

(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2008-91325
(P2008-91325A)

(43) 公開日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 12/10 (2006.01)	HO 1 B 12/10 Z A A	4 G O 4 7
CO 1 B 35/04 (2006.01)	CO 1 B 35/04 C	4 M 1 1 3
CO 1 G 1/00 (2006.01)	CO 1 G 1/00 S	5 G 3 2 1
HO 1 F 6/06 (2006.01)	HO 1 F 5/08 B	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 5 6 5 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-219934 (P2007-219934)
 (22) 出願日 平成19年8月27日 (2007. 8. 27)
 (31) 優先権主張番号 06017856.3
 (32) 優先日 平成18年8月28日 (2006. 8. 28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591148048
 ブルーカー バイオシュピン アー・ゲー
 スイス国、フェルアンデン ツェー・ハー
 - 8 1 1 7、インドゥストリーシュトラ
 セ 2 6
 (74) 代理人 100125254
 弁理士 別役 重尚
 (74) 代理人 100118278
 弁理士 村松 聡
 (72) 発明者 ルネ フルーキガア
 スイス国 プラーレイークアテイ ツェー
 ハー 1 2 2 8 シェミン デ ラ プラ
 マッテ 4 2

最終頁に続く

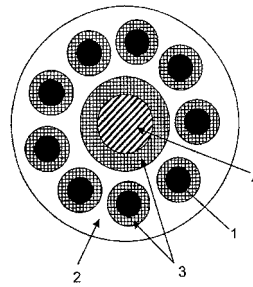
(54) 【発明の名称】 Mg B₂ を含有する超伝導素子

(57) 【要約】

【課題】ニホウ化マグネシウム (= Mg B₂) を含有する超伝導素子を提供すること。

【解決手段】この超伝導素子は、金属マトリックス (2) に密閉されかつ少なくとも1つの高導電性オーム素子 (4) も有する5 ~ 500ミクロンの大きさの少なくとも1つの超伝導フィラメント (1) を備え、超伝導フィラメントは、マトリックス (2) 及び導電性オーム素子 (4) から保護金属層 (3) によって分離され、超伝導フィラメントは、ホウ素 (B) 粉末及びマグネシウム (Mg) 粉末と第1の添加剤としての炭化ホウ素 (= B₄C) 粉末との間の反応によって形成され、1つ又は複数の追加の炭素含有粉末添加剤が、Mg、B及びB₄Cを含む粉末混合物の反応で存在することを特徴とする。Mg B₂ に対する粉末混合物の反応は、500 ~ 760の温度で行われ、760以下の温度で臨界電流密度 J_c が最大になる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二ホウ化マグネシウム (MgB_2) を含有する超伝導素子であって、
 金属マトリックス (2) に密閉されかつ少なくとも 1 つの高導電性オーム素子 (4) も
 有する 5 ~ 500 ミクロンの大きさの少なくとも 1 つの超伝導フィラメント (1) を備え

、
 前記超伝導フィラメントが、前記マトリックス (2) 及び前記導電性オーム素子 (4)
 から保護金属層 (3) によって分離され、前記超伝導フィラメントが、ホウ素 (B) 粉末
 及びマグネシウム (Mg) 粉末と第 1 の添加剤としての炭化ホウ素 (B_4C) 粉末との
 間の反応によって形成され、

1 つ又は複数の追加の炭素含有粉末添加剤が、前記 Mg、B 及び B_4C を含む粉末混合
 物の前記反応で存在することを特徴とする超伝導素子。

【請求項 2】

B_4C の量と、 B_4C への追加の添加剤の総和の量との比が、15 : 1 ~ 1 : 15 の範
 囲であることを特徴とする、請求項 1 記載の超伝導素子。

【請求項 3】

前記追加の添加剤のうちの少なくとも 1 つが、特に SiC、 Mo_2C 、WC、VC、T
 aC、TiC、ZrC、NbC をベースとする 2 元、3 元又は 4 元化合物であることを特
 徴とする、請求項 1 又は 2 記載の超伝導素子。

【請求項 4】

前記追加の添加剤のうちの少なくとも 1 つが、元素形態の炭素、特にナノチューブ又は
 ダイヤモンドであることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の超伝導素
 子。

【請求項 5】

前記追加の添加剤のうちの少なくとも 1 つが、炭素塩又は炭水化物であることを特徴と
 する、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の超伝導素子。

【請求項 6】

前記追加の添加剤のうちの少なくとも 1 つが、化合物 $(\text{R} \cdot \text{E} \cdot)\text{C}_2$ 又は $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{C}_3$ 、ただし $x = \text{Lu}$ 、Sc、Th、Y、あるいは黒鉛層間化合物のうちの 1 つ
 であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の超伝導素子。

