

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-120860

(P2018-120860A)

(43) 公開日 平成30年8月2日(2018.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01B 13/00 (2006.01)	H01B 13/00	565F 4G047
C01G 1/00 (2006.01)	H01B 13/00	ZAA 5G321
	C01G 1/00	S

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2018-9546 (P2018-9546)	(71) 出願人	518027346
(22) 出願日	平成30年1月24日 (2018.1.24)		ブルカー オーエスティー エルエルシー
(31) 優先権主張番号	62/450,116		アメリカ合衆国 ニュージャージー 07
(32) 優先日	平成29年1月25日 (2017.1.25)		008, カーテレット, ミリク スト
(33) 優先権主張国	米国 (US)		リート 600
		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
		(74) 代理人	100181674
			弁理士 飯田 貴敏
		(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な熱処理を介する Nb₃Sn 超伝導ストランドにおけるストランド臨界電流密度の向上

(57) 【要約】

【課題】 超伝導材料およびそれらの製造のためのプロセスを提供すること。

【解決手段】 内部すず Nb₃Sn ストランドに対する新たな熱処理が記載される。熱処理は、Naussite 膜を用いて、相の体積分率を減少させ、これにより、その液状化を最小化し、最終的に、より良好に連結された Nb₃Sn をもたらす。熱処理は、最終 Nb₃Sn 反応ステージの他にただ 1 つだけのステージを要求する。この熱処理は、(16 T において) 28% の臨界電流密度の増大を可能にする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高電流密度 Nb₃Sn 超電導ワイヤを生成するための方法であって、

a. 0.2 mm ~ 2.0 mm の間のワイヤ外径に延伸される、Nb、Sn、Cu ならびに Ti およびまたは Ta のドーパントを含有する Cu クラッド内部すず Nb₃Sn 前駆体ワイヤを製造するステップと、

b. 熱処理反応を実行することであって、350 ~ 380 の間の Cu 拡散プラトーが、24 ~ 400 時間にわたって実行され、Nb₃Sn 反応プラトーが、620 超かつ 750 未満で 24 ~ 400 時間にわたって実行される、ステップとを含む、方法。

10

【請求項 2】

ステップ a) において、拡散バリア内の、および、拡散バリアを含む金属比は、

a) 50 ~ 65 % の Nb 面積割合であり、

b) 20 ~ 25 % の Sn 面積割合であり、

c) ドーパント要素は、

a. Ta の場合、Nb 割合の一部であって、Nb 7.5 重量% Ta の合金を伴い、または、

b. Ti の場合、面積で 1 ~ 2 % の Ti または Nb 47 重量% Ti ロッドであり、

d) Cu 割合は、残りである、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記 Cu 拡散プラトーの温度は、350 ~ 380 の間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 Cu 拡散プラトーの時間は、100 時間 ~ 400 時間の間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 Nb₃Sn 反応プラトーは、ドーパントが Ti である場合、620 ~ 680 の間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 Nb₃Sn 反応プラトーは、ドーパントが Ta である場合、650 ~ 700 の間である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記 Nb₃Sn 反応プラトーの温度は、50 時間 ~ 400 時間の間である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本願は、概して、超伝導材料およびそれらの製造のための処理に関する。より具体的には、本発明は、Nb₃Sn 超伝導ストランドにおける臨界電流密度を最大化するための熱処理を提供する。

40

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

Nb₃Sn 超伝導ストランドは、ブロンズプロセス [1]、パウダーインチューブ [2]、および内部すず [3] を含むいくつかの異なる処理によって製造され得る。内部すずプロセスに対し、拡散バリアは、ITER 融合プロジェクトに対して用いられていたような単一の非反応バリア [4] であり得るか、または、Rod Restack プロセス [5] におけるような複数の分散された反応性拡散バリアを有する。内部すず Nb₃Sn 超伝導ストランドは、図 1 に見られるような「サブ要素」12 と呼ばれる特徴のレイにお

