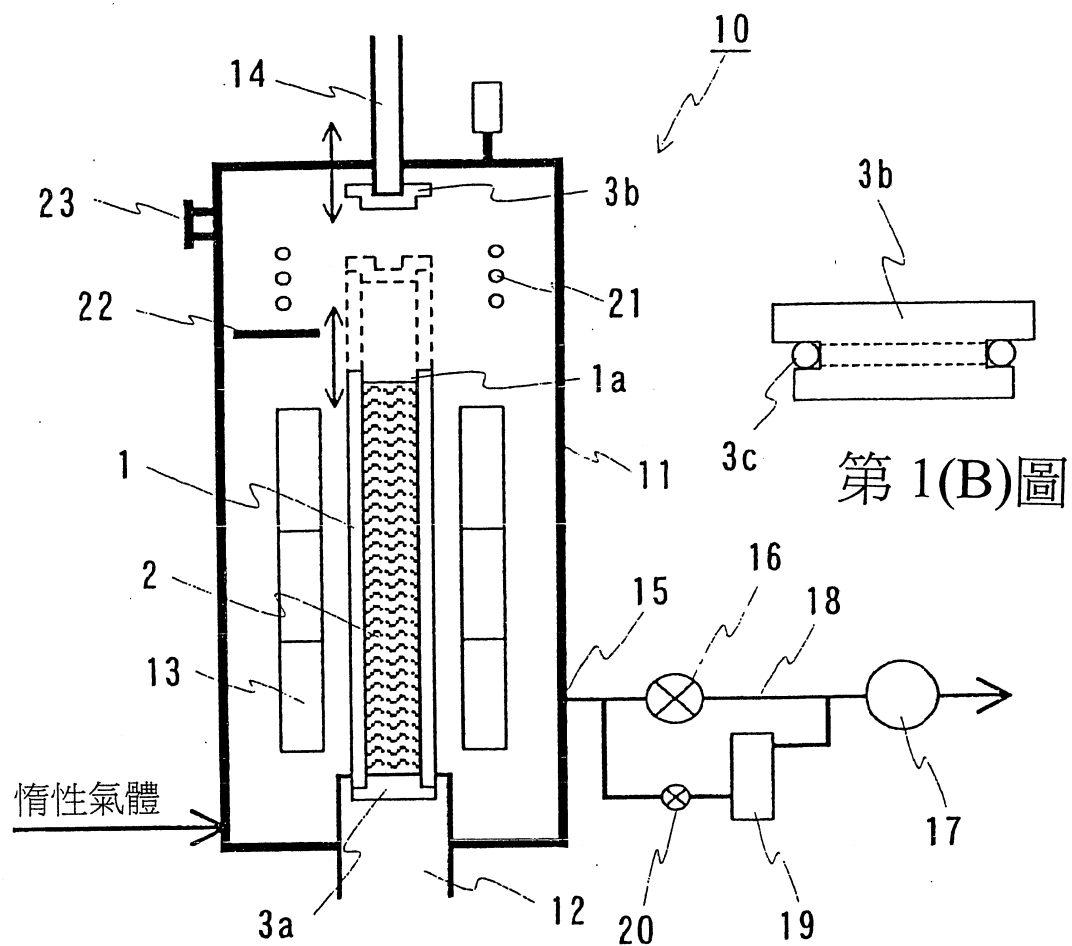
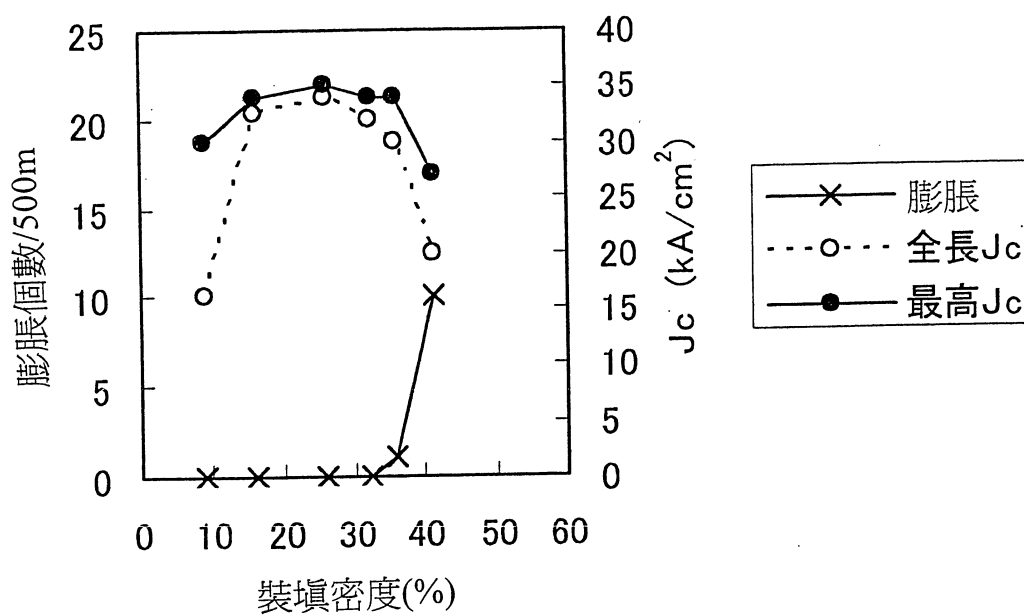


