

(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2007-200831

(P2007-200831A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 6 5 D	5 G 3 2 1
H O 1 B 12/06 (2006.01)	H O 1 B 12/06 Z A A	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁)

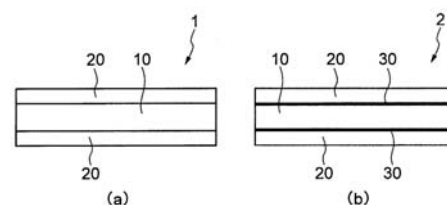
(21) 出願番号 特願2006-99794 (P2006-99794) (22) 出願日 平成18年3月31日 (2006.3.31) (31) 優先権主張番号 特願2005-372056 (P2005-372056) (32) 優先日 平成17年12月26日 (2005.12.26) (33) 優先権主張国 日本国(JP)	(71) 出願人 000005290 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 (71) 出願人 391004481 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 (74) 代理人 100101764 弁理士 川和 高穂 (72) 発明者 三好 一富 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内 (72) 発明者 長洲 義則 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内 最終頁に続く
(出願人による申告) 「国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの) 」	

(54) 【発明の名称】 超電導体用基材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超電導体用基材および該基材の製造方法であって、特に酸化物超電導体等のセラミック超電導体、その他の配向制御が必要となる超電導体用の基材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】



金属からなるコア層と、前記コア層の一面または両表面に形成されたNiを90at.%以上含む合金層であって、該合金層を形成する結晶粒の{1, 0, 0}面が前記表面に平行で、かつ該結晶粒の<0, 0, 1>軸が所定の方角を向いて配向した合金層と、を備える超電導体用基材である。また、製造方法は、上記超電導基材を、加工率90%以上の圧延をする圧延工程と、前記圧延工程で圧延した基材を、温度900~1200℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに対して水素の割合が2~5 vol%の雰囲気中で30分~10時間保持し、熱処理工程を行う超電導体用基材の製造方法である。【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属からなるコア層と、
前記コア層の一面または両表面に形成されたNiを90at.%以上含む合金層であって、
該合金層を形成する結晶粒の{1, 0, 0}面が前記表面に平行で、かつ該結晶粒の<0, 0, 1>軸が所定の方角を向いて配向した合金層と、
を備えることを特徴とする超電導体用基材。

【請求項 2】

前記超電導体用基材はテープ状の形状を有し、前記合金層は、その結晶粒の{1, 0, 0}面がテープ面と並行で、かつ<0, 0, 1>軸がテープ長手方角を向いて配向していることを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。 10

【請求項 3】

前記コア層が少なくともNiを含み、かつW、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計で1~80at.%含むことを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。

【請求項 4】

前記コア層が、非磁性金属材料からなることを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。

【請求項 5】

前記合金層が少なくともNiを含み、かつW、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計で0.5~10at.%含むことを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。 20

【請求項 6】

前記合金層中の結晶粒の粒径が、10~80μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。

【請求項 7】

前記コア層の一面または両面の合金層の合計の厚さが、前記コア層の厚さ以下であることを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。

【請求項 8】

前記合金層および前記コア層は、共にWを含み、該合金層のW濃度は、0.5~10at.%の範囲内であって、かつ前記コア層のW濃度よりも低いことを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。 30

【請求項 9】

前記コア層と前記表面の合金層との間に両者間における元素の拡散を防止する拡散防止層を備えることを特徴とする請求項1に記載の超電導体用基材。

【請求項 10】

前記金属からなるコア層と、
前記コア層の一面または両表面に形成されたNiを90at.%以上含む合金層であって、該合金層を形成する結晶粒の{1, 0, 0}面が前記表面に平行で、かつ該結晶粒の<0, 0, 1>軸が所定の方角を向いて配向した合金層と、
を備える超電導体用基材の一面または両面に形成された酸化物からなる中間層と、
該中間層の上にさらに形成された酸化物超電導体層と、からなる超電導体。 40

【請求項 11】

金属からなるコア層と、該コア層の一表面または両表面に形成されNiを90at.%以上含む合金層からなる表面の合金層とを有する基材を、加工率90%以上の圧延をする圧延工程と、

前記圧延工程で圧延した基材を、温度900~1200℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに対して水素の割合が2~5 vol%の雰囲気中で30分~10時間保持し、熱処理工程とを備えることを特徴とする超電導体用基材の製造方法。 50

【請求項 1 2】

前記圧延工程は、前記コア層となる部材を前記合金層となる部材内に内包させ、圧延する工程であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の超電導体用基材の製造方法。

【請求項 1 3】

前記圧延工程は、前記コア層となる板状の部材を前記表面の合金層となる複数の板状の部材で挟んで圧延する工程であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の超電導体用基材の製造方法。

【請求項 1 4】

金属からなるコア層と、該コア層の一表面または両表面に形成され Ni を 90 at. % 以上含む合金層からなる表面の合金層とを有する基材を、加工率 90 % 以上の圧延をする圧延工程と、

