nb₃A 1 超伝導線材を作製することができない。

【0014】

本発明の製造方法において、好ましくは、熱処理前線材の A 1 芯径は、10 μm 以上であるとよい。A 1 芯径を 10 μm 以下とすると A 1 が反応しやすくなり、中間急冷処理の際に Nb と A 1 が反応して界面に化合物相を形成する。さらに好ましくは、熱処理前線材の A 1 芯径は、急冷速度も考慮して定めるとよい。

【0015】

本発明の製造方法において、好ましくは、Nb/A 1 極細多芯前駆体線材 E の A 1 芯径は 600 nm 以下であるとよい。Nb/A 1 極細多芯前駆体線材の A 1 芯径が 600 nm 以上の場合は、Nb/A 1 フィラメントを過飽和固溶体相に変化させるために行う 1900 ~ 2200℃ の急熱急冷処理を施す際に、Nb/A 1 拡散反応が十分進まず、単相の過飽和固溶体を得ることができない。

【0016】

本発明の製造方法において、必要ならば、A 1 棒は、Mg や Cu 等を微量添加した A 1 合金であって、添加量は A 1 フィラメント部が加工性のある面心立方の固溶体相を維持できる範囲内であるとよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の Nb₃A 1 超伝導線材の製造方法によれば、融点が著しく異なる Nb と A 1 を拡散反応させることなく焼鈍し、Nb/A 1 複合体の加工硬化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

10

20

30

40

50

【図 1】図 1 は本方法発明の一実施の形態を示すロッド・イン・チューブ法 Nb₃Al 線材の製造工程を説明するフローチャートである。

【図 2】図 2 は本方法発明で製造された Nb₃Al 線材の断面写真図である。

【図 3】図 3 は本方法発明に用いる連続急熱急冷処理装置の一例を示す構成図である。

【図 4】図 4 は本方法発明で製造された Nb₃Al 線材と従来方法で製造された Nb₃Al 線材の臨界電流密度特性の比較図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を用いて本発明を説明する。

図 1 は本方法発明の一実施の形態を示すロッド・イン・チューブ法 Nb₃Al 線材の製造工程を説明するフローチャートで、併せて製造工程での Nb₃Al 線材の断面図を示している。

【0020】

図 1 (A) は、例えば外径 20 mm、内径 14 mm の Nb チューブ 2 を準備し、当該 Nb チューブ 2 に芯として純 Al 棒 1 を挿入して初期ビレット A を作製する状態を示している。この初期ビレット A を押出し・伸線したのち、37 本をスタックして、初回束線材 B を製造する (S100)。37 本をスタックしているのは、初期ビレット A を六角形に伸線し、この六角形の初期ビレットを芯として、更に 3 層束ねるための幾何学的条件だからである。

【0021】

図 1 (B) は、初回束線材 B に対して更に押出し後、伸線 (S102)、熱処理前線材としての線径 1.0 mm の線材とする状態を示している。初回束線材 B は、中心部に S100 の押出し・伸線・スタックをへた初期ビレット A が位置し、円周部に Nb 又は Ta の管状被覆部 3B が設けられている。この熱処理前線材は、Nb/Al の微細拡散対からなるフィラメントを多数マトリクスに埋め込んだ線材である。

熱処理前線材は、例えば図 3 に示すような通電加熱による急熱急冷装置を用いて、Nb と Al を拡散反応させることなく焼鈍する (S104)。この急熱急冷装置によって、線材温度が 900℃ から 1,400℃ の範囲で急加熱し急冷却される。900℃ 未満では Nb を焼鈍することができず、また 1400℃ を超えると Nb と Al が拡散反応を起こして、伸線加工に望ましくない化合物相を界面に形成する可能性がある。この時、Nb のビッカース硬度は 200 Hv から 100 Hv 程度、Al の硬さは 40 Hv 程度に低減され、この組み込み材をスタックしたビレットを押出し加工する際の圧力が低減される。

