

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第4区分  
 【発行日】平成28年8月18日(2016.8.18)

【公開番号】特開2016-125114(P2016-125114A)  
 【公開日】平成28年7月11日(2016.7.11)  
 【年通号数】公開・登録公報2016-041  
 【出願番号】特願2015-1509(P2015-1509)  
 【国際特許分類】

C 2 2 C 9/00 (2006.01)  
 H 0 1 B 12/02 (2006.01)  
 H 0 1 F 6/06 (2006.01)

【F I】

C 2 2 C 9/00 Z A A  
 H 0 1 B 12/02  
 H 0 1 F 6/06 1 4 0  
 H 0 1 F 6/06 1 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成28年5月26日(2016.5.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

超伝導線に用いられる超伝導安定化材であって、

C a からなる添加元素を3質量ppm以上400質量ppm以下の範囲内で含有し、残部がC u及び不可避不純物とされるとともに、ガス成分であるO, H, C, N, Sを除く前記不可避不純物の濃度の総計が5質量ppm以上100質量ppm以下とされた銅材からなることを特徴とする超伝導安定化材。

【請求項2】

さらに添加元素としてL a, C eから選択される1種又は2種を21質量ppm以下の範囲内で含有するとともに、前記添加元素の合計含有量が400質量ppm以下とされていることを特徴とする請求項1に記載の超伝導安定化材。

【請求項3】

前記不可避不純物であるF eの含有量が10質量ppm以下、N iの含有量が10質量ppm以下、A sの含有量が5質量ppm以下、A gの含有量が50質量ppm以下、S nの含有量が4質量ppm以下、S bの含有量が4質量ppm以下、P bの含有量が6質量ppm以下、B iの含有量が2質量ppm以下、Pの含有量が3質量ppm以下とされていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の超伝導安定化材。

【請求項4】

S, S e, T eの合計含有量(X質量ppm)と、前記添加元素の合計含有量(Y質量ppm)との比Y/Xが、0.5 Y/X 100の範囲内とされていることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の超伝導安定化材。

【請求項5】

前記添加元素とS, S e, T eから選択される1種又は2種以上の元素とを含む化合物が存在していることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の超伝導安定化材。

## 【請求項 6】

残留抵抗比 (RRR) が 250 以上であることを特徴とする 請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の超伝導安定化材。

## 【請求項 7】

超伝導体を含む素線と、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の超伝導安定化材と、を備えていることを特徴とする超伝導線。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の超伝導線が巻枠の周面に巻回されてなる巻線部を備えた構造を有することを特徴とする超伝導コイル。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の超伝導安定化材は、超伝導線に用いられる超伝導安定化材であって、Ca からなる添加元素を合計で 3 質量 ppm 以上 400 質量 ppm 以下の範囲内で含有し、残部が Cu 及び不可避不純物とされるときともに、ガス成分である O, H, C, N, S を除く前記不可避不純物の濃度の総計が 5 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下とされた銅材からなることを特徴としている。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

上述の構成の超伝導安定化材によれば、ガス成分である O, H, C, N, S を除く不可避不純物の濃度の総計が 5 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下とされた銅に、Ca からなる添加元素を 3 質量 ppm 以上 400 質量 ppm 以下の範囲内で含有させているので、銅中の S, Se, Te が化合物として固定され、残留抵抗比 (RRR) を向上させることが可能となる。

また、ガス成分である O, H, C, N, S を除く不可避不純物の濃度の総計が 5 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下とされた銅を用いているので、過度に銅の高純度化を図る必要がなく、製造プロセスが簡易となり、製造コストを低減することができる。

ここで、本発明の超伝導安定化材においては、さらに添加元素として La, Ce から選択される 1 種又は 2 種を 21 質量 ppm 以下の範囲内で含有するとともに、前記添加元素の合計含有量が 400 質量 ppm 以下とされていてもよい。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、本発明の超伝導安定化材においては、S, Se, Te の合計含有量 (X 質量 ppm) と、前記添加元素の合計含有量 (Y 質量 ppm) との比  $Y/X$  が、 $0.5 < Y/X < 100$  の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、S, Se, Te の合計含有量 (X 質量 ppm) と、前記添加元素の合計含有量 (Y 質量 ppm) との比  $Y/X$  が上述の範囲内とされているので、銅中の S, Se, Te を 前記添加元素との化合物として確実に固定することができ、S, Se, Te による残留抵抗比 (RRR) の低下を確実に抑制することができる。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

