

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7148103号

(P7148103)

(45)発行日 令和4年10月5日(2022.10.5)

(24)登録日 令和4年9月27日(2022.9.27)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

H 0 1 B 13/00 5 6 5 A

H 0 1 B 12/10 (2006.01)

H 0 1 B 12/10

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 9 1 B

C 2 2 F 1/08 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 9 1 Z

C 2 2 F 1/18 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 9 4 A

請求項の数 18 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-537569(P2021-537569)

(86)(22)出願日 令和2年3月2日(2020.3.2)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/008686

(87)国際公開番号 WO2021/024529

(87)国際公開日 令和3年2月11日(2021.2.11)

審査請求日 令和3年8月4日(2021.8.4)

(31)優先権主張番号 特願2019-145017(P2019-145017)

(32)優先日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

特許法第30条第2項適用 平成31年4月11日公開
 公益社団法人 低温工学・超電導学会主催 2019年度
 春季第98回低温工学・超電導学会研究発表会アブスト
 ラクト <https://www.csj.or.jp/conference/2019s/index.htm>
 最終頁に続く

(73)特許権者 301023238

国立研究開発法人物質・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 国

立研究開発法人物質・材料研究機構内

審査官 中嶋 久雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

Nb₃Sn超伝導線材用前駆体であって、

少なくともニオブ(Nb)を含有するNb基からなるNb芯と、
 スズ(Sn)および亜鉛(Zn)と、必要に応じて、マグネシウム(Mg)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)およびインジウム(In)からなる群から選択される少なくとも1種の元素とからなるSn基からなるSn芯と、

銅(Cu)を主成分とし、チタン(Ti)をさらに含有する第1のCu母材と、

Cuを主成分とする第2のCu母材と

を備え、

前記第1のCu母材は前記Nb芯を埋設し、前記第2のCu母材は前記Sn芯を埋設し、
 前記Sn基中のZnの含有量は、1wt%以上40wt%以下の範囲であり、
 前記第1のCu母材中のTiの含有量は、0.5wt%以上5wt%以下の範囲である、
 前駆体。

【請求項2】

前記Sn基中のZnの含有量は、10wt%以上25wt%以下の範囲である、請求項1に記載の前駆体。

【請求項3】

前記Sn基中の前記少なくとも1種選択される元素の含有量は、1wt%以上40wt%以下の範囲である、請求項1または2に記載の前駆体。

【請求項 4】

前記 Nb 基は、チタン (Ti)、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) およびジルコニウム (Zr) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 5】

前記 Nb 基中の前記少なくとも 1 種の元素の含有量は、0 at % より大きく 5 at % 以下の範囲である、請求項 4 に記載の前駆体。

【請求項 6】

前記第 1 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0.5 wt % 以上 3 wt % 以下の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の前駆体。

10

【請求項 7】

前記第 1 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0.5 wt % 以上 1.5 wt % 以下の範囲である、請求項 6 に記載の前駆体。

【請求項 8】

前記第 2 の Cu 母材は、さらにチタン (Ti) を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 9】

前記第 2 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0 wt % より多く 5 wt % 以下の範囲である、請求項 8 に記載の前駆体。

【請求項 10】

前記 Sn 芯に対する前記 Nb 芯の体積比は、1 以上 3 以下の範囲である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の前駆体。

20

【請求項 11】

伸線加工品である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 12】

前記 Sn 基中の前記 Zn は均一に分散されている、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 13】

前記 Nb 基は、粉末状、チップ状およびフィラメント状からなる群から選択される 1 種の形状を有し、

前記 Sn 基は、粉末状、チップ状およびフィラメント状からなる群から選択される 1 種の形状を有し、

30

前記第 1 の Cu 母材および前記第 2 の Cu 母材は、管状の形状を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 14】

前記 Nb 基、前記 Sn 基、前記第 1 の Cu 母材および前記第 2 の Cu 母材は、シート状の形状を有し、積層され、ジェリーロールをなしている、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 15】

少なくともニオブ (Nb) を含有する Nb 基と、スズ (Sn) および亜鉛 (Zn) と、必要に応じて、マグネシウム (Mg)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素とからなる Sn 基と、銅 (Cu) を主成分とし、チタン (Ti) をさらに含有する第 1 の Cu 母材と、Cu を主成分とする第 2 の Cu 母材とに、ロッド・イン・チューブ法、ジェリーロール法およびパウダー・イン・チューブ法からなる群から選択される手法を適用することを包含し、

40

前記 Sn 基中の Zn の含有量は、1 wt % 以上 40 wt % 以下の範囲であり、

前記第 1 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0.5 wt % 以上 5 wt % 以下の範囲である、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の Nb₃Sn 超伝導線材用前駆体の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の前駆体を熱処理することを包含する、Nb₃Sn 超

50

伝導線材の製造方法。

【請求項 17】

前記熱処理することは、前記前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、600 以上 800 以下の温度範囲で加熱することである、請求項 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】

前記熱処理することに先立って、前記前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、200 以上 600 未満の温度範囲で予備加熱することをさらに包含する、請求項 16 または 17 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、 Nb_3Sn 超伝導線材用前駆体、その製造方法、および、それを用いた Nb_3Sn 超伝導線材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ニオブスズ (Nb_3Sn) は、ニオブ (Nb) とスズ (Sn) の金属間化合物で、線材に加工されて、核融合や核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 装置用の超伝導磁石等に用いられている。 Nb_3Sn は、ニオブチタン ($NbTi$) よりも高価であるが、臨界磁場 H_c の観点からは、 $NbTi$ が約 15 T であるのに対し、 Nb_3Sn では磁場強度が約 30 T と高い。そして、 Nb_3Sn の臨界温度は 18.3 ケルビン (K) であり、通常、4.2 K、即ち液体ヘリウムの沸点温度で使

20

【0003】

このような Nb_3Sn 超伝導線材の製造方法の 1 つに内部スズ法 (内部スズ拡散法) が知られている。内部スズ法とは、純 Cu もしくは Sn 以外の元素が固溶した Cu 合金母材とその中に埋め込まれた多数本の Nb 芯と Sn 芯とで構成された前駆体線材において、熱処理により Cu 合金と Sn とを反応させ、 $Cu-Sn$ 相を生成し、次いで生成された $Cu-Sn$ 相と Nb とが拡散反応することにより Nb_3Sn 相が生成される方法をいう。

【0004】

近年、内部スズ法に用いられる前駆体線材として $CuZn$ 合金母材に $SnTi$ 芯および Nb 芯が埋め込まれた前駆体線材が開発された (例えば、特許文献 1 および 2 を参照)。特許文献 1 によれば、 $CuZn$ 合金母材を用いることにより、中央の $SnTi$ 芯が Cu 母材に拡散した後に空孔の生成が抑制され、線材の機械的強度を向上させることができる。また、特許文献 2 によれば、 $CuZn$ 合金母材に代えて、 $CuZnM$ ($M = Ge, Ga, Mg, Al$) 合金母材を用いることを開示しており、線材の機械的強度がさらに向上し得る。

30

【0005】

しかしながら、特許文献 1 および 2 においても、前駆体を熱処理すると、 Cu 合金母材内、特に Nb 芯が集まったサブバンドル界面に Ti リッチ層が形成され、 Sn および Ti の Cu 合金母材内の拡散が阻害され、母材内で Sn および Ti 分布が不均一になることが分かった。

40

【0006】

また、別の前駆体線材として Cu 合金母材に Nb フィラメントおよび $Sn-Zn$ 合金棒が配置された前駆体線材がある (例えば、特許文献 3 を参照)。特許文献 3 によれば、 $Sn-Zn$ 合金棒を用いることにより、 Sn の Nb への拡散反応を促進させ、高い臨界電流密度 (J_c) を有する Nb_3Sn 超電導線が得られる。また、特許文献 3 では、 Ti 、 Ta 等を添加した Nb フィラメントを用いることを開示しており、臨界電流密度 (J_c) を向上させる効果を有する。

【0007】

また、別の前駆体線材として $Cu-Sn$ 母材に Ti を添加した Nb フィラメントが配置

50

された前駆体線材がある（例えば、非特許文献 1 を参照）。

【0008】

しかしながら、特許文献 3 や非特許文献 1 のように、Ti 添加した Nb フィラメントを用いた場合には、前駆体を熱処理すると、Nb₃Sn 結晶粒が粗大化することが報告されており、磁束量子の主要なピン止め点が結晶粒界である Nb₃Sn 線材では、臨界電流密度の低下の要因となり得る。したがって、特許文献 3 や非特許文献 1 とは異なり、Ti は Nb 芯以外に添加することが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2015 - 185211 号公報