50

いて（通常はドーピング目的のためのTiおよび/またはTaの合金化を伴って）Nb、CuおよびSnの延性金属合金を共延伸することによって製造され、これは、Cuジャケット11内に再積層されて、フル超伝導体ワイヤ前駆体10を形成する。これらの「グリーン（green）」コンポーネント（Nbフィラメント14、Nbバリア15、Cuマトリクス17、およびSn13コア）は、その後、超伝導体を形成するNb₃Sn形成[5]を活性化させるために、（通常は複数の温度保持を用いて）特定の熱処理を用いて反応させられる。この熱処理は、ストランドの最終的な超伝導特性に大きな影響を有し得ることが注目されてきた。内部すずNb₃Sn超伝導ワイヤの出現以来50年にわたり、Nb₃Sn反応熱処理は、類似した複数の温度/時間ステージパターンに従ってきた。過去において、Nb₃Snワイヤの熱処理は、相転移を経験する前にCu-Sn混合を均質化するよう設計され[6]、そして、多孔性を回避するように設計された[7]多くの温度保持（または滞留）を用いてきた。内部すずNb₃Snストランドのために、および、それらの使用のための正当化として歴史的に用いられてきた異なる滞留が以下に記載される。

10

20

30

40

50

【0003】

1. 初期すず混合滞留：210～215 : この滞留は、しばしば、227における純粋Snの融解温度を横断する前にCu-Sn混合を可能な限り多く均質化し、純粋Snを相に変態させる（その結果、その液状化を防ぐ）ために用いられる[8]。この滞留は、粒界を「湿潤」し、多孔性を防ぎ得ることが示唆されている。滞留の時間の長さは、典型的には、24～100時間である。

【0004】

2. ブロンズ相混合滞留：以下のいずれかである。(a)340 : この滞留は、低AC損失のために設計された比較的低いSn含量ストランドを有するストランドにおいて用いられる。この滞留は、相の形成温度を横断する前に可能な限り多く均質化することが示唆されており、これは、この相が多孔性に関係していることが暗示されているからという理由による[9]。(b)400 : この滞留は、最大臨界電流密度に対して設計された比較的高いSn含量を有するストランドに関連付けられている。図2に見られるように、この滞留は、相の融解温度[8]を横断する前に、相18を相19に変態させるために可能な限り多くCu-Snを混合することが示唆されている[10]。しかしながら、混合は、Sn-Nb-Cu3元膜20が許容するように、コアの内部の代わりに、フィラメント内で起こること[4]が期待されていることが言及されるべきである。

【0005】

3. 架橋予防滞留：450 : この滞留は、低AC損失に対して設計された比較的低いSn含量のストランドを有するストランドにおいて用いられる。この滞留は、（所望される場合に）フィラメントの架橋を妨げ得る著しい量の多孔性を生成し得ることが報告されている[11]。

【0006】

4. フィラメントパック滞留の全体を通したブロンズの分散：575 : この滞留は、Nb₃Snを形成するための反応が行われる前にフィラメントを包囲する相を均質化する、フィラメント内の最小Nb₃Sn形成とSn均一分散との間の折衷案として報告された[10]。

【0007】

5. Nb₃Sn反応滞留：620～700 : この最終滞留は、Nb₃Sn反応ステージであり、NbがCuの存在時にSnと反応して、Nb₃Snを形成する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

