

改良型線材作製工程を導入した超電導テープ線材 “nPAD-YBCO[®]” の磁場中特性向上

Improvement of In-field Properties by Introducing the Novel Step in the Fabrication Process of Coated Conductors “nPAD-YBCO[®]”

木村 一成
Kazunari KIMURA

小泉 勉
Tsutomu KOIZUMI

長谷川 隆代
Takayo HASEGAWA

酸化物高温超電導線材の超電導応用機器実用化に向けた開発が進む中、酸化物超電導コイルに求められる要求性能を満たすためには、液体窒素温度、磁場中で高特性を示す超電導線材が求められている。要求に応えるため、我々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。有機酸塩熱分解法（TFA-MOD 法）による本線材の作製工程の中で、本焼工程中に中間熱処理を施す改良型熱処理工程を導入し、更なる線材特性の向上に成功した。開発した線材は、従来型熱処理工程で作製した線材と比較して、液体窒素温度、3 T での臨界電流値が約 5 倍となり、大きく改善することがわかった。本報告では、この製法で 100 m 級長尺線材を作製し、TFA-MOD 法を用いる中間熱処理を含むバッチ式プロセスをスケールアップすることができたことを報告する。

With technological advance of the REBaCuO (RE: Rare Earth elements) coated conductors (CC), development of the superconducting applications for its practical use has been carried out recently in various fields. In order to respond to customer's request, we developed REBCO superconducting tape, named nPAD-YBCO[®], in which artificial pinning centers (APC) are introduced with the objective of improving electrical properties in magnetic field. We developed an advanced heat treatment process including an appropriate intermediated heat treatment in the Trifluoroacetate metal organic deposition (TFA-MOD) process, resulting in achieving higher magnetic properties thereof. The nPAD-YBCO[®], we developed, had a critical current five times higher than that of YBCO tape fabricated by the conventional heat-treatment process in backup-field of 3 T. In this report, we successfully fabricated 100 m long nPAD-YBCO[®] tape, which means that the heat treatment process including intermediated step can be applicable to a large-scale batch type furnace.

1. はじめに

日本はエネルギー資源の大半を海外に依存しているため、世界のエネルギー需給動向によって大きく影響を受ける。そのため、より効率的なエネルギー活用の方策が求められている。中でも電力に関しては、生活・社会基盤と言えるエネルギーであるため、より安定で且つ効率的な系統を構築する必要がある。日本の送変電システムは世界トップレベルの高効率を有しており、送変電時の損失は総発電電力量の約 5% で飽和状態にある。つまり、更なる損失低減には、超電導技術等の革新的技術の適用が必要とされる。

一方で、超電導技術はすでに活用されており、金属系超電導コイルを用いて磁気浮上式超電導リニア鉄道 (MAGLEV)、磁気共鳴イメージング装置 (Magnetic Resonance Imaging : MRI) 等において実用化が進められている。

高温超電導は、上記金属系超電導に比して運転温度が高く (ヘリウム使用量削減)、磁場強度が高く (高性能、省スペース化)、省エネ性・低コスト化・熱的安定性に優れている。そのため、高温超電導 (特に希土類金属系高温超電導) を利用した超電導機器に対する期待が高い。

我々は、本焼工程にバッチ式プロセスを適用した、トリフルオロ酢酸塩塗布熱分解法 (Trifluoroacetate metal organic deposition : TFA-MOD 法) による (RE)₁Ba₂Cu₃O_{7.δ} (RE : Rare earth metal, 以下 REBCO と表記する) 超電導線材の開発を行っており、高 I_c (I_c : 臨界電流) 化、長尺化、そしてその均一性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、Miura らの手法^{2), 3)} をバッチ式プロセスに適用して人工ピン止め点 (Artificial Pinning Center : APC) を導入した REBCO 超電導線材の