国際公開第 2018 / 198515 号

特開 2007 - 165152 号公報

【非特許文献】

【0010】

【文献】I. Deryagina, J. Appl. Phys. 121, 233901 (2017)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

内部スズ法において、以上の問題を解決し、Nb₃Sn の生成を促進し、高い臨界電流密度を有する Nb₃Sn 超伝導線材用の前駆体が開発されれば望ましい。

【0012】

以上から、本発明の課題は、内部スズ法に用いられ、Nb₃Sn の生成を促進し、高い臨界電流密度を有する Nb₃Sn 超伝導線材用の前駆体、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を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の Nb₃Sn 超伝導線材用前駆体は、少なくともニオブ (Nb) を含有する Nb 基からなる Nb 芯と、少なくともスズ (Sn) および亜鉛 (Zn) を含有する Sn 基からなる Sn 芯と、銅 (Cu) を主成分とし、チタン (Ti) をさらに含有する第 1 の Cu 母材と、Cu を主成分とする第 2 の Cu 母材とを備え、前記第 1 の Cu 母材は前記 Nb 芯を埋設し、前記第 2 の Cu 母材は前記 Sn 芯を埋設する前駆体であって、これにより上記課題を解決する。

前記 Sn 基中の Zn の含有量は、1 wt % 以上 40 wt % 以下の範囲であってもよい。

前記 Sn 基中の Zn の含有量は、10 wt % 以上 25 wt % 以下の範囲であってもよい。

前記 Sn 基は、マグネシウム (Mg)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含有してもよい。

前記 Sn 基中の前記少なくとも 1 種の元素の含有量は、1 wt % 以上 40 wt % 以下の範囲であってもよい。

前記 Nb 基は、チタン (Ti)、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) およびジルコニウム (Zr) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含有してもよい。

前記 Nb 基中の前記少なくとも 1 種の元素の含有量は、0 at % より大きく 5 at % 以下の範囲であってもよい。

前記第 1 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0 wt % より多く 5 wt % 以下の範囲であってもよい。

前記第 1 の Cu 母材中の Ti の含有量は、0.5 wt % 以上 3 wt % 以下の範囲であってもよい。

前記第 2 の Cu 母材は、さらにチタン (Ti) を含有してもよい。

10

20

30

40

50

前記第2のCu母材中のTiの含有量は、0wt%より多く5wt%以下の範囲であってもよい。

前記Sn芯に対する前記Nb芯の体積比は、1以上3以下の範囲であってもよい。

前記前駆体は、伸線加工品であってもよい。

前記Sn基中の前記Znは均一に分散されていてもよい。

前記Nb基は、粉末状、チップ状およびフィラメント状からなる群から選択される1種の形状を有し、前記Sn基は、粉末状、チップ状およびフィラメント状からなる群から選択される1種の形状を有し、前記第1のCu母材および前記第2のCu母材は、管状の形状を有してもよい。

前記Nb基、前記Sn基、前記第1のCu母材および前記第2のCu母材は、シート状の形状を有し、積層され、ジェリーロールをなしていてもよい。

10

本発明の上記Nb₃Sn超伝導線材用前駆体の製造方法は、少なくともニオブ(Nb)を含有するNb基と、少なくともスズ(Sn)および亜鉛(Zn)を含有するSn基と、銅(Cu)を主成分とし、チタン(Ti)をさらに含有する第1のCu母材と、Cuを主成分とする第2のCu母材とに、ロッド・イン・チューブ法、ジェリーロール法およびパウダー・イン・チューブ法からなる群から選択される手法を適用することを包含する製造方法であって、これにより上記課題を解決する。

本発明のNb₃Sn超伝導線材の製造方法は、上記前駆体を熱処理することを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記熱処理することは、前記前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、600以上800以下の温度範囲で加熱することであってもよい。

20

前記熱処理することに先立って、前記前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、200以上600未満の温度範囲で予備加熱することをさらに包含してもよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体は、少なくともニオブ(Nb)を含有するNb基からなるNb芯と、少なくともスズ(Sn)および亜鉛(Zn)を含有するSn基からなるSn芯と、Nb芯が埋設される銅(Cu)を主成分とし、チタン(Ti)をさらに含有する第1のCu母材と、Sn-Zn芯(すなわち、少なくともスズ(Sn)および亜鉛(Zn)を含有するSn基からなる前記Sn芯)が埋設されるCuを主成分とする第2のCu母材とを備える。Nb芯が埋設される第1のCu母材がTiを含有し、かつ、Sn芯がZnを含有することにより、Tiリッチ層が形成されず、SnおよびTiが第1および第2のCu母材中を容易に拡散する。その結果、Nb₃Sn相の生成が促進され得る。

30

【0015】

また、このような前駆体を熱処理することで、線材断面内において均質なNb₃Sn相を有し、高い臨界電流密度を有するNb₃Sn超伝導線材が得られる。

【0016】

このような前駆体は、上述のNb基、Sn基、第1のCu母材および第2のCu母材に、ロッド・イン・チューブ法、ジェリーロール法およびパウダー・イン・チューブ法からなる群から選択される手法を適用することによって製造される。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図

【図2】別の本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図

【図3】さらに別の本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図

【図4】図1に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャート

【図5】図2に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャート

【図6】図3に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャート

【図7】本発明の前駆体を用いたNb₃Sn超伝導線材を製造する製造工程を示すフローチャート

50

【図 8】例 1 の前駆体の断面の光学顕微鏡像を示す図

【図 9】例 1 の前駆体の伸線加工前後の結晶組織を示す光学顕微鏡像を示す図

【図 10】予備加熱後の例 1 の前駆体の断面の E D X マッピングを示す図

【図 11】予備加熱後の例 9 の前駆体の断面の E D X マッピングを示す図

【図 12】例 1 および例 9 の Nb_3Sn 超伝導線材の臨界電流密度の磁場依存性 ($J_c - B$) を示す図

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

【0019】

(実施の形態 1)

実施の形態 1 は、 Nb_3Sn 超伝導線材用前駆体およびその製造方法について説明する。

図 1 は、本発明の Nb_3Sn 超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図である。

【0020】

本発明の前駆体 100 は、少なくともニオブ (Nb) を含有する Nb 基からなる 1 以上の Nb 芯 110 と、少なくともスズ (Sn) および亜鉛 (Zn) を含有する Sn 基からなる 1 以上の Sn 芯 120 と、銅 (Cu) を主成分とし、チタン (Ti) をさらに含有する 1 以上の第 1 の Cu 母材 130 と、銅 (Cu) を主成分とする 1 以上の第 2 の Cu 母材 140 とを備える。第 1 の Cu 母材 130 は Nb 芯 110 を埋設し、第 2 の Cu 母材 140 は Sn 芯 120 を埋設する。

【0021】

本発明の前駆体 100 は、 Ti が、 Nb 芯ではなく、少なくとも第 1 の Cu 母材に添加されており、 Zn が、 Cu 母材ではなく、 Sn 芯に添加されている点が、特許文献 1 ~ 3 および非特許文献 1 と異なる。本願発明者は、 Ti を第 1 の Cu 母材 130 に、 Zn を Sn 芯 120 にそれぞれ添加することにより、熱処理時に Ti リッチ層の形成が抑制されることを見出した。その結果、 Sn および Ti が第 1 の Cu 母材 130 および第 2 の Cu 母材 140 中を容易に拡散し、 Nb_3Sn 相の生成を促進できる。

【0022】

各構成要素について詳細に説明する。

Nb 芯 110 を構成する Nb 基は、 Nb 金属単体であってもよいが、 Nb 以外にチタン (Ti)、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) およびジルコニウム (Zr) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含有してもよい。これらの元素は、 Nb_3Sn の臨界磁場を向上させることができる。また、 Nb_3Sn 結晶粒を微細化できるので、臨界電流密度の改善も期待できる。

【0023】

これらの元素の添加量は、好ましくは、0 at % より多く 5 at % 以下の範囲である。5 at % を超えると臨界磁場の向上の効果が小さくなり得る。これらの元素の添加量は、より好ましくは、0.5 at % 以上 2 at % 以下の範囲である。この範囲であれば、臨界磁場が向上し、 Nb_3Sn 結晶粒を微細化し得る。

【0024】

Sn 芯 120 を構成する Sn 基は、少なくとも Sn と Zn を含有していればよく、 Sn と Zn との合金であれば特に制限はないが、好ましくは、 Sn 基中の Zn の含有量は、1 wt % 以上 40 wt % 以下の範囲である。1 wt % 未満になると、 Sn 芯 120 硬度の改善が小さくなり得、40 wt % を超えると、 Sn 基の組織が粗大化するため、前駆体 100 の加工性が低下し得る。より好ましくは、 Sn 基中の Zn の含有量は、10 wt % 以上 25 wt % 以下の範囲である。この範囲であれば、前駆体全体の硬度が向上し、加工性に優れる。なおさらに好ましくは、 Sn 基中の Zn の含有量は、15 wt % 以上 25 wt % 以下の範囲である。なお、本願明細書では、「wt %」を使用するが、「mass %」を用いてもよい。つまり、本願明細書では、そこに記載の「wt %」を「mass %」で置

