(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4136896号
(P4136896)

(45)発行日　平成20年8月20日(2008.8.20)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.		F I		
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	565Z
C01G 1/00	(2006.01)	C01G	1/00	S
H01B 12/04	(2006.01)	H01B	12/04	ZAA
H01B 12/10	(2006.01)	H01B	12/10	

請求項の数 6　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2003-365108(P2003-365108)
(22)出願日　平成15年10月24日(2003.10.24)
(65)公開番号　特開2005-129412(P2005-129412A)
(43)公開日　平成17年5月19日(2005.5.19)
審査請求日　平成17年6月30日(2005.6.30)

(73)特許権者　301023238
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
(73)特許権者　390021577
東海旅客鉄道株式会社
愛知県名古屋市中村区名駅１丁目１番４号
(74)代理人　100093230
弁理士　西澤　利夫
(72)発明者　熊倉　浩明
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　松本　明善
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＭｇＢ２超電導線材とその製造方法。

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

平均粒径５００ｎｍ以下のナノサイズのＭｇ粉末とともにＢ粉末を金属シースに入れて線材加工し、次いで５００℃～８００℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とするＭｇ$Ｂ_2$超電導線材の製造方法。

【請求項２】

平均粒径５００ｎｍ以下のナノサイズのＭｇ粉末とともにＢ粉末、さらに添加剤としてＳｉＣ粉末を加えたものを金属シースに入れて線材加工し、次いで５００℃～８００℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とするＭｇ$Ｂ_2$超電導線材の製造方法。

【請求項３】

Ｍｇ粉末は熱プラズマプロセスによりナノサイズに微細化されたものであることを特徴とする請求項１または２記載のＭｇ$Ｂ_2$超電導線材の製造方法。

【請求項４】

Ｍｇ粉末は、酸素濃度１０ｐｐｍ以下の希ガスに３～１０ｖｏｌ％の水素を混合したガス雰囲気下に、炉内反応部温度２００℃～２０００℃の分布での熱プラズマプロセスにより微細化されたものであることを特徴とする請求項３記載のＭｇ$Ｂ_2$超電導線材の製造方法。

【請求項５】

線材加工した複数の線材を金属シースに入れて、さらに線材加工することを特徴とする請求項１ないし４のいずれかに記載のＭｇ$Ｂ_2$超電導線材の製造方法。

【請求項６】
請求項１ないし５のいずれかの方法で製造されたものであることを特徴とするＭｇＢ$_2$超電導線材。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この出願の発明は、超電導リニアモーターカー、ＭＲＩ医療診断装置、超電導エネルギー貯蔵、超電導回転機、超電導変圧器、超電導ケーブルなどの多様な用途に有用なＭｇＢ$_2$超電導線材とその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ＭｇＢ$_2$超電導体は他の金属系超電導線材と比べて臨界電流密度（Ｊｃ）が高いだけでなく、現時点では金属系超電導体の中では最高の超電導臨界温度（３９Ｋ）を有するとされている。しかもＭｇＢ$_2$超電導体は線材加工が比較的容易なため低コスト化が期待できることから、ＭｇＢ$_2$超電導体の線材化の研究開発が盛んに行なわれている（特許文献１）。
【０００３】
このＭｇＢ$_2$を線材化する主要な方法としては、ＭｇＢ$_2$粉末またはマグネシウム粉末とＢ粉末を金属シース（金属管）に充填して伸線する、いわゆるパウダー・イン・チューブ（P.I.T）と称される方法がよく知られている（特許文献２）。
【特許文献１】特開２００２－３５２６４９号公報
【特許文献２】特開２００３－２１７３７０号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
ＭｇＢ$_2$超電導体を線材化するための主要な方法とされているパウダー・イン・チューブ（P.I.T）法においては、さらに臨界電流密度（Ｊｃ）を向上させるために、金属粉末を添加したり、ＭｇＢ$_2$原料を熱処理やボール・ミルによって粉末微細化するなどの種々の方法が試みられている。
【０００５】
しかしながら、これまでのところ、超電導線材の性能としての臨界電流密度（Ｊｃ）の向上は難しく、実用化への大きな障害になっている。そこで、以上のとおりの事情に鑑み、この出願の発明は、比較的簡便な線材加工法により、充分に実用化レベルに達する臨界電流密度（Ｊｃ）を有するＭｇＢ$_2$超電導線材を低コストで製造することのできる新しい方法を提供することを課題としている。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第１には、平均粒径５００ｎｍ以下のナノサイズのＭｇ粉末とともにＢ粉末を金属シースに入れて線材加工し、次いで５００℃～８００℃の温度範囲で加熱処理するＭｇＢ$_2$超電導線材の製造方法を提供する。
【０００７】
第２には、平均粒径５００ｎｍ以下のナノサイズのＭｇ粉末とともにＢ粉末、さらに添加剤としてＳｉＣ粉末を加えたものを金属シースに入れて線材加工し、次いで５００℃～８００℃の温度範囲で加熱処理するＭｇＢ$_2$超電導線材の製造方法を提供する。
【０００８】
第３には、Ｍｇ粉末は熱プラズマプロセスによりナノサイズに微細化されたものとする上記いずれかのＭｇＢ$_2$超電導線材の製造方法を提供し、第４には、Ｍｇ粉末は、酸素濃度１０ｐｐｍ以下の希ガスに３～１０ｖｏｌ％の水素を混合したガス雰囲気下に、炉内反応部温度２００℃～２０００℃の分布での熱プラズマプロセスにより微細化されたものと

