

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815596号
(P4815596)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 B 13/00 (2006.01) HO 1 B 13/00 5 6 5 F
 HO 1 B 12/10 (2006.01) HO 1 B 12/10 Z A A

請求項の数 19 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-152136 (P2006-152136) (22) 出願日 平成18年5月31日 (2006.5.31) (65) 公開番号 特開2007-12600 (P2007-12600A) (43) 公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18) 審査請求日 平成21年1月30日 (2009.1.30) (31) 優先権主張番号 特願2005-158330 (P2005-158330) (32) 優先日 平成17年5月31日 (2005.5.31) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>特許権者において、権利譲渡・実施許諾の用意がある。</p>	<p>(73) 特許権者 304020292 国立大学法人徳島大学 徳島県徳島市新蔵町2丁目24番地 (74) 代理人 100099324 弁理士 鈴木 正剛 (72) 発明者 井上 廉 徳島県徳島市南常三島町2丁目1番地 徳島大学工学部内</p> <p>審査官 米田 健志</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb₃Sn超伝導線、その製造方法、及びNb₃Sn超伝導線の製造に用いられる単芯複合線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A g - S n合金を含むマトリックス材にN b材を含む芯材を組み込んだ複合体を細線化した後に、N b₃S nフィラメントが生成されるように加熱処理を行い、

前記A g - S n合金のS n濃度を、前記A g - S n合金がf c c相と 相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記A g - S n合金がf c c相と 相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記A g - S n合金のS n濃度を前記A g - S n合金が 相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記A g - S n合金が 相となる温度で行う、

N b₃S n超伝導線の製造方法。

【請求項2】

A g - S n合金を含むマトリックス材にN b材を含む芯材を組み込んだ単芯複合体を細線化した後に、前記細線化した単芯複合体を複数含んだ多芯複合体を形成し、該多芯複合体を細線化した後にN b₃S nフィラメントが生成されるように加熱処理を行い、

前記A g - S n合金のS n濃度を、前記A g - S n合金がf c c相と 相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記A g - S n合金がf c c相と 相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記A g - S n合金のS n濃度を前記A g - S n合金が 相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記A g - S n合金が 相となる温度で行う、

N b₃S n超伝導線の製造方法。

【請求項 3】

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度は 9.35 at% ~ 22.85 at%、前記細線化時の温度は常温以上 ~ 500 未満、前記 Nb₃Sn フィラメントを生成するための加熱処理の温度は 500 ~ 724 である、請求項 1 又は 2 記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 4】

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度は 9.35 at% ~ 22.85 at%、前記細線化時の温度は常温以上 ~ 500 未満、前記 Nb₃Sn フィラメントを生成するための加熱処理の温度は 500 ~ 724 であり、

前記単芯複合体を Sn 濃度が 9.35 at% より高く 22.85 at% 以下である Ag - Sn 合金パイプ内に挿入することで前記多芯複合体を作成する、請求項 2 記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

10

【請求項 5】

Nb 材を含むマトリックス材に Ag - Sn 合金を含む芯材を組み込んだ複合体を細線化した後に、Nb₃Sn フィラメントが生成されるように加熱処理を行い、

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度を、前記 Ag - Sn 合金が fcc 相と 相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記 Ag - Sn 合金が fcc 相と 相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度を前記 Ag - Sn 合金が 相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記 Ag - Sn 合金が 相となる温度で行う、

20

Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 6】

Nb 材を含むマトリックス材に Ag - Sn 合金を含む芯材を組み込んだ単芯複合体を細線化した後に、前記細線化した単芯複合体を複数含んだ多芯複合体を形成し、該多芯複合体を細線化した後に Nb₃Sn フィラメントが生成されるように加熱処理を行い、

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度を、前記 Ag - Sn 合金が fcc 相と 相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記 Ag - Sn 合金が fcc 相と 相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度を前記 Ag - Sn 合金が 相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記 Ag - Sn 合金が 相となる温度で行う、

30

Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 7】

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度は 9.35 at% ~ 22.85 at%、前記細線化時の温度は常温以上 ~ 500 未満、前記 Nb₃Sn フィラメントを生成するための加熱処理の温度は 500 ~ 900 である、請求項 5 又は 6 記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 8】

前記 Ag - Sn 合金の Sn 濃度は 9.35 at% ~ 22.85 at%、前記細線化時の温度は常温以上 ~ 500 未満、前記 Nb₃Sn フィラメントを生成するための加熱処理の温度は 500 ~ 900 であり、

40

前記単芯複合体を Nb 材パイプ内に挿入することで前記多芯複合体を作成する、請求項 6 記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 9】

前記 Ag - Sn 合金に 4 at% 以下の Ti および / または 8 at% 以下の Ta を含有させる、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 10】

前記 Nb 材に 4 at% 以下の Ti および / または 8 at% 以下の Ta を含有させる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の Nb₃Sn 超伝導線の製造方法。

【請求項 11】

前記 Ag - Sn 合金を含むマトリックス材に Ta または Nb 箔から成る拡散バリアー材

50

を介してCuまたはAgから成る安定化材を複合させる、請求項1～4のいずれかに記載のNb₃Sn超伝導線の製造方法。

【請求項12】

前記Nbを含むマトリックス材にCuまたはAgから成る安定化材を複合させる、請求項5～8のいずれかに記載の超伝導線の製造方法。

【請求項13】

相のAg-Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材が組み込まれ、前記芯材と前記Ag-Sn合金との境界部にNb₃Snが形成されたNb₃Sn超伝導線。

【請求項14】

多芯Nb₃Sn超伝導線であって、

相のAg-Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材が複数組み込まれ、それぞれの前記芯材と前記Ag-Sn合金との境界部にNb₃Snが形成されたNb₃Sn超伝導線。

【請求項15】

Nb材を含むマトリックス材に相のAg-Sn合金を含む芯材が組み込まれ、前記芯材と前記Nb材との境界部にNb₃Snが形成されたNb₃Sn超伝導線。

【請求項16】

多芯Nb₃Sn超伝導線であって、

Nb材を含むマトリックス材に相のAg-Sn合金を含む芯材が複数組み込まれ、それぞれの前記芯材と前記Nb材との境界部にNb₃Snが形成されたNb₃Sn超伝導線。

【請求項17】

前記相のAg-Sn合金のSn濃度は9.35at%～22.85at%である、請求項13～16のいずれかに記載のNb₃Sn超伝導線。

【請求項18】

多芯Nb₃Sn超伝導線製造用の単芯複合線であって、

相のAg-Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材が組み込まれた、単芯複合線。

【請求項19】

多芯Nb₃Sn超伝導線製造用の単芯複合線であって、

Nb材を含むマトリックス材に相のAg-Sn合金を含む芯材が組み込まれた、単芯複合線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Ag-Sn合金を用いたNb₃Sn超伝導線、その製造方法、及びNb₃Sn超伝導線の製造に用いられる単芯複合線に関する。また、本発明は、高い値のJ_c（臨界電流密度）値を有するNb₃Sn及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、実用化されているNb₃Sn線材の製造方法として、ブロンズ法、内部錫拡散法、MJR法（改良型ジェリーロール法）、および粉末法が知られており、高磁場発生用Nb₃Sn線材の製造方法として実際に使われている（非特許文献1参照）。いずれの製造方法も、Nb₃Snを低温、短時間で生成させるため、Cuが拡散反応に寄与している。

【非特許文献1】超電導技術とその応用（編者 ISTE Cジャーナル編集委員会）発行者 鈴木信夫 出版事業部 深山恒雄 発行所 丸善株式会社 平成8年10月31日発行（ISBN 4-621-04263-7 C3054）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0003】

ブロンズ法は、ブロンズ（Cu - Sn合金）マトリックスにNbフィラメントを複合した極細多芯構造の線材を加熱処理して、Nbとブロンズの拡散反応によりNb₃Sn層を生成する方法である。この方法においては、最終的に、線材中に多量の低濃度のSnを含んだCuがマトリックスとして残留するため、 $n_{on-Cu\ overall} J_c$ （Cuを除いた線材の全断面積あたりの臨界電流密度）が小さくなるという難点が知られている。