【請求項 7】

前記 B_4C 粉末ならびに前記追加の添加剤粉末が、5 nm ~ 5 μm の大きさの粒子から
 なることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の超伝導素子。

【請求項 8】

B_4C 粉末の含有量と前記追加の添加剤のそれぞれの含有量が、 MgB_2 の含有量に対
 して 0.1 ~ 15 重量%であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載
 の超伝導素子。

【請求項 9】

B_4C を含むすべての添加剤の総和が、 MgB_2 の含有量に対して 1 ~ 20 重量%であ
 ることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の超伝導素子。

【請求項 10】

最初の前記マグネシウム粉末と前記ホウ素粉末との比 Mg : B が、1 : 2 ~ 0.8 : 2
 . 2 である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の超伝導素子。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの無炭素添加剤が、前記 Mg、B 及び B_4C を含む粉末混合物の前記反
 応で存在すること、具体的には、前記無炭素添加剤が、 Mg_2Ce 、 Mg_2Cu 、 Mg_2
 Ga 及び Mg_2Si をベースとする 2 元、3 元又は 4 元 Mg 基化合物を含むこと、及び /
 又は、前記無炭素添加剤が、 MgB_4 、 Mo_2B_5 、 Mo_3B_4 、MoB、 WB_2 、 W_2
 B_5 、HfB、 ZrB_2 、 TaB_2 、 Ta_3B_4 、 TiB_2 、 NbB_2 、 VB_2 、 UB_2
 、 RuB_2 、 CrB_2 、 BaB_6 、 $(\text{R} \cdot \text{E} \cdot)\text{B}_6$ 、 $(\text{R} \cdot \text{E} \cdot)\text{B}_{12}$ 、ただし R .

10

20

30

40

50

E は希土類元素をベースとする2元、3元又は4元化合物を含むこと、及び/又は、前記無炭素添加剤が、 MoSi_2 、 Mo_3Si 、 WSi_2 をベースとする2元、3元又は4元化合物を含むこと、及び/又は、前記無炭素添加剤が、 Si_3N_4 、BN、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 、AlNをベースとする2元、3元又は4元化合物を含むこと、及び/又は、前記無炭素添加剤が、 $(\text{RE})_2\text{O}_3$ 、ただし $\text{RE} = \text{La}$ 、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、をベースとする2元、3元又は4元化合物、又は酸化物 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、HfO、ZrO、MgO、 ZrMo_2O_8 、 ZrW_2O_8 、 $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 Al_2TiO_5 、 $\text{Ti}_2\text{BaMgO}_4$ 、 SnO_2 、 NbO_2 、 BaCO_3 のうちの1つを含むこと、及び/又は、前記無炭素添加剤が、単一金属元素Nb、Ta、V、Mo、W、Ti、Zr及びHfを含むことが、前記Mg、B及び B_4C を含む粉末混合物の前記反応で存在することを特徴とする、請求項1乃至10のいずれか1項に記載の超伝導素子。

10

【請求項12】

前記マトリックス(2)が、Fe及び/又はFe合金、Ni及び/又はNi合金、Cu及び/又はCu合金、Ti及び/又はTi合金、ステンレス鋼、あるいはそれらの組合せを含むことを特徴とする、請求項1乃至11のいずれか1項に記載の超伝導素子。

【請求項13】

前記保護金属層(3)が、Nb及び/又はNb合金、Ta及び/又はTa合金、Ti及び/又はTi合金、特にNbTiを含むことを特徴とする、請求項1乃至12のいずれか1項に記載の超伝導素子。

20

【請求項14】

請求項1乃至13のいずれか1項に記載の超伝導素子を製造する方法であって、 MgB_2 に対する粉末混合物の反応が、500～760の温度で行われることを特徴とする方法。

【請求項15】

請求項1乃至14のいずれか1項に記載の超伝導素子を製造する方法であって、前記 B_4C 粉末及び前記追加の添加剤粉末が、前記元の粉末混合物に同時に導入されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、超伝導素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

超伝導素子は、二ホウ化マグネシウム(= MgB_2)を含有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

臨界電流密度が高い超伝導素子及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

40

【0004】

本発明の超伝導素子は、金属マトリックス2に密閉されかつ高導電性素子4も有する10～1,000ミクロンの大きさのフィラメント線1を備えるモノフィラメント線又はマルチフィラメント線であって、超伝導素子は、マトリックス2及び導電性素子4から保護金属層3によって分離されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