【0022】

図 1 (C) は、急冷した熱処理後の線材を 241 本スタックして製造された第一次の熱処理後線材組込材 C を示すものである。ここでは、第一次の熱処理後線材組込材 C の中心部には、S104 の中間急熱急冷処理をへた熱処理後の線材および加工度のバランスを取るための同サイズの Nb 又は Ta 中心ダミー材 4C が位置してスタックされており、円周部には Nb 又は Ta の管状被覆部 3C が設けられている。第一次の熱処理後線材組込材 C に対して 3 度目の押出しを行ったのち、伸線して、第二次の熱処理後線材組込材 D を製造する状態を示している (S106)。241 本をスタックしているのは、芯となる線材を六角形で伸線し、この六角形の線材を芯として、37 本をスタックしたものに、更に 5 層束ねるための幾何学的条件として 217 本必要で、更に超伝導線材として円形に近くするために、6 辺について各 4 本を配置している為である。

【0023】

図 1 (D) は、第二次の熱処理後線材組込材 D を再度 241 本スタックして 4 度目の押出しを行った後、伸線して線径 1.0 mm、Al 芯径 600 nm 以下の Nb/Al 極細多芯前駆体線材 E を製造する状態を示している (S108)。ここでは、第二次の熱処理後線材組込材 D の中心部には、S106 の押出し・伸線・スタックをへた第一次の熱処理後線材組込材 C および加工度のバランスを取るための同サイズの Nb 又は Ta 中心ダミー材 4D が位置してスタックされており、円周部には Nb 又は Ta の管状被覆部 3D が設けら

れている。A1 芯径 600 nm 以下としているのは、得られた極細多芯前駆体線材 E の組織構造を、次の 1900～2200℃での急熱急冷処理（図示せず）により Nb-A1 過飽和固溶体へ確実に変化させるためである。1900℃未満では Nb-A1 過飽和固溶体を生成することができず、また 2200℃を超えると高温で生成された Nb-A1 過飽和固溶体が相分離してしまい、優れた Nb₃A1 超伝導特性を得ることができない。

【0024】

図2は本方法発明で製造された Nb₃A1 線材の断面写真図である。急熱急冷法 Nb₃A1 超伝導線材は、複数回の押出し加工・伸線・スタックを経て製造される。この製造工程では、最初に、Nb/A1 の微細拡散対からなるフィラメントを多数マトリクスに埋め込んだ極細多芯前駆体線材を製造する。そして、最終的な急熱急冷工程では、得られた前駆体線材に最高到達温度約 2000℃の急熱急冷処理を施し、Nb/A1 の微細拡散対からなるフィラメントを Nb-A1 過飽和固溶体にしたのち、約 800℃での後熱処理によって Nb-A1 過飽和固溶体を Nb₃A1 超伝導相へ変態させる。そして、この急熱急冷法 Nb₃A1 超伝導線材は、強磁場マグネット用として用いられる。

【0025】

図3は本方法発明に用いる連続急熱急冷処理装置の一例を示す構成図である。急熱急冷装置は、熱処理前線材 20 の巻装された供給リール 12、銅ホイール 14、溶融金属槽リール 16、巻取りリール 18、通電加熱部 22、液体ガリウム槽 24、転回ジグ 26、放射温度計 28、電源装置 30、並びに真空室 10 を有している。通電加熱部 22 は、銅ホイール 14 と溶融金属槽リール 16 との間に設けられるもので、熱処理前線材 20 を通電加熱する。通電加熱部 22 は、放射温度計 28 による測定では最高到達温度約 2000℃となっており、熱処理前線材 20 は線材温度が 900℃から 1,400℃の範囲で急加熱される。液体ガリウム槽 24 は冷却用の液体ガリウム金属を収容するものである。ガリウムは、融点が 29.8℃で、沸点が 2403℃であり、通電加熱した熱処理前線材 20 の冷却に適している。電源装置 30 は、通電加熱部 22 に電力を供給する。

