



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102209995 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 200980144783. 8

(22) 申请日 2009. 11. 11

(30) 优先权数据

2008-290308 2008. 11. 12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/006018 2009. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/055651 JA 2010. 05. 20

(73) 专利权人 东洋钢板株式会社

地址 日本东京

专利权人 住友电气工业株式会社

(72) 发明人 冈山浩直 金子彰 加藤武志

小西昌也

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01B 12/06 (2006. 01)

H01B 13/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2008-210600 A, 2008. 09. 11, 说明书第 [0013]、[0014]、[0022] 段, 权利要求书, 附图 1.

CN 1045483 A, 1990. 09. 19, 全文.

CN 1404531 A, 2003. 03. 19, 全文.

CN 2681295 Y, 2005. 02. 23, 全文.

JP 特开 2006-127847 A, 2006. 05. 18, 说明书第 [0028]、[0030]、[0042]、[0043]、[0060] 段, 附图 3、6、9.

审查员 徐红丽

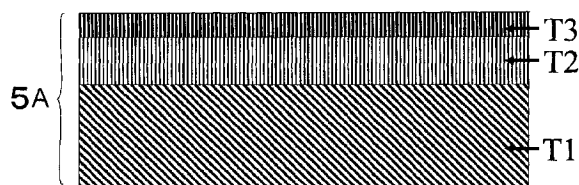
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法及使用该衬底的氧化物超导线材

(57) 摘要

本发明的课题在于廉价地提供一种氧化物超导线材用金属叠层衬底, 其为高强度且在长度方向具有稳定的高度双轴定向。作为其解决手段, 将厚度为 0. 2mm 以下的非磁性的金属板 T1、和由以 90% 的压下率冷轧而成的厚度为 50 μ m 以下的 Cu 合金构成的金属箔 T2, 通过常温表面活性化接合进行层叠, 层叠之后, 通过 150℃ 以上 1000℃ 以下的热处理使所述金属箔进行结晶定向之后, 在所述金属箔上层叠厚度为 10 μ m 以下的 Ni 或 Ni 合金的外延生长膜 T3, 制造氧化物超导线材用金属叠层衬底。



1. 一种氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其中,将非磁性的金属板和由以90%以上的压下率冷轧而成的Cu或者Cu合金构成的金属箔通过表面活性化接合进行层叠,层叠后,通过150℃以上1000℃以下的热处理使所述金属箔进行双轴结晶定向后,赋予所述金属箔侧表面Ni或者Ni合金的外延生长膜。

2. 权利要求1所述的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其特征在于,非磁性的金属板的厚度为0.05mm以上0.2mm以下。

3. 权利要求1所述的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其特征在于,Cu或者Cu合金使用厚度为7μm以上50μm以下的Cu或者Cu合金。

4. 权利要求1所述的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其特征在于,Cu合金箔中,Ag、Sn、Zn、Zr、O、N总计含有0.01%以上1%以下。

5. 权利要求1所述的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其特征在于,Ni合金的膜的厚度为0.5μm以上10μm以下。

6. 权利要求1所述的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法,其特征在于,在热处理之前,进行抛光处理,使金属箔侧表面的表面粗糙度以Ra表示达到1nm以上40nm以下。

氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法及使用该衬底的氧化物超导线材

技术领域

[0001] 本发明涉及膜形成用定向衬底的制造方法及超导线材,更详细地说,涉及氧化物超导线材用的膜形成用定向衬底的制造方法及在通过该制造方法制造的膜形成用定向衬底上形成有超导膜的超导线材。

背景技术

[0002] 为了获得优良的高温超导线材,需要在衬底上形成定向性高的超导膜。

[0003] 因此,目前,在氧化物超导线材、特别是 Y 类氧化物超导线材的制造中,公知的是如专利文献 1~3 及非专利文献 1 中记载的那样,在双轴结晶定向的金属衬底上,采用溅射法等使氧化铈 (CeO_2)、稳定性氧化锆 (YSZ)、氧化钇 (Y_2O_3) 等氧化物层作为中间层外延生长而层叠,然后在其上通过激光磨蚀法等使 Y123 薄膜等氧化物超导体层外延生长而层叠,进一步在超导体层上作为保护膜层叠有 Ag 层或者 Cu 层的方法 (RABITS 法)。

[0004] 还已知,为了利用上述 RABITS 法得到优良的超导线材,重要的是上述金属衬底高度地双轴定向。

[0005] 另外,该超导体的应用为电缆、线圈、磁铁等交流设备用途,由于需要以带状进行长条化,因此以卷轴至卷轴的方式制造,另外,因为中间层及超导体层的成膜在 600°C 以上的高温下进行等,需要上述金属衬底为高强度、在长度方向各特性是均等的等。

[0006] 此外,在将超导线材用于交流电缆用途的情况和在高磁场下使用的情况下,如果线材是磁性体,则在交流下电流损失变大,因此,存在超导特性恶化的问题。因此上述金属衬底需要为弱磁性,优选为非磁性。

[0007] 作为使上述金属衬底高度地双轴定向的方法,已知一般以 90% 以上的压下率进行冷轧,在给予材料整体较大的均匀变形后,经热处理使之再结晶而得到,特别是 Ni 及 Cu、或者它们的合金显示高度的双轴结晶定向。

[0008] 特别是因 Ni 与 Cu 相比,强度高、与中间层的亲合好等理由,从开发初期时就被广泛使用,但也遗留有如下问题点:经结晶定向的材料强度以屈服应力表示低至 30MPa,另外,纯 Ni 的双轴定向性以作为其指标的 X 射线衍射的极点图上的 ϕ 扫描峰 ($\alpha = 45^\circ$) 的半值宽度 ($\Delta\phi$) 表示,为 10° 左右。