前記圧延工程で圧延した基材を、温度 900 ~ 1200 °C、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに対して水素の割合が 2 ~ 5 vol% の雰囲気中で 30 分 ~ 10 時間保持し、熱処理工程して製造された超電導体用基材の前記合金層の表面に酸化物からなる中間層を形成し、さらにその中間層の上に酸化物超電導層を形成する超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超電導体用基材および該基材の製造方法に関し、特に酸化物超電導体等のセラミック超電導体、その他の配向制御が必要となる超電導体用の基材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化物超電導体等のセラミック超電導体層を金属基材上に形成して超電導素材を形成する場合、可能な限り高い超電導特性を得るために、超電導体層中の結晶粒の面方位が同一方向を向いて配向するように超電導体層を形成することが行われる。また、面方位だけでなく結晶軸の方向を揃える所謂 2 軸配向するように超電導体層を形成することによって、超電導特性をさらに高める技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

2 軸配向した超電導体層を得る場合、通常、金属基材としても 2 軸配向した所謂 2 軸配向多結晶金属基板（以下、単に 2 軸配向金属基板という）が用いられ、この基板上に例えば CeO_2 、YSZ（Yttria Stabilized Zirconia）、 Y_2O_3 等の配向が容易な酸化物を積層して中間層（以下、酸化物からなる中間層を酸化物中間層という。）を形成し、その上に所謂 YBCO 等の酸化物超電導体からなる層（以下、酸化物超電導体層という。）を形成して配向させるということが行われる。

【0004】

ここで、従来、超電導素材形成に用いられる基材としては、単一金属又は単一合金からなるものの他に、単一金属または単一合金からなるコア層の周囲に金属 Ni 層からなる表面の合金層を形成した、コア層と表面の合金層からなる複合金属基材等の 2 軸配向金属基板があった。以下、上記の金属 Ni 層からなる表面の合金層を Ni クラッドといい、この表面の合金層を有する複合金属基材を Ni クラッド基板という。Ni クラッド基板等の複合金属基材上に酸化物からなる超電導体層（以下、酸化物超電導体層という。）を形成しても、十分に高い超電導特性を有する超電導素材を製造することは通常困難であり、また低コストで製造することはできなかった。

【0005】

Ni クラッド基板上に超電導特性の高い酸化物超電導体層を形成する場合、酸化物超電導体層中の結晶粒は通常高い配向度を有することが求められるが、同様に 2 軸配向金属基板も金属結晶粒の 2 軸配向度の高いものが用いられる。そして、この 2 軸配向金属基板上にエピタキシャル成長される酸化物中間層も、2 軸配向金属基板と同程度以上の結晶粒の

配向度が要求される。ここで、上記の配向度は、所謂 Y B C O 等の Y 系酸化物超電導体の場合、 $\theta - 2\theta$ 法を用いて得られる X 線回折の (1, 1, 1) 面と (2, 0, 0) 面からの 2 つのピークの強度を用いて以下のように定義する。

$$P = P_2 / (P_1 + P_2) \times 100$$

ここで、P は % で表される配向度であり、 P_1 は (1, 1, 1) 面での回折によって得られるピークの強度であり、 P_2 は (2, 0, 0) 面での回折によって得られるピークの強度である。配向度 P は、通常、90 % 以上あることが求められ、90 % 以上の配向度を一般に高配向度という。

【0006】

また、上記の 2 軸配向金属基板は、配向性の目安としての X 線極点図におけるスポットの広がり半値幅が 8° 以内のものが通常必要となる。2 軸配向金属基板上に配向度 P が 90 % 以上で 2 軸配向度が 8° 以下の中間層（合金層の上面に形成される）を形成するためには、成膜温度 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 、成膜雰囲気真空度 1×10^{-3} Pa 程度、成膜速度 0.3 nm/s 程度以下の成膜条件が必要となる。

【0007】

このような中間層の成膜条件では、例えば成膜速度が低い等の理由により量産ができなかった。例えば、中間層の量産を可能にするためには、真空度が 5×10^{-2} Pa 程度以下、温度が $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度の範囲内、成膜速度が 1 nm/s 程度以上等の成膜条件が通常必要である。また、従来の制約された成膜条件下で製造された中間層の膜質は、その上に形成される酸化物超電導体層の配向度 P が十分でなく、I B A D (Ion Beam Assisted Deposition) 方式を用いて成膜されたものに比較して長手方向の広い範囲に亘って高い臨界電流密度を得ることができないという問題があった（例えば、非特許文献 1 参照。）

【0008】

ここで、膜質の優れた中間層を成膜する方法として、特殊な単一合金基板を用いる方法が知られている。これは、Ni-W を初めとする合金を材料とし配向させた合金層を備えた基板を用いるものであり、中間層のエピタキシャル成長に優れ、酸化物超電導体層の積層においても配向度が高く、成膜条件も量産が可能な範囲内に設定することが可能である。

【0009】

【特許文献 1】特開平 11-3620 号公報

【非特許文献 1】須藤泰範、柿本一臣ら著、「I B A D / P L D 法による長尺 YBCO 超電導線材」、低温工学、39 巻、11 号、536-540 頁、2004 年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、従来の Ni クラッドまたは単一合金基板では、長尺の超電導素材を製造する際に要求される基板強度が低く、磁性による交流損失の増大という問題があった。ここで、上記の基板強度としては、通常、室温において外力が印加されたときの歪みが 0.2 % となる応力（以下、0.2 % 耐力という。）が 500 MPa 以上のものが求められる。また基板の磁性としては、77 K の飽和磁化が 0.3 T 以下のものが求められる。しかし、従来の単一合金基板は、0.2 % 耐力が 200 MPa 程度であり、77 K の飽和磁化が 0.4 T 程度であり、交流用の超電導素材の製造には適さなかった。