（発明の概要）

第1の局面において、本発明は、高電流密度Nb₃Snワイヤを生成するための方法を提供し、該方法は、(a)0.2mm～2.0mmの間のワイヤ外径に延伸される、Nb

、S n、C uならびにT iおよびまたはT aのドーパントを含有するC uクラッド内部
 ずN b₃ S n前駆体ワイヤを製造することと、(b)熱処理反応を実行することであって
 、3 5 0 ~ 3 8 0 の間のC u拡散プラトーが、6 2 0 超かつ7 5 0 未満であって
 2 4 ~ 4 0 0時間にわたって保持されるN b₃ S n反応プラトーへと進む前に、2 4 ~ 4
 0 0時間にわたって提供される、ことと、を特徴とする。いくつかの場合において、a)
 において、拡散バリア内の、および、拡散バリアを含む金属比は、例えば、5 0 ~ 6 5 %
 のN b面積割合、2 0 ~ 2 5 %のS n面積割合であり得、ドーパント要素は、T aの場合
 、N b割合の一部であって、N b 7 . 5重量% T aの好ましい合金を伴い、または、T
 iの場合、面積で約1 ~ 2パーセントのT iまたはN b 4 7重量% T iロッドとして利
 用され、C u割合は残りであり得る。

10

【0009】

C u拡散プラトーの温度は、好ましくは、3 5 0 ~ 3 8 0 の間であり得る。C u拡
 散プラトーの時間は、好ましくは、1 0 0 ~ 4 0 0時間の間であり得る。N b₃ S n反
 応プラトーは、a)におけるドーパントがT iの場合、好ましくは、6 2 0 ~ 6 8 0 の
 間であり得る。N b₃ S n反応プラトーは、a)におけるドーパントがT aの場合、好ま
 しくは、6 5 0 ~ 7 0 0 の間であり得る。N b₃ S n反応プラトーの温度は、好まし
 くは、5 0 ~ 4 0 0時間であり得る。

【0010】

第2の局面において、本発明は、本明細書中に記載された方法によって生成された高電
 流密度N b₃ S n超伝導ワイヤを提供する。

20

例えば、本発明は、以下の項目を提供する。

(項目1)

高電流密度N b₃ S n超伝導ワイヤを生成するための方法であって、

a . 0 . 2 mm ~ 2 . 0 mmの間のワイヤ外径に延伸される、N b、S n、C uならび
 にT iおよびまたはT aのドーパントを含有するC uクラッド内部ずN b₃ S n前駆体
 ワイヤを製造するステップと、

b . 熱処理反応を実行することであって、3 5 0 ~ 3 8 0 の間のC u拡散プラトー
 が、2 4 ~ 4 0 0時間にわたって実行され、N b₃ S n反応プラトーが、6 2 0 超かつ
 7 5 0 未満で2 4 ~ 4 0 0時間にわたって実行される、ステップと

を含む、方法。

30

(項目2)

ステップa)において、拡散バリア内の、および、拡散バリアを含む金属比は、

a) 5 0 ~ 6 5 %のN b面積割合であり、

b) 2 0 ~ 2 5 %のS n面積割合であり、

c) ドーパント要素は、

a . T aの場合、N b割合の一部であって、N b 7 . 5重量% T aの合金を伴い、
 または、

b . T iの場合、面積で1 ~ 2 %のT iまたはN b 4 7重量% T iロッドであり、

d) C u割合は、残りである、上記項目に記載の方法。

(項目3)

上記C u拡散プラトーの温度は、3 5 0 ~ 3 8 0 の間である、上記項目のいずれか
 に記載の方法。

40

(項目4)

上記C u拡散プラトーの時間は、1 0 0時間 ~ 4 0 0時間の間である、上記項目のい
 ずれかに記載の方法。

(項目5)

上記N b₃ S n反応プラトーは、ドーパントがT iである場合、6 2 0 ~ 6 8 0 の
 間である、上記項目のいずれかに記載の方法。

(項目6)

上記N b₃ S n反応プラトーは、ドーパントがT aである場合、6 5 0 ~ 7 0 0 の

50

間である、上記項目のいずれかに記載の方法。

(項目7)

上記Nb₃Sn反応プラトーの温度は、50時間～400時間の間である、上記項目のいずれかに記載の方法。

(摘要)

内部すずNb₃Snストランドに対する新たな熱処理が記載される。熱処理は、Nausite膜を用いて、相の体積分率を減少させ、これにより、その液状化を最小化し、最終的に、より良好に連結されたNb₃Snをもたらす。熱処理は、最終Nb₃Sn反応ステージの他にただ1つだけのステージを要求する。この熱処理は、(16Tにおいて)28%の臨界電流密度の増大を可能にする。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

