

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月25日(25.06.2015)



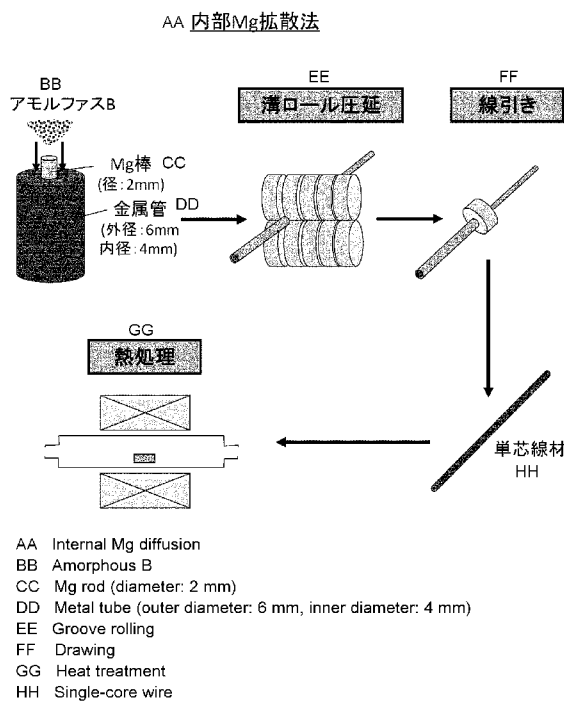
(10) 国際公開番号
WO 2015/093475 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) H01B 12/04 (2006.01)
C01B 35/04 (2006.01) H01F 6/06 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083257
- (22) 国際出願日: 2014年12月16日(16.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-259711 2013年12月17日(17.12.2013) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 熊倉 浩明(KUMAKURA Hiroaki); 〒3050047 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 Ibaraki (JP). 松本 明善(MATSUMOTO Akiyoshi); 〒3050047 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 Ibaraki (JP). イエ シュジュン(YE Shujun); 〒3050047 茨城県つくば市千
- (74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MgB₂ SUPERCONDUCTOR, AND MgB₂ SUPERCONDUCTOR

(54) 発明の名称: MgB₂超伝導体の製造方法およびMgB₂超伝導体



(57) Abstract: A method for manufacturing an MgB₂ superconductor by pressure-molding and heat-treating a mixture of an Mg powder or an MgH₂ powder and a B powder, wherein this method for manufacturing an MgB₂ superconductor is characterized in including: (I) a step for adding a polycyclic aromatic hydrocarbon to the B powder, performing heating at a temperature equal to or higher than the melting point of the polycyclic aromatic hydrocarbon at the time of the addition, and covering the surface of the B powder with the polycyclic aromatic hydrocarbon; and (II) a step for mixing the B powder covered on the surface by the polycyclic aromatic hydrocarbon with the Mg powder or MgH₂ powder, or combining the B powder covered on the surface by the polycyclic aromatic hydrocarbon with an Mg rod, an MgB₂ superconducting wire having high critical current density (J_c) characteristics and minor variation in the critical current density (J_c) being also provided for the MgB₂ superconducting wire.

(57) 要約: 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法は、Mg粉末またはMgH₂粉末とB粉末との混合物を加圧成形して熱処理するMgB₂超伝導体の製造方法において、(I)前記B粉末に多環芳香族炭化水素を添加すると共に、この添加時には前記多環芳香族炭化水素の融点以上に加熱して、前記B粉末の表面を前記多環芳香族炭化水素で覆う工程と、(II)前記多環芳香族炭化水素で表面が覆われた前記B粉末を、前記Mg粉末またはMgH₂粉末と混合する工程、あるいは前記多環芳香族炭化水素で表面が覆われた前記B粉末を、Mg棒と組み合わせる工程を含むことを特徴と、MgB₂超伝導線材について、高い臨界電流密度(J_c)特性ならびに臨界電流密度(J_c)のバラツキの小さなMgB₂超伝導線材を提供する。

香族炭化水素で表面が覆われた前記B粉末を、Mg棒と組み合わせる工程を含むことを特徴と、MgB₂超伝導線材について、高い臨界電流密度(J_c)特性ならびに臨界電流密度(J_c)のバラツキの小さなMgB₂超伝導線材を提供する。

WO 2015/093475 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

MgB₂超伝導体の製造方法およびMgB₂超伝導体

技術分野

[0001] 本発明は、MgB₂超伝導体の製造方法およびMgB₂超伝導体に関し、さらに詳しくは、超伝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、超伝導エネルギー貯蔵、超伝導回転機、超伝導変圧器、超伝導ケーブルなどの高能力化に有用な高い臨界電流密度（J_c）を有するMgB₂超伝導体の製造方法およびMgB₂超伝導体に関する。

背景技術

[0002] MgB₂超伝導体は、実用超伝導材料に比べて臨界温度T_cが高いということの他に、実用上以下のような利点があげられる。

[0003] i) 一つの結晶粒から隣の結晶粒へ大きな超伝導電流を流すのに際して、高温酸化物超伝導体のような結晶粒の向きを揃えること（配向化）が不必要と考えられること、

ii) 資源的にも豊富で原料が比較的安価であること、

iii) 機械的にタフであること、

iv) 軽量であること。

[0004] このため、MgB₂超伝導体は実用材料として有望と考えられており、現在研究開発が進行している。

[0005] 他方で、超伝導材料の実用化のためには、いわゆる線材化が達成されなければならないが、MgB₂の線材化法としては、原料粉末を金属管に詰め込んで線材に加工後、熱処理をする、いわゆるパウダー・イン・チューブ（PIT）法が最も一般的である（特許文献1参照）。しかしながらPIT法で作製したMgB₂超伝導線材は、実用上もっとも重要な臨界電流密度J_cが実用レベルにはるかに及ばないという大きな問題点がある。

[0006] このため、充填密度の向上や不純物添加などによるJ_c特性の向上が種々

試みられている（非特許文献1-3参照）。このうち不純物添加については、カーボンを含んだ不純物添加がこれまで数多く試みられてきた。もっとも一般的な添加物はナノSiC粒子であり、ナノSiC添加によって特に強磁界でのJc特性が大幅に向上することが報告されている。これはSiC添加によってMgB₂結晶における一部のBサイトがCによって置換され、これによって上部臨界磁界H_{c2}が向上するためと考えられる。しかしながらSiC添加では熱処理後にMg₂Siが不純物として残留し、十分にJcが高くないという問題点がある。

