

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4362009号
(P4362009)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 F	6/06	(2006.01)	HO 1 F	5/08 N
HO 1 F	6/00	(2006.01)	HO 1 F	5/08 B
			HO 1 F	7/22 Z A A C

請求項の数 35 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-518395 (P2000-518395)	(73) 特許権者	501336756
(86) (22) 出願日	平成10年10月1日 (1998.10.1)		ネクサン・スーパーコンダクターズ・ゲー
(65) 公表番号	特表2001-521295 (P2001-521295A)		・エム・ペー・ハー
(43) 公表日	平成13年11月6日 (2001.11.6)		ドイツ国、デー-50351・ヒュールト
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/006262		、ヒエミーパルク・クナツプザツク
(87) 国際公開番号	W01999/022386	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開日	平成11年5月6日 (1999.5.6)		弁理士 川口 義雄
審査請求日	平成17年7月20日 (2005.7.20)	(74) 代理人	100105131
(31) 優先権主張番号	197 44 984.0		弁理士 井上 満
(32) 優先日	平成9年10月13日 (1997.10.13)	(74) 代理人	100113332
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 一入 章夫
(31) 優先権主張番号	198 41 636.9	(74) 代理人	100103920
(32) 優先日	平成10年9月11日 (1998.9.11)		弁理士 大崎 勝真
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100117053
			弁理士 相馬 貴昌

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温超伝導材料からコイルを製造する方法及び低交流損失高温超伝導コイル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 超伝導性であるか又は後期熱処理下に超伝導性になる材料から構成した造形体を、造形体が適当なキャビティをもたない場合には、適当な中空体を形成するように加工し、

b) 造形体又は造形体から得られた中空体に、造形体又は造形体から得られた中空体を外部被覆する外部補強材の少なくとも1つから選択される補強材、中空体にしっかりと結合した内部補強材として機能する支持体、及びその組み合わせを設け、

c) 所期の螺旋プロフィールに沿って超伝導性材料を分離することによって、補強材を設けた後の中空体に実質的に将来のコイル形状に切り込み又は切れ目を付け、

d) 切り込み又は切れ目に補強材を充填するか、造形体を補強材で外部被覆するか、あるいはその両者を行い、

e) 切り込みの場合には、切り込みが切れ目になるまで中空体の内側を切削し、さらに

f) 少なくとも部分的に補強材を除去する、

超伝導コイルの製造方法。

【請求項 2】

e) 工程において得られた切れ目を補強材で充填する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

d) 工程又は e) 工程における切り込み又は切れ目を外側から補強材で充填する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

切り込みを切削して切れ目になる前に、内部補強材として機能する支持体を中空体の内側から実質的に又は完全に除去する請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

切り込みの切削に続き、中空体の内側を補強材で被覆する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

得られた切れ目を補強材で充填する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

f) 工程において、切れ目の充填を少なくとも部分的に保持する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

超伝導材料が (Bi, Pb) - AE - Cu - O、(Y, RE) - AE - Cu - O 又は (Tl, Pb) - (AE, Y) - Cu - O (式中、AE はアルカリ土類元素を表す) を実質的にベースとする組成をもつ超伝導相の少なくとも 1 種を含む請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

AE が Ba、Ca 及び Sr から選択される少なくとも 1 つを表す請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

超伝導材料が超伝導相に加え、950℃を越えないと融解せず且つ950℃未満で分解しない 1 種以上の化合物を一定比率で含む請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

該 1 種以上の化合物が BaSO₄、SrSO₄ 及び (Ba, Sr) SO₄ から選択される請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

電気接続表面から補強材を除去し、金属導電性材料で被覆する請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

金属導電性材料が銀合金である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

コイルを通る電流の方向にテクスチャー加工した造形体を使用する請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

溶融注型法を使用して製造した造形体を使用する請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

造形体が遠心注型法を使用して製造された請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

単一、二重又は多重フィラメントコイルの形状をもつように造形体に切り込みを入れる請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

直径の異なる少なくとも 2 本の超伝導コイルを入れ子にし、超伝導結合して二重又は多重コイルを形成する請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法を使用して製造した超伝導コイル。

【請求項 20】

コイルが強くテクスチャー加工してあり、その際に最大超伝導性面に対応するプレート面を実質的にコイルプロフィルの方向に整列させるように配向した超伝導材料から構成され、バルク超伝導部材から加工した請求項 19 に記載の超伝導コイル。

【請求項 21】

超伝導材料が (Bi, Pb) - AE - Cu - O、(Y, RE) - AE - Cu - O 又は (

10

20

30

40

50

Tl, Pb) - (AE, Y) - Cu - O (式中、AEはアルカリ土類元素を表す) を実質的にベースとする組成をもつ超伝導相の少なくとも1種を含む請求項19又は20に記載の超伝導コイル。

