



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107002180 B

(45)授权公告日 2018.11.16

(21)申请号 201580066342.6

(22)申请日 2015.12.24

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107002180 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据  
2015-001509 2015.01.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/085934 2015.12.24

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/111173 JA 2016.07.14

(73)专利权人 三菱综合材料株式会社  
地址 日本东京

(72)发明人 福冈航世 伊藤优树 牧一诚

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 朴圣洁 王珍仙

(51)Int.Cl.  
G22C 9/00(2006.01)  
B22D 11/00(2006.01)  
B22D 11/12(2006.01)  
H01B 12/02(2006.01)  
H01F 6/06(2006.01)

(56)对比文件  
JP 特开平4-224662 A,1992.08.13,说明书第11-19、26、27段.

CN 107002179 A,2017.08.01,权利要求1-7.

CN 1080779 A,1994.01.12,全文.

JP 特开平5-25565 A,1993.02.02,全文.

JP 特开2011-236484 A,2011.11.24,全文.

审查员 周航

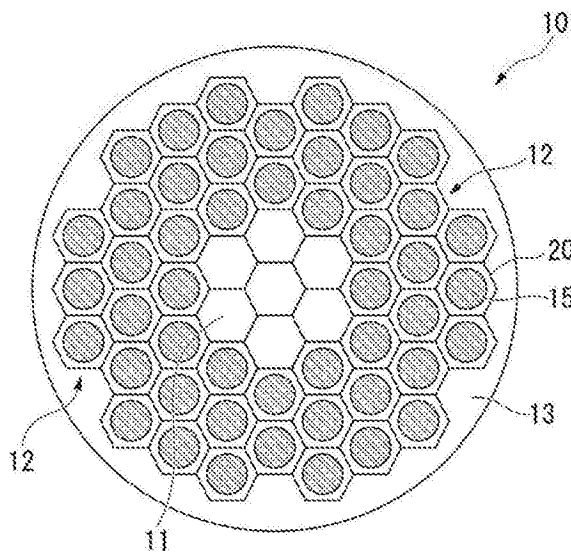
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

超导稳定化材料、超导线及超导线圈

(57)摘要

本发明的超导稳定化材料用于超导线,所述超导稳定化材料由如下铜材料构成,所述铜材料以合计3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内含有选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,剩余部分设为Cu及不可避免杂质,且除作为气体成分的O、H、C、N、S外的所述不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下。



1. 一种超导稳定化材料,其用于超导线,其特征在于,

由如下铜材料构成,所述铜材料作为添加元素含有3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内的Ca,剩余部分设为Cu及不可避免杂质,且除作为气体成分的O、H、C、N、S外的所述不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的超导稳定化材料,其特征在于,以与所述Ca的合计含量在3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内的方式,进一步含有作为添加元素的La及Ce中的1种或2种。

3. 根据权利要求1所述的超导稳定化材料,其特征在于,

作为所述不可避免杂质的Fe的含量设为10质量ppm以下、Ni的含量设为10质量ppm以下、As的含量设为5质量ppm以下、Ag的含量设为50质量ppm以下、Sn的含量设为4质量ppm以下、Sb的含量设为4质量ppm以下、Pb的含量设为6质量ppm以下、Bi的含量设为2质量ppm以下、P的含量设为3质量ppm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的超导稳定化材料,其特征在于,

S、Se、Te的合计含量即X质量ppm与所述添加元素的合计含量即Y质量ppm之比 $Y/X$ 设在 $0.5 \leq Y/X \leq 100$ 的范围内。

5. 根据权利要求1或2所述的超导稳定化材料,其特征在于,

存在包含所述添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的超导稳定化材料,其特征在于,

剩余电阻率RRR为250以上。

7. 根据权利要求1或2所述的超导稳定化材料,其特征在于,

通过连续铸造轧制法制造。

## 超导稳定化材料、超导线及超导线圈

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具备用于超导线的超导稳定化材料、具备该超导稳定化材料的超导线、及由该超导线构成的超导线圈。

[0002] 本申请主张基于2015年1月7日于日本申请的专利申请2015-001509号的优先权，并将其内容援用于此。

### 背景技术

[0003] 上述超导线在例如MRI、NMR、粒子加速器、磁悬浮列车、以及在电力储存装置等领域中使用。

[0004] 该超导线具有超导稳定化材料介于由Nb-Ti合金、Nb<sub>3</sub>Sn等超导体构成的多个裸线之间并进行捆束的多芯结构。并且，还提供有层叠超导体与超导稳定化材料的带状的超导线。

[0005] 在此，在上述超导线中，在超导体的一部分中超导状态被打破的情况下，会导致电阻部分性地较大上升而超导体的温度上升，有可能使整个超导体成为临界温度以上而变为正常传导状态。因此，可以设为如下结构：在超导线中，配置成使铜等的电阻较低的超导稳定化材料与超导体接触，在超导状态部分性地被打破的情况下，使在超导体中流动的电流暂时地迂回至超导稳定化材料上，在此期间冷却超导体而恢复至超导状态。

[0006] 上述超导稳定化材料中，为了使电流有效地迂回，要求超低温下的电阻足够低。作为表示超低温下的电阻的指标，广泛使用剩余电阻率(RRR)。该剩余电阻率(RRR)为常温(293K)下的电阻 $\rho_{293K}$ 与液氮温度(4.2K)下的电阻 $\rho_{4.2K}$ 之比 $\rho_{293K}/\rho_{4.2K}$ ，该剩余电阻率(RRR)越高，越会发挥作为超导稳定化材料优异的性能。

[0007] 因此，例如，在专利文献1、2中，提出有具有较高的剩余电阻率(RRR)的Cu材料。

[0008] 在专利文献1中，提出有规定特定的元素(Fe、P、Al、As、Sn及S)的含量的杂质浓度非常低的高纯度铜。

[0009] 并且，在专利文献2中，提出有在氧浓度较低的高纯度铜中微量添加Zr的Cu合金。

[0010] 专利文献1：日本特开2011-236484号公报

[0011] 专利文献2：日本特开平05-025565号公报

[0012] 已知在将杂质元素降低至极限的超高纯度铜中，剩余电阻率(RRR)会变得足够高。但是，为了使铜高纯度化，会使制造工艺变得非常复杂，存在导致制造成本大幅地上升的问题。