[0007] 一方、芳香族炭化水素などの添加によってもBサイトのC置換が起き、同様のメカニズムで高磁界でのJc特性の向上が得られる（特許文献1-3参照）。そして、芳香族炭化水素添加では、Mg₂Siのような不純物の残留が無いのでそれだけ高Jc化に有利と考えられる。この場合、芳香族炭化水素が液体の場合は液体がBやMg粒子の表面を覆って均一な混合物が得られる。しかしながら芳香族炭化水素が固体の場合には、これらの添加においては、ボールミル等を使用してもMg+B混合粉末と固体の芳香族炭化水素との混合が必ずしも均一には行われないうために、Jc特性のバラツキの小さい線材を得ることは難しいという課題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：WO2007/049623号公報
特許文献2：特開2007-59261号公報
特許文献3：特開2008-235263号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：H. Yamada, et al., Effect of aromatic hydrocarbon addition on in situ powder-in-tube processed MgB₂ tapes, Supercond. Sci. & Technol. 19 (2006) 175.
非特許文献2：H. Yamada, et al., The excellent superconducting properties of in situ powder-in-tube processed MgB₂ tapes with both ethyltol

uene and SiC powder added, Supercond. Sci. & Technol. 20 (2007) L30.
非特許文献3: S.J. Ye, et al., Enhancement of the critical current density of internal Mg diffusion processed MgB₂ wires by the addition of both SiC and liquid aromatic hydrocarbon, Physica C471 (2011) 1133

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、MgB₂超伝導線材について均一性の優れた多環芳香族炭化水素添加を実現することができ、高い臨界電流密度(J_c)特性ならびに臨界電流密度(J_c)のバラツキの小さなMgB₂超伝導線材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 鋭意検討の過程から本発明者の独創的な知見として、固体の多環芳香族炭化水素とB原料粉末を一緒にして真空中で加熱をすると、多環芳香族炭化水素が融解してB粉末に浸透して行き、B粉末の表面が多環芳香族炭化水素によって均一に覆われることが判った。そこで、本発明者は、この原理をMgB₂超伝導線材の製造方法に適用して、固体の多環芳香族炭化水素を融点以上に加熱し、B原料粉末の表面にコートする手法を編み出した。そして、この多環芳香族炭化水素をコートしたB粉末をPIT法の原料として用いると均一なBサイトのC置換が起こり、高いJ_cとJ_cの均一性に優れたMgB₂線材を得ることができる。内部Mg拡散法の場合もこの多環芳香族炭化水素をコートしたB粉末を原料として用いることにより、高いJ_c特性ならびに優れた均一性を得ることができる。

[0012] 本発明は上記の知見を踏まえたものであって、以下の特徴を有している。

[0013] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法は、Mg粉末またはMgH₂粉末とB粉末との混合物を加圧成形して熱処理するMgB₂超伝導体の製造方法において、

(1) 前記B粉末に多環芳香族炭化水素を添加すると共に、この添加時には前記多環芳香族炭化水素の融点以上に加熱して、前記B粉末の表面を液体状

態の前記多環芳香族炭化水素で覆う工程と、(II)前記多環芳香族炭化水素で表面が覆われた前記B粉末を、前記Mg粉末またはMgH₂粉末と混合する工程とを含むことを特徴とする。

[0014] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、多環芳香族炭化水素は、コロネン (coronene)、アントラントレン (anthanthrene)、ベンゾペリレン (Benzo(ghi)perylene)、サーキュレン (circulenes)、コランニュレン (corannulene)、ディコロニレン (Dicoronylene)、ディインデノペリレン (Diindenoperylene)、ヘリセン (helicene)、ヘプタセン (heptacene)、ヘキサセン (hexacene)、ケクレン (kekulene)、オバレン (ovalene)、ゼスレン (Zethrene)、ベンゾ[a]ピレン (Benzo[a]pyrene)、ベンゾ[e]ピレン (Benzo[e]pyrene)、ベンゾ[a]フルオランテン (Benzo[a]fluoranthene)、ベンゾ[b]フルオランテン (Benzo[b]fluoranthene)、ベンゾ[j]フルオランテン (Benzo[j]fluoranthene)、ベンゾ[k]フルオランテン (Benzo[k]fluoranthene)、ディベンゾ[a, h]アントラセン (Dibenz(a, h)anthracene)、ディベンゾ[a, j]アントラセン (Dibenz(a, j)anthracene)、オリンピセン (Olympicene)、ペンタセン (pentacene)、ペリレン (perylene)、ピセン (Picene)、テトラフェニレン (Tetraphenylene)、ベンゾ[a]アントラセン (Benz(a)anthracene)、ベンゾ[a]フルオレン (Benzo(a)fluorene)、ベンゾ[c]フェナントレン (Benzo(c)phenanthrene)、クリセン (Chrysene)、フルオランテン (Fluoranthene)、ピレン (pyrene)、テトラセン (Tetracene)、トリフェニレン (Triphenylene)、アントラセン (Anthracene)、フルオレン (Fluorene)、およびフェナレン (Phenalene)、フェナントレン (phenanthrene)から選ばれる少なくとも一種とするとよい。

[0015] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、多環芳香族炭化水素は、常温常圧で固体であり、かつ融点が分解温度よりも低いものがよい。多環芳香族炭化水素の融点が分解温度よりも高いと炭化水素が融ける前に分解してしまい、ボロン粉末表面を炭化水素の液体で覆うことができなくなる。

- [0016] また、前記多環芳香族炭化水素における、炭素原子の数と水素原子の数の比は、C : Hが1 : 0.5から1 : 0.8であるとよい。この場合、多環芳香族炭化水素においては、水素に比べて炭素の量が多い方がよい。これは炭素はボロンサイトと置換をするのに対して、水素は不純物となるためであり、水素はなるべく少ない方がよい。
- [0017] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、多環芳香族炭化水素の添加量が、MgB₂の理論もしくは実験生成量に対して0.05～40mol%であるとよい。
- [0018] B粉末に添加する多環芳香族炭化水素の量を変化させると、得られるJ_c特性も変化するが、いずれの場合も無添加の場合よりも高いため、B粉末量と添加する多環芳香族炭化水素の量の比は、任意であってよい。好ましくは、ボロン粉末表面を炭化水素の液体で覆うことができるとよい。
- [0019] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、混合物を金属管に充填し、加圧成形して熱処理するとよい。
- [0020] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、前記多環芳香族炭化水素で覆われたB粉末とMg棒とを金属管に充填し、加圧成形して熱処理するとよい。
- [0021] 本発明のMgB₂超伝導体は、上記MgB₂超伝導体の製造方法により得られたMgB₂超伝導体であって、MgB₂コアが1本または複数本あるMgB₂線材であることを特徴とする。
- [0022] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法において、好ましくは、MgB₂コアが複数本ある多芯MgB₂線材であるとよい。

発明の効果

- [0023] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法によれば、多環芳香族炭化水素をコートしたB粉末をPIT法の原料として用いることで均一なBサイトのC置換が起こり、高いJ_cとJ_cの均一性に優れたMgB₂線材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の一実施の形態としての内部Mg拡散法によるMgB₂単芯線材の作製プロセスの説明図である。

