

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4163719号
(P4163719)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00	5 6 5 B
HO 1 B 12/10 (2006.01)	HO 1 B 12/10	Z A A
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	D
HO 1 F 6/06 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 2 5
	C 2 2 F 1/00	6 2 7
請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-61299 (P2006-61299)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成18年3月7日(2006.3.7)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2007-242355 (P2007-242355A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(43) 公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成19年2月26日(2007.2.26)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	財津 享司
			神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末法 Nb₃Sn 超電導線材の前駆体および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも Nb を含むシース内に、少なくとも Sn を含む原料粉末が充填され、これを縮径加工して線材化した後熱処理することによって、シースと粉末の界面に超電導層を形成する粉末法 Nb₃Sn 超電導線材の前駆体であって、前記原料粉末は、Cu 成分を含有すると共に、前記シースは、Nb または Nb 基合金部と Cu または Cu 基合金部を複合化して構成されるものであることを特徴とする粉末法 Nb₃Sn 超電導線材の前駆体。

【請求項 2】

前記 Nb または Nb 基合金部と前記 Cu または Cu 基合金部の割合が、(Nb または Nb 基合金部) : (Cu または Cu 基合金部) で 50 : 1 ~ 5 : 1 (質量比) である請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 3】

熱処理前の状態では、前記シースは、前記原料粉末と前記 Cu または Cu 基合金部とが接触しないように構成されたものである請求項 1 または 2 に記載の前駆体。

【請求項 4】

前記シースの外周に、Nb 若しくは Nb 基合金または Ta 若しくは Ta 基合金からなる Sn 拡散バリア層が形成されたものを用いる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 5】

前記原料粉末中の Cu 成分の含有量は、原料粉末全体に対して 2 ~ 15 質量% である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 6】

前記原料粉末は、Ti, Zr, Hf, VおよびTaよりなる群から選ばれる1種以上の金属とSnの合金粉末または金属間化合物粉末に、更にSn粉末およびCu粉末を添加混合したものである請求項1～5のいずれかに記載の前駆体。

【請求項 7】

前記シースの外周側を被覆するCu被覆部を備えた単芯線を縮径加工して一次複合線材を形成し、これを熱処理することによって超電導線材を得る請求項1～6のいずれかに記載の前駆体を用いた粉末法Nb₃Sn超電導線材の製造方法。

【請求項 8】

前記シースの外周側を被覆するCu被覆部を備えた単芯線を縮径加工して一次複合線材を形成し、

該一次複合線材の複数本をCuピレットに挿入して多芯型複合線材とし、この多芯型複合線材を更に縮径加工した後、熱処理することによって超電導線材を得る請求項1～6のいずれかに記載の前駆体を用いた粉末法Nb₃Sn超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Nb₃Sn超電導線材を粉末法によって製造する方法およびそのための前駆体に関するものであり、殊に高磁場発生用超電導マグネットの素材として有用な粉末法Nb₃Sn超電導線材を製造する方法およびその前駆体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

超電導線材が実用化されている分野のうち、高分解能核磁気共鳴(NMR)分析装置に用いられる超電導マグネットについては発生磁場が高いほど分解能が高まることから、超電導マグネットは近年ますます高磁場化の傾向にある。

【0003】

高磁場発生用超電導マグネットに使用される超電導線材としては、Nb₃Sn線材が実用化されており、このNb₃Sn超電導線材の製造には主にブロンズ法が採用されている。このブロンズ法は、Cu-Sn基合金(ブロンズ)マトリックス中に複数のNb基芯材を埋設し、伸線加工することによって上記Nb基芯材をフィラメントとなし、このフィラメントを複数束ねて線材群とし、安定化の為に銅(安定化銅)に埋設して伸線加工する。上記線材群を600～800℃で熱処理(拡散熱処理)することにより、Nb基フィラメントとマトリックスの界面にNb₃Sn化合物相を生成する方法である。しかしながら、この方法ではブロンズ中に固溶できるSn濃度には限界があり(15.8質量%以下)、生成されるNb₃Sn層の量が少なく、また結晶性が劣化してしまい、高磁場特性が良くないという欠点がある。