[0013] 在此，在专利文献1中，将特定的元素(Fe、P、Al、As、Sn及S)的含量限定为小于0.1ppm，但将这些元素降低至0.1ppm并不容易，还是存在制造工艺变得复杂的问题。

[0014] 并且，在专利文献2中，规定氧及Zr的含量，但控制氧及Zr的含量较难，存在稳定制造具有较高的剩余电阻率(RRR)的铜合金困难的问题。

### 发明内容

[0015] 该发明是鉴于前述的情况而完成的,其目的在于,提供一种制造工艺比较简单且能够廉价制造,剩余电阻率(RRR)足够高的超导稳定化材料、具备该超导稳定化材料的超导线、及由该超导线构成的超导线圈。

[0016] 为了解决该课题,本发明人等进行深入研究的结果,得到了如下见解:确认到在不可避免杂质之中,S、Se、Te尤其对剩余电阻率(RRR)带来不良影响,在纯铜中微量添加Ca、La及Ce而以化合物的形式固定S、Se、Te,由此能够制造具有较高的剩余电阻率(RRR)的超导稳定化材料。

[0017] 本发明是基于上述见解而完成的,本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料用于超导线,其特征在于,由如下铜材料构成,所述铜材料以合计3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内含有选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,剩余部分设为Cu及不可避免杂质,且除作为气体成分的O、H、C、N、S外的所述不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下。

[0018] 根据上述结构的超导稳定化材料,在除作为气体成分的O、H、C、N、S外的不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下的铜中,以合计3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内含有选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,因此铜中的S、Se、Te以化合物的形式被固定,由此能够使剩余电阻率(RRR)提高。

[0019] 并且,使用除作为气体成分的O、H、C、N、S外的不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下的铜,因此无需过度地实现铜的高纯度化,制造工艺变得简易,并能够降低制造成本。

[0020] 在此,本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料中,优选作为所述不可避免杂质的Fe的含量设为10质量ppm以下、Ni的含量设为10质量ppm以下、As的含量设为5质量ppm以下、Ag的含量设为50质量ppm以下、Sn的含量设为4质量ppm以下、Sb的含量设为4质量ppm以下、Pb的含量设为6质量ppm以下、Bi的含量设为2质量ppm以下、P的含量设为3质量ppm以下。

[0021] 在不可避免杂质中,Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P这样的特定杂质的元素也具有使剩余电阻率(RRR)下降的作用。因此,如上所述规定这些元素的含量,由此能够可靠地使剩余电阻率(RRR)提高。

[0022] 并且,在本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料中,优选S、Se、Te的合计含量(X质量ppm)与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的合计含量(Y质量ppm)之比Y/X设在 $0.5 \leq Y/X \leq 100$ 的范围内。

[0023] 该情况下,S、Se、Te的合计含量(X质量ppm)与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的合计含量(Y质量ppm)之比Y/X设在上述范围内,因此能够将铜中的S、Se、Te作为与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的化合物而可靠地固定,且能够可靠地抑制S、Se、Te引起的剩余电阻率(RRR)的下降。

[0024] 而且,在本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料中,优选存在包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物。

[0025] 该情况下,在铜中存在的S、Se、Te通过与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素生成化合物而可靠地得到固定,且能够可靠地抑制S、Se、Te引起的剩余电阻率(RRR)的下降。

[0026] 并且,在本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料中,优选剩余电阻率(RRR)为250以上。

[0027] 该情况下,剩余电阻率(RRR)较高为250以上,因此超低温下的电阻值足够低,当超导体的超导状态被打破时,能够使电流充分迂回,作为超导稳定化材料尤其优异。

[0028] 而且,本发明的第一方式所涉及的超导稳定化材料优选通过连续铸造轧制法制造。

[0029] 该情况下,连续实施铸造与轧制,因此生产效率高,且能够获得长条状的超导稳定化材料。

[0030] 本发明的第二方式所涉及的超导线的特征在于,具备包括超导体的裸线及上述第一方式所涉及的超导稳定化材料。

[0031] 如上所述,在该结构的超导线中,具备具有较高的剩余电阻率(RRR)的超导稳定化材料,因此即使超导体的超导状态被打破的情况下,也能够使在超导体中流动的电流可靠地迂回至超导稳定化材料,并能够抑制正常传导状态传播至整个超导体中。

[0032] 本发明的第三方式所涉及的超导线圈的特征在于,具有具备卷线部的结构,所述卷线部由上述第二方式所涉及的超导线卷绕在绕线管的周面而成。

[0033] 如上所述,在该结构的超导线圈中,使用具备具有较高的剩余电阻率(RRR)的超导稳定化材料的超导线,因此能够稳定地使用。

[0034] 根据本发明,能够提供一种制造工艺比较简单且能够廉价制造,剩余电阻率(RRR)足够高的超导稳定化材料、具备该超导稳定化材料的超导线、及由该超导线构成的超导线圈。

## 附图说明

[0035] 图1是具备作为本实施方式的超导稳定化材料的横截面示意图。

[0036] 图2是用于图1所示的超导线的细丝的纵截面示意图。

[0037] 图3是具备作为另一实施方式的超导稳定化材料的超导线的示意图。

[0038] 图4是表示实施例中的本发明例5的超导稳定化材料的(a) SEM观察结果及(b)化合物的分析结果的图。

[0039] 图5是表示实施例中的本发明例16的超导稳定化材料的(a) SEM观察结果及(b)化合物的分析结果的图。

## 具体实施方式

[0040] 以下,参考所附的附图,对作为本发明的一实施方式的超导稳定化材料20及超导线10进行说明。

[0041] 如图1所示,本实施方式中的超导线10具备:芯部11;多个细丝12,配置在该芯部11的外周侧;及外壳部13,配置在这些多个细丝12的外周侧。

[0042] 如图1及图2所示,本实施方式中,上述细丝12被设为通过超导稳定化材料20以电接触的状态包覆由超导体构成的裸线15的结构。也就是说,由超导体构成的裸线15与超导稳定化材料20成为能够导电的状态。