【0026】

このように構成された連続急熱急冷処理装置において、熱処理前線材の急熱急冷処理は次のように行われる。供給リール 12 に巻装された熱処理前線材 20 は、銅ホイール 14 経由で通電加熱部 22 に送られて加熱される。次に、熱処理前線材 20 は、溶融金属槽リール 16 経由で液体ガリウム槽 24 にて冷却されて、転回ジグ 26 をへて巻取りリール 18 に巻き取られる。転回ジグ 26 は、溶融金属槽リール 16 と巻取りリール 18 の間に設けられ、熱処理後の線材に加える張力を調整する。線材の急熱急冷処理での加熱速度は、例えば 1000～8000℃/sec がよく、例えば 4000℃/sec とする。熱処理前線材の送り速度は、この加熱速度を実現できれば足り、例えば 0.1～4 m/sec の範囲で設定可能であるが、例えば 1 m/sec とする。

【0027】

次に超伝導特性を調べるために、図1(D)の極細多芯前駆体線材に対して、図3の装置を用いて、最高到達温度 1900～2200℃の急熱急冷処理を施して Nb/A1 フィラメントを過飽和固溶体にしたのち、続けて 800℃で後熱処理をして過飽和固溶体フィラメントを Nb₃A1 フィラメントとした Nb₃A1 線材を製造した。

【0028】

図4は本方法発明で製造された Nb₃A1 線材と、従来方法で製造された Nb₃A1 線材の臨界電流密度特性の比較図である。得られた線材の特性は、従来のジェリーロール法線材の特性と同等であることが示された。

【0029】

次に、比較例として、本方法発明で製造された Nb₃A1 線材と比較すると、中間急冷処理を施さない点を除いて同じ工程で Nb₃A1 線材を製造した場合を説明する。比較例では、図1(B)に示す、Nb/A1 単芯線を 37 本スタックしたビレットに対する 2 度目の押出しまではうまくいった。しかし、図1(C)に示す工程では、2 度目の押出しの後伸線して 241 本スタックしたビレットに対する 3 度目の押出しは、押出し圧が異常に

高くなりできなかった。

【0030】

なお、上記の実施の形態では、Nb/A1 初期ビレットの構成として、Nb チューブと A1 棒を使用した場合を示しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、Nb : A1 の原子比率を 2.5 ~ 3.5 : 1 の範囲に設定できるのであれば、多芯であっても構わないし、Nb シートを A1 棒の周りに巻いた構造でも構わない。