【0011】

すなわち、量産の際に通常行われるリール・トゥ・リール方式で長尺の超電導素材を製造するとき、単一合金基板は引っ張りを受けながら $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度の高温度環境にさらされる。これによって、結晶成長が促進されると同時に単一合金基板が焼鈍され、基板強度が低下していた。そして、巻取りの際に生ずる歪みによって単一合金基板の配向度が低下し、単一合金基板上への酸化物中間層および酸化物超電導体層の配向度等が低下していた。また、従来の単一合金基板では、基板強度と配向度とをできるだけ高くするために

、PdやPt等の元素を混ぜたり、単一合金基板を厚くしたりする等の手段がとられるため、コストを下げることができず量産には適さなかった。また飽和磁化が0.3 T以下になる単一合金基板では配向性を高くすることが困難であった。

【0012】

本発明はこのような問題を解決するためになされたもので、製造過程における焼鈍の影響を緩和することによって基板強度を向上できると共に酸化物中間層の配向度を高く維持でき、また高い配向性を維持したまま基板全体の弱磁性化が可能となり、交流応用に適した量産可能な超電導体用基材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係る第1の態様は、金属からなるコア層と、前記コア層の一面または両表面に形成されNiを90 at. %以上含む合金層であって、結晶粒の{1, 0, 0}面が表面に並行でかつ<0, 0, 1>軸が所定の方角を向いて配向した表面の合金層とを備えることを特徴とする超電導体用基材である。

ここで、金属とは単一金属および合金を含むものとし、以下同様とする。

【0014】

本発明に係る第2の態様は、前記超電導体用基材は、テープ状の形状を有し、前記合金層は、その結晶粒の(1, 0, 0)面がテープ面に並行で、かつ<0, 0, 1>軸がテープ長手方角を向いて配向していることを特徴とする超電導体用基材である。

ここでテープ面とは、超電導体用基板の上に中間層が形成される面もしくはその反対側の面を言う。

【0015】

本発明に係る第3の態様は、前記コア層が少なくともNiを含み、かつW、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計で1~80 at. %含むことを特徴とする超電導体用基材である。

【0016】

本発明に係る第4の態様は、前記コア層が、非磁性金属材料からなることを特徴とする超電導体用基材である。

【0017】

本発明に係る第5の態様は、前記合金層が少なくともNiを含み、かつW、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計で0.5~10 at. %含むことを特徴とする超電導体用基材である。

【0018】

本発明に係る第6の態様は、前記合金層中の結晶粒の粒径が、10~80 μmの範囲内であることを特徴とする超電導体用基材である。

【0019】

本発明に係る第7の態様は、前記合金層の一面または両面の合計の厚さが、前記コア層の厚さ以下であることを特徴とする超電導体用基材である。

【0020】

本発明に係る第8の態様は、前記合金層および前記コア層はWを含み、該合金層のW濃度は、0.5~10 at. %の範囲内であって、かつ前記コア層のW濃度よりも低いことを特徴とする超電導体用基材である。

【0021】

本発明に係る第9の態様は、前記コア層と前記合金層との間に元素の拡散を防止する拡散防止層を備えることを特徴とする超電導体用基材である。

【0022】

本発明に係る第10の態様は、金属からなるコア層と、前記コア層の1つ以上の面に形成されるNiを90 at. %以上含む合金層からなる基材を、加工率90%以上の圧延を施して形成する圧延工程と、前記圧延工程で圧延した基材を、温度900~1200℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに占める水素の割合が2~5 vol%の雰

10

20

30

40

50

雰囲気中で30分～10時間保持し、前記合金層の結晶粒の(1, 0, 0)面が圧延面に沿いかつ<0, 0, 1>軸が圧延方向を向くように配向させる熱処理工程とを備えることを特徴とする超電導体用基材の製造方法である。

ここで、前記コア層は、Niを含むことが好ましい。

【0023】

本発明に係る第11の態様は、前記圧延工程は、前記コア層となる部材を、当該部材の1つ以上の面に形成されるNiを90at.%以上含む合金層で内包させ、圧延する工程であることを特徴とする超電導体用基材の製造方法である。

【0024】

本発明に係る第12の態様は、前記圧延工程は、前記コア層となる板状の部材を表面となる前記合金層となる複数の板状の部材で挟んで圧延する工程であることを特徴とする超電導体用基材の製造方法である。 10

【0025】

本発明の第13の態様は、前記コア層となる板状の部材を前記表面の合金層となる複数の板状の部材で挟んで圧延する工程であることを特徴とする超電導体用基材の製造方法である。

【0026】

本発明の第14の態様は、金属からなるコア層と、該コア層の一表面または両表面に形成されNiを90at.%以上含む合金層からなる表面の合金層とを有する基材を、加工率90%以上の圧延をする圧延工程と、 20

前記圧延工程で圧延した基材を、温度900～1200℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに対して水素の割合が2～5 vol%の雰囲気中で30分～10時間保持し、熱処理工程して製造された超電導体用基材の前記合金層の表面に酸化物からなる中間層を形成し、さらにその中間層の上に酸化物超電導層を形成する超電導体の製造方法である。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、コア層を耐熱性の金属材料を用いて形成し、その表面を合金層で形成するため、製造過程における焼鈍の影響を緩和し、また基板強度を向上できると共に、当該合金層上に形成される酸化物中間層の配向度を高く維持できる、またその高い配向性も維持したまま基板全体の磁気特性を減少させることが可能となり、交流電流の応用に適した量産可能な基材および基材の製造方法を実現できる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施の態様について、図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明の実施の態様に係る基材の断面構造を示す模式図である。図1において、基材1は、Niを含む耐熱合金からなるコア層10と、コア層10の表面上に形成されNiを90at.%以上含む合金層からなる表面を形成する合金層20とを備える。