[図2]パウダー・イン・チューブ（PIT）法によるMgB₂単芯線材の作製プロセスを示した図である。

[図3]本発明の実施例1で得られた線材の4.2Kにおける臨界電流密度J_cの磁界依存性を示す図である。

[図4]本発明の実施例2で得られた線材の4.2Kにおける臨界電流密度J_cの磁界依存性を示す図である。

[図5]本発明の一実施例で得られたPIT法で製造したMgB₂ワイヤーについて、コロネンの添加割合とJ_c-B曲線の説明図である。

[図6]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

[図7]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

[図8]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

[図9]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

[図10]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

[図11]本発明の一実施の形態としての多環芳香族炭化水素に用いられる化学物質の化学式を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面や表を用いて本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、本明細書に用いる用語について、以下に定義を記載する。

[0026] 『Mg内部拡散法』は金属管の内部にMg棒を配置し、金属管とMg棒との隙間にB粉末を充填してこの複合体を線材に加工後、熱処理をする線材作製法である。

- [0027] 『パウダー・イン・チューブ法』は、金属管に超伝導体の原料粉末を充填し、線材に加工後、熱処理をする線材作製法である。
- [0028] 『臨界電流密度 J_c 』は超伝導線材の単位断面積あたりに流すことのできる最大の超伝導電流密度をいう。通常は、線材中の超伝導体コアの単位断面積あたりの値を言う。
- [0029] 原料として用いる Mg 粉末、 MgH_2 粉末、B 粉末については、本出願人の提案に係る特許文献 1-3 に記載されたような従来と同様の純度や粒径のものを、適宜混合比を調節して用いることができる。例えば、粒径に関しては、Mg 粉末または MgH_2 粉末の平均粒径が $200\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、B 粉末の平均粒径が $0.2 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。混合比については、モル比で Mg または $MgH_2/B = 0.5/2 \sim 1.5/2$ の範囲において混合することが好ましく、モル比 $0.8/2 \sim 1.2/2$ の範囲において混合することがさらに好ましい。そして、Mg あるいは MgH_2 粉末と B 粉末の混合物に適量の多環芳香族炭化水素と SiC を加え、さらにボールミルなどで十分に混合することができる。
- [0030] 多環芳香族炭化水素については、三環以上の炭素環または複素環を有する化合物のうちの各種のものが考慮されてよく、多環芳香族炭化水素の炭素数としては特に制限されることはないが、 $18 \sim 50$ の範囲が好ましい。多環芳香族炭化水素は、本発明の作用効果を阻害しない限り各種の官能基を有していてもよく、入手容易性や取り扱い性、価格等を考慮して適宜に選択することができる。たとえば、置換基の典型例としては、炭素数 $1 \sim 8$ 、特に $1 \sim 4$ のアルキル基等が挙げられる。より具体的には、表 1、表 2 並びに図 6 から図 11 に掲げたコロネン、アントラセン、ペリレン、ビフェニルや、アルキル置換等の炭素環状の芳香族炭化水素、あるいはチオフェン等の複素環状の芳香族炭化水素が例示される。さらに、多環芳香族炭化水素の添加量については、 MgB_2 の理論もしくは実験生成量に対して $0.05 \sim 40$ モル% の割合で添加することが好ましい。
- [0031] なお、表 1、表 2 の多環芳香族炭化水素（ナノグラフェン）の沸点と融点に

関しては、S c i F i n d e r (American Chemical Society; <https://scifinder.cas.org/scifinder/>) のデータベースに依拠しており、実測値のない場合は計算値によった (Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02) 。

[0032]

[表1]

名称	化学式	融点[°C]	沸点[°C]
Coronene (or superbene)	C ₂₄ H ₁₂	438	525
Anthanthrene	C ₂₂ H ₁₂	261	497
Benzo(ghi)perylene	C ₂₂ H ₁₂	278	500
Circulene	C ₂₈ H ₁₄	295	604
Corannulene	C ₂₀ H ₁₀	268	438
Dicoronylene	C ₂₀ H ₁₀	掲載なし	掲載なし
Diindenoperylene	C ₃₂ H ₁₆	掲載なし	> 330
Helicene	C ₂₆ H ₁₆	掲載なし	掲載なし
Heptacene	C ₃₀ H ₁₈	掲載なし	677
Hexacene	C ₂₆ H ₁₆	掲載なし	604
kekulene	C ₄₈ H ₂₄	掲載なし	掲載なし
Ovalene	C ₃₂ H ₁₄	475	掲載なし
Zethrene	C ₂₄ H ₁₄	262	583
Benzopyrene	C ₂₀ H ₁₂	179	495
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	179	495
Benzo(e)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	178	493
Benzo(a)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	150	468
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	168	481
Benzo(j)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	165	480
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	217	480
Dibenz(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	262	524±17
Dibenz(a,j)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	196	524±17

[0033]

[表2]

名称	化学式	融点[°C]	沸点[°C]
Olympicene	C ₁₉ H ₁₂	掲載なし	511
Pentacene	C ₂₂ H ₁₄	268	524±17
Perylene	C ₂₀ H ₁₂	276	497
Picene	C ₂₂ H ₁₄	366	519
Tetraphenylene	C ₂₄ H ₁₆	232	578±17
Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	158	438
Benzo(a)fluorene	C ₁₇ H ₁₂	189.5	405
Benzo(c)phenanthrene	C ₁₈ H ₁₂	159	436±12
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	254	448
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	110.8	375
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	145	404
Tetracene	C ₁₈ H ₁₂	357	437±12
Triphenylene	C ₁₈ H ₁₂	198	438
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	218	340
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	116	295
Phenalene	C ₁₃ H ₁₀	70-75	290
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	101	332

[0034] 以上のような混合物を、バルク材、線材へと加工するが、従来と同様の方法、条件が採用されてよい。バルク材であれば、加圧成形して熱処理をすることで製造することができ、例えば、通常の金型を用いたプレス等が例示され、圧力は100～300 kg/cm²が好ましい。線材であれば、例えば、混合物を鉄などの金属管に充填し、圧延ロール等でテープやワイヤーに加工した後、熱処理をすることで製造することができ、条件については従来と同様の条件が採用されてよい。すなわち、慣用のとおり、アルゴン、真空など

の不活性雰囲気下で、 MgB_2 超伝導相を得るに十分な温度、時間熱処理してできる。

[0035] また、使用する金属管や熱処理温度、熱処理時間は、BサイトのC置換において本質的ではなく、従って種々の金属管や熱処理温度、熱処理時間を選択することができる。

[0036] このようにして得られた本発明の MgB_2 超伝導体は、超伝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、超伝導エネルギー貯蔵、超伝導回転機、超伝導変圧器、超伝導ケーブルなどの高能力化に有用である。