【0004】

また、Nb₃Sn線材は、最大の応用であるNMRスペクトロメーター高磁場マグネットで使用する時に、抵抗が完全にゼロに近い状態の永久電流モード運転にて流しうる電流値が大きいことが望ましい。永久電流モード運転を工学的に評価する指標として、超伝導線材に流した電流値をI、発生した電圧をVとしたときに臨界電流値近傍での $\log V / \log I = n$ と定義するn値が知られており、n値が大きい線材ほど、実測した $overall J_c$ （線材の全断面積あたりの臨界電流密度）近傍まで永久電流モードで使えることが知られている。このn値の物理的意味は完全には明らかになっていないが、線材における極細多芯線の超伝導フィラメントの形状および特性の均一性に強く依存し、均一性が高い程、n値が大きくなることが知られている。n値の面からいえば、ブロンズ法は、n値が大きいNb₃Sn線材をつくることことができる。これは、ブロンズとNbの硬度が類似しているため、線材の製造段階における複合体の加工性が極めて良好であり、異常変形を起こさず、均一な整った断面形状を有する線材を作ることことができるためである。

【0005】

一方、ブロンズ法以外のNb₃Sn線材の製造方法である内部錫拡散法、MJR法（改良型ジェリーロール法）、および粉末法は、線材中のSn濃度（純SnもしくはSn-richの化合物粉末の形で線材中にSnが組み込まれる）がブロンズ法における線材より高いので、より化学量論組成に近い特性の優れたNb₃Snが生成し拡散反応終了後の余分な残留Cu - Sn合金の体積分率を減らすことができ、高磁場特性を大幅に改善することができる。しかしながら、この製造方法では、あまり伸線加工性が良くないため、超伝導フィラメントの形状が崩れ、n値が小さくなるので、永久電流モードでの使用には適さない。これは、純Snを使うため柔らかすぎて、複合加工が阻害され、また、化合物粉末も、異常変形を起こしやすいためである。

【0006】

そのため現在、NMR用としてブロンズ法線材の、固溶域ぎりぎりのSnあるいは、固溶域を若干上回るSnを含むブロンズで線材を作製する研究が盛んである。しかし、ブロンズ中のSnの固溶限界は9.1at%とされ、これ以上にSnを固溶させると金属間化合物が析出するので、加工性が悪くなりこの方向での特性改善は、ほぼ限界まできている。

【0007】

本発明者は、上記問題点を解消するために研究した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、上述した従来技術とは異なるアプローチにより超伝導線を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一形態においては、Ag - Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材を組み込んだ複合体を細線化した後に、Nb₃Snフィラメントが生成されるよう加熱処理を行い、

前記Ag - Sn合金のSn濃度を、前記Ag - Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記Ag - Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記Ag - Sn合金のSn濃度を前記Ag - Sn合金が相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記Ag - Sn合金が相となる温度で行う、Nb₃Sn超伝導線の製

10

20

30

40

50

造方法が提供される。

従来、Ag-Sn合金に関しては、加工性が良い合金組成はSnが約9at%のfcc相までであり、これよりSn濃度を高くすると加工性が悪くなって実用性が低くなると考えられていた。本発明者らは、Ag-Sn合金が、相とfcc相とが混在する状態、あるいはAg-Sn合金が相の状態であれば、細線加工時の温度あるいは室温においても良好な展性をとり得ることを見いだした。

この知見から、

1) Ag-Sn合金におけるSn濃度を前記Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になり得る濃度として、Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態となる温度で細線化するか、または、

2) Ag-Sn合金におけるSn濃度を前記Ag-Sn合金が相となる濃度としてAg-Sn合金が相となる温度で細線化する、

ことで、超伝導線を製造した。

また、このようなSn濃度のAg-Sn合金は、加工性が良いことから、細線化に特段の支障が生じることもない。

【0009】

また、本発明の他の形態によれば、Ag-Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材を組み込んだ単芯複合体を細線化した後に、前記細線化した複合体を複数含んだ多芯複合体を形成し、該多芯複合体を細線化した後にNb₃Snフィラメントが生成されるように加熱処理を行い、

前記Ag-Sn合金のSn濃度を、前記Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になり得る濃度として前記複合体の細線化を前記Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になる温度で行うか、または、

前記Ag-Sn合金のSn濃度を前記Ag-Sn合金が相となり得る濃度として前記複合体の細線化を前記Ag-Sn合金が相となる温度で行う、

Nb₃Sn超伝導線の製造方法も提供される。

このように、単芯の複合体を作成したうえで、この単芯の複合体を複数含んだ多芯複合体を細線化することで、更に良好な特性を有する超伝導線を得ることができる。

【0010】

特に、多芯複合体を用いて製造された超伝導線における臨界電流値I_cは、単芯線材におけるI_c値よりも10倍～数百倍という大きなI_c値が得られており、多芯線化することで、従来技術からは予測できないほど大きなI_c値が得られる。

なお、超伝導線の製造には、

1. NbとAg-Sn合金の複合体を得る。
2. 複合体を細線加工する。
3. 細線加工した複合体に拡散熱処理を行ってNb₃Snを生成する。

の少なくとも3つの工程が必要となる。

【0011】

NbとAg-Sn合金の複合体は、例えば以下の1)～4)のように製造できる。

1) 細線加工後の単芯線を束ねる。

2) Nbの棒を複数本立てた容器に、Ag-Snを流し込む、(例えば、Nb芯材とAg-Sn合金の体積比が1:1とすると、常温Nb芯材を立てた容器に1000のAg-Snを流し込むと、数秒オーダーで500まで温度が下がる。NbとAg-Sn合金の拡散反応は数秒程度では起きないので、この場合、Nb₃Snは生成されない)。

3) Ag-Sn母材に多数の穴をガンドリルであけ、Nb棒を差し込む。

4) Nb母材に多数の穴をガンドリルであけ、Ag-Sn棒を差し込む。

【0012】

このように得られた多芯複合体の細線加工は、例えば以下の1)～3)のように行うことができる。

- 1) 中間焼鈍(300以上～500未満)と細線加工(冷間:～100まで)

10

20

30

40

50

と焼鈍を繰り返す。焼き鈍しを行うのは、冷間のままで細線化加工するとちぎれる可能性があるからである。Ag-SnのSn濃度がAg-Sn合金が相となる18at%以下であれば、あるいは、相が析出してもその析出量が少ない19at%以下であれば、冷間加工を行うことができる。

2) 温間加工(100以上~300未満、例えばSiオイルをかけながら250前後で行う)。

3) 熱間加工(300以上~500未満)、Ag-SnのSn濃度が20~22%付近に好ましい処理である。

細線加工時の温度は、後に詳述するように、Nb₃Snが生成しない温度とする必要がある。従って、相の存在範囲は724までであるが、細線加工時の上限温度は、この温度よりも低い温度、例えば500以下、あるいは600以下とする。

10

【0013】

更に、細線加工した複合体の熱処理は、以下のように行うことができる。

1) Nbがマトリックス材の場合、500~900にて加熱する。この場合の加熱温度によって加熱時間は異なるが、例えば加熱温度650だと数百時間、700だと40時間、850度だと数時間程度となる。

2) Ag-Sn合金がマトリックス材の場合、500~724にて加熱する。細線化により、複合体は数十μm以下のフィラメントとなるので、Nbの芯材を所望の位置に保持するには、Ag-Sn合金が固体であることが必要である。Ag-Sn合金の温度が724を超えると、Ag-Sn合金が液化し始めることから、加熱時の温度を724

20

【0014】

Ag-Sn合金がfcc相と相との混合状態、あるいは相の状態であれば、Ag-Sn合金の加工性は良好であり、焼き鈍し温度以下の加工、つまり冷間加工が可能である。

Ag-Sn合金の焼き鈍しは、通常350~490程度で行われるが、常温~180程度においては、Ag-Sn合金はSn濃度が9.35at%以上で、fcc相と相とが混在する状態となり、冷間加工が可能となる。

また、常温~180程度では、Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態となる上限のSn濃度は11.8at%である。

30

従って、Ag-Sn合金がfcc相と相とが混在する状態になり得る濃度の下限値は9.35at%、上限値は11.8at%とすることが好ましい。

【0015】

なお、Ag-Sn合金は、200~724に温度が上昇するにつれて、fcc相と相とが混在するためのSn濃度の下限値は、9.35at%から11.5at%へと上昇していく。Ag-Sn合金の焼き鈍しは、通常350~490程度で行われることから、例えばAg-Sn合金におけるSn濃度を10.0at%より高くすることで、この焼き鈍し温度でもAg-Sn合金はfcc相と相とが混在する状態となる。従って、Ag-Sn合金をfcc相と相とが混在する状態とするためのSn濃度の下限値は、好ましくは、10.0at%より高いことが好ましい。

40

Ag-Sn合金が相となるためのSn濃度の最小値は11.8at%、最大値は22.85at%であることから、Ag-Sn合金が相となり得るSn濃度は、11.8at%~22.85at%とすることが好ましい。

