

人工ピン止め点導入型 RE 系超電導線材 「nPAD-YBCO[®]」の開発

Development of Artificial Pinning Center Doped Superconducting Coated Conductors “nPAD-YBCO[®]”

木村一成 Kazunari KIMURA	広長隆介 Ryusuke HIRONAGA	高橋保夫 Yasuo TAKAHASHI	小泉勉 Tsutomu KOIZUMI
長谷川隆代 Takayo HASEGAWA	東川甲平* Kohei HIGASHIKAWA	井上昌睦* Masayoshi INOUE	木須隆暢* Takanobu KISS
中村達徳** Tatsunori NAKAMURA	吉積正晃** Masateru YOSHIKUMI	和泉輝郎** Teruo IZUMI	塩原融** Yuh SHIOHARA

超電導応用機器の実用化に向けた開発が進むにつれ、超電導線材に優れた磁場特性が求められることが多くなってきた。そこで、筆者らは磁場中での特性向上を目的として人工ピン止め点導入型 REBCO 超電導線材 “nPAD-YBCO” を開発した。本線材は、従来の人工ピン止め点導入なし超電導線材と比較して、磁場中での特性が格段に向上した。しかも、製造方法は従来と変わらない TFA-MOD 法を用いるバッチ式プロセスであり、既存の設備を使用することができる。本報告では、nPAD-YBCO の大型バッチ式電気炉における長尺線材の開発と、その線材の磁場中特性の評価結果について検討したので報告する。

The superconducting coated conductors (CCs) came to be often exposed to the magnetic field as development for the practical use of the superconducting applications advanced. It aims at the properties improvement in the magnetic field there and artificial pinning centers (APC) doped REBCO CC “nPAD-YBCO (Nano-Particle Artificial-pinning-center Distributed YBCO)” was developed. The properties in the magnetic field have greatly improved to this CCs compared with non-APCs CCs. Moreover, the manufacturing process is batch type process by TFA-MOD method just like conventional method. Because this process doesn't change, existing equipment can be used. In this report, the long nPAD-YBCO fabricated by the large-scale batch type furnace is described. In addition, we report the properties in the magnetic field of the nPAD-YBCO.

1. はじめに

近年、REBCO (REBaCuO, RE: 希土類金属元素) 超電導線材の高性能化に伴い、電力、医療など、様々な分野において超電導機器への適用が検討されている。超電導加速器や回転機など、高磁場領域で運転される機器応用を考えた場合、超電導線材は自己磁場や外部磁場が印加された状態で使用されるため、磁場中においてより優れた性能を有する線材が求められている。

我々は、本焼工程にバッチ式プロセスを用いた、有機酸塩塗布熱分解法 (Trifluoroacetate metal organic deposition: TFA-MOD 法) による REBCO 超電導線材の開発を行って

おり、高 I_c (臨界電流) 化、長尺化、そしてその均一性および歩留り向上を主とした研究開発を進めている¹⁾。その中で、磁場中特性の向上を目的として、人工ピン止め点 (Artificial Pinning Center: APC) 導入型 REBCO 超電導線材の開発を行っている。Miura らは TFA-MOD 法を用いて APC 導入型 REBCO 超電導線材を作製する方法について報告している^{2,3)}。昭和電線ケーブルシステム(株)では Miura らの手法をバッチ式プロセスに適用し、特性の向上と長尺化を試みた⁴⁾。また、APC については、非超電導相である BaZrO₃ (BZO) ナノ粒子を超電導層内に微細分散させる方法を採用した。本報告では、短尺試験片を使用した実験を基に、100 m 級 APC 導入型 REBCO 線材の作製を試みた結果について報告する。さらに、作製した APC 導入型 REBCO 線材の磁場中特性から、導入した APC の効果についても考察を行った。

* 九州大学

** 公益財団法人国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所

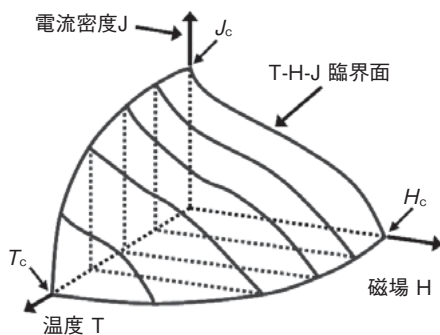
2. 磁場中における超電導特性

超電導体には、電流、温度、磁場の3つの臨界点があり、それぞれの臨界点を超えない範囲でのみ超電導性を示す。一つでも臨界点を越えた状態では超電導電流は流れない(図1)。