[0037] そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって本発明が限定されることはない。

実施例

[0038] <実施例1>

B粉末と、C原子として5mol%の固体粉末のコロネン： $C_{24}H_{12}$ を十分混合して、石英管に真空封入した。これをコロネン： $C_{24}H_{12}$ の融点以上の温度である440°Cで5分間熱処理し、その後室温に冷却した。熱処理中にコロネン： $C_{24}H_{12}$ は融解し、B粉末に浸透して行きB粉末の表面を覆った（コートした）。このコロネン： $C_{24}H_{12}$ をコートした粉末を用いてMg内部拡散法で MgB_2 線材を作製した（図1）。内径4mm、外径6mmの鉄管の中心に径2mmのMg棒を配置し、Mg棒と鉄管の隙間にこの $C_{24}H_{12}$ をコートしたB粉末を充填した。その後、溝ロールと線引きにより径0.6mmのワイヤーに加工した。このワイヤーをアルゴン雰囲気中において670°Cで6時間の熱処理をして MgB_2 超伝導線材とした。熱処理中にMgがB層に拡散して行き、MgとBが反応して MgB_2 が生成された。その際に $C_{24}H_{12}$ が分解し、カーボンの一部が MgB_2 のBと置換した。また、比較のためにBに10mol%のSiCナノ粒子を添加した混合粉末、さらに無添加のB粉末を用いて同様の条件でMg内部拡散法による MgB_2 ワイヤーを作製した。

[0039] この線材を4.2 K、種々の磁界中で臨界電流密度 J_c を測定した。その結果を図3に示す。これからわかるように、コロネン： $C_{24}H_{12}$ をコートしたB粉末を用いて作製した MgB_2 線材は、SiC添加した線材や無添加線材よりも大幅に J_c が向上しており、B粉末原料におけるコロネン： $C_{24}H_{12}$ コートの優位性が明らかとなった。SiC添加では熱処理後に Mg_2Si が不純物として MgB_2 層内に析出し、これが超伝導電流の阻害因子となって十分に高い J_c が得られないのに対し、コロネン： $C_{24}H_{12}$ 添加では、このような不純物の析出物が導入されないのものでそれだけ高い J_c が得られると考えられる。

[0040] <実施例2>

実施例1と同様にしてコロネン： $C_{24}H_{12}$ コートしたB粉末を作製し、パウダー・イン・チューブ（PIT）法で MgB_2 線材を作製した（図2）。コロネン： $C_{24}H_{12}$ コートしたB粉末とMg粉末をモル比で2：1になるように十分に混合し、これを内径4 mm、外径6 mmの鉄管に充填した。この粉末充填した鉄管を、溝ロールと線引きにより径1 mmのワイヤーに加工した。このワイヤーをアルゴン雰囲気中において700℃で1時間の熱処理を行い、 MgB_2 超伝導線材を作製した。熱処理によって充填したMgとB粉末が反応し、 MgB_2 が生成された。その際に $C_{24}H_{12}$ が分解し、カーボンの一部が MgB_2 のBと置換をした。また実施例1と同様に、比較のためにBとMgの混合粉末に10mol%のSiCナノ粒子を添加した混合粉末、さらに無添加のB粉末を用いて同様の条件でPIT法による MgB_2 ワイヤーを作製した。

[0041] この線材を4.2 K、種々の磁界中で臨界電流密度 J_c を測定した。その結果を図4に示す。これからわかるように、コロネン： $C_{24}H_{12}$ コートしたB粉末を用いて作製した MgB_2 線材は、SiC添加した線材や無添加線材よりも大幅に J_c が向上しており、B粉末原料における $C_{24}H_{12}$ コートの優位性が明らかとなった。SiC添加では熱処理後に Mg_2Si が不純物として MgB_2 層内に析出し、これが超伝導電流の阻害因子となって十分に高い J_c が

得られないのに対し、 $C_{24}H_{12}$ 添加では、このような不純物の析出物が導入されないののでそれだけ高い J_c が得られると考えられる。

[0042] 図5は、本発明の一実施例で得られたPIT法で製造した MgB_2 ワイヤーについて、コロネン： $C_{24}H_{12}$ の添加割合と $J_c - B$ 曲線の説明図である。PIT法で製造した MgB_2 ワイヤーの線径 ϕ は1.0mmであり、熱処理温度は700℃で一時間である。コロネン： $C_{24}H_{12}$ の添加割合は、無添加、2質量%、5質量%、10質量%の4種類である。液体ヘリウム温度である4.2Kにおける臨界電流密度 J_c は、コロネン： $C_{24}H_{12}$ 添加量が10質量%で10Tの磁界である場合、臨界電流密度 J_c は $1.8 \times 10^4 [A/cm^2]$ である。コロネン： $C_{24}H_{12}$ 添加量が増大するにつれて、臨界電流密度 J_c が増加している。また、臨界温度 T_c の実測値を表3に示す。コロネン： $C_{24}H_{12}$ 添加量が増大するにつれて、臨界温度 T_c が低下するが、冷凍機伝導冷却で達成できる20Kに対しては十分な余裕がある。従って、液体ヘリウムを用いなくても超伝導が実現でき、昨今の液体ヘリウムの供給状況にも安心して対処できる。

[0043] [表3]

	a 軸長の変化 Delta a (nm)	X in $Mg(B_{1-x}C_x)_2$	T_c (K): 参照値 [x]からの計算値	T_c (K): 抵抗値 からの実測値
添加なし	-	-	38.8	38
2% $C_{24}H_{12}$	0.0005	0.016	38	36.9
5% $C_{24}H_{12}$	0.0014	0.045	35	35.1
10% $C_{24}H_{12}$	0.0015	0.048	34.4	34.2

[0044] 本発明の特定の実施形態を例示及び説明したが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、様々なその他の変形及び変更が可能であることは、当業者に明らかである。したがって、本発明はそのようなすべての変形及び変更を含む。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明のMgB₂超伝導体の製造方法によれば、MgB₂超伝導線材について均一性の優れた多環芳香族炭化水素添加を実現して、高い臨界電流密度（J_c）特性ならびに臨界電流密度（J_c）のバラツキの小さなMgB₂超伝導線材を提供できる。製作されたMgB₂超伝導体は、超伝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、超伝導エネルギー貯蔵、超伝導回転機、超伝導変圧器、超伝導ケーブルなどに用いて好適である。

請求の範囲

[請求項1] Mg粉末またはMgH₂粉末とB粉末との混合物を加圧成形して熱処理するMgB₂超伝導体の製造方法において、

(I) 前記B粉末に多環芳香族炭化水素を添加すると共に、この添加時には前記多環芳香族炭化水素の融点以上に加熱して、前記B粉末の表面を前記多環芳香族炭化水素で覆う工程と、