本明細書に添付される図面において：

【0012】

【図1】図1は、分散バリア内部すずストランドの図示である。

【0013】

【図2】図2は、膜の形態におけるNausite成長を示す部分的に反応させられたサブ要素の顕微鏡写真である。

【0014】

【図3】図3は、Nausite形成の結果としての非連結Nb₃Snを示す完全に反応させられたサブ要素の顕微鏡写真である。

20

【0015】

【図4】図4は、相の液状化の後の高速Nausite成長を示す部分的に反応させられたサブ要素の顕微鏡写真である。

【0016】

【図5】図5は、種々の温度における時間の関数としてのNausite膜厚さのプロットである。**でマークされた値は、その後確認される予測値である。

【0017】

【図6】図6は、Nausite膜を通したCuフラックスのプロットである。

【0018】

【図7】図7は、35μmのサブ要素直径を有するワイヤのI_c増大のプロットである。

30

【0019】

【図8】図8は、以前の熱処理および提案される熱処理を用いたワイヤのサブ要素の内部の銅含量のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

(好ましい実施形態の説明)

長年にわたり、図3に示されているように、一部のNb₃Snは、主要リングから非連結21で終わり[12]、したがって、電流輸送に寄与することができないことが注目されてきた。この非連結は、(Nb_{0.75}Cu_{0.25})Sn₂として識別されるSn-Nb-Cu3元相[13]の結果であり、“Nausite”と呼ばれ、これは、熱処理の間における2つの場合において形成される。

40

【0021】

1.Nausiteの第1の形成は、Cu/NbフィラメントパックとCu-Snコアとの間に位置するリング(または膜)の形状を有する(図2において見られる)。このNausite膜20は、408(Cu-Sn相またはCu₆Sn₅の融解温度)未満で形成される。形成されたとき、Nausite膜は、Cuがコアへと拡散することを可能にし、その一方で、Snが外向きに拡散することをブロックする。このようなCu拡散は、相を消費し、より高い融点を有する相のより多くを生成するために有益である。不都合なことに、膜は、時間と共に成長し、より多くのNausiteを生成し、これは

50

、既述の非連結 Nb₃Sn をもたらず。このステージが 210 ~ 215 内部すず混合滞留ステージによって先行されるかまたはされないかは、それほど重要ではないように見られる。

【0022】

2. Nausite 22 の第 2 の形成は、相の液状化に応じて 408 超で起こり、図 4 に示されているように、これは、非常に大きな粒で現れる。液体は、Nb フィラメントを侵食し、すぐさま Nausite 大きな断片 23 を生成し、これは、(前述のように)非連結 Nb₃Sn をもたらず。

【0023】

本明細書中に記載される新規な熱処理プロセスは、Cu の最大量をコアの中に拡散させ (を可能な限り消費し、それにより、液状化を防止し)、その一方で同時に、膜としての Nausite の成長を抑制するために、有利に Nausite 膜を用いる。

10

【0024】

本明細書中に記載される新規な熱処理プロセスと上述の従来技術のものとの間の差異は、本明細書中に記載される新規な熱処理プロセスが、相変態または多孔性に焦点を当てていないことである。むしろ、本熱処理プロセスは、Cu がコアへと拡散して、の液状化を可能な限り防ぐことを促進するために、Nausite 膜の形成に焦点を当てている。

【0025】

Nausite 膜は、400 ~ 350 の間で 8 時間ほどの短さで形成され得る。図 5 は、時間の関数としての Nausite 膜の厚さの成長を示している。Nausite 相は、非連結 Nb₃Sn を生成するので、より低い温度が所望されるが、この膜は、300 未満で継続的に成長するようには見えない。いったん膜が形成されると、Cu 拡散は活性化され、400 ~ 370 の間の温度に弱く依存している拡散が図 6 に示されている。Cu 拡散は、350 未満で非実際的な量まで低速化することが注目されるべきである。