[0009] 于是,为了改善纯 Ni 层的双轴结晶定向性,提出将表面高温氧化而形成 NiO 的方法 (SOE 法),虽然双轴结晶定向度的提高得以改善,但也遗留有 $\Delta\phi$ 为 8° 左右、或在 1000°C 以上的高温下花费比较长时间的热处理、工序增加、导致成本上升、不经济这样的问题点。

[0010] 另外,作为金属衬底,提出了考虑强度及双轴结晶定向性而开发的、添加了 3%~9% 的 W 的 Ni-W 合金。该 Ni-W 合金显示了比纯 Ni 高的双轴结晶定向性, $\Delta\phi$ 显示为 7° 以下。

[0011] Ni-W 合金与纯 Ni 相比,就强度而言,虽然屈服应力改善为 195MPa,但不能说在中

间层成膜时的高温下通过卷轴至卷轴的方式输送时的处理中所需要的强度已经足够,不容易处理。

[0012] 另外,为了确保强度,不能使金属衬底的厚度薄于 $100\ \mu\text{m}$,存在不能减低成本等问题。

[0013] 而且, Ni 及 Ni-W 合金为铁磁性体,将这些材料用作金属衬底时,从确保强度这一点出发还存在不能将厚度减薄的问题,在交流用途中电流损失变大,即使层叠了结晶定向性优良的超导体层,也不能得到足够的超导特性。

[0014] 并且,上述 Ni-W 合金不是一般的普及材料,难以得到,加工性也不好,难以制造宽幅衬底,生产性本身不好,价格高。

[0015] 另外,作为金属衬底,除 Ni 合金以外,作为解决了确保强度的问题的原料,提出了通过冷拔或冷轧法将金属芯层和 Ni 合金层粘合在一起的金属包层材料(专利文献 4、5、6)等。

[0016] 专利文献 1:特许第 3601830 号公报

[0017] 专利文献 2:特许第 3587956 号公报

[0018] 专利文献 3:W02004/088677 小册子

[0019] 专利文献 4:特开 2006-286212 号公报

[0020] 专利文献 5:特开 2007-200831 号公报

[0021] 专利文献 6:特开 2001-110255 号公报

[0022] 非专利文献 1:D. P. Norton 等, Science vol. 274(1996)755

[0023] 为了利用冷轧法将不同种类金属彼此附着良好地进行层叠,作为预处理使不同种类金属彼此进行扩散接合(扩散热处理),其后施行冷轧。扩散热处理后,为了使 Ni 层高度地结晶定向需要 90% 以上的加工率,但在将不同种类金属彼此接合后直接进行强轧制时,由于两材料的机械特性不同,在材料间伸长方面产生差异而发生大的弯曲。因此,很容易预想到,在制造长条带材时,难以进行材料的处理。

[0024] 另外,上述的金属包层材料中,接合材料彼此在接合界面相互限制,由于是一边引起不均匀的变形,一边被轧制,因此,在厚度方向上不能导入均匀的变形。另外,接合界面的粗糙度也较粗糙,因此,结晶定向的 Ni 层的厚度也变得不均匀,接合之后的热处理中,难以稳定制造在长度方向具有均匀且高度的结晶定向的衬底。

[0025] 例如,在专利文献 6 中,不能使与表面成平行的 Ni (200) 面的结晶定向率(将 X 射线衍射的 $\theta/2\theta$ 测定中的 (200) 面的衍射峰强度率设定为 $I_{(200)}/\sum I_{(hkl)} \times 100(\%)$) 为 99% 以上的高结晶定向。

[0026] 另外,即使将超导体层进行层叠,临界电流密度仅为 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 左右,得不到 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 左右的较高的值。

[0027] 由于上述原因,现状是,不能希望专利文献 4、5 及 6 等中提出的长条包层金属衬底中的超导特性的提高在此以上。

[0028] 除 Ni 以外,作为结晶定向性优良的其它材料,可以列举 Cu 及 Cu 合金。与 Ni 相同, Cu 具有为面心立方晶金属,且为非磁性,另外,再结晶温度也为 200°C 左右,能够在低温下使结晶定向等特长,但由于是低强度材料,至今未被积极地使用。

发明内容

[0029] 发明所要解决的课题

[0030] 如上述说明的那样，RABITS 法中所使用的双轴定向金属衬底主要以 Ni-W 合金为主流，但存在具有磁性、强度还不够，以屈服应力计为 200MPa 左右、价格高、加工性不好等问题。

[0031] 另外，通过冷拔或冷轧法制成的不同种类金属和 Ni 或者 Ni 合金的金属包层材料虽然实现了高强度化，但与 Ni-W 合金相比，具有在双轴结晶定向性上较差、没有实现在长度方向的均匀的高性能等问题。

[0032] 本发明为了全部解决上述的问题，目的在于提供一种氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其可以简单且廉价地制造具有与利用所述 Ni-W 合金得到的高度的双轴结晶定向同等或者比其好的表面，为高强度并且为长条带材的氧化物超导线材用金属叠层衬底。

[0033] 另外，本发明的其它目的在于，提供使用该金属叠层衬底的氧化物超导线材。

[0034] 用于解决课题的手段

[0035] (1) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，将非磁性的金属板和由以高的压下率冷轧而成的 Cu、或者 Cu 合金构成的金属箔通过表面活性化接合进行层叠，层叠之后，通过热处理使所述金属箔双轴结晶定向后，赋予所述金属箔侧表面 Ni 或者 Ni 合金的外延生长膜。

[0036] (2) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，所述 (1) 的非磁性金属板的厚度为 0.05mm 以上 0.2mm 以下。

[0037] (3) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，所述 (1) 的 Cu 或者 Cu 合金使用以 90% 以上的压下率冷轧而成的厚度为 7 μm 以上 50 μm 以下的 Cu 或者 Cu 合金。