(II) 前記多環芳香族炭化水素で表面が覆われた前記B粉末を、前記Mg粉末またはMgH₂粉末と混合する工程と、を含むことを特徴とするMgB₂超伝導体の製造方法。

[請求項2] 前記多環芳香族炭化水素は、コロネン (coronene)、アントラントレン (anthanthrene)、ベンゾペリレン (Benzo(ghi)perylene)、サーキュレン (circulenes)、コランニュレン (corannulene)、ディコロニレン (Dicoronylene)、ディインデノペリレン (Diindenoperylene)、ヘリセン (helicene)、ヘプタセン (heptacene)、ヘキサセン (hexacene)、ケクレン (kekulene)、オバレン (ovalene)、ゼスレン (Zethrene)、ベンゾ[a]ピレン (Benzo[a]pyrene)、ベンゾ[e]ピレン (Benzo[e]pyrene)、ベンゾ[a]フルオランテン (Benzo[a]fluoranthene)、ベンゾ[b]フルオランテン (Benzo[b]fluoranthene)、ベンゾ[j]フルオランテン (Benzo[j]fluoranthene)、ベンゾ[k]フルオランテン (Benzo[k]fluoranthene)、ディベンゾ[a,h]アントラセン (Dibenz(a,h)anthracene)、ディベンゾ[a,j]アントラセン (Dibenz(a,j)anthracene)、オリンピセン (Olympicene)、ペンタセン (pentacene)、ペリレン (perylene)、ピセン (Picene)、テトラフェニレン (Tetraphenylene)、ベンゾ[a]アントラセン (Benz(a)anthracene)、ベンゾ[a]フルオレン (Benzo(a)fluorene)、ベンゾ[c]フェナントレン (Benzo(c)phenanthrene)、クリセン (Chrysene)、フルオランテン (Fluoranthene)、ピレン (pyrene)、テトラセン (Tetracene)、トリフェニレン (Triphenylene)、アントラセン (Anthracene)、フルオレン

(Fluorene)、フェナレン (Phenalene)、およびフェナントレン (phenanthrene)から選ばれる少くとも一種であることを特徴とする請求項1記載のMgB₂超伝導体の製造方法。

[請求項3] 前記多環芳香族炭化水素は、常温常圧で固体であり、かつ融点が分解温度よりも低いと共に、前記多環芳香族炭化水素における、炭素原子の数と水素原子の数の比は、C : Hが1 : 0.5から1 : 0.8の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2に記載のMgB₂超伝導体の製造方法。

[請求項4] 前記多環芳香族炭化水素の添加量が、MgB₂の理論もしくは実験生成量に対して0.05mol%~40mol%の範囲内であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに一項記載のMgB₂超伝導体の製造方法。

[請求項5] 前記混合物を金属管に充填し、加圧成形して熱処理することを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載のMgB₂超伝導体の製造方法。

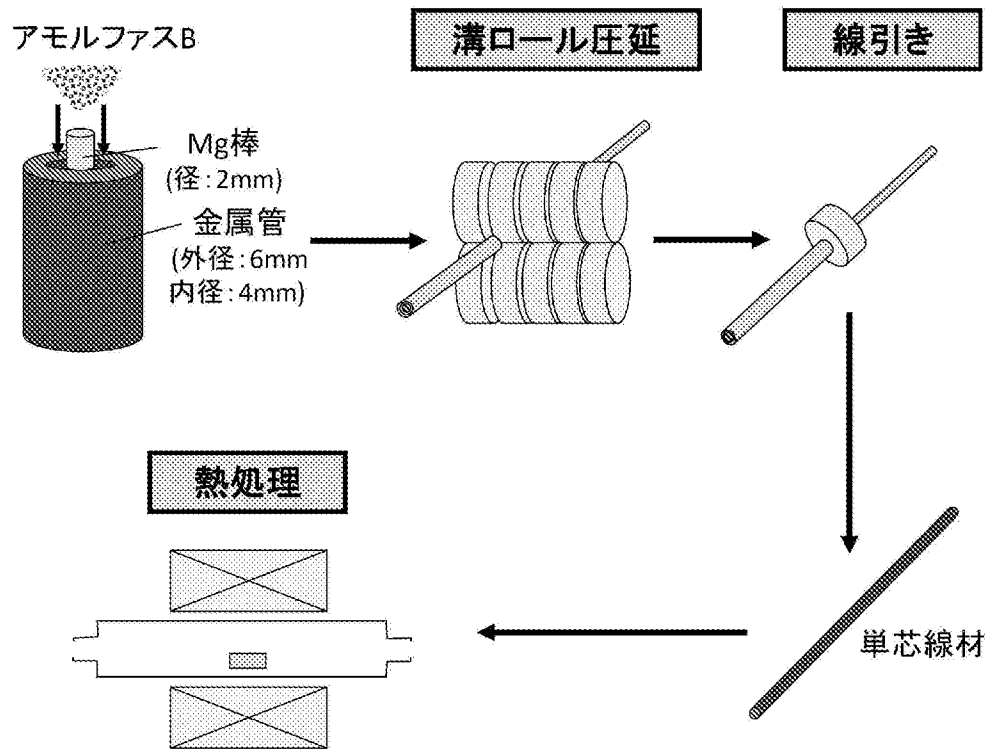
[請求項6] 前記多環芳香族炭化水素で覆われたB粉末とMg棒とを金属管に充填し、加圧成形して熱処理することを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載のMgB₂超伝導体の製造方法。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載のMgB₂超伝導体の製造方法により得られたMgB₂超伝導体であって、MgB₂コアが1本または複数本あるMgB₂線材であることを特徴とするMgB₂超伝導体。

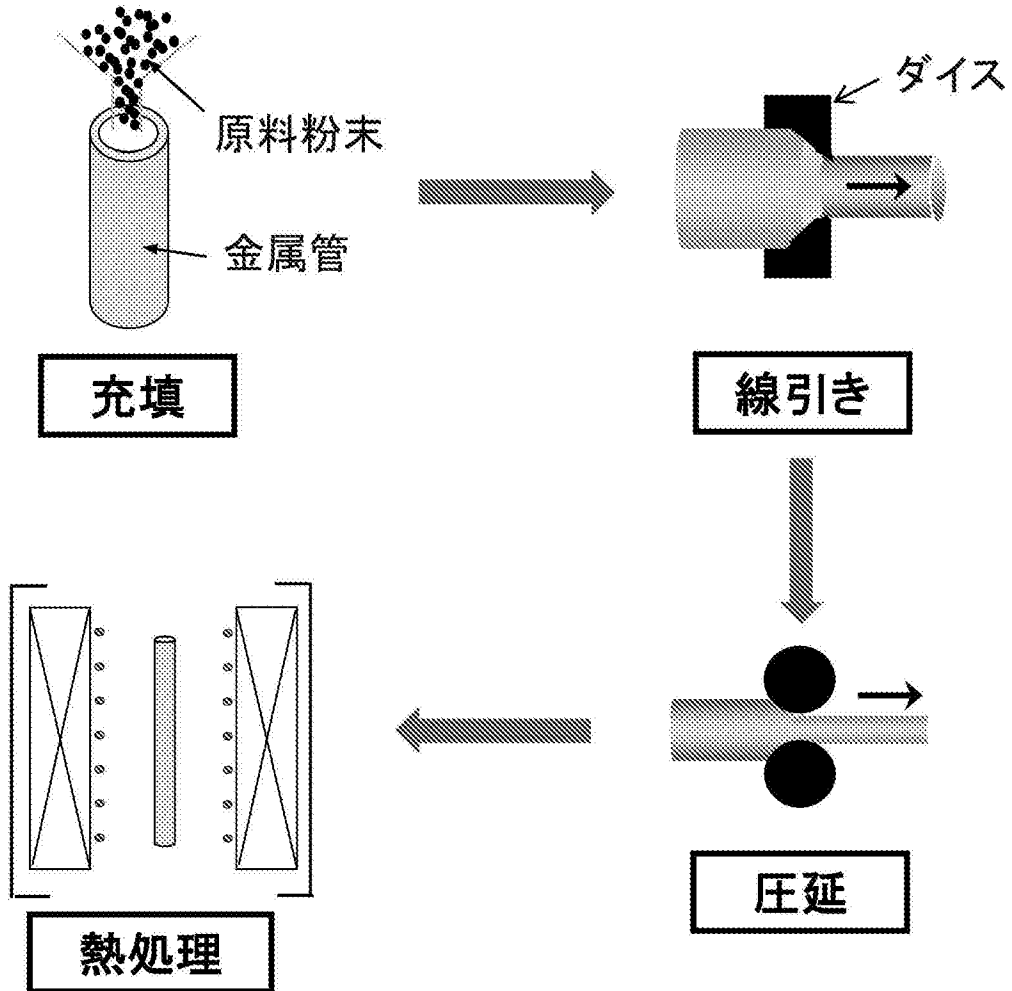
[請求項8] 請求項7に記載のMgB₂超伝導体であって、MgB₂コアが複数本ある多芯MgB₂線材であることを特徴とするMgB₂超伝導体。