より好ましくは、常温付近において、Ag-Sn合金が相となるためのSn濃度の下限値は11.8at%、上限値は18at%であることから、Ag-Sn合金のSn濃度を11.8at%~18at%とすることが好ましい。この濃度範囲では、細線化のために加熱してから常温に冷却しても、Ag-Sn合金が常に相を維持する、という利点が得られる。

【0016】

更に、Ag-Sn合金においてSn濃度が12~13at%の範囲では、このAg-S

50

n合金の硬度がNbと同程度の硬度となり、従って非常に良好なNbとの複合加工性が得られる。fcc相では、Ag-Sn合金の硬度はNbの硬度とは一致せず、Nbの硬度のほうが高いことから、Ag-Sn合金におけるSn濃度を12~13at%とすることで、従来のAg-Sn合金を用いた製造方法よりも複合加工性を高くすることができる。

なお、Sn濃度が18at%~22.85at%の範囲では、相で細線化を行った後にAg-Sn合金が冷却されて相の領域をはずれるにつれて、相が析出していく。例えば、Sn濃度21%のAg-Sn合金を、相となる温度で細線加工した後に常温まで冷却すると、Sn濃度18%程度の相に相が粒状に析出するという状態になる。

【0017】

このように、冷却後Ag-Sn合金が相をはずれ相が析出した状態でも、Nb₃Snを生成するための加熱処理を行って得られる超伝導線におけるT_c、I_c等の超伝導特性に特段悪影響を与えることはないが、Ag-Sn合金がもろくなるので、取り扱いには注意が必要となる。

ただし、このように相が析出している状態から、Nb₃Sn生成のための加熱処理を行うと、NbがSnと反応するので、結果としてAg-Sn合金におけるSnの濃度は下がっていき、殆どの場合相は消滅するので、Sn濃度が18at%~22.85at%の範囲で超伝導線を製造しても、製造される超伝導線には「もろい」といった影響はあまり現れない。

【0018】

更に、Nb₃Sn生成のための加熱処理を行うと、相が消滅するまでにAg-Sn合金のSn濃度が下がる場合もある。fcc相自体は相とは異なり、もろくはないので、Ag-Sn合金がもろくなるおそれはない。

従って、本発明により相が少なくとも一部存在する濃度及び温度で細線化を行って製造した超伝導線は、相のAg-Sn合金を含む場合と、含まない場合とがある。ただし、相を含む超伝導線Ag-Sn合金は、本発明により、相での細線化を行って製造したといえる。

また、細線化時の加熱温度は、Ag-Sn合金が、fcc相と相との混合状態となる温度、あるいは相の状態となる温度であって、なおかつNb₃Snが析出しない温度であればよい。Nb₃Snは、条件にもよるが500~550で析出がみられ始め、650では殆どの場合Nb₃Snが析出する。従って、細線化時の加熱温度の上限は、好ましくは650以下、より好ましくは600以下、より好ましくは550以下、更に好ましくは500以下とする。

【0019】

また、細線化時には必ずしも焼き鈍しを行う必要はなく、複合体がちぎれたりすることなく細線化できるのであれば、焼き鈍しを行わなくてもよい。一形態では、100以下の冷間加工での細線加工と、複合体がちぎれないようにするための焼き鈍し(Nb₃Snが生成されない温度以下で行う)と、を繰り返すことにより細線化を行う。また、他の形態では、ちぎれが生じにくい温度、例えば200で、焼き鈍しを行わずに細線化を行う。

なお、Ag-Sn合金におけるSn濃度が18at%を超えると、Ag-Sn合金が常温では相とならなくなることから、冷間加工は困難となる。ただし、Sn濃度が18at%を超えても、Ag-Sn合金を加熱して相とした後に冷却を行っていく場合、冷却速度が大きい場合、状態図では相とはならない低温領域でも、不安定ではあるが、ある程度の時間は相のままとすることもできる。このように、Sn濃度が18at%~22.85at%であっても、冷却速度を調整することで冷間加工を行うことも可能である。合金の状態図は、一般に合金が無制限時間経過した後の状態を示すものであり、例えばAg-Sn合金におけるSn濃度が22at%でも、Ag-Sn合金を加熱して相にした後に高速に冷却すると、冷間加工を行う100以下の温度でも、過渡的に相のままとすることができる。この状態で冷間加工を行うことができる。

このように冷却速度及び冷間加工時間を調整して冷間加工を行う場合のAg-Sn合金におけるSn濃度は、18at%~23.85at%、好適には18at%~22at%

10

20

30

40

50

である。

【0020】

細線化を行う手法には特に制限はないが、好適には押し出し加工および/または伸線加工(引抜き加工)等で行うことができ、更に好適には押し出し加工及び押し出し加工後の引抜き加工により細線化を行う。

これらのような Nb_3Sn 極細多芯超伝導線の製造方法では、マトリックス材として従来用いられていたブロンズの代わりに $Ag-Sn$ 合金を用いることにより、 Nb と $Ag-Sn$ 合金の拡散反応により生成する Nb_3Sn 超伝導線の Sn 濃度が高められている。

従来のブロンズ法により $Cu-Sn$ 合金を用いた場合、この $Cu-Sn$ 合金における Sn 濃度の上限は、 $Cu-Sn$ 状態図において加工性が悪い金属間化合物が析出しない fcc 相の Sn の固溶限界である $9.1at\%$ である。しかし、本発明では、 $Ag-Sn$ 合金を用いることで、 $Ag-Sn$ 状態図 fcc 相の Sn の固溶限界が $11.5at\%$ であり、さらに高 Sn 濃度になっても、相と呼ばれる冷間加工可能な合金相が現れることから、

相の Sn の固溶限界である $22.85at\%$ をマトリックス材の Sn 濃度の上限とすることができる。

【0021】

すなわち、本発明では、ブロンズ法における Sn の最大濃度よりも高濃度、詳細には、最大で 2.6 倍もの高 Sn 濃度の合金を拡散反応に寄与させることができる。従って、拡散反応後に残存する $Ag-Sn$ 合金(拡散反応には必要であるが最終的に線材中で、不必要な相となる)を、ブロンズ法での残留 $Cu-Sn$ 合金量の $1/3$ 程度まで減らすことが可能な線材設計ができ、また、得られた Nb_3Sn の超伝導特性も大幅に向上可能となる。

特に超伝導特性として、 $20T$ 近傍の $overall J_c$ を向上でき、特に好適な形態では $3\sim 4$ 倍程度向上することが可能となる。しかも、 n 値がブロンズ法線材と同程度を期待できるため、 NMR スペクトロメーター用高磁場マグネットに好適に使用できる。また、 NMR スペクトロメーターの他にも、高磁場発生用途に従来の Nb_3Sn 線材と比べ一般的に適しているため、高磁場エネルギー貯蔵、高磁場 MRI 、核融合炉、高磁場ダイポールマグネット等の用途に適している。なお、 Nb の価格は Ag と同程度であるため、本発明では、 $overall J_c$ が、好適形態では 3 倍程度向上したことにより、線材使用量が $1/3$ に低下するため、 NMR スペクトロメーターの製造コストを引き下げることができる。

【0022】

また、本発明による多芯 Nb_3Sn 超伝導線の製造方法では、磁束線の急激な再配列に伴うフラックスジャンプを抑制するために、線材を、極細多芯線の形式にすることが好ましい。また、細線加工時における複合体の加工は、押し出し加工あるいは伸ばしによる伸線加工(引抜き加工)を用いるが、複合体を押し出して伸ばすことが好ましい。また、最終的な超伝導フィラメントの径は数十 μm 以下にすることが好ましい。また、 $Ag-Sn$ と Nb の拡散反応により Nb_3Sn 層を生成させるためには、 500 以上の温度による加熱処理を行うことが好ましい。また、拡散温度が 900 以上になると、結晶成長が激しくなり、細かい結晶粒で、 J_c の大きい Nb_3Sn は生成しにくくなることから、拡散温度は 900 までとすることが好ましく、更に好ましくは 880 までの温度とする。

【0023】

多芯 Nb_3Sn 超伝導線を製造する場合、 Sn 濃度が $9.35at\%$ より高く $22.85at\%$ 以下である $Ag-Sn$ 合金パイプ内に単芯複合体を挿入することで多芯複合体を作成し、この多芯複合体を細線化することで多芯 Nb_3Sn 超伝導線を得ることが好ましい。

