

Reel-to-Reel 式本焼成炉による (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_y + BaZrO₃ 線材の開発

Development of TFA-MOD YGdBCO+BZO Coated Conductors by Using a Reel-to-Reel System Furnace

佐藤 迪夫
Michio SATO

高橋 保夫
Yasuo TAKAHASHI

坂口 浩紀
Hiroki SAKAGUCHI

菅 聡
Satoshi SUGA

青木 裕治
Yuji AOKI

足立 和久
Kazuhisa ADACHI

中岡 晃一*
Koichi NAKAOKA

和泉 輝郎*
Teruo IZUMI

岩熊 成卓**
Masataka IWAKUMA

CO₂ 排出量削減に向けて世界的に航空機の電動化に関する開発が加速しており、超電導技術を適用した推進システムの検討が行われている。そこで、モータや発電機、ケーブルの適応に向けて高臨界電流 (I_c) を有する REBCO 線材の長尺化の開発を行っている。これまで TFA-MOD プロセスによる REBCO 線材の作製方法として、昭和電線では本焼プロセスにおいて Batch 式焼成を用いてきた。さらなる長尺化と磁場中での I_c を得るために Reel-to-Reel 式焼成炉を設計、開発した。これを用いて、長尺 Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_y + BaZrO₃ 線材を作製したところ 60 m 級線材にて平均 $I_c = 459$ A/cm-w であることを確認した。

The development of electric aircrafts is crucial for decarbonization. A superconducting propulsion system is one of the leading candidates for electric aircraft. However, the motor, generator, and cable in this system require long and high-performance superconducting wires. Therefore, we designed and developed a novel reel-to-reel system furnace for fabricating high-performance superconducting wires. We fabricated long-length BaZrO₃-doped Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba₂Cu₃O_y (YGdBCO + BZO)-coated conductors (CCs) by trifluoroacetate-based metal-organic deposition using the new furnace. Consequently, an average critical current of 459 A/cm-widths was obtained in 60-m long length YGdBCO + BZO CCs at 77 K in self-field. We are confident that this furnace will be capable of fabricating YGdBCO + BZO CCs with lengths of hundreds of meters.

1. はじめに

銅酸化物系超電導体の REBa₂Cu₃O_y (REBCO: RE は Y, Gd などの希土類元素) 線材は液体窒素温度下で超電導特性を示し、ビスマス系超電導線材に比べて磁場中における臨界電流値の減衰が小さいことから、モータや発電機、変圧器、ケーブルといったさまざまな機器への適用が検討されている。これらの機器の実用化に向けて、さらに REBCO 線材の磁場中臨界電流 (critical current, I_c) の向上と長尺化が求められている。

超電導線材の高い磁場中 I_c を得るためには、人工ピン止め点 (Artificial Pinning Center: APC) の導入が知られており、MOD 法では非超電導相を導入することが有効である^{1), 2)}。我々は TFA-MOD (Trifluoroacetates Metal Organic Deposition) 法を用いてあらゆる磁場印加角度に対して有効となる微粒子状の人工ピン止め点を導入した REBCO 線材の開発を行い、APC として BaMO₃ (M = Sn, Nb, Zr, Hf) を導入することで高い磁場中 I_c を得ることに成功している^{3)~5)}。また、REBCO 相の結晶化温度より低い温度で熱処理 (中間熱処理と呼ぶ) をすることで、さらに特性が向上することを報告している^{5), 6)}。

TFA-MOD 法を用いた長尺 REBCO 線材作製方法にお

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

** 九州大学

る本焼プロセスは Batch 式と Reel-to-Reel (RTR) 式がある (図 1)。Batch 式プロセスは、短時間で線材を熱処理できる高速製造プロセスではあるものの、熱処理可能な線材長さが装置サイズに依存する欠点を持っていた。また装置サイズが大きくなるにつれて炉体の熱容量が大きくなり、中間熱処理から結晶化温度までの温度領域における昇温時間の制御に難があり、均一な人工ピン導入線材の作製が困難であった。一方、RTR 式プロセスは原理的に装置サイズによる制約が少なく、長尺線材の作製に適している。また、一定温度に設定・制御された炉体内部に線材を通過させ、順次結晶化反応をさせながら巻き取るため、Batch 式プロセスに比べて温度制御や反応時の雰囲気制御が容易であると考えられる。