20

【0026】

本明細書中に記載されている熱処理プロセスは、100 時間よりも長い時間にわたる約 350 ~ 380 の Cu 拡散滞留でブロンズ相混合滞留として以前に教示されていたものを置換することを推奨している。例えば、104 時間にわたる 370 の 1 つの滞留は、46% の Nausite 層の厚さの低減をもたらす。Nausite の低減された形成および増大した Cu 拡散に起因して、この熱処理は、図 7 に示されているように 35 μm のサブ要素サイズを有するワイヤの (16 T における) 臨界電流密度を 27% だけ向上させた。さらに、150 時間にわたる 360 の滞留は、54% の Nausite 層の厚さの低減をもたらす (臨界電流密度は測定されていない)。

30

【0027】

より高い温度において、Nausite 膜は素早く成長するので、可能な限り多くの Cu がコアの中に拡散して、相ブロンズから相ブロンズへの変換を最大化するために、熱処理滞留は、350 ~ 380 の間にあり、かつ、100 時間よりも長い時間であることが推奨される。滞留時間の実際的な制限は、最大約 400 時間までである。好ましい実施形態において、熱処理プロセスは、370 °C / 104 時間 + 665 °C / 50 時間の熱処理を特徴とし得る。

40

【実施例】

【0028】

(実施例 1)

熱処理プロセスの効率性を提供するという目的のために、それは、一連の分散バリア RRP (登録商標) スtrand 上で実行された [14]。これらの Strands は、同じ最終直径 0.7 mm に対して同じ設計から製造されたが、標準熱処理シーケンス、すなわち、室温から 25 / 時間のランプレートでの 210 までのランプ、48 時間にわたる 210 での滞留、50 / 時間のランプレートでの 400 までのランプ、48 時間にわたる 400 での滞留、75 / 時間のランプレートでの 650 までのランプ、50 時間

50

にわたる 650 での滞留、を用いて熱処理されたときには、超電導特性においてある範囲を有する。図 7 は、4.2 K における、標準熱処理と修正された Cu 混合滞留を用いた熱処理とに対する 12 T の印加磁場内での臨界電流 (I_c) を示しており、修正された Cu 混合滞留を用いた熱処理は、室温から 25 / 時間のランプレートでの 370 までのランプ、104 時間にわたる 370 の滞留、75 / 時間のランプレートでの 650 までのランプ、50 時間にわたる 650 の滞留というものであった。この特定のワイヤは、新たな熱処理が適用されたときに、12 T における臨界電流の 15% の増加および 15 T における臨界電流の 27% の増加を見た。この熱処理は、標準熱処理において生成されるものよりも 46% 薄い Na₂SiF₆ 膜を生成し、図 8 に示されているようにコア内の Cu 含量を 9% 増大させた。

10

【0029】

正確なランプレートは、熱処理プロセスの結果に対して目立った効果を有しない。ランプレートは、概して、可能な限り高速であって、その一方で、物体の均質な加熱を可能にするように選定される。すなわち、より低速のランプレートは、より大きな磁気コイルのために用いられる。ランプレートの実際的な範囲は、1 / 時間 ~ 75 / 時間である。