なお、上記の各形態では、 $Ag-Sn$ 合金をマトリックス材、 Nb 材を芯材としたが、他の形態として、 Nb 材をマトリックス材、 $Ag-Sn$ 合金を芯材とすることもできる。この場合でも、 Nb 材と $Ag-Sn$ 合金との境界部に、 Nb_3Sn が形成され、 Nb_3Sn 超伝導線が得られる。この形態においても、 Sn 濃度や細線化時の加熱温度等の条件は、

10

20

30

40

50

上記の Ag - Sn 合金をマトリックス材、Nb 材を芯材とした形態と同様である。

好ましくは、Ag - Sn 合金に 4 at % 以下の Ti および / または 8 at % 以下の Ta を含有させる。このように Ag - Sn 合金マトリックス材に若干の Ti 添加、Ta 添加、または Ta および Ti 同時添加を行うことにより、Nb₃Sn の H_{c2} (上部臨界磁場) と高磁場での J_c を改善することができる。しかしながら、4 at % 以上の Ti 添加や、8 at % 以上の Ta 添加は、かえって超伝導特性を劣化させるおそれがあり、好ましくない。

【0024】

好ましくは Nb 材に 4 at % 以下の Ti および / または 8 at % 以下の Ta を含有させる。このように Nb 材に若干の Ti 添加、Ta 添加、または Ta および Ti 同時添加を行うことにより、Nb₃Sn の H_{c2} (上部臨界磁場) と高磁場での J_c を改善することができる。しかしながら、4 at % 以上の Ti 添加や、8 at % 以上の Ta 添加は、かえって超伝導特性を劣化させるため好ましくない。

【0025】

好ましくは、Ag - Sn 合金をマトリックス材として用いた場合、このマトリックス材に、Ta または Nb 箔から成る拡散バリアー材を介して Cu または Ag から成る安定化材を複合させる。この場合、Ag - Sn 合金のマトリックス材に安定化材を複合させることにより、作成される Nb₃Sn 極細多芯超伝導線において、超伝導が一時的に破れた時の電氣的なバイパス、磁氣的なダンピング、熱拡散などの効果を付与することができ、超伝導現象の安定性を高めることができる。マトリックス材に複合させる安定化材の Ag や Cu は、超伝導現象の安定性を高めるために高純度であることが望ましい。このため、安定化材はマトリックス材の Ag - Sn 合金中の Sn が安定化材中に拡散しないようにバリアー材を介してマトリックス材と複合させる必要がある。これは、バリアー材をマトリックス材と安定化材との間に挟みこむことにより実現できる。また、Ta と Nb は、Cu や Ag と反応せず、冷間加工性が良好な材料であるため、拡散バリアー材として適している。なお、最終的な線材の構造においても、拡散バリアー材は安定化材と Sn を含む層 (Nb₃Sn 層および Ag - Sn 合金層) の間に挟みこまれた構造となる必要がある。

【0026】

好ましくは、Nb 材をマトリックス材として用いた場合、Cu または Ag から成る安定化材を複合させる。この場合、マトリックス材に安定化材を複合させることにより、作成される Nb₃Sn 極細多芯超伝導線において、超伝導現象時の電氣的なバイパス、磁氣的なダンピング、熱拡散などの効果を付与することができ、超伝導現象の安定性を高めることができる。なお、Nb をマトリックス材として用いるため、Nb マトリックスそのものが拡散バリアーとなるので、新たなバリアー材を組み込む必要がない。なお、最終的な線材の構造においても、安定化材と Sn を含む層 (Nb₃Sn 層および Ag - Sn 合金層) の間に Nb が挟まれ、拡散バリアーの役割を果たす構造となる必要がある。

【0027】

また、本発明によれば、相の Ag - Sn 合金を含むマトリックス材に Nb 材を含む芯材が組み込まれ、前記芯材と前記 Ag - Sn 合金との境界部に Nb₃Sn が形成された Nb₃Sn 超伝導線も提供される。更に、Nb 材を含むマトリックス材に相の Ag - Sn 合金を含む芯材が組み込まれ、前記芯材と前記 Ag - Sn 合金との境界部に Nb₃Sn が形成された Nb₃Sn 超伝導線も提供される。

なお、これらいずれの Nb₃Sn 超伝導線においても複数の芯材を含む多芯 Nb₃Sn 超伝導線とすることが好ましく、また、相の Ag - Sn 合金の Sn 濃度は 9.35 at % ~ 22.85 at % とすることが好ましい。

このように、相の Ag - Sn 合金を用いることで、上述した本発明に係る Nb₃Sn 超伝導線の製造方法と同様に、拡散反応後に残存する Ag - Sn 合金を、ブロンズ法での残留 Cu - Sn 合金量の 1 / 3 程度に減らす線材設計ができる、NMR スペクトロメーター用高磁場マグネットに好適に使用できる等の効果が得られる。

【0028】

また、本発明の他の形態によれば、多芯Nb₃Sn超伝導線製造用の単芯線材であって、相のAg-Sn合金を含むマトリックス材にNb材を含む芯材が組み込まれた、単芯線材も提供される。更に、多芯Nb₃Sn超伝導線製造用の単芯線材であって、Nb材を含むマトリックス材に相のAg-Sn合金を含む芯材が組み込まれた、単芯線材も提供される。

これらの単芯線材は、上述した多芯Nb₃Sn超伝導線の製造に用いられ、この単芯線材を複数用いることで、好適にはAg-Sn合金又はNb材よりなるパイプに挿入して細線化した後に加熱処理してNb₃Snフィラメントを生成することで、多芯Nb₃Sn超伝導線を得ることができる。これらの形態における相のAg-Sn合金を用いた単芯線材は従来知られておらず、かつ、この単芯線材を複数用いることで、上述のような優れた特性を有する多芯Nb₃Sn超伝導線を製造することが可能となる。

10

【発明の効果】

【0029】

Nb₃Snの高磁場特性を改良するため、Sn濃度を容易に上げることができる内部Sn拡散法、MJR法、粉末法等が研究されてきたが、n値の高い線材が得られず、現実のNMRスペクトロメーターではもっぱら限界までSn濃度を高めたブロンズを使った線材が使われてきた。本発明のNb₃Sn極細多芯超伝導線の製造方法によれば、高磁場下でのoverall J_cを改善し、特に、好適な形態では20T近傍のoverall J_cを3~4倍程度向上し、しかも、n値はブロンズ法による超伝導線材と同程度が期待できるNb₃Sn極細多芯超伝導線を提供することができるため、高性能のMMRスペク

20

トロメーターを製造することができる。また、ブロンズ法と比較した場合、AgをCuの代わりに使っているので、原料コストは高くなるが、Nbの価格はAgと同程度である。このため、むしろAgを使ってoverall J_cが向上（好適形態では3倍程度向上）したことにより、線材使用量が低下（好適形態では1/3程度に低下）する効果が得られるので、NMRスペクトロメーターの製造コストを引き下げることが可能である。特に、overall J_cが3倍程度向上する好適な形態では、NMRスペクトロメーターの製造コストを大幅に引き下げることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。なお、これにより本発明が限定されるものではない。

30

まず、Ag-Sn合金が相となるSn濃度及び温度を示す相図を図1に示す。この図に示されるように、Ag-Sn合金におけるSn濃度を横軸、温度を縦軸にとった相図の、Sn濃度が11.8at%~22.85at%、温度が0~724の領域において、Ag-Sn合金が相となり得る。

図1においてSn濃度が9.35at%以下で温度が極端に高温となっていない領域では、Ag-Sn合金はfcc相をとり、このfcc相においては十分な加工性が得られることは従来から知られている。

一方、Ag-Sn合金におけるSn濃度が高くなり、Ag-Sn合金がfcc相からはずれると、加工性が悪くなって超伝導線製造時における細線化が困難になると考えられていたことから、Ag-Sn合金のSn濃度をfcc相からはずれる濃度超伝導線の製造は行われていなかった。

40

しかし、以下の試験例に示されるように、図1に示される相領域においては、Ag-Sn合金の加工性が良いことから、この相において細線化加工を行ってNb₃Sn超伝導線を得ることができることがみいだされた。11.8at%~22.85at%という高いSn濃度のAg-Sn合金を用いてNb₃Sn超伝導線を得ることができ、かつ、得られたNb₃Sn超伝導線は、良好な特性を呈する。

【0031】

(試験例1)