昭和電線ケーブルシステム(株)では、新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) から委託を受けた「航空機用推進システム実用化プロジェクト/次世代電導推進システム研究開発」の要素技術開発として、REBCO 線材開発を担当している。これまで Batch 式本焼プロセスを用いて線材開発を行ってきたが、新たに RTR 式焼成炉を設計・開発し、これを用いて TFA-MOD REBCO 線材の長尺化及び磁場中高 I_c 化の検討を行ったので本稿で報告する。

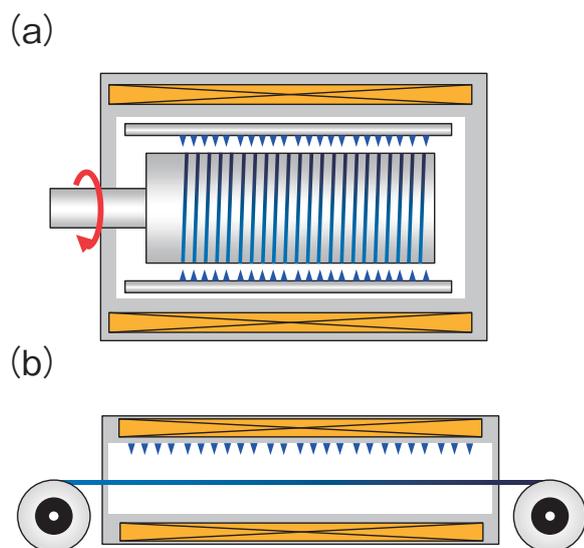


図 1 (a) Batch 式, (b) Reel-to-Reel 式焼成炉概略図

2. 超電導線材作製方法及び評価方法

2.1 作製方法

TFA-MOD 法を用いて中間層付き金属基板上に $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_y + BaZrO_3$ (YGdBCO + BZO) 線材を作製した (図 2)。図に記載した中間層各層は、反応性スパッタリング蒸着法により製作した。超電導層作製の流れは ①塗布・仮焼成, ②中間熱処理, ③本焼成である。

塗布・仮焼成工程で使用する Multi-Turn 式仮焼成炉の概略図を図 3 に示す。超電導原料溶液は、Y-プロピオン酸

塩, Gd-プロピオン酸塩, Ba-TFA 塩, Cu-オクチル酸塩を 0.77 : 0.23 : 1.5 : 3 の mol 比となるように調整した。人工ピンとなる非超電導粒子を形成するため、Zr-オクチル酸塩を 10 mol% 添加した。超電導原料溶液を中間層付金属テープの表面にディップコート法により連続的に塗布した。図 4 に示す温度プロファイルを経験するように温度設定した炉内を一定の速度で通過させ、その間に水蒸気を含む酸素雰囲気中で仮焼成を行った。一回の塗布膜厚は極めて薄いので、所定の膜厚まで塗布・仮焼を繰り返すマルチターン方式で、仮焼成膜を作製した。

中間熱処理及び本焼成工程は、RTR 式焼成炉を用いて行った。図 5 に温度プロファイルを示す。図 5 (a) の中間熱処理を行った後、図 5 (b) の本焼成にて結晶化させた。表 1 に中間熱処理及び本焼成の条件を示す。酸素分圧制御は、窒素と酸素の混合ガスで実施した。本工程における熱処理時間は、線速にて制御した。本焼成後の超電導薄膜層の膜厚は約 2.5 μm である。超電導層作製後、安定化層として DC スパッタリング法により Ag 層を形成、酸素雰囲気中のアニール処理により YGdBCO+BZO 超電導膜中に適量の酸素をドーピングした。