10

20

30

40

50

き換えてもよい。

【0025】

S n基は、少なくともS nとZ nを含有していればよく、S nとZ nとの合金であれば特に制限はないが、好ましくは、マグネシウム(M g)、ゲルマニウム(G e)、ガリウム(G a)、アルミニウム(A l)およびインジウム(I n)からなる群から選択される少なくとも1種の元素をさらに含有する。これらの元素の含有は、S n基の組織を微細化し、硬度を改善できる。

【0026】

特に、M gは、N b₃S n結晶粒の微細化に有利であり、G eは、N b₃S nの臨界磁場の向上およびN b₃S n結晶粒の微細化に有利であり、G aは、N b₃S nの臨界温度および臨界磁場の向上に有利であり、A lは、N b₃S nの臨界温度の向上に有利であり、I nは、N b₃S n相の生成促進、N b₃S nの臨界磁場の向上およびN b₃S n結晶粒の微細化に有利である。これらの元素を1つまたは複数適宜選択して用いてよい。

10

【0027】

これらの元素の含有量は、好ましくは、1 w t %以上4 0 w t %以下の範囲である。この範囲であれば、S n基の組織を微細化し得る。さらに好ましくは、これらの元素の含有量は、1 w t %以上1 0 w t %以下の範囲であり、なお好ましくは、1 w t %以上5 w t %以下の範囲である。複数の元素を含有する場合には、これらの合計が上記範囲であればよい。

【0028】

20

第1のC u母材1 3 0は、C uを主成分としてT iを含有していれば特に制限はない。ここでC uの主成分とする量(すなわち、本願明細書において、第1のC u母材における「C uを主成分」と称する場合のC u含有量)は、C uとT iとの合金となる量であるが、本願明細書ではC uを8 0 w t %以上とする。

【0029】

第1のC u母材1 3 0中のT iの含有量は、好ましくは、0 w t %より多く5 w t %以下の範囲である。5 w t %を超えると、第1のC u母材1 3 0の加工硬化が大きくなり得、前駆体1 0 0の加工性が低下する虞がある。より好ましくは、T iの含有量は、0 . 5 w t %以上3 w t %以下の範囲である。この範囲であれば、第1のC u母材1 3 0の加工性に優れ、熱処理時にT iリッチ層の形成を抑制できる。より好ましくは、T iの含有量は、0 . 5 w t %以上2 w t %以下の範囲である。なおさらに好ましくは、T iの含有量は、0 . 5 w t %以上1 . 5 w t %以下の範囲である。

30

【0030】

第2のC u母材1 4 0は、C uを主成分としており、C u単体であってもよいし、さらにT iを含有してもよい。この場合も、T iを含有する場合のT iの含有量は、第1のC u母材1 3 0と同様に、0 w t %より多く5 w t %以下の範囲、好ましくは、0 . 5 w t %以上3 w t %以下の範囲、より好ましくは、0 . 5 w t %以上2 w t %以下の範囲、なおさらに好ましくは0 . 5 w t %以上1 . 5 w t %以下の範囲である。ここで、C uの主成分とする量(すなわち、本願明細書において、第2のC u母材における「C uを主成分」と称する場合のC u含有量)も、第1のC u母材の場合と同様、8 0 w t %以上とする。

40

【0031】

第2のC u母材1 4 0がT iを含有する場合、第1のC u母材1 3 0と同一であってもよい。これにより、前駆体の製造方法によっては、製造効率が向上し得る。

【0032】

なお、N b基、S n基、第1のC u母材および第2のC u母材は、上述した金属元素以外に不可避不純物を含有し得る。

【0033】

S n芯1 2 0に対するN b芯1 1 0の体積比は、好ましくは、1以上3以下の範囲である。1未満の場合、熱処理後の超伝導線材断面積内のN b₃S nの生成量が少なくなり得、高い特性が得られにくい可能性がある。一方、3を超えると、未反応のN b芯1 1 0が

50

多くなり、超伝導線材の臨界電流密度（ J_c ）を低下させる虞がある。

【0034】

なお、Sn芯120に対するNb芯110の体積比は、例えば、図1または後述する図2に示す前駆体100、200の場合には、次のようにして算出される。Sn芯120（図2に示す前駆体200では、Sn芯220を指す）がa本、Nb芯110（図2に示す前駆体200では、Nb芯210を指す）がb本、Sn芯120の1本に対するNb芯110の面積比率をxとし、体積比vは、 $v = a \times x / b$ で算出される。

【0035】

前駆体100は、伸線加工された伸線加工品であってもよい。伸線加工品とは、伸線加工により、前駆体100を半径方向に縮径した状態の成形品を意図する。なお、伸線加工前後において前駆体100は、縮径以外の配置構造の変化は実質ない。

10

【0036】

前駆体100が伸線加工品である場合、Sn芯120を構成するSn基中のZnが微細化され、均一に分散されている。これにより、Sn芯120の硬度が高まり、前駆体全体の硬さのバランスが改善され、伸線加工性を向上できる。Sn芯120を構成するSn基の組織中のZnは、伸線加工前は、デンドライト状であるが、伸線加工後は、デンドライト状がなくなり、全体に均一な組織となる。このような状態をZnが均一に分散されているという。Sn基の組織は、光学顕微鏡観察によって確認できる。

【0037】

図1では、第1のCu母材130および第2のCu母材140は、複数の穴（それぞれ30個および7個）を有する管状の形状を有しており、第1のCu母材130に埋設されたフィラメント状のNb基からなる30本のNb芯110、および、第2のCu母材140に埋設されたフィラメント状のSn基からなる7本のSn芯120を備える前駆体100を示すが、穴の数、Nb芯110およびSn芯120の数はこれに限らない。第1のCu母材130および第2のCu母材140の穴の数は、それぞれ、複数であってもよいし、1つであってもよい。

20

【0038】

また、Nb芯110は、フィラメント状以外にも粉末状あるいはチップ状のNb基からなってもよく、Sn芯は、フィラメント状以外にも粉末状あるいはチップ状のSn基からなってもよい。本願明細書において、フィラメント状は線状の形態を有するものを意図し、粉末状とは粉や粒などの形態を有するものを意図し、チップ状とは、粉末状よりも大きな小片であり、例えば、金属板などを裁断して得られるものを意図する。

30

【0039】

図1では、Nb芯110は、Sn芯120の周りに配置されるように示すが、これに限らない。Nb芯110およびSn芯120の配置はあくまでも例示であって、当業者であれば、適宜変更できることに留意されたい。

【0040】

図2は、別の本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図である。

【0041】

図2の前駆体200は、少なくともNbを含有するNb基からなる1以上のNb芯210と、少なくともSnおよびZnを含有するSn基からなる1以上のSn芯220と、Nb芯210が埋設されるCuを主成分とし、Tiをさらに含有する1以上の第1のCu母材230と、Sn芯220が埋設されるCuを主成分とする1以上の第2のCu母材240とを備える。Nb芯210、Sn芯220、第1のCu母材230および第2のCu母材240は、それぞれ、図1を参照して説明した、Nb芯110、Sn芯120、第1のCu母材130および第2のCu母材140と同様であるため、説明を省略する。

40

【0042】

図2では、第1のCu母材230および第2のCu母材240のそれぞれが複数の管である点が、図1とは異なるが、それ以外は同様である。

【0043】

50

図2では、それぞれが第1のCu母材230に埋設されたフィラメント状のNb基からなる30本のNb芯210、および、それぞれが第2のCu母材240に埋設されたフィラメント状のSn基からなる7本Sn芯220を備える前駆体200を示すが、Nb芯210およびSn芯220の数はこれに限らない。また、フィラメント状のNb基およびSn基に代えて、チップ状あるいは粉末状のNb基およびSn基を用いてもよいことはいふまでもない。

【0044】

図2では、Nb芯210を単芯で示すが、Nb芯210は、Nb芯と第1のCu母材とが複合化した多芯であってもよい。このような改変は当業者であれば、容易に想到する。同様に、Sn芯220も、Sn芯と第2のCu母材とが複合化した多芯であってもよい。