【0029】

コア層10は、基材1の基板強度を保持するための耐熱性の強度支持基材からなり、Niに加え、W、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計で1～80at.%含む材料からなる。コア層10は、例えば50μm程度以上の厚さを有する。コア層10は、主成分がNiであり、非磁性金属元素からなるため、得られる超電導素材の交流損失の低減を図ることが可能となる。また、基材の加工性に関しては、強度支持基材を、複数種類の基板強度の異なる合金層を組み合わせた構成にすることによって改善することができる。具体的には、W濃度の異なるNi-W合金を組み合わせることによって加工性を改善することもできる。 40

【0030】

表面を形成する合金層20は、Niを90at.%以上含む材料によって構成され、Niに加え、W、Mo、Cr、V、Fe、およびCuの内のいずれか1つ以上の元素を合計 50

で0.5～10 at. %含むのが好ましい。表面の合金層20とコア層10の両方がWを含む場合、表面の合金層20のW濃度は、コア層10のW濃度よりも低く0.5～8 at. %の範囲内になるように設定されている。すなわち、表面の合金層20中のW濃度を内部に形成されるコア層10のW濃度よりも低くすることによって、耐熱性と加工性を確保できる。

【0031】

また、表面の合金層20は、例えば数十～数百 μm 程度の厚さを有し、コア層10の半分以下の厚さを有する。コア層10は表面の合金層20よりも強度が高いため、表面の合金層20をコア層10よりも厚くすると、圧延時に表面の合金層20がコア層よりも延伸しやすい。その結果、厚さ、硬度等の制御が不安定になる。これに対して、コア層10を表面の合金層20よりも厚くする場合、すなわち、表面の合金層20の厚さをコア層10の半分以下にする場合は、圧延時の厚さ、硬度等の制御が容易になる。表面の合金層20は、さらに、結晶粒の(1, 0, 0)面が後述する熱処理によって表面に並行になり、また<0, 0, 1>軸が所定の方

10

【0032】

向度である。表面の合金層20は、例えば数十～数百 μm 程度の厚さを有し、コア層10の半分以下の厚さを有する。コア層10は表面の合金層20よりも強度が高いため、表面の合金層20をコア層10よりも厚くすると、圧延時に表面の合金層20がコア層よりも延伸しやすい。その結果、厚さ、硬度等の制御が不安定になる。これに対して、コア層10を表面の合金層20よりも厚くする場合、すなわち、表面の合金層20の厚さをコア層10の半分以下にする場合は、圧延時の厚さ、硬度等の制御が容易になる。表面の合金層20は、さらに、結晶粒の(1, 0, 0)面が後述する熱処理によって表面に並行になり、また<0, 0, 1>軸が所定の方

20

【0033】

向度である。表面の合金層20は、例えば数十～数百 μm 程度の厚さを有し、コア層10の半分以下の厚さを有する。コア層10は表面の合金層20よりも強度が高いため、表面の合金層20をコア層10よりも厚くすると、圧延時に表面の合金層20がコア層よりも延伸しやすい。その結果、厚さ、硬度等の制御が不安定になる。これに対して、コア層10を表面の合金層20よりも厚くする場合、すなわち、表面の合金層20の厚さをコア層10の半分以下にする場合は、圧延時の厚さ、硬度等の制御が容易になる。表面の合金層20は、さらに、結晶粒の(1, 0, 0)面が後述する熱処理によって表面に並行になり、また<0, 0, 1>軸が所定の方

【0034】

以下、本発明の実施の態様に係る基材の製造方法について、図面を用いて説明する。図2は、本発明の実施の態様に係る基材の製造方法について説明する図である。図2において、基材の製造方法は、上記のコア層10と表面の合金層20とを備える基材を圧延によって形成する圧延工程S1と、圧延工程S1で得られた基材に熱処理を施し、表面の合金層20中の結晶粒を配向させる熱処理工程S2とから構成される。

30

【0035】

圧延工程S1は、例えば、ピレット押し出し法を用いてコア層10となる部材を表面の合金層20となる部材内に内包させて得られるピレット等の部材を圧延する工程でも、コア層となる板状の部材を表面の合金層となる複数の板状の部材で挟んだものを直接圧延する工程でも、上記の圧延工程を実現できるその他の工程であってもよい。

【0036】

以下、上記のピレットを形成する工程、板状の部材を重ねる工程、その他の圧延処理の前に行われる工程を素材形成工程といい、圧延工程に含まれるものとする。圧延工程S1では、圧延工程で得られた部材を加工率90%以上に圧延する工程が施される。圧延の方法は、例えば、ロール圧延法を用いるのでもよい。

40

【0037】

熱処理工程S2で行われる熱処理は、例えば、温度900～1200℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに占める水素の割合が2～5 vol%の雰囲気中、30分～10時間保持するという条件で行われる。この熱処理によって、表面の合金層20の結晶粒の(1, 0, 0)面が圧延面に平行で、かつ<0, 0, 1>軸が圧延方向を向くように配向する。