【請求項22】

AEがBa、Ca及びSr、並びにそれらの組み合わせの少なくとも1つから選択される請求項21に記載の超伝導コイル。

【請求項23】

超伝導材料が超伝導相に加え、950℃を越えないと融解せず且つ950℃未満で分解しない1種以上の化合物を一定比率で含む請求項19から22のいずれか一項に記載の超伝導コイル。

10

【請求項24】

該1種以上の化合物がBaSO₄、SrSO₄及び(Ba, Sr)SO₄から選択される請求項23に記載の超伝導コイル。

【請求項25】

溶融注型法により製造した造形体から加工した請求項19から24のいずれか一項に記載の超伝導コイル。

【請求項26】

遠心注型法により製造した造形体から加工した請求項25に記載の超伝導コイル。

【請求項27】

1巻きから次の巻きまで又は1本のフィラメントから次のフィラメントまでの距離が少なくとも0.15mmである請求項19に記載の超伝導コイル。

20

【請求項28】

その接点面を金属導電性材料で被覆するか、又はこの材料の箔もしくはシートで覆った請求項19に記載の超伝導コイル。

【請求項29】

全面金属クラッド又はカバーをもたない請求項19から28のいずれか一項に記載の超伝導コイル。

【請求項30】

コイルの少なくとも中心領域が金属又は他の常導電性クラッド又はカバーをもたない請求項19から29のいずれか一項に記載の超伝導コイル。

30

【請求項31】

切り込みの外側又はコイル巻き間でのコイル巻き、又は切り込みの外側及びコイル巻き間でのコイル巻きの両方、を補強するコイル巻きの外部補強材をもつ請求項19から30のいずれか一項に記載の超伝導コイル。

【請求項32】

外部補強材が有機又は無機接着剤系又は多成分接着剤系を含む請求項31に記載の超伝導コイル。

【請求項33】

外部補強材が充填剤で補強された請求項32に記載の超伝導コイル。

【請求項34】

40

充填剤が窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素、あるいはそれらのいずれかの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一つである請求項33に記載の超伝導コイル。

【請求項35】

高温超伝導変圧器、巻線、磁石、磁石の内部コイル、限流器又は電気リードの製造用半完成品としての請求項19から34のいずれか一項に記載の超伝導コイルの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は高温超伝導材料からなるコイルの製造方法に関する。超伝導コイルは通常50Aよりも著しく高い強度をもつ大電流用変圧器の組み立て、特に高エネルギー物理、鉱石抽

50

出装置、半導体材料の製造における研究用及び医療用（例えば磁気共鳴映像法）の磁石の組み立て、並びに抵抗限流器に使用されている。

【0002】

例えばビスマスー（鉛）ーストロンチウムーカルシウムー銅酸化物（＝夫々BSCCO及びPbBSCCO）又は希土類元素ーアルカリ土類元素ー銅酸化物（＝YBCO）をベースとする高温超伝導材料からなるコイルは既に知られている。後者類の材料では本発明の範囲でも通常通りイットリウムを希土類元素とし、イットリウムは一般にこの類の材料に最も重要又は唯一の希土類元素であるとみなされ、Baは最も重要且つ唯一のアルカリ土類元素（Bはバリウムを表す）であることが多いため、以下の文中ではこの類の材料に「YBCO」なる用語を使用する。

10

【0003】

超伝導巻線からなるコイルは現在、通常は50mm～110mmのコイル長と、40mm～80mmの超伝導線長と、例えば49mmのコイル外径と、例えば13mmのコイル内径をもつ。高温超伝導体は現在、高い比率のBSCCO2212又はBSCCO2223相を含むBSCCO材料を銀合金に封入することにより一般に製造されている。低温超伝導コイルは一般にニオブーチタン、ニオブー錫又はニオブーアルミニウムを含む。このようなコイルは現在、液体ヘリウム（4.2K）又は液体窒素（77K）の温度で磁石として一般に使用されている。

【0004】

超伝導コイルはDC運転で低温超伝導コイルと共に超伝導磁石で高温超伝導コイルとして使用することができる。これらの磁石システムは非常に均一な磁場を生成するために使用されており、特に磁気共鳴映像法MRIで使用されている。これらの磁石システムは粒子加速器で強い偏向磁場を生成するためにも必要である。

20

【0005】

超伝導コイルは変圧器でACコイルとして使用し、AC電圧変換のためにコア又はシェル型変圧器で二次又は一次コイルとして使用することもできる。

【0006】

超伝導コイルは特に発電所で高短絡電流の発生を避け、発電機や変圧器等の発電所素子の破壊を防ぐために、特にAC用抵抗限流器として使用することもできる。この場合には、非常に短い応答時間が特に有利である。