するＭｇＢ$_2$超電導線材の製造方法を提供する。
【０００９】
また、第５には、線材加工した複数の線材を金属シースに入れて、さらに線材加工する上記のＭｇＢ$_2$超電導線材の製造方法を提供する。
【００１０】
そして第６には、上記のいずれかの方法で製造されたＭｇＢ$_2$超電導線材を提供する。
【発明の効果】
【００１１】
上記のとおりのこの出願の第１の発明の製造方法によれば、高い臨界電流密度（Ｊｃ）を有する超電導線材が実現できる。
【００１２】
また、上記第２ないし第５までの発明の製造方法によれば、さらに高い臨界電流密度（Ｊｃ）を有する超電導線材が実現できる。
【００１３】
そして上記第６のＭｇＢ$_2$超電導線材によれば、高い臨界電流密度（Ｊｃ）が得られる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１４】
ＭｇＢ$_2$超電導線材の臨界電流密度（Ｊｃ）を大きくするためには、ＭｇＢ$_2$粉末の充填密度の向上や、ＭｇＢ$_2$粒子同士の接合性の向上および磁束線を固定するためのピンニングセンターの超電導体への導入が効果的であるとされている。この出願の発明では、これらの観点も考慮して、ＭｇＢ$_2$超電導線材の原料であるマグネシウム（Ｍｇ）粉末として、これまで想定されてこなかった、ナノメートル（ｎｍ）サイズの粒径を有するものを使用することを必須とし、特徴としている。すなわち、平均粒径が５００ｎｍ以下のＭｇ粉末を用いることである。このことは、ミクロンメートル（μｍ）サイズ、一般的には数ミクロンから数百ミクロンのものを用いた従来法との大きな差異である。
【００１５】
また、この出願の発明では、Ｂ粉末は、通常の市販品として粒径１０～３００μｍ程度のものを用いればよく、Ｍｇ粉末と同程度のナノサイズの粒径のものを用いる必要はない。そして、ＭｇとＢの混合粉末としてナノサイズのものを用いる必要もない。また、このような混合粉末そのものは作製が困難であって、不純物の混入等の不都合が避けられない。
【００１６】
この出願の発明においては、Ｍｇ粉末が、平均粒径が５００ｎｍを超える場合には、ＭｇＢ$_2$超電導線材のＪｃの向上はあまり期待できない。一般的には、Ｍｇ粉末の平均粒径は、５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下とすることが考慮される。
【００１７】
そして、この出願の発明の平均粒径５００ｎｍ以下のＭｇ粉末は、酸素やその他不純物の混入が極力抑えられていることが望ましい。このため、この出願の発明のナノサイズのＭｇ粉末は、熱プラズマプロセスによって作製されたものが好適に使用される。熱プラズマプロセスは、酸化反応や異物の混入を抑制して高純度のナノサイズに微細加工することを可能とする。また、この出願の発明では、熱プラズマプロセスにより微細化したＭｇ粉末とＢ粉末に、さらには添加金属としてのシリコン・カーバイド（ＳｉＣ）粉末を使用することも有効である。
【００１８】
市販されているＭｇ粉末を熱プラズマプロセスにより微細化すると、クリーンな気相プロセスのため酸化反応や異物混入が極めて低く、高純度で分散性がよく比較的粒子径の揃ったナノサイズに微細化したＭｇ粒子を製造することができる。熱プラズマプロセスはボール・ミル法に比べて高純度の微細化粒子の製造が可能であるのに加え粒径を１桁から２桁小さくでき、また製造速度も速く大量製造に適している。

