

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-367799

(P2002-367799A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 H 7/20		H 0 5 H 7/20	2 G 0 8 5
H 0 1 B 12/12	Z A A	H 0 1 B 12/12	Z A A 5 G 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-169287 (P2001-169287)

(22) 出願日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 391012707

高エネルギー加速器研究機構長

茨城県つくば市大穂1番地1

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(74) 代理人 100068423

弁理士 矢暮 知之 (外1名)

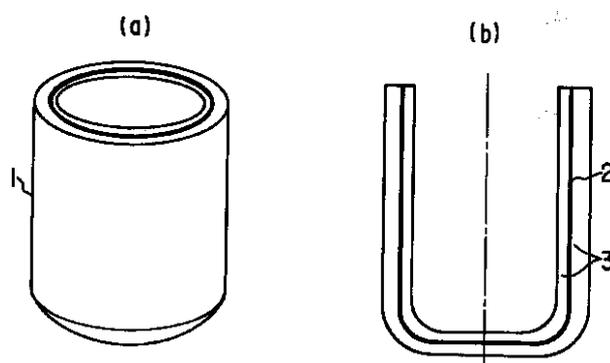
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導クラッド成形体の製造方法およびその方法で製造された超電導クラッド成形体

(57) 【要約】

【課題】 超電導層や界面接合部の健全性および信頼性に優れた超電導クラッド成形体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工し、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管を製造し、必要に応じて底部を切断して底無し管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法、およびこの方法で製造された超電導クラッド成形体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工し、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管を製造し、必要に応じて底部を切断して底無し管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項2】 Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工する直前に、および/または成形加工の途中に、および/または成形加工の終了後に、300以上の温度で熱処理することを特徴とする請求項1記載の超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項3】 前記成形加工がプレス加工、深絞り加工、張り出し成形加工、液圧バルジ加工およびスピニング加工のうち少なくとも1つからなることを特徴とする請求項1又は2記載の超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項4】 心棒になる常電導金属からなる円柱または管に、Nbおよび/またはVからなる管の少なくとも1層と、常電導金属からなる管の少なくとも1層とを、交互に同心状に積層してなる柱状または管状複合体を、その両端面を常電導金属板で塞ぎ、その塞いだ継ぎ目を真空中でEB溶接を行って該複合体を密封した後、300以上の温度で加熱した後、管延伸加工によってその周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない、かつ該複合体の積層界面が金属接合してなる管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項5】 Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に同心状に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる柱状複合体または管状複合体を、室温にて管延伸加工によって、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない、かつ該積層界面が金属接合してなる管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項6】 Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に同心状に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる柱状複合体または管状複合体を、室温にて管延伸加工によって、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない管とするに際し、その加工直前、および/または加工の途中に、および/または加工終了後に、300以上の温度で熱処理することを特徴とする請求項5記載の超電導クラッド成形体の

製造方法。

【請求項7】 前記管延伸加工が押し出し、ダイス引き抜き、管圧延、穿孔圧延のうち少なくとも1つからなることを特徴とする請求項4、5または6記載の超電導クラッド成形体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法によって製造された超電導クラッド成形体であって、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる、その周方向および軸長方向のいずれにも接続部または切れ目の無い成形体であることを特徴とする超電導クラッド成形体。

【請求項9】 前記常電導金属が銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、チタニウム、チタニウム合金およびステンレス鋼の中から選ばれる1種類以上である請求項8記載の超電導クラッド成形体。

【請求項10】 最内面が常電導金属からなる請求項8または9に記載の超電導クラッド成形体の最内面の常電導金属層を切削、研磨、酸溶解、プラストのうち少なくとも1種類を用いて除去し、NbまたはVからなる層を露出させることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は超電導クラッド成形体の製造方法、およびその方法によって製造された超電導クラッド成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、Nb(ニオブ)は単体(通常の市販品は数千ppm程度のTaをはじめ、わずかな他成分を有する)で第1種超電導体として良好な金属であり、従来、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)素子を用いた脳磁計、心磁計(脳および心臓の磁気センサー)等の微弱なノイズ磁界のシールドや粒子加速器における超電導加速空洞の素材として利用されてきた。

【0003】磁気シールド材として利用される場合はNbのマイスナー(完全反磁性)効果を利用したもので、Nbの有するBc(臨界磁界)=約600G(4.2Kにて)までは本効果を維持するとされ、上記応用では磁気シールドが必要な磁界の強さは都会における種々のノイズ磁界であり、ほとんどの場合1G未満なので上記Bcは十分な余裕を有する。ほかに純金属(他成分が相対的に少ない)であるため加工性が良い等の理由で微弱磁界シールド材としてよく使用されてきた。上記微弱磁界でなくとも600G程度までの中強度の磁界でもBc以下であるのでマイスナー効果が発現する。

【0004】超電導加速空洞材として利用される場合は、熱間圧延および/または冷間圧延で作製されたNb

の厚板（通常、板厚数mmの円板）をプレス加工（深絞り加工や張り出し加工を含む）やスピニング加工によって図6に示す要素部材9を作製し、同形状の端部を突き合わせて周方向に真空中で電子ビーム（EB）溶接を行い、膨らんだ部分（セルという）が1個だけの図7に示す単セル空洞10や、いくつかのセルが連続してつながっている図8に示す連続セル空洞11（5個であれば5連空洞）とする。12は要素部材9をEB溶接した接合部である。またV（バナジウム）も第1種超電導体であり、TcやBcはNbより若干劣るものの、液体ヘリウム沸点温度（1気圧で4.2K）での上述の応用法においては、Nbと同様の性能が期待できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】NbまたはVを素材とした上記2つの典型的な応用例においては、いずれも材料の板厚がかなり厚い場合がほとんどだった。磁気シールドの場合、例えばSQUID素子は通常数mm角のチップ状で小さく、その素子シールドであれば、シールド体の形状は被シールド体のまわりを取り囲むような箱状や円筒状の形状をしていることが多く、また外部磁界が開口部から入り込んでくるのを防止するため開口部が小さくかつ細長い箱や円筒の形状を有している。ここで箱や円筒の軸方向の長さ÷開口部の直径や長さの比（アスペクト比）が大きいほど細長く、その中心部における磁気シールド特性が向上することを意味する。また板厚は、いずれも基台への取り付け固定や材料強度を維持するため1mm前後またはそれ以上の厚さがある。これは従来、Nbブロックから箱や円筒を削り出す機械切削法によることがほとんどだったことによる。シールド体自身の強度および機械切削時の機械へのグリップ強度を確保するための板厚が必要であった。多少大きめのシールド体になると板厚数mmも珍しくなかった。このような板厚の大きい材料からアスペクト比の大きい深絞り加工は困難であり、ほとんど例がなかった。