【化 1】

参考文献

- [1] A. R. Kaufmann and J. J. Pickett, "Multifilament Nb₃Sn Superconducting Wire," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 58–58, Jan. 1971.
- [2] C. van Beijnen and J. Elen, "Multifilament Nb₃Sn superconductors produced by the E.C.N. technique," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 15, no. 1, pp. 87–90, Jan. 1979.
- [3] Y. Hashimoto, K. Yoshizaki, and M. Tanaka, "Processing and properties of superconducting Nb₃Sn filamentary wires," *Proc. Fifth Int. Cryog. Eng. Conf. ICEC*, no. Kyoto, 1974.
- [4] R. Schwall, G. Ozeryansky, D. Hazelton, S. Cogan, and R. Rose, "Properties and performance of high current density Sn-core process MF Nb₃Sn," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 19, no. 3, pp. 1135–1138, May 1983.
- [5] M. Field, J. Parrell, Y. Zhang, and S. Hong, "Critical current density in Nb₃Sn superconducting wire," U.S. Patent Publication 2006/0081307 A1, 20-Apr-2006.
- [6] N. Higuchi, K. Tsuchiya, C. J. Klamut, and M. Suenaga, "Superconducting Properties of Nb₃Sn Multifilamentary Wires Fabricated by Internal Tin Process," in *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, A. F. Clark and R. P. Reed, Eds. Springer US, 1984, pp. 739–746.
- [7] E. Gregory, G. M. Ozeryansky, and M. Suenaga, "Some Effects of Porosity and Hip'ing on Critical Currents in Internal-Tin-Processed Multifilamentary Nb₃Sn Wires," Brookhaven National Lab., Upton, NY (United States), BNL-46846; CONF-9110306--1, Jan. 1991.
- [8] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer, "The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results," *Intermetallics*, vol. 34, pp. 142–147, Mar. 2013.
- [9] S. Cogan, S. Kwon, J. Klein, and R. Rose, "Fabrication of large diameter external-diffusion processed Nb₃Sn composites," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 19, no. 3, pp. 1139–1142, May 1983.
- [10] A. McInturff and D. Larbalestier, "Effect of metallurgical history on ' $J_c(5T)$ ' in surface diffused multifilamentary Nb₃Sn," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 11, no. 2, pp. 259–262, Mar. 1975.