モノフィラメント線又はマルチフィラメント線の変形は、標準的なスウェーピング加工、引抜き加工又は圧延加工の後で生じる。

【0006】

50

超伝導フィラメントは、変形の最後に、主成分がホウ素（B）及びマグネシウム（Mg）である粒径5 nm～5ミクロンの様々な粉末からなる粉末混合物の間の反応によってワイヤに形成される。

【0007】

ただ1つの粉末添加剤を共用するのとは対照的に、本発明は、Mg及びBへの複数の粉末添加剤に関する新しい方法を導入して、様々な添加剤粉末タイプの間の相互作用により、ワイヤの臨界電流密度に好ましい影響を与える可能性のある新しい状態にする。

【0008】

B₄Cが、1つ又は複数の他の粉末添加剤に加えて第1の添加剤粉末として選択され、すべて炭素を含有している。

【0009】

第2又は第3の添加剤の選択は、臨界電流密度J_cが760以下での反応で最大になることを特徴とする。この反応は、500～760の温度で1つ又は複数のステップで起こりうる。添加剤のそれぞれは、X線回折によって検出されるようなMgB₂構造内の溶解炭素の量を高めるのに個々に寄与する。

【0010】

B₄C以外の炭素含有添加剤のうち少なくとも1つは、化合物SiC、Mo₂C、WC、VC、TaC、TiC、ZrC、NbCの中から選択されうる2元、3元又は4元化合物である。B₄Cと、B₄Cへの追加の添加剤の総和との比は、15：1～1：15の範囲である。

【0011】

B₄C以外の添加剤のうち少なくとも1つは、ナノチューブ又はダイヤモンドを含む元素形態の炭素、炭酸塩又は炭水化物、化合物(R・E)C₂又は(La_{1-x}M_x)C₃、ただしx=Lu、Sc、Th、Y、あるいは黒鉛層間化合物のうちの一つである。

【0012】

B₄C粉末ならびに他の添加剤粉末は、5 nm～5ミクロンの粒子サイズを有し、B₄C粉末及び他の添加剤粉末は、元の粉末混合物に同時に導入され、B₄Cの含有量とこれらの添加剤のそれぞれの含有量は、MgB₂に対して0.1～15重量%であり、B₄Cを含むすべての添加剤の総和は、MgB₂に対して1～20重量%であり、最初のマグネシウム粉末とホウ素粉末との比Mg：Bは、1：2～0.8：2.2とすることができる。

【0013】

本発明の特定のポイントは、B₄Cへの追加の粉末が、無炭素材料の粉末の中から、すなわち、マグネシウム基化合物(Mg₂Ce、Mg₂Cu、Mg₂Ga及びMg₂Si)、又はホウ化物(MgB₄、Mo₂B₅、Mo₃B₄、MoB、WB₂、W₂B₅、HfB、ZrB₂、TaB₂、Ta₃B₄、TiB₂、NbB₂、VB₂、UB₂、RuB₂、CrB₂、BaB₆、(R・E)B₆、(R・E)B₁₂(ただし、R・Eは希土類元素)、又はシリサイド(MoSi₂、Mo₃Si、WSi₂)、又は窒化物(Si₃N₄、BN、AlN)、ならびに(RE)₂O₃タイプの酸化物(ただし、RE=La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、又はAl₂O₃、V₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅、SiO₂、HfO、ZrO、MgO、ZrMo₂O₈、ZrW₂O₈、Y₂(WO₄)₃、Al₂TiO₅、Ti₂BaMgO₄、SnO₂、NbO₂、BaCO₃、最後に単一金属元素(Nb、Ta、V、Mo、W、Ti、Zr及びHf)の中から選択されうるということである。

【0014】

化合物MgB₂は、T_c=39Kで超伝導転移を示すことが知られている。この化合物をベースとする超伝導線又は超電導テープを、Fe、Ni、Nb、Ti、モネル又はステンレス鋼のいずれかからなる金属マトリックスの中に製作することについて記述している膨大な量の論文がある。これらのマトリックス材料は電気抵抗が高すぎるので、ワイヤ構成の熱安定化には、一定量の高導電Cuも含まれる。この安定化Cu(Cu stable

10

20

30

40

50

lizer)は、Nb、Ta、Ti又は工業用合金NbTiからなる超電導フィラメントから保護層によって分離される。

【0015】

MgB₂をベースとするモノフィラメント線及びマルチフィラメント線は、多くの研究所で製作されており、今日ではkm長のものが既に入手可能である。本発明の範囲は、これらの導体の幅広い応用のために必須の臨界電流密度の値を高めることである。