拾壹、圖式：

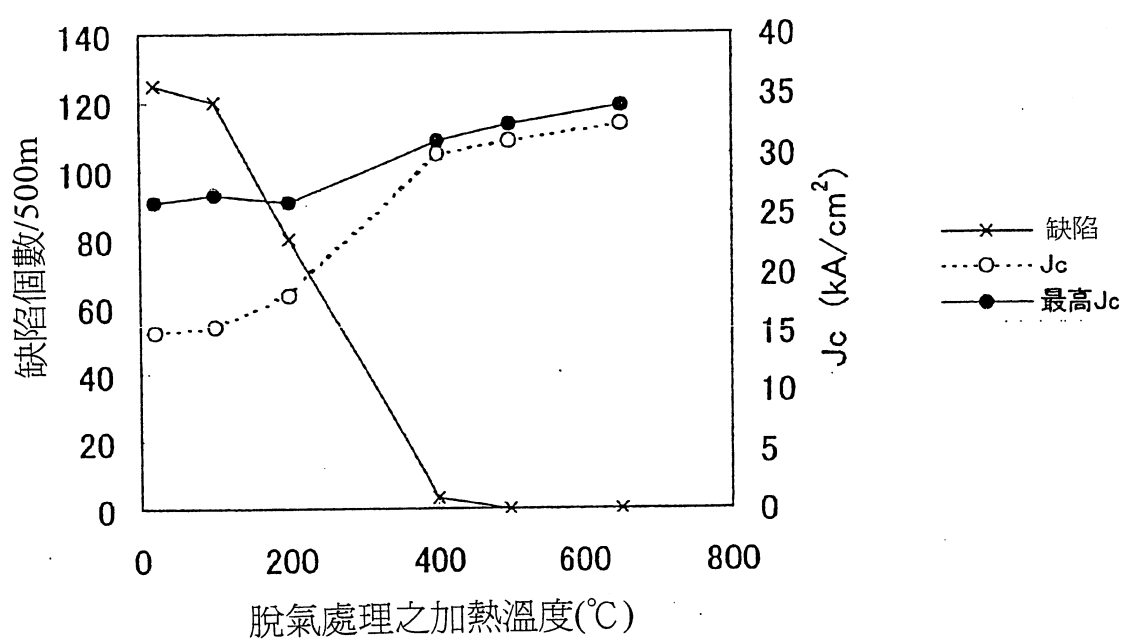


第 1(A)圖

第 1(B)圖

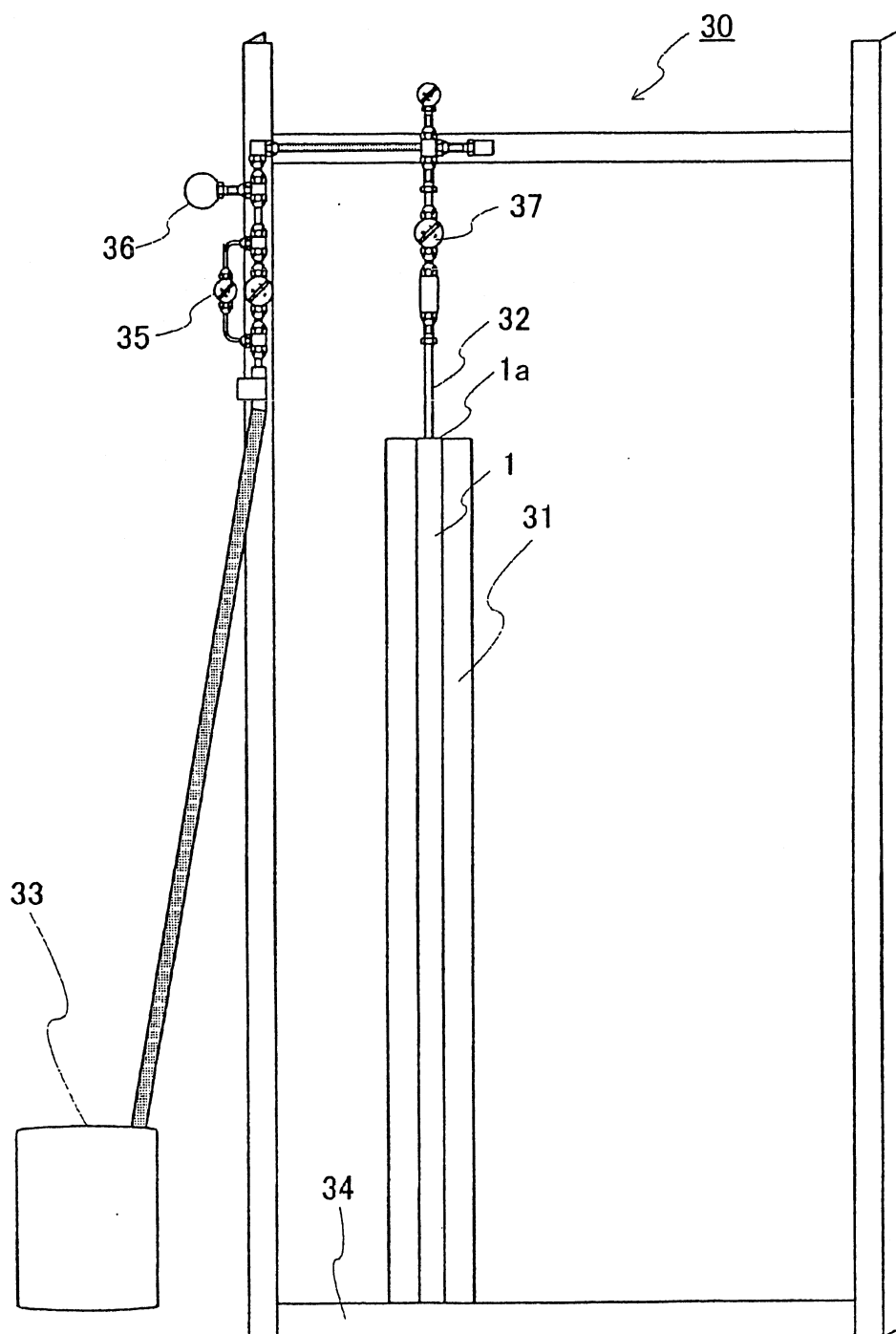


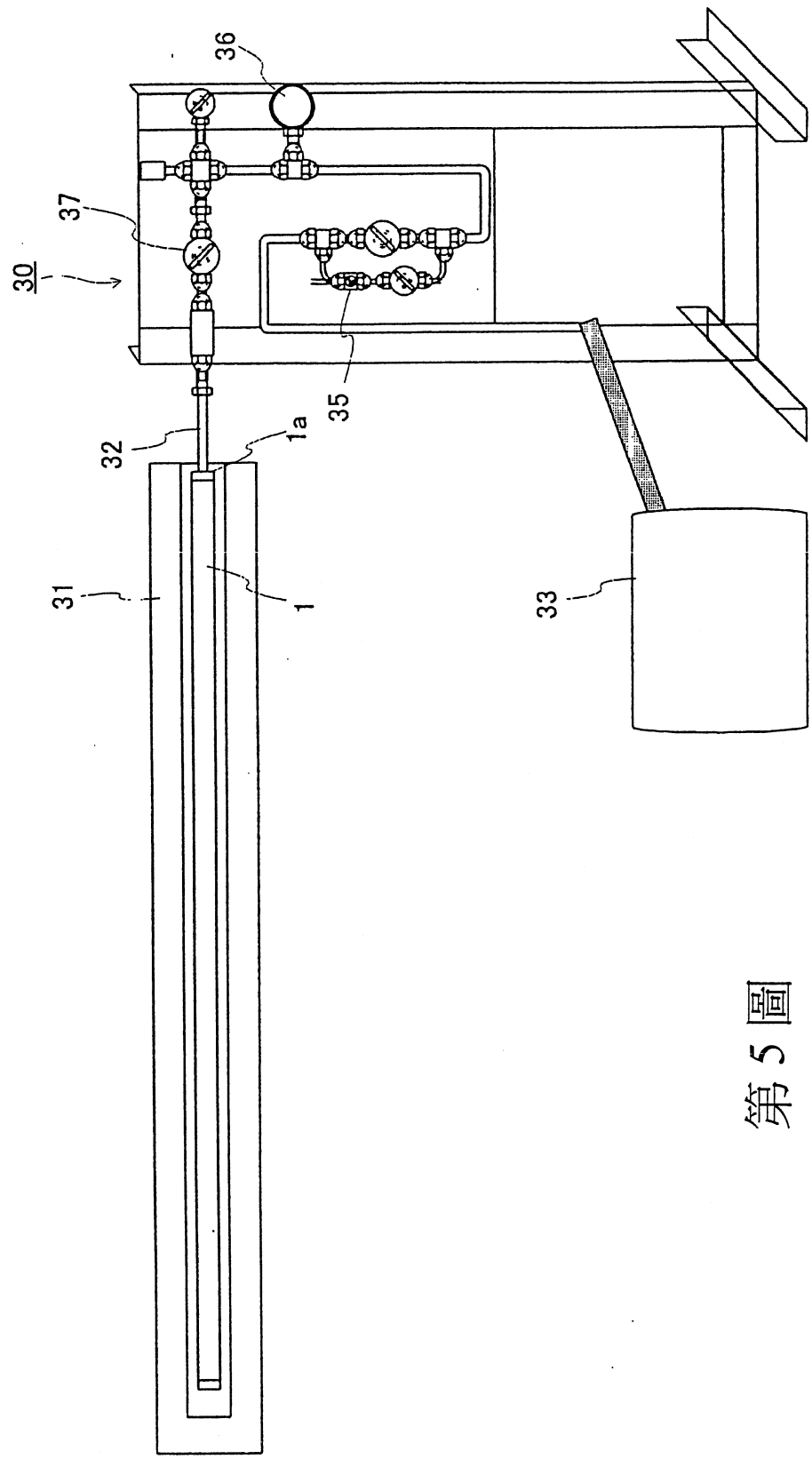
第2圖



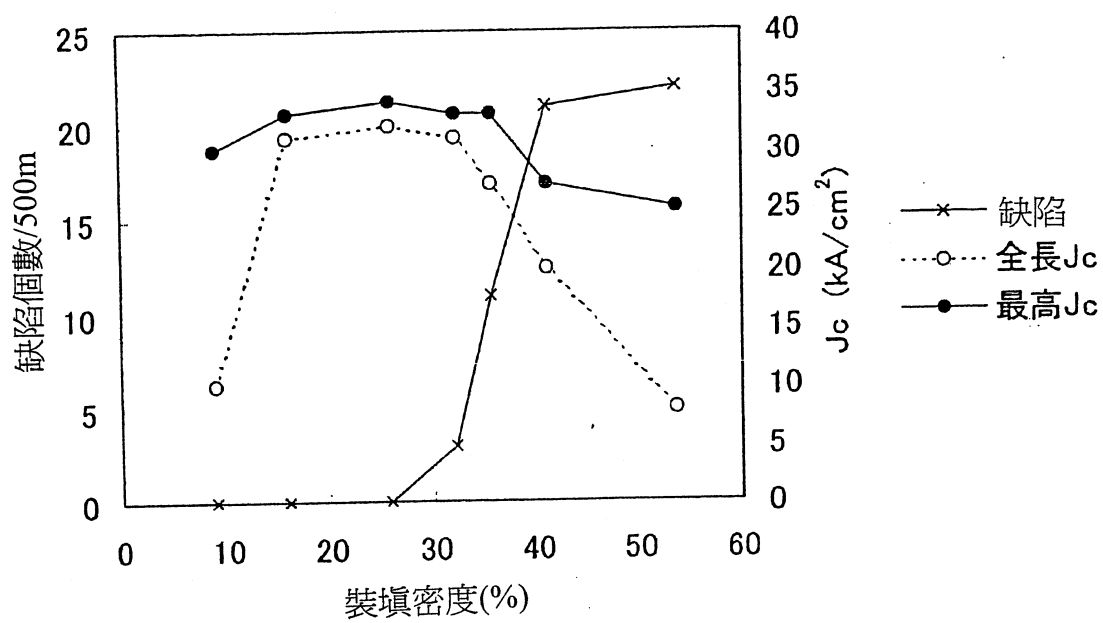
第 3 圖

第 4 圖





第5圖



第 6 圖

發明專利說明書

(2006 年 09 月 06 日修正)

※ 申請案號：92121120

※ 申請日期：92-08-01

※IPC 分類：H01B ¹²/₀₄, ¹³/₀₀

壹、發明名稱：(中文/英文)

超導體線材之製造方法

MANUFACTURING PROCESS OF SUPERCONDUCTOR MATERIALS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友電氣工業股份有限公司(住友電氣工業株式会社)

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文)

岡山紀男/Norio OKAYAMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大阪府大阪市中央區北浜四丁目 5 番 33 號

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/Japan

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