開発を行っている。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ている。本報告では、既報⁴⁾に改良型本焼工程を導入した効果について理論的・実験的に検証した結果を追加した。また、既報⁴⁾で掲載した磁場中通電特性および 100 m 級長尺線材の評価結果は、改良型本焼工程の導入による特性向上であると考えられるため再掲載する。

2. 改良型熱処理工程

線材作製方法は以下の通りである。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量になるように原料溶液を調製した。この溶液に超電導体を構成する金属元素量に対して 2.0 at% の Zr 元素をオクチル酸塩として添加した。調製した溶液を、Hastelloy[®]/GZO/Y₂O₃/MgO (IBAD) /LaMnO₃/CeO₂ (Hastelloy : Haynes International, Inc. の登録商標) 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、銀安定化層を形成し、酸素雰囲気中においてポストアニールを行い、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 1)。

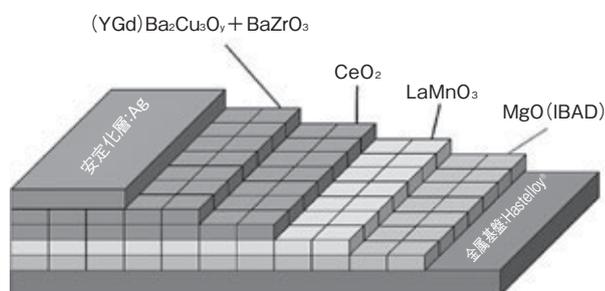


図 1 nPAD-YBCO[®] の線材構造模式図

これまでに、本焼工程に関して、仮焼温度と超電導相結晶化温度の間で一定時間温度保持する中間熱処理工程を導入することによって、通電特性が向上することが実験的に示されている⁵⁾。本試料に関しても特性向上を目的として中間熱処理工程を導入した。本焼プログラムの概略図を図 2 に示す。

従来型本焼工程は昇温・保持・冷却の単純なプログラムであるのに対し、改良型本焼工程は約 600℃ で数時間温度保持した後超電導相結晶化温度まで昇温する。従来型、改良型に関わらず、水蒸気を含むガスは 500℃ から導入しているため、必然的に改良型の方が従来型に比して薄膜内の水蒸気ガス濃度が高くなる。結晶化温度未満の前駆体状態

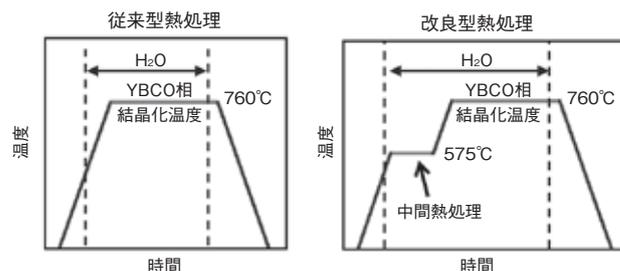
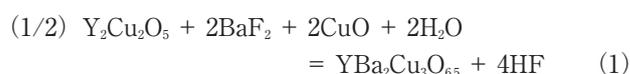


図 2 本焼工程温度プロフィール

から結晶化温度到達後の (Y_{0.77}Gd_{0.23}) Ba₂Cu₃O_y 相 (YBCO 相) 形成の反応式を以下に示す。



前駆体構成物質が H₂O と反応して YBCO 相と HF ガスを生成する。つまり、超電導相を形成するために必要な H₂O が、結晶成長反応開始時に前駆体膜内に多く存在していることが必要となる。

また、エピタキシャル成長している膜による粒子捕捉機構に関しては成長速度と粒子径に依存して、粒子捕捉と粒子押出の関係が報告されており、粒子捕捉臨界条件は粒子が大きく、成長速度が速いほど捕捉され、粒子が小さく、成長速度が遅いと押し出され、以下の関係が報告されている⁶⁾。

$$R^* \cdot r^* = \text{Const.} \quad (2)$$

ここで、 R^* および r^* はそれぞれ粒子が成長結晶内に捕捉される時の臨界成長速度と捕捉される粒子の臨界半径である。

図 3 に YBCO 相結晶化温度到達直後に急冷した試料の断面 HAADF (High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 画像を、従来型および改良型熱処理工程で比較した。図より、改良型熱処理では結晶化温度到達直後に、すでに超電導相が成長し始めている様子が見られ、中間熱処理工程の有無で結晶成長速度に違いがあることが明らかとなった。式 (2) の粒子補足の関係から、YBCO 相の結晶成長速度が速い改良型本焼工程で超電導層を成長させることが高性能の超電導線材作製には有効である。