50

Sn濃度が12at%であるAg-Sn合金のパイプ、即ちAg-12at%Sn合金パイプ(外径20mm、内径14mm、長さ90mm)の中にNb棒を挿入した単芯複合体として単芯複合体棒を作製し、加熱及び細線化を行う。この試験例では、400の中間焼鈍を入れながら伸線加工を行い、0.87mm径の単芯複合線を製造した。この単芯複合線を真空中で650から850の温度域で加熱処理を施し、単芯超伝導線を得た。この加熱処理は、Ag-Sn合金とNbとの境界にNb₃Snが生成されるように行われる。そのために、加熱処理は、温度に応じて数時間~100時間で行われ、例えば650では数百時間、700では40時間、850では数時間程度行うことが必要である。この試験例では700で50時間の加熱処理を行い、その後超伝導特性を測定した。

10

【0032】

超伝導特性は加熱処理条件により変化するが、典型的には15.2~17.3KのT_cを示した。また、H_{c2}(4.2K)は15~19Tを示した。一方、I_cはブロンズ法Nb₃Sn線材に比較して、それ程大きいわけではないが、14T、4.2Kで数百mA~1A程度、また、8T、4.2Kで数A~10Aという値が得られた。

線材の断面を光学顕微鏡やSEMを使って観察して見ると、NbとAg-12at%Sn合金の境界生成されたNb₃Sn層の層厚は0.5μm以下であることが判明した。このことは、Agでは、CuにみられるようなNb₃Sn拡散生成促進効果が、Cuに比較してかなり小さい、あるいは殆どないことを意味している。さらにNb₃Snの化合物層当たりのJ_cは4.2K、14Tで1000A/mm²以上であると見積もることができ、この値はブロンズ法のNb₃Sn線材と同程度以上である。

20

【0033】

以上のことから、この試験例1により得られた単芯の線材は、超伝導性を示し、Nb₃Sn超伝導線として用いられ得ることが示される。また、その超伝導特性は、ブロンズ法により得られる超伝導線に類似したものとなっている。ただし、上述のようにAgはCuに比較してNb₃Sn拡散生成促進効果が小さいことから、ブロンズ法と比較した場合、Snを同濃度とするとNb₃Snの層厚が薄くなってoverall J_cが低くなるおそれがあるが、実用の超伝導線は極細多芯線構造であることから、Nb₃Snの層厚の影響は現れないものとする。また、本発明においてはブロンズ法よりもSnを高濃度で用いることができるので、得られる超伝導線の超伝導特性を、ブロンズ法で得られた超伝導線の超伝導特性よりも向上させることが可能となっている。

30

更に、この試験例において得られる単芯複合線は、下記試験例2に示す多芯Nb₃Sn超伝導線の製造用の単芯複合線として用いることもできる。

【0034】

(試験例2)

Ag-12at%Sn合金パイプ(外径20mm、内径14mm、長さ90mm)の中にNb棒を挿入した単芯複合体として単芯複合体棒を作製し、400の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87mm径の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を100mm長に切って、200本束ね、Ag-12at%Sn合金パイプ(外径20mm、内径14mm、長さ90mm)に挿入し、200芯複合体棒を作製した。その後、この200芯複合体棒を、400の中間焼鈍を入れながら伸線加工を行い0.87mm径の200芯複合線である前駆体線材を作製した。この前駆体線材の断面構造の説明図を図2に示す。そして、この前駆体線材を真空中で650から850の温度域で数時間~100時間加熱処理し、Nb₃Sn極細多芯超伝導線を作製した。

40

【0035】

超伝導特性は、加熱処理条件により変化するが、16.5~17.8KのT_c(臨界温度)を示した。このT_c値は典型的なNb₃Sn線材のT_cであり、Ag-Sn合金とNbの拡散反応でNb₃Sn層が生成することが明らかになった。H_{c2}(4.2K)も17~23Tであり、典型的な無添加のNb₃Sn線材のH_{c2}(4.2K)値と一致していた。一方、I_c(4.2K、14T)(4.2K、14Tでの臨界電流)は10A~1

50

00 Aに達しており、この値は、単芯線の結果から期待できる I_c (4.2 K、14 T)よりかなり高く、実用的に興味深い値であった。この線材の断面構造がまだ、最適化されていないことを考慮すると、今後の検討によりさらに高い I_c 値を持つ線材にすることが可能である。

言い換えるとブロンズ法実用 Nb_3Sn 極細多芯線の典型的な $non-Cu$ overall J_c (4.2 K、14 T) ~ 600 A/mm²を上回る高い $non-Cu$ overall J_c を得ることが、本提案の製造法による Nb_3Sn 線材において、断面構造を最適化することにより可能となることを示している。

このように、多芯線化することで、単芯線材よりも I_c が顕著に高くなることが示される。その原因は十分には特定できてはいないが、現段階では、拡散距離が短くなったことと関連していると推定される。

【0036】

(試験例3)

外径20 mm、内径16.5 mmのCuパイプに外径16 mm、内径14 mmのTaパイプをはめ込み、さらにその中に試験例2と同一の方法で作製するAg-12at%Sn/Nb単芯複合線を200本束ねて、挿入して200芯複合体棒を作製し、溝口加工、伸線加工により、外径0.87 mmの200芯複合線である前駆体線材を作製した。この前駆体線材の断面構造の説明図を図3に示す。そして、この前駆体線材を真空中で650から850の温度域で数時間~100時間にわたって加熱処理し、これにより Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製できる。

これにより得られる Nb_3Sn 極細多芯超伝導線は、試験例2の形態にて得られる単芯複合線を用いており、単芯線材を挿入するパイプの材質以外は試験例2と同様であり、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線に類似する超伝導特性が得られると考えられる。何故なら、ブロンズ法においては、Taを用いることで拡散バリア材としての効果が得られるが、Cu-Sn合金を用いるブロンズ法におけるCuに代えてAgを用い、Ag-Sn合金とする、つまり、CuをAgに代えても、拡散バリア材としての効果を阻害する要因は特に生じないからである。従って、この実施の形態にて得られる Nb_3Sn 極細多芯超伝導線についても、Taが拡散バリア材として働くことが当然の帰結として予測できる。1 T以下の磁界になった時の臨界電流 I_c は数百Aとなると予測され、また、このように I_c が大きい状態でも I_c 測定時の抵抗出現は徐々に生じると予測される。すなわち、この外側に複

合されたCuに分流することにより、ブロンズ法と同様に、超伝導状態が安定化されることになる。

また、この試験例3では拡散バリアとしてTa、安定化材としてCuを用いたが、ブロンズ法における知見から、拡散バリアとしてはNbを用いてもよく、また、安定化材としてAgを用いてもよい。

【0037】

(試験例4)

Nb棒をパイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)状に加工し、その中にAg-12at%Sn合金棒を詰め込んだ複合体である複合体棒を作製し、この複合体棒を真空中で450 1時間の中間焼鈍を加えながら、溝口加工、伸線加工等を行うことで細線化して、太さ0.87 mmの単芯複合線を製造した。次いで、この単芯複合線を100 mm長に切って、200本束ね、Nbパイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)に挿入し、200芯複合体棒を作製し、400の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い、0.87 mm径の200芯複合線である前駆体線材を作製した。この前駆体線材の断面構造の説明図を図4に示す。

そして、この前駆体線材を真空中で650~850の温度域で数~100時間の加熱処理し、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製した。得られた Nb_3Sn 極細多芯超伝導線の超伝導特性を測定した。超伝導特性は加熱処理条件により変化するが、典型的な Nb_3Sn 線材の T_c 値である16.5~17.8 Kを示した。また、 H_{c2} (4.2 K)においても典型的な無添加の Nb_3Sn 線材の H_{c2} (4.2 K)値である17~23 Tを示し

10

20

30

40

50

た。一方、 I_c (4.2 K、14 T) は、試験例2と同様に10 A ~ 100 Aが得られた。

また、上記試験例において、Nbパイプに挿入するAg-Sn合金のSn濃度を共に9.0 at%とし、他は同じ条件で200芯Nb₃Sn超伝導線を得た。この試験例4において得られたSn濃度9.0 at%の200芯Nb₃Sn超伝導線と、Sn濃度12.0 at%の200芯Nb₃Sn超伝導線と、の断面図をそれぞれ図5(a)、(b)に示す。

この図に示されるように、200芯Nb₃Sn超伝導線のそれぞれは均一な整った断面形状を有し、従って、n値も高くなっていることが示される。また、その他の試験例に係るNb₃Sn超伝導線についても、同様に、断面形状が均一で整ったものとなり、n値が高くなっていることが示された。

【0038】

(試験例5)