【0004】

Nb₃Sn超電導線材を製造する方法としては、上記ブロンズ法の他に、内部拡散法も知られている。この内部拡散法では、Cuを母材とし、この母材中央部にSn芯を埋設すると共に、Sn芯の周囲のCu母材中に複数のNb線を配置し、縮径加工した後、熱処理によってSnを拡散させ、Nbと反応させることによってNb₃Snを生成させる方法である(例えば、特許文献1)。この方法では、ブロンズ法のような固溶限によるSn濃度に限界がないのでSn濃度をできるだけ高く設定でき、超電導特性が向上することになる。しかしながら、素材の構成上、Sn芯とCu母材が直接的に接触しているため、脆いCu-Sn化合物が生成しやすいので、中間焼鈍が適用できず、加工限界があり、強加工が困難であるという不都合がある。

【0005】

一方、Nb₃Sn超電導線材を製造する方法としては、粉末法も知られている。この方法としては、例えば特許文献2には、Ti, Zr, Hf, VおよびTaよりなる群から選ばれる1種以上の金属(合金元素)とSnを高温で溶融拡散反応させてそれらの合金また

10

20

30

40

50

は金属間化合物（以下、「Sn化合物」と呼ぶことがある）とし、それを粉砕してSn化合物原料粉末を得、この粉末を芯材（後記粉末コア部）として、NbまたはNb基合金製のシース内に充填し、縮径加工した後熱処理（拡散熱処理）する方法が開示されている。この方法では、ブロンズ法のようなSn量に制限がなく、またSn部とCu部が直接接触しない構成であるので、中間焼鈍が可能で強加工でき、良質なNb₃Sn層が生成可能であるため、高磁場特性に優れた超電導線材が得られることが予想される。

【0006】

図1は、粉末法でNb₃Sn超電導線材を製造する状態を模式的に示した断面図であり、図中1はNbまたはNb基合金からなるシース（管状体）、2は原料粉末が充填される粉末コア部、3はシースの外周部を被覆するCu被覆部を夫々示す。尚、Cu被覆部3は

10

【0007】

粉末法を実施するに当たっては、少なくともSnを含む原料粉末を粉末コア部2に充填し、これを押し出し、伸線加工等の縮径加工を施すことによって線材化して一次複合線材（超電導線材製造用前駆体）を形成した後、コイル状に巻き線してから熱処理を施すことによってシースと原料粉末の界面にNb₃Sn超電導相を形成する。

【0008】

ところで、超電導相を形成するときの熱処理温度は、Nb-Snの二元系においては少なくとも900～1000程度の高温が必要であるとされているが、高温での熱処理では熱処理炉の大型化が要求されることになる。また、高磁場超電導マグネットとして用いられる場合には、超電導線材をソレノイド状に密巻きされて熱処理されることになり、その際に電氣的短絡を防止するために、ガラス繊維からなる絶縁体を線材外周部に配置するのであるが、高温での熱処理ではガラス繊維からなる絶縁体が脆化してしまうという問題がある。

20

【0009】

こうしたことから、原料粉末にCuを添加することによって、熱処理温度を600～750程度まで下げても反応が進行することも知られている。こうした観点から、粉末法では、原料粉末中に適量のCu粉末を添加した後金属間化合物生成の熱処理をするのが一般的である。尚、前記図1では、模式的に単芯であるものを示したが、実用上では上記した一次複合線材の複数本をCu製のビレット（筒状部材）内に挿入された多芯材（多芯型複合線材）の形態で用いられるのが一般的である。

30

【特許文献1】特開昭49-114389号公報 特許請求の範囲等

【特許文献2】特開平11-250749号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述のごとく、原料粉末にCuを添加することによって、熱処理温度を600～750程度まで下げることができることも知られているが、こうした温度範囲で熱処理した場合には、NbまたはNb基合金（以下、総括して「Nb基金属」と呼ぶことがある）中へのSnの拡散速度が極めて遅いものとなるという問題がある。即ち、粉末法において原料粉末にCu粉末を混合する構成を採用する場合におけるNb₃Sn生成反応には、Nb基金属中へのSnの拡散は勿論のこと、CuのNb基金属への拡散が伴わなければ、Snの反応が効果的に進行しないことになる。その結果、Snの固溶限界に制限のない粉末法を適用しても、SnおよびCuの拡散速度に律則されてしまい、Snを多く含有できるという利点を十分に活かしきれているとは言えず、粉末コア中に反応しきれずに残存するSnが存在することになって、希望するほどの十分な反応効率が得られていない場合が多い。