【産業上の利用可能性】

【0031】

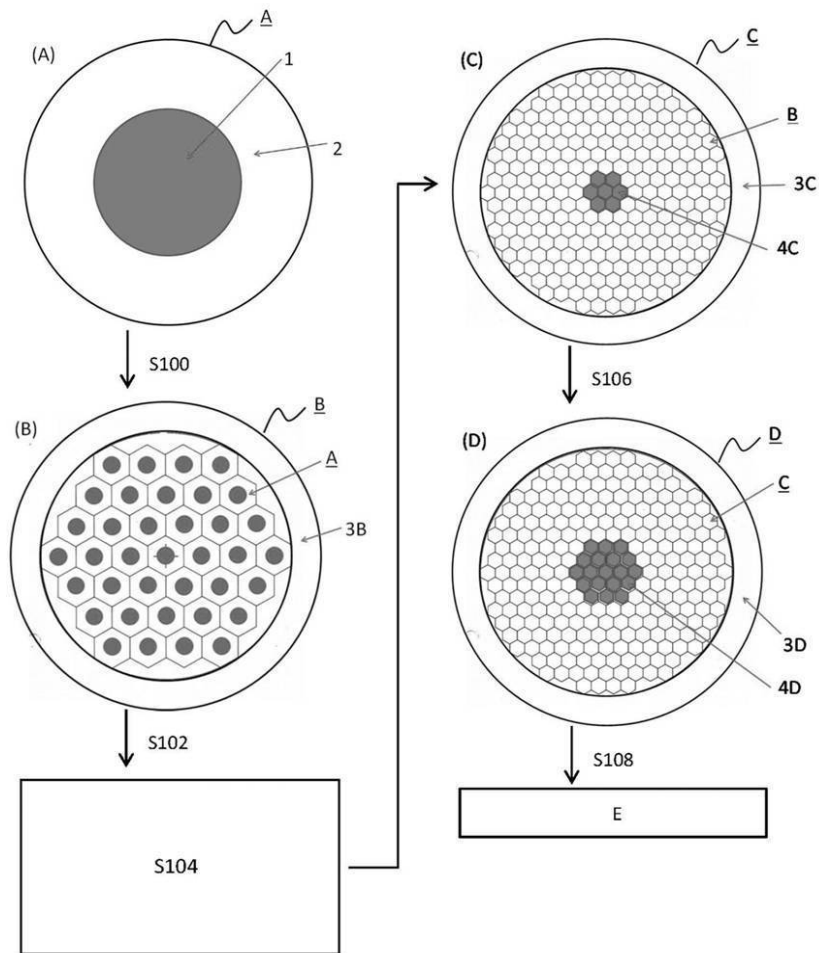
本発明の Nb₃A1 超伝導線材の製造方法は、これまで課題とされていたロッド・イン・チューブ法での加工硬化の問題を、中間急冷処理という斬新な技術を利用することで解決し、急熱急冷 Nb₃A1 線材の工業化へつなげることができる。 10

【符号の説明】

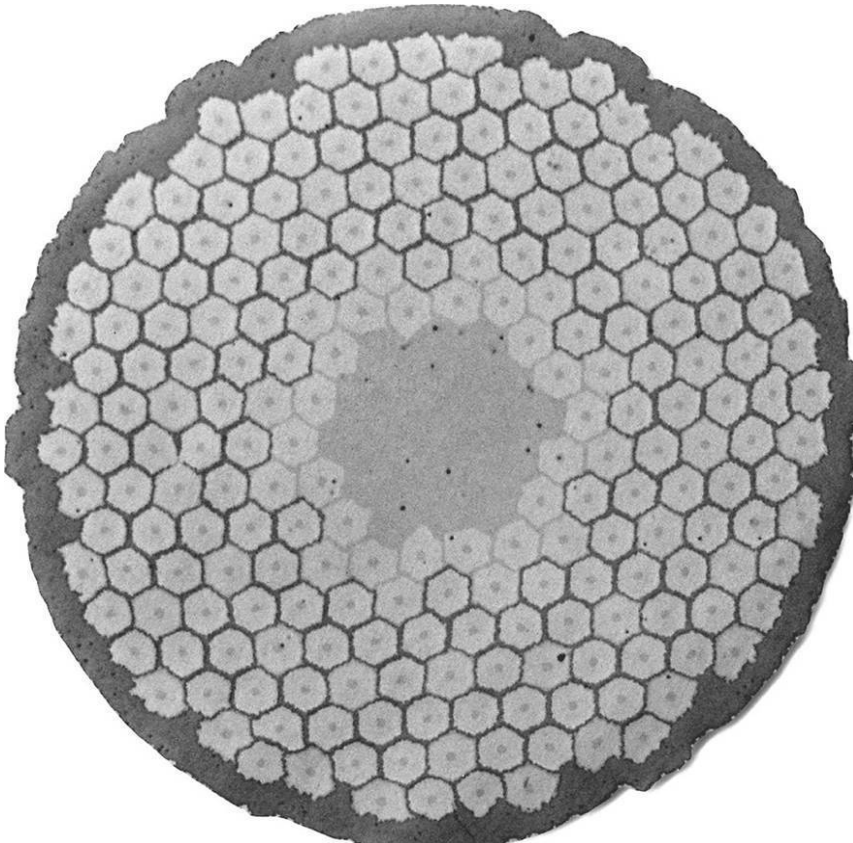
【0032】

- A 初期ビレット
- B 初回束線材
- C 第一次の熱処理後線材組込材
- D 第二次の熱処理後線材組込材
- E 極細多芯前駆体線材
- 1 純 A1 棒
- 2 Nb チューブ
- 3 B、3 C、3 D 管状被覆部
- 4 C、4 D 中心ダミー材