綾井直樹/Naoki Ayai

住居所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市此花區島屋一丁目 1 番 3 號

住友電氣工業株式会社 大阪製作所內

c/o Osaka Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd.

1-3, Shimaya 1-chome, Konohana-ku, Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.08.05 特願 2002-227040

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明係有關超導體線材製造方法之事項。特別是縱然長尺寸的線材，也能在燒結時抑制膨脹與結合性之降低，因而得以提高超導體線材臨界電流密度(J_c)的製造方法。

(二)先前技術

迄今，已知有管內粉末法可以 $Bi2223$ 相等氧化物超導體，來製造長尺寸帶狀線材之技術。此方法係先將超導體相之原料粉末，裝填在銀質等金屬管內。接著將裝妥原料粉末的金屬管拉線加工製成包覆線材。將多包覆線材成束放入銀質等金屬管內，再作拉線加工而成多芯線材。再將多芯線材予以滾壓加工而成帶狀線材。將帶狀線材施以一次熱處理，就生成所要的超導體相。繼將此帶狀線材再度滾壓後，施以二次熱處理，以促進超導體相諸結晶粒子間之相互結合。對於此等二次之塑性加工與熱處理，亦有僅作一次者，通常都在含氧氣 7~21%容積百分比的空氣中進行。由此就提出金屬護鞘內有多條超導體細絲的帶狀線材。