40

【0011】

本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、600～750程度の比較的低い実用温度範囲であっても、Nb₃Snの生成反応効率を向上させ、優れた

50

超電導特性を発揮することのできる粉末法 Nb₃Sn 超電導線材を製造するための有用な方法およびそのための前駆体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成することのできた本発明の前駆体とは、少なくとも Nb を含むシース内に、少なくとも Sn を含む原料粉末が充填され、これを縮径加工して線材化した後熱処理することによって、シースと粉末の界面に超電導層を形成する粉末法 Nb₃Sn 超電導線材の前駆体であって、前記原料粉末は、Cu 成分を含有すると共に、前記シースは、Nb または Nb 基合金部と Cu または Cu 基合金部を複合化して構成されたものである点に要旨を有するものである。

10

【0013】

本発明の前駆体においては、(A) 前記シースにおける Nb または Nb 基合金部 (以下、総括して「Nb 基金属部」と呼ぶことがある) と Cu または Cu 基合金部 (以下、総括して「Cu 基金属部」と呼ぶことがある) の割合が、Nb 基金属部 : Cu 基金属部で 50 : 1 ~ 5 : 1 (質量比) であること、(B) 熱処理前の状態では、前記シースは、前記原料粉末と前記 Cu 基金属部とが接触しないように構成されていること、(C) シースの外周に、Nb または Ta からなる Sn 拡散バリア層が形成されたものを用いること、等は好ましい要件である。

【0014】

一方、本発明で用いる原料粉末としては、原料粉末中の Cu 成分の含有量は原料粉末全体に対して 2 ~ 15 質量% であることが好ましい。また原料粉末の好ましい他の形態としては、Ti, Zr, Hf, V および Ta よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属と Sn の合金粉末または金属間化合物粉末に、更に Sn 粉末および Cu 粉末を添加混合したものが挙げられる。

20

【0015】

本発明の前駆体を用いて、超電導線材を製造するに当っては、前記シースの外周側を被覆する Cu 被覆部を備えた単芯線を伸線加工して一次複合線材を形成し、これを熱処理することによって単芯型の超電導線材を得ることができる。また前記シースの外周側を被覆する Cu 被覆部を備えた単芯線を伸線加工して一次複合線材を形成し、該一次複合線材の複数本を銅ピレットに挿入して多芯型複合線材とし、この多芯型複合線材を伸線加工した後、熱処理することによって多芯型の Nb₃Sn 超電導線材を得ることができる。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明では、Nb または Nb 基合金部と Cu または Cu 基合金部を複合化して構成されるシースを用いることによって、Nb₃Sn 相生成反応を促進すると共に、前記 Cu または Cu 基合金部に Sn 拡散のバイパスとしての機能を発揮させて Sn 拡散速度を速めるようにしたので、熱処理温度が 600 ~ 750 程度であってもコア中に残存する Sn 量を極力低減して Nb₃Sn 超電導相を均一に十分な反応効率で生成させることができ、その結果として高い臨界電流密度を発揮する Nb₃Sn 超電導線材が実現できた。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0017】

本発明者らは、上記目的を達成するために様々な角度から検討した。その結果、粉末法によって Nb₃Sn 超電導線材を製造するに際して、用いるシースとして、Nb 基金属部と Cu 基金属部を複合化して構成したものとすれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0018】

以下、本発明の構成を図面に基づいて説明する。図 2 は、本発明の前駆体の一構成を模式的に示した断面図である。本発明の前駆体で用いるシース 1a は、Nb 基金属管 5、6、7 と Cu 基金属管 8、9 を、その最内層と最外層が Nb 基金属管 5、7 となるように、交互に積層して構成される。即ち、本発明で用いるシースは、Nb 基金属管 5、6、7 か

50

らなるNb基金属部とCu基金属管8、9からなるCu基金属部とによって構成される。そして、この積層した各部材によって構成された中央部の粉末コア部2に原料粉末が充填されることになる。