外径20 mm、内径16.2 mmのCuパイプに、外径16 mm、内径14 mmのNbパイプをはめ込み、さらにその中に試験例4と同じ方法で作製したNb/Ag-12 at% Sn単芯複合線を200本束ねて挿入し、複合体棒を作製した。この複合体棒を伸線加工し、0.87 mmの径の200芯複合線である前駆体線材を作製した。この前駆体線材の断面構造の説明図を図6に示す。この前駆体線材を真空中で650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100時間の加熱処理を施し、Nb₃Sn極細多芯超伝導線を作製した。

加熱処理後得られた T_c は16.5 ~ 17.9 Kであり、後述する比較例13で示す単芯線材の T_c より高かった。 I_c (4.2 K、14 T)も10 A ~ 100 Aに達しており、単芯線材の I_c 値より100倍も大きかった。

このように多芯線化することで I_c が大幅に増加することがNbマトリックス線材でも観察された。また、外側に複合されたCuにより、低磁場中で数百Aの I_c 値に達しても、 I_c 測定時に抵抗発生は徐々に起こり、この線材の超伝導特性が安定化されていることが明らかになった。

また、この試験例5では安定化材としてCuを用いたが、ブロンズ法における知見から、安定化材としてAgを用いてもよい。

【0039】

(試験例6)

Ag-12 at% Sn合金パイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)の中にNb-1 at% Ti、Nb-3 at% Ti、およびNb-8 at% Ti合金棒を挿入して3種類の単芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87 mm径の3種類の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線をそれぞれ100 mm長に切って、200本束ね、Ag-12 at% Sn合金パイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)にそれぞれ挿入し、3種類それぞれについて200芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87 mm径の200芯複合線である前駆体線材を3種類作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図7に示す。そして、この3種類の前駆体線材を真空中で650から850 の温度域で数時間 ~ 100時間にわたってそれぞれ加熱処理し、3種類のNb₃Sn極細多芯超伝導線を作製する。

ブロンズ法においては、Ti添加によるNb₃Snの H_{c2} と高磁場での J_c の改善効果が得られるが、この試験例において得られるNb₃Sn極細多芯超伝導線でも、同様の改善効果が得られると予測できる。何故なら、この試験例においてはブロンズ法のCuに代えてAg-Sn合金を用いているが、CuをAgに代えても、この改善効果を阻害する要因は特に生じないからである。なお、ブロンズ法における知見から、1 at% Ti添加で最も優れた特性改善が見られると予測される。またこの時の T_c は、17.0 ~ 17.9 K程度の値が得られると予測される。また、 H_{c2} (4.2 K)については、23 ~ 29 T程度の値が得られると予測される。すなわち、Ti無添加の場合の $T_c = 15.2 ~ 17.3$ Kや H_{c2} (4.2 K) = 15 ~ 19 Tと比べ、Tiを添加することで、これら

10

20

30

40

50

が明瞭に改善されると考える。

同様に、ブロンズ法の知見から、 I_c についても高磁界中では2～4 T程度高磁界側へシフトする改善が得られると予測される。また、3 at% Ti添加では $T_c = 16.3 \sim 17.4$ Kで、このとき $H_{c2}(4.2 K)$ は17～23 Tが得られると予測される。すなわち、3 at% Ti添加では若干の改善が見られると予測される。さらに8 at% Ti添加では T_c は15 K以下、 $H_{c2}(4.2 K)$ も15 T以下になると予測される。すなわち、8 at% Ti添加では明瞭に超伝導特性が劣化するであろう。

【0040】

(試験例7)

Nb-1 at% Ti棒をパイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)状に加工し、その中にAg-12 at% Sn合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で450℃1時間の中間焼鈍を加えながら、溝口-ル加工、伸線加工等を行い、太さ0.87 mmの単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を100 mm長に切って、200本束ね、Nb-1 at% Ti合金パイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)に挿入し、200芯複合体棒を作製し、400℃の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87 mm径の200芯複合線である前駆体線材を作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図8に示す。この前駆体線材を真空中で650～850℃の温度域で数～100時間の加熱処理することで、Nb₃Sn極細多芯超伝導線を製造することができる。

【0041】

(試験例8)

Ag-12 at% Sn合金パイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)の中にNb-2 at% Ta、Nb-4 at% Ta、およびNb-8 at% Ta合金棒を挿入して3種類の単芯複合体棒を作製し、400℃の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87 mm径の3種類の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線をそれぞれ100 mm長に切って、200本束ね、Ag-12 at% Sn合金パイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)にそれぞれ挿入し、200芯複合体棒を作製し、400℃の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い0.87 mm径の200芯複合線である前駆体線材を3種類作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図9に示す。そして、この3種類の前駆体線材を真空中で650から850℃の温度域で数時間～100時間にわたってそれぞれ加熱処理し、3種類のNb₃Sn極細多芯超伝導線を作製することができる。

【0042】

ブロンズ法におけるTa添加によるNb₃Snの H_{c2} と高磁場での J_c の改善効果が得られるが、この試験例においても得られるNb₃Sn極細多芯超伝導線でも、同様の改善効果が得られると予測できる。何故なら、この試験例においては、ブロンズ法のCuに代えてAg-Sn合金を用いているが、CuをAgに代えても、この改善効果を阻害する要因は特に生じないからである。なお、ブロンズ法における知見から、2 at% Ta添加で最も優れた特性改善が見られると考える。またこの時の T_c は、17.1～18.1 Kぐらいの値が得られると予測される。また、 $H_{c2}(4.2 K)$ については、24～29 Tぐらいの値が得られると予測される。すなわち、Ta無添加の場合の $T_c = 15.2 \sim 17.3$ Kや $H_{c2}(4.2 K) = 15 \sim 19$ Tと比べ明瞭に改善されると考える。また、 I_c についても高磁界中では2～4 T程度高磁界側へシフトする改善が得られると予測される。また、4 at% Ta添加では $T_c = 16.4 \sim 17.5$ K程度の値が得られると予測され、このとき $H_{c2}(4.2 K)$ は18～23 T程度の値が得られると予測される。すなわち、3 at% Ta添加では若干の改善が見られると予測される。さらに8 at% Ta添加では T_c は16 K以下、 $H_{c2}(4.2 K)$ も16 T以下になると予測される。すなわち、8 at% Ta添加では明瞭に超伝導特性が劣化すると予測される。

【0043】

(試験例9)

Nb-2 at% Ta棒をパイプ(外径20 mm、内径14 mm、長さ90 mm)状に加工

工し、その中に $Ag - 12 at \% Sn$ 合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で 450 1 時間の中間焼鈍を加えながら、溝口 - ル加工、伸線加工等を行い、太さ 0.87 mm の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を 100 mm 長に切って、200 本束ね、 $Nb - 2 at \% Ta$ 合金パイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）に挿入し、200 芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い 0.87 mm 径の 200 芯複合線である前駆体線材を作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図 10 に示す。そして、この前駆体線材を真空中で 650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100 時間の加熱処理することで、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製できる。

【0044】

（試験例 10）

Nb 棒をパイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）状に加工し、その中に $Ag - 12 at \% Sn - 1 at \% Ti$ 合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で 450 1 時間の中間焼鈍を加えながら、溝口 - ル加工、伸線加工等を行い、太さ 0.87 mm の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を 100 mm 長に切って、200 本束ね、 Nb パイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）に挿入し、200 芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い 0.87 mm 径の 200 芯複合線である前駆体線材を作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図 11 に示す。

この前駆体線材を真空中で 650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100 時間の加熱処理することで、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製できる。

【0045】

（試験例 11）

Nb 棒をパイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）状に加工し、その中に $Ag - 12 at \% Sn - 2 at \% Ta$ 合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で 450 1 時間の中間焼鈍を加えながら、溝口 - ル加工、伸線加工等を行い、太さ 0.87 mm の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を 100 mm 長に切って、200 本束ね、 Nb パイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）に挿入し、200 芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い 0.87 mm 径の 200 芯複合線である前駆体線材を作製する。

この前駆体線材の断面構造の説明図を図 12 に示す。この前駆体線材を真空中で 650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100 時間の加熱処理することで、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製できる。