30

【0007】

現状では非常に少数の超伝導コイルしか実用されていない。これらのコイルは酸化物粉末チューブ挿入法（OPIT）を使用して製造した高温超伝導線から巻かれている。金属クラッドは通常、導電性貴金属との合金から構成され、動作中に電流の一部により遮蔽電流を形成し、従って、付加電気損失であるAC損失を生じる。

【0008】

AC電力損失は熱に変換されるので、冷却システムにより除去しなければならない。超伝導材料では、自己磁場も交流の極性逆転に伴って定期的に変化し、ヒステリシス損失として知られるエネルギー消散も実質的にAC損失の一因となる。この点では細線フィラメントのほうが太線よりもAC損失が低い。従って、AC損失は周波数と、超伝導体即ちフィラメントの太さ即ち直径に実質的に依存する。

40

【0009】

交流に伴う交番磁場は金属導体等の慣用導電体、従って、例えば銀合金に渦電流を誘導する。金属材料は常伝導性であるため、オームの法則により抵抗損失を生じる。他方、常伝導体の抵抗が減少するにつれてAC損失は増加する。従って、20Kにおける銀合金のAC損失は実際に77Kよりも有意に高い。更に、例えばフィラメント束のように緊密に隣接する伝導体の場合にはAC結合損失も生じることがある。全3種の損失メカニズムは $n=3$ で指数的に増加するので、電流と共に著しく増加し、周波数に対して直線的に増加する。AC電流損失の値は試料形状と導体構成にも依存するので、標準化測定条件下でしか比較することができない。

50

【0010】

使用する金属の割合を減らし、場合により絶縁中間層を挿入するか又は低導電性合金を選択することによりこれらの電流損失を減らす試みがなされている。しかし、遮蔽電流のレベルは依然として高い。

【0011】

O P I T線から作製したコイルは線寸法により通常約20 A程度までの比較的小さい電流しか流すことができないので、一般に非常に多数の巻きが必要である。コイルは例えばO P I T法を使用して製造した高温超伝導線から作製することができる。O P I T法では、主に銀からなるチューブに超伝導体の化学組成をもつ特に微粒状の粉末を充填した後、例えば圧延により断面積を減らし、圧縮し、テクスチャー加工し、アニールし、所望の超伝導材料に加工するか、又は更に結晶化する。これらの線はその金属クラッドを含めて0.1~0.3 mmの直径をもつことが多い。これらの線は殆ど常に銀を含む金属チューブで被覆している。この方法は比較的高価であり、非常に長時間を要し、純工程時間は一般に現状では1カ月以上である。これらの線から作製したコイルは、製造費用が非常に高価であり、使用する超伝導粉末品質と後期機械及び熱処理段階により非常に大きな性能差が生じ、場合によっては77 Kで超伝導性が失われるという欠点がある。

10

【0012】

現状では多くの超伝導コンポーネントは電流輸送能がまだ非常に低く、A C損失が過大であることが多いので、その使用は制限されている。より大きい電流がこれらのコンポーネントを低損失又は無損失で超伝導的に流れることができるように、このようなコンポーネントを更に開発することが必要である。

20

【0013】

臨界電流密度 J_c を越えると、超伝導性は失われ、超伝導体は常伝導体になる。これは超伝導体の強い加熱と、場合により超伝導材料の融解に結び付けられる。

【0014】

A C損失が低いか又は臨界電流密度が高い高温超伝導体を製造するためには、純度、相純度、相組成、結晶度及び配向の点で超伝導材料を最適化することが必要である。

【0015】

特に断面積を広くするか幅を広くし、即ち厚みを大きくすると、臨界電流密度と電流輸送能が著しく高くなるので有利である。製造中に、外来非超伝導体やガスが横断面に混入すると電氣的性質を損なうので避けなければならない。

30

【0016】

Y B C Oをベースとする高温超伝導材料は臨界電流密度と電流輸送能が特に優れているため、コイルで使用するのに特に有利であるが、まだ適切に線引きすることはできない。

【0017】

米国特許第4,970,483号は、特に均等圧縮とチューブセクションの焼結後の鋸引きにより製造したY B C Oコイルを記載しているが、加工中に安定化を使用していない。従って、このようなコイルは取り扱いと加工に細心の注意が必要であり、修復不能な損傷を生じる危険が大きい。

【0018】

従って、本発明の目的はバルク材料から実質的又は完全に亀裂のない超伝導コイルを製造することが可能な超伝導コイルの製造方法を提案し、超伝導性に関してコイルを更に改善することである。これらのコイルは金属クラッドをもたないことが好ましい。