[0043] 在此,如图2所示,由超导体构成的裸线15的一部分中超导状态被打破产生正常传

导区域A的情况下,超导稳定化材料20使在由超导体构成的裸线15中流动的电流I暂时地迂回。

[0044] 而且,作为本实施方式的超导稳定化材料20通过如下铜材料构成,所述铜材料以合计3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内含有选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,剩余部分设为Cu及不可避免杂质,且除作为气体成分的O、H、C、N、S外的不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下的铜材料构成。

[0045] 并且,本实施方式中,构成超导稳定化材料20的铜材料中,作为不可避免杂质的Fe的含量设为10质量ppm以下、Ni的含量设为10质量ppm以下、As的含量设为5质量ppm以下、Ag的含量设为50质量ppm以下、Sn的含量设为4质量ppm以下、Sb的含量设为4质量ppm以下、Pb的含量设为6质量ppm以下、Bi的含量设为2质量ppm以下、P的含量设为3质量ppm以下。

[0046] 而且,在作为本实施方式的超导稳定化材料20中,S、Se、Te的合计含量(X质量ppm)与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的合计含量(Y质量ppm)之比 $Y/X$ 设在 $0.5 \leq Y/X \leq 100$ 的范围内。

[0047] 并且,在作为本实施方式的超导稳定化材料20中,存在包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物。

[0048] 而且,在作为本实施方式的超导稳定化材料20中,剩余电阻率(RRR)设为250以上。

[0049] 在此,对如上述那样规定成分组成、化合物的有无、剩余电阻率(RRR)的理由进行如下说明。

[0050] (选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素)

[0051] 含于铜的不可避免杂质中,S、Se、Te为通过在铜中固溶使剩余电阻率(RRR)较大地下降的元素。因此,为了使剩余电阻率(RRR)提高,需要排除这些S、Se、Te的影响。

[0052] 在此,选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素为与S、Se、Te反应性较高的元素,因此通过与S、Se、Te生成化合物,能够抑制这些S、Se、Te在铜中固溶。由此,能够使剩余电阻率(RRR)充分地提高。

[0053] 另外,选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素为难以在铜中固溶的元素,并且即使在铜中固溶也使剩余电阻率(RRR)下降的作用较小,因此即使相对于S、Se、Te的含量过量添加的情况下,也不会较大地降低剩余电阻率(RRR)。

[0054] 在此,选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的含量小于3质量ppm时,有可能不能够充分发挥固定S、Se、Te的作用效果。另一方面,若选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的含量超过400质量ppm,则有可能产生这些添加元素的粗大的析出物等,而加工性劣化。根据以上的内容,本实施方式中,将选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的含量规定在3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内。

[0055] 另外,为了可靠地固定S、Se、Te,优选将选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的含量的下限设为3.5质量ppm以上,进一步设为4.0质量ppm以上。另一方面,为了可靠地抑制加工性的下降,优选将选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的含量设在300质量ppm以下,进一步优选设为100质量ppm以下。

[0056] (除气体成分外的不可避免杂质元素)

[0057] 关于除气体成分(O、H、C、N、S)外的不可避免杂质,通过降低其浓度来提高剩余电阻率(RRR)。另一方面,若欲使不可避免杂质的浓度降低至必要以上,则会导致制造工艺变

得复杂,制造成本大幅地上升。因此,本实施方式中,将除气体成分(O、H、C、N、S)外的不可避免杂质的浓度设定在总计5质量ppm以上且100质量ppm以下的范围内。

[0058] 为了将除气体成分(O、H、C、N、S)外的不可避免杂质的浓度设在总计5质量ppm以上且100质量ppm以下的范围内,作为原料,能够使用纯度99~99.9999质量%的高纯度铜和无氧铜(C10100,C10200)。其中,若O处于高浓度,则会导致Ca、La及Ce与O进行反应,因此O浓度优选设为20质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下。进一步优选为5质量ppm以下。

[0059] 另外,为了可靠地抑制制造成本的上升,优选将不可避免杂质设为7质量ppm以上,进一步优选设为10质量ppm以上。另一方面,为了使剩余电阻率(RRR)可靠地提高,优选将不可避免杂质设为90质量ppm以下,进一步优选设为80质量ppm以下。

[0060] 在此,本实施方式中的不可避免杂质为Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P、Li、Be、B、F、Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Co、Zn、Ga、Ge、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Mo、Ru、Pd、Cd、In、I、Cs、Ba、稀土类元素(除La、Ce外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Th、U。

[0061] (Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P)

[0062] 不可避免杂质中,Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P这样的特定杂质的元素具有使剩余电阻率(RRR)下降的作用,因此分别规定这些元素的含量,由此能够可靠地抑制剩余电阻率(RRR)的下降。因此,本实施方式中,将Fe的含量规定在10质量ppm以下、将Ni的含量规定在10质量ppm以下、将As的含量规定在5质量ppm以下、将Ag的含量规定在50质量ppm以下、将Sn的含量规定在4质量ppm以下、将Sb的含量规定在4质量ppm以下、将Pb的含量规定在6质量ppm以下、将Bi的含量规定在2质量ppm以下、将P的含量规定在3质量ppm以下。