50

【0038】

また、この熱処理によって、表面の合金層20中の結晶粒の大きさを制御することができる。この結晶粒の大きさとしては、配向性の観点から例えば、10～80 μ mの範囲内にすることが好ましい。表面の合金層20中の結晶粒の大きさは、熱処理の温度、時間等を調整して制御することができる。また、熱処理以外にも、圧延の際の加工度、Niの組成、その他の添加物の種類及び組成等を調節することによっても調整することができる。このように結晶粒の大きさを制御することによっても量産性の確保に寄与することができる。

【0039】

以上説明した工程で基材を形成することによって、室温での0.2%伸びの強度を500MPa以上とすることができると共に、また飽和磁化を0.3T以下にすることができるため、交流電流に応用でき、量産に適した加工性、コストの低減等を図ることができる。

【0040】

なお、上記では基材1がコア層10上に表面の合金層20を有する構成について説明したが、図2に示すように、基材2がコア層10と表面の合金層20の界面の中間に拡散防止層30を設けると、熱処理工程S2における温度900～1200℃での熱処理によってコア層10から表面の合金層20への元素、たとえばWの拡散を防止することが出来る。拡散防止層30を設けることによって、基材から表面の合金層20への意図しない元素の拡散を防止することができ、表面の合金層20における配向度を高くすることができる。ここで、拡散防止層30は、例えばTa、Nb等の耐熱性の金属材料を用いて形成することができる。

【0041】

(実施例)

以下、本発明の基材を、実施例をあげてさらに具体的に説明する。ただし、本発明の適用は、以下に示す実施例に限定されるものではない。

「例1」

実施例の例1では、ビレット押し出し法を用いて基材を製造する方法について説明する。まず、組成がNi-W3at.%、外径が ϕ 40mm、内径が ϕ 25mm、そして長さが50mmの管（以下、外管という。）に、組成がNi-W7at.%、外径が ϕ 24.8mm、長さが40mmの丸棒を挿入して蓋をし、溶接してビレットを形成する。ここで、上記の蓋として、組成がNi-W3at.%、外径が ϕ 40mmの円盤上の部材を用い、上記の密閉を電子ビーム溶接で行う。

【0042】

ここで、上記の外管は、表面の合金層20を形成することになる部材であり、組成がNi-W0.5at.%からNi-W3at.%範囲であるものが好ましい。なお、W以外にV、Mo、Cr、Fe、Cu等の元素がNiに添加されるのもよい。同様に、上記の丸棒は、コア層10を形成することになる部材であり、組成がNi-W3at.%からNi-W7at.%範囲であるものが好ましい。なお、W以外にV、Mo、Cr、Fe、Cu等の元素がNiに添加されるのもよい。具体的には、丸棒は、Ni-W5%、Ni-Cr、Ni-V等の他の合金を用いて形成されるのもよい。この工程は、上記の圧延工程に対応するものである。

【0043】

次に、上記で形成されたビレットを押し出し機で押し出し加工し、押し出し機から押し出されたものをロール圧延し、例えば、厚さ100 μ m、幅10mmのテープ状の基材を形成する。ここで、表面の合金層20の厚さを例えば10 μ mとする。これによって、加工率は90%以上となる。上記の工程は、圧延工程に対応するものである。

【0044】

次に、圧延工程で得られた基材を温度1100℃、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに占める水素の割合が2～5% volの雰囲気中で3時間保持する。この熱処理

によって、多層基材の表面の合金層 20、すなわち、Ni-W 3 at. % 層は、2 軸配向する。この工程は熱処理工程に対応する。

【0045】

図 3 (a) は、上記で得られた基材の表面の合金層 20 に対して得られた X 線極点図である。図 3 (a) に示す X 線極点図に示す通り、基材の表面の合金層 20 を形成する結晶粒の (1, 0, 0) 面の配向度 P が 99 % 程度である。結晶の 2 軸配向の鋭さを示す ϕ スキャンピーク ($\alpha = 34^\circ$) の半値幅、すなわち $\Delta \phi$ は 6.2° であることが示された。また、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope、以下、AFM という。) を用いて表面粗さ Ra を評価したところ、 $10 \mu\text{m}$ 角の領域における表面粗さ Ra は 4.8 nm あった。また 77 K での飽和磁化は 0.22 T であった。

10

【0046】

図 3 (b) は、従来の 2 軸配向金属基板に対して得られた X 線極点図である。図 3 (b) に示す X 線極点図から、従来の製造方法で得られた 2 軸配向金属基板は、表面の合金層を形成する結晶粒の (1, 0, 0) 面の 2 軸配向度が 9.5° であることが示され、本発明によって 2 軸配向度を向上することができた。また、従来の製造方法で得られた 2 軸配向金属基板の表面粗さ Ra は、 4.5 nm であり、本実施例の例 1 に示すものと同程度であった。

【0047】

また、室温で引っ張り試験を行ったところ、歪みが 0.2 % になるときの応力である 0.2 % 耐力は 700 MPa であった。これによって、90 % 以上の高配向度と、 900 MPa で 0.2 % 耐力を有する高い基板強度とを有する基材が得られた。なお、このときの結晶粒の大きさは平均 $25 \mu\text{m}$ であり、 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内にあった。