【0019】

図3は、本発明の前駆体で用いるシースの他の構成を模式的に示した断面図であり、図中10はNb基金属製シート(NbまたはNb基合金からなるシート)、11はCu基金属製シート(CuまたはCu基合金からなるシート)を夫々示す。この構成では、異なる2種のシート状部材(Nb基金属製シート10およびCu基金属製シート11)を重ねて巻き付け、円筒状のシース1bを構成するものである。こうした構成を採用する場合においても、シース1bの最内層はNb基金属シート10が位置するようにされる。そして、この巻回したシート部材によって構成された中央部の粉末コア部2に原料粉末が充填されることは、前記図2に示した構成と同様である。

10

【0020】

図4は本発明の前駆体で用いるシースの更に他の構成を模式的に示した断面図であり、この構成ではNb基金属製のシース15に、長手方向に延びる複数の溝を周方向に間隔を明けて形成しておき、夫々の溝にCuまたはCu基合金製のプレート16を嵌め込んで、Cu基金属部(CuまたはCu基合金製プレート)を有するシース15が構成される。こうした構成においても、CuまたはCu基合金製プレート16は、シース15の肉厚の途中までとして露出させず、シース15の内面側はNb基金属で構成される。また、このシール15の外周は、Cu製プレート16が一部露出したように構成されているが、例えば図5に示すように、Nb基金属からなる円筒状部材若しくはシート状部材18でその外周を覆い、CuまたはCu基合金製プレート16がシース15中に埋設されるように構成しても良い。

20

【0021】

上記図2～5のいずれの構成を採用するにしても、本発明方法で用いるシースは、Nb基金属部とCu基金属部を複合化して構成されたものであるので、該Cu基金属部がNb₃Snの生成反応を促進するとともに、Sn拡散のバイパスとしての機能を発揮させ、Nb₃Sn相生成に関与できるSn分を増大させることができ、超電導特性の向上に寄与することになる。即ち、比較的低温(600～750好ましくは600～700)で熱処理した場合には、Cu中におけるSnの拡散速度は、Nb基金属中における場合と比べて速くなり、上記のようなCu基金属部をシース内に配置しておくことによって、Snの拡散速度を著しく速めることができ、上記の効果が発揮されるのである。

30

【0022】

こうした効果を発揮させるためには、シース内におけるNb基金属部とCu基金属部の割合も適切に調整することが好ましい。こうした観点から、少なくともNb基金属部：Cu基金属部で50：1以上の割合(質量割合)でCu基金属部を配置することが好ましいが、Cu基金属部があまり多くなると、Cuが生成するNb₃Snに対して不純物として作用して超電導特性が低下しやすくなり、またNb₃Sn有効面積も減少するので、5：1以下の割合にすべきである。尚、本発明でシースとして用いられるNb基合金は、Nbを90質量%以上含有する合金であり、Ta、Ti等の合金元素を10質量%以下の範囲で含むものが好適である。またシース部でNbまたはNb基合金と複合するCu基合金については、Cuを90質量%以上含有する合金であり、超電導線材の加工性を損なわない範囲で、Pb、Fe、Zn、Al、Mn、Al、P等の合金元素を10質量%以下の範囲で含むものを使用することができる。

40

【0023】

一方、粉末法で用いる原料粉末は、少なくともSnを含むものであるが、このSnとCuが直接接触した構成では、熱処理時に脆いCu-Sn化合物を形成して、伸線加工性を劣化することがある。こうしたことから、前記図2～5に示したように、シース内のCu基金属部は粉末コア部とは直接接触しないように配置することが好ましい。しかしながら、Cu基金属部を配置する位置までの距離があまり大きくなりすぎると、Sn成分の拡散

50

バイパスとしての機能が発揮されなくなるので、シースの厚みを t としたとき、シース内周面から $t/10$ までに Cu 基金属部が配置されるようにすることが好ましい。

【0024】

前記図2～5に示した単芯線は、シースの外周側に Cu 被覆層を形成した後（前記図1の3参照）、縮径加工して一次複合線材を形成し、これを熱処理することによって超電導線材を得ることができるが、こうした一次複合線材の複数本を Cu ビレットに挿入して多芯型複合線材とし、この多芯型複合線材を伸線加工した後、熱処理することによって多芯型の超電導線材を得ることができる。