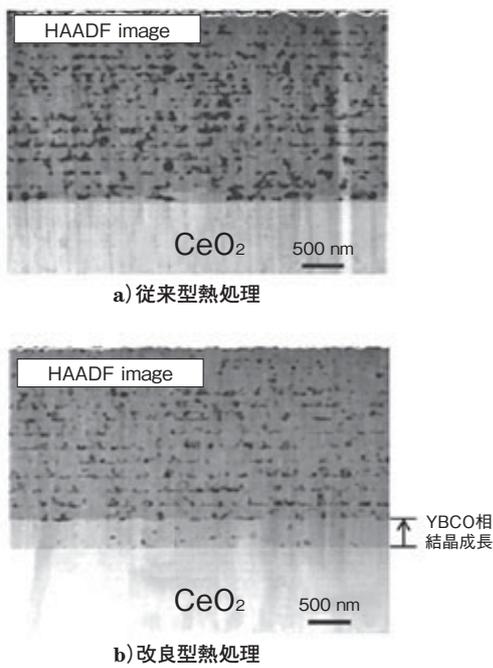


図3 YBCO相結晶化温度(760°C)到達直後に急冷した試料の断面HAADF像

3. 特性評価による中間熱処理工程導入効果の検証

中間熱処理工程の温度、時間、水蒸気分圧等を実験から適正化した後、YBCO相結晶化温度における炉内条件の適正化を行った^{7),8)}。

本焼工程時炉内圧力を下げることで、磁場中における通電特性が向上することを既に報告した⁴⁾。炉内圧力300 Torrの場合35 A/cm-w (77 K, 3 T)、炉内圧力250 Torrの場合56 A/cm-w (77 K, 3 T)であった。ここで、結晶成長速度(R)と水蒸気分圧(P_{H_2O})、炉内圧力(P_t)の関係式を示す⁹⁾。

$$R \propto C \frac{\sqrt{P_{H_2O}}}{P_t^{3/2}} \quad (3)$$

C : 定数

この式から、炉内圧力を下げると成長速度が速くなることわかる。また、既出の式(1)の通り、成長速度が速くなると結晶成長過程で捕捉される微粒子のサイズは小さくなる。人工ピン止め点のサイズが小さく、超電導層内に分散することによって、磁束を効率良くピン止めすることができ、磁場中での通電特性が向上する。炉内圧力低下による磁場中特性の向上は、成長速度が速くなったことによる結果であることが明らかとなった。また、中間熱処理工程の導入によりYBCO相の結晶成長速度が向上したことも一因と考える。中間熱処理工程を含む本焼時適正条件を求めることは、特性を左右する重要な作業であることを改めて確認した。