10

【0045】

図2の前駆体200も、前駆体100と同様に、伸線加工された伸線加工品であってもよい。

【0046】

前駆体200は、Nb、Ta等のバリア層を有するCu製の管(図示せず)を外側に有していてもよい。

【0047】

図3は、さらに別の本発明のNb₃Sn超伝導線材用前駆体の断面を模式的に示す図である。

【0048】

20

図3(A)の前駆体300は、少なくともNbを含有するNb基からなる1以上のNb芯310と、少なくともSnおよびZnを含有するSn基からなる1以上のSn芯320と、Nb芯310が埋設されるCuを主成分とし、Tiをさらに含有する1以上の第1のCu母材330と、Sn芯320が埋設されるCuを主成分とする1以上の第2のCu母材340とを備える。Nb芯310、Sn芯320、第1のCu母材330および第2のCu母材340は、それぞれ、図1を参照して説明した、Nb芯110、Sn芯120、第1のCu母材130および第2のCu母材140と同様であるため、説明を省略する。

【0049】

図3(A)では、Nb基(Nb芯310に相当)、Sn基(Sn芯320に相当)、第1のCu母材330および第2のCu母材340は、シート状の形状を有し、積層され、ジェリーロールをなしている点が、図1とは異なる。なお、積層に際して、Nb芯310とSn芯320とは、第1のCu母材330または第2のCu母材340を介さず直接積層することはない。

30

【0050】

図3のジェリーロールにおいては、Nb芯310、Sn芯320、第1のCu母材330および第2のCu母材340の数をシート数とみなしてよい。

【0051】

図3(A)では、外側から、第1のCu母材330、Nb芯310、第1のCu母材330、第2のCu母材340、Sn芯320、第2のCu母材340、第1のCu母材330、Nb芯310、・・・を繰り返すように積層されているが、積層の順番は、Nb芯310にSn芯320中のSnが拡散する限り、これに限らない。

40

【0052】

好ましくは、図3(B)の前駆体301に示されるように、第2のCu母材340は、Tiを含有しており、第1のCu母材330と同一である。これにより、Nb芯310およびSn芯320は、第1のCu母材330を介して積層されることになる。この場合、第1のCu母材330、Nb芯310、第1のCu母材330、Sn芯320、第1のCu母材330、Nb芯310、・・・を繰り返すように積層すればよい。このような構造とすることにより、製造工程が煩雑となるのを避け、歩留まりよく製造できる。

【0053】

図3の前駆体300、301の場合、組み込むSn芯320に対するNb芯310の体

50

積比は、使用するそれぞれのシートの厚み、幅、長さから算出できる。

【 0 0 5 4 】

図 3 の前駆体 3 0 0、3 0 1 も、前駆体 1 0 0 と同様に、伸線加工された伸線加工品であってよい。

【 0 0 5 5 】

図 3 では、前駆体 3 0 0、3 0 1 の最外層が第 1 の C u 母材 3 3 0 となっているが、例えば、前駆体 3 0 0、3 0 1 が、N b、T a 等のバリア層を有する C u 製の管（図示せず）を外側に有する場合には、最外層は N b 芯 3 1 0 や S n 芯 3 2 0 であってよい。

【 0 0 5 6 】

次に、本発明の N b₃S n 超伝導線材用前駆体は、概略以下のようにして製造される。少なくとも N b を含有する N b 基と、少なくとも S n および Z n を含有する S n 基と、C u を主成分とし、T i をさらに含有する第 1 の C u 母材と、C u を主成分とする第 2 の C u 母材とに、ロッド・イン・チューブ（R I T）法、ジェリーロール法およびパウダー・イン・ロール（P I T）法からなる群から選択される手法を適用することによって、本発明の前駆体は製造される。ここで、N b 基、S n 基、第 1 の C u 母材および第 2 の C u 母材は、図 1 を参照して説明したとおりであるため、説明を省略する。

【 0 0 5 7 】

このようにして得られた前駆体に伸線加工を施してもよい。これにより、S n 基中の Z n が均一に分散されるので、S n 芯の硬度が高まり、前駆体の加工性を向上できる。伸線加工は、例えば、ダイスを用いた公知の加工手法によって行われる。

【 0 0 5 8 】

図 1 ~ 図 3 の前駆体の製造方法について詳細に説明する。

図 4 は、図 1 に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャートである。

【 0 0 5 9 】

ステップ S 4 1 0：棒状の第 1 の C u 母材に 1 以上の穴を形成、それぞれの穴にフィラメント状の N b 基を挿入し、N b 芯を形成する。すなわち、C u を主成分とし、T i をさらに含有する第 1 の C u 母材に穴を形成し、少なくとも N b を含有する N b 基を挿入し、N b 芯を形成する。

ステップ S 4 2 0：棒状の第 2 の C u 母材に 1 以上の穴を形成し、それぞれのフィラメント状の S n 基を挿入し、S n 芯を形成する。すなわち、C u を主成分とする第 2 の C u 母材に穴を形成し、少なくとも S n および Z n を含有する S n 基を挿入し、S n 芯を形成する。ステップ S 4 1 0 およびステップ S 4 2 0 を用いた手法は、ロッド・イン・チューブ（R I T）法と呼ばれる。

ステップ S 4 3 0：ステップ S 4 1 0 によって得られた N b 芯が形成（挿入）された第 1 の C u 母材、および、ステップ S 4 2 0 によって得られた S n 芯が形成（挿入）された第 2 の C u 母材を束ねる。

ステップ S 4 4 0：伸線加工する。

【 0 0 6 0 】

ステップ S 4 3 0 により本発明の前駆体 1 0 0（図 1）が得られるが、必要に応じて、伸線加工（ステップ S 4 4 0）を行ってもよい。

【 0 0 6 1 】

ステップ S 4 1 0 において、得られた N b 芯が形成された第 1 の C u 母材を中間焼鈍してもよい。これにより、N b および第 1 の C u 母材の加工歪みを除去できる。中間焼鈍は、好ましくは、真空中または不活性ガス雰囲気中、4 0 0 以上 6 0 0 以下の温度範囲で行われる。真空は、例えば、 1×10^{-3} P a 以上の真空度であり、不活性ガス雰囲気は、窒素（N₂）、アルゴン（A r）等の希ガスであり得る。真空であればよいので、上限は、大気圧以下（例えば、 1×10^5 P a 以下）であればよい。

【 0 0 6 2 】

また、ステップ S 4 1 0 およびステップ S 4 2 0 は、ステップ S 4 1 0、ついで、ステップ S 4 2 0 の順に行ってもよいし、ステップ S 4 2 0、次いで、ステップ S 4 1 0 の順

に行ってもよい。

【 0 0 6 3 】

また、第 2 の C u 母材が、第 1 の C u 母材と同じ場合には、ステップ S 4 1 0 において、N b 芯用の穴に加えて、S n 芯用の穴を形成してもよい。

【 0 0 6 4 】

例えば、第 2 の C u 母材が第 1 の C u 母材と同じ場合、外形 3 0 m m を有する第 1 の C u 母材に、内径 2 m m を有する穴を放射状に 4 2 個形成し、そのうちの、外側の 3 0 個の穴に N b 芯を形成し、内側の 1 2 個の穴に S n 芯を形成すれば前駆体 1 0 0 が得られる。これを外形 1 m m まで伸線加工してもよい。なお、外形、内径、穴の数等はあくまでも例示であって、N b 芯 / S n 芯の体積比によって適宜変更されてよい。

10

【 0 0 6 5 】

図 5 は、図 2 に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャートである。

【 0 0 6 6 】

ステップ S 5 1 0 : 1 以上の管状の第 1 の C u 母材のそれぞれに N b 基を挿入し、N b 芯を形成する。N b 基は、フィラメント状であってもよいし、粉末状であってもよいし、チップ状であってもよい。すなわち、C u を主成分とし、T i をさらに含有する管状の第 1 の C u 母材に、少なくとも N b を含有する N b 基を挿入し、N b 芯を形成する。

ステップ S 5 2 0 : 1 以上の管状の第 2 の C u 母材のそれぞれに S n 基を挿入し、S n 芯を形成する。S n 基は、フィラメント状であってもよいし、粉末状であってもよいし、チップ状であってもよい。すなわち、C u を主成分とする管状の第 2 の C u 母材に、少なくとも S n および Z n を含有する S n 基を挿入し、S n 芯を形成する。ステップ S 5 1 0 およびステップ S 5 2 0 を用いたこのような手法は、管に挿入される材料の形態によって、ロッド・イン・チューブ (R I T) 法またはパウダー・イン・チューブ (P I T) 法と呼ばれる。