20

【0048】

次に、本発明の実施例 1 の製造方法を用いて得られたテープ状の基材を用いて超電導線材を以下のように作成した。まず、テープ状の基材における長手方向の 50 mm の領域にわたって、電子ビーム蒸着法を用いて、成膜温度 800°C 、真空度約 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、成膜速度 1 nm/s の成膜条件で、厚さ約 300 nm の CeO_2 からなる中間層 (以下、Ce 酸化物中間層という。) を形成した。

【0049】

上記で得られた Ce 酸化物中間層に対して、 $\theta - 2\theta$ 法を用いて X 線回折測定を行った。その結果、 CeO_2 の (2, 0, 0) 面と (1, 1, 1) 面からの 2 つのピークの強度から、配向度 P は 97 % であることが示された。また、Ce 酸化物中間層に対しての X 線極点図は、図 4 に示すものとなり、この X 線極点図から 2 軸配向度の半値幅 $\Delta \phi$ が 5.2° であることが示された。また、AFM を用いて表面粗さ Ra を評価したところ、 $10 \mu\text{m}$ 角の領域における表面粗さ Ra は 8.5 nm あった。

30

【0050】

次に、成膜条件として成膜温度を $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で変更して同様の成膜と評価を行った結果、高い 2 軸配向度を得ることができた。真空度を $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の範囲で変更した場合も同様であった。さらに、成膜速度を $0.3 \sim 30 \text{ nm/s}$ の範囲で変更した場合も同様であった。

40

【0051】

次に、上記で形成した Ce 酸化物中間層上にパルスレーザ成膜法を用いて、成膜温度 500°C 、真空度約 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の成膜条件で厚さ 500 nm の YSZ 膜を形成した。さらに、この YSZ 膜上に、電子ビーム蒸着法を用い、上記と同様に厚さ約 300 nm の CeO_2 層を形成した。次に、パルスレーザ成膜法を用いて、所謂 YBCO を成膜温度 700°C の条件で厚さ 500 nm 堆積して超電導体層を形成し、超電導素材を得た。

【0052】

次に、超電導特性を評価するために、高周波スパッタ法を用いて、上記で形成した YBCO 膜上に厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の銀安定化層を形成した。ここで、4 端子法による超電導特性の測定を行うため、上記の銀安定化層の上に 4 つ電極を長手方向に沿って形成した。次に、

50

上記の4つの電極にリード線をハンダ付けし、長手方向外側の2つの電極を電流端子とし、長手方向内側の2つの電極を電圧端子とした。上記のように電極付けされた超電導素材を液体窒素に浸漬して、臨界電流を測定した。臨界電流は、電圧端子間の電界強度が $1\mu\text{V}/\text{cm}$ になる電流値をもって定義した。その結果、磁場のない場合で 200A の臨界電流となった。

【0053】

「例2」

以下、実施例の例2では、直接圧延法を用いて基材を製造する方法について説明する。まず、コア層を形成する母材としての、組成 $\text{Ni}-7\text{at.}\% \text{W}$ 、厚さ 20mm 、幅 100mm 、長さ 1000mm の板材を、これと同一の寸法で組成が $\text{Ni}-3\text{at.}\% \text{W}$ の表面の合金層を形成する板材2枚で挟み込み、圧延して各板材を圧接させる。圧接は圧延機を用いて行い、厚さが $75\mu\text{m}$ になるまで圧接を繰り返す。ここで、表面の合金層の厚さは、例えば $15\mu\text{m}$ である。

【0054】

ここで、上記の表面の合金層は、組成が $\text{Ni}-0.5\text{at.}\% \text{W}$ から $\text{Ni}-3\text{at.}\% \text{W}$ 範囲であるものが好ましい。なお、 W 以外に V 、 Mo 、 Cr 、 Fe 、 Cu 等の元素が Ni に添加されるのもよい。同様に、上記のコア層は、組成が $\text{Ni}-3\text{at.}\% \text{W}$ から $\text{Ni}-7\text{at.}\% \text{W}$ 範囲であるものが好ましく、 W 以外に V 、 Mo 、 Cr 、 Fe 、 Cu 等の元素が Ni に添加されるのもよい。この工程は、圧延素材形成工程に対応する。

【0055】

次に、熱処理工程では、圧延素材形成工程で得られた基材を、温度 1100°C 、アルゴンと水素との混合気体であってアルゴンに占める水素の割合が $3\text{vol}\%$ の雰囲気中で3時間保持する。この熱処理によって、属多層基材の表面の合金層 20% 、すなわち、 $\text{Ni}-\text{W}3\text{at.}\% \text{層}$ は、2軸配向する。この工程は熱処理工程に対応する。

【0056】

本発明の実施例の例1と同様に表面の合金層をなす $\text{Ni}-\text{W}3\text{at.}\% \text{層}$ の配向度 P 、2軸配向度等を評価した。その結果、 $(1, 0, 0)$ 面の配向度 P は 99% であり、2軸配向度の半値幅 $\Delta\phi$ は 6.2° であり、AFMによる $10\mu\text{m}$ 角の表面粗さ R_a は 4.8nm であった。これは、図3(b)に基づいて従来の2軸配向金属基板の表面の合金層について得られる2軸配向度の半値幅 $\Delta\phi$ (9.5°)よりも著しく向上し、表面粗さは従来のものの (4.5nm)と同程度である。このことは、表面粗さを略維持したまま、結晶配向度が著しく向上したことを示す。また 77K での飽和磁化は 0.27T であった。