さらに、本発明の超伝導安定化材においては、前記添加元素と S, Se, Te から選択される 1 種又は 2 種以上の元素とを含む化合物が存在していることが好ましい。

この場合、銅中に存在する S, Se, Te が、前記添加元素との化合物によって確実に固定されており、S, Se, Te による残留抵抗比 (RRR) の低下を確実に抑制することができる。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】削除

【補正の内容】

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

【図 1】本実施形態である超伝導安定化材を備えた超伝導線の横断面模式図である。

【図 2】図 1 に示す超伝導線に用いられるフィラメントの縦断面模式図である。

【図 3】他の実施形態である超伝導安定化材を備えた超伝導線の模式図である。

【図 4】実施例における本発明例 5 の超伝導安定化材の SEM 観察結果及び化合物の分析結果を示す図である。

【図 5】実施例における参考例 16の超伝導安定化材の SEM 観察結果及び化合物の分析結果を示す図である。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

そして、本実施形態である超伝導安定化材 20 は、Ca からなる添加元素を 3 質量 ppm 以上 400 質量 ppm 以下の範囲内で含有し、残部が Cu 及び不可避不純物とされるときに、ガス成分である O, H, C, N, S を除く不可避不純物の濃度の総計が 5 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下とされた銅材によって構成されている。なお、さらに添加元素として La, Ce から選択される 1 種又は 2 種を 21 質量 ppm 以下の範囲内で含有するとともに、Ca を含めた添加元素の合計含有量が 400 質量 ppm 以下とされているもよい。

また、本実施形態では、超伝導安定化材 20 を構成する銅材は、不可避不純物である Fe の含有量が 10 質量 ppm 以下、Ni の含有量が 10 質量 ppm 以下、As の含有量が 5 質量 ppm 以下、Ag の含有量が 50 質量 ppm 以下、Sn の含有量が 4 質量 ppm 以下、Sb の含有量が 4 質量 ppm 以下、Pb の含有量が 6 質量 ppm 以下、Bi の含有量が 2 質量 ppm 以下、P の含有量が 3 質量 ppm 以下とされている。

さらに、本実施形態である超伝導安定化材 20 においては、S, Se, Te の合計含有量 (X 質量 ppm) と、Ca からなる添加元素の合計含有量 (Y 質量 ppm) との比 Y / X が、0.5 < Y / X < 100 の範囲内とされている。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

また、本実施形態である超伝導安定化材 20 においては、前記添加元素と、S、Se、Te から選択される 1 種又は 2 種以上の元素と、を含む化合物が存在している。

さらに、本実施形態である超伝導安定化材 20 においては、残留抵抗比 (RRR) が 250 以上とされている。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

(Ca からなる添加元素)

銅に含まれる不可避不純物のうち S、Se、Te は、銅中に固溶することによって残留抵抗比 (RRR) を大きく低下させる元素である。このため、残留抵抗比 (RRR) を向上させるためには、これら S、Se、Te の影響を排除する必要がある。

ここで、Ca からなる添加元素は、S、Se、Te と反応性が高い元素であることから、S、Se、Te と化合物を生成することによって、これら S、Se、Te が銅中に固溶することを抑制することが可能となる。これにより、残留抵抗比 (RRR) を十分に向上させることができる。

なお、Ca からなる添加元素は、銅中に固溶しにくい元素であり、さらに銅に固溶しても残留抵抗比 (RRR) を低下させる作用が小さいことから、S、Se、Te の含有量に対して過剰に添加した場合であっても、残留抵抗比 (RRR) が大きく低下することはない。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