【００１９】
熱プラズマプロセスにおいては、マグネシウム粉末の粒子は微細化すればするほど表面積が増大し、酸素に触れると発火の危険性があるため、微細化加工する場合はアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気で行う等の慎重な取り扱いを必要とする。より具体的には、この出願の発明においては、酸素濃度１００ｐｐｍ以下、好ましくは１０ｐｐｍ以下のアルゴン等の希ガスに２０ｖｏｌ％以下、好ましくは３～１０ｖｏｌ％の水素を混合したガス雰囲気下に、炉内反応部の温度が２００℃～２０００℃の分布において熱プラズマプロセスによるＭｇ粉末の微細化を行うことが望ましい。
【００２０】
以上のようにして微細化したＭｇ粉末は、この出願の発明においては、Ｂ粉末とともに、さらにはＳｉＣ粉末も、金属シースに充填し、これを線材加工した後不活性雰囲気中で５００～８００℃の温度温度範囲で加熱処理してMgB_2超電導線材とする。
【００２１】
添付した図１にしたがって説明すると、この出願の発明の製造工程では、市販されているＭｇ粉末（１）を不活性雰囲気中で熱プラズマプロセスにより平均粒径５００ｎｍ以下のＭｇ粉末（２）に微細化する。周知のとおり、熱プラズマプロセスとは１０，０００℃を超える超高温の炎で気体を電磁気的に励起して電離させ、この中に原料粉末を噴射して瞬時に溶融して表面張力により球状化する方法である。
【００２２】
微細化したＭｇ粉末（２）とＢ粉末（３）を管（５）に充填して線状に加工する。所望によって、ＳｉＣ粉末（４）が添加されてもよい。伸線加工された線状体は、次いで、前記のとおり、５００～８００℃の温度範囲で熱処理される。
【００２３】
なお、伸線加工された線状体の複数本のものがさらに管に充填されて伸線加工されたものを加熱処理するようにしてもよい。
【００２４】
そこで以下に実施例を説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。
【実施例】
【００２５】
＜実施例１＞
粒径が１０～１００μｍの市販のＭｇ粉末を熱プラズマ法により微細化した。炉内雰囲気は、純度９９．９９９％、酸素濃度１０ｐｐｍ以下のアルゴンガスに、５％の水素を混合したものとし、炉内反応部温度２００℃～２０００℃の分布において、平均粒径２８５ｎｍのＭｇ粉末を作製した。図２は、このＭｇ粉末のＳＥＭ写真である。微細球状化されたＭｇ粉末が確認できる。この微細化されたＭｇ粉末と、粒径１０～１５０μｍの市販のＢ粉末を外径６ｍｍ、内径４ｍｍの鉄管に充填し、溝ロール加工と平ロール圧延により幅５ｍｍ、厚さ０．５ｍｍのテープ状に加工した。図３は、テープ状に加工された超電導線材の断面を示した写真である。管（５）に囲まれているのが、MgB_2超電導層（６）である。この線材に対しアルゴンガス雰囲気中で、６５０℃、１時間の加熱処理を行い、臨界電流密度（Ｊｃ）を測定した。その結果、図５に示したように、４．２Ｋの温度、１２Ｔの磁界中で２５Ａ／mm^2、また４．２Ｋの温度、７Ｔの磁界中で４８０Ａ／mm^2という高い臨界電流密度（Ｊｃ）値が得られた。７Ｔ以下の磁界においては、さらに電流値が大きくなることが確認された。
＜実施例２＞
実施例１における微細化Ｍｇ粉末とＢ粉末に、添加剤として１０ａｔ％のＳｉＣ粉末を加えて、実施例１と同じ条件で、MgB_2超電導線材を作製した。図４は、そのＳＥＭ写真である。
【００２６】
この超電導線材については、図５に示したように、４．２Ｋの温度、１２Ｔの磁界中で

１１０Ａ／ｍｍ^2、また４．２Ｋの温度、９Ｔの磁界中で３９０Ａ／ｍｍ^{2}という高い臨界電流密度（Ｊｃ）値が得られた。

【００２７】

この出願の発明は以上の実施形態および実施例に限定されるものではなく、詳細については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【００２８】

