

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3848449号

(P3848449)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 13/00 (2006.01)

H O 1 B 13/00 5 6 5 D

C 2 2 C 5/06 (2006.01)

C 2 2 C 5/06 Z

H O 1 B 12/10 (2006.01)

H O 1 B 12/10 Z A A

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-314892	(73) 特許権者	306013120
(22) 出願日	平成9年11月17日(1997.11.17)		昭和電線ケーブルシステム株式会社
(65) 公開番号	特開平11-149833		東京都港区虎ノ門1丁目1番18号
(43) 公開日	平成11年6月2日(1999.6.2)	(72) 発明者	引地 康雄
審査請求日	平成16年6月25日(2004.6.25)		神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 隆代
			神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
		(72) 発明者	廣田 徹
			神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
		(72) 発明者	田中 顯
			神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀または銀基合金マトリックス中に複数本の酸化物超電導フィラメントを配置し、その外側にシース材を配置した後、圧延加工を施してテープ状の酸化物超電導線を製造する方法において、前記シース材として0.3重量%以下のMgを含み、かつ(Mg+Sb)が0.1~0.8重量%であるAg-Mg-Sb合金を用い、前記圧延加工の途中で550~800℃の温度で0.5時間以上の熱処理を施すことを特徴とする酸化物超電導線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超電導線およびその製造方法に係り、特に、パウダー・イン・チューブ法の一つである銀シース法において、その機械的特性および超電導特性を向上させることのできる酸化物超電導線およびその製造方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

Bi系の酸化物超電導体は、高い臨界温度(Tc)を有し、Tcが液体窒素温度を越えることから、エレクトロニクス、電力輸送、強磁界発生等の分野での実用化が期待されており、現在ではその臨界電流密度(Jc)も実用レベルに達しつつある。

【0003】

10

20

酸化物超電導体の本格的な実用化のためには、線材化技術を確立することが不可欠であり、長尺でJcの高い線材を製造し得る有力な方法としてパウダー・イン・チューブ法の一つである銀シース法が知られている。

【0004】

シース材として銀を使用するのは、加工性に優れる上、熱処理中に内部の酸化物と反応せず、また銀が実質的に酸素透過機能を有することによる。

【0005】

この方法は、酸化物超電導体の構成元素を所定のモル比で配合した混合粉末や仮焼粉末を銀パイプ中に充填し、これを伸線加工等により線状に加工した後、この複数本を銀または銀基合金パイプ中に収容して更に伸線加工や圧延加工を施してテープ状に成形した後、熱処理を施すことにより酸化物超電導体の複合多心線を製造するものである。

10

【0006】

上記の熱処理は複数回施され、この熱処理の間に圧延加工を施して酸化物超電導体の結晶粒のa-b面を線材の軸方向に強く配向（結晶のc軸が板面に垂直に配向）させることにより、Jcの向上を図ることが行われているが、テープ状に成形後の最終的な熱処理（原料粉を酸化物超電導体に合成することを目的とする）以外は、加工硬化したシース材の軟化を目的として300℃以下の温度で施されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上述べた銀シース法により製造された酸化物超電導線においては、冷間圧延処理の終了時点におけるテープ線材の超電導体コア（フィラメント）とシース材との接触界面は、線材の軸方向にその厚さが波形状に変動してうねつた状態になり、超電導体コアが、シース材と接触する界面はくびれた状態になる。一般に、このような状態はソーセージングと呼ばれている。

20

【0008】

超電導体コアにソーセージングが発生すると、後段の工程である含酸素雰囲気下における熱処理時に超電導体の結晶粒の配向性が悪くなるため、結局、線材の超電導特性が劣化する。

【0009】

また、ソーセージングは、超電導体コアに多数のノッチが刻設されているような状態でもあるため、線材の機械的特性が劣化するという問題も起こってくる。

30

従来、このようなソーセージングの発生を抑制するために、次のような処置が採られている。例えば、冷間圧延における1パス当りの圧下率を低くする方法、異周速圧延やクロス圧延などの特殊圧延を適用する方法などである。

【0010】

しかしながら、これらの対策は、いずれの場合であっても、超電導体コアに十分な圧縮力を印加することが困難であるため、結果として、得られた線材の臨界電流密度が低下するという問題を引き起こす。

【0011】

本発明は、銀シース法における以上の問題を解決するためになされたもので、シース材と超電導体コアとの硬度さを低減させることにより、ソーセージングの発生を低減し、さらに、超電導体コアに十分な圧縮力を加えることにより、超電導特性と機械的特性のいずれも向上させることのできる酸化物超電導線およびその製造方法を提供することを目的とする。