40

【0019】

この目的は請求項1に記載の方法又は請求項9、10及び14に記載のコイルにより達成される。

【0020】

本発明により加工する造形体に利用可能な出発材料は、前熱処理、焼結又は後アニールした超伝導材料から製造した造形体である。例えば焼成等の前熱処理、焼結及び場合により後アニールの処理段階を実施することが主に必要であり、これらの段階は1回の熱処理操

50

作で実施してもよいし、高品質超伝導材料を得るために数回のサブ段階で実施してもよく、場合によってはサブ段階を繰り返してもよい。他方、本発明の方法の開始時には、1種以上の超伝導相を高い比率で含む既に高品質の超伝導材料から出発してもよい。

【0021】

超伝導材料は実質的に $(Bi, Pb) - AE - Cu - O$ 、 $(Y, RE) - AE - Cu - O$ 又は $(Tl, Pb) - (AE, Y) - Cu - O$ (式中、AEはアルカリ土類元素、特にBa、Ca及び/又はSrを表す) をベースとする組成をもつ超伝導相の少なくとも1種を含むことが好ましい。この場合には、含まれる相は特に、ほぼ $(Bi, Pb)_2 (Sr, Ca)_2 Cu_1 O_x'$ 、 $(Bi, Pb)_2 (Sr, Ca)_3 Cu_2 O_x''$ 、 $(Bi, Pb)_2 (Sr, Ca)_4 Cu_3 O_x'''$ 、 $(Y, RE)_1 Ba_2 Cu_3 O_y'$ 、 $(Y, RE)_2 Ba_1 Cu_1 O_y''$ 、 $(Tl, Pb)_2 (Ba, Ca)_2 Cu_1 - O_z'$ 、 $(Tl, Pb)_2 (Ca, Ba)_3 Cu_2 O_z''$ 、 $(Tl, Pb)_2 (Ca, Ba)_4 Cu_3 O_z'''$ 、 $(Tl, Pb)_1 (Ca, Ba)_3 Cu_2 O_z''''$ 、 $(Tl, Pb)_1 (Ca, Ba)_4 Cu_3 O_z'''''$ の組成をもつ。多くの場合には、超伝導材料は超伝導相に加え、 950°C を越えないと融解せず且つ 950°C 未満で分解しない1種以上の化合物、特に $BaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 及び/又は $(Ba, Sr)SO_4$ を一定比率で含むことが推奨される。

10

【0022】

最大限にテクスチャー加工し、その際に最大超伝導性面に対応するプレート面を実質的にコイルプロファイルの方向に整列させるように最大限に配向した超伝導材料が特に好ましい。これは、溶融注型法、特に遠心注型法を使用して製造した造形体を使用すると特に有利である。DE-A-38 30 092、EP-A-0 451 532、EP-A-0 462 405 及び/又は EP-A-0 477 493 に記載されているような方法を使用して製造した造形体を特に利用することができ、これらの刊行物はその引用により開示内容全体を本明細書の一部とする。

20

【0023】

超伝導造形体に利用可能な出発形状はロッド又はチューブ、立方体、縁部を非常に丸くした立方体又は同様の形状であり、特に実質的に円筒形の外形である。中実品は機械加工により対応する中空体にするができる。造形体は適宜厚みを最大限に均質にすべきであり、特に外面と同心円状のキャビティをもつべきである。しかし、原則として他の横断面を造形体とキャビティに使用してもよい。キャビティは外面と同心円状でなくてもよいし、均質厚みにしなくてもよい。製造しようとするコイルは通常、円筒形又は実質的に円筒形の基本形状をもつ。このコイルは適宜形状と角度を変えてもよく、特に円筒形は正円でなくてもよいし、円筒形の軸はコイルピッチの角度を計算する面に対して直角でなくてもよい。

30

【0024】

本発明の方法は、種々の超伝導材料を含むことができ且つ種々の形状をとることのできる中空体から超伝導コイル又はスパイラルを製造するため、特に例えばビスマス-ストロンチウム-カルシウム-銅酸化物をベースとする高温超伝導コイル (高 T_c 超伝導コイル) を製造するために使用される。コイルはチューブ等の中空体又は中実体から製造することができ、その両端に好ましくは銀シートから接点面を形成すると有利である。しかし、これらの接点は焼付金属接点でもよいし、銀以外の金属をベースとするシート接点でもよいし、場合によっては非導電性接点面でもよい。