然而，先前技術在進行上述一次熱處理、二次熱處理時，殘留在原料粉末內的氣體會逸出，而使超導體在其結晶間產生空隙，或使氣體與原料粉末發生結合，而偏析出非晶相，而妨礙超導體結晶間之結合，以致發生臨界電流密度降低的問題。此外，氣體也會發生局部性的聚集情形，而產生膨脹等缺陷的問題。

因此，日本專利特開平 6-342607 號公報揭示，在拉線加

工後，應在減壓空氣下以 $550^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ 施行熱處理，以去除原料粉末吸附的氣體。然而，在此技術係先作拉線加工後再作熱處理，因先經拉線加工後之金屬管內粉末密度已增大，會使通氣性變差的關係，使氣體難於逸出，致有不能充分行使脫氣處理之困難。又，在減壓下之金屬管端開口因沒有封閉，致在熱處理後的金屬管末端，會有空氣等經由末端進入管內之虞。

日本專利特開平 6-176635 號公報揭示，對於裝填氧化物粉末於金屬管內的作業，應在真空中或相對濕度 30% 以下的空氣中進行。不過，在此技術，會有空氣殘留在金屬管內的情形。而此殘留空氣係在上述一次熱處理與二次熱處理的階段時產生，而引起發生膨脹、妨礙結晶相互間之結合，成為臨界電流密度降低之原因。

另外，日本專利特開平 6-309967 號公報揭示，應使氧化物超導體粉末做成的桿狀成形體，在 $200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 間持續加熱，並在 $1/10^3\text{Torr}(0.13\text{Pa})$ 以下的減壓狀況下，進行真空封裝於金屬管內的作業。不過，在此技術，裝填入金屬管內者，因並不是粉末而是桿狀成形體的關係，其通氣性較差，有導致脫氣無法充分達到金屬管中央部位的問題。此外，桿狀成形體在拉線加工過程中，會有不均勻變形之情形，致在金屬管內生成空隙，而降低臨界電流密度。雖然，加熱溫度愈高，氣體之排出會愈好，但在低於 $1/10^3\text{Torr}$ 的減壓空氣中加熱到 800°C 時，粉末就有分解的情形發生。故實際上，頂多只能加熱到 $700^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的程度，致無

法進行充分的熱處理。

(三)發明內容

因此，本發明之主要目的，係提供能在金屬管內進行充分的脫氣，而能提昇臨界電流密度的超導體線材製造方法。

本發明係將氧化物超導體之原料粉末，以 10%以上 40%以下之裝填密度裝填於金屬管內，然後在減壓狀況下封閉金屬管之端部，再將已封入上述原料粉末的金屬管進行拉線加工的製程為其特徵。

又，本發明的超導體線材之製造方法係，將由氧化物超導體所形成的原料粉末，或將由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成之原料粉末，裝填入金屬管內之製程；以及將已裝填上述原料粉末的金屬管，在 400℃以上 800℃以下加熱的製程；將上述已加熱金屬管內部減壓至 100Pa 以下之製程；在上述減壓狀況下將金屬管端部開口封閉之製程；及將已封入上述原料粉末的金屬管施以拉線加工的製程；均為本發明所提供。另外，對上述原料粉末之裝填密度範圍，作 10%以上 40%以下之規定。

此外，本發明也提供由氧化物超導體所形成的原料粉末或由經熱處理成為超導體的前驅體所形成的原料粉末，在裝填入金屬管之前，也可以先進行 400℃以上 800℃以下熱處理之製程。

超導體原料粉末裡會含有空氣與在下述原料粉末製造過程(通常指，從混合到燒結止的製程)中吸附的氣體(有水蒸氣、碳素、碳氫化合物等氣體)以及過剩的氧氣等。

在先前的技術，這些氣體是在線材化後之最後熱處理製程(第一熱處理、第二熱處理)之階段，由原料粉末逸出之際，使超導體在其結晶間產生空隙，或與原料粉末結合而偏析出非晶相。而，這些空隙或非晶相就妨礙結晶間之結合而使臨界電流密度降低。又，從原料粉末逸出之氣體，也會有不被排出而停留在金屬管之情形，而導致產生線材膨脹之缺陷。

因此，本發明首先，將超導體原料粉末裝填至金屬管之後，進行減壓脫氣處理，使原料粉末含有的氣體或成為氣體來源的水分等加以氣化，從金屬管內排出。此時，要使原料粉末具有不妨礙氣體從金屬管排出之良好通氣性，就作原料粉末裝填密度之規定。

又，將超導體原料粉末用上述裝填率裝填入金屬管，並在加熱後，將金屬管內部在減壓狀態下封閉金屬管端部的作法，可將已經脫氣處理的金屬管，防止其含有水分或二氧化碳等的空氣之再度侵入。

此外，將氧化物超導體所形成的原料粉末或由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成的原料粉末，在作裝填於金屬管之製程前，提供有 400°C 以上 800°C 以下的熱處理製程，可使原料粉末含有氣體或成為氣體來源的水分等，得到更進一步的去除效果。

(四)實施方式

以下就本發明的實施情形作一說明。又，在所有圖面中，凡屬相同項目者，均給以相同符號，以避免作重複說明

。又，圖中的尺寸比例，與說明的尺寸比例，並不一定會一致。

1.製造程序之概要

超導體線材之製造製程，通常依「原料粉末之調配→包覆線材之製造→多芯線材之製造→滾壓成帶狀線材之製造→熱處理」之順序來進行。必要時，可將滾壓與熱處理重複作多次。例如，在「多芯線材之製造」作業後，再進行「一次滾壓製成帶狀線材→一次熱處理→帶狀線材之二次滾壓→二次熱處理」。本發明超導體線材之製造方法，特別就，包覆線材之製造條件作出規定，提供了「將調配好的原料粉末裝填入金屬管內→加熱脫氣處理→減壓脫氣處理→在已脫氣好狀況下封閉金屬管→拉線加工」的製程。至於其他需用的製程，則與先前的技術相同。

2.原料粉末

在本發明，用以裝填金屬管的原料粉末，係定為由氧化物超導體所形成之原料粉末，或由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成的原料粉末。具體的說，有按設定的組成比混合而成之複合氧化物粉末(由前驅體所形成的粉末)與將此粉末燒結加以研磨之粉末(由氧化物超導體所形成粉末)等等。更具體的說，以 Bi2212、Bi2223 等複合氧化物為例，就 Bi2223 言，其原料粉末如果使用前驅體時，則經燒結就使原料容易變成一體，並會更提升臨界電流密度而受好評。而就 Bi2213 言，使用氧化物超導體配成之原料粉末時，也會提升臨界電流密度而受好評。