40

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本願請求項1の酸化物超電導線は、銀または銀基合金マトリックス中に複数本の酸化物超電導フィラメントを配置した酸化物超電導線において、マトリックスの外側にMg、Al、Sb、Zn、Zr、Y、Niから選択された少なくとも1種以上の添加元素の酸化物粒子を析出させた銀基合金を配置したものである。

50

【0013】

以上の発明において、超電導線の機械的強度をより向上させるために、銀基合金マトリックスに、Mg、Al、Sb、Zn、Zr、Y、Niから選択された少なくとも1種以上の添加元素の酸化物粒子を析出させた銀基合金を用いることが好適する。

【0014】

具体的には、外層および／またはマトリックスの添加元素量は、0.05～0.8重量%である酸化物超電導線が提供される。

【0015】

また、以上の酸化物超電導線は、本願請求項4の酸化物超電導線の製造方法により容易に製造することができる。

10

【0016】

この酸化物超電導線の製造方法は、銀または銀基合金マトリックス中に複数本の酸化物超電導フィラメントを配置し、その外側にシース材を配置した後、圧延加工を施してテープ状の酸化物超電導線を製造する際に、シース材としてMg、Al、Sb、Zn、Zr、Y、Niから選択された少なくとも1種以上の添加元素を含有する銀基合金を用い、圧延加工の途中で添加元素の酸化物粒子を析出させる熱処理を施すものである。

【0017】

この場合、原料粉を酸化物超電導体に合成するための最終的な熱処理は当然施される。

【0018】

以上の発明においても、超電導線の機械的強度をより向上させるために、銀基合金マトリックスに、Mg、Al、Sb、Zn、Zr、Y、Niから選択された少なくとも1種以上の添加元素を含有する銀基合金を用いることが好適する。

20

【0019】

具体的には、圧延加工の途中で施される熱処理は、550～800℃の温度で0.5～250時間の範囲内で施される。

【0020】

以上述べた酸化物超電導線の好適する製造方法は、銀または銀基合金マトリックス中に複数本の酸化物超電導フィラメントを配置し、その外側にシース材を配置した後、圧延加工を施してテープ状の酸化物超電導線を製造する際に、シース材として0.3重量%以下のMgを含み、かつ(Mg+Sb)が0.1～0.8重量%であるAg-Mg-Sb合金を用い、圧延加工の途中で550～800℃の温度で0.5時間以上の熱処理を施すものである。

30

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】

まず、共沈法により作成した粉末を仮焼成して得られた原料粉末（酸化物超電導前駆体粉末）をAgまたはAg合金パイプ中に充填する。この原料粉末は、例えば、Bi系（2223）相（Bi：Sr：Ca：Cu＝2：2：2：3のモル比を示す。以下同じ。）の場合、ほぼ（Bi+Pb）：Sr：Ca：Cu＝2：2：2：3のモル組成比を有し、所定の粒度に調整されたものである。

40

【0023】

次いで、伸線加工を施して断面六角形状の複合線（A）を製造する。

【0024】

この複合線（A）の複数本を、Ag合金パイプ中に収容した後、伸線加工を施して断面円形の複合線（B）を製造する。

【0025】

次に、この複合線（B）に伸線加工および圧延加工を施してテープ状線材を製造した後、このテープ状線材に、中間熱処理を含む圧延加工および二次熱処理を順次施す工程により酸化物超電導線を製造する。

50

【0026】

以上の圧延加工途中の中間熱処理を施すことにより、Ag合金内に含有されている添加元素は内部酸化して酸化物となりAg母相の中に析出する。すなわち、熱処理工程が終了した時点でAg合金は析出硬化型合金に転化するため、シース材の機械的強度が向上する。

【0027】

従って、熱処理工程終了に続く圧延処理においては、従来に比べてその圧縮力を高めることができ、超電導体コアはより大きな圧縮力で圧縮されて高密度化し、その結果、得られた線材の超電導特性は向上する。

【0028】

シース材に用いるAg合金は、AgにMg、Al、Sb、Zn、Zr、Y、Niの1種または2種以上が含有されている組成のものであって、これら元素の含有量は0.05～0.8重量%の範囲内にあることが好ましい。

10

【0029】

含有量が0.05～0.8重量%より少なくなると、前記した熱処理工程における酸化物の析出量が少なくなってシース材としての強度は低下しはじめ、また0.8重量%よりも多い場合は、シース材の展延性が低下しはじめて以後の圧延処理が困難になるからである。

【0030】

熱処理工程は、多芯線材にある程度の圧延を行ったのちに行われる。そしてこの熱処理工程終了後には、引き続き、所定形状のテープ線材にするまでの圧延処理が行われる。

20

【0031】

この熱処理工程は、含酸素雰囲気下において温度550～800℃で0.5～250時間行うことが好ましい。

【0032】

処理温度が550℃より低いかまたは熱処理時間が0.5時間より短くなると、含有元素の内部酸化は十分に進まないでシース材の強度が高くなり、処理温度が800℃より高くなると、この時点で、超電導体が生成してしまい、最終的に得られる線材の超電導特性は著しく低下し、また処理時間が250時間よりも長くなると、逆にシース材の強度低下を招くようになるからである。