20

ステップ S 5 3 0 : ステップ S 5 1 0 で得られた管状部材とステップ S 5 2 0 で得られた管状部材とを束ねる。

ステップ S 5 3 0 : 伸線加工する。

【 0 0 6 7 】

ここでも、ステップ S 5 1 0 によって得られた管状部材 (N b 芯が挿入された管状の第 1 の C u 母材) 、および、ステップ S 5 2 0 によって得られた管状部材 (S n 芯が挿入された管状の第 2 の C u 母材) を束ねて本発明の前駆体 2 0 0 (図 2) が得られるが、必要に応じて、伸線加工 (ステップ S 5 3 0) を行ってもよい。

30

【 0 0 6 8 】

ステップ S 5 1 0 において、得られた管状部材を中間焼鈍してもよい。中間焼鈍の条件は、ステップ S 4 1 0 と同様である。

【 0 0 6 9 】

ステップ S 5 1 0 において、得られた管状部材を伸線加工し、六角形状に加工し、複数の六角形状の管状部材を別の管状の第 1 の C u 母材に挿入し、さらに伸線加工、六角形状に加工してもよい。これにより、多芯の N b 芯となる。

【 0 0 7 0 】

ステップ S 5 2 0 において、得られた管状部材を伸線加工し、六角形状に加工してもよい。これにより、ステップ S 5 1 0 およびステップ S 5 2 0 でえられた管状部材を隙間なく束ねることができる。

40

【 0 0 7 1 】

ステップ S 5 3 0 において、管状の内側に N b 、 T a 等のバリア層を有する C u 製の管に上記管状部材を挿入し、束ねてもよい。

【 0 0 7 2 】

図 6 は、図 3 に示す前駆体を製造する製造工程を示すフローチャートである。

【 0 0 7 3 】

ステップ S 6 1 0 : シート状の N b 基からなる N b 芯と、シート状の S n 基からなる S

50

n 芯と、シート状の第 1 の Cu 母材と、シート状の第 2 の Cu 母材とを積層し、ジェリーロール状に巻く。すなわち、少なくとも Nb を含有する Nb 基からなるシート状の Nb 芯と、少なくとも Sn および Zn を含有する Sn 基からなるシート状の Sn 芯と、Cu を主成分とし、Ti をさらに含有するシート状の第 1 の Cu 母材と、Cu を主成分とするシート状の第 2 の Cu 母材とを積層し、ジェリーロール状に巻く。このような手法は、ジェリーロール法と呼ばれる。

ステップ S 6 2 0 : 伸線加工する。

【 0 0 7 4 】

ここでも、ステップ S 6 1 0 によってジェリーロール状の前駆体 3 0 0 (図 3 (A)) が得られるが、必要に応じて、伸線加工 (ステップ S 6 2 0) を行ってもよい。

10

【 0 0 7 5 】

ステップ S 6 1 0 において、Nb 芯が第 1 の Cu 母材に埋設され、Sn 芯が第 2 の Cu 母材に埋設されるよう、シート状の Nb 基は、一对のシート状の第 1 の Cu 母材間に位置し、シート状の Sn 基は、一对のシート状の第 2 の Cu 母材間に位置するよう、各シートを積層することが好ましい。

【 0 0 7 6 】

ステップ S 6 1 0 において、さらに好ましくは、第 2 の Cu 母材は、第 1 の Cu 母材と同一であり、シート状の Nb 基からなる Nb 芯と、シート状の Sn 基からなる Sn 芯と、シート状の第 1 の Cu 母材とを積層し、ジェリーロール状に巻けばよい。このようにしてジェリーロール状の前駆体 3 0 1 (図 3 (B)) が得られる。この場合、例えば、シート状の第 1 の Cu 母材、シート状の Nb 基、シート状の第 1 の Cu 母材、シート状の Sn 基の順に積層できるので、製造工程が簡略化され、歩留まりよく前駆体を製造できる。

20

【 0 0 7 7 】

例えば、第 2 の Cu 母材が第 1 の Cu 母材と同じ場合、厚さ 1 0 0 μm のシート状の Nb 芯と、厚さ 5 0 μm のシート状の Sn 基と、厚さ 3 0 μm のシート状の第 1 の Cu 母材とを用い、第 1 の Cu 母材、Nb 基、第 1 の Cu 母材および Sn 基の順に 3 0 回繰り返し積層し、ジェリーロール状に巻けば前駆体を得られる。これを外形 1 mm まで伸線加工してもよい。なお、シートの厚さ、積層数等はあくまでも例示であって、Nb 芯 / Sn 芯の体積比によって適宜変更されてよい。

【 0 0 7 8 】

30

(実施の形態 2)

実施の形態 2 は、実施の形態 1 で説明した前駆体を用いて、内部スズ法によって Nb₃Sn 超伝導線材の製造方法について説明する。

【 0 0 7 9 】

実施の形態 1 で説明した Nb₃Sn 超伝導線材用の前駆体を熱処理することによって、前駆体内で Sn および Ti が第 1 および第 2 の Cu 母材中に拡散し、Nb 基が Nb₃Sn 相となり、Nb₃Sn 超伝導線材が得られる。以下、詳細に説明する。

【 0 0 8 0 】

図 7 は、本発明の前駆体を用いた Nb₃Sn 超伝導線材を製造する製造工程を示すフローチャートである。

40

【 0 0 8 1 】

ステップ S 7 1 0 : Nb₃Sn 超伝導線材用の前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、2 0 0 以上 6 0 0 未満の温度範囲で予備加熱する。

ステップ S 7 2 0 : Nb₃Sn 超伝導線材用の前駆体を、真空または不活性ガス雰囲気中、6 0 0 以上 8 0 0 以下の温度範囲で加熱する。

【 0 0 8 2 】

ステップ S 7 1 0 の予備加熱は、必須ではないが、上記温度範囲で加熱することにより、Ti リッチ層が形成されることなく、第 1 の Cu 母材および第 2 の Cu 母材中の Cu と、Zn と、Sn との相互拡散を促進できるため、線材断面内において、均質に Nb₃Sn 相を生成できる。予備加熱は、好ましくは、4 0 0 以上 6 0 0 未満の温度範囲である。

50

【 0 0 8 3 】

ステップ S 7 1 0 において、予備加熱する雰囲気は、真空または不活性ガス雰囲気であればよく、真空は、例えば、 1×10^{-3} Pa 以上真空度であり、不活性ガス雰囲気は、窒素 (N ₂)、アルゴン (A r) 等の希ガスであり得る。真空であればよいので、上限は、大気圧以下 (例えば、 1×10^5 Pa 以下) であればよい。

【 0 0 8 4 】

ステップ S 7 1 0 において、予備加熱する時間は、特に制限はないが、例示的には、400 以上 600 未満の温度範囲で 10 時間以上 200 時間以下の範囲である。

【 0 0 8 5 】

ステップ S 7 2 0 において、熱処理を上記温度範囲で行えば、ステップ S 7 1 0 の予備加熱をしない場合であっても、T i リッチ層が形成されず、第 1 の C u 母材および第 2 の C u 母材中の C u と、Z n と、S n との相互拡散を促進し、N b ₃ S n 相の生成を促進できる。また、結晶粒の粗大化を抑制した、高い臨界電流密度を有する N b ₃ S n 超伝導線材を提供できる。なお、N b ₃ S n 相の生成は、前駆体の端部を電子顕微鏡等によって観察することによって簡易的に判断できる。例えば、端部の断面において、N b 芯についてエネルギー分散型 X 線分析 (E D X) 等によって N b と S n の組成分析を行い、N b / S n 比率が概ね 3 程度であれば、N b ₃ S n 相が生成したと判断してよい。

【 0 0 8 6 】

ステップ S 7 2 0 においても、熱処理する雰囲気は、ステップ S 7 1 0 と同様に、真空または不活性ガス雰囲気であればよく、真空は、例えば、 10^{-3} Pa 以上の真空度であり、不活性ガス雰囲気は、窒素 (N ₂)、アルゴン (A r) 等の希ガスであり得る。

【 0 0 8 7 】

ステップ S 7 2 0 において、熱処理する時間は、特に制限はないが、例示的には、上記温度範囲で 50 時間以上 300 時間以下の範囲である。

【 0 0 8 8 】

ステップ S 7 2 0 の熱処理を 2 段階で行ってもよい。詳細には、まず、上記温度範囲の中の第 1 の温度で加熱し、次いで、第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で加熱する。このような 2 段階の熱処理によって、線材断面内において均質な N b ₃ S n 相を有し、高い臨界電流密度を有する N b ₃ S n 超伝導線材が得られる。

【 0 0 8 9 】

2 段階の熱処理において、好ましくは、第 1 の温度は、600 以上 700 未満の範囲であり、第 2 の温度は、700 以上 800 以下の範囲である。これにより、2 段階の熱処理の効果が高まる。また、2 段階の熱処理をする場合、2 段階の熱処理時間の合計が上述の時間範囲となるようにすればよいが、好ましくは、第 1 の温度において、50 時間以上 150 時間以下の時間、第 2 の温度において 50 時間以上 150 時間以下の時間加熱する。これにより、2 段階の熱処理の効果が高まる。