最後，就製造 Bi2223 系超導體線材之方法，舉 1 例說明如次。如果開始原料是使用鉍 (Bi)、鋇 (Sr)、鈣 (Ca)、銅 (Cu) 時，就將這些粉末在 $700^{\circ}\text{C} \sim 870^{\circ}\text{C}$ 及大氣壓空氣或減壓空氣下，燒結 10~40 小時，至少進行 1 次。至於其他的方法，已有公開的硝酸鹽水溶液噴霧熱解法、液膠凝膠法等。用這些方法製造時，就比 Bi2223 相更易得到以 Bi2212 相為主成分的原料粉末 (Bi2212、 Ca_2CuO_3 、 Ca_2PbO_4 等混合物)。

具體的組成比為 $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Sr}_c\text{Ca}_d\text{Cu}_e$ 時，以能滿足 $a+b:c:d:e=1.7 \sim 2.8:1.7 \sim 2.5:1.7 \sim 2.8:3$ 之比例者為宜。其中以 Bi 或 $\text{Bi}+\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$ 為中心組成者較為適宜。尤其以 Bi 在 1.8 附近、Pb 在 0.3~0.4、Sr 在 2 附近、Ca 在 2.2 附近、Cu 在 3.0 附近者為宜。

此外，必要時，在裝填粉末入金屬管的製程前，先在 400°C 以上 800°C 以下施以熱處理，則能更有效的去除原料粉末所含之氣體與會成為氣體來源之粉末所吸附的水分等等。

3. 金屬管

金屬管之材質，可由銀 (Ag)、銅 (Cu)、鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、鉻 (Cr)、鈦 (Ti)、鉬 (Mo)、鎢 (W)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd)、銠 (Rh)、銱 (Ir)、鈳 (Ru)、銱 (Os) 等金屬擇用，或者以上述金屬為基礎成分組成之合金為宜。

4. 裝填密度

在本發明，原料粉末之裝填入金屬管的裝填密度，以 10% 以上 40% 以下為宜。裝填密度如低於 10%，則因原料粉末

太少，會有無法於金屬管內均勻裝填之困難。但若裝填密度超過 40%，則因原料粉末太多而有下述不良情況。

- (1) 金屬管內通氣性變差，雖在金屬管端部開口附近一帶，可以進行脫氣，但到了金屬管的中央部分，則難於進行均勻的脫氣。
- (2) 因燒結致會有堅硬部分的生成，而使金屬管之加工性變差。
- (3) 在拉線加工時，會在金屬管斷面呈現導體細絲散亂的不均勻變形。

本發明所言之裝填密度，係指以裝填原料粉末之理論密度為 100%，對理論密度之比例(%)而言。裝填原料粉末之理論密度是，原料粉末之全體構成相中，各構成相之理論密度與其含有率乘積之總和，亦即可以 $\sum \rho_i \times f_i$ (ρ_i 為原料粉末各構成相 i 之理論密度， f_i 為原料粉末各構成相 i 之含有率)來表示。

5.減壓脫氣處理

在本發明之減壓脫氣處理，對其達成壓力定為在 100Pa 以下。達成壓力如高於 100Pa，則殘留氣體多，脫氣效果就低。從常壓到達成壓力之減壓速度，則以 2kPa/min 為宜。如果超過 2kPa/min，則金屬管內的原料粉末就無法跟上壓力的變化，而有在金屬管內起擾動而噴出管外之虞。

6.加熱脫氣處理

加熱脫氣處理係將金屬管加熱到一定溫度後，再進行緩慢的排氣。加熱脫氣處理，以將裝妥原料粉末的金屬管，

加熱到 400°C 以上 800°C 以下為宜。當加熱溫度達到 400°C 以上時，就可得到好的脫氣效果。又，雖加熱溫度愈高排氣效果會愈好，但溫度超過 800°C ，則原料粉末就有分解之虞。因而本發明規定在 800°C 以下。加熱脫氣處理雖可在 1 大氣壓下進行，但如果於升溫到 400°C 的階段，先在大氣壓下進行，於超過 400°C 時開始作緩慢的排氣，在減壓下進行 400°C 以上 800°C 以下階段的熱處理。最好在真空中進行，則有更好脫氣效果。先在大氣壓下升溫到 400°C 後再行減壓之作法，係因如果在一開始就同時進行升溫與減壓時，會有原料粉末跟著逸出來的氣體，從金屬管內噴出之虞。溫度在 400°C 以上 800°C 以下之保持時間，則可依金屬管之直徑及長度等作適當的變動。例如，金屬管內徑為 $20\sim 30\text{mm}$ 、長度為 $500\sim 1500\text{mm}$ 時，以 $2\sim 10$ 小時為宜，也可按已裝原料粉末的狀況或真空泵的性能，來作適當的調整。

7. 金屬管的封閉

本發明如上述，應在低於 100Pa 之減壓狀況下，進行金屬管端部開口之封閉。亦即進行金屬管的減壓，可以抑制氣體再進入管內外，另行封閉金屬管端部開口，可以更確實地防止氣體重新漏入管內。其封閉的方法，則因在已將金屬管封閉之狀態下進行拉線加工，故應以能承受拉線加工的接合方法，且適宜作真空封裝者為宜。具體的例子有，電子束熔接、硬焊、已熔接於金屬管之排氣管之壓焊等方法。

8. 拉線加工

在本發明的拉線加工方法，在如上述已將裝填有原料粉末的金屬管端部封閉的狀態下，進行拉線加工。

9. 試驗例 1

在包覆線材之製造程序上，就原料粉末以許多不同裝填密度裝填於管內後進行減壓製程，並在減壓狀況下封閉金屬管端部開口後製成超導體線材，對其進行有無膨脹等缺陷及臨界電流密度之檢查。

① 照先前技術同樣的方法，使 Bi、Pb、Sr、Ca、Cu 的各元素能成為 1.8:0.3:1.9:2:3 的比率，以 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 的各粉末作成混合粉末後，在大氣中以 800°C 以上溫度進行數次熱處理，並於每次熱處理後進行研磨。經此等處理後，得到由 Bi_2O_3 、 CaCuO_3 、 Ca_2PbO_4 等成分組成混合物的氧化物超導體原料粉末。裝填密度可以此等 DC 電流之理論密度為 100%，對其相對比率表示之。對於裝填密度採如下處理方式，給予變化。在 30% 以上 40% 以下時之裝填密度，可用原料粉末經濕式造粒機造粒的粉末來裝填。超過 40% 的裝填密度，則用原料粉末經靜液壓機成形為桿狀成形體來裝填。