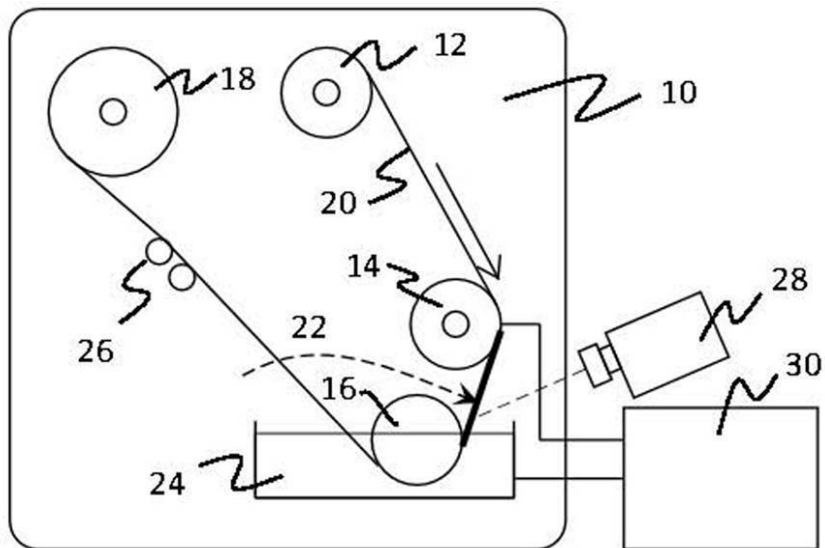
【図 1】



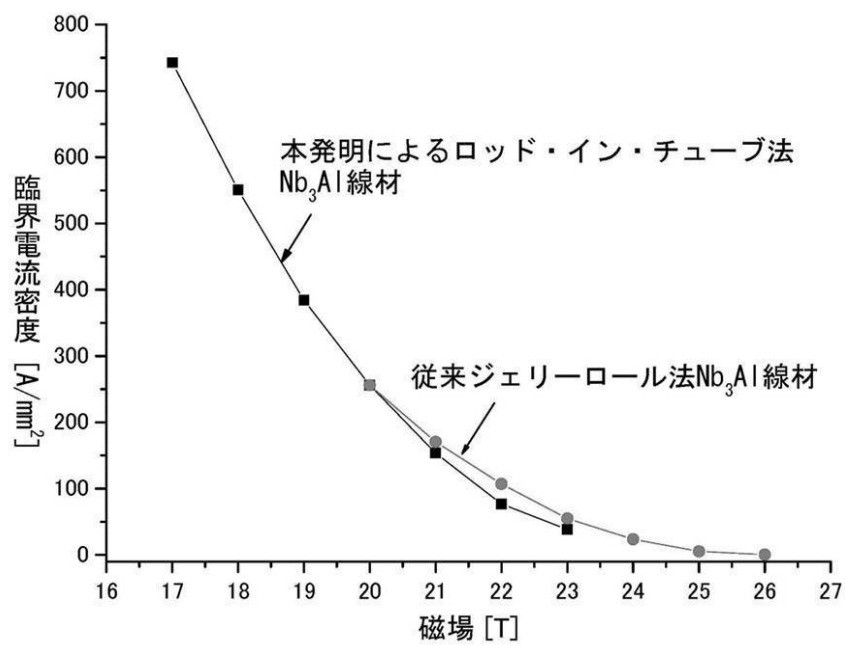
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 2 2 F	1/00	6 6 1 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 9 1 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
C 2 2 F	1/00	6 8 6 B
C 2 2 C	27/02	1 0 2 A
H 0 1 B	12/10	