40

【0025】

上記型及び形状の超伝導体は一般に実際の加工を開始する前に2点測定を使用して室温で測定した場合に $< 0.1 \Omega$ の総電気抵抗をもつ。酸化物超伝導材料から製造した管状体は主にセラミック性質をもつので、一般に特に長時間機械的加工下で亀裂と破損を受け易い。このため、超伝導製品又は更に熱処理することによって超伝導性になる製品、好ましくはBSCCOチューブの少なくとも外部と場合により内部を適当な手段により安定化することが必要である。該当操作に依存して、外部のみを安定化した製品の場合には、内部も

50

安定化したコイルよりも最終コイルに初期及び／又は微視的亀裂が生じ易く、電流輸送能が低下する。従って、製造中に請求項1の段階c)及びf)を使用することも有利であると思われる。

【0026】

このためには、コイルの巻きを形成するために切り込み又は切れ目を入れる前に超伝導チューブの表面に外部安定化を施すことが好ましい。外部安定化は適当な粘着ストリップ、接着剤含浸有機又は無機繊維（例えば綿屑、グラスファイバーマット、麻コード）、自己硬化性単成分又は多成分接着剤混合物（例えばスチレン樹脂、エポキシ樹脂）、有機及び／又は無機接着剤と繊維成分をベースとする複合材料（例えば織物と石膏の化合物）を中空体に巻き付けたり、密着性金属、木材又はプラスチックチューブに超伝導チューブを結合したり、（例えば錫、ウッド合金、ロウ、ポリエチレンPE、石膏、セメントをベースとする）低融点金属、金属合金、プラスチック及び／又は無機結合剤で超伝導チューブの外側シェルを被包することにより実施することができる。但し、無機結合剤系を使用する場合には一般には水性懸濁液とし、使用前に感湿性超伝導材料をワニス又は他の防水コーティングの層でシールすべきであることに留意されたい。

10

【0027】

超伝導チューブの表面に外部安定化を施した後、適当な工具又は機械工具（例えば万力、旋盤）で超伝導チューブをクランプするために主に使用する支持体を挿入することができる。支持体は円筒形キャビティに挿入することが好ましい。特に外径が約30～120mmのチューブ直径又は約5mm未満のチューブ厚さの場合には支持体を挿入することが推奨されるが、これは材料の粗破壊強さと、使用する力及び形状に依存する。この支持体は機械的加工操作により生じる大きい力、特に剪断力に耐えなければならないので、壁厚金属チューブ、中実金属ロッド又は厚型螺子付き金属チューブから構成すると好適である。しかし、例えば木製ロッド、正方形木材、壁厚プラスチックチューブ又は中実プラスチックロッド等の他の材料も使用できる。クランプ補助具としての機能を果たすことができるように、全支持体は超伝導チューブの両端から少なくとも100mm突出していることが好ましい。

20

【0028】

超伝導チューブは例えば、

- a) 自己硬化性単成分又は多成分接着剤混合物、低融点金属及び／又は金属合金、プラスチック、ロウ及び／又はワニス塗りもしくは同様のシールによる前処理後に無機結合剤系でギャップを充填したり、
- b) 超伝導チューブ部材を結合することができる密着性シリンダーが形成されるまで、粘着ストリップ及び／又は好ましくは自己硬化性有機又は無機接着剤と組み合わせた有機又は無機繊維からなる複合系を支持体に巻き付けたり、
- c) 支持体に嵌着可能であり且つ超伝導チューブの内径に合致するように形成された木材、金属、合金又はプラスチックからなる中ぐり円筒材を嵌め合わせて結合するか、
- d) 例えば軟質フォームプラスチック又は発泡ポリスチレンからなる弾性円筒材を支持体と超伝導チューブの内壁の間のスペースに挿入した後、例えば適当な螺子装置（例えば螺子付きロッドとして設計された金属支持体と、超伝導チューブの内径よりも小さい直径をもつ円形金属プレートと、円形金属プレートを押し下げるために螺子付きロッドに装着したナット）を使用してギャップに密着して押し込むことにより、チューブの内側の支持体に結合することができる。

30

40

【0029】

超伝導チューブの安定化処理を完了したら、外部補強材即ち造形体の外面に適当なピッチで所期螺子プロフィルを刻印することができる。その後、超伝導材料を例えば鋸引き、旋削又はフライス削りにより所期螺旋プロフィルに沿って直接分離することができ、特に厚みの小さい超伝導チューブの場合には、螺旋刻印の近傍の対応する外部補強材を除去した後に例えば適当な酸又はアルカリで超伝導材料を溶かしたり、外部セクションの充填と内部コアの除去後に外部充填剤化合物が見えるようになるまで超伝導材料を旋削すればよい