[0063] 另外,为了进一步可靠地抑制剩余电阻率(RRR)的下降,优选将Fe的含量规定在4.5质量ppm以下、将Ni的含量规定在3质量ppm以下、将As的含量规定在3质量ppm以下、将Ag的含量规定在38质量ppm以下、将Sn的含量规定在3质量ppm以下、将Sb的含量规定在1.5质量ppm以下、将Pb的含量规定在4.5质量ppm以下、将Bi的含量规定在1.5质量ppm以下、将P的含量规定在1.5质量ppm以下,进一步优选将Fe的含量规定在3.3质量ppm以下、将Ni的含量规定在2.2质量ppm以下、将As的含量规定在2.2质量ppm以下、将Ag的含量规定在28质量ppm以下、将Sn的含量规定在2.2质量ppm以下、将Sb的含量规定在1.1质量ppm以下、将Pb的含量规定在3.3质量ppm以下、将Bi的含量规定在1.1质量ppm以下、将P的含量规定在1.1质量ppm以下。另外,Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P的含量的下限值为0质量ppm。并且,过度降低这些有可能会招致制造成本的增加,因此优选将Fe的含量设为0.1质量ppm以上、将Ni的含量设为0.1质量ppm以上、将As的含量设为0.1质量ppm以上、将Ag的含量设为0.1质量ppm以上、将Sn的含量设为0.1质量ppm以上、将Sb的含量设为0.1质量ppm以上、将Pb的含量设为0.1质量ppm以上、将Bi的含量设为0.1质量ppm以上、将P的含量设为0.1质量ppm以上,但并不限于此。

[0064] (S、Se、Te的合计含量与添加元素的合计含量之比Y/X)

[0065] 如上所述,选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素会与S、Se、Te这样的元素生成化合物。在此,S、Se、Te的合计含量(X质量ppm)与添加元素的合计含量(Y质量ppm)之比Y/X小于0.5时,添加元素的含量不足,有可能会无法充分地固定S、Se、Te这样的元素。另一方面,若S、Se、Te的合计含量与添加元素的合计含量之比Y/X超过100,则有可能会不导致不与S、Se、Te进行反应的剩余的添加元素较多地存在,而加工性下降。

[0066] 根据以上的内容,本实施方式中,将S、Se、Te的合计含量与添加元素的合计含量之比Y/X规定在0.5以上且100以下的范围内。

[0067] 另外,为了可靠地将S、Se、Te这样的元素以化合物的形式来固定,将S、Se、Te的合计含量与添加元素的合计含量之比Y/X优选设为0.75以上,进一步优选设为1.0以上。并且,为了可靠地抑制加工性的下降,优选将S、Se、Te的合计含量与添加元素的合计含量之比Y/X设为75以下,进一步优选设为50以下。在此,超导稳定化材料20中的S、Se、Te的合计含量优选超过0质量ppm为25质量ppm以下,但并不限于此。

[0068] (包含添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物)

[0069] 如上所述,选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与S、Se、Te这样的元素生成化合物,由此抑制S、Se、Te这样的元素在铜中固溶。因而,通过存在包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物,能够使剩余电阻率(RRR)可靠地提高。

[0070] 在此,包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与S、Se、Te这样的元素的化合物以0.001个/ $\mu\text{m}^2$ 以上的个数密度存在,由此能够可靠地使剩余电阻率(RRR)提高。并且,为了进一步使剩余电阻率(RRR)提高,优选将化合物的个数密度设为0.005个/ $\mu\text{m}^2$ 以上。更优选为0.007个/ $\mu\text{m}^2$ 以上。在本实施方式中,上述个数密度将粒径0.1 $\mu\text{m}$ 以上的化合物作为对象。

[0071] 另外,在本实施方式中,S、Se、Te这样的元素的含量足够少,因此上述化合物(粒径0.1 $\mu\text{m}$ 以上)的个数密度为0.1个/ $\mu\text{m}^2$ 以下,更优选为0.09个/ $\mu\text{m}^2$ 以下。进一步优选为0.08个/ $\mu\text{m}^2$ 以下。

[0072] (剩余电阻率(RRR))

[0073] 在作为本实施方式的超导稳定化材料20中,剩余电阻率(RRR)设为250以上,因此在超低温中,电阻值较低且能够使电流良好地迂回。优选剩余电阻率(RRR)为280以上,更优选为300以上。进一步优选为400以上。另外,优选将剩余电阻率(RRR)设为10000以下,但并不限于此。

[0074] 在此,作为本实施方式的超导稳定化材料20通过包括熔炼铸造工序、塑性加工工序及热处理工序的制造工序来制造。

[0075] 另外,通过连续铸造轧制法(例如SCR法等),制造本实施方式中所表示的组成的粗拉铜线,并可以将其作为原材料来制造作为本实施方式的超导稳定化材料20。该情况下,作为本实施方式的超导稳定化材料20的生产效率会提高,且能够大幅地降低制造成本。在此所说的连续铸造轧制法是指,例如使用具备带式/轮式连续铸造机与连续轧制装置的连续铸造轧制设备来制造铜粗拉线,且将该铜粗拉线作为原材料制造拉拔铜线的工序。

[0076] 根据如上构成的作为本实施方式的超导稳定化材料20,在除作为气体成分的O、H、C、N、S外的不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下的铜中,以合计3质量ppm以上且400质量ppm以下的范围内含有选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,因此铜中的S、Se、Te以化合物的形式被固定,且能够使剩余电阻率(RRR)提高。

[0077] 并且,使用除作为气体成分的O、H、C、N、S外的不可避免杂质的浓度的总计设为5质量ppm以上且100质量ppm以下的铜,因此无需过度地实现铜的高纯度化,制造工艺变得简易,并能够降低制造成本而。

[0078] 而且,本实施方式中,关于影响到剩余电阻率 (RRR) 的Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P的含量,将Fe的含量规定在10质量ppm以下、将Ni的含量规定在10质量ppm以下、将As的含量规定在5质量ppm以下、将Ag的含量规定在50质量ppm以下、将Sn的含量规定在4质量ppm以下、将Sb的含量规定在4质量ppm以下、将Pb的含量规定在6质量ppm以下、将Bi的含量规定在2质量ppm以下、将P的含量规定在3质量ppm以下,因此能够可靠地使超导稳定化材料20的剩余电阻率 (RRR) 提高。