[0038] (4) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，在所述 (1) 的 Cu 合金箔中，Ag、Sn、Zn、Zr、O、N 总计含有 0.01% 以上 1% 以下。

[0039] (5) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，在 150℃ 以上 1000℃ 以下实施所述 (1) 的层叠后的热处理。

[0040] (6) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，所述 (1) 的 Ni 合金的膜的厚度为 0.5 μm 以上 10 μm 以下。

[0041] (7) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层衬底的制造方法，其特征在于，在所述 (1) 的热处理之前进行抛光处理，使金属箔侧表面的表面粗糙度以 Ra 表示达到 1nm 以上 40nm 以下。

[0042] (8) 本发明的氧化物超导线材，其特征在于，是使用通过所述 (1) ~ (7) 中的任一制造方法制造的金属叠层衬底的氧化物超导线材。

[0043] 发明效果

[0044] 现状是氧化物超导线材大多以 4mm ~ 10mm 的宽度制造，现有的结晶定向金属板的 Ni 合金或通过冷轧法制造的金属包层材料等加工性也不好，不能制作宽幅的结晶定向性稳定的长条卷材，而通过本发明的制造方法，可以制造为宽幅的长条卷材、高强度、且在长度方向上具有稳定的高结晶定向的氧化物超导线材用衬底，通过切割加工，一次可以制造数

十个超导线材用衬底的长条卷材,在制造成本方面有利。

[0045] 另外,因为采用在常温下的表面活性化接合法,可以将事先分别厚度精度良好地制造的市售的非磁性的金属板、用于获得金属结晶定向面的高压下轧制 Cu 箔或者高压下轧制 Cu 合金箔,以低的压下率精度良好地进行层叠,可以作为宽幅且为长条卷材而制造厚度精度良好的金属叠层板。

具体实施方式

[0046] 图 1 是表示用本发明的制造方法得到的氧化物超导线材用金属叠层衬底 5A 的结构概略剖面图。

[0047] 如图 1 所示,用本发明的制造方法得到的氧化物超导线材用金属叠层衬底 5A,由作为金属衬底的非磁性金属板 T1、层叠于非磁性金属板 T1 上的金属箔 T2、赋予金属箔 T2 上的外延生长膜 T3 构成。

[0048] 在金属箔 T2 上形成外延生长膜 T3 的 Ni 膜的理由是, Ni 膜比 Cu (金属箔 T2) 抗氧化性更好,如果在 Cu 上没有 Ni 层,在形成 CeO_2 等中间层时等,可能形成 Cu 的氧化膜,如果那样的话,有可能破坏金属箔 T2 的定向性。

[0049] 另外,非磁性金属板 T1 优选将其厚度设定为 0.05mm 以上 0.2mm 以下。设定为 0.05mm 以上的理由是为了确保非磁性金属板 T1 的强度,设定为 0.2mm 以下的理由是为了确保加工超导材料时的加工性。

[0050] 金属箔 T2 优选由以 90% 以上的压下率冷轧的厚度为 $7\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下的 Cu 或者 Cu 合金 (本说明书中,有时将两者一并称为 Cu 合金) 构成。如果压下率不足 90%,在之后进行的热处理中, Cu 可能不进行定向,使厚度为 $7\mu\text{m}$ 以上的理由是为了确保金属箔 T2 的强度,使厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下的理由是为了确保对使用金属箔 T2 的超导材料进行加工时的加工性。

[0051] 外延生长膜 T3 优选厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下的 Ni 或者 Ni 合金 (本说明书中,有时将两者一并称为 Ni 合金)。使厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的理由是为了防止 Cu 的扩散而需要,使厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下的理由是因为如果为其以上时,有可能破坏外延生长的定向。

[0052] 氧化物超导线材用金属叠层衬底 5A 通过如下形成。将非磁性金属板 T1 和金属箔 T2 通过常温表面活性化接合进行层叠,层叠之后,通过 150°C 以上 1000°C 以下的热处理使金属箔 T2 双轴结晶定向之后,在金属箔 T2 侧表面形成外延生长膜 T3。

[0053] 本发明中,所谓非磁性是指在 77K 以上不是铁磁性体,即居里点及奈耳点存在于 77K 以下,在 77K 以上的温度为顺磁性体或反铁磁性体的状态。

[0054] 作为本发明中使用的非磁性的金属板,因为奥氏体类不锈钢具有作为强度优异的强化材料的功能,优选采用。

[0055] 一般地,奥氏体类不锈钢在常温下为非磁性的状态,也就是金属组织为 100% 奥氏体 (γ) 相,但作为铁磁性体的马氏体 (α') 相变态点 (M_s 点) 位于 77K 以上时,在液氮温度下有可能显现作为铁磁性体的 α' 相。

[0056] 因此,作为在液氮温度 (77K) 下使用的氧化物超导线材,优选使用将 M_s 点设计在 77K 以下的材料。

[0057] 另外,将上述氧化物超导线材捻在一起制作电缆时,将氧化物超导线材用金属叠

层衬底 5A 进行切割加工。此时,亚稳定的 γ 相的不锈钢中,加工部可能转变为 α' 相。

[0058] 从这方面考虑,理想的是使用的 γ 类不锈钢钢板为具有将 Ms 点设计为远低于 77K 的稳定的 γ 相,且通常普及的、可以比较廉价地得到的 SUS316 及 SUS316L 等的板材。对于厚度而言,20 μm 以上的板材在市场上有售,但如果考虑氧化物超导线材的薄片化及强度,优选 50 μm 以上 100 μm 以下的。

[0059] 本发明中使用的金属箔由于是在其表面上通过外延生长层叠中间层、再在其上通过外延生长层叠超导体层,因此,需要在成为所述叠层衬底的状态下具有高度的结晶定向性。