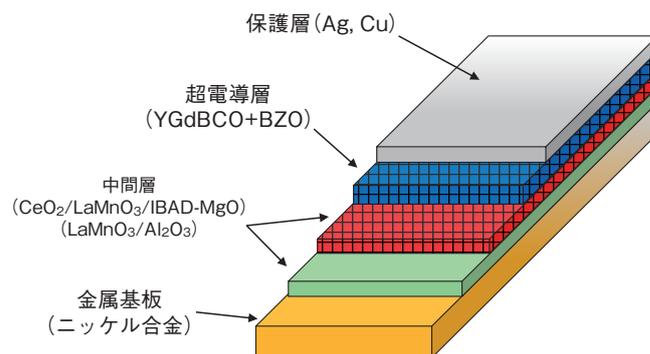


図 2 YGdBCO+BZO 線材の概略図

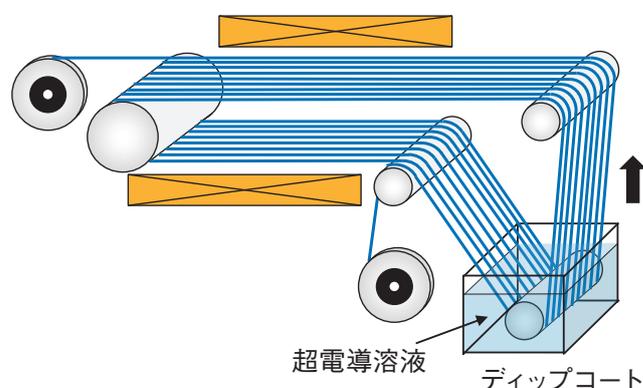


図 3 Multi-Turn 式仮焼成炉の概略図

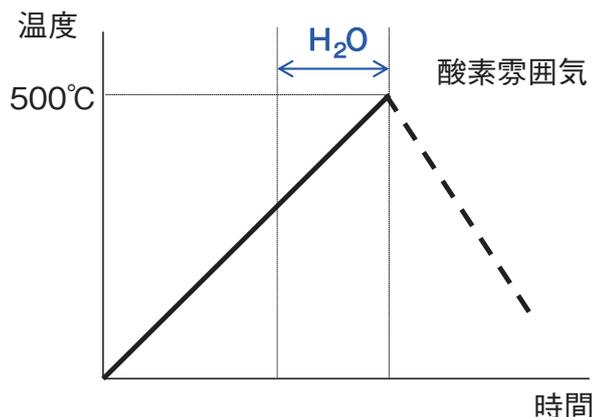


図4 仮焼成炉の温度プロファイル

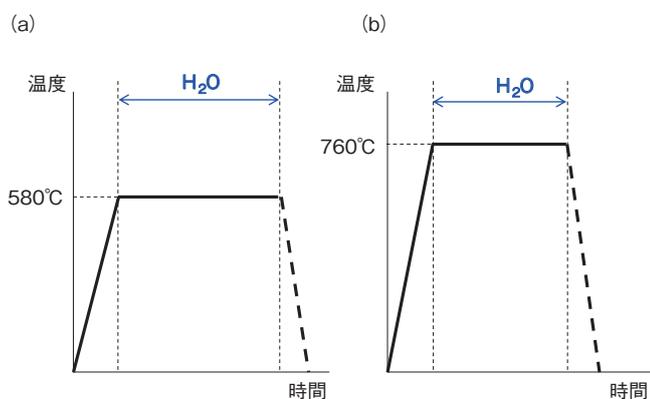


図5 温度プロファイル (a) 中間熱処理, (b) 本焼成

表1 YGdBCO+BZO 線材の作製条件

	中間熱処理条件	本焼成条件
焼成温度	580°C	760°C
焼成時間	0 ~ 360 min	90 min
全圧	8.0 kPa	
水蒸気分圧	7.3%	
酸素分圧	0.04 kPa	0.03 kPa
ガス流量	45 L/min	

2.2 評価方法

作製した線材の I_c 特性は直流四端子法により液体窒素中 (77 K) で電流 - 電圧特性を計測, 電界基準 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ により I_c 値を定義した。また長尺線材の評価は, THEVA GmbH 社製, 超伝導線材特性評価装置 (Tapestar™) を用いた磁化法により液体窒素中 (77 K) で行った。

3. RTR 式焼成炉による YGdBCO+BZO 線材の開発

3.1 5 m 級 YGdBCO+BZO 線材の作製

初めに短尺試料を用いて RTR 焼成炉で中間熱処理を行った後, 本焼成を行った。図 6 に中間熱処理時間に対する自己磁場 I_c ($I_c^{\text{s.f.}}$) を示す。比較として小型電気炉で作製した YGdBCO + BZO 線材のデータをプロットする。新たに導入した RTR 焼成炉は, 小型電気炉で焼成した線材の $I_c^{\text{s.f.}}$ と同程度の特性を示すことが確認された。

長尺線材の焼成の検討を行うために 5 m 級 YGdBCO + BZO 線材の作製を行った。図 7 に中間熱処理時間 (a) 120 min, (b) 180 min で作製した線材の Tapestar™ 装置による評価結果を示す。いずれの中間熱処理時間においても比較的均一な I_c ($I_c^{\text{s.f.}}$) 分布を示し, それぞれの平均 $I_c^{\text{s.f.}}$ は 480 A/cm-w, 466 A/cm-w であった。図中の局所的な I_c の低下は基板起因によるもの, あるいは塗布・仮焼成工程における塗ムラ, 異物の混入によるものと考えられる。次