【0006】これに対し、マイスナー効果を利用した磁気シールドに必要な厚さは、実用上は「Londonの侵入深さ」（Nbの場合約 $4.0\text{ nm} = 4.0 \times 10^{-9}\text{ m}$ ）の数倍あればよく、きわめて薄い薄膜のようなものでも十分に合うのである。超電導加速空洞の場合も同様で、加速空洞は図7や図8に示すように中心に穴の開いたおわん状のものを対向して突き合わせたようなセルが連続した形状をしている。セルはNbの厚板（数mm程度）からなり、液体ヘリウム沸点温度では全体が超電導状態になるが、実際に加速空洞の機能を果たすのは空洞内側表面のLondonの侵入深さ程度である。その数倍としても100~200nm程度の厚さしかないものであり、他の大部分は超電導状態ではあってもその機能を発揮することはない、単なる構造部材としての機能しか果たしていないのである。このおわんの膨らんだ内部空間の直径や軸方向の長さ等のサイズが狂うと、空洞に印加される高周波電

界と加速されていく荷電粒子の速度の同期が取れなくなる（加速空洞は高周波共振器である）等の問題が生じるので、厳しいサイズ公差を維持するため材料強度を増やす必要があり、Nb板厚を増やさざるをえないのである。ところがNbは、数mm程度の厚板の現行価格が数万円/kgと非常に高価な素材であり、上記応用においてはより高純度の高級純Nbを使用する必要があるため、素材コストもかなり高くて大きな問題になっていた。また、超電導状態のNbまたはVを利用するため冷却性能の良いたが求められるが、NbまたはVは伝熱性があまり良くない材料であり、その板厚が大きくなることは伝熱性、冷却性の観点からも問題となっていた。

【0007】また図8に示すように、通常の超電導加速空洞は、加速の効率性を考慮して単セルではなく連続セル構造を有する。ところがこの連続セルにおいては、図6に示すNbの要素部材9が多数組み合わせたり、かつ周方向にEB溶接されて出来上がっている。また、高周波電界は空洞の軸方向に印加されるため、図8に示す多数のEB溶接部12をまたいで電流が発生することになる。超電導加速空洞の内面は、たとえ微細であっても凹凸があると突起部に局部電界が集中して超電導状態が破れる（クエンチ現象と呼ぶ）ことになるため、極力鏡面状に研磨して微細凹凸をなくしている。しかしながら、溶接部は一般に熔融凝固組織であり、NbやVに含まれる微量不純物が偏析したり、微細欠陥が発生したりしやすい。これらの不良組織は鏡面研磨しても消滅せずに微細凹凸として残ることもあり、これが原因となって高周波電流に対する局部抵抗が発生したり、ひいてはクエンチ現象にまで至る場合もある。したがって、超電導加速空洞にとって溶接箇所数は少ない方が望ましく、できれば全く無いことがベストである。しかし、これまではNb板から溶接箇所の全く無い連続セル管を作製した例は皆無だった。

【0008】また近年上記デメリットを解決するため、Nb/Cuクラッド材を作製する試みもいくつかの方法で実施されてきた。その第一は、あらかじめ銅で所望の形状を作っておき、その内面にPVD、CVD等の方法で薄膜を作製する方法である。この方法によると薄膜の厚さは1μmまたはそれ以下に薄くすることも可能で、素材コストの観点では理想的である。ただし薄膜の均一性、健全性が厳しく要求される場合が多い（特に加速空洞の場合）のに対し、これまでのところ種々の理由から完全に健全な薄膜を作製することは成就していない。バルク材であれば多少の欠陥があっても研磨除去することが可能であるが、薄膜は厚さが小さすぎるため研磨がほとんど不可能であることも主たる要因の一つである。銅基材の微小欠陥に起因する薄膜の微小欠陥や、装置の何らかの不均一による薄膜欠陥が発生することもあり、薄膜の場合一旦発生した欠陥は除去が大変困難なものである。

【0009】その第二は、あらかじめ作製しておいた銅管およびNb管を同心状にクラッドした後、その外側を、加速空洞の形状に内面を作製した金型で囲み、爆着によって該クラッド材を金型内面に押し付けることで所望のクラッド空洞を得る方法である。この方法ではクラッド化させて全界面の金属接合を得る圧力が、1回の瞬間的な爆発によるガスの等方的な圧力によるものだけである。良好な金属接合とは、界面において金属原子が層状に拡散することによって発生する。その拡散が何らかの原因で微小とはいえず未成立であっては、十分な接合力にならず、その箇所微小な欠陥を生じて以後の加工時に材料破断の原因になったり、または超電導特性の劣化に至ることもある。したがってこの方法によれば、例えば熱間圧延のように材料の延伸によって発生した新生界面が、高温下でのロール圧下力によって密着させられつつ金属接合を得るというメカニズムは働かないのである。従って、万一非接合界面が部分的に発生した場合、その欠陥箇所はその後修復されることなくずっと残存してしまうのである。

【0010】その第三は、あらかじめ作製しておいた銅管およびNb管を同心状にクラッドした後、爆着またはHIPによってクラッド界面の隙間をなくした上で、冷間にてダイス引き抜きによる管延伸加工を行う方法である。この方法も前記の第二法と同様、クラッド化させて全界面の金属接合を得る圧力が、1回の瞬間的な爆発によるガスの静水圧的な圧力が、時間的には長いとはいえ1回の加熱下でのHIPによる静水圧的な高圧によるものだけである。どちらも新生界面を発生させることはなく、現存する界面の圧着のみによる接合である。その後の冷間ダイス引き抜きによって新生界面は発生するものの、温度が低いと良好な金属接合に至らない場合が多い。