【0057】

本発明の実施例の例1と同様に、室温で引っ張り試験を行ったところ、 0.2% 耐力は 900MPa であった。これによって、 90% 以上の高配向度と、 600MPa の 0.2% 耐力の高い基板強度とを有する基材が得られた。なお、このときの結晶粒の大きさは平均 $25\mu\text{m}$ であり、 $20-80\mu\text{m}$ 範囲内にあった。

【0058】

次に、本発明の実施例2の製造方法を用いて得られたテープ状の基材を用いて超電導線材を以下のように作成した。まず、テープ状の基材における長手方向の 50mm の領域にわたって、電子ビーム蒸着法を用い、成膜温度 800°C 、真空度約 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、成膜速度 $1\text{nm}/\text{s}$ の成膜条件で、厚さ約 300nm の Ce 酸化物中間層を形成した。上記で得られた Ce 酸化物中間層に対して、 $\theta-2\theta$ 法を用いてX線回折測定を行った。その結果、 CeO_2 の $(2, 0, 0)$ 面と $(1, 1, 1)$ 面からの2つのピークの強度に基づいて、配向度 P は 97% であることが示された。また、 Ce 酸化物中間層に対してのX線極点図は、図4に示すものとなり、このX線極点図から2軸配向度の半値幅 $\Delta\phi$ が 5.2° であることが示された。また、AFMを用いて表面粗さ R_a を評価したところ、 $10\mu\text{m}$ 角の領域における表面粗さ R_a は 8.5nm であった。

【0059】

次に、成膜条件として成膜温度を $500\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で変更して同様の成膜と評価

を行った結果、高い2軸配向度を得ることができた。真空度を $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ Paの範囲で変更した場合も同様であった。さらに、成膜速度を $0.3 \sim 30$ nm/sの範囲で変更した場合も同様であった。

【0060】

次に、上記で形成したCe酸化物中間層上にパルスレーザ成膜法を用いて、成膜温度 500°C 、真空度約 5×10^{-3} Paの成膜条件で厚さ 500 nmのYSZ膜を形成した。さらに、このYSZ膜上に、電子ビーム蒸着法を用い、上記と同様に厚さ約 300 nmのCeO₂層を形成した。次に、パルスレーザ成膜法を用いて、所謂YBCOを成膜温度 700°C の条件で厚さ 500 nm堆積して超電導体層を形成し、超電導素材を得た。

【0061】

次に、超電導特性を評価するために、高周波スパッタ法を用いて、上記で形成したYBCO膜上に厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の銀電極を形成した。銀電極の形成および銀電極へのリード線の接続は、本発明の実施例の例1で説明したものと同様に行った。上記のように電極付けされた超電導素材を液体窒素に浸漬して、臨界電流を測定した。臨界電流は、本発明の実施例の例1で説明したものと同様に、電圧端子間の電界強度が $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ になる電流値をもって定義した。その結果、磁場のない場合で 200 Aの臨界電流となった。

【0062】

「例3」

本発明の実施例1と同様にビレット押し出し法を用いて基材を製造する方法において、組成がNi-5 at. %W、外径が $\phi 40$ mm、内径が $\phi 25$ mm、そして長さが 50 mmの管（以下、外管という。）に、組成がNi-9 at. %W、外径が $\phi 24.8$ mm、長さが 40 mmの丸棒を挿入して蓋をし、溶接してビレットを形成する。後の工程も例1と同様として、例えば、厚さ $100 \mu\text{m}$ 、幅 10 mmのテープ状の基材を形成する。次の熱処理工程も例と同様として2軸配向した金属多層基板を作製する。

【0063】

基材の表面の合金層20を形成する結晶粒の $(1, 0, 0)$ 面の配向度Pが99%程度であり、2軸配向度の半値幅 $\Delta\phi$ は 6.5° 、AFMによる表面粗さRaは 4.9 nmであった。また77 Kでの飽和磁化は 0.09 Tであった。

【0064】

また、室温で引っ張り試験を行ったところ、歪みが0.2%になるときの応力である0.2%耐力は 900 MPaであった。これによって、90%以上の高配向度と、 900 MPaの0.2%耐力を有する高い基板強度とを有する基材が得られた。

表1に例1、例2、例3による金属多層基板の特性をまとめて示す。

【0065】

10

20

30

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
製法		熱間押出	熱間圧延	熱間押出
クラッド基板構造	シース材	Ni-3at%W	Ni-3at%W	Ni-5at%W
	シース厚さ	10 μ m	15 μ m	10 μ m
	コア材	Ni-7at%W	Ni-7at%W	Ni-9at%W
	コア厚さ	80 μ m	45 μ m	80 μ m
	シース材	Ni-3at%W	Ni-3at%W	Ni-5at%W
	シース厚さ	10 μ m	15 μ m	10 μ m
基板評価	P	99%	99%	99%
	$\Delta\phi$	6.2°	5.8°	6.5°
	Ra	4.8nm	4.1nm	4.9nm
	σ 0.2%(耐力)	700MPa	600MPa	900MPa
	Ms	0.22T	0.27T	0.09T