磁場に関して言えば、通電したときに発生する自己磁場(self field : s.f.) と外部磁場の双方が関係している。超電導状態にある時に磁場印加すると、ボルテックスが磁場を打ち消し、超電導体内部に磁場侵入させまいとする“マイスナー効果”が発現する。また、超電導体と磁場侵入の関係から第I種超電導体と第II種超電導体に区別できる。第I種超電導体は、マイスナー効果により臨界磁場(H_c)まで磁場侵入を許さず、 H_c を超える磁場が印加されると超電導状態は破壊されてしまう。一方、第II種超電導体は、下部臨界磁場(H_{c1})と上部臨界磁場(H_{c2})をもつ。 H_{c1} まではマイスナー状態にあり、 H_{c1} を超える磁場がかかると磁場が超電導状態を一部破壊して侵入、 H_{c2} まで超電導状態を維持する性質を有する。この性質により、第II種超電導体は第I種超電導体よりも磁場環境に強く実用線材として機能する。

ここで、侵入する磁場を量子化し磁束量子線とする。第II種超電導体に通電すると、超電導体内部に侵入した磁束量子線はローレンツ力によって運動し、この運動が誘導電場を引き起こす。誘導電場が発生すれば、 H_{c2} に達していても超電導状態が破壊されてしまう。逆に言うと、通電時に磁束量子線を運動させなければ H_{c2} まで超電導状態を保つことができる。磁束量子線の運動を止めることは、超電導体内部にあるピン止め点によって可能になる(図2)。

従来の酸化物超電導体におけるピン止め点は、超電導体形成過程で自然に形成する積層欠陥や常電導体に依存していたため制御することが難しかった。本研究では、あえてピン止め点となる常電導体を超電導層内に分散させることで磁場中特性の向上を図った。超電導層内に人工的にピン止め点を導入することにより、従来よりも効果的に磁束線の運動を止めることができ、より強い磁場中でも超電導電流を流すことが可能になった。



T_c : 臨界温度 H_c : 臨界磁場 J_c : 臨界電流密度

資料: 独立行政法人 物質・材料研究機構

図1 超電導状態のT-H-J臨界面

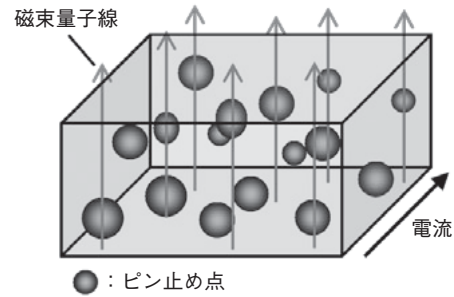


図2 第II種超電導体における磁束量子線ピン止めの模式図

3. nPAD-YBCO の作製および評価手法

3.1 nPAD-YBCO の作製

昭和電線ではいくつかの超電導テープ線材の開発を行っているが、磁場中特性の向上を目的とした開発ではY元素をGd元素に一部置換したYGdBCO超電導材料を採用しており、APCとしてBaZrO₃粒子を導入した(図3)。作製方法を以下に示す。

トリフルオロ酢酸塩(Y-, Gd-, Ba-)、およびオクチル酸塩(Cu-)を用い、金属元素の組成比が所定になるように調製した。さらに、超電導体を構成する金属元素総量に対して2.0 at%のZr元素をオクチル酸塩として添加した。この溶液の粘度を調整し、ニッケル合金基板/GZO/Y₂O₃/MgO (IBAD) /LaMnO₃/CeO₂で構成される中間層付金属基板上に、Reel-to-reel (RTR)式塗布・仮焼装置にて、超電導前駆体膜を形成し仮焼テープとした。その仮焼テープをバッチ式焼成炉にて、水蒸気を含む減圧低酸素雰囲気中で本焼成を行った。その後、Ag安定化層を形成し、酸素雰囲気中においてポストアニールを行い、目的とする人工ピン止め点導入型REBCO線材(Y_{0.77}Gd_{0.23})Ba₂Cu₃O_y + BaZrO₃ (nPAD-YBCO: Nano-Particle Artificial-pinning-center Distributed YBCO)を得た。