[図1]

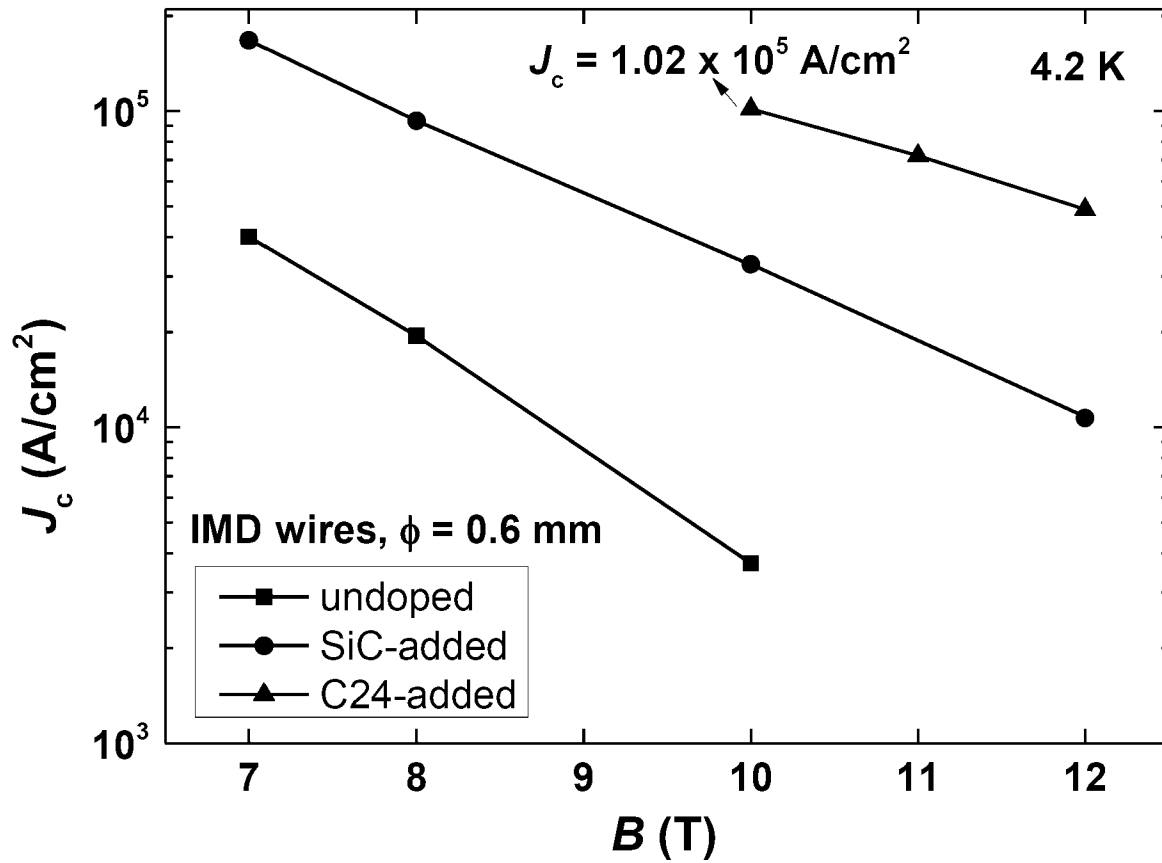
内部Mg拡散法



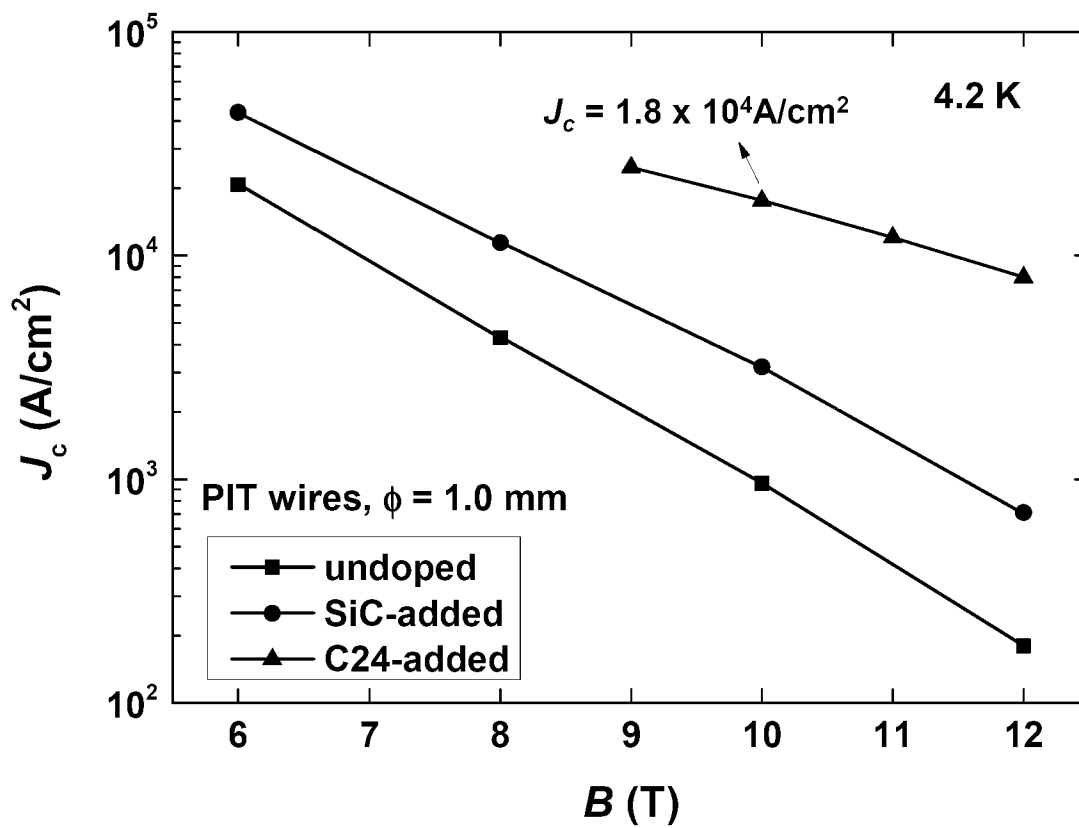
[図2]