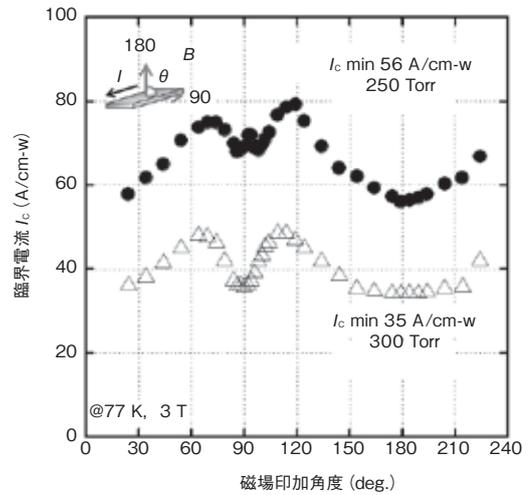


図4 臨界電流-3 T磁場印加角度依存性

さらに、臨界電流-印加磁場特性の評価を行い、APCの導入はあるが中間熱処理導入無しで作製した線材と、APCおよび中間熱処理の導入がない線材と比較した。測定は、テープ線材を貫く方向に磁場侵入する角度で測定した。TFA-MOD法バッチ式プロセスを使用して作製した場合、テープ面に平行($B//ab$)な積層欠陥などのイントリンシックピンの影響は $B//c$ で磁場印加した時に極めて小さく、APCは主に微粒子型のポイントピンになる。この磁場方向は人工的に導入したランダムポイントピンの効果のみを検証するために有効なものである。また、バッチ式プロセスを用いたTFA-MOD法で作製したテープ線材はほとんどの場合が $B//c$ の角度で最低値を取るため、その線材の特性を決定する I_c を導き出すためにも有効である。

測定結果を図5に示す。0 T~7 Tまでの磁場範囲で、中間熱処理を施したAPC導入線材が最も高い特性を示すことが明らかとなった¹⁰⁾。YBCO線材(APCおよび中間

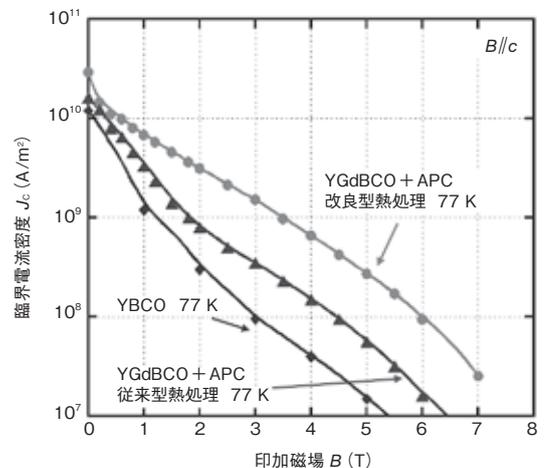


図5 臨界電流-印加磁場特性評価

熱処理工程無し) の線材よりも APC および中間熱処理を導入した試料では約一桁高い特性が得られた。また、中間熱処理の有無だけで比較すると中間熱処理導入線材の方がおよそ5倍も高い特性が得られた。3種類の線材を比較することで、APC および中間熱処理導入の効果が明確になり、磁場中特性向上の手法として適切な手法であることがわかった。

4. 100 m 級長尺線材への展開

前項までの検討から、5 cm 程度の短尺試験試料で中間熱処理工程を含む本焼工程の条件を適正化することによって TFA-MOD プロセスで作製された世界最高レベルの高い I_c を実現した。しかしながら、実用化のためには長尺線材を作製することが不可欠である。これまでの短尺試験試料での実験で得られた知見を活用・発展させ、長尺線材を作製するためのプロセス条件を適正化し長尺線材を作製した。また、磁場中における超電導特性の評価を行い、中間熱処理工程の導入効果について検討した。

既報⁴⁾の通り、RTR 式塗布・仮焼装置にて 120 m の仮焼テープを作製し、上記で得られた改良型熱処理プロセスを用いて本焼した。77 K 液体窒素温度 (液体窒素浸漬冷却) での自己磁場中 I_c 値は 400 A/cm-w ~ 600 A/cm-w (電圧端子間距離: 150 cm) と高低差がある結果となったが、極端な特性低下部分は見られず、自己磁場中特性で最低 400 A/cm-w の長尺線材を作製することができた¹¹⁾。すなわち、小型チューブ炉焼成並みの高い特性を維持したまま 100 m を超える長尺線材を大型バッチ式電気炉による焼成によって実現した。

また、この 120 m 線材の内、先端、後端、30 m 位置 (最も I_c 値が低い箇所) から短尺試料を切り出し、磁場中での通電特性を評価した (図 6)。いずれの試料も $B//c$ の時に最小値を示し、 $I_c > 50$ A/cm-w であることが判った。大型の電気炉では炉内環境を完全均一にすることは小型チューブ炉