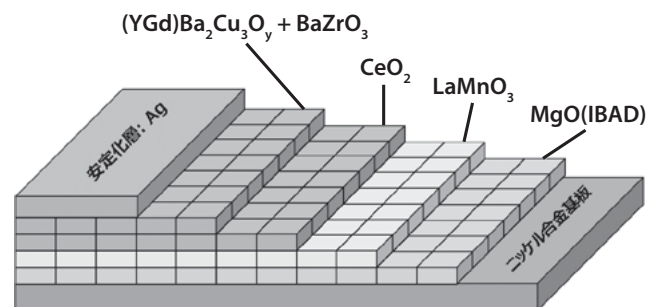


図3 nPAD-YBCOの線材構造模式図

3.2 超電導線材の評価手法

テープ線材の臨界電流値(I_c)は、液体窒素中において直流四端子法にて評価した。 I_c 値は電界基準 1×10^{-6} V/cmで定義した。長尺テープ線材の I_c 分布は、RTR連続 I_c 測定装置にて、電圧端子間距離150 cmで直流四端子法にて測定した。また、印加磁場角度依存性についてはスプリッ

ト型の超電導マグネットを用い、外部印加磁場 (B) を 3T, サンプルの角度を ab 軸平行磁場の時が 90° , c 軸平行磁場の時を 180° として $20^\circ \sim 220^\circ$ の角度範囲で測定を行った。

4. 実験と結果

4.1 短尺試料を用いた本焼条件検討

バッチ式プロセスによる本焼工程では、炉内圧力、水蒸気分圧、ガス流量、酸素分圧、温度等の様々な焼成パラメータがあり、最終的な通電特性を良くするためには、それら本焼条件を最適化していく必要がある。これまでの実験で各パラメータを最適化してきたが、ここでは一例として、炉内圧力依存性の検討結果を示す³⁾。焼成時の炉内圧力を変えて短尺試験片を本焼し、自己磁場中、3T 磁場中における特性を評価した。臨界電流密度 (J_c) の炉内圧力依存性を図 4 に示す。炉内圧力が 33.3 kPa (250 Torr) で焼成した時に最も高い特性が得られており、炉内圧力の違いが特性に大きく影響することが判った。図 4 に示す一連の実験で得られた J_c 値の最高値は、液体窒素、自己磁場中において、 3.5 MA/cm^2 ($I_c = 660 \text{ A/cm-w}$) であった。TFA-MOD 法で作製した試料で一般的に報告されている J_c 値は $2 \sim 3 \text{ MA/cm}^2$ 程度であることを考慮すると、この値は非常に高い値である。さらに、磁場中における特性を評価し

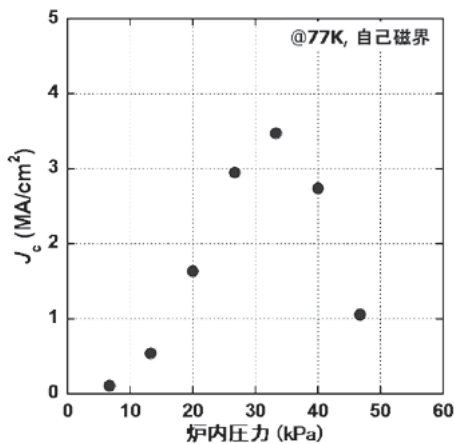


図 4 J_c の本焼時炉内圧力依存性

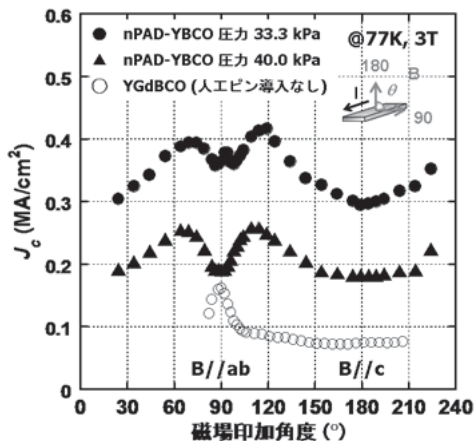


図 5 J_c - 磁場印加角度依存性

た。3T 中での磁場印加角度依存性を、APC 導入無し線材と比較して図 5 に示す。APC の導入効果により、磁場中での特性が大きく向上したことがわかる。また、炉内圧力の違いは磁場中における特性にも大きく影響することが判った。この結果から、本焼条件適正化の重要性および APC の導入効果が明らかとなった。