【0011】そこで本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、超電導層や界面接合部の健全性および信頼性に優れた超電導クラッド成形体の製造方法およびその製造方法によって得られる超電導クラッド成形体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】従来技術の課題を解決するための方策について鋭意検討した結果、加工性、伝熱性に優れ、強度もある程度（純Nbと同程度以上）の大きさを有している常電導金属と、この超電導材NbおよびVのいずれかからなるクラッド板を用いて下記のような製造方法で作製した超電導クラッド成形体が非常に有効であり、かつこの製造方法が界面接合の健全性および信頼性において、かつクラッド材料中のNb層またはV層の健全性および信頼性において非常に優れていることを見出した。以下に各発明の要旨について説明する。

【0013】発明の第一は、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少

なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工し、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管を製造し、必要に応じて底部を切断して底無し管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法である。発明の第二は、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工する直前に、および/または成形加工の途中に、および/または成形加工の終了後に、300以上の温度で熱処理することを特徴とする第一発明に記載の超電導クラッド成形体の製造方法である。発明の第三は、前記成形加工がプレス加工、深絞り加工、張り出し成形加工、液圧バルジ加工およびスピニング加工のうち少なくとも1つからなることを特徴とする第一又は第二発明に記載の超電導クラッド成形体の製造方法である。

【0014】発明の第四は、心棒になる常電導金属からなる円柱または管に、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とを、交互に同心状に積層してなる柱状または管状複合体を、その両端面を常電導金属板で塞ぎ、その塞いだ継ぎ目を真空中でEB溶接を行って該複合体を密封した後、300以上の温度で加熱した後、管延伸加工によってその周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない、かつ該複合体の積層界面が金属接合してなる管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法である。発明の第五は、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に同心状に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる柱状複合体または管状複合体を、室温にて管延伸加工によって、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない、かつ該積層界面が金属接合してなる管とすることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法である。発明の第六は、Nbおよび/またはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に同心状に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる柱状複合体または管状複合体を、室温にて管延伸加工によって、その周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない管とするに際し、その加工直前、および/または加工の途中に、および/または加工終了後に、300以上の温度で熱処理することを特徴とする第五発明に記載の超電導クラッド成形体の製造方法である。発明の第七は、前記管延伸加工が押し出し加工、ダイス引き抜き加工、管圧延加工および穿孔圧延加工のうち少なくとも1つからなることを特徴とする第四～第六発明のいずれかに記載の超電導クラッド成形体の製造方法である。

【0015】発明の第八は、第一～第七発明に記載のい

ずれかの製造方法によって製造された超電導クラッド成形体であって、NbおよびVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる、その周方向および軸長方向のいずれにも接続部または切れ目の無い成形体であることを特徴とする超電導クラッド成形体である。発明の第九は、前記常電導金属が銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、チタニウム、チタニウム合金およびステンレス鋼の中から選ばれる1種類以上であることを特徴とする第八発明

に記載の超電導クラッド成形体である。発明の第十は、最内面が常電導金属からなる第八又は第九発明に記載の超電導クラッド成形体の最内面の常電導金属層を切削、研磨、酸溶解、プラストのうち少なくとも1種類を用いて除去し、NbまたはVからなる層を露出させることを特徴とする超電導クラッド成形体の製造方法である。
【0016】
【発明の実施の形態】以下に発明の実施の形態を説明する。発明の第一は、代表例として図9(a)、(b)、(c)に示すようなNbおよびVのいずれかからなる層14が少なくとも1層と、常電導金属からなる層15または15の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合してなる超電導クラッド板を成形加工し、図1(a)および(b)に示すような周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管を製造し、必要に応じて底部を切断して図2(a)および(b)に示すような底無し管とするものである。超電導クラッド板を良好に成形加工するためには、その全ての接合界面が良好な金属接合を有している必要がある。万一接合不良(すなわち界面剥離)があると、成形加工の途中で剥離部が拡大したり、場合によっては材料破断に至ることもあるためである。

【0017】また超電導磁気シールドとは、超電導体中を流れる超電導シールド電流(永久電流)のループが形成されて初めて可能になるものであり、例えば円筒状の超電導体中を流れる電流ループは磁界の軸方向成分に対しては軸に垂直な周方向になり、磁界の軸垂直方向成分に対しては鞍形となり、すなわち周方向および軸方向となる。したがって、それを阻害する接続部または切れ目は可能な限り排除する必要があるため、周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管は、その意味では最適の形状の特徴を有する。円筒の片端は開放でもう片端は底部であるが、開放端側は漏洩磁界が入り込んでくるため磁気シールド効率はやや低く、底部における漏洩磁界は、円筒内部において最小になるため磁気シールド効率が最高になる。ここで磁気シールド効率とは、 $100 \times (\text{外部印加磁界} - \text{円筒内部磁界}) \div \text{外部印加磁界} (\%)$ で示される。これが0%ではシールド効果は全くなく、100%では完全シールドできていることを意味する。したがって、この形状の磁気シ-

ールド体を有効に使用するには、被シールド体を底部近辺に設置するのが望ましい。また、都合によって両端開放円筒にしたい場合もありえるが、その場合は底付き円筒の底部を切断除去すればよい。両端開放円筒では両端から漏洩磁界が入り込んでくるために、磁気シールド効率は両端で最低で中心部で最高となり、被シールド体は中心部に設置するのが望ましい。また底付き円筒でも両端開放円筒でも、アスペクト比が大きいほど開口端からの漏洩磁界が小さくなり円筒内部の磁気シールド効率は高くなる。

【0018】ここまでは磁界発生源が外部にあって、外部の印加磁界から円筒内部を磁気シールドする場合を考えたが、その逆に磁界発生源が円筒内部にあり、内部の印加磁界から円筒外部を磁気シールドする場合もある。この場合でも内外が逆になるだけで、基本的な考え方は前記と同様である。

【0019】また超電導加速空洞の場合は、本発明によれば周方向および軸方向のいずれにも溶接部が全くない円筒を製造できるので、その円筒を半製部材(素管)として適当な加工(例えば液圧バルジ等)を施すことによって連続セルの部分を膨らませ、溶接部が皆無の超電導加速空洞の製造につなげることができる。また、クラッドの全界面が金属接合しているために、その後の加速空洞用にセルを膨らませる加工時に良好な加工が保証されることになる。