【0046】

（試験例 12）

$Nb - 2 at \% Ta$ 合金棒をパイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）状に加工し、その中に $Ag - 12 at \% Sn - 1 at \% Ti$ 合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で 450 1 時間の中間焼鈍を加えながら、溝口 - ル加工、伸線加工等を行い、太さ 0.87 mm の単芯複合線とする。次いで、この単芯複合線を 100 mm 長に切って、200 本束ね、 $Nb - 2 at \% Ta$ 合金パイプ（外径 20 mm、内径 14 mm、長さ 90 mm）に挿入し、200 芯複合体棒を作製し、400 の中間焼鈍を入れながら、伸線加工を行い 0.87 mm 径の 200 芯複合線である前駆体線材を作製する。この前駆体線材の断面構造の説明図を図 13 に示す。

この前駆体線材を真空中で 650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100 時間の加熱処理することで、 Nb_3Sn 極細多芯超伝導線を作製できる。

【0047】

（試験例 13）

Nb 棒を 4 本、パイプ（外径 20 mm、内径 14 mm）状に加工し、その中に $Ag - 9 at \% Sn$ 、 $Ag - 12 at \% Sn$ 、 $Ag - 14 at \% Sn$ 、および $Ag - 24 at \% Sn$ 合金棒を詰め込んだ複合体棒を作製し、これらの複合体棒を真空中で 450 1 時間の

10

20

30

40

50

中間焼鈍を加えながら、溝口 - ル加工、伸線加工等を行い、太さ 0.87 mm の 3 種類の単芯複合線に伸線加工した。

【 0 0 4 8 】

図 1 の相図に示されるように、Ag - 9 at % Sn 合金は fcc 相、Ag - 12 at % Sn 合金と Ag - 14 at % Sn 合金とは 相、Ag - 24 at % Sn は 相となっている。Nb / Ag - 24 at % Sn 複合体は芯材が割れてしまって、途中で伸線加工できなくなったので、Nb パイプに Ag - Sn 合金の 相を粉体し混入して測定を行った。他の複合体棒は、全て、目的線径まで伸線加工することができた。

これらの単芯複合線を真空中で 650 ~ 850 の温度域で数 ~ 100 時間の加熱処理を施した後、超伝導特性を測定した。得られた超伝導特性は加熱処理条件により変化するが、典型的 T_c は芯材の Sn 濃度により異なり、Ag - 9 at % Sn 芯材を使った場合、14.8 ~ 16.5 K、Ag - 12 at % Sn 芯材では 15.1 ~ 17.2 K、Ag - 14 at % Sn 芯材を使った場合では 15.5 ~ 17.5 K の T_c 値が得られ、Ag - Sn 合金中の Sn 濃度が高いほど T_c が高くなっていることが確認された。

【 0 0 4 9 】

また、Ag - Sn 合金の相図において、各相における特性を調べるために、試験例 13 で用いた、Sn 濃度が 9 at % (fcc 相)、12 at % (相)、及び 24 at % (相) のそれぞれの合金棒を用いて得られた超伝導線において、 H_{c2} (4.2 K)、 I_c (A) (4.2 K、12 T)、 T_c (K) を測定した。その結果を図 14 に示す。なお、図 14 において、三角形のプロットは単芯、四角形のプロットは 200 芯、菱形のプロットは 4000 芯の Nb₃Sn 超伝導線における測定結果を示す。また、図 14 において用いた Nb₃Sn 超伝導線のそれぞれは、試験例 1 の方法で、Sn 濃度をそれぞれにより得られたものを用いた。

図 14 に示されるように、単芯の Nb₃Sn 超伝導線においては、fcc 相から 相に移行することで H_{c2} 及び T_c の値が顕著に上昇していることがわかる。また、いずれの濃度の Ag - Sn 合金を用いた場合でも、 相において、ブロンズ法と同等以上の性能、特に 200 芯の Nb₃Sn 超伝導線においてはブロンズ法よりも顕著に優れた性能が得られていることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 0 】

本発明によれば、従来のブロンズ法等に代わる新たな手法により Nb₃Sn 超伝導線を提供でき、NMR スペクトロメーター用超伝導マグネットの高磁界発生部等にこの Nb₃Sn 超伝導線を使用できる。また、ブロンズ法等の従来法よりも高磁場特性が優れている線材を供給することも可能であることから、従来、不可能であった 22 ~ 24 T の永久電流モードでの超伝導マグネット運転を可能とする。なお、超高磁場 NMR スペクトロメーターは、ポストゲノム計画で重要な、蛋白質の高次構造を決定する上で、決定的役割を担うため、本発明がキ - テクノロジー - となり得る。また、本発明により供給できる線材は、NMR スペクトロメーター用に最も適しているが、高磁場発生用途に従来の Nb₃Sn 線材と比べ一般的に適しているので、高磁場エネルギー貯蔵、高磁場 MRI、核融合炉、高磁場ダイポールマグネット等の用途にも適している。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 1 】

【 図 1 】 Ag - Sn 合金の相図である。

【 図 2 】 試験例 2 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。

【 図 3 】 試験例 3 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。

【 図 4 】 試験例 4 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。

【 図 5 (a) 】 超伝導線の断面図である。

【 図 5 (b) 】 超伝導線の断面図である。

【 図 6 】 試験例 5 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。

【 図 7 】 試験例 6 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。

10

20

30

40

50

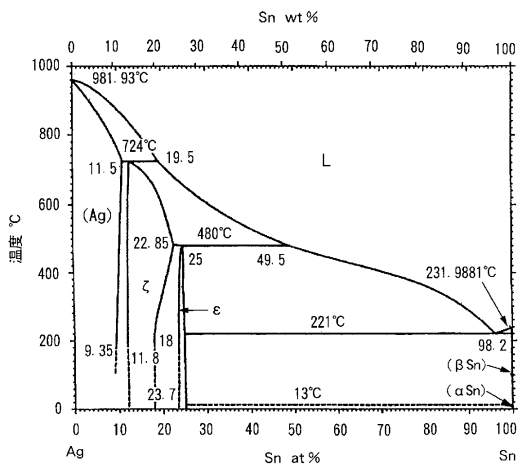
- 【図 8】 試験例 7 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 9】 試験例 8 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 10】 試験例 9 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 11】 試験例 10 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 12】 試験例 11 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 13】 試験例 12 に係る前駆体線材の断面構造の説明図である。
- 【図 14】 各超伝導線における $H_c 2$ 、 $I_c (A)$ 、 $T_c (K)$ の値の測定結果の説明図

【符号の説明】

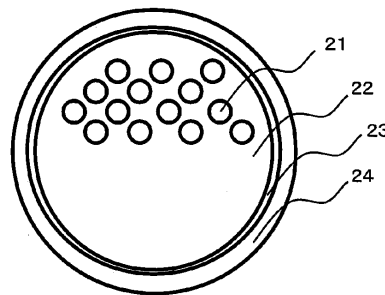
【0052】

11 ... Nb 12 ... Ag - Sn 合金 21 ... Nb 22 ... Ag - Sn 合金 23 ... Ta (拡散バリア材) 24 ... Cu (安定化材) 31 ... Ag - Sn 合金 32 ... Nb 41 ... Ag - Sn 合金 42 ... Nb 43 ... Cu 51 ... Nb - Ti 合金 52 ... Ag - Sn 合金 61 ... Ag - Sn 合金 62 ... Nb - Ti 合金 71 ... Nb - Ta 合金 72 ... Ag - Sn 合金 81 ... Ag - Sn 合金 82 ... Nb - Ta 合金 91 ... Ag - Sn - Ti 合金 92 ... Nb 101 ... Ag - Sn - Ta 合金 102 ... Nb 111 ... Ag - Sn - Ti 合金 112 ... Nb - Ta 合金