4.2 nPAD-YBCO 線材の長尺化

短尺試料の実験結果を基に、nPAD-YBCO の長尺線材作製を試みた。本研究では、120 m 線材を作製し評価した。RTR 式塗布・仮焼装置にて 120 m の仮焼テープを作製し、本焼した。作製した長尺線材の長手方向の I_c 分布を RTR 式連続 I_c 評価装置にて調査した (図 6)。120 m 全長で特性が極端に低下する箇所が無く、 I_c の平均が 500 A/cm-w 以上の特性を有していることが判った。

さらに、この線材の磁場特性は 120 m の内、先端、後端、30 m 位置 (最も I_c 値が低い箇所) からそれぞれ短尺試料を切り出し、評価した (図 7)。いずれの試料もテープ面に垂直に磁場を印加した時に最小値を示し、 $J_c > 0.2 \text{ MA/cm}^2$ ($I_c > 50 \text{ A/cm-w}$) であることが判った。APC 導入無し線材と比較すれば磁場中において高特性が得られてはいるが、図 5 に示すように短尺で作製した試料と比較すると特性としては劣る。短尺試料の特性を維持したまま、大型のバッチ式電気炉で長尺を作製することが今後の課題となる。

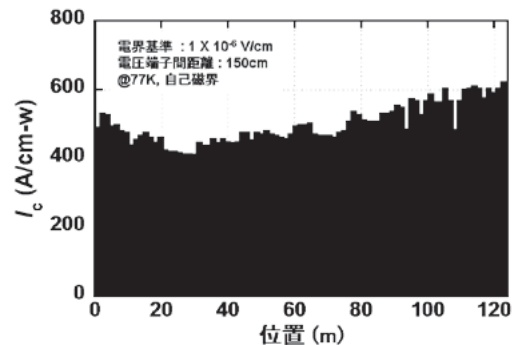


図 6 120 m 長尺線材の I_c 分布

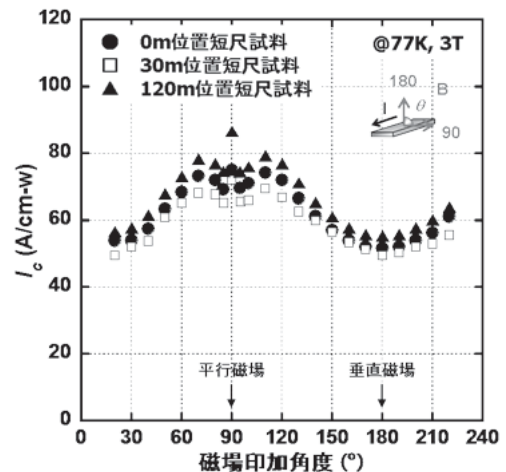


図 7 120 m 長尺線材の J_c - 磁場印加角度依存性

4.3 人工ピン止め点導入効果の検証

さらに、APC 導入効果を、7本の短尺試験片の J_c の磁場印加角度依存性 (3T) と Ginzburg-Landau (GL) スケーリングモデルから導いたランダムポイントピンの異方的質量モデルの式 (1) を使用して検証した^{6,8)}。

$$J_c(B, \theta) = J_c(B_{eff})$$

$$B_{eff} = B \cdot f(\theta) = B \cdot \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\gamma^2} \sin^2 \theta} \quad (1)$$

γ : 異方性パラメータ

7本の短尺試験片は、超電導層厚は同じだが本焼の条件パラメータが異なる。それにより、YGdBCOの結晶成長状態が少しずつ異なっており、APCであるBaZrO₃の形成にも影響を与える。本焼条件と磁場中特性に関しては明確な相関性が得られておらず、現在も調査を進めているところであるが、少なくとも焼成条件が3T磁場印加角度依存性に影響を与えることはわかっており、グラフ形状にも違いが見られる。異なる角度依存性特性を有する7本の試料の評価結果から、ランダムポイントピンのユニバーサルラインを作成し、図5のYGdBCO+APCの角度依存性を重畳したところ、磁場印加角度70°~110°の範囲で乖離した(図8)。これは、この角度範囲では固有ピンが支配的になるためであると考えられ、ランダムポイントピンでは説明できないことを意味している。磁場印加角度70°~110°を除いた角度ではユニバーサルラインと一致することから、本試料においてもAPC導入効果が認められた。さらに、前述(4.1)した I_c 値からもAPCが効果的に作用していることがわかる。以上の実験結果から、3T磁場中におけるAPC導入効果が明らかに実証できた。