ここで、Ca からなる添加元素の含有量が 3 質量 ppm 未満では、S、Se、Te を固定する作用効果を十分に奏功せしめることができないおそれがある。一方、Ca からなる添加元素の含有量が 400 質量 ppm を超えると、これらの添加元素の粗大な析出物等が生成して加工性が劣化するおそれがある。以上のことから、本実施形態では、Ca からなる添加元素の含有量を 3 質量 ppm 以上 400 質量 ppm 以下の範囲内に規定している。

なお、S、Se、Te を確実に固定するためには、Ca からなる添加元素の含有量の下限を 3.5 質量 ppm 以上とすることが好ましく、4.0 質量 ppm 以上とすることがさらに好ましい。一方、加工性の低下を確実に抑制するためには、Ca からなる添加元素の含有量の上限を 300 質量 ppm 以下にすることが好ましく、100 質量 ppm 以下とすることがさらに好ましい。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

( S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X )

上述のように、C a からなる添加元素は、S , S e , T e といった元素と化合物を生成することになる。ここで、S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X が 0 . 5 未満では、添加元素の含有量が不足し、S , S e , T e といった元素を十分に固定できなくなるおそれがある。一方、S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X が 1 0 0 を超えると、S , S e , T e と反応しない余剰の添加元素が多く存在することになり、加工性が低下してしまうおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X を 0 . 5 以上 1 0 0 以下の範囲内に規定している。

なお、S , S e , T e といった元素を化合物として確実に固定するためには、S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X の下限を 0 . 7 5 以上とすることが好ましく、1 . 0 以上とすることがさらに好ましい。また、加工性の低下を確実に抑制するためには、S , S e , T e の合計含有量と添加元素の合計含有量との比 Y / X の上限を 7 5 以下とすることが好ましく、5 0 以下とすることがさらに好ましい。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 3】

( 添加元素と S , S e , T e から選択される 1 種又は 2 種以上の元素とを含む化合物 )

上述のように、C a からなる添加元素は、S , S e , T e といった元素と化合物を生成することにより、S , S e , T e といった元素が銅中に固溶することを抑制している。よって、C a からなる添加元素と、S , S e , T e から選択される 1 種又は 2 種以上の元素と、を含む化合物が存在することにより、残留抵抗比 ( R R R ) を確実に向上させることが可能となる。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 4】

ここで、C a からなる添加元素と S , S e , T e といった元素とを含む化合物が、0 . 0 0 1 個 /  $\mu\text{m}^2$  以上の個数密度で存在することにより、確実に残留抵抗比 ( R R R ) を向上させることが可能となる。また、残留抵抗比 ( R R R ) をさらに向上させるためには、化合物の個数密度を 0 . 0 0 5 個 /  $\mu\text{m}^2$  以上とすることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 0 7 個 /  $\mu\text{m}^2$  以上である。本実施形態においては、上述の個数密度は粒径 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上の化合物を対象とした。

なお、本実施形態においては、S , S e , T e といった元素の含有量が十分に少ないことから、上述の化合物 ( 粒径 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上 ) の個数密度の上限は 0 . 1 個 /  $\mu\text{m}^2$  以下となり、更に好ましくは 0 . 0 9 個 /  $\mu\text{m}^2$  以下である。より好ましくは 0 . 0 8 個 /  $\mu\text{m}^2$  以下である。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 7】

以上のような構成とされた本実施形態である超伝導安定化材 2 0 によれば、ガス成分である O , H , C , N , S を除く不可避不純物の濃度の総計が 5 質量 p p m 以上 1 0 0 質量

ppm以下とされた銅に、Caからなる添加元素を合計で3質量ppm以上400質量ppm以下の範囲内で含有させているので、銅中のS、Se、Teが化合物として固定され、残留抵抗比(RRR)を向上させることが可能となる。

また、ガス成分であるO、H、C、N、Sを除く不可避不純物の濃度の総計が5質量ppm以上100質量ppm以下とされた銅を用いているので、過度に銅の高純度化を図る必要がなく、製造プロセスが簡易となり、製造コストを低減することができる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