パウダー・イン・チューブ(PIT)法

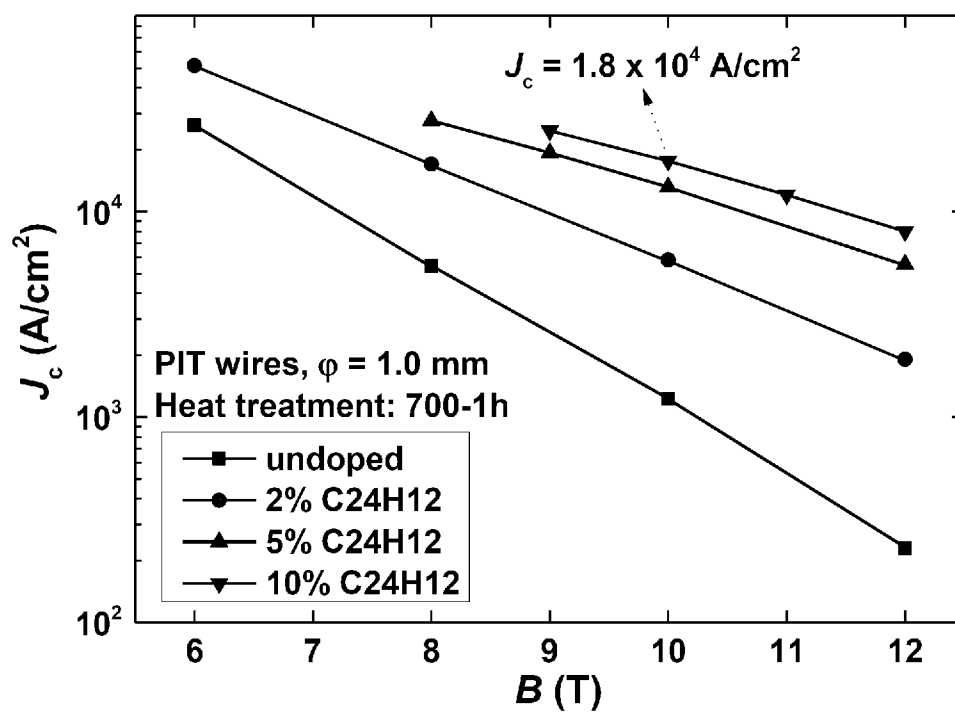
[図3]



[図4]

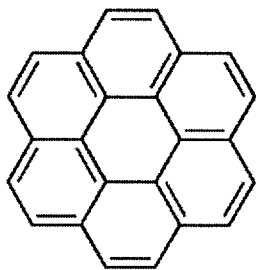


[図5]

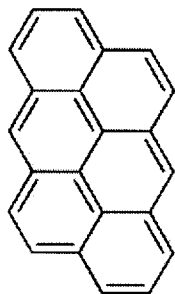


[図6]

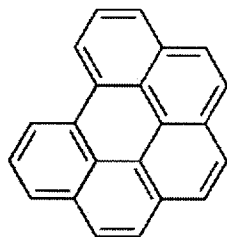
(a) Coronene
(or superbenzene)



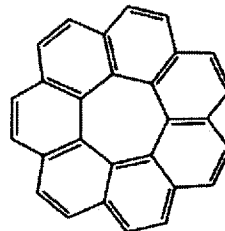
(b) Anthanthrene



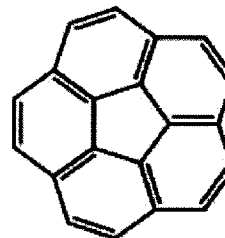
(c) Benzo(*ghi*)perylene



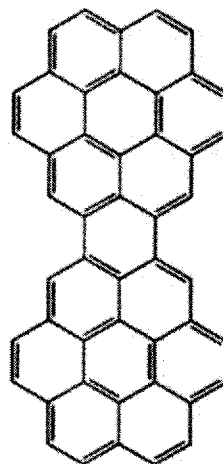
(d) Circulene



(e) Corannulene

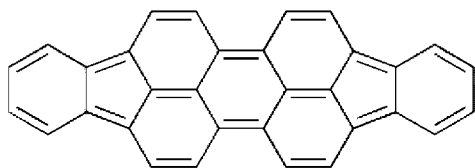


(f) Dicoronylene

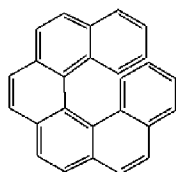


[図7]

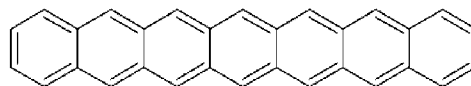
(g) Diindenoperylene



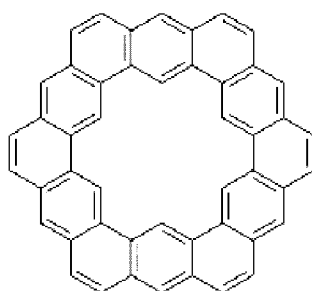
(h) Helicene



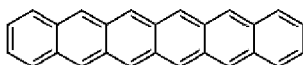
(i) Heptacene



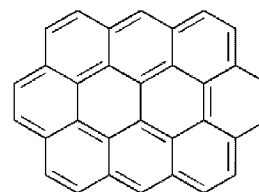
(k) kekulene



(j) Hexacene

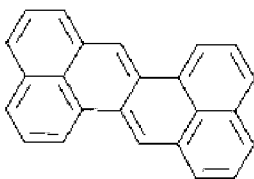


(l) Ovalene

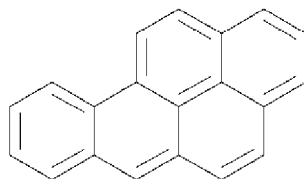


[図8]