[0060] 由于结晶定向性是通过表面活性化接合后的热处理进行控制,因此,接合前及接合后都必须以 90% 以上的压下率将板整个面进行均匀地强化加工。

[0061] 这样的高压下轧制 Cu 合金箔是为了在挠性安装衬底用途中具有高弯曲性而开发并普及的,在最近数年间已变得容易得到。例如,日矿マテリアルズ(株)制造的高压下轧制 Cu 箔(HA 箔(商品名))及日立电线(株)制造的高压下轧制 Cu 箔(HX 箔(商品名))等。

[0062] 本发明中,由于所述的市售品的高压下轧制 Cu 合金箔结晶定向性优异,因而优选使用。虽然厚度薄的较经济,但优选目前可得到的 7 μm 以上 35 μm 以下的 Cu 合金箔。更优选 12 μm ~ 18 μm 的 Cu 合金箔。

[0063] 所述 Cu 合金箔,只要是在热处理中容易定向为 (200) 面结晶定向率为 99% 以上的元素,无论怎样的添加元素都可以,但设定为微量添加 Ag、Sn、Zn、Zr、O、N,总计含有 1% 以下。

[0064] 将添加元素总计设定在 1% 以下的理由是因为虽然添加元素和 Cu 形成固溶体,但当总计超过 1% 时,固溶体以外的氧化物等杂质就会增加,可能给定向造成影响。因此,优选总计在 0.1% 以下。

[0065] 上述说明的奥氏体类不锈钢钢板和以 90% 以上压下率冷轧的 Cu 合金箔,通过表面活性化接合法被粘合在一起。

[0066] 作为上述表面活性化接合法例如可以举出图 5 所示的真空表面活性化接合装置 D1。

[0067] 如图 5 所示,准备作为宽 150mm ~ 600mm 的长条卷材的非磁性的金属板 L1 及 Cu 合金箔 L2,分别设置在表面活性化接合装置 D1 的卷绕部 S1, S2 上。

[0068] 由卷绕部 S1, S2 运送的非磁性的金属板 L1 及 Cu 合金箔 L2,连续运送至表面活性化处理工序,在此将接合的两个面预先进行活性化处理后,再以 0.1 ~ 5% 的压下率下进行冷压接。

[0069] 在 $10 \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa 的极低压惰性气体气氛中,将具有接合面的非磁性的金属板 L1 和 Cu 合金箔 L2 分别作为地线接地一方的电极 A(S3),在与被绝缘支持的另一电极 B(S4) 之间施加 1 ~ 50MHz 的交流电使其产生辉光放电,且在因辉光放电而产生的等离子体中所露出的电极的面积为电极 B 的面积 1/3 以下的情况下进行溅射蚀刻处理,由此来进行表面活性化处理工序。

[0070] 作为惰性气体可以使用氩、氦、氖、氪等,或包含它们的至少一种的混合气体。

[0071] 在溅射蚀刻处理中,通过用惰性气体对非磁性的金属板 L1 及 Cu 合金箔 L2 的接合

面进行溅射,除去表面吸附层及表面氧化膜,使接合的面活性化。在该溅射蚀刻处理中,电极 A(S 3) 采取冷却辊的形式,防止了各运送材料的温度上升。

[0072] 然后,连续运送至压接轧制工序(S5),将已活性化的面彼此进行压接。当压接下的气氛中存在 O_2 等时,在运送中被活性化处理过的面会再次氧化而给粘着带来影响。因此,理想的是在 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下的高真空下进行。

[0073] 而且,压下率越低厚度精度越好,所以优选在 2% 以下。

[0074] 通过上述压接工序而粘着的叠层体被运送至卷绕工序(S6),在此被卷绕。

[0075] 接着,用表面活性化接合法粘合后,为使高压下轧制 Cu 合金箔高度结晶定向,实施热处理。为使再结晶彻底地完成,热处理的温度有必要在 150°C 以上的温度。在连续退火炉中进行时,均热时间可以为 10 秒左右。

[0076] 由于热处理温度过高时,容易引起 Cu 箔或轧制 Cu 合金箔二次再结晶,结晶定向性变差,所以在 150°C 以上 1000°C 以下进行。

[0077] 另外,考虑到在中间层成膜和超导体层成膜工序中,衬底可能被放入 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的高温气氛中,优选在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下进行热处理。

[0078] 一般认为,在氧化物超导线材用的结晶定向金属衬底中,结晶粒小的在特性上是优选的,但已确认经上述热处理再结晶的轧制 Cu 合金箔中,即使是经过 1000°C 的热处理温度,平均粒径为 $80 \mu\text{m}$ 左右,也具有良好特性。

[0079] 像这样操作进行热处理后,制成高强度且高度地结晶定向的非磁性的金属板和 Cu 合金箔的金属叠层衬底。例如,像下面一样操作,得到非磁性的金属板和 Cu 合金箔的金属叠层衬底。

[0080] 将高压下轧制 Cu 箔和 $100 \mu\text{m}$ 厚的 SUS 316L 板用常温表面活性化接合法接合后,在各种温度下进行热处理来制造。

[0081] 分别将 200mm 宽、 $18 \mu\text{m}$ 厚的高压下轧制 Cu 箔和 $100 \mu\text{m}$ 厚的 SUS316L 板用常温表面活性化接合法接合后,在 $200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下热处理 5 分钟时的下述测量结果集中示于表 1 中。

[0082] (1) 结晶定向率: Cu(200) 面与 Cu 箔表面成平行的比例

[0083] (2) 显示 (200) 面平行于纵向 $\langle 001 \rangle$ 的指标值

[0084] 在此,所谓的结晶定向率,表示通过 X 射线衍射测量的 $\theta/2\theta$ 衍射峰的 (200) 面强度率,指标值表示作为双轴定向性指标的 $\Delta\phi(^{\circ})$ (在通过 X 射线衍射形成的 Ni(111) 极点图中得到的 ϕ 扫描峰值 ($\alpha = 35^\circ$ 的 4 个峰的半值宽度的平均值))。