また、本実施形態では、S、Se、Teの合計含有量(X質量ppm)と、Caからなる添加元素の合計含有量(Y質量ppm)との比 $Y/X$ が、 $0.5 < Y/X < 100$ の範囲内とされているので、銅中のS、Se、Teを添加元素との化合物として確実に固定することができ、残留抵抗比(RRR)の低下を確実に抑制することができる。また、S、Se、Teと反応しない余剰の添加元素が多く存在せず、加工性を確保することができる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

さらに、本実施形態では、Caからなる添加元素と、S、Se、Teから選択される1種又は2種以上の元素と、を含む化合物が存在しているので、銅中に存在するS、Se、Teが、Caからなる添加元素との化合物によって確実に固定されており、S、Se、Teによる残留抵抗比(RRR)の低下を確実に抑制することができる。

特に本実施形態では、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の化合物の個数密度が $0.001 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上とされているので、S、Se、Teを確実に化合物として固定でき、残留抵抗比(RRR)を十分に向上させることができる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

(化合物粒子観察)

添加元素と、S、Se、Teのうち1種又は2種以上と、を含む化合物粒子の有無を確認するために、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて粒子観察し、この化合物粒子のEDX分析(エネルギー分散型X線分光法)を実施した。

また、化合物の個数密度(個/ $\mu\text{m}^2$ )を評価するために、化合物の分散状態が特異ではない領域について、10000倍(観察視野： $2 \times 10^8 \text{nm}^2$ )で観察し、10視野(観察視野合計： $2 \times 10^9 \text{nm}^2$ )の撮影を行った。化合物の粒径については、化合物の長径(途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ)と短径(長径と直角に交わる方向で、途中で粒界に接しない条件で最も長く引ける直線の長さ)の平均値とした。そして、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の化合物の個数密度(個/ $\mu\text{m}^2$ )を求めた。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

評価結果を表1に示す。また、本発明例5の化合物のSEM観察結果及び分析結果を図4に、参考例16の化合物のSEM観察結果及び分析結果を図5に示す。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