【0020】発明の第二は、成形加工によって通常、金属は加工硬化し、その後の成形加工が困難になったり残留抵抗比が低下するので、それらの特性を向上させるために行うものである。加工硬化による成形性の劣化としては、まず材料表面の微細割れの出現 その個数および/またはサイズの拡大 相対的に大きな割れの出現 その個数および/またはサイズの拡大 材料全体の破断、というように状況が悪くなっていくことが多い。もちろん無理な成形加工を強行しようとする、前記表面割れの発生をとり越して、いきなり材料破断に至る場合もある。ここで材料中の不純物量が増えると再結晶時(冷間加工前)の材料硬さ自体が大きくなり、加工硬化は進行しやすくなる。また、冷間加工が進んで転移や格子欠陥が増えると、加工硬化も大きくなる。不純物においては、微量ガス成分(H、O、C、N等)は熱処理による脱ガス効果があり、また転移や格子欠陥は熱処理による回復や再結晶で減少または消滅するので、本発明の熱処理は、超電導クラッド成形体の成形加工性の向上に大きく貢献するものである。ただし、前記加工硬化もいちがいに有害なものではもちろんなく、それにより必要な材料強度を得る有力な手段でもあるので、要は冷間加工と熱処理両者の適度な兼ね合い、コントロールが重要である。

【0021】また、金属の残留抵抗比(RRR: Residual Resistance Ratio)とは、室温(通常300K程

10

20

30

40

50

度)における比抵抗値と低温のある温度(通常、超電導状態に至る寸前の常電導状態における温度、例えば10K)における比抵抗値の比で、これが大きいほど低温での抵抗が小さくなって導電性および伝熱性が向上するので、超電導線材等の超電導材料においては超電導安定性を向上させることを目的として、マトリクス材として使用されている。このRRRは不純物の固溶や、冷間加工によって転移や格子欠陥が増えると低下し、熱処理によって回復または再結晶すると増大する。熱処理温度が300未満ではこの効果は小さく、300以上で実用的な効果を発揮するものである。本発明における熱処理はこれら諸特性を制御するために行うものであり、また前記効果は、常電導金属および超電導金属であるNbおよびVの両方に発現するものである。

【0022】発明の第三は、図1(a)および(b)に示すような周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い底付き管1を成形加工する方法としては、プレス加工、深絞り加工、張り出し成形加工、液圧バルジ加工およびスピニング加工が適当であり、そのうちの複数を適当に組み合わせることもできるとした製造方法である。

【0023】発明の第四は、NbおよびVまたはVからなる層の少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、図2(a)および(b)に示すような周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目のない、かつ全積層界面が金属接合してなる両端開放管1を製造するものである。まず、図3(a)、(b)に示すように、NbおよびVまたはVからなる管5が少なくとも1個と、常電導金属からなる管6の少なくとも1個と、および心棒になる円柱7の1個とが交互に同心状に積層されてなる柱状複合体を作製し、その両端面は常電導金属板からなるフタ8の2個で塞ぎ、その塞いだ継ぎ目を真空中でEB溶接して密封し、完成された柱状複合体4としている。また、図4(a)、(b)に示すように、前記心棒になる円柱7のかわりに常電導金属からなる管7を積層した管状複合体を作製し、同様に両端面は中心に穴の開いた常電導金属板からなるフタ8の2個で塞ぎ、その塞いだ継ぎ目を真空中でEB溶接して密封し、完成された管状複合体4としている。この時、柱状複合体4および管状複合体4の各層の界面はすべて全く金属接合していない状態にある。これら密封された柱状複合体または管状複合体を、300以上の温度に加熱した後、柱状複合体の場合は中心にプラグを当てる等して強制的に穴を開けつつ管延伸加工を行う。

【0024】ここで複合体の両端面に常電導金属板からなるフタ2個で塞ぎ、真空中でEB溶接して密封するのは、その後の加熱時に界面酸化するのを防止するためのものである。界面は一旦酸化するとその酸化層が障害となって金属接合はほとんど得られなくなる。また、管状

複合体の場合は前記同様中心にプラグを当てる等して穴を開けつつ管の減厚を行う場合と、プラグを当てずにダイスによる外側からの圧下力のみによる管延伸加工を行う場合の2通りある。これら管延伸加工によって通常は管外径と管板厚の減少が同時に行われる。これは管の外側と内側の両方から半径方向に圧下力を加えて軸方向への延伸を行うもので、これによって全界面の金属接合が成し遂げられるのである。加熱温度が300以上としたのは、それ未満では良好な金属接合ができにくくなるからである。次の発明の第五に示すように、その後本超電導クラッド管を室温にて良好に管延伸加工するためには、その全ての接合界面が良好な金属接合を達成している必要がある。万一接合不良(すなわち界面剥離)があると、成形加工の途中で剥離部が拡大したり、場合によっては材料破断に至ることもあるためである。

【0025】発明の第五では、発明の第四で得られた全積層界面が金属接合してなると共に、その周方向および軸方向のいずれにも接合部または切れ目の無い両端開放円筒を素材として、室温での管延伸加工によって、図2(a)および(b)に示すような管の外径および板厚を減少させ、かつその軸方向の長さを増加させた両端開放円筒を得ることができる。この円筒は、全積層界面が金属接合してなると共に、その周方向および軸方向のいずれにも接合部または切れ目の無いのもちろんである。またこの冷間での管延伸加工によって、界面の接合力を向上させ、材料の機械強度を増大させることもできる。

【0026】発明の第六は、発明の第二と同様、成形加工によって通常、金属は加工硬化し、その後の成形加工が困難になったり残留抵抗比が低下するので、それらの特性を向上させるために行うものである。このRRRは冷間加工によって転移や格子欠陥が増えると低下し、熱処理によって回復または再結晶すると増加する。熱処理温度が300未満ではこの効果は小さく、300以上で実用的な効果を発揮するものである。本発明における熱処理はこれら諸特性を制御するために行うものであり、また前記効果は、常電導金属および超電導金属(NbおよびV)の両方に発現するものである。

【0027】発明の第七は、図2(a)および(b)に示すような周方向および軸方向のいずれにも接続部または切れ目の無い両端開放管1を成形加工する方法としては、押出し、ダイス引き抜き、管圧延、穿孔圧延が適当であり、そのうちの複数を適当に組み合わせることもできる。

【0028】発明の第八は、発明の第一～第七に記載のいずれかの製造方法によって製造された超電導クラッド成形体であって、NbおよびVのいずれかからなる層が少なくとも1層と、常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層され、かつ両者の全界面が金属接合を有することを特徴とする超電導クラッド成形体である。NbおよびVのうちいずれかからなる層が少なくと