[0079] 并且,本实施方式中,S、Se、Te的合计含量(X质量ppm)与选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素的合计含量(Y质量ppm)之比 $Y/X$ 设在 $0.5 \leq Y/X \leq 100$ 的范围内,因此通过使S、Se、Te与添加元素生成化合物而能够可靠地固定铜中的S、Se、Te,能够可靠地抑制剩余电阻率 (RRR) 的下降。并且,不与S、Se、Te进行反应的剩余的添加元素不会较多地存在,能够确保加工性。

[0080] 而且,本实施方式中,存在包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与选自S、Se、Te中的1种或2种以上的元素的化合物,因此在铜中存在的S、Se、Te能够通过选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素生成化合物而可靠地得到固定,而能够可靠地抑制S、Se、Te引起的剩余电阻率 (RRR) 的下降。

[0081] 尤其,本实施方式中,粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的化合物的个数密度设为 $0.001$ 个/ $\mu\text{m}^2$ 以上,因此能够作为化合物可靠地固定S、Se、Te,能够使剩余电阻率 (RRR) 充分地提高。

[0082] 并且,在本实施方式中,剩余电阻率 (RRR) 较高为250以上,因此超低温下的电阻值充分地变低。

[0083] 而且,如上所述,作为本实施方式的超导线10具备剩余电阻率 (RRR) 较高的超导稳定化材料20,因此在由超导体构成的裸线15中,即使在产生超导状态被打破的正常传导区域A的情况下,也能够使电流可靠地迂回至超导稳定化材料20,而能够稳定地使用。

[0084] 以上,对作为本发明的实施方式的超导稳定化材料及超导线进行了说明,但本发明并不限于此,在不脱离该发明的技术思想的范围内能够适当变更。

[0085] 例如,关于构成超导线10的芯部11及外壳部13,也可以通过与作为本实施方式的超导稳定化材料20同样的组成的铜材料构成。

[0086] 并且,如图1所示,上述实施方式中,以捆束多个细丝12的结构超导线10为例进行了说明,但并不限于此,例如如图3所示,也可以为在带状的基材113上层叠配置超导体115及超导稳定化材料120的结构超导线110。

[0087] 实施例

[0088] 以下,对为确认本发明的效果而进行的确认实验的结果进行说明。

[0089] 本实施例中,作为研究室实验,将纯度99.9999质量%的高纯度铜及Ca、Ce及La的母合金用作原料,调整成表1中所记载的组成。并且,关于Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P及其他杂质,从纯度99.9质量%以上的Fe、Ni、As、Ag、Sn、Sb、Pb、Bi、P与纯度99.9质量%的纯铜制作每个元素的母合金,并使用该母合金进行了调整。首先,在 $\text{N}_2+\text{CO}$ 的还原性气体气氛中使用电炉熔炼高纯度铜,之后,添加各种添加元素及杂质的母合金制备为规定浓度,以规定的铸模进行铸造,由此获得了直径:70mm×长度:150mm的铸锭。从该铸锭切出截面尺寸:25mm×25mm方材,且对此以 $850^\circ\text{C}$ 实施热轧而形成直径8mm的热轧线材,从该热轧线材通过冷轧成型直径2.0mm的细线,且对此以 $500^\circ\text{C}$ 实施保持1小时的消除应力退火,由此制造了表1所

示的评价用线材。

[0090] 另外,本实施例中,也确认了熔炼铸造的过程中杂质元素的混入。

[0091] 使用这些评价用线材,对以下的项目进行了评价。

[0092] (剩余电阻率(RRR))

[0093] 利用四端子法,测定293K下的电阻率( $\rho_{293K}$ )及液氮温度(4.2K)下的电阻率( $\rho_{4.2K}$ ),计算了 $RRR = \rho_{293K} / \rho_{4.2K}$ 。

[0094] (组成分析)

[0095] 使用测定了剩余电阻率(RRR)的样品,以如下方式实施了成分分析。关于除气体成分外的元素,在小于10质量ppm的情况下,使用了辉光放电质谱法,在10质量ppm以上的情况下使用了感应耦合等离子体发射光谱分析法。并且,在S的分析中使用了红外线吸收法。O的浓度全部为10质量ppm以下。另外,O的分析使用了红外线吸收法。

[0096] (化合物粒子观察)

[0097] 为了确认包含选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素与S、Se、Te中1种或2种以上的化合物粒子的有无,使用SEM(扫描型电子显微镜)进行粒子观察,且实施了该化合物粒子的EDX分析(能量分散型X射线分光法)。

[0098] 并且,为了评价化合物的个数密度(个/ $\mu\text{m}^2$ ),对于化合物的分散状态不特异的区域,以10000倍(观察视场: $2 \times 10^8 \text{nm}^2$ )进行观察,进行了10个视场(观察视场合计: $2 \times 10^9 \text{nm}^2$ )的拍摄。将作为化合物的长径(中途不与晶界接触的条件下在粒内能引出最长的直线的长度)与短径(在长径与直角相交的方向,中途不与晶界接触的条件下能引出最长的直线的长度)的平均值作为化合物的粒径,。而且,求出了粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上的化合物的个数密度(个/ $\mu\text{m}^2$ )。

[0099] 将评价结果示于表1。并且,将本发明例5的化合物的(a) SEM观察结果及(b)分析结果(EDX分析结果)示于图4,将本发明例16的化合物的(a) SEM观察结果及(b)分析结果(EDX分析结果)示于图5。另外,图4的(b)、图5的(b)分别表示在图4的(a)、图5的(a)中标注了“+”的化合物的光谱。

[0100] [表1]

[0101]