【表 1】

	添加元素(質量ppm)				不可避不純物(質量ppm)											Cu	※1 Y/X	※2 個数 密度	RRR				
	Ca	Ce	La	Ca, Ce, La の合計 含有量Y	O, H, C, N, S を除く不可避 不純物濃度の 総計	S	Se	Te	S, Se, Te の合計 含有量X	特定不純物													
										Fe	Ni	As	Ag	Sn	Sb					Pb	Bi	P	
本発明例	1	3	-	-	3	29.0	4.5	1.0	0.8	6.3	3.2	2.2	2.8	10	1.1	1.6	1.3	1.5	0.9	残	0.5	0.00188	285
	2	4	-	-	4	11.8	4.4	0.8	0.9	6.1	0.6	0.5	0.4	7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	残	0.7	0.00250	475
	3	5	-	-	5	19.3	4.2	0.8	0.4	5.4	4.7	0.9	0.4	9	0.1	0.3	0.7	0.2	0.2	残	0.9	0.00313	314
	4	16	-	-	16	14.7	4.8	0.5	0.5	5.8	0.6	1.0	0.5	9	0.1	0.3	0.8	0.2	0.1	残	2.8	0.01000	485
	5	24	-	-	24	41.8	3.8	0.4	1.1	5.3	3.0	4.8	1.0	16	2.0	1.9	4.8	1.0	2.0	残	4.5	0.01340	491
	6	33	-	-	33	15.7	3.9	1.0	0.5	5.4	0.6	0.9	0.3	10	0.1	0.3	0.8	0.1	0.2	残	6.1	0.01368	580
	7	62	-	-	62	33.0	4.0	0.9	1.0	5.9	0.5	2.5	2.0	15	3.1	0.2	1.5	1.3	2.0	残	10.5	0.01492	631
	8	98	-	-	98	97.1	5.0	1.2	1.1	7.3	7.0	9.8	5.0	47	3.7	3.7	5.1	1.9	2.8	残	13.4	0.01850	263
	9	266	-	-	266	55.3	5.2	1.3	0.4	6.9	6.2	0.9	0.5	39	0.2	0.2	0.9	0.3	0.5	残	38.6	0.01850	314
	10	374	-	-	374	55.1	4.3	0.4	0.7	5.4	3.5	3.1	1.9	30	2.9	1.9	1.3	1.9	2.5	残	69.4	0.01366	326
参考例	11	-	6	-	6	68.1	4.7	1.2	0.4	6.3	3.6	1.6	2.6	47	1.9	1.7	0.4	0.6	0.9	残	1.0	0.00375	327
	12	-	35	-	35	35.1	4.3	1.0	0.4	5.7	3.8	2.3	3.2	15	3.4	0.7	1.1	0.2	0.8	残	6.2	0.01442	473
	13	-	55	-	55	79.4	4.1	1.1	0.5	5.7	5.2	7.7	4.9	38	3.6	3.5	4.2	1.1	2.3	残	9.6	0.01444	282
	14	-	71	-	71	50.8	4.4	0.8	0.4	5.6	4.1	2.1	3.5	27	2.2	0.9	1.4	1.0	2.8	残	12.7	0.01416	507
	15	-	-	13	13	66.3	3.7	1.2	1.1	6.0	3.7	2.9	4.8	38	3.1	0.7	2.1	0.5	2.2	残	2.2	0.00813	304
	16	-	-	31	31	18.8	5.5	1.2	0.7	7.4	0.6	1.0	0.5	9	0.1	3.1	0.8	0.2	0.1	残	4.2	0.01872	563
	17	-	-	66	66	85.9	4.7	0.9	0.8	6.4	6.8	9.5	4.9	38	3.6	3.8	4.9	2.0	2.9	残	10.3	0.01622	266
本発明例	18	-	-	81	81	16.9	4.1	0.5	1.1	5.7	2.4	1.0	0.5	8	0.2	0.2	0.9	0.3	0.2	残	14.2	0.01442	660
	19	10	-	-	31	22.8	5.0	1.1	0.6	6.7	0.6	7.1	0.3	10	0.1	0.3	0.8	0.1	0.2	残	4.6	0.01695	580
	20	-	13	6	19	50.4	5.3	1.2	0.6	7.1	3.8	1.8	2.6	29	1.9	0.8	1.9	0.7	1.5	残	2.7	0.01188	471
本発明例	21	20	15	5	40	46.4	4.9	0.8	1.0	6.7	4.0	2.3	2.1	25	2.6	1.3	0.4	0.9	1.8	残	6.0	0.01695	472
	22	24	-	-	24	7.9	0.7	0.1	0.1	0.9	0.3	0.3	0.5	4	0.4	0.1	0.3	0.1	1.0	残	26.7	0.00228	973
	23	31	-	-	31	5.2	0.4	0.1	0.1	0.6	0.1	0.2	0.2	3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.5	残	51.7	0.00152	1294
比較例	1	25	-	-	25	174.6	4.3	1.0	1.0	6.3	5.4	39.0	3.1	81	3.6	2.9	3.1	2.2	3.2	残	4.0	0.01563	148
	2	-	-	-	0	62.8	4.9	0.9	0.5	6.3	4.1	1.9	2.0	42	1.7	1.4	0.6	0.2	1.9	残	0.0	-	157
	3	1030	-	-	1030	70.4	4.3	0.5	1.0	5.8	4.4	2.7	2.3	44	3.4	0.7	1.2	1.2	2.7	残	177.9	-	-

※1 Y/X : S, Se, Teの合計含有量X質量ppmと添加元素の合計含有量Y質量ppmとの比

※2 粒径0.1 μm以上の化合物の個数密度(個/μm<sup>2</sup>)

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

これに対して、本発明例 1 - 10、19、21 - 23においては、残留抵抗比（RRR）が250以上となっており、超伝導安定材として特に適していることが確認された。

また、図4に示すように、Caを添加した場合には、CaとSを含む化合物が観察された。さらに、図5に示すように、Laを添加した場合には、LaとSを含む化合物が観察された。

以上のことから、本発明によれば、製造プロセスが比較的簡単で廉価で製造でき、残留抵抗比（RRR）が十分に高い超伝導安定化材を提供できることが確認された。