10

20

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明に係る基材および基材の製造方法は、基板の高強度化と弱磁性化を両立し、基材表面に形成する酸化物中間層の配向度を高く維持でき、かつ、コストの低減が可能であるという効果を有し、もって高い量産性を確保できるという効果を有する。そこで、酸化物超電導体等のセラミック超電導体、その他の配向制御が必要となる超電導体用の基材および基材の製造方法等として有用である。本発明にかかる基材を利用した超伝導体を製造できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】図1は、本発明の実施の態様に係る基材の断面構造を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の実施の態様に係る基材の製造方法について説明する図である。

【図3】図3(a)、(b)は、それぞれ、本発明の基材の表面の合金層、従来の2軸配向金属基板に対して得られたX線極点図である。

【図4】図4は、実施例に示すCe酸化物中間層に対して得られたX線極点図である。

【符号の説明】

40

【0068】

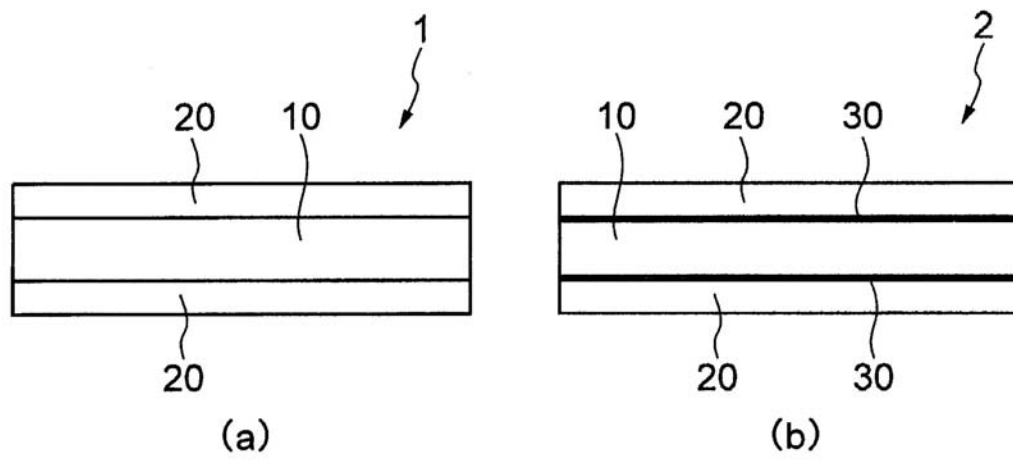
1、2 基材

10 コア層

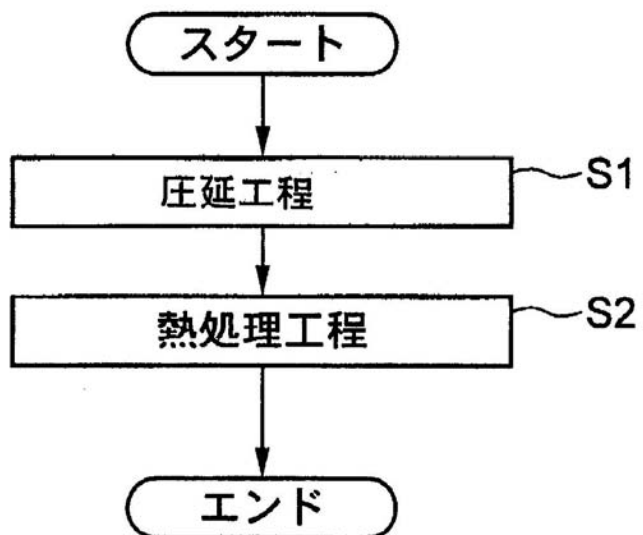
20 表面の合金層

30 拡散防止層

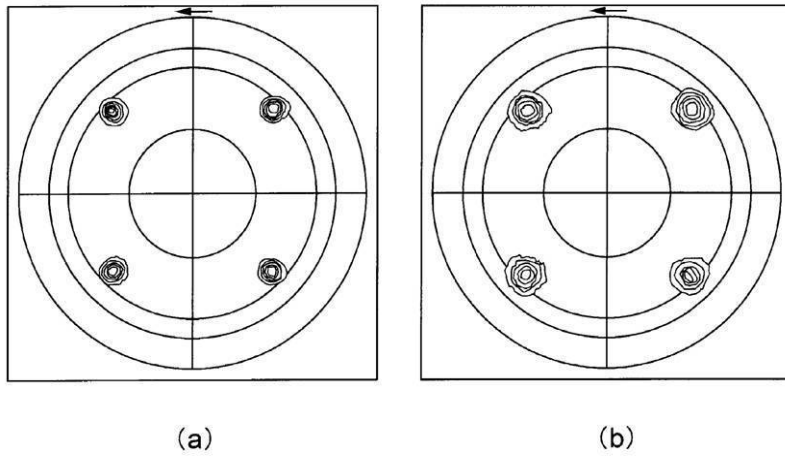
【図 1】



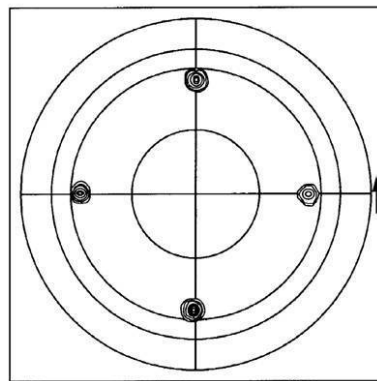
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 三村 正直

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

Fターム(参考) 5G321 AA01 AA04 CA04 CA21 CA24 CA27 CA28 DB37 DB99