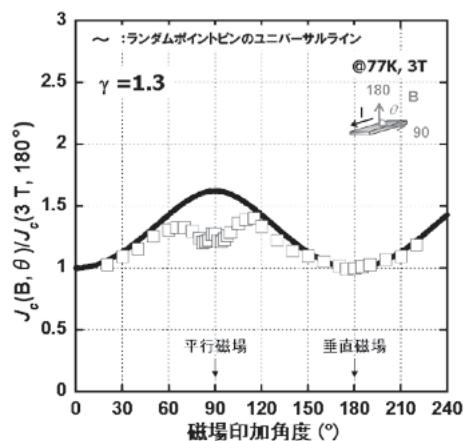


図8 短尺試料の磁場印加角度依存性 (180°で規格化)

5. ま と め

バッチ式プロセスを用いたTFA-MOD法によるAPC導入型REBCO線材「nPAD-YBCO」を開発した。得られた線材の磁場中特性を調べたところ、APC導入無し線材と

比較して特性が大きく向上しており、APCの導入効果が認められた。また、120 m長尺線材の作製に成功し、長尺化への目処が立った。

今後、実用化に向け、量産化を見据えた製造体制の構築を行う。

本研究は、「イットリウム系超電導電力機器技術開発」の一環として、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託を受け実施したものである。

参考文献

- 1) R. Hironaga, K. Kimura, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara : Abstracts of CSJ Conference 87 p173 (2013)
- 2) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Hirayama : Appl. Phys. Express 1 051701 (2008)
- 3) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, Y. Shiohara : Appl. Phys. Express 2 023002 (2009)
- 4) K. Kimura, R. Hironaga, T. Koizumi, T. Nakamura, T. Nakanishi, N. Aoki, T. Hasegawa, Y. Takahashi, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara : Physics Procedia 27 204-207 (2012)
- 5) K. Kimura, R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 6601704 (2013)
- 6) G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur : Rev. Sci. Instrum. 66 p1125 (1994)
- 7) L. Civale, B. Maiorov, A. Serquis, J. O. Willis, J. Y. Coulter, H. Wang, Q. X. Jia, P. N. Arendt, M. Jaime, J. L. MacManus-Driscoll, M. P. Maley, and S. R. Foltyn : J. Low Temp. Phys 135 p87 (2004)
- 8) M. Inoue, R. Fuger, K. Higashikawa, T. Kiss, S. Awaji, M. Namba, K. Watanabe, Y. Iijima, T. Saitoh, and T. Izumi : IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 p3206 (2001)

昭和電線ケーブルシステム(株)

木村 一成 (きむら かずなり)

超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ

RE系超電導テープ線材の研究・開発に従事

公益財団法人 国際超電導産業技術研究センター

中村 達徳 (なかむら たつのり)

博士 (工学)

超電導工学研究所 線材・パワー応用研究部

RE系超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

広長 隆介 (ひろなが りゅうすけ)

超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ

RE系超電導テープ線材の研究・開発に従事

公益財団法人 国際超電導産業技術研究センター

吉積 正晃 (よしずみ まさてる)

博士 (工学)

超電導工学研究所

線材・パワー応用研究部 部長代理

RE系超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

高橋 保夫 (たかはし やすお)

超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ

RE系超電導テープ線材の研究・開発に従事

公益財団法人 国際超電導産業技術研究センター

和泉 輝郎 (いずみ てるお)

工学博士

超電導工学研究所副所長

兼 線材・パワー応用研究部部長

RE系超電導線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

小泉 勉 (こいずみ つとむ)

超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ長

RE系超電導テープ線材の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

長谷川 隆代 (はせがわ たかよ)

工学博士

取締役 超電導テクノロジーセンター長

公益財団法人 国際超電導産業技術研究センター

塩原 融 (しおはら ゆう)

工学博士

超電導工学研究所名誉所長, 九州大学客員教授

RE系超電導線材の研究・開発に従事

九州大学

東川 甲平 (ひがしかわ こうへい)

博士 (工学)

大学院システム情報科学研究院 准教授

超電導電磁現象の評価手法に関する研究に従事

九州大学

井上 昌睦 (いのうえ まさよし)

博士 (工学)

大学院システム情報科学研究院 准教授

超電導材料全般に関する研究に従事

九州大学

木須 隆暢 (きす たかのぶ)

工学博士

大学院システム情報科学研究院 教授

超電導材料全般に関する研究に従事