【0025】

いずれの工程を経るにしても、シースの外周側に Cu 被覆層が形成されるが、上記のような Cu 部を有するシースでは Sn の拡散が非常に速いものとなって、安定化のための Cu 被覆層まで Sn が侵入して Cu 被覆層が汚染される可能性もでてくる。こうした不都合を解消するためには、図6に示すように、例えば Ta または Ta 基合金からなる Sn 拡散バリア層4をシースの外周（Cu 被覆層の内周側）に形成することも好ましい実施形態である。また、シースの最外周に Nb または Nb 基合金が配置されるようにし（前記図2、3、5等参照）、その厚さを比較的厚くすることによって Sn 拡散バリア層としての機能を発揮させることもできる。尚、図6では説明の便宜上、シース内の詳細な構成は省略してある。

【0026】

本発明で用いる原料粉末としては、 Nb_3Sn 相を形成する成分である Sn を少なくとも含むものを使用する必要があるが、比較的低温（600～750）で拡散熱処理をしても Nb_3Sn 生成反応を効率よく進行させるために、その前提としてこの原料粉末には Cu 成分を含む必要がある。こうした効果を発揮させるためには、原料粉末中の Cu 成分は2質量%以上にすることが好ましいが、Cu 成分の含有量が過剰になると、シース材中における Cu 基金属部と同様に、不純物量を多くして超電導特性を低下させることになりかねないので、15質量%以下にすべきである。

【0027】

粉末法で用いる原料粉末としては、Sn の他、Ti, Zr, Hf, V および Ta よりなる群から選ばれる1種以上の金属（合金元素）を含有させることによって、これらの合金元素を Nb_3Sn 生成時に反応層内に少量固溶させて超電導特性を向上させ得るころが知られている（前記特許文献3）。こうした構成を採用する場合には、まず Ti, Zr, Hf, V および Ta よりなる群から選択される1種以上の金属および Sn に加えて、更に Cu の各粉末の夫々を適量秤量し、混合した後熱処理を行い、その後粉碎する過程を経ることになる。しかしながら、こうした手順で粉末法を実施した場合には、熱処理時に非常に硬い Cu-Sn 化合物も同時に生成されることになり、こうした Cu-Sn 化合物の存在が細径化加工の途中でシースの異常変形を生じ、最悪の場合には断線を誘発することになる。

【0028】

そこで本発明者らは、こうした不都合が生じるのを防止しつつ良好な超電導特性を発揮する Nb_3Sn 超電導線材の実現できる原料粉末についてもかねてより検討してきた。その結果、上記溶融拡散反応を行う際に、原料となる Sn の全量を反応させるのではなく、Ti, Zr, Hf, V, Ta 等の合金元素を合金化させるのに必要最小限な量だけ反応させれば良いこと、および Cu についても、溶融拡散反応の際には添加せずに、その反応の後に原料粉末に添加混合することによって、Cu 添加による熱処理温度低下効果が有効に発揮されるとの着想が得られた。そして、Ti, Zr, Hf, V および Ta よりなる群から選ばれる1種以上の金属と Sn の合金粉末または金属化合物粉末（以下、「Sn 化合物粉末」と呼ぶ）に、更に Sn 粉末および Cu 粉末を添加混合したものでは、上記のような不都合を回避しつつ良好な超電導特性が得られることを見出し、その技術的意義が認められたので先に特許出願している（特願2005-268377号）。

【0029】

本発明方法において用いる原料粉末としては、先に提案した原料粉末を用いることができる。この原料粉末では、Sn化合物粉末を予め生成させた後に、Cu粉末を添加することになるので、Sn化合物生成反応（溶融拡散反応）の際に、硬いSn-Cu化合物を生成させることなく線材化することができ、線材加工途中における異常変形や断線の発生を極力低減できることになる。

【0030】

上記Sn化合物粉末は、Ti, Zr, Hf, V, Ta等の合金元素とSnを溶融拡散反応させることによって得られるものであり、合金元素とSnの混合割合については特に限定されるものではないが、超電導特性の観点からして、合金元素：Sn = 4：1～1：2（原子比）程度であることが好ましい。