【0016】

MgB₂線の超伝導通電能力の進展に伴い、2001年におけるその発見以来、この化合物がいくつかの特定のケースでNbTi又はNb₃Snの可能な代用と見なされうかどうかという疑問が生じている。MgB₂に関する積極的な論点が、

- * その高い転移温度、
- * その弱結合(weak-link)のない性質、
- * 低い材料コスト、及び
- * 小さな異方性である。

【0017】

* MgB₂の出現は、約20Kの温度でのMRI磁石ならびに2KでのNMR磁石のための中間磁場挿入物として、工学的応用例の有望な候補である。

【0018】

しかし、超伝導パラメータ、特にB_{c2}値(上部臨界磁場)、B_{irr}値(不可逆磁場、これを超えると超伝導電流を伝えることはできない)及びJ_c値(臨界電流密度)のさらなる向上が必要である。

【0019】

原則として、開発は、個別用途に対応する温度条件及び磁場条件で測定される最大限のJ_c値を得るために行われなければならない。

【0020】

本発明は、現場における方法によるMgB₂線とMgB₂テープの製作が中心である。モノフィラメント線の場合、この方法は、マグネシウム粉末及びホウ素粉末を混合し、それらを金属缶(Fe、Ni又はNi合金、Ti又はTi合金、ステンレス鋼)の中に充填し、それらをワイヤ(直径0.6~1.2mm)又はテープ(典型的サイズは4×0.3mm²)に変形させるものである。工業用マルチフィラメント線又はテープの場合、このプロセスは、1つの中間バンドリングステップと、それに続く0.6~1.2mmの同一最終サイズに変形させるステップとを含む。熱安定化のための基準を満たすために、金属缶はまた、1つ又は複数の高導電Cuの細長い素子も含むことができる。

【0021】

MgB₂の相は、500~760の温度での反応によって2分~数時間の間に形成されう。粉末混合物と金属缶との反応時の相互作用を防止するために、これらの要素は、Nb、Ta又はTiからなりうる保護バリヤによって分離される。

【0022】

臨界電流密度を高めるための条件であるMgB₂粒子サイズを縮小するためには、工業用MgB₂線における添加剤との反応が、常に760未満のできるだけ低い温度のときに起こるべきである。この温度は、B₄Cを含有する最適化されたMgB₂線について報告されている反応温度よりも低い。B₄C添加剤に対する850の反応温度が、Superconducting Science and Technology、18(2005)1323において、A.Yamamoto、J.Shimoyama、S.Ueda、I.Iwayama、S.Horii、K.Kishioによって使用された。

【0023】

1.B₄C添加剤を有するワイヤに対する800の温度が、cond-mat.0607073、2006年6月(arXiv.org>cond-mat>cond-mat.supr-con)において、P.Lezza、C.Senatore及びR.Flukigerによって報告されている。これらの著者は、最適化J_c値を得るには低すぎ

10

20

30

40

50

た720 での反応について説明している。その文献には800 未満でのホウ素、マグネシウム及び B_4C の最適化反応については示されていない。

【0024】

本発明は、少なくとも一方が炭素を含有する少なくとも2つの添加剤を使用することについて初めて記述する。この新しい方法は、 MgB_2 に様々な添加剤を組み合わせることによって改善された新しいソースを作り出し、したがって特性を高めて単一添加剤によって得られるようにするものである。

【0025】

追加添加剤の利点の1つは、様々な添加剤の間の反応を促進して分解をもたらし、したがって反応温度の低下をもたらすことである。これは、炭素含有添加剤にも無炭素添加剤にも有効である。この効果は、1つ又は複数の追加添加剤の分解温度が B_4C 添加剤との最適化反応温度よりも低い場合でも強化される。

10

【0026】

追加添加剤の第2の利点は、 MgB_2 相中の炭素量を、別々に加えられた添加剤のそれぞれの量の値を上回る値に増大させることである。

【0027】

MgB_2 格子において炭素又は他の元素に置換することの利点は、電気抵抗率すなわち所与の磁場での臨界電流密度を高めることである。確かに MgB_2 相は、 T_c よりもわずかに高い温度で非常に低い値の正常状態の電気抵抗率 ρ_0 を有する高次状態(「クリーン(clean)」リミット)になる。添加剤の存在によって引き起こされる置換は、 ρ_0 の値を高め、それによって臨界磁場を高める。これは、 MgB_2 にナノメートルサイズのSiC粉末を加えた後で J_c が高まることを初めて報告したDouらの論文(S. X. Dou, S. Soltanian, S. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe, M. Tomsic, Applied Physics Letters, 81(2002)3419)から得られる。