【 0 0 9 0 】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【 実施例 】

【 0 0 9 1 】

[例 1 ~ 例 1 1]

例 1 ~ 例 1 1 では、ロッド・イン・チューブ法を採用し、表 1 に示す構成要素を用いて N b ₃ S n 超伝導線材用前駆体を製造し、前駆体から N b ₃ S n 超伝導線材を製造した。

【 0 0 9 2 】

表 1 において、「N b - 1 w t % T i」とは、T i を含有する N b 基であり、T i の含有量が 1 w t % であり、残部が N b であることを示す。同様に、「S n - x w t % Z n」とは、Z n を含有する S n 基であり、Z n の含有量が x w t % であり、残部が S n であることを示す。「S n - 20 w t % Z n - 1 w t % M g」とは、Z n および M g を含有する S n 基であり、Z n の含有量が 20 w t % であり、M g の含有量が 1 w t % であり、残部

10

20

30

40

50

がSnであることを示す。「Sn - 1 . 6 wt % Ti」とは、Tiを含有するSn基であり、Tiの含有量が1 . 6 wt %であり、残部がSnであることを示す。「Cu - y wt % Ti」とは、Tiを含有するCu合金であり、Tiの含有量がy wt %であり、残部がCuであることを示す。「Cu - 15 wt % Zn」とは、Znを含有するCu合金であり、Znの含有量が15 wt %であり、残部がCuであることを示す。不可避不純物は、いずれも0 . 05 wt %以下であった。

【 0 0 9 3 】

【 表 1 】

例	Nb芯用のNb基	Sn芯用のSn基	第1のCu母材	第2のCu母材
1	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu
2	Nb	Sn-1wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu
3	Nb	Sn-40wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu
4	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-3wt%Ti	Cu
5	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-5wt%Ti	Cu
6	Nb-1wt%Ti	Sn-20wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu
7	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu-1wt%Ti
8	Nb	Sn-20wt%Zn-1wt%Mg	Cu-1wt%Ti	Cu
9	Nb	Sn-1.6wt%Ti	Cu-15wt%Zn	Cu
10	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu
11	Nb	Sn-20wt%Zn	Cu-1wt%Ti	Cu

表 1：例 1 ～例 1 1 の前駆体の構成要素のリスト

【 0 0 9 4 】

外形 / 内径が 1 5 . 0 mm / 1 3 . 5 mm の管状の第 1 の Cu 母材に直径 1 3 . 4 mm

10

20

30

40

50

のフィラメント状のNb基を挿入し、Nb芯を形成した(図5のステップS510)。これを直径2.15mmの丸線に伸線加工し、次いで、対辺が1.85mmの六角形状に加工した。これをNb/Cu単芯線と呼ぶ。このNb/Cu単芯線19本を、外形/内径が11.5mm/10.0mmの管状の第1のCu母材に挿入した。次いで、これを直径1.2mmの丸線に伸線加工し、対辺が1.0mmの六角形状に順次加工した。これをNb/Cu多芯線と呼ぶ。

【0095】

外形/内径が13.0mm/10.0mmの管状の第2のCu母材に直径9.5mmのフィラメント状のSn基を挿入し、Sn芯を形成した(図5のステップS510)。これを直径1.2mmの丸線に伸線加工し、次いで対辺が1.0mmの六角形状に加工した。これをSn/Cu単芯線と呼ぶ。

10

【0096】

Nb/Cu多芯線とSn/Cu単芯線とを束ねた(図5のステップS530)。詳細には、表2に示す数のNb/Cu多芯線とSn/Cu単芯線とを、内側にNbバリア層が設けられた外形/内径が15.0/8.9mmのCu/Nb管に、真ん中がSn/Cu単芯線、その周りがNb/Cu多芯線となるように挿入し、Nb₃Sn超伝導線材用の前駆体を得た。さらに、前駆体を線径0.6mm伸線加工した。表2には、例1～例11の前駆体におけるNb芯/Sn芯の体積比も併せて示す。なお、表2において、「多芯の数」はNb/Cu多芯線の数に、「Nb芯の総数」はNb/Cu単芯線の総数に、「Sn芯の総数」は、Sn/Cu単芯線の総数に相当し、また、「Nb芯/Sn芯の体積比」は、上述のとおり算出される。伸線加工後の前駆体(伸線加工品)を例1～例11の前駆体と称する。

20

【0097】

【表2】

例	Nb芯		Sn芯	Nb芯/Sn芯の体積比
	多芯の数	Nb芯の総数	Sn芯の総数	
1	36	684	19	2.10
2	36	684	19	2.10
3	36	684	19	2.10
4	36	684	19	2.10
5	36	684	19	2.10
6	36	684	19	2.10
7	36	684	19	2.10
8	36	684	19	2.10
9	36	684	19	2.10
10	39	741	16	2.70
11	27	513	28	1.07

30

40

表2：例1～例11の前駆体のNb芯とSn芯との関係

【0098】

例1～例11の前駆体の断面を光学顕微鏡(オリンパス製、BX60M)で観察した。結果を図8に示す。また、例1～例11の前駆体の結晶組織を光学顕微鏡で観察し、ビッカース硬度を測定した。結果を図9に示す。

【0099】

さらに、例1～例11の前駆体を、アルゴン(Ar)ガス雰囲気中、550で100

50

時間、予備加熱した（図7のステップS710）。予備加熱後の例1～例11の前駆体の断面を、エネルギー分散型X線分光法（EDX、AMTEK製、APOLLO XP）によって組成マッピングを測定した。結果を図10、図11および表3に示す。

【0100】

予備加熱後、前駆体をArガス雰囲気中、Nb₃Sn相生成のための熱処理を行った（図7のステップS720）。詳細には、前駆体を650℃で100時間、次いで、715℃で100時間の2段階熱処理をした。熱処理によってNb芯がNb₃Sn相になったことを、端部をEDXにより組成分析することによって確認した（Nb/Sn比率は概ね3であった）。熱処理後の前駆体を、例1～例11のNb₃Sn超伝導線材と称する。例1～例11のNb₃Sn超伝導線材の非銅部臨界電流密度（J_c）を測定した。詳細には、例1～例11のNb₃Sn超伝導線材を液体ヘリウムに浸漬し、外部磁場中で通電試験した。結果を図12に示す。

10

【0101】

以上の結果をまとめて説明する。

図8は、例1の前駆体の断面の光学顕微鏡像を示す図である。

【0102】

図8に示すように、例1の前駆体の断面は、19本のSn/Cu単芯線が中心に位置し、その周囲に、36本のNb/Cu多芯線が配置されていた。例1の前駆体におけるNbバリア内側でのNb芯の占積率は36%であった。例2～例11の前駆体の断面も同様の様態を示し、伸線加工後も設計した配置構造の変化はないことを確認した。

20

【0103】

図9は、例1の前駆体の伸線加工前後の結晶組織を示す光学顕微鏡像を示す図である。

【0104】

図9（A）は、例1の前駆体の伸線加工前のSn-20wt%Zn芯の結晶組織の様子を示す。図9（B）は、例1の前駆体の伸線加工後のSn-20wt%Zn芯の結晶組織の様子を示す。図9（A）によれば、Znを含有するSn基は溶解鑄造したままであるため、Znがデンドライト状に存在していたが、伸線加工をすることにより、図9（B）に示すように、デンドライト状組織がなくなり、Znが均一分散された。例2～例8、例10および例11の前駆体も同様にデンドライト状組織を有さず、Znが均一に分散していた。

30

【0105】

さらに、例1の前駆体のビッカース硬度は、22HVであり、例9の前駆体のそれは、12HVであった。例2～例8、例10および例11の前駆体も20HVを超えるビッカース硬度を有した。このことから、Sn芯にZnを含有するSn基を用いることにより、前駆体の硬度が向上し、加工性に優れることが示された。

【0106】

図10は、予備加熱後の例1の前駆体の断面のEDXマッピングを示す図である。

図11は、予備加熱後の例9の前駆体の断面のEDXマッピングを示す図である。

【0107】

図10および図11ではグレースケールで示すが、各図面において明るく示される領域がそれぞれの元素が存在していることを示す。ここで、TiのEDXマッピングに着目すると、図10では全体にTiが分散しているが、図11では、Nb芯の周囲、詳細には、19本のNb芯が集まった周囲であるサブマルチ界面にTiリッチ層が形成されている。表3に示すように、予備加熱後の例2～例8、例10および例11の前駆体も同様に、Tiのリッチ層は確認されず、Tiは一様に分散していた。