[0085] 另外,作为比较例,同时表示出在 130°C 及 1050°C 下进行热处理时的峰强度率。

[0086] 而且,为了比较,将代替 Cu 箔,以 $30 \mu\text{m}$ 厚的高压下轧制 Ni 箔用上述常温活性化接合法接合后,在 1000°C 下进行 1 小时热处理时的峰强度率也示于表 1 中。

[0087] 由表 1 可知:

[0088] 在高压下轧制 Cu 箔中,热处理温度为 $130^\circ\text{C} \times 5$ 分钟时,结晶定向率为 93%,虽说还不是很充分,但在 $200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的范围内保持 5 分钟的情况下,(200) 面结晶定向率可达 99% 以上。

[0089] 另外,超过 1000°C 时,(200) 面的单轴定向性因二次再结晶而破坏,强度率下降至 70%。

[0090] 另外,在Ni的情况下,再结晶的温度在700℃左右,即使是在认为最合适的1000℃下的热处理中,强度率也仅为98%,达不到99%,且 $\Delta\phi$ 为15.4°。

[0091] 另外,可以确认的是,表示结晶定向度即双轴定向性的 $\Delta\phi$ 在任何实施例中都在6°以下。

[0092] 该值是在200mm的宽度方向测量板的两端附近和中央共三点后得到的平均值,其值几乎没有看到差别。

[0093] [表1]

[0094]

实验例	样品	热处理温度 (℃)	结晶定向率 (%)	$\Delta\phi$ (°)
比较实验例 1-1	Cu/SUS316L	130	93.0	不测量
实验例 1-1		200	99.8	6.0
实验例 1-2		300	99.9	6.0
实验例 1-3		500	99.9	5.8
实验例 1-4		700	100.0	5.8
实验例 1-5		800	100.0	5.6
实验例 1-6		900	100.0	5.4
实验例 1-7		1000	99.0	5.3
比较实验例 1-2		1050	70.5	不测量
比较实验例 1-3	Ni/SUS316L	1000	98.4	15.4

[0095] 然而,高度结晶定向的面为Cu合金箔,根据在该表面上成膜的中间层的种类不同,由于Cu氧化等原因有可能不能确保粘着性。

[0096] 因此,在本发明中,在金属叠层衬底的Cu箔侧表面上,使Ni合金外延成膜。

[0097] 已知Cu和Ni在元素周期表中为相邻的元素,金属结晶结构也是相同的面心立方晶体,且晶格常数也是相近值,相互外延生长容易。

[0098] 作为Ni合金的成膜方法,举例来说有电解镀敷法、无电解镀敷法、真空蒸镀法、溅射法等多种方法。特别是考虑到要高效地连续处理长条卷材,优选利用电解镀敷法成膜。

[0099] 考虑到要防止后面的氧化物中间层成膜和超导体层成膜时的Cu的扩散、另外Ni具有磁性、以及外延生长超过10 μm 时结晶定向会破坏、作为防止高温中的Cu扩散的保护膜的作用等方面,Ni合金的膜厚设定为0.5 μm 以上10 μm 以下。优选为0.5 μm 以上3 μm 以下。

[0100] 在该高结晶定向Cu表面上的Ni外延生长膜,比现有的通过轧制·退火而得到的Ni的结晶定向性($\Delta\phi$ 为8°左右)有所提高,能得到与Ni-W合金同等的或者在其以上的($\Delta\phi \leq 7^\circ$)高度的结晶定向。

[0101] 作为成膜的Ni合金的含有元素,优选降低磁性的元素。举例来说,特别是Cu、Sn、W、Cr等元素。

[0102] 接下来对氧化物超导线材用金属衬底的结晶定向的面的粗糙度进行说明。

[0103] 由于用于氧化物超导线材用金属衬底的Cu合金箔的表面粗糙度Ra越低,氧化物中间层及超导体层的结晶定向性越好,越能提高作为超导的特性。因此。在表面粗糙度Ra为100nm以上的Cu合金箔的情况下,在表面活性化接合后进行处理,将表面粗糙度Ra调整

到 40nm 以下。

[0104] 作为降低表面粗糙度的方法,可以考虑利用轧辊的轧制、磨光、电解抛光或电解磨粒抛光等任何方法。表面粗糙度优选镜面,考虑到目前的方法及经济性,优选 Ra 在 1nm 以上 10nm 以下。

[0105] 通过进行如上所述的表面粗糙度调整,成为更加优良的衬底,可以得到高性能的氧化物超导线材。

[0106] 图 3 表示的是利用本发明的其它实施方式的制造方法得到的氧化物超导线材用金属叠层板,即通过表面活性化接合在非磁性金属板 T1 的两面粘贴 Cu 合金箔 T2,进行热处理后再在两面赋予 Ni 合金的外延生长膜 T 3 而形成的氧化物超导线材用金属叠层板 5B 的结构示意剖面图。

[0107] 接下来说明用上述氧化物超导线材用金属叠层板制造氧化物超导线材的方法。

[0108] 图 2 是表示在图 1 的氧化物超导线材用金属叠层衬底 5A 上,依次层叠有中间层 T4、氧化物超导体层 T5、保护膜 T6 的氧化物超导线材 10A 的结构示意剖面图。

[0109] 氧化物超导线材 10A 是通过在结晶定向的外延生长膜 T 3 上,利用溅射法等进行 CeO_2 、YSZ、 SrTiO_3 、 MgO 等中间层的外延成膜,用激光磨蚀法等进行 Y123 系薄膜等超导体层的成膜,在该超导体层上作为保护膜再层叠 Ag、Cu 等而制造的。