实施例	添加元素 (质量ppm)				不可避免杂质 (质量ppm)										Y/X	剩余电阻率 RRR					
	Ca	Ce	La	Ca, Ce, La的合计含量Y	除O, H, C, N, S外的不可避免杂质的总计																
					S	Se	Te	合计含量X	Fe	Ni	As	Ag	Sr	Sb			Pb	Bi	P		
1	3	-	-	3	4.5	1.0	0.4	6.3	3.2	2.2	2.8	10	1.1	1.6	1.3	1.5	0.9	0.5	0.01358	285	
2	4	-	-	4	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	0.7	0.00250	375	
3	5	-	-	5	4.3	0.8	0.4	5.4	3.7	0.9	0.4	9	0.1	0.3	0.7	0.2	0.2	0.6	0.00315	314	
4	16	-	-	16	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	0.6	0.01000	485	
5	24	-	-	24	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	0.6	0.01340	491	
6	33	-	-	33	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	0.6	0.01568	580	
7	62	-	-	62	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	0.6	0.01492	631	
8	98	-	-	98	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	0.6	0.01850	263	
9	266	-	-	266	5.2	1.3	0.4	6.9	6.2	0.9	0.5	49	0.2	0.2	0.9	0.3	0.5	0.6	0.01850	314	
10	374	-	-	374	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	0.6	0.01466	326	
11	-	6	-	6	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	0.6	0.00375	327	
12	-	35	-	35	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	0.6	0.01442	473	
13	-	55	-	55	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	0.6	0.01444	282	
14	-	71	-	71	4.4	0.6	0.4	5.6	4.1	2.1	3.5	27	2.2	0.9	1.4	1.0	2.8	0.6	0.01416	307	
15	-	13	13	13	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	0.6	0.00013	404	
16	-	31	31	31	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	0.6	0.01872	583	
17	-	66	66	66	4.7	0.9	0.8	6.4	6.8	9.5	4.9	35	3.6	3.8	4.9	2.0	3.9	0.6	0.01622	266	
18	-	81	81	81	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	0.6	0.01442	660	
19	10	-	21	31	5.0	1.1	0.6	6.7	0.6	7.1	0.3	10	0.1	0.3	0.8	0.1	0.7	0.6	0.01695	580	
20	-	13	6	19	50.4	5.3	1.2	0.6	7.1	3.8	1.8	2.6	2.9	1.9	0.8	1.9	0.7	1.5	0.01100	471	
21	20	15	5	40	46.4	3.9	0.8	1.0	6.7	4.0	2.3	2.3	2.6	1.3	0.4	0.9	1.8	0.6	0.01605	472	
22	24	-	-	24	7.9	0.7	0.1	0.1	0.9	0.3	0.5	4	0.4	0.1	0.3	0.1	1.0	0.6	0.00228	975	
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	0.00152	1294	
24	25	-	-	25	174.6	4.3	1.0	1.0	6.3	5.4	39.0	3.1	4.1	3.6	2.9	3.1	2.2	3.2	0.01563	148	
25	-	-	-	0	62.8	4.9	0.9	0.5	6.3	4.1	1.9	2.0	4.2	1.7	1.4	0.6	0.2	1.9	0.0	0.0	157
3	1030	-	-	1030	70.4	4.3	0.5	1.0	5.8	4.4	2.7	2.3	4.4	3.4	0.7	1.2	1.2	2.7	0.0	0.0	177.9

※1 Y/X: S, Se, Te的合计含量X (质量ppm)与添加元素的合计含量Y (质量ppm)之比

※2 直径0.1μm以上的化合物的个数密度 (个/μm<sup>2</sup>)