10

【0031】

上記原料粉末では、上記のようなSn化合物を生成させた後粉碎してSn化合物粉末とし、これにSn粉末およびCu粉末を添加混合したものを原料粉末として用いるものであるが、原料粉末における混合割合は、Sn化合物粉末を100質量部としたときに、Sn粉末が15～90質量部、Cu粉末が1～20質量部とすることが好ましい。但し、前述した趣旨からして、原料粉末全体に対するCu含有量が2～15質量%となるようにすることが好ましい。

【0032】

こうした原料粉末を用いる場合において、Sn粉末の混合割合が15質量部未満となると、Snの添加による超電導特性の改善効果が発揮されにくくなり、90質量部を超えると、原料粉末中における上記合金元素の含有量が相対的に少なくなると、押し出し加工時に加工発熱によってSnが溶出してしまうことになる。またCu粉末の混合割合が1質量部未満では、Cu添加による熱処理温度（拡散熱処理温度）低減効果が発揮されず、20質量部を超えると、焼鈍の際にコア中に硬いCu-Sn化合物が多く生成してしまい、線材の加工性が劣化し、断線を頻発してしまうことになる。

20

【0033】

ところで原料粉末をシ-ス材に充填するには、一軸プレスによって行われるのが一般的であるが、こうした処理の代わりに冷間静水圧圧縮（CIP）などの等方圧による圧粉処理を施すことによって、原料粉末の充填率を高めることができ、また均一加工をする上で好ましい。例えば、前記図3に示した構成では、粉末コア部2における原料粉末を圧粉処理したものとすれば、その外周にシート状部材を巻回することによって、シースを容易に作製することができる。但し、前記図2に示したような、筒状部材によってシースを構成する場合においても、圧粉処理を施した原料粉末を使用しても良いことは勿論である。尚、CIPを施す際には、ゴム型に充填した後CIPすることになるが、CIP成形体には機械加工を施すことも可能となり、それだけ複合線材の組み立て精度を高めることができる。

30

【0034】

以下、本発明を実施例によってより具体的に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することは、いずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。例えば、下記実施例では、単芯の超電導線材として用いる場合について示したが、Cuマトリックス中に複数本の単芯が配置された多芯型の複合線材の形で用いて超電導線材を得る場合も勿論適用可能である。

40

【実施例】

【0035】

[実施例1]

Arガス雰囲気中で、TaおよびSn粉末を、Ta：Sn = 6：5（原子比）となるように電子天秤で秤量し、これらをVブレンダー中で30分間混合した。この混合粉末に、真空中で950、10時間の熱処理を施し、Ta-Sn化合物を生成させた。

【0036】

得られたTa-Sn化合物を粗粉碎した後、Ar雰囲気中で自動乳鉢にて1時間粉碎し

50

、75 μm以下の粒径にした。得られたTa-Sn化合物粉末に対して、25質量%のSn粉末および5質量%のCu粉末を、添加・混合し、原料粉末(Sn基粉末)とした。

【0037】

一方、下記(A)~(E)の素材を順次重ねて複合シースを構成し(前記図2参照)、この複合シースの内部に上記原料粉末を充填し、更にその外周に外径:65mm、内径:55mmの無酸素銅パイプを配置して組み合わせ、押し出しピレットとした。

(A) 外径:35mm、内径:30mmのNb-7.5質量%Ta合金製パイプ

(B) 外径:37mm、内径:35mmのCuパイプ

(C) 外径:42mm、内径:37mmのNb-7.5質量%Ta合金製パイプ

(D) 外径:44mm、内径:42mmのCuパイプ

(E) 外径:55mm、内径:44mmのNb-7.5質量%Ta合金製パイプ

10

【0038】

上記のようにして構成された押し出しピレットを、静水圧押し出し装置にて押し出した後、ダイス伸線により線径1.0mmまで加工した。このピレットにおける、Nb-TaとCuの質量比はNb-Ta:Cuで5.7:1であった。