40

【0108】

また、ZnのEDXマッピングに着目すると、図10および図11のいずれにおいても、添加場所（Znは、図10ではSn芯に、図11ではCu母材に添加されている）による差異は見られなかった。

【0109】

50

このことから、第1のCu母材がTiを含有することにより、内部スズ法を実施した際にTiリッチ層の形成が抑制され、SnおよびTiがCu母材に容易に拡散し、Nb₃Sn相の生成に有利であることが示された。

【0110】

【表3】

例	Tiリッチ層の有無
1	無
2	無
3	無
4	無
5	無
6	無
7	無
8	無
9	有
10	無
11	無

10

20

表3：予備加熱後の例1～例11
の前駆体中のTiリッチ層の有無

【0111】

図12は、例1および例9のNb₃Sn超伝導線材の臨界電流密度の磁場依存性(J_c-B)を示す図である。

【0112】

図12によれば、測定した磁場の範囲において、例1のNb₃Sn超伝導線材(図12では、「new wire」とも称する。)の臨界電流密度は、例9のNb₃Sn超伝導線材のそれよりも大きかった。例えば、表4に示すように、4.2K、16Tでは、例1および例9のNb₃Sn超伝導線材の臨界電流密度は、それぞれ、797A/mm²および646A/mm²であった。図示しないが、例2～例8、例10および例11のNb₃Sn超伝導線材も、同様に例9のNb₃Sn超伝導線材よりも大きな臨界電流密度を有した。

30

【0113】

【表4】

例	臨界電流密度(A/mm ²)
1	797
9	646

40

表4：例1および例9のNb₃Sn超伝導線材の
臨界電流密度(@4.2K、16T)

【0114】

このことから、本発明の前駆体を用いれば、内部スズ法の実施に際して、Tiリッチ層の形成が抑制されるので、SnおよびTiがCu母材へ容易に拡散し、Nb₃Sn相の生

50

成が促進される。その結果、線材断面におけるNb₃Sn相の均質性が向上し、高い臨界電流密度が得られることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0115】

本発明によれば、均質かつ高い臨界電流密度を有するNb₃Sn超伝導線材を提供できるので、（1GHz超）強磁場核磁気共鳴（NMR）装置、核融合炉、高エネルギー粒子加速器、核磁気共鳴画像法（MRI）、超伝導電力貯蔵装置（SMES）等のマグネットに利用され得る。

【符号の説明】

【0116】

- 100、200、300、301 前駆体
- 110、210、310 Nb芯
- 120、220、320 Sn芯
- 130、230、330 第1のCu母材
- 140、240、340 第2のCu母材

10

20

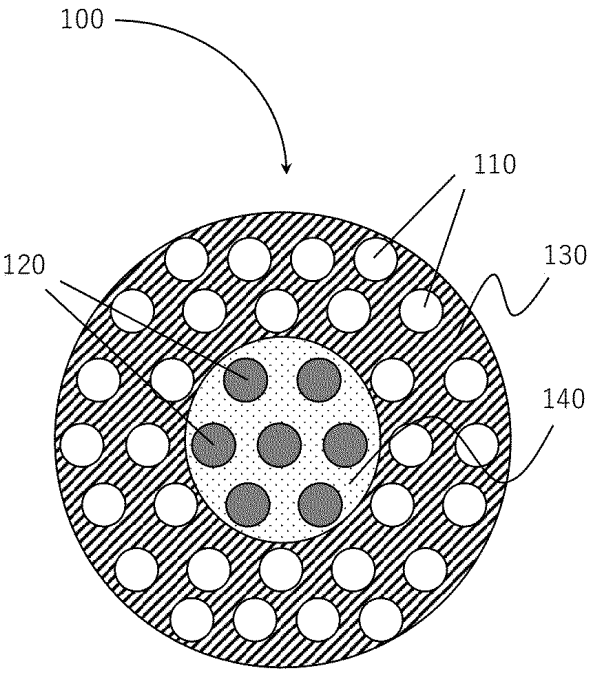
30

40

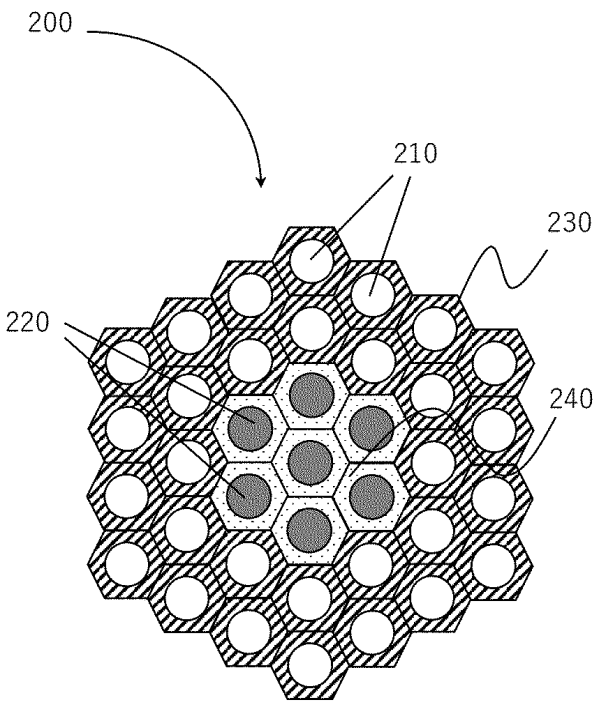
50

【図面】

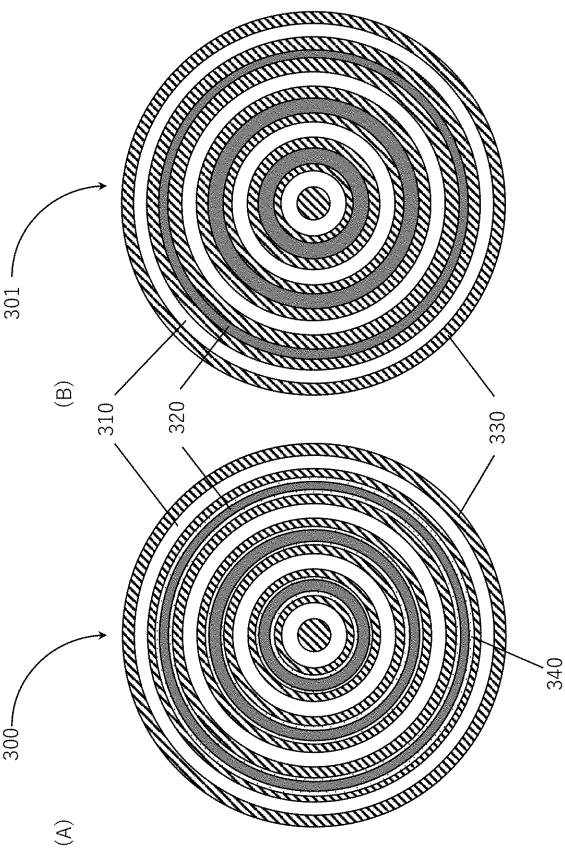
【図 1】



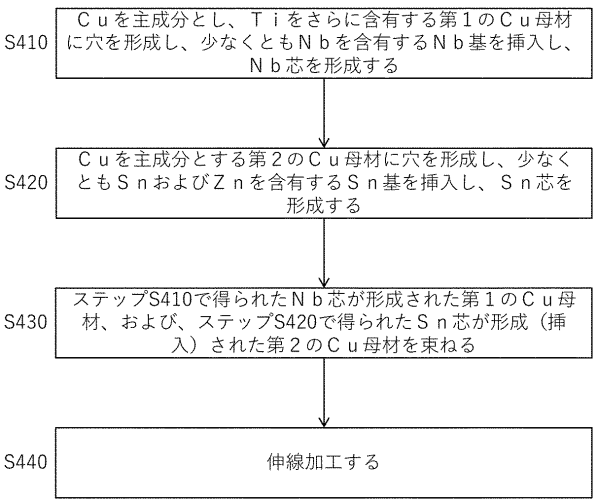
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