② 原料粉末或其成形體在裝填入銀質管前，先在約 100Pa 下作真空排氣，有時更同時施以 $700^\circ\text{C} \times 10$ 小時之熱處理，以先除去吸附的氣體成分後，再在乾燥空氣排氣乾淨的手套密閉箱內進行裝填入銀質管之作業。此項裝填前之熱處理作業，除在真空中進行外，也可以在氮氣、氬氣等惰

性氣體中，或在去除水分的乾燥空氣中進行。又，銀質管之裝填，不論在真空中或惰性氣體中進行，均可得到同樣的效果。本例所用的銀質管係厚度 2mm、內徑 30mm，在其一端的開口用銀質蓋板熔接之管子。

③ 將裝妥原料粉末的銀質管內部，以 2kPa/min 的速度減壓到 100Pa 以下。

④ 使銀質管內的空隙部分保持在真空(100Pa 以下)狀態下，於銀質管另一端開口將銀質蓋板硬焊封閉。此時如以超過 2kPa/min 的速度進行減壓，則銀質管內部的壓力差就變大，而有粉末吹出管外的情況發生。本試驗例中，從脫氣處理到硬焊密封之作業，均在第 1 圖所示之真空封閉裝置內進行。

⑤ 銀質管係在蓋板的妥善封閉使空氣無法進入的情況下，施以拉線加工而線材化，得出包覆線材。至於其後繼作業之步驟，則與先前技術之製造方法相同。

⑥ 以多支包覆線材成束裝入銀質管(外徑 36mm、內徑 30mm)內，繼將此管端部開口用銀質蓋板在真空中封閉。在本例，則使用了 55 支包覆線材。

⑦ 以銀質蓋板妥加密封銀質管以防空氣進入之狀況下，施行拉線加工而線材化而獲得多心線材。在本例，拉線作到了直徑 $\phi 1.6\text{mm}$ 。

⑧ 將多芯線材滾壓成寬度 4mm、厚度 0.2mm 之帶狀，得出帶狀線材。

⑨ 對於 500m 長的帶狀線材，為使其細絲內生成 Bi2223

相超導體，施行一次熱處理。繼作中間滾壓並為使 Bi2223 相的結晶合成均勻的超導體，再進行追加熱處理。

從上述製得的超導體線材，就一次熱處理後之線材，檢查發生膨脹缺陷之個數。又，將追加熱處理後線材，在絕對溫度 77K 與自生磁場中測定其臨界電流密度 (J_c)。其結果如第 2 圖所示。

裝填密度超過 50% 時，在拉線加工途中就發生缺陷，得不到長尺寸的線材。如第 2 圖所示，裝填密度超過 40%，就發生膨脹，臨界電流密度變低。裝填密度不到 10% 時，雖無膨脹等缺陷發生，但在超導體線材長度方向的臨界電流密度之散亂變大，縱跨全長的臨界電流密度就變小。此係因裝填密度不到 10% 時，原料粉末難均勻裝填入金屬管內，拉線加工後細絲在長度方向變成不均勻的狀況，是可以推想的原因。

裝填密度在 10% 以上 40% 以下時，膨脹等缺陷少，且在超導體線材的縱跨全長得到高的臨界電流密度。

10. 試驗例 2

本例係在包覆線材的製造程序上，就其中脫氣處理 1 項製程，採用許多不同溫度來加熱，以製成超導體線材。接著檢查其有無膨脹等缺陷及其臨界電流密度之大小。

超導體線材係如下述造出。

① 依先前技術同樣的方法，將 Bi、Pb、Sr、Ca、Cu 的各粉末按 1.8:0.3:1.9:2:3 的比例混合，作成混合粉末後，在大氣中以 800℃ 以上溫度，進行數次熱處理。在每次熱處

理後均加以研磨。將得到的粉末，再施以 $800^{\circ}\text{C} \times 2$ 小時的熱處理，以調整原料粉末。經這樣先行熱處理降低其吸附氣體成分含量後的氧化物超導體原料粉末 (Bi2223 、 Ca_2CuO_3 、 CaPbO_4 等混合物)，用來裝填於銀質管內。原料粉末之裝填，係在用乾燥空氣排氣乾淨的手套密閉箱內進行。本例所用銀質管為，厚度 2mm 、內徑 $\phi 30\text{mm}$ ，於一端的開口用銀質蓋板熔接者。又，本例之各樣本，均以 25% 裝填密度來裝填原料粉末於銀質管。

② 將裝妥粉末的銀質管加熱到設定的溫度 (本例為 $0^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ ，參考後述第 3 圖) 進行脫氣處理。本例到 400°C 係在大氣壓下加熱， 400°C 以上就開始慢慢排氣，減壓與加熱同時進行。

③ 上述加熱達到 400°C 後，在持續的適當加熱下，將銀質管內減壓到 100Pa 以下。從大氣壓到 100Pa 的減壓速度定為 $2\text{kPa}/\text{min}$ 。並將 100Pa 以下壓力保持 10 小時。

④ 把銀質管內的空隙部分維持在真空 (100Pa 以下) 狀態下，在銀質管另一端之開口將銀質蓋板硬焊封閉。在本例，從脫氣處理到硬焊封閉之製程，均使用第 1 圖所示之真空封閉裝置。

第 1(A) 圖為行使金屬管加熱及硬焊密封的真空封閉裝置之簡略圖，第 1(B) 圖為蓋板之放大斷面圖。此真空封閉裝置 10，係在其真空容器 11 內裝有支撐金屬管 1 並導引其在適當位置上下移動之起重液壓缸 12，液壓缸 12 並支撐將金屬管 1 包覆在管外圍的加熱器 13 及金屬管 1 一端之蓋

板 3b 外，另在液壓缸 12 的對面方向配置有升降式操作桿 14。在此裝置 10 上尚裝有排氣口 15，以供加熱時產生的氣體與減壓時空氣的排氣之用。

茲說明此真空封閉裝置 10 之使用方法，從脫氣處理到密封金屬管 1 之作業步驟。首先打開真空容器 11，將一端焊接有蓋板 3a 及裝好原料粉末的金屬管 1，妥置於液壓缸 12，將蓋板 3b 妥置於升降式操作桿 14 之前端後，關閉真空容器。用液壓缸 12 使金屬管 1 在適當位置上下移動，使到達加熱器之內圍後，用加熱器 13 加熱金屬管 1。在加熱後，打開排氣閥 16，使真空容器 11 內之空氣被真空泵 17 排氣，給予減壓。本例在排氣管 18 裝有流量調節計 19，藉由調節計控制排氣的流量，來調節減壓速度。減壓到設定的壓力後，就關閉排氣閥 16 與調節計閥 20。將升降式操作桿 14 向下移至下方，使蓋板 3b 停放在加熱器 13 上方的高頻率加熱線圈 21 之內圍，用加熱線圈 21 加熱妥放於蓋板 3b 的環狀焊劑 3c(見第 1(B)圖)，使焊劑融化。在加熱器 13 與高頻率加熱線圈 21 之間，則裝有絕熱材質的隔熱板，使兩者各自的熱量不相互影響。蓋板 3b 的焊劑 3c 融化後，將液壓缸 12 往上移，再將升降式操作桿 14 往下移，以封閉金屬管 1 另端之開口 1a。在作此操作時，可由視窗 23 注視金屬管 1 開口 1a 在適當位置下，將升降式操作桿 14 往下移動。本例所用之升降式操作桿為手動式，然用自動式也可以。金屬管的封閉工作，就以如上述的步驟來完成。