も1層と常電導金属からなる層の少なくとも1層とが交互に積層してなると共に、該積層界面が金属接合された超電導クラッド板では、常電導金属が、熱間圧延や冷間圧延における加工性、プレス（深絞り、張り出しを含む）やスピニングにおける加工性、熱伝導性、機械強度といった重要な各種特性のうち優れた特性を少なくとも1種類以上有し、他の特性においても特に大きく劣らない場合、比較的容易に各種形状（円筒形、箱形やその他多角形）を有し、かつその本来の性能的にも優れた磁気シールド体や加速空洞用部材に加工することができる。

【0029】ここで金属接合が不十分な場合や局部的に接合欠陥がある場合は、前記圧延、プレス加工および管延伸加工中にクラッド材の界面が剥離したり、材料破断に至ることが多い。したがって、クラッド成形体の全界面にわたって均一かつ良好な金属接合してなることがきわめて重要であるが、本発明によれば容易にそのようなクラッド材を得ることができるものである。また、超電導磁気シールドおよび超電導加速空洞共に接続部や切れ目のないことがきわめて重要であることは繰り返し説明してきたが、本発明によれば容易にかつ経済的に接続部や切れ目の全くないシームレス成形体を得ることができる。

【0030】発明の第九においては、銅、アルミニウム、銅合金、アルミニウム合金、チタニウム、チタニウム合金およびステンレス鋼のような金属は、前記の望ましい常電導金属に該当する。すなわち、銅（純銅）は圧延性、成形加工性、機械強度のいずれにも優れ、特に電気伝導性、熱伝導性は各種純金属のうちで最高レベルである。銅合金は、その合金元素とその成分量にも依存するが、一般的に圧延性、成形加工性、電気伝導性、熱伝導性において純銅より劣るがかなり良好といえてよく、機械強度は純銅より大きくすることができるので、そのような用途において有効である。また電気伝導性は劣っても、逆に高抵抗であることから、交流電磁界における磁気シールド応用のような場合、渦電流損失や超電導層間の結合損失を抑制することができる。そのような用途に適する銅合金としては、例えばCu-Ni合金、Cu-Mn合金、Cu-Co合金等が上げられる。

【0031】アルミニウム（純アルミニウム）は圧延性、成形加工性、電気伝導性、熱伝導性に優れるが、機械的強度では銅よりやや劣る。アルミニウム合金は既述の銅合金とほぼ同様な有効性がある。ただし、純アルミニウムおよびアルミニウム合金ともに銅に比べると融点が約660と低いので、NbまたはVとのクラッド化加工時の加熱温度には注意が必要であり、600以下が望ましい。チタニウム、チタニウム合金またはステンレス鋼は既述の金属に比べると圧延性、電気伝導性、熱伝導性のいずれも劣るが、成形加工性、耐食性、機械強度に優れ、薄い層でも非常に強度を大きくできるので、小さな板厚で強度向上を図りたい場合に有効であ

る。また銅合金やアルミニウム合金と同じように渦電流損失や超電導層間の結合損失を抑制することができ、そのような用途にも適する。

【0032】これら常電導金属はそれぞれの長所を生かし、短所を補うような2種類以上の組み合わせ、例えば2層複合クラッド常電導金属材、3層複合クラッド常電導金属材あるいは格子状の複合材（格子が高抵抗金属で格子に囲まれた部分が高導電金属）のような場合もある。また電気伝導度、熱伝導度の良好な銅マトリクスの中に、帯状またはファイバー状の銅合金やステンレス鋼を埋め込んだ複合クラッド材のような場合やその逆の場合もある。

【0033】発明の第十は、最内面が常電導金属である第八、第九発明に記載の超電導クラッド成形体の最内面の常電導金属層を切削、研磨、酸溶解、プラストのうち少なくとも1種類を用いて除去し、Nbおよび/またはVからなる層を露出させることを特徴とするが、SQUIDのような微弱磁界シールドにおいては、超電導成形体の最内面が常電導金属であることで、導電性が大きいほどその金属中の電子の熱運動により雑音磁界を発生する。しかし、内面の常電導金属を除去することで、この雑音磁界を防止することができる。また超電導加速空洞の場合は、最内面は超電導層を露出させる必要がある。しかし、前記加工中の各種加熱によりガス成分（主として水素、酸素、窒素、炭素）が金属中に微量侵入し、重要な特性であるRRR値を大幅に低減させてしまう問題が発生しやすい。したがって本発明のように、加工途中では最内面を常電導金属で被覆することによって保護し、最終段階またはその近辺で最内面の常電導金属層を本発明の各種手段で除去することにより、前記の重要な問題を回避することができる。

【0034】

【実施例】[実施例1] 図10に示すように、板厚10mm×幅350mm×長さ400mmの純Nbの板18と、板厚50mm×幅370mm×長さ420mmの四角い純銅ブロックの上面に深さ11mm×幅351mm×長さ401mmの四角い穴をあけた銅箱19を用意し、その中に上記Nb板を挿入した後板厚10mm×幅370mm×長さ420mmの純銅板20をかぶせて固定し、周囲の銅の合わせ目を真空中で電子ビーム溶接して封着した。その複合スラブを320に加熱した後、板厚20mmになるまで熱間圧延した。その表面酸化スケールを除去研磨した後、さらに板厚4mmまで室温で圧延し、銅耳部分は切断除去して、図9(a)に示すようなクラッド板13、板厚4mm×幅340mm×長さ340mmを得た。この板から切断で直径330mmの円板を採取し、数回の深絞り加工によって図1(a)、(b)に示すような板厚4mm×内径100mm×長さ220mmのカップ状円筒を得た。この円筒を素管として、液圧バルジにてアイリス部（最もすぼんだ箇所）の内径80mm、赤道部（最もふくらんだ箇所）の

内径200mm×セル長115mmの図7に示すような単セル10を作製することができた。この空洞の性能評価を行ったところ、最高印加電界20MV/m、Q値約 1×10^{10} の良好な特性を示した。

【0035】また、前記の板厚4mmの冷延板を厚さ1mmまで追加冷延し、深絞りおよびスピニング加工を行って板厚0.5mm×内径15mm×長さ90mmの底付き円筒を作製し、SQUID素子を円筒内部の底近辺に配置して磁気シールドを行ったところ、周波数0~200Hz、磁界強度94fT(フェムトテスラ： 10^{-15} テスラ)~3pT(ピコテスラ： 10^{-12} テスラ)の都市磁界ノイズ中において、シールド比約3000の高い磁気シールド特性を有することが確認できた。