50

。

【0030】

超伝導材料は亀裂や破損を受け易いので、形成されるセクションを好ましくは完全に充填し、コイルを安定化することが推奨される。その際には、付加手段又は代替手段として、例えば下記接着剤系の1種を超伝導材料の外面に塗布してもよい。切り込み／切れ目の充填と外面塗布を以下の文中では外部補強と言う。キャビティの内面塗布を内部補強と言う。これらの補強は例えばセラミック微粉（例えば窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び／又は二酸化ケイ素）と混合してもよい自己硬化性単成分又は多成分接着剤系を使用することにより実施すると好適である。しかし、例えば木粉又は綿微粉又は麻片と混合した純有機系接着剤系を使用し、セクションに挿入又は塗布した後、結合してもよい。あるいは、例えばポリエチレンPE又はポリ塩化ビニルPVCからなるプラスチック溶解液を使用してワニス又はコーティングをまず含浸させてから、例えば石膏又はセメント混合物等の無機系接着剤系を使用してもよい。

10

【0031】

外部補強の完了後、管状コイルから支持体を取り出し、塗布可能な場合には内部補強材も除去する。内部旋削による超伝導材料の間接分離が所望される場合には、既に露出しているセクションの充填は不要である。その代わりに、外部セクションの場合に実施したように、セクションギャップを適当な材料で充填することが好ましい。場合により、コイルの外径を越えて延びる外部補強材及び／又はコイルの内径を越えて延びる内部補強材を部分的又は完全に切削してもよい。使用者が必要と認めた場合には（残りの）外部及び／又は内部補強材も除去してもよい。

20

【0032】

外部補強材はコイル巻きをコイル巻き間の切り込み／切れ目の外側及び／又は直接コイル巻き間に結合することができ、及び／又は内部補強材は機械的補強を提供することができる。補強材を使用する場合には隣接するコイル巻き間のギャップを充填しないので、良好な冷却に適している。他方、コイルは一般に交番磁場で振動するため、機械的応力を受けるので、隣接コイル巻き間のこれらのギャップを確実に充填するように機械的に安定性であることが好ましい。但し、これらのギャップは渦電流を増大しないように非導電性材料を主に充填しなければならない。他方、最終コイルは外径又は内径で少なくともギャップを補強する必要がある。

30

【0033】

最後に、その型及び要件に応じて超伝導コイル又はスパイラルの表面即ち電気接続用接点面から外部安定化を取り除いた後、再び2点測定を使用してコイルの室温総電気抵抗を測定し、特に初期及び／又は他の亀裂による損傷を調べる。安定性の理由から、その後、場合により金属化接点領域に外部補強材を再び加えることが推奨される。

【0034】

数個の最大限に同心円状に配置した巻きをもつコイルを製造できるようにするためには、対応して異なる内径をもつコイルを選択し、巻きを相互に少なくとも0.1mm、好ましくは少なくとも0.3mmの十分な距離に保ち、超伝導材料を遮断しないように端間でしっかり結合する。これは例えばEP-A-0 442 289に記載されているような方法を使用して実施することができ、本文献はその引用により開示内容全体を本明細書の一部とする。この場合には、特に結合部の近傍に非導電性又は金属補強材を配置すると機械的安定性を増すために有利である。

40

【0035】

あるいは、単一、二重又は多重フィラメントコイルの形状をもつように造形体に切り込みを入れることにより、単一、二重又は多重フィラメントコイルを製造することもできる。切り込みは例えば鋸引き、フライス削り、中ぐり、旋削等の機械的分離法により刻印螺旋プロフィールに沿って形成し、その後、上記接着剤組み合わせの1種を充填すると有利である。二重又は多重フィラメントコイル形状にするためには、他の点でコイルの他端の切り込み後に逆向きの螺旋巻きが形成されるように、上記分離作業の完了後にコイルの一端を

50

鋸引き、フライス削り、中ぐり、旋削等により分離することが好ましい。

【0036】

二重又は多重フィラメントコイルを製造するために造形体に切り込みを入れると結合部の品質低下が避けられるので、単一フィラメントコイル又は特殊な場合として2本の二重フィラメントコイルを集線するよりも有利である。コイル巻きの横断面を矩形にしても原則として問題ない。しかし、機械的理由からコイル巻きの角をとる（面取り又は丸みつけ）と有利である。磁性の点では正円形、最大限円形又はほぼ八角形の横断面がコイル巻きに好ましいが、製造中の費用が増す。

【0037】

集線の場合には周囲の超伝導材料と均質且つ同一の結合部を形成することができないので、単一フィラメントコイルを集線するよりも、単一造形体から二重又は多重フィラメントコイルを機械的に加工するほうが有利であると思われる。

【0038】

造形体に対応する配置の切り込みを入れるか又は異なる寸法のコイルを集線することにより製造した二重又は多重フィラメントコイルは、この場合、相互に対向するコイルセクションの自己磁場が相互に減衰又は相殺できるため、誘導及び渦電流損失を更に減少できるという利点がある。