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって得られるＭｇＢ$_2$超電導線材は、高い臨界電流密度（Ｊｃ）を有し、超電導リニアモーターカー、ＭＲＩ医療診断装置、半導体単結晶引き上げ装置、超電導エネルギー貯蔵、超電導回転機、超電導変圧器、超電導ケーブルなどに有用な材料となる。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】ＭｇＢ$_2$超電導線材の製造工程を例示した図である。

【図２】実施例１において、熱プラズマ法により高純度に微細化されたＭｇ粉末の電子顕微鏡ＳＥＭ写真である。

【図３】実施例１において製造したＭｇＢ$_2$超電導線材の断面図を例示したものである。

【図４】実施例２において、微細加工したＭｇ粉末とＢ粉末、および添加剤１０ａｔ％－ＳｉＣにより作製したＭｇＢ$_2$超電導線材の電子顕微鏡ＳＥＭ写真である。

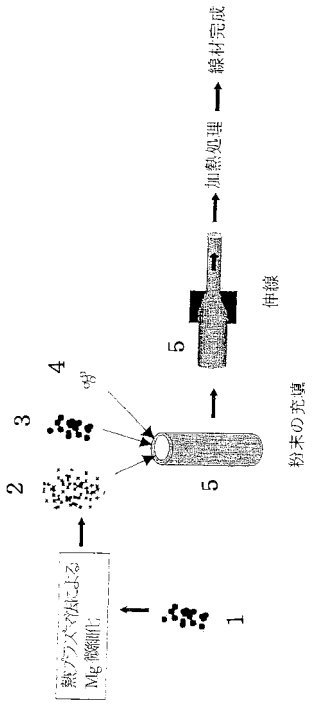
【図５】この出願の発明によって得られたＭｇＢ$_2$超電導線材のＪｃ－印加磁界曲線を示した図である。

【符号の説明】

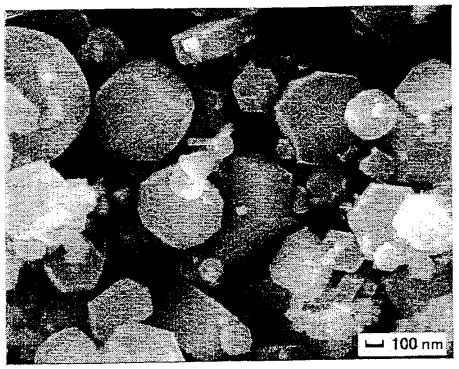
【００３０】

１　Ｍｇ粉末
２　微細加工したＭｇ粉末
３　Ｂ粉末
４　ＳｉＣ粉末
５　管
６　ＭｇＢ$_2$超電導層

【図１】


線材完成
加熱処理
伸線
粉末の充填
熱プラズマ法による
Mg 微細化
1
2
3
4
5
5

【図２】


100 nm

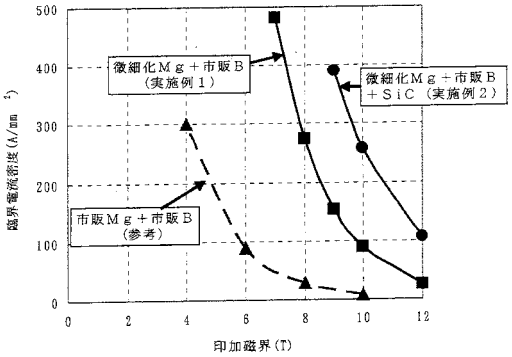
【図３】


6
5
1mm

【図４】


1μm

【図５】


微細化Mg＋市販B
（実施例１）
微細化Mg＋市販B
＋SiC（実施例２）
市販Mg＋市販B
（参考）
磁界電流密度(A/mm²)
印加磁界(T)
500
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10
12

フロントページの続き

(72)発明者　北口　仁
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　平川　正澄
愛知県名古屋市中村区名駅１丁目１番４号　東海旅客鉄道株式会社内
(72)発明者　山田　秀之
愛知県名古屋市中村区名駅１丁目１番４号　東海旅客鉄道株式会社内

審査官　青木　千歌子

(56)参考文献　特開２００４－２９６１５６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０３／１０６３７３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｂ　１２／００－１３／００