【0036】また、前記熱間圧延時の加熱温度を、500、700、900でも同様の加工を行ったところ、加熱温度の上昇につれ若干の機械的強度の低下をみたが使用上の問題はなく、クラッド接合性は良好であり深絞り加工性も維持された。しかし、熱間圧延時の加熱温度を280で行ったところ、冷延加工の途中で界面剥離が一部生じた。

【0037】[実施例2]実施例1の深絞りは、数回繰り返して次第にカップ円筒の直径を縮小していくものであるが、加工硬化によると思われる表面割れが全加工個数の約15%に発生した。そこで、(A)深絞り加工の開始前に320×1時間の熱処理を行ったところ、表面クラックを完全になくすことができた。280×1時間の熱処理では表面割れは10%発生し、改善効果はあまり大きくなかった。前記(A)のかわりに(B)深絞り加工の途中に350×0.5時間の熱処理を行ったところ、やはり表面クラックを完全になくすことができた。前記熱処理後の深絞り加工による加工硬化によって、(A)の場合、銅およびNb各々約30%、20%、(B)の場合、銅およびNb各々約20%、15%のRRR値低下が見られた。そこで(A)、(B)各工程の完成品を350×1時間の2回目の熱処理を行ったところ、それぞれ銅はほぼ元のRRR値に戻り、Nbは低下分の約半分に戻った。このうち(A)の製品から実施例1と同様に単セルを製作し、その性能評価を行ったところ、最高印加電界25MV/m、Q値約 2×10^{10} を得ることができ、実施例1よりさらに良好な特性を示した。

【0038】[実施例3]実施例1における直径330mmの超電導クラッド円板を準備し、深絞りのかわりにプレス加工、張り出し成形加工、液圧バルジ加工およびスピニング加工をそれぞれ行ったところ、いずれも良好に成形加工ができ、性能的にも同程度であることがわかった。またこれら成形加工法を複数組み合わせても、問題なく成形加工可能であり、性能的にも同程度であることがわかった。

【0039】[実施例4]図3(a)、(b)に示すよ

うに、外径180mm×内径101mm×長さ430mmの純銅の円筒6と、外径100mm×内径80mm×長さ400mmのNbの円筒5と、外径79mm×長さ400mmの純銅の円柱7と、さらに厚さ30mm×外径180mmで前記純銅円筒6にピッタリはまり込む純銅円板8を2個用意し、それぞれの部材を図3(a)、(b)に示すように組合せた後、銅の合わせ目を真空中で電子ビーム溶接して封着した。その複合ピレット(C)(図3(a)における4)を320に加熱した後、外径130mm×内径110mmの管になるように熱間で管押し加工した。その表面酸化スケールを除去研磨した後、さらに冷間での管引き抜きを行い、外径108mm×内径100mmの管になるまで冷間で管引き抜き加工を行い、出来上がった製品を長さ200mmの円筒に切断し、それを素管として実施例1と同様に加工し、同じサイズの単セル空洞を得ることができた。この空洞の性能評価を行ったところ、実施例1とほぼ同じ特性を示した。

【0040】また図3(b)に示す純銅の心棒7のかわりに、図4(b)に示す最内側の純銅管7を用意し、図4(a)、(b)に示すような複合ピレット(D)(図4(a)における4)を作製した。これを前記複合ピレット(C)とほぼ同様に(中心部に初めから穴があいているので初めの加工は若干異なる)加工し、外径108mm×内径100mm×長さ200mmの素管を得た。これをさらに加工して同じサイズの単セル空洞を得ることができた。この空洞の性能評価を行ったところ、実施例1とほぼ同じ特性を示した。

【0041】また、前記複合ピレット(C)または(D)を、320に加熱した後外径60mm×内径40mmの管になるまで熱間で管押し加工した。その表面酸化スケールを除去研磨した後、さらに冷間での管引き抜き加工を行い、板厚0.5mm×内径15mm×長さ90mmの両端開放円筒を作製し、SQUID素子を円筒内部の底近辺に配置して磁気シールドを行ったところ、周波数0~200Hz、磁界強度94fT(フェムトテスラ： 10^{-15} テスラ)~3pT(ピコテスラ： 10^{-12} テスラ)の都市磁界ノイズ中において、シールド比約1600のよい磁気シールド特性を示すことができた。

【0042】また、前記熱間管押し時の加熱温度を、500、700、900でも同様の加工を行ったところ、加熱温度の上昇につれ若干の機械的強度の低下をみたが使用上の問題はなく、クラッド接合性は良好であり深絞り加工性も維持された。しかし、熱間管押し時の加熱温度を280で行ったところ冷延加工の途中で界面剥離が一部生じた。

【0043】図3および図4に示すNbまたはVの円筒素材5または5、および常電導金属の円筒素材6、6および7は、(E)各素材の円柱状ピレットから穴をくりぬいて作製する方法と、(F)各素材からなる四角い板を丸めて合わせ目を溶接する方法と、(G)各

素材からなる円柱状ピレットまたは円筒状ピレットに管延伸加工を施して適切なサイズの円筒を得る方法の3通りある。(E)は円筒素材中に一切溶接部がないので、製品材料の品質、信頼性に優れるが、穴を開けるため材料歩留りが低いという問題がある。(F)は材料歩留りに優れるが、円筒素材中の軸方向に溶接箇所があり、その後加工を受けるのではあるが製品材料の品質、信頼性でやや問題がある。(G)は材料歩留り、溶接箇所がないことによる製品の品質、信頼性のいずれにも優れるが、管延伸加工が必要であり、加工コストが若干高くなる。