【0039】

これは、少なくとも1本の「単一フィラメント」コイルが関連する少なくとも1本の他の「単一フィラメント」コイルよりも小さい内径及び／又は外径をもつ二重及び多重フィラメントコイルに該当し、特に少なくとも1本のコイルが関連する別のコイルの内径よりも小さい外径をもつ二重及び多重フィラメントコイルと、数本の関連するコイルのコイル巻きが同一又はほぼ同一の内径及び／又は外径をもち、種々の「単一フィラメント」コイルのコイル巻きがコイルの縦方向に沿って規則的に互い違いになった二重及び多重フィラメントコイルに該当する。後者の場合には、製造上の理由から内径と外径が等しいことが好ましい。

【0040】

これらの全スパイラル製品はコイルとして又は超伝導スパイラルとして使用することができる。特に、本発明のコイルは高温超伝導変圧器、巻線、磁石、限流器又は電気リードの製造用半完成品として使用することができる。このようなコイルは変圧器の二次側の変圧器コイルとして又は電流制限コイルとして使用することができ、更に、例えば二重フィラメント設計では抵抗限流器として使用することができる。更に、内部コイルとして特にコイルの中間で外部磁石の磁場を増幅するためにも使用することができるが、コイルの内側に超伝導巻線により生成され得る磁場は十分でないことがあるので、コイルの外側セクションにも線を巻付けてもよい。

【0041】

横断面は対応して変えることができるので、AC損失を測定するために、5×5mm以外の横断面をもつコイルを使用することも可能である。

【0042】

実施例

実施例1：

内径103mm、外径113mm及び長さ100mmの高温BSCCOチューブを使用して高T_c超伝導コイルを製造した。BSCCOチューブの両端に高さ20mmの銀接点を付けた。室温で2点測定により測定したチューブの総電気抵抗は0.1Ωであった。この抵抗測定後、BSCCOチューブの外面にTESA 4651型の絶縁テープをきつく巻き付けた。次に、金属支持体をチューブの内部に配置し、中心に合わせた。この後、チューブの内側全体にイソシアネートとポリエーテルポリオール混合物を発泡した。1時間後に、過剰な残留硬質ポリウレタンフォーム材料を取り出した。次に、ピッチを7mmに設定しておいた巻きプロファイルを外側絶縁テープ層に刻印した。次に、高T_c超伝導コイル構造を万力でクランプした。この後、LUX-PROFI-400780型の鋸刃を

10

20

30

40

50

もつ鉄鋸を使用してチューブのBSCCO材料を刻印螺子プロフィールに沿って完全に分離した。鋸引き作業の完了後、鋸切れ目を清浄にし、SCANDIPLAST 9010型のスチレン埋封化合物と窒化アルミニウム粉末の1:1比の混合物を充填した。この混合物の硬化後に、まず硬質フォームコアから金属ロッドを抜き取り、次にブレードを使用してチューブコイルの内側から硬質フォームコア自体を切り離した。こうして内側を部分的に露出した鋸切れ目に同様にポリスチレン埋封化合物と窒化アルミニウム粉末の1:1比の混合物を充填した。内側鋸切れ目充填剤の硬化後に、外側の絶縁テープを剥がし、再び室温で総電気抵抗を測定した。最終値は1.6Ωであった。コイルの臨界電流密度は77Kで476A/cm²であった。

【0043】

10

実施例2:

実施例1に記載したようなBSCCOチューブを再び使用して高T_c超伝導コイルを製造した。本実施例ではグラスファイバー繊維とエポキシ樹脂の厚さ5mmのカバーをチューブの外面に被せた。この後、実施例1に記載したように金属支持体を挿入し、チューブの内側に発泡し、螺子プロフィールを刻印し、BSCCO材料を鋸引きし、スチレン埋封化合物と窒化アルミニウム粉末の混合物を鋸切れ目に充填した。充填化合物の硬化後に、高T_c超伝導スパイラル試料を旋盤でクランプし、エポキシグラスファイバー複合材料カバーと過剰の硬化充填剤化合物を旋削した。次に、実施例1に記載したように金属支持体と硬質フォームコアを取り出した。最終抵抗測定値は1.8Ωであった。

【0044】

20

実施例3:

再び実施例1に記載したようにBSCCOチューブを使用して高T_c超伝導コイルを製造した。総抵抗の測定と絶縁テープ巻き付け後にチューブの内側をワニス層で覆った。次に金属支持体を配置し、中心に合わせた。この後、チューブの内側に模型用石膏化合物を充填した。次いで実施例1に記載したように処理した。小型鉄スパイクを使用してスパイラルチューブの内側から硬化した石膏化合物を取り出した。コイルの最終抵抗測定値は1.6Ωであった。コイルの臨界電流密度は77Kで548A/cm²であった。