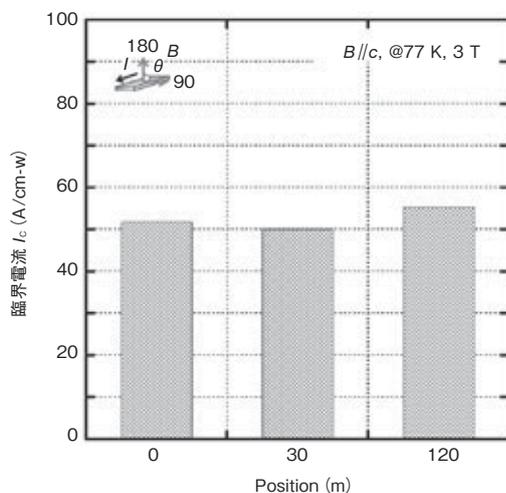


図 6 3 T 磁場中臨界電流測定結果 (@ $B//c$, 77 K)

よりも容積が大きい分難しくはなるが、大型バッチ式電気炉内の雰囲気コントロールすることで、cm オーダの短尺試料を焼成する小型電気炉で作製した試料と同等の性能を発現することができた。つまり、短尺試料で得られた特性を維持したまま長尺線材へスケールアップすることができ、大型バッチ式電気炉においても中間熱処理を含めた本焼プロセスを確立することができたといえる。

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。これまでに、実験的にのみ示されてきた中間熱処理工程について、メカニズムの一端を明らかにすることができた。今後、更なる実験を行い、理論的解析を行うことで、中間熱処理工程の反応機構や反応速度などの全容を詳らかにしていく。

適正化本焼成条件で作製した試料は、中間熱処理無しの従来型熱処理工程と比較して、5倍以上高い特性を示した。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、電流リードやケーブル、コイルなどへの実用化に向けて更なる特性向上を目指す。

本研究の一部は、高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として、経済産業省および国立研究開発法人日本医療研究開発機構の委託により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 (2009) 023002
- 4) 木村一成, 広長隆介, 高橋保夫, 小泉勉, 長谷川隆代, 東川甲平, 井上昌睦, 木須隆暢, 中村達徳, 吉積正晃, 和泉輝郎, 塩原融: 昭和電線レビュー, 60 巻 (2014) pp.20-24
- 5) Y. Takagi, Y. Takahashi, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, N. Akagi, S. Takahashi, T. Izumi, Y. Shiohara: Physics Procedia, 27 (2012) 200-203
- 6) D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., 35 (1964) 2986
- 7) K. Kimura, R. Hironaga, T. Koizumi, T. Nakamura, T. Nakanishi, N. Aoki, T. Hasegawa, Y. Takahashi, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara: Physics Procedia (2012), 27, 204-207
- 8) 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)
- 9) T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi,

- and Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond, Vol. 13, No. 2, (2003) pp. 2516-2519
- 10) K. Kimura, R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond. 25, 6604204 (2015)
- 11) 木村一成, 広長隆介, 高橋保夫, 小泉勉, 長谷川隆代, 東川甲平, 井上昌睦, 木須隆暢, 中村達徳, 吉積正晃, 和泉輝郎, 塩原融: 低温工学 50 巻 1 号 pp.19-24 平成 27 年 2 月

昭和電線ケーブルシステム(株)

木村 一成 (きむら かずなり)

博士 (工学)

超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ

兼 産業用超電導線材・機器技術研究組合 (iSTERA)

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 出向

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)

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

グループ長

RE 系超電導テープ線材の研究・開発に従事

昭和電線ホールディングス(株)

長谷川 隆代 (はせがわ たかよ)

工学博士

取締役 技術企画室長

兼 昭和電線ケーブルシステム(株)

超電導テクノロジーセンター長