[0110] 图 4 是表示显示本发明的氧化物超导线材的其它的实施方式的氧化物超导线材 10B 的结构示意剖面图。

[0111] 使用利用本发明的制造方法制造的氧化物超导线材用金属叠层衬底制造超导线材时,具有以下优点:

[0112] a. 由于氧化物超导线材用金属叠层衬底具有高度的结晶定向性,因此中间层及超导体层也容易外延生长,可形成具有在液氮温度的 77K 下的高超导特性,即高临界电流密度的超导线材。

[0113] b. 由于氧化物超导线材用金属叠层衬底具有高强度,因此在中间层及超导体层成膜工序中容易操作。

[0114] c. 氧化物超导线材用金属叠层衬底几乎没有磁性,可用于在 Ni-W 合金的情况下为困难的交流用途。

[0115] d. 氧化物超导线材用金属叠层衬底由于可以制造宽幅的长条卷材,因此能以宽幅的长条卷材进行氧化物超导线材的制造,通过在最终工序进行切割加工,制成线材,可以谋求生产性的高效化。

[0116] 以下,示出本发明的制造方法的实施例,对所得到的氧化物超导线材用金属叠层衬底的特性进行说明。

[0117] 实施例 1

[0118] 分别将 200mm 宽、 $18\mu\text{m}$ 厚的高压下 Cu 箔和 $100\mu\text{m}$ 厚 SUS 316L 板通过常温活性化接合法粘合在一起,利用连续退火在 800°C (均热保持时间 5 分钟) 下进行热处理后,改变膜厚实施镀 Ni,得到氧化物超导线材用金属叠层衬底。然后,将衬底切割加工为 10mm 宽,加工成带状的样品。测量所得到的氧化物超导线材用金属叠层衬底的 Ni 镀层的结晶定向率。

[0119] 各测量按照上述方法进行。将其结果示于表 2。

[0120] [表 2]

[0121]

实施例·比较例	样品	Ni 镀层厚度 (μm)	结晶定向率 (%)	$\Delta\phi$ ($^\circ$)
实施例 1-1	Ni/Cu/SUS316L	0.7	100	5.6
实施例 1-2		1.0	100	5.6
实施例 1-3		3.0	100	5.6
比较例 1-1	Ni/SUS316L	— — — —	98.4	15.4

[0122] 由表 2 可知：

[0123] Ni 镀层在基底的高度地 (200) 结晶定向的 Cu 箔表面上外延生长, 与 Cu 箔表面成为相同值。即使使 Ni 厚度增加至 $3\mu\text{m}$ (实施例 1-3), 其结晶定向性也没有变化。

[0124] 作为比较例 (比较例 1-1), 表示代替 Cu 箔使用 $30\mu\text{m}$ 厚的高压下轧制 Ni 箔制造的 (表面活性化接合后, 在 1000°C 下热处理 1 小时) Ni/SUS 316L 叠层金属衬底的结晶定向率。

[0125] 在此情况下, 通过采取表面活性化接合法, 虽得到了较好的结晶定向率, 但没有得到在 Cu 箔上进行了镀 Ni 时的结晶定向率。

[0126] 实施例 2

[0127] 在利用本发明的制造方法制造的各种氧化物超导线材用金属叠层衬底带上, 成膜中间层 ($\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$) 及氧化物超导体层 ($\text{RE}(1)\text{Ba}(2)\text{Cu}(3)\text{O}(7-\delta)$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}$ 等) $1.2\mu\text{m}$ 后, 形成 Ag 保护膜, 完成超导线材。

[0128] 表 3 是在实施例 2 中得到的氧化物超导线材的 15cm 长度情况下的超导体特性、及测定在形成有中间层的状态下的作为交流损失指标的饱和磁化产生的磁滞的结果。

[0129] [表 3]

[0130]

实施例 比较例	样品	Ni 厚度 (μm)	表面粗糙度 Ra (nm)	屈服应力 (MPa)	临界电流密度 (MA/cm^2)	磁滞 (J/cm^3)
实施例 2-1	Ni/Cu/SUS316L 叠层板结构 厚度 $X\mu\text{m}$ Ni $18\mu\text{m}$ 厚 Cu 箔 $100\mu\text{m}$ 厚 SUS316L 板	0.7	70	480	1.1	—
实施例 2-2		1.0	70	480	1.1	52
实施例 2-3		1.0	30	480	2.2	52
实施例 2-4		1.0	20	480	2.5	52
实施例 2-5		3.0	20	480	2.5	—
比较例 2-6	Ni-5%W 合金 $100\mu\text{m}$ 厚		6	195	2.5	1300

[0131] 由表 3 可知：

[0132] 实施例 2 的氧化物超导线材全都显示出 480MPa 以上的高强度。

[0133] 作为超导特性的 77K 下的临界电流密度, 任何一个都显示为 $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上的值。

[0134] 而且,磁滞与比较例中显示出的 $Ni-5\%W$ 合金相比,在 Ni 镀层厚度为 $1\mu m$ 时,为 $1/26$ 以下。在实施例 2-1 中成为比该值还要小的值。在实施例 2-5 中虽成为比该数值稍大的值,但为可充分使用的数值。产业上的可利用性

[0135] 本发明的氧化物超导线材具有在现有的衬底的情况下不可能有的诸多特性,即均衡性良好地具有衬底强度、非磁性以及高度的结晶定向率,而且可利用一般市场上出售的材料,能够实现宽幅的长条卷材的制造,具有降低成本,提高批量生产性的效果。

[0136] 而且,本发明的制造方法作为氧化物超导线材用金属叠层衬底及使用该衬底的氧化物超导线材的制造方法,在产业上极其有用。

附图说明

[0137] 图 1 是表示通过实施本发明的制造方法所得到的氧化物超导线材用金属叠层衬底 5A 的结构示意剖面图;