【0033】

30

圧延処理が終了したテープ線材に対しては、所定酸素濃度の雰囲気下における熱処理が行われて目的とする酸化物超電導線が得られる。このときの熱処理は、800～850℃の温度で50～200時間行えばよい。

【0034】

【実施例】

以下本発明の実施例について説明する。

【0035】

実施例1

純Agパイプ中に、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2.0:2.0:3.0のモル組成比で仮焼成された平均粒径3μm以下の酸化物超電導前駆体粉末を充填し、これに伸線加工を施して断面六角形状の複合線(A)を製造した。

40

【0036】

この複合線(A)の55本を、その側面を当接して、0.2重量%のMgおよび0.3重量%のSbを含有し、残部が不可避免的な不純物からなるAg-Mg-Sb合金からなる内径φ15mm、厚さ1mmのAg合金パイプ中に収容し、伸線加工を施して複合線(B)を製造した後、厚さ0.4mmまで圧延加工を施してテープ状線材を製造した。

【0037】

次いで、このテープ状線材に、700℃で1時間の熱処理を施し、さらに0.22mmまで圧延加工を施した後、840℃で150時間の熱処理を施してテープ状の酸化物超電導線を製造した。

50

【0038】

この場合、Mgは主として強度向上のために添加したもので、添加量が0.05重量%未満であると強度が不十分となり、添加量が0.3重量%を越えると伸びが低下する。一方、Sbは主として加工性を改善するために添加したもので、添加量が0.05重量%未満であると加工性の改善効果が小さく、添加量が0.8重量%を越えると加工性が逆に低下し、強度も低下する。

【0039】

以上の方法で製造した酸化物超電導線の特性を以下に示す。

【0040】

臨界電流値	(I_c : 77 K, 0 T)	20.5	(A)	10
臨界電流密度	(J_c : 77 K, 0 T)	11100	(A/cm ²)	
破断強度	(σ : R. T.)	140	(MPa)	
界面の荒れ性	(COV)	0.0224		

ここで、COVは以下の式で定義した。

【0041】

COV = (超電導体コアの厚さの標準偏差) / (超電導体コアの厚さの平均値) 比較例1
実施例1における複合線(B)のAg-Mg-Sb合金パイプの代わりに純Agパイプを用い、かつ圧延加工途中の熱処理を行わずに、すなわち、酸化物粒子の析出処理を施さないで、他は同一条件でテープ状の酸化物超電導線を製造した。以上の方法で製造した酸化物超電導線の特性を以下に示す。

20

【0042】

臨界電流値	(I_c : 77 K, 0 T)	10.5	(A)
臨界電流密度	(J_c : 77 K, 0 T)	6000	(A/cm ²)
破断強度	(σ : R. T.)	50	(MPa)
界面の荒れ性	(COV)	0.0367	

比較例2

実施例1における複合線(B)のAg-Mg-Sb合金パイプの代わりに、0.1重量%のMgを含有したAg-Mg合金パイプを用い、他は比較例1と同一条件(圧延加工途中の熱処理を行わない)でテープ状の酸化物超電導線を製造した。以上の方法で製造した酸化物超電導線の特性を以下に示す。

30

【0043】

臨界電流値	(I_c : 77 K, 0 T)	13.2	(A)
臨界電流密度	(J_c : 77 K, 0 T)	9700	(A/cm ²)
破断強度	(σ : R. T.)	109	(MPa)
界面の荒れ性	(COV)	0.0462	

以上の結果から次のことが明らかとなる。

【0044】

(イ) 本発明のように、圧延処理の途中に熱処理工程を導入すると、超電導体コアのソーセージング発生は低減する。これは、熱処理によりシース材の強度が上がり、シース材と超電導体コアとの強度差が減少するからである。

40

【0045】

(ロ) また、本発明により製造された線材は、比較例に比べて超電導特性と機械的特性のいずれもが大幅に向上している。これは、熱処理によりシース材の強度が上がり、そのため超電導体コアに大きな圧縮力を印加できるようになって超電導体コアを高密度化、高配向化できるためである。

【0046】

【発明の効果】

上記構成により、本発明の酸化物超電導線およびその製造方法によれば、超電導体コアのソーセージング発生を低減することができ、そのことによって、超電導特性と機械的特性のいずれもが向上した酸化物超電導線が得られたため、その工業的価値は極めて大である。

50

フロントページの続き

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平08-171822 (JP, A)
特開平08-022721 (JP, A)
特開平08-077844 (JP, A)
特開平08-241635 (JP, A)
特開平03-129610 (JP, A)

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