20

30

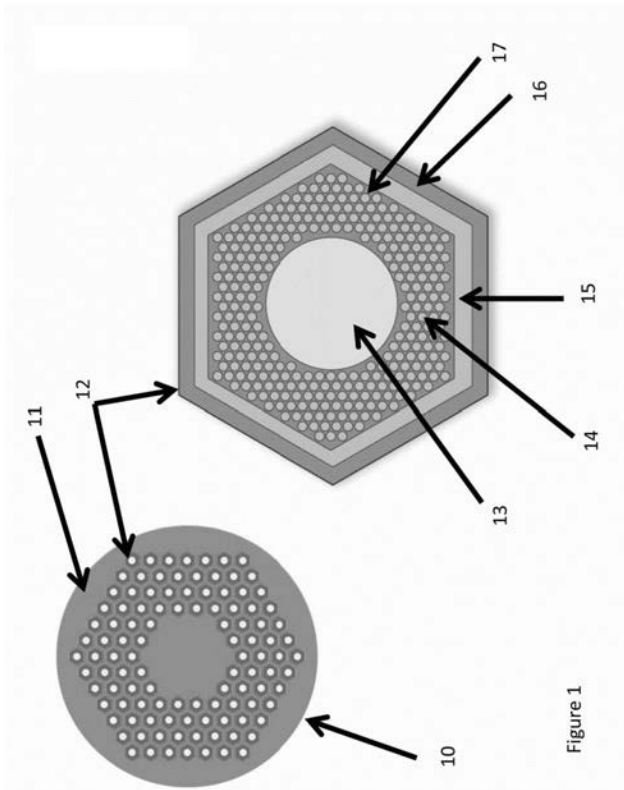
40

【化 2】

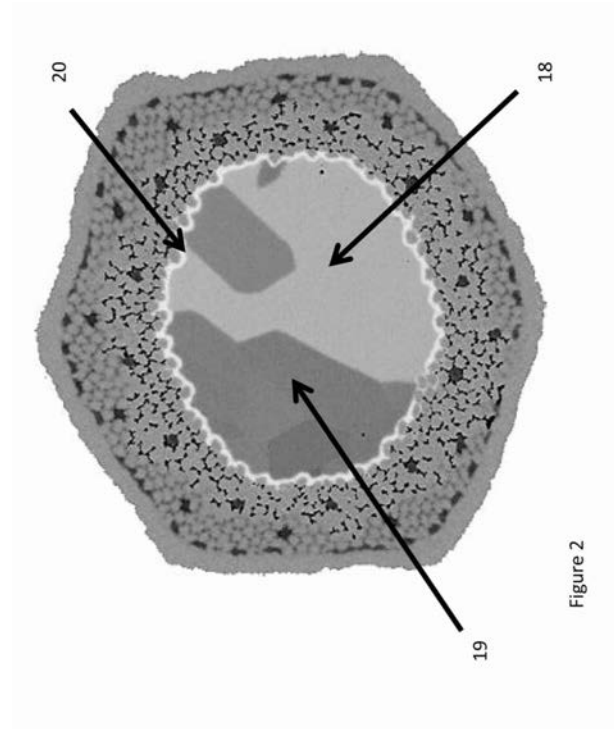
- [11] E. Gregory, E. A. Gulko, and T. Pyon, "Improvements in the properties of internal-tin Nb_3Sn ," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 7, no. 2, pp. 1498–1503, Jun. 1997.
- [12] J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field, P. Cisek, and S. Hong, "High field Nb_3Sn conductor development at Oxford Superconducting Technology," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 13, no. 2, pp. 3470–3473, 2003.
- [13] S. Martin, A. Walnsch, G. Nolze, A. Leineweber, F. Léaux, and C. Scheuerlein, "The crystal structure of $(\text{Nb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sn}_2$ in the Cu-Nb-Sn system," *Intermetallics*, vol. 80, pp. 16–21, Jan. 2017.
- [14] M. Field, J. Parrell, Y. Zhang, and S. Hong, "Critical current density in Nb_3Sn superconducting wire," U.S. Patent 7,368,021 B2, 06-May-2008.