[0138] 图 2 是表示利用本发明的制造方法所得到的氧化物超导线材 10A 的结构示意剖面图;

[0139] 图 3 表示利用本发明的制造方法所得到的氧化物超导线材用金属叠层板 5B,表示在非磁性金属板 T1 的两面利用表面活性化接合粘贴 Cu 合金箔 T2,热处理后,再赋予两面 Ni 合金的外延生长膜 T3 后的形态;

[0140] 图 4 是表示利用本发明的制造方法所得到的氧化物超导线材 10B 的结构示意剖面图;

[0141] 图 5 是表示本发明中使用的表面活性化接合装置 D1 的示意图。

[0142] 符号说明

[0143] T1 非磁性金属板

[0144] T2Cu 合金箔

[0145] T3Ni 合金的外延生长膜

[0146] T4 中间层

[0147] T5 氧化物超导体层

[0148] T6 保护膜

[0149] 5A、5B 金属叠层衬底

[0150] 10A、10B 氧化物超导线材

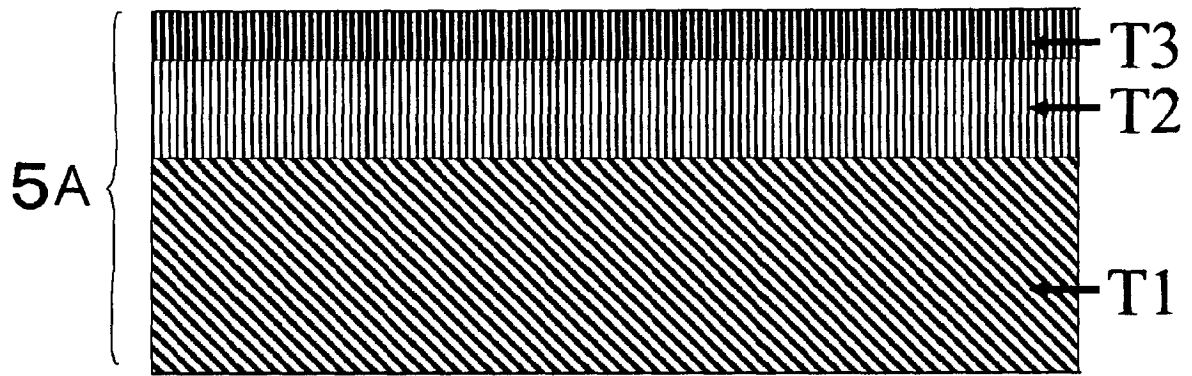


图 1

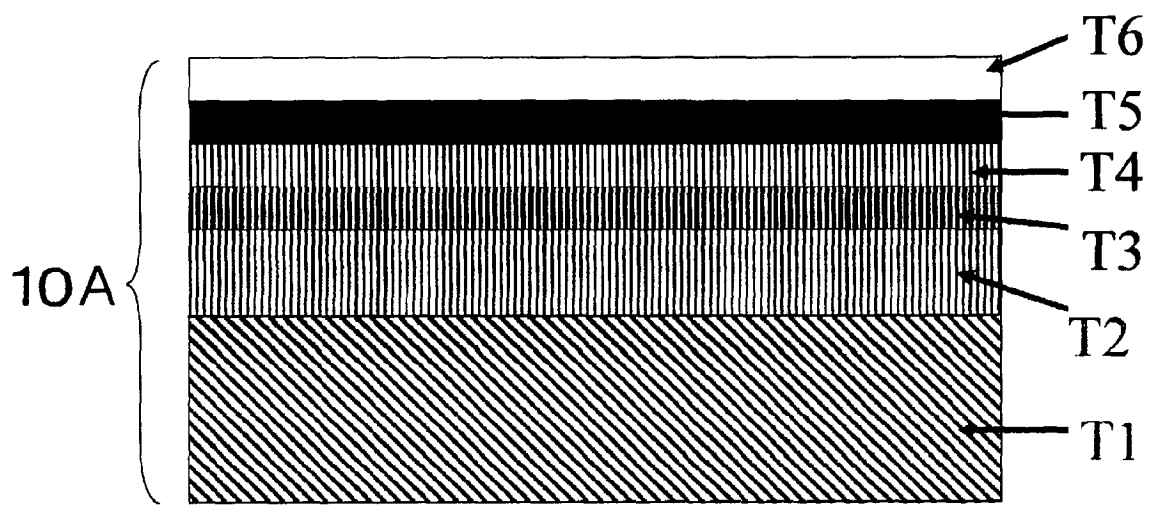


图 2

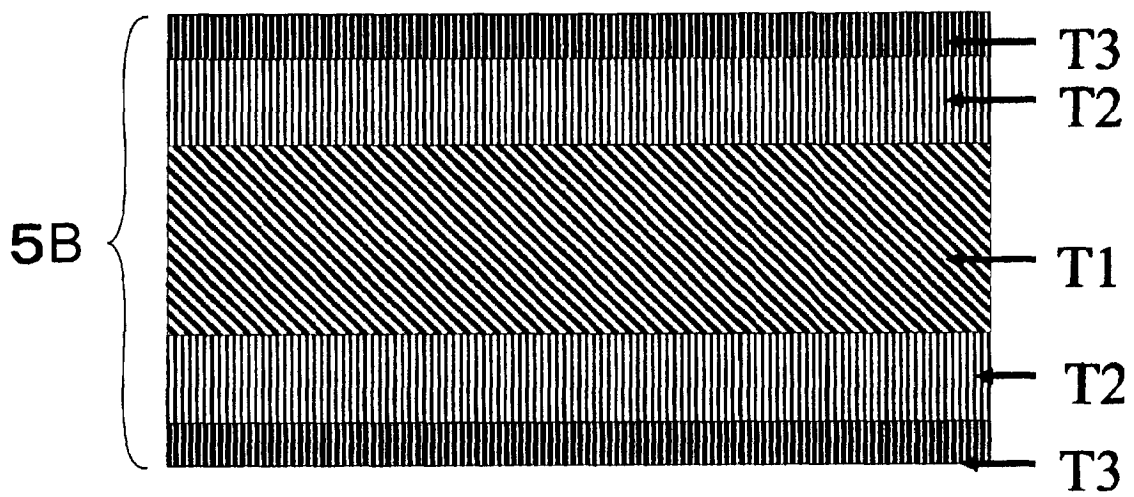


图 3

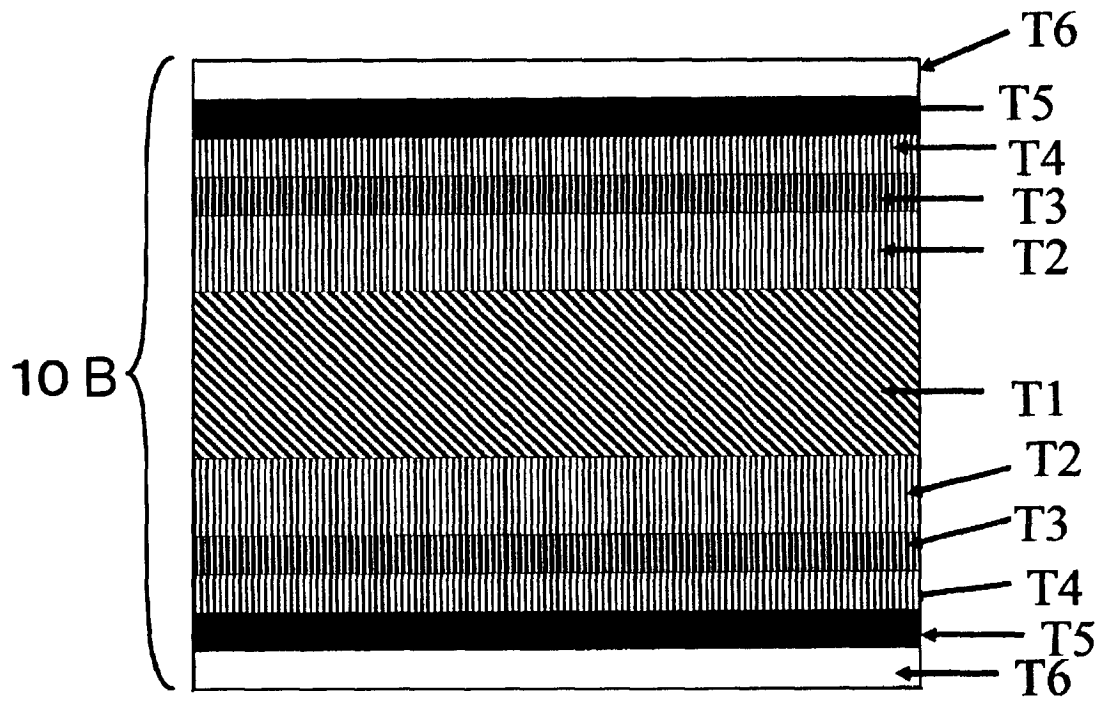


图 4

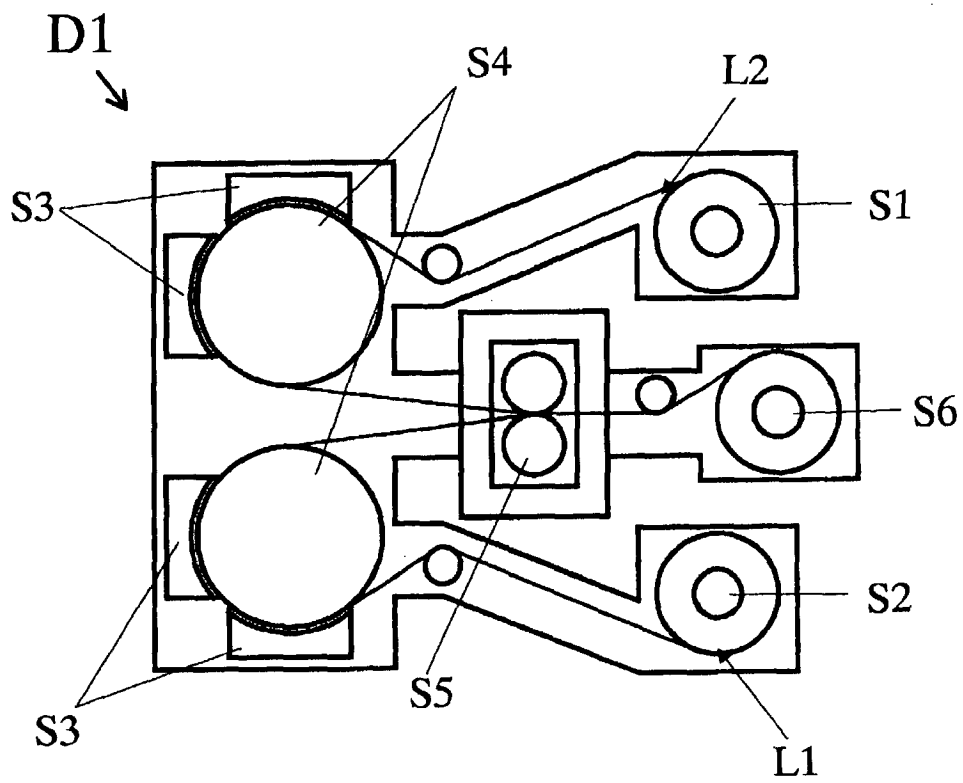


图 5