【0045】

実施例4:

実施例1に記載したようなBSCCOチューブを再び使用して高T_c超伝導コイルを製造した。総抵抗を測定し、ぴんと張ったテープ層をBSCCOチューブの外面に巻き付けた。この後、本実施例では螺子山をつけた直径30mmの金属支持体を配置した。次に、内腔をもつシリンダーを金属支持体に嵌め合わせて金属支持体に沿ってチューブの内側に下降させることにより、円筒形軟質プラスチックフォーム体を挿入した。プラスチックシリンダーの内腔の直径は金属支持体の外径に等しくし、シリンダーの外径はBSCCOチューブの内径よりも2mm大きくした。更に、軟質プラスチックフォーム体の長さは超伝導チューブの長さよりも10mm長くした。プラスチックシリンダーの嵌め付け後、シリンダーの末端の金属支持体に金属プレート（材料厚さ=3mm、内腔=32mm、外径=100mm）を被せた。次に、ナットを金属支持体の螺子山に係合させて軟質プラスチックフォーム体を圧縮し、この手順によりBSCCOチューブの内側を硬質にした。次に、実施例1に従って処理を続けた。鋸切れ目の充填の完了後に、実施例1に記載した仕上げ加工を実施できるように、軟質フォームプラスチック体をコイルの内側から取り出した。総電気抵抗の最終値は1.9Ωであった。

30

40

【0046】

実施例5:

実施例1に記載したように再びBSCCOチューブを使用した。実施例1に記載したように総抵抗の測定と処理を同様に実施した。但し、本実施例では鋸切れ目にスチレン埋封化合物と酸化アルミニウム粉末の1:1比の混合物を充填した。高T_c超伝導コイルの最終抵抗は1.8Ωであった。

【0047】

50

実施例 6 :

エポキシ樹脂と窒化アルミニウム粉末の 1 : 1 比の混合物を使用した以外は、実施例 5 と同様に操作した。高 T c 超伝導コイルの最終抵抗は 1 . 7 Ω であった。

【 0 0 4 8 】

実施例 7 :

B S C C O チューブの両端に銀接点面を設けなかった以外は、実施例 1 と同様に操作した。高 T c 超伝導コイルの最終抵抗は 1 . 9 Ω であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 8 :

内径 5 5 mm、外径 7 0 mm 及び長さ 2 0 0 mm の B S C C O チューブを使用した以外は、実施例 1 と同様に操作した。チューブの両端の銀接点の高さは 2 0 mm とした。処理後の最終抵抗は 1 . 1 Ω であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 9 :

内径 5 5 mm、外径 7 0 mm 及び長さ 2 0 0 mm の B S C C O チューブを使用した以外は、実施例 1 に記載した基本手順に従って二重フィラメントコイルを製造した。逆向きスパイラル螺子を得るために、1 回螺子切りしたスパイラル螺子に接着剤化合物を充填した後、鋸を使用して第 2 のスパイラル螺子に再分割した。コイルの両端に対応する末端切り込みを入れて必要な電気リードを形成した。チューブの両端の銀接点の高さは 2 0 mm とし、処理を実施した後の最終抵抗は 1 . 7 Ω であった。

【 0 0 5 1 】

上記実施例におけるコイルの臨界電流密度 J c は 7 7 K で少なくとも 1 0 0 A / c m ²、好ましくは少なくとも 4 0 0 A / c m ²、特に好ましくは少なくとも 5 0 0 A / c m ² であり、6 4 K で少なくとも 4 0 0 A / c m ² であり、4 K では少なくとも 2 0 0 0 A / c m ²、好ましくは少なくとも 5 0 0 0 A / c m ² であった。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 エーレンベルク, ユルゲン
ドイツ国、デー－５０３５４・ヒュルト、テレジアシュトラ－セ・４９
- (72)発明者 ボツク, ヨアヒム
ドイツ国、デー－５０３７４・エルフトシュタット、アム・ブルクフェルト・５１
- (72)発明者 ブロンメル, ギュンター
ドイツ国、デー－６５１８５・ビースバーデン、モーリッツシュトラ－セ・７０

審査官 酒井 朋広

- (56)参考文献 特開昭６３－２５０８８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２９７００３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０３２５０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０２６８７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１６０８６１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／０２３４５９（ＷＯ，Ａ１）
特開平０６－３２１５０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２６３２１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３９００８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２６２５８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２３８３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０７４９３２（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01F 6/00- 6/06