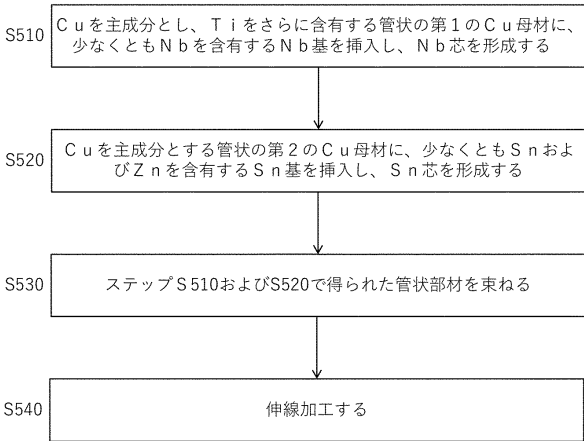
20

30

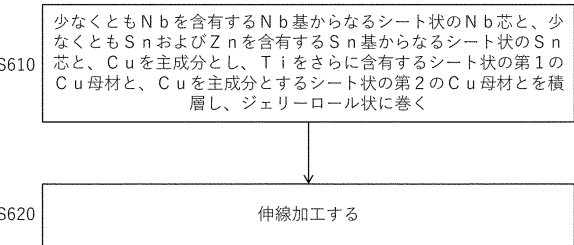
40

50

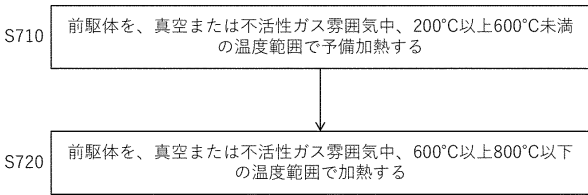
【図 5】



【図 6】

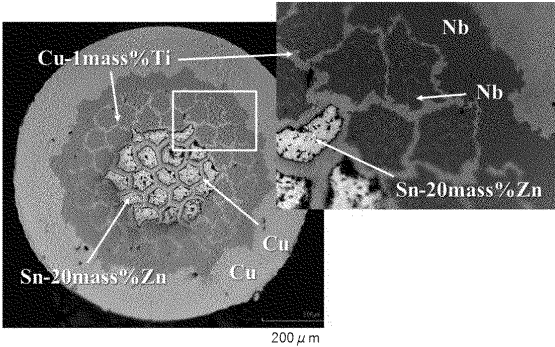


【図 7】



【図 8】

例 1 の前駆体



10

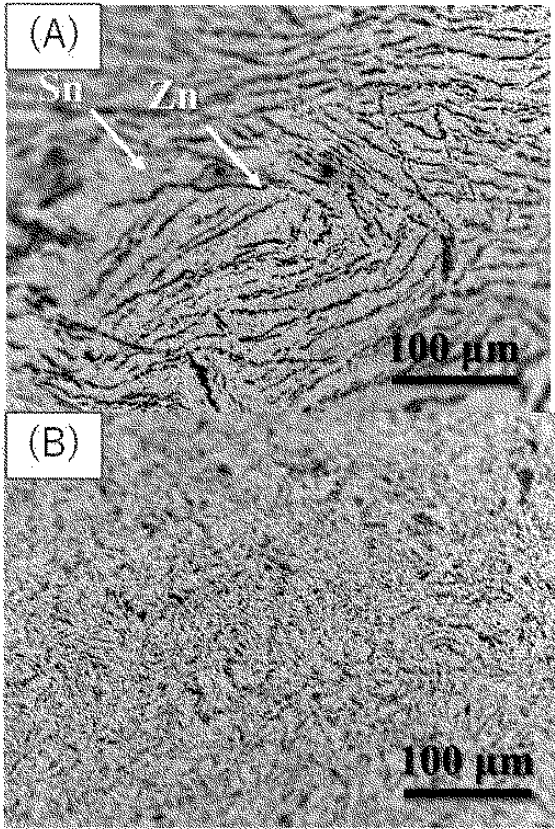
20

30

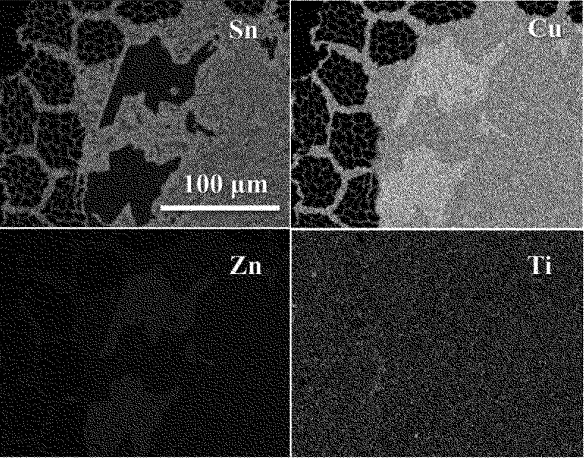
40

50

【 図 9 】



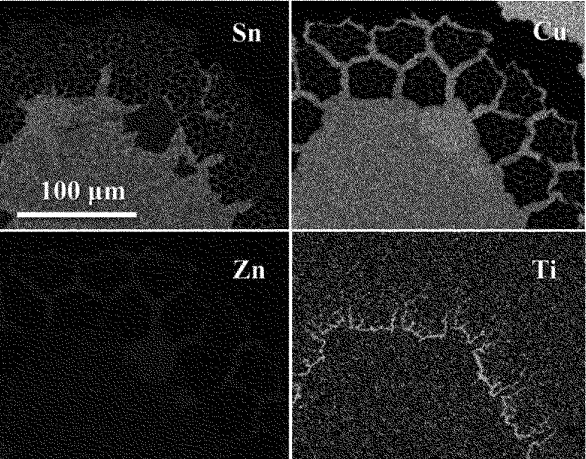
【 図 1 0 】



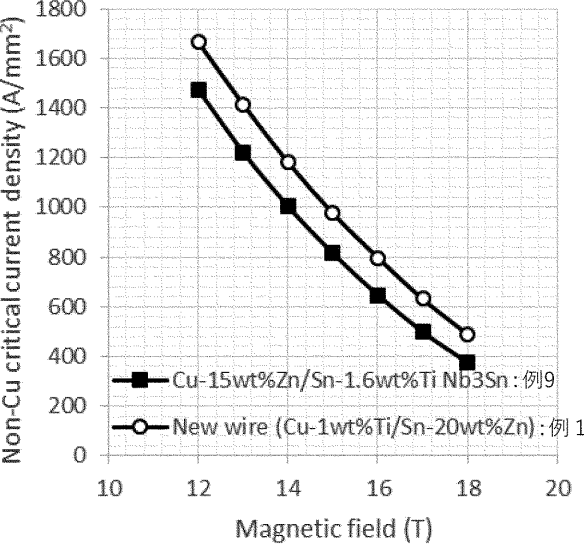
10

20

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 2 2 F 1/16 (2006.01)
 C 2 2 C 9/00 (2006.01)
 C 2 2 C 13/00 (2006.01)
 C 2 2 C 27/02 (2006.01)

F I

C 2 2 F 1/00 6 9 1 C
 C 2 2 F 1/00 D
 C 2 2 F 1/00 6 2 1
 C 2 2 F 1/00 6 2 3
 C 2 2 F 1/00 6 2 5
 C 2 2 F 1/00 6 2 6
 C 2 2 F 1/00 6 2 7
 C 2 2 F 1/00 6 3 0 C
 C 2 2 F 1/00 6 3 0 K
 C 2 2 F 1/00 6 8 5 Z
 C 2 2 F 1/08 C
 C 2 2 F 1/08 F
 C 2 2 F 1/18 F
 C 2 2 F 1/16 A
 C 2 2 C 9/00
 C 2 2 C 13/00
 C 2 2 C 27/02 1 0 2 A

ml https://www.csj.or.jp/conference/2019s/19s_program.html#D28A-3 <https://www.csj.or.jp/conference/2019s/abs/1A-p08.html> 令和1年5月23日公開 公益社団法人 低温工学・超電導学会主催 2019年度春季第98回低温工学・超電導学会研究発表会アブストラクト <https://www.csj.or.jp/conference/2019s/index.html> <https://www.csj.or.jp/conference/2019s/1A.pdf> 令和1年5月28日～5月30日開催 公益社団法人 低温工学・超電導学会主催 2019年度春季第98回低温工学・超電導学会研究発表会 ノバホール、つくばイノベーションプラザ(茨城県つくば市吾妻1-10-1) 令和1年6月18日公開 MT26 International Conference on Magnet Technology アブストラクト <https://indico.cern.ch/event/763185/> <https://indico.cern.ch/event/763185/contributions/3416222/>

(56)参考文献

特開昭63-216212(JP,A)
 特開2007-165152(JP,A)
 特開2015-185211(JP,A)
 特開2007-080616(JP,A)
 特開2010-262759(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 3 / 0 0
 H 0 1 B 1 2 / 1 0
 C 2 2 F 1 / 0 0
 C 2 2 F 1 / 0 8
 C 2 2 F 1 / 1 8
 C 2 2 F 1 / 1 6
 C 2 2 C 9 / 0 0
 C 2 2 C 1 3 / 0 0
 C 2 2 C 2 7 / 0 2