[0102] 比较例1中,除气体成分(O、H、C、N、S)外的不可避免杂质的总量超过100质量ppm,剩余电阻率(RRR)较低为148。

[0103] 比较例2中,未添加选自Ca、La及Ce中的1种或2种以上的添加元素,剩余电阻率(RRR)较低为157。

[0104] 比较例3中,Ca的添加量为1030质量ppm而超过本发明的范围,在塑性加工中产生了裂痕。因此,未实施剩余电阻率(RRR)及组织观察。

[0105] 相对于此,在本发明例1-23中,确认到剩余电阻率(RRR)成为250以上,作为超导稳定材料尤其适合。

[0106] 并且,如图4所示,在添加了Ca的情况下,观察到了包含Ca与S的化合物。而且,如图5所示,在添加了La的情况下,观察到了包含La与S的化合物。

[0107] 根据以上的内容,确认到根据本发明,能够提供一种制造工艺比较简单且能够廉价制造,剩余电阻率 (RRR) 足够高的超导稳定化材料。

[0108] 产业上的可利用性

[0109] 根据本发明,能够提供一种制造工艺比较简单且能够廉价制造,剩余电阻率 (RRR) 足够高的超导稳定化材料、及具备该超导稳定化材料的超导线。

[0110] 符号说明

[0111] 10、110-超导线,20、120-超导稳定化材料。

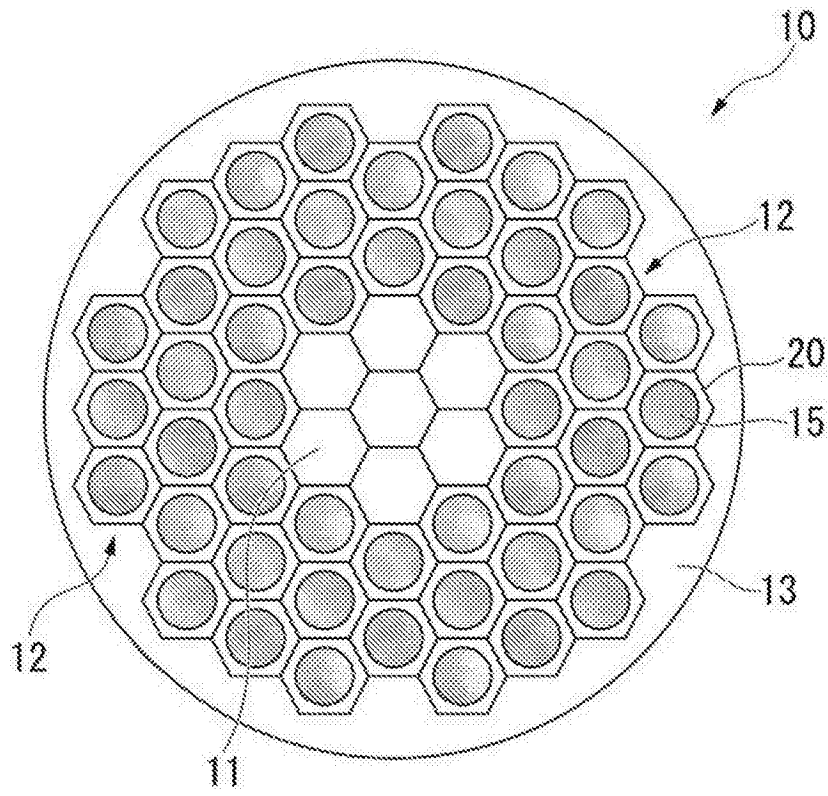


图1

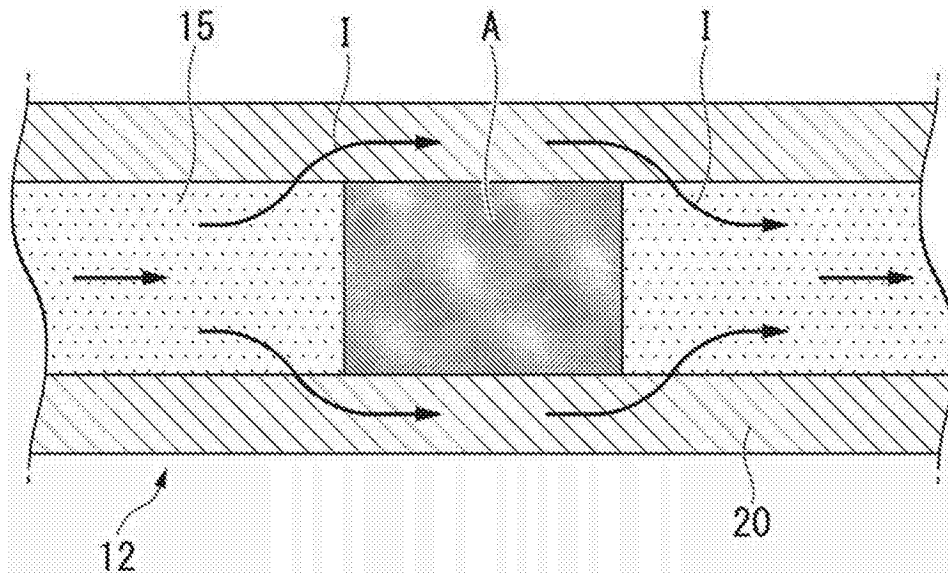


图2

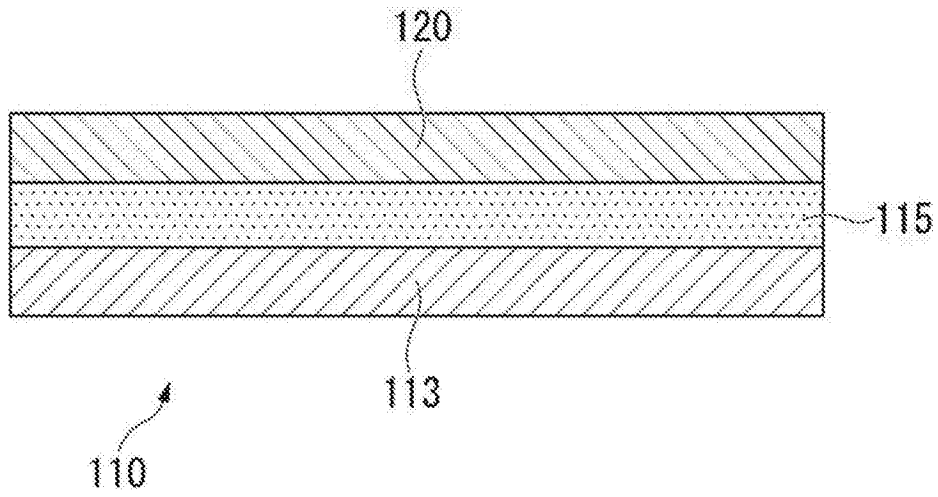


图3

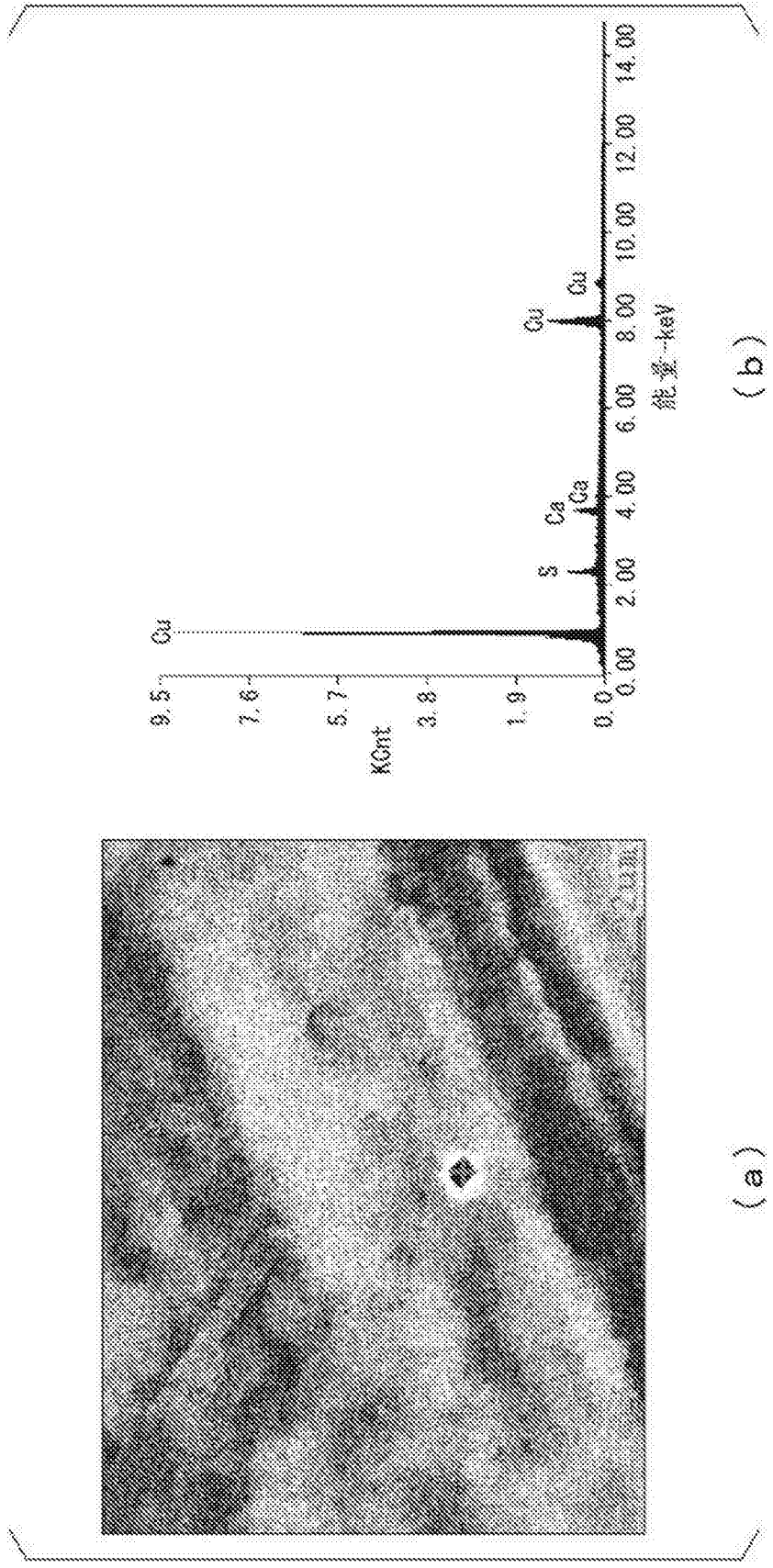


图4

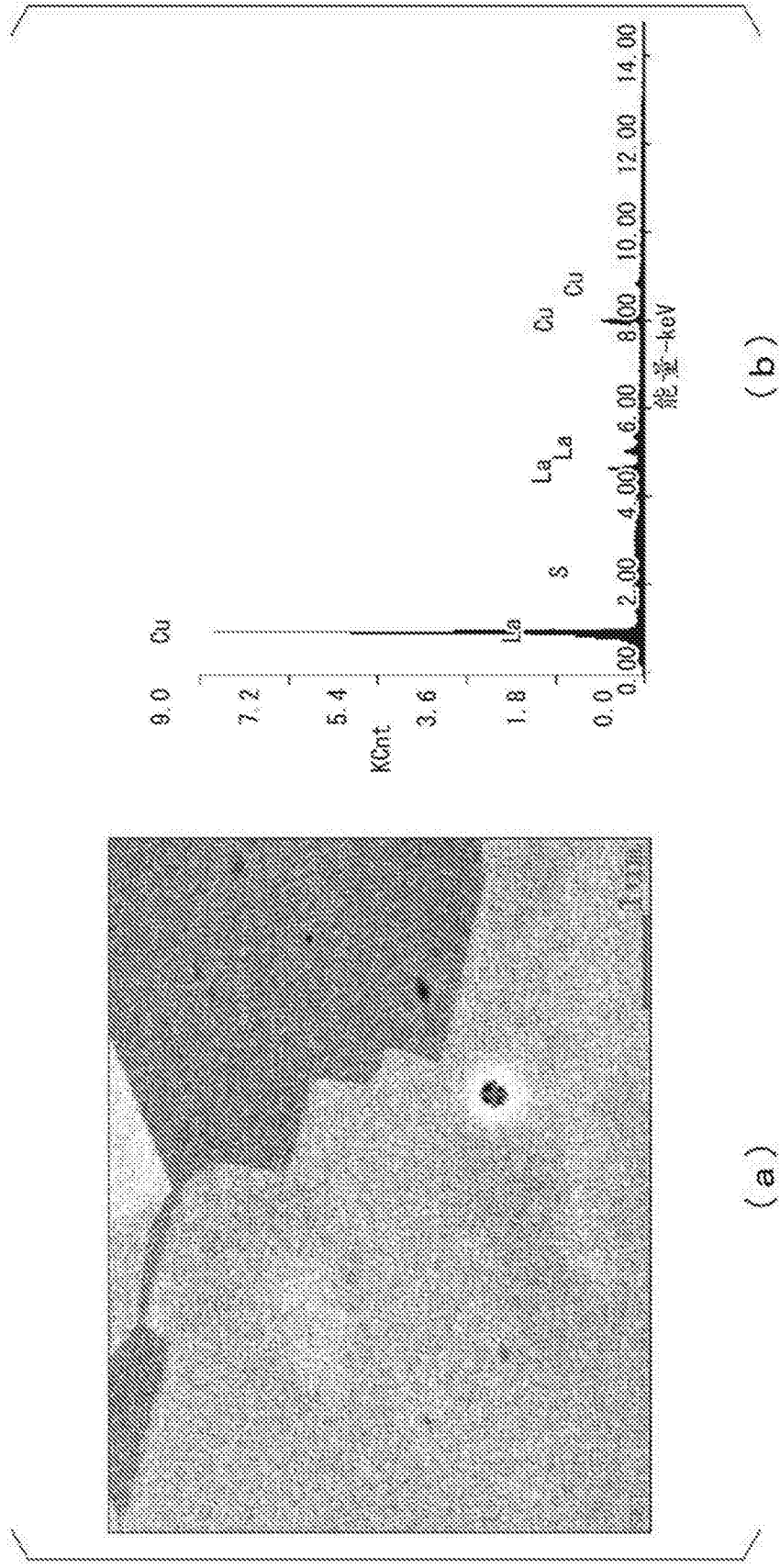


图5