20

【0028】

このことはまた、 MgB_2 にナノメートルサイズの炭素を加えたRibeiroの研究(R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, P. C. Canfield, Physica C 384(2003)227)によっても実証されている。

30

【0029】

追加添加剤の第3の利点は、様々な機構を組み合わせ、それらの効果を J_c の補助的な改善に付加することが期待できることである。炭素の置換に加えて可能な機構としては、

- * マグネシウムの置換、
- * 反応時の粉末の高密度化、
- * 二次相形成の低減、
- * 粒界での転移形成の促進、又は
- * MgB_2 粒子のサイズ及び領域の縮小がある。

40

【0030】

* MgB_2 線の輸送臨界電流密度 J_c の改善が、P. Lezzaらによって得られ(P. Lezza, C. Senatore及びR. Flukiger, cond. mat. 0607073, 2006年6月)、Feマトリックスの直径1.11mmのワイヤの場合、10重量%の B_4C 粉末の追加後に800 での反応の後、4.2K及び9Tで J_c 値 $1 \times 10^4 A/cm^2$ が得られた。 Mg と B の出発混合体は、サブミクロンサイズの B_4C でドーブされ、比率は、10重量% B_4C に対応する $Mg : B : B_4C = 1 : 2 : 0.08$ であった。 $T > 800$ では、Feシーすとの反応による J_c の低下が見られた。最高800 での熱処理で輸送特性が改善する原因を調べるために、X線回折測定が行われた。文献のデータと比較すると、 B_4C 粉末の追加が、これまで報告されている J_c の中

50

でSiCに次いで2番目に高い改善につながり、したがって今後の用途の代替となることが分かる。

【0031】

本発明は、最近の研究(P. Lezza、C. Senatore及びR. Flukiger、cond. mat. 0607073、2006年6月)の後でさらなる予期せぬステップを構成し、このステップでは、MgB₂線に10重量% B₄Cを加えて、9.6 T及び4.2 KでJ_cを最高1×10⁴ A/cm²まで高めた。第2の添加剤SiCを加えることにより、組成物7.5重量% B₄C+2.5重量% SiCでは1.6 T高い11.2 Tで同じ値を現在得ている。さらに高まることが期待される。

【0032】

反応後、最初の添加剤の性質は、元素分析と、格子定数の値と、超伝導フィラメントに存在する追加の相とによって同定される。

【0033】

特に本発明の範囲には、超伝導素子(線又はテープ)を構成する部分が、同封の図面の特徴に従ったものであることを特徴とする、上述のプロセスによって製造された超伝導素子がある。上述の実施形態は、網羅的列挙として理解されるべきでないが、本発明を説明するための例示的な特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】安定化Cu₄が、中心に位置しマトリックス2からバリヤ3によって保護されることを特徴とするMgB₂ベースの超伝導マルチフィラメント線の断面を示す図であり、フィラメント1は、断面全体にわたって分散され、マトリックス2からバリヤ3によって分離されている。

【図2】バリヤ3が、各フィラメント1と安定化Cu₄を分離することを特徴とするMgB₂ベースの超伝導マルチフィラメント線の断面を示す図であり、バリヤ3及び安定化Cu₄によって取り囲まれたフィラメント1は、断面全体にわたって分散されている。

【符号の説明】

【0035】

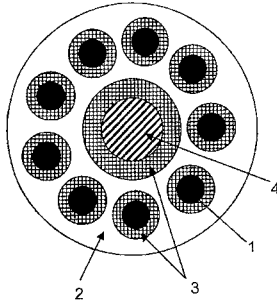
- 1 フィラメント
- 2 金属マトリックス
- 3 保護金属層
- 4 高導電素子、安定化Cu

10

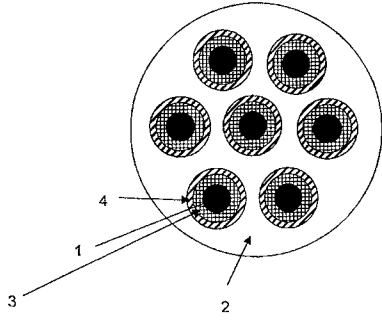
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 39/12 (2006.01) H 0 1 L 39/12 A

(72)発明者 パオラ レッツァ

スイス国 ジュネーヴ ツェーハー - 1 2 2 7 リュー デ ムエッテ 1 5 レ アカシアス

Fターム(参考) 4G047 JA06 JB04 JC16 KB02 KB17

4M113 BA26 CA16

5G321 AA98 CA02 CA09 CA31 CA32 CA34 DA03 DD99

【外国語明細書】

2008091325000001.pdf

2008091325000002.pdf

2008091325000003.pdf

2008091325000004.pdf