【0044】[実施例5]実施例4の冷間での管引き抜き加工は、繰り返して次第に管円筒の直径を縮小していくのであるが、加工硬化によると思われる表面割れが全加工個数の約20%に発生した。そこで、(H)管引き抜き加工開始前に320×1時間の熱処理を行ったところ、表面クラックを完全になくすことができた。280×1時間の熱処理では表面割れは約15%発生し、改善効果はあまり大きくなかった。前記(H)のかわりに(I)管引き抜き途中に350×0.5時間の熱処理を行ったところ、やはり表面クラックを完全になくすことができた。280×1時間の熱処理では表面割れは約15%発生し、改善効果はあまり大きくなかった。前記熱処理後の管引き抜き加工による加工硬化によって、(H)の場合、銅およびNb各々約50%、約35%、(I)の場合、銅およびNb各々約30%、約20%のRRR値低下が見られた。そこで(H)、(I)各工程の完成品を350×1時間の2回目の熱処理を行ったところ、それぞれ銅はほぼ元のRRR値に戻り、Nbは低下分の約半分に戻った。このうち(H)の製品から実施例1と同様に単セルを製作し、その性能評価を行ったところ、最高印加電界25MV/m、Q値約2×10¹⁰を得ることができ、実施例2と同程度の特性を示した。

【0045】[実施例6]実施例4における、複合ピレット(C)(図3(a)における4)または(D)(図4(a)における4)を準備し、熱間での管押し出し加工のかわりに、管圧延加工および穿孔圧延加工をいずれについても行ったところ、いずれも良好に成形加工ができ、性能的にも実施例4と同程度であることがわかった。また、これら成形加工法を複数組合わせても問題なく成形加工可能であり、性能的にも同程度であることがわかった。

【0046】[実施例7]実施例1、2、3、4、5および6の各方法の純銅材料をアルミニウムまたはアルミニウム合金に代えて同じように加工したところ、アルミニウムの場合、約30%の機械強度の低下はあったものの、他はほぼ同じような特性を有するクラッド板を得ることができた。アルミニウム合金では、例えばAl-Mg系合金の場合機械強度を約60%大きくすることがで

きたが、導電率および伝熱性は1桁近く低下した。ただし、前記熱間管延伸加工時の加熱温度は、融点が低いことを考慮して最大450とした。

【0047】[実施例8]実施例1、2、3、4、5および6の各方法の純銅材料を、銅合金、チタニウム、チタン合金またはステンレス鋼に代えて同じように加工したところ、機械強度、剛性が1.5~4倍程度に増し、電気伝導性と熱伝導性は1桁以上低下したが、他の特性はほぼ同じである超電導クラッド成形体を得ることができた。実施例1~6の超電導クラッド成形体に比べて交流用途での渦電流損失や結合損失を半分以上低減できた。

【0048】[実施例9]実施例1において、深絞り加工を始める前にその内表面の銅層を硝酸で完全に溶解しかつ粗研磨した上で深絞りしたところ、図5(a)に示すようなカップ状円筒素管1bを得ることができ、これを元に非常に内表面が滑らかな単セル空洞を作製することができた。この空洞の性能評価を行ったところ、最高印加電界28MV/m、Q値約2.3×10¹⁰の良好な特性を示した。

【0049】また、前記同様にして内表面の銅層を除去した上で深絞りおよびスピニング加工を行い、図5(a)に示すような板厚0.5mm×内径15mm×長さ90mmのカップ状円筒素管1bを作製し、SQUID素子を円筒内部の底近辺に配置して磁気シールドを行ったところ、周波数0~200Hz、磁界強度94fT(フェムトテスラ:10⁻¹⁵テスラ)~3pT(ピコテスラ:10⁻¹²テスラ)の都市磁界ノイズ中であって、シールド比約5000という実施例1を上回る高い磁気シールド特性を示すことができた。これは内面の銅層がなくなったことで、銅層中の電子の熱運動による雑音磁界もなくなったことによるものと思われる。

【0050】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、安価な常電導金属層と良好に金属接合した、超電導金属であるNbおよびVまたはVの層を有する超電導クラッド成形体の製造方法および、その製造方法によって作製された超電導クラッド成形体を得ることができる。この成形体は高価なNbまたはVの層厚の全板厚に対する割合を自由に制御できかつ小さくできるので、素材費を非常に低減することができる。それでいながら電気伝導性、熱伝導性においては、従来のNbまたはVのムク板よりも優れ、機械強度は同等か上回ることができ、加工性、成形性も同等以上の結果が得られた。またもちろん、全界面が良好に金属接合しているため、加工中に界面剥離や破断といった不良もきわめて発生しにくいものである。したがって、本超電導クラッド成形体を用いれば、安価で特性に優れたSQUID用磁気シールド体や超電導加速器空洞用の素管を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)は本発明の実施の形態であつて、底付き超電導クラッド成形体の斜視図および断面構造図を模式的に示す。

【図2】(a)、(b)は本発明の実施の形態であつて、底無し超電導クラッド成形体の斜視図および断面構造図を模式的に示す。

【図3】(a)、(b)は管延伸加工に供すべき、中心部が常電導金属円柱である複合ビレットを模式的に示す。

【図4】(a)、(b)は管延伸加工に供すべき、中心部が常電導金属円筒である複合ビレットを模式的に示す。

【図5】(a)、(b)は本発明の実施の形態であつて、内表面の常電導金属層を除去した、底付きおよび底無し超電導クラッド成形体の断面構造図を模式的に示す。

【図6】従来技術であるNbムク材からなる加速空洞における要素部材(ハーフセル)を模式的に示す。

【図7】空洞の1単位である単セル空洞を模式的に示す。

【図8】図7の単セルを軸方向に複数つなげて一体化した連続セル空洞を模式的に示す。

【図9】(a)、(b)、(c)は超電導クラッド板の3種類の断面構造を模式的に示す。

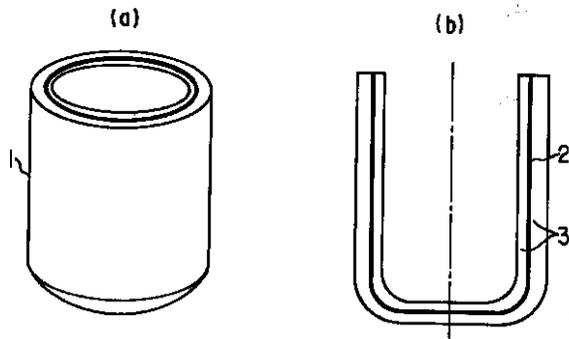
【図10】常電導金属からなる筐体にNbまたはVの板を1枚挿入し、常電導金属からなるフタをして超電導クラッドスラブを組立てようとする模式図を示す。