⑤ 銀質管係在以銀質蓋板妥封使空氣不會進入的狀況下，施以拉線加工而線材化而獲得包覆線材。其作業步驟與先前技術的製造方法相同。

⑥ 將多支包覆線材成束裝入外徑 36mm、內徑 30mm 之銀質管內後，在真空下，用銀質蓋板封閉此管端之開口。本例使用了 55 支包覆線材。

⑦ 接著，在裝好包覆線材與封妥蓋板使空氣無法進入管內狀況下，將金屬管施以拉線加工而線材化而獲得多芯線材。本例作業將線材直徑拉到 1.6mm。

⑧ 將多芯線材滾壓成寬度 4mm、厚度 0.2mm 的帶狀，得出帶狀線材。

⑨ 為使在長度 500m 帶狀線材之細絲內，生成 Bi2223 相的超導體，施以一次熱處理。接著進行中間滾壓及為使 Bi2223 相的結晶相互結合而成均勻的超導體，進行追加熱處理。

從上述製造得出的超導體線材，檢查其一次熱處理後線材發生膨脹等缺陷的個數。又，將追加熱處理後的線材，於絕對溫度 77K 與自生磁場中，測定其臨界電流密度(Jc)。其結果表示如第 3 圖。

如第 3 圖所示，脫氣處理的加熱溫度超過 400℃ 時，雖長達 500m 的長尺寸超導體線材，亦幾乎看不到膨脹等缺陷。另一面，加熱溫度在 400℃ 以下時，水分或碳等殘留不純物之量就多，並有膨脹之發生。又，就脫氣處理的加熱溫度言，在 400℃ 以上時與未滿 400℃ 時相比，其縱跨全長

之臨界電流密度(J_c)值，前者大於後者很多。就臨界電流密度的最大值言，脫氣處理的加熱溫度在 400°C 以上時，比未滿 400°C 時的數值大。

此外，本例使用根據硬焊之真空封閉裝置硬焊，但也得以電子束熔接蓋板來密封金屬管。第 4 圖及第 5 圖所表示的裝置，係採用以壓接排氣管來密封金屬管的真空封閉裝置，兩者的基本構造大致相同。第 4 圖為將金屬管作垂直方向支撐的機型，第 5 圖為將金屬管作水平方向支撐的機型。茲將此二裝置的金屬管封閉作業步驟，用第 4 圖來說明。在此裝置 30 上，裝有包覆在金屬管 1 外圍的加熱器 31，及在管 1 之管端開口 1a 處，裝有排氣管 32 及連結於排氣管 32 的真空泵 33。用此裝置 30 時，先將裝妥原料粉末的金屬管 1，放置於圍封箱底板 34 上，再將管 1 之管端開口 1a 熔接在排氣管 32。在此情況下，先用加熱器 31 加熱金屬管 1，加熱後，用真空泵 33 經由排氣管 32，將存在於金屬管內的氣體給以排氣，以進行減壓。在減壓時，可用流量調節閥 35 控制排氣的流量，來調整減壓速度。至於真空度，可由真空計 36 讀取得知。減壓到設定的壓力後，就關閉閥 32 而解除與真空泵 33 的連通。然後用壓接器(未圖示)將排氣管 32 壓接，以密封金屬管端開口。壓接之後，將金屬管 1 從裝置 30 中取出。

11. 試驗例 3

其次，在包覆線材之製造程序上，就原料粉末之裝填密度作許多變化來製造超導體線材後，檢查其膨脹缺陷之有

無及其臨界電流密度的大小。

超導體線材即用與試驗例 2 相同的方法製成者。其裝填密度，則以要裝填原料粉末之理論密度為 100%，用相對於理論密度之比率表示。本例對於裝填密度則作如次之變化。30%以上 40%以下之裝填密度，係用原料粉末經濕式造粒機造粒而成的粉末來裝填。超過 40%之裝填密度，係用原料粉末經靜液壓機成形為焊狀的成形體後，用來裝填。此外，脫氣處理的加熱溫度定為 640℃，在大氣壓下升溫到 400℃，400℃ 以上就開始慢慢排氣，在持續減壓下持續加熱。

跟試驗例 2 一樣地，對於用試驗例 2 相同方法製成之超導體線材，在一次熱處理後，作有無膨脹等缺陷之檢查。又，又對追加熱處理後之線材，在絕對溫度 77K 及自我磁場中測定其臨界電流密度(J_c)。將其結果列示如第 6 圖。

如第 6 圖所示，裝填密度在 10%以上 40%以下時，膨脹等缺陷少，且在縱跨全長的超導體線材，得到高值的臨界電流密度(J_c)。又，在此範圍內的臨界電流密度(J_c)之最大值也大。尤其，在裝填密度 10%以上 30%以下時，幾乎沒有膨脹等缺陷，可知是更好的情況。又，裝填密度在 30%~40%的超導體線材，與 10%以上 30%以下的超導體線材相比，則有加工性下降之趨勢。又，此一趨勢，隨著裝填密度之增加而顯著。

一面，在裝填密度未滿 10%時，雖未發生膨脹等缺陷，但在超導體線材的長度方向會發生臨界電流密度的散亂不

小，而使縱跨全長的臨界電流密度降低了。此乃裝填密度未滿 10%時，原料粉末難於均勻裝填入金屬管，拉線加工後之細絲在其長度方向變成不均勻，是可推想的原因。

另一方面，裝填密度超過 40%時，就發生很多膨脹等的缺陷，且在超導體線材長度方向的臨界電流密度有大的散亂發生，使其縱跨全長的臨界電流密度也降低了。裝填密度超過 40%，金屬管的通氣性就變差，脫氣就無法均勻地進行到管的中央部分，使碳或水分等殘留不純物增多，而導致膨脹等缺陷之發生，是為可思考的原因。又，殘留不純物會在超導體相之結晶中間，析出易阻斷電流通路之非晶相，以及由於殘留不純物之存在，會使進行脫氣處理時，發生之燒結作用更為顯著，對於在其後繼的拉線加工時，會在金屬管斷面產生細絲之散亂等不均勻的變形等情況，可視為使臨界電流密度降低的成因。