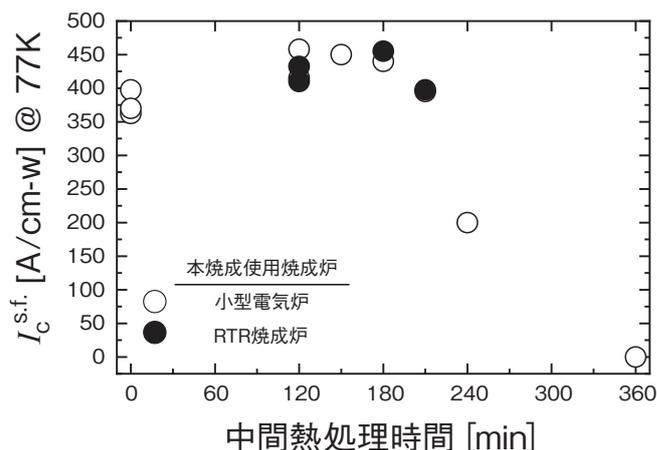
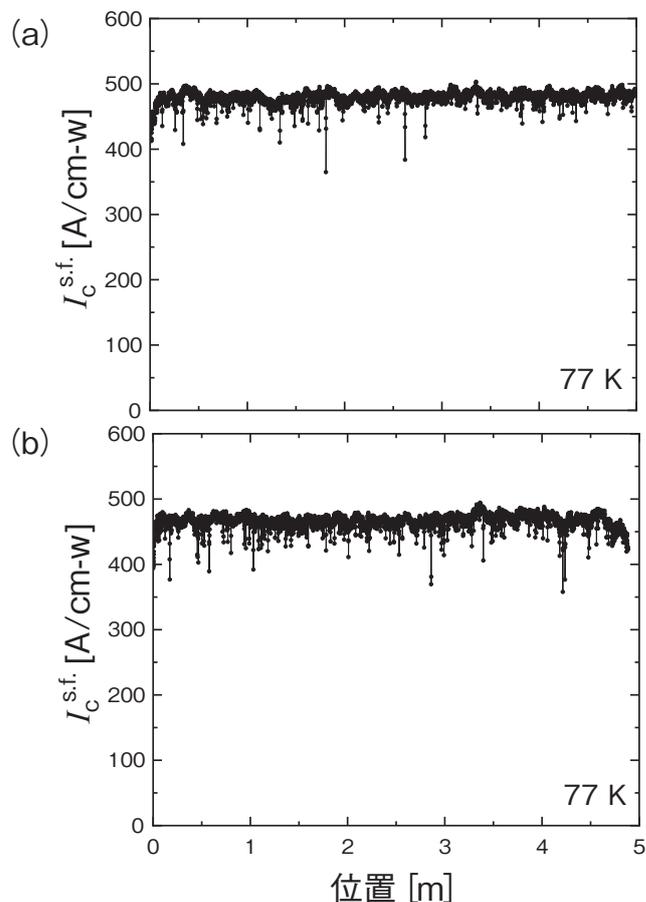
図6 YGdBCO+BZO 線材の $I_c^{\text{s.f.}}$ の中間熱処理時間依存性

図7 中間熱処理時間の異なる 5 m 級線材の Tapestar™ 装置評価結果 (a) 120 min, (b) 180 min

に、長尺焼成した線材の磁場特性を確認するために、5 m 級 YGdBCO + BZO 線材の端部を切り出し、磁場中特性評価を行った。図 8 に 77 K, $B||c$ (超電導線材面に垂直方向) における磁場中 I_c 特性を示す。中間熱処理時間の長い 180 min は、120 min に比べて高い I_c であることが確認された。

この中間熱処理による磁場中 I_c への効果は小型電気炉で報告されている傾向と一致する⁵⁾。

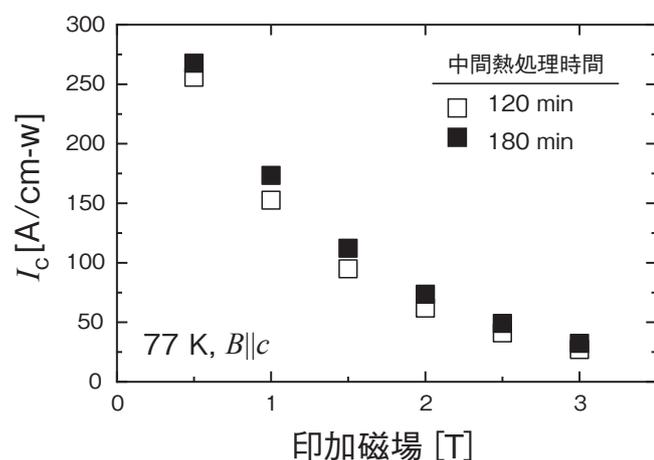


図 8 I_c の磁場依存性

3.2 60 m 級 YGdBCO+BZO 線材の作製

3.1 項で示した結果を元に、中間熱処理時間を 180 min として 60 m 級 YGdBCO + BZO 線材の作製を行った。図 9 に作製した線材の TapeStar™ 装置による評価結果を示す。60 m 級長尺線材においても均一な I_c^{sf} 特性が得られており、平均 I_c^{sf} は 459 A/cm-w であることが確認された。