【符号の説明】

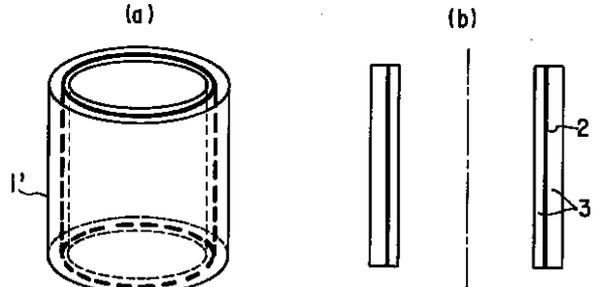
1 底付き超電導クラッド円筒 *

- * 1 底無し超電導クラッド円筒
- 2 NbまたはVの層
- 3 常電導金属の層
- 4 管延伸加工に供すべき、中心部が常電導金属円柱である複合ビレット
- 4 管延伸加工に供すべき、中心部が常電導金属円筒である複合ビレット
- 5 NbまたはVの円筒
- 6 常電導金属の円筒
- 7 常電導金属の円柱
- 8 常電導金属のフタ
- 9 Nbムク材からなる加速空洞における要素部材(ハーフセル)
- 10 単位セル
- 11 連続セル
- 12 Nbムク材からなる連続セルにおける周方向溶接部
- 13 NbまたはVが1層、常電導金属からなる層が2層の超電導クラッド板
- 20 14 NbまたはV層
- 15 常電導金属層
- 16 NbまたはVが2層、常電導金属からなる層が3層の超電導クラッド板
- 17 NbまたはVが1層、常電導金属からなる層が1層の超電導クラッド板
- 18 Nb板
- 19 銅箱
- 20 銅板(フタ)

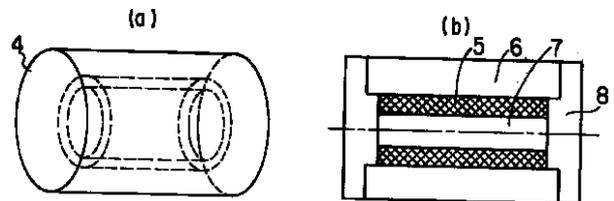
【図1】



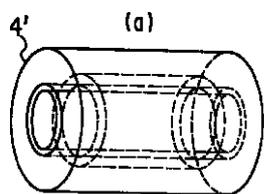
【図2】



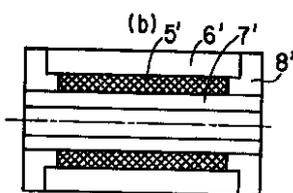
【図3】



【図4】

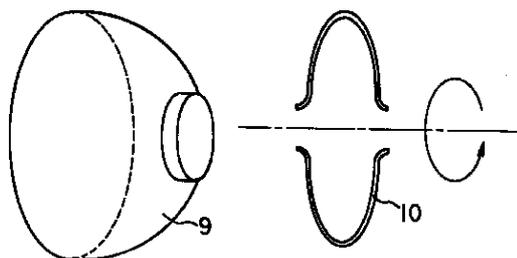
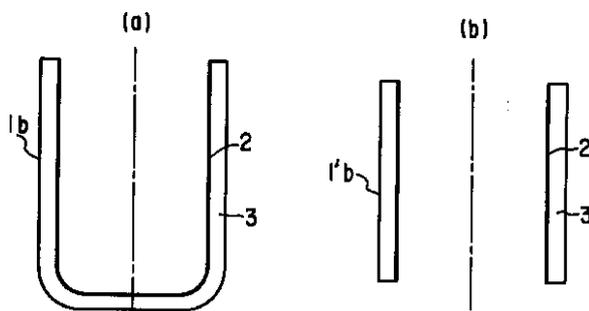


【図6】

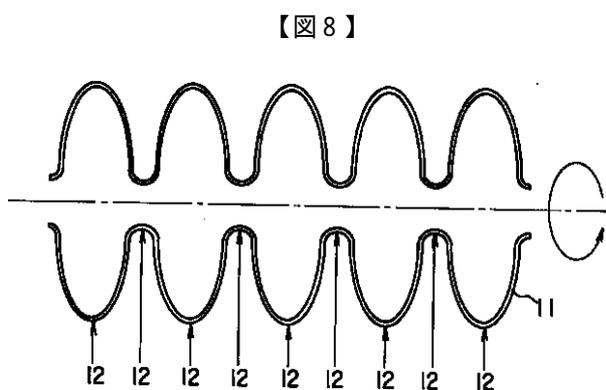


【図7】

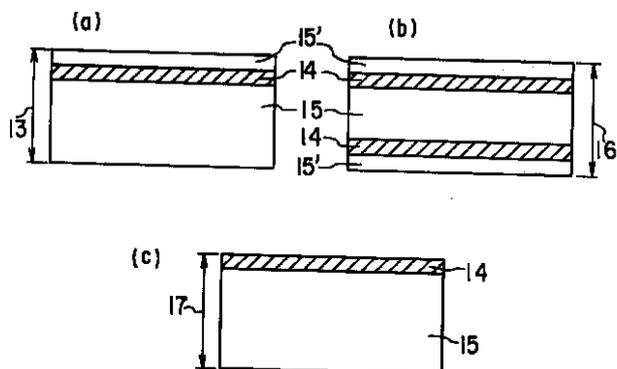
【図5】



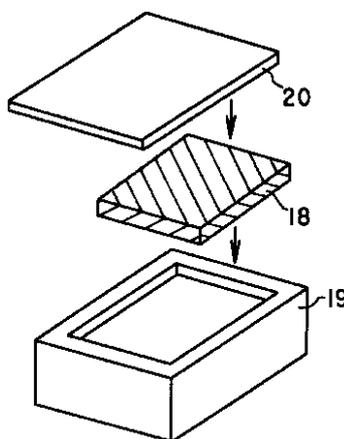
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 郁夫
 千葉県富津市新富20 - 1 新日本製鐵株式
 会社技術開発本部内

(72)発明者 斎藤 健治
 茨城県つくば市大穂1番地1 高エネルギー
 ー加速器研究機構内

(72)発明者 草野 譲一
 茨城県那珂郡東海村白方白根2 - 4 日本
 原子力研究所中性子科学研究センター内
 Fターム(参考) 2G085 AA03 AA13 BA05 BB17 BE02
 BE06 EA02 EA04
 5G321 AA98 BA11 CA05 CA24