【0039】

この線材に、Nb₃Snを生成させるために、真空中で700 × 100時間の熱処理を施した。この熱処理後の線材について、超電導マグネットにより外部磁場を印加した状態で臨界電流(I_c)を測定し、線材断面の非銅部の面積でI_cを除いて非銅部の臨界電流密度(nonCu-J_c)の評価を行った。その結果、温度4.2K、磁場18T中での臨界電流密度(nonCu-J_c)は470A/mm²であった。また反応後のシースの反応率(Nb₃Sn層断面面積を全シース断面面積で除した率)を測定したところ、67%と高い反応率が得られていた。

20

【0040】

[実施例2]

Arガス雰囲気中で、TaおよびSn粉末を、Ta:Sn=6:5(原子比)となるように電子天秤で秤量し、これらをVブレンダー中で30分間混合した。この混合粉末に、真空中で950、10時間の熱処理を施し、Ta-Sn化合物を生成させた。

【0041】

得られたTa-Sn化合物を粗粉碎した後、Ar雰囲気中で自動乳鉢にて1時間粉碎し、75 μm以下の粒径にした。得られたTa-Sn化合物粉末に対して、25質量%のSn粉末および5質量%のCu粉末を、添加・混合し、原料粉末(Sn基粉末)とした。

30

【0042】

得られた原料粉末を、ゴム型に封入した後、CIPにて200MPa、15分間成形処理し、外径:32mm×長さ:181mmの円柱状成形体を得た。

【0043】

得られた成形体を機械加工により外径:30mm×180mmの円柱状成形体とした。この成形体の外周に、厚み:0.1mmのNb-7.5質量%Taシート(Nb-Taシート)を30周囲巻きつけた後、厚み:0.03mmのCuシートを挿入し、Nb-Taシートを重ね巻きした。重ね巻きは10周行い、その後Nb-Taシートのみを80周巻きつけて複合材を作製した。このときの、Nb-Ta:Cu(質量比)は48:1であった。

40

【0044】

作製した複合材を、外径:65mm、内径:55mmの無酸素銅パイプを配置して組み合わせ、押し出しピレットとした。上記のようにして構成された押し出しピレットを、静水圧押し出し装置にて押し出した後、ダイス伸線により線径1.0mmまで加工した。

【0045】

この線材に、Nb₃Snを生成させるために、真空中で700 × 100時間の熱処理を施した。この熱処理後の線材について、超電導マグネットにより外部磁場を印加した状態で臨界電流(I_c)を測定し、線材断面の非銅部の面積でI_cを除いて非銅部の臨界電

50

流密度 ($n o n C u - J c$) の評価を行った。その結果、温度 4.2 K、磁場 18 T 中の臨界電流密度 ($n o n C u - J c$) は 490 A/mm^2 であった。また反応後のシースの反応率 ($N b_3 S n$ 層断面積を全シース断面積で除した率) を測定したところ、70% と高い反応率が得られていた。

【0046】

[比較例1]

Ar ガス雰囲気中で、Ta および Sn 粉末を、Ta : Sn = 6 : 5 (原子比) となるように電子天秤で秤量し、これらを V ブレンダー中で 30 分間混合した。この混合粉末に、真空中で 950、10 時間の熱処理を施し、Ta - Sn 化合物を生成させた。

【0047】

得られた Ta - Sn 化合物を粗粉碎した後、Ar 雰囲気中で自動乳鉢にて 1 時間粉碎し、 $75 \mu\text{m}$ 以下の粒径にした。得られた Ta - Sn 化合物粉末に対して、25 質量% の Sn 粉末および 5 質量% の Cu 粉末を、添加・混合し、原料粉末 (Sn 基粉末) とした。

【0048】

得られた原料粉末を、外径 : 55 mm、内径 : 30 mm の Nb - 7.5 質量% Ta 製シースに充填し、更にその外周に、外径 : 65 mm、内径 : 55 mm の無酸素銅パイプを配置して組み合わせ、押し出しピレットとした。上記のようにして構成された押し出しピレットを、静水圧押し出し装置にて押し出した後、ダイス伸線により線径 1.0 mm まで加工した。