【図 1】

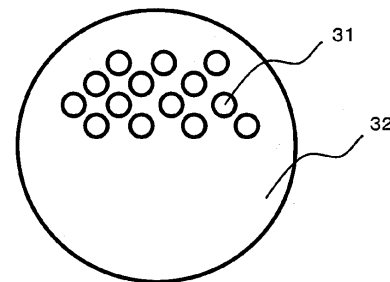


【図 3】



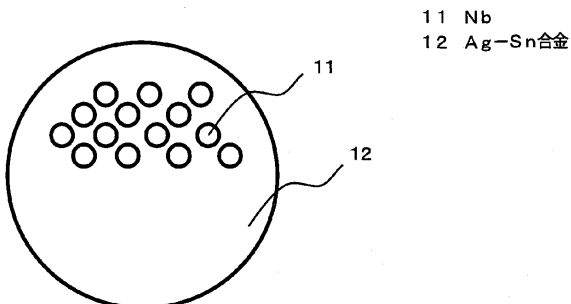
- 21 Nb
- 22 Ag-Sn合金
- 23 Ta
- 24 Cu

【図 4】



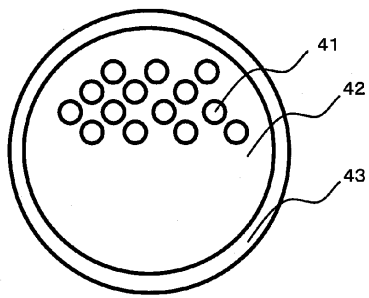
- 31 Ag-Sn合金
- 32 Nb

【図 2】



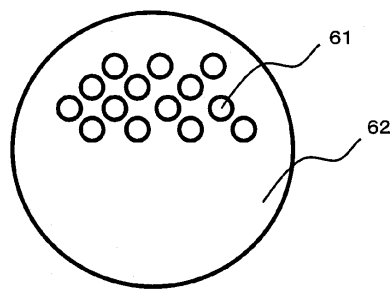
- 11 Nb
- 12 Ag-Sn合金

【図6】



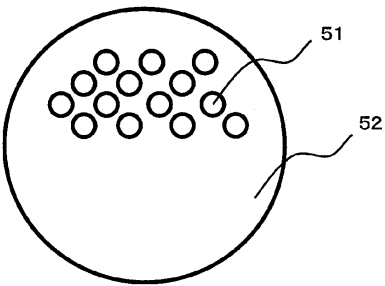
41 Ag-Sn合金
42 Nb
43 Cu

【図8】



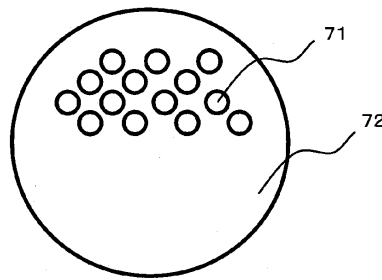
61 Ag-Sn合金
62 Nb-Ti合金

【図7】



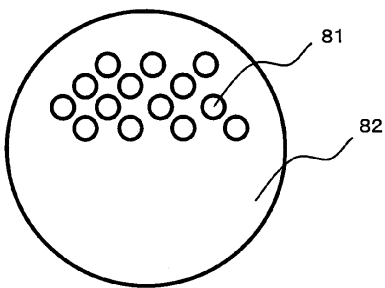
51 Nb-Ti合金
52 Ag-Sn合金

【図9】



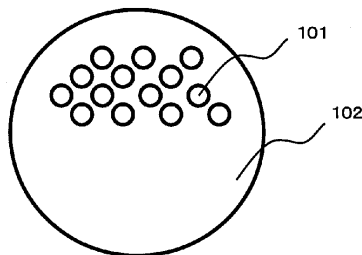
71 Nb-Ta合金
72 Ag-Sn合金

【図10】



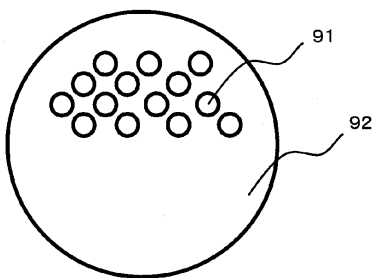
81 Ag-Sn合金
82 Nb-Ta合金

【図12】



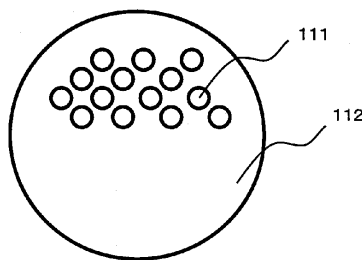
101 Ag-Sn-Ta合金
102 Nb

【図11】



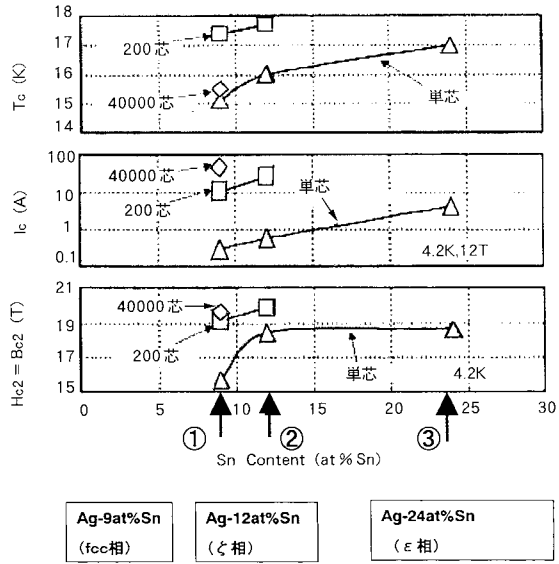
91 Ag-Sn-Ti合金
92 Nb

【図13】

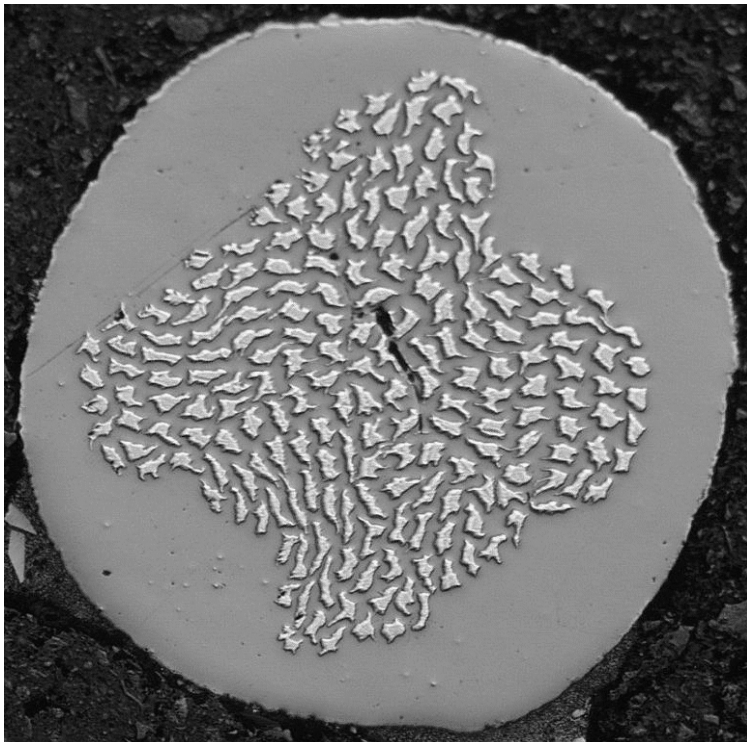


111 Ag-Sn-Ti合金
112 Nb-Ta合金

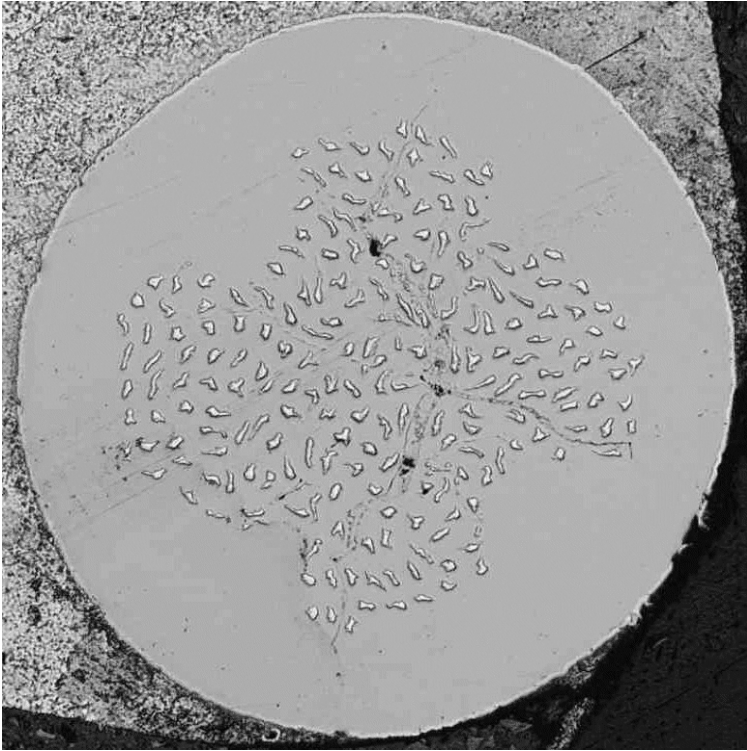
【 図 1 4 】



【 図 5 (a) 】



【図 5 (b)】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭52-127195(JP,A)
特公昭49-015919(JP,B1)
特公昭52-041635(JP,B1)

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