10

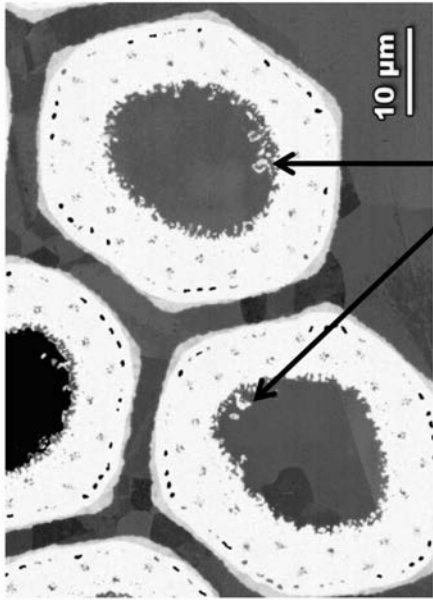
【図 1】



【図 2】



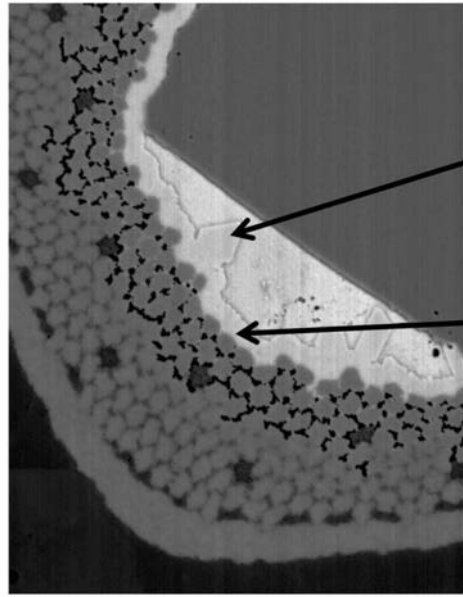
【 図 3 】



21

Figure 3

【 図 4 】



23

22

Figure 4

【 図 5 】

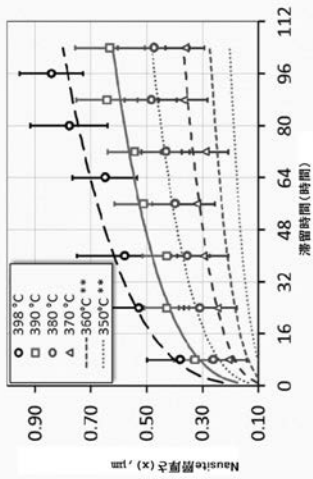


Figure 5

【 図 6 】

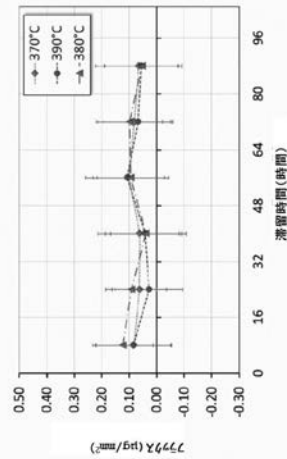


Figure 6

【 図 7 】

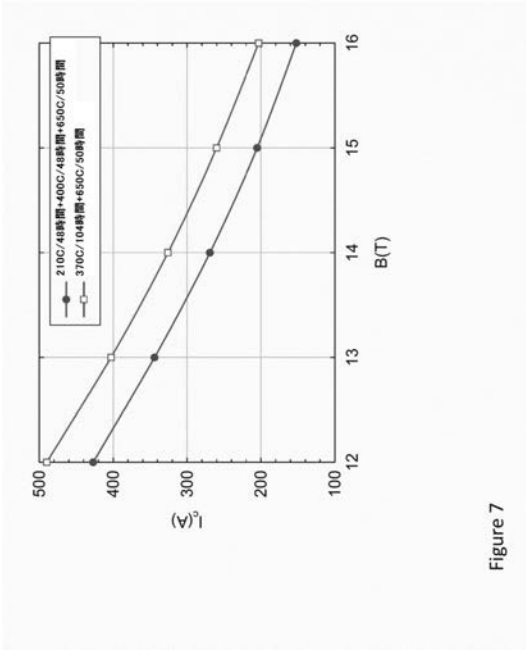


Figure 7

【 図 8 】

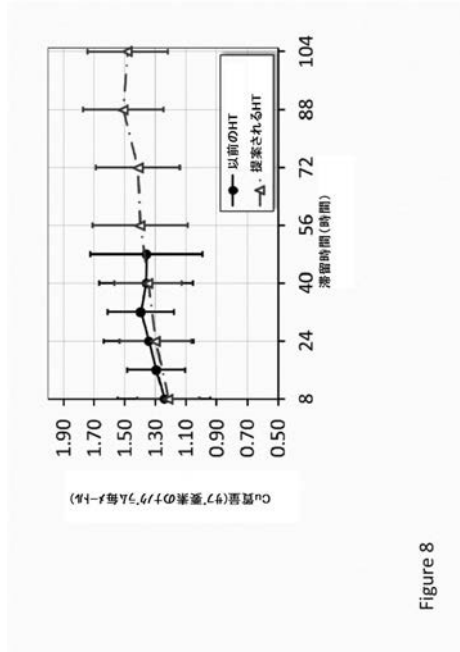


Figure 8

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル フィールド
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07030, ホーボークン, グランド ストリート 1
021, ナンバーピーエイチエイチ

(72)発明者 ハンピン ミャオ
アメリカ合衆国 ニュージャージー 08820, エジソン, ビスコ ドライブ 6

(72)発明者 カルロス サナブリア
アメリカ合衆国 フロリダ 32304, タラハシー, コンチネンタル コート 1228

(72)発明者 ジェフリー パレル
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07092, マウンテンサイド, ピーチ ツリー レー
ン 1128

Fターム(参考) 4G047 JA06 JC01 KA01 KA20 KB04 LB01
5G321 AA11 DC11 DC32 DC33

【外国語明細書】

2018120860000001.pdf