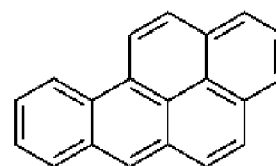
(m) Zethrene



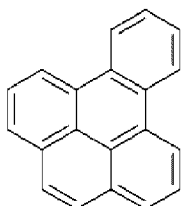
(n) Benzopyrene



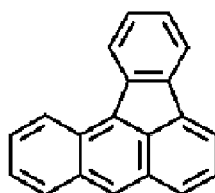
(o) Benzo(a)pyrene



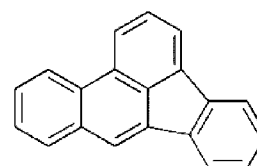
(p) Benzo(e)pyrene



(q) Benzo(a)fluoranthene

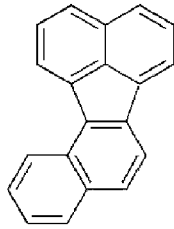


(r) Benzo(b)fluoranthene

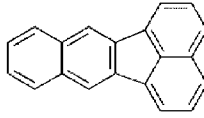


[図9]

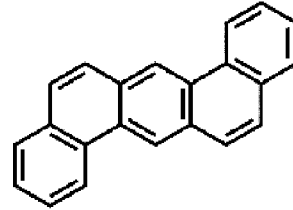
(s) Benzo(j)fluoranthene



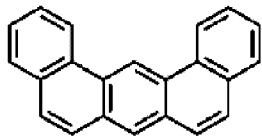
(t) Benzo(k)fluoranthene



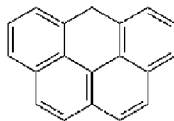
(u) Dibenz(a,h)anthracene



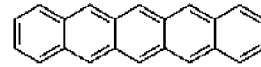
(v) Dibenz(a,j)anthracene



(w) Olypicene

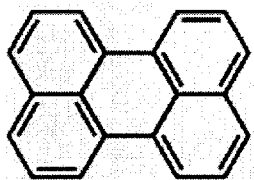


(x) Pentacene

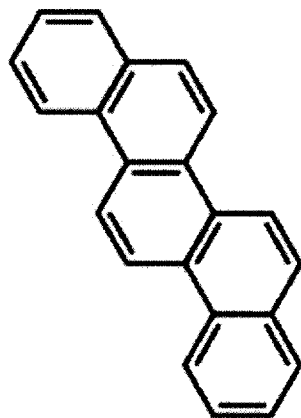


[図10]

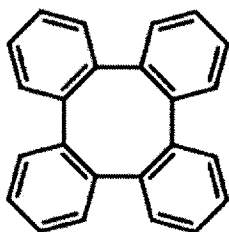
(y) Perylene



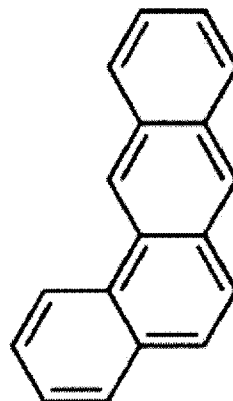
(z) Picene



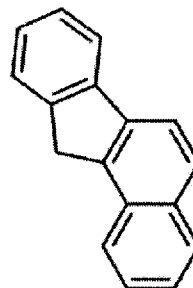
(aa) Tetraphenylene



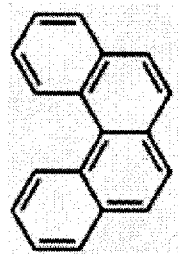
(ab) Benz(a)anthracene



(ac) Benzo(a)fluorene

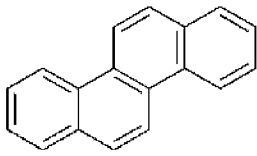


(ad) Benzo(c)phenanthrene

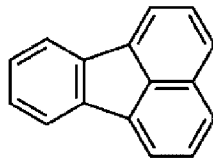


[図11]

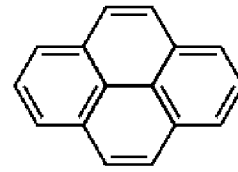
(ae) Chrysene



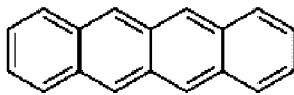
(af) Fluoranthene



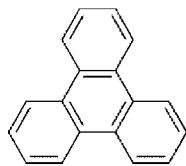
(ag) Pyrene



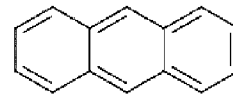
(ah) Tetracene



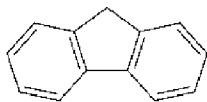
(ai) Triphenylene



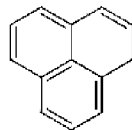
(aj) Anthracene



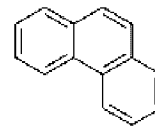
(ak) Fluorene



(al) Phenalene



(am) Phenanthrene



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B13/00(2006.01)i, C01B35/04(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, H01B12/04(2006.01)i, H01F6/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B13/00, C01B35/04, C01G1/00, H01B12/04, H01F6/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-16396 A (Hitachi, Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraphs [0005], [0006] & US 2013/0012395 A1	1-8
A	JP 2013-197072 A (Hitachi, Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), paragraphs [0011] to [0017]; fig. 1 & US 2014/0066313 A1 & EP 2642543 A1	1-8
A	JP 2004-307256 A (International Superconductivity Technology Center), 04 November 2004 (04.11.2004), paragraphs [0015] to [0026]; fig. 1 (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 March 2015 (13.03.15)	Date of mailing of the international search report 24 March 2015 (24.03.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, C01B35/04(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, H01B12/04(2006.01)i, H01F6/06(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01B13/00, C01B35/04, C01G1/00, H01B12/04, H01F6/06</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-16396 A (株式会社日立製作所) 2013.01.24, 段落 [0005]、[0006] & US 2013/0012395 A1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-197072 A (株式会社日立製作所) 2013.09.30, 段落 [0011] - [0017]、第1図 & US 2014/0066313 A1 & EP 2642543 A1</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2013-16396 A (株式会社日立製作所) 2013.01.24, 段落 [0005]、[0006] & US 2013/0012395 A1	1-8	A	JP 2013-197072 A (株式会社日立製作所) 2013.09.30, 段落 [0011] - [0017]、第1図 & US 2014/0066313 A1 & EP 2642543 A1	1-8	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
A	JP 2013-16396 A (株式会社日立製作所) 2013.01.24, 段落 [0005]、[0006] & US 2013/0012395 A1	1-8										
A	JP 2013-197072 A (株式会社日立製作所) 2013.09.30, 段落 [0011] - [0017]、第1図 & US 2014/0066313 A1 & EP 2642543 A1	1-8										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの											
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.03.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.03.2015</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>北嶋 賢二</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3586</p>	<table border="1"> <tr> <td>5N</td> <td>3792</td> </tr> </table>	5N	3792								
5N	3792											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-307256 A (財団法人国際超電導産業技術研究センター) 2004.11.04, 段落 [0015] - [0026]、第1図 (ファミリー なし)	1-8