在產業上利用的可行性

如上述所作說明，依照本發明超導體線材之製造方法，將裝妥原料粉末之金屬管施以加熱脫氣處理後，更加作減壓處理的製程，對即使是長尺寸的超導體線材，亦能抑制燒結時之膨脹與結合性之降低，得到高臨界電流密度的線材，是獲得了優越的成果。特別是，對於原料粉末的裝填密度作成規定，使金屬管內原料粉末的裝填能夠均勻，而使超導體線材在縱跨長度方向的臨界電流密度之散亂，得以降低。又，施行充分的脫氣處理，而使對非晶相的產生與拉線加工的不均勻變形，發揮抑制效果，而提升了臨界

電 流 密 度 。

(五)圖式簡單說明

第 1(A)圖係用來加熱及硬焊金屬管作業的真空封閉裝置的簡略圖，第 1(B)係蓋板之放大斷面圖。

第 2 圖係表示，在試驗例 1 進行的裝填密度對產生膨脹等缺陷個數與臨界電流密度影響的曲線圖。

第 3 圖係表示，在試驗例 2 中，脫氣處理的加熱溫度對發生膨脹等缺陷的個數及對臨界電流密度影響的曲線圖。

第 4 圖係表示，用以加熱金屬管及以壓接封閉排氣管口方式的真空封閉裝置之簡略圖，係對金屬管作垂直方向支撐之機型。

第 5 圖係表示，用以加熱金屬管及以壓接封閉排氣管口的真空封閉裝置之簡略圖，係對金屬管作水平方向支撐之機型。

第 6 圖係表示在試驗例 3 所作裝填密度對產生膨脹等的缺陷個數及對臨界電流密度影響的曲線圖。

主要部分之代表符號說明

- | | |
|-----|---------|
| 1 | 金屬管 |
| 1 a | 金屬管端之開口 |
| 2 | 原料粉末 |
| 3 a | 金屬管的蓋板 |
| 3 b | 金屬管的蓋板 |
| 3 c | 環狀焊劑 |
| 1 0 | 真空封閉裝置 |

- 1 1 真 空 容 器
- 1 2 起 重 液 壓 缸
- 1 3 加 熱 器
- 1 4 升 降 式 操 作 桿
- 1 5 排 氣 口
- 1 6 排 氣 閥
- 1 7 真 空 泵
- 1 8 排 氣 管 路
- 1 9 流 量 調 節 計
- 2 0 流 量 調 節 計 之 開 閉 閥
- 2 1 高 頻 率 加 熱 線 圈
- 2 2 絕 熱 材 質 隔 熱 板
- 2 3 視 窗
- 3 0 以 壓 接 封 閉 排 氣 管 口 方 式 的 真 空 封 閉 裝 置
- 3 1 加 熱 器
- 3 2 排 氣 管 口
- 3 3 真 空 泵
- 3 4 圍 封 箱 底 板
- 3 5 流 量 調 節 閥
- 3 6 真 空 計
- 3 7 閥

伍、中文發明摘要：

提供超導體線材製造方法，其具備有：將由氧化物超導體所形成之原料粉末或由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成之原料粉末裝填於金屬管之製程；將已裝填上述原料粉末之金屬管在 400°C 以上 800°C 以下加熱之製程；將上述已加熱金屬管內部減壓至 100Pa 以下之製程；在上述減壓狀況下將金屬管端部開口封閉之製程；將已封入上述原料粉末之金屬管拉線加工之製程，藉由將上述原料粉末之裝填密度定在 10% 以上 40% 以下，可以充分進行使金屬管內之脫氣，而得以提升臨界電流密度。

陸、英文發明摘要：

This invention relates to the manufacturing processes of superconductor materials. Raw powder of oxide superconductor or the raw powder converted after heat treatment of precursor's powder raw are filled into a metallic pipe by a filling process. The pipe filled with the raw powder is then carried out by a heat treatment process at temperatures with in 400°C and 800°C . And, the inner pressure of heated pipe is reduced to below 100Pa by a pressure reducing process. The opening of the pipe end is then closed under the reduced pressure by selected closing processes. The pipe filled with powder and the opening closed, is finally drawn to fillament material. With the stated processes above and the setting of filled densities of the powder between 10% to 40% , and with sufficient purge of gases in the pipe, a method able to manufacture oxide superconductor fillament materials of higher critical current densities is provided.

第 92121120 號「超導體線材之製造方法」專利案

(2006 年 09 月 06 日修正)

拾、申請專利範圍：

1.一種超導體線材之製造方法，其特徵為具有：

將由氧化物超導體所形成的原料粉末或由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成的原料粉末，裝填於金屬管的製程；將裝填上述原料粉末的金屬管在 400°C 以上 800°C 以下加熱的製程；將上述已加熱金屬管內部減壓至 100Pa 以下的製程；在上述減壓狀況下將金屬管端部開口封閉之製程；與將已封入上述原料粉末之金屬管作拉線加工的製程，及上述原料粉末之裝填密度在 10% 以上 40% 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項之超導體線材之製造方法，其中將由氧化物超導體所成的原料粉末或由經熱處理成為氧化物超導體的前驅體所形成的原料粉末裝填於金屬管的製程前，具有在 400°C 以上 800°C 以下熱處理之製程。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之超導體線材之製造方法，其中在減壓製程，減壓速度為 $2\text{kPa}/\text{min}$ 以下者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之超導體線材之製造方法，其中金屬管的封閉，係採用電子束熔接、硬焊及已熔接於金屬管之排氣管之壓接的任一種封閉方式者。

5.如申請專利範圍第 3 項之超導體線材之製造方法，其中金屬管的封閉，係採用電子束熔接、硬焊及已熔接於金屬管之排氣管之壓接的任一種封閉方式者。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1	金屬管
2	原料粉末
3 a	金屬管的蓋板
3 b	金屬管的蓋板
3 c	環狀焊劑
1 0	真空封閉裝置
1 1	真空容器
1 2	起重液壓缸
1 3	加熱器
1 4	升降式操作桿
1 5	排氣口
1 6	排氣閥
1 7	真空泵
1 8	排氣管路
1 9	流量調節計
2 0	流量調節計之開閉閥
2 1	高頻率加熱線圈
2 2	絕熱材質隔熱板
2 3	視窗

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：