【0049】

この線材に、 $N b_3 S n$ を生成させるために、真空中で 700×100 時間の熱処理を施した。この熱処理後の線材について、超電導マグネットにより外部磁場を印加した状態で臨界電流 ($I c$) を測定し、線材断面の非銅部の面積で $I c$ を除して非銅部の臨界電流密度 ($n o n C u - J c$) の評価を行った。その結果、温度 4.2 K、磁場 18 T 中の臨界電流密度 ($n o n C u - J c$) は 310 A/mm^2 であった。また反応後のシースの反応率 ($N b_3 S n$ 層断面積を全シース断面積で除した率) を測定したところ、38% と低い反応率しか得られていなかった。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】粉末法で $N b_3 S n$ 超電導線材を製造する状態を模式的に示した断面図である。

【図2】本発明の前駆体で用いるシースの一構成を模式的に示した断面図である。

【図3】本発明の前駆体で用いるシースの他の構成を模式的に示した断面図である。

【図4】本発明の前駆体で用いるシースの更に他の構成を模式的に示した断面図である。

【図5】本発明の前駆体で用いるシースの他の構成を模式的に示した断面図である。

【図6】Sn 拡散バリア層を形成する場合のシースの構成を模式的に示した断面図である。

【符号の説明】

【0051】

1, 1a, 1b シース

2 粉末コア部

3 Cu 被覆部

5, 6, 7 Nb 基金属管

8, 9 Cu 基金属管

10 Nb 基金属製シート

11 Cu 基金属製シート

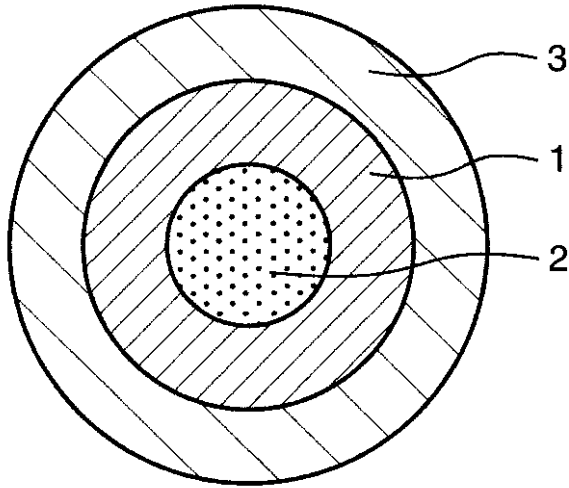
10

20

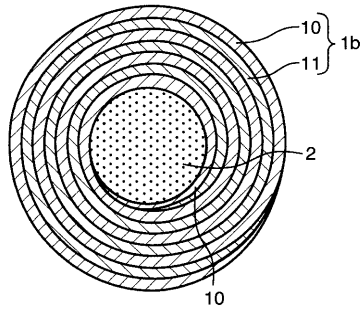
30

40

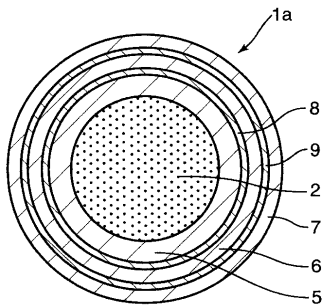
【図 1】



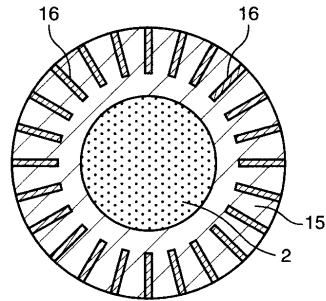
【図 3】



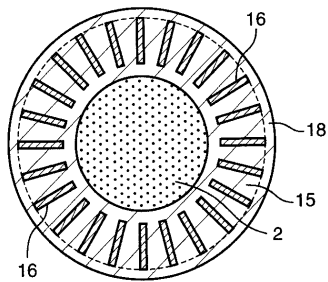
【図 2】



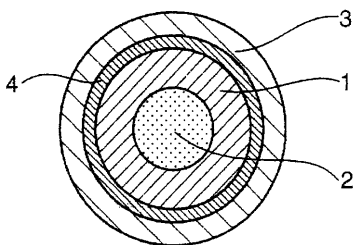
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 6 1 A
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 6 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
H 0 1 F	5/08	B

(72)発明者 宮崎 隆好

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2003-86041(JP,A)
特開2006-12796(JP,A)
特開2006-114491(JP,A)
特開2006-85986(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 1 2 / 1 0
H 0 1 B 1 3 / 0 0