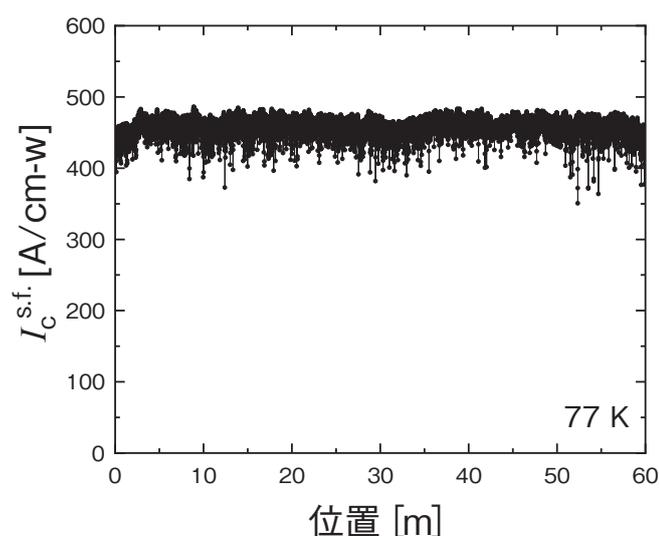


図 9 60 m 級線材の TapeStar™ 装置評価結果

4. ま と め

本稿では、TFA-MOD YGdBCO+BZO 線材の作製方法として従来の Batch 式ではなく RTR 式焼成炉を新たに導入し、これを用いて磁場中高 I_c 及び長尺線材の開発を行った。RTR 式焼成炉においても中間熱処理導入は磁場中特性向上に有効であることが確認された。磁場中 I_c 特性は中間熱処理時間の長い 180 min は、120 min に比べて高いことが確認された。60 m 級 YGdBCO+BZO 線材を作製したところ、線材長手方向で均一な特性が得られており、平均 I_c^{sf} は 459 A/cm-w であることが確認された。RTR 式焼成炉を用いることで、さらなる長尺線材の作製が可能であると考えられる。

今後は長尺化だけでなく、さらなる磁場中特性向上を行い、開発を進める。

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP15005) の結果得られたものです。

参考文献

- 1) M. Miura, et al.: Appl. Phys. Express 1 051701 (2008)
- 2) M. Miura, et al.: Appl. Phys. Express 2 023002 (2009)
- 3) M. Miura, et al.: Supercond. Sci. Technol. 26 035008 (2013)
- 4) 木村一成, 他: 昭和電線レビュー, Vol. 60, P20-24 (2014)
- 5) K. Nakaoka, et al.: J. Phys. Conf. Ser. 1293 012035 (2019)
- 6) 木村一成, 他: 昭和電線レビュー, Vol. 61, P10-14 (2015)

昭和電線ケーブルシステム(株)
佐藤 迪夫 (さとう みちお)
技術開発センター 超電導応用製品課
博士 (工学)
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)
技術開発センター 超電導応用製品課
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)
坂口 浩紀 (さかぐち ひろき)
技術開発センター 超電導応用製品課
超電導ケーブルシステムの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
菅 聡 (すが さとし)
技術開発センター 超電導応用製品課
超電導ケーブルシステムの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
青木 裕治 (あおき ゆうじ)
技術開発センター 超電導応用製品課
超電導ケーブルシステムの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
足立 和久 (あだち かずひさ)
技術開発センター 超電導応用製品課
課長
博士 (工学)
超電導ケーブルシステムの研究・開発に従事

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
中岡 晃一 (なかおか こういち)
省エネルギー研究部門
研究員
工学博士
超電導線材の研究・開発に従事

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
和泉 輝郎 (いずみ てるお)
省エネルギー研究部門
主任研究員
工学博士
超電導線材の研究・開発に従事

九州大学
岩熊 成卓 (いわくま まさたか)
先進電気推進飛行体研究センター
センター長
工学博士
超電導電力機器の研究・開発に従事