

## 2.4 超電導電力機器用線材の技術開発

### 2.4.1 線材特性の把握 (ISTEC、住友電気工業、九州大学、早稲田大学、京都大学、JFCC)

#### (1) 研究開発目標

ケーブル、変圧器等の電力機器の耐用年数は30年以上であり、その間に、超電導体の劣化による超電導機器の劣化が生じないことを予め確かめておく必要がある。本項目では、実用線材を想定し、保存環境（湿度、温度等）、運転環境を模擬した様々な環境下（真空中、液体窒素中、曲げ、引っ張り等）に線材を保存し、臨界温度（ $T_c$ ）や臨界電流（ $I_c$ ）等の超電導特性の経時・経年変化を評価する。必要に応じてX線回折、電子顕微鏡による結晶構造・微細組織観察等を実施し、劣化機構とともにこれを抑制する手法の提案をめざす。まず各応用機器の運転環境の把握と課題抽出を行い、想定された環境に対応した線材試験方法の調査を行うとともに、IBAD-PLD、IBAD-MOD、結晶粒配向金属基板（以後、配向基板と称す）-PLD線材等の現在研究開発が進められている線材に対し、様々な環境下での経時特性評価を行い、経時変化の主要因となる微細組織の影響等を調査するとともに、劣化を抑制する線材作製条件への指針を得る。さらに、ケーブル応用を念頭に置き、経時特性に加え、安定化層の厚さ、種類や加工方法の異なる素線に対する過電流試験等により、事故電流に対する裕度や劣化要因及びその対策を検討し、ケーブル耐久試験条件としての試験項目や試験条件を決定する(中間目標)。さらに、変圧器を含めた各種機器環境に対する耐久性評価を実施する（最終内部目標）。

#### (2) 研究の経緯と実施体制

機器用線材の特性把握として、初めにケーブル応用を念頭におき、耐久性試験条件の検討を実施した。まず、機器製作メーカーにヒアリングを行い、機器の製作・運転・事故・保守環境において線材が受ける最大の負荷を調べ、それらの負荷をパラメータとして、試験方法および解析手法を提案し、線材への負荷量が経時・経年変化に与える影響を評価した。本プロジェクトにおいては、超電導電力ケーブル研究開発の中で、66 kV 大電流ケーブルおよび275 kV 高電圧ケーブルに対し、長期通電、耐電圧、過電流などの耐久性試験条件が検討されているが、この中では素線自体の劣化がないことが前提になっている。そこで、本研究項目では、素線の劣化を引き起こす負荷の限界条件を解明し、現在想定しているケーブルの作製・運転条件がY系超電導線材の劣化限界より十分負荷の小さな領域にあることを明らかにすることをめざした。また同時に、素線の劣化機構の解明とその抑制手法の提案を行った。

実施体制としては、IBAD-PLD 及び IBAD-MOD 線材の特性把握は ISTEC が担当し、配向基板-PLD 線材の特性把握は住友電気工業が担当した。また、九州大

学、京都大学、早稲田大学、JFCC とともに研究開発を共同で実施することで、電磁気挙動の経時変化、特性分布評価、事故電流による特性変化の評価、負荷による微細組織変化を実施した。

### (3) 具体的成果

#### (a) IBAD 基板-PLD/MOD 線材の経時・経年変化

##### i) 経時特性変化

中間目標に掲げられている 275 kV 高電圧超電導ケーブルについて、ケーブル製作担当である古河電気工業(株) より作製・運転・事故・保守環境において線材が受ける負荷の種類と大きさに関する情報を収集し、劣化の可能性のある原因の抽出および調査条件設定を行った。図 2.4.1-1 に、275 kV 高電圧超電導ケーブルの作製から運転までの流れと、その際に線材が受ける負荷の種類を示す。この環境条件から抽出した、経年劣化の原因となる負荷として、運転時および事故時の電流（通電、過電流）による劣化、ケーブル製作・敷設時および保守時における機械的（機械歪み、熱サイクル(=熱歪み)）劣化、ケーブル製作時の加熱（絶縁紙乾燥時の真空加熱、ドラム巻き（曲げ）中間接続（加熱））劣化、線材保管時の湿度による劣化を調査対象とした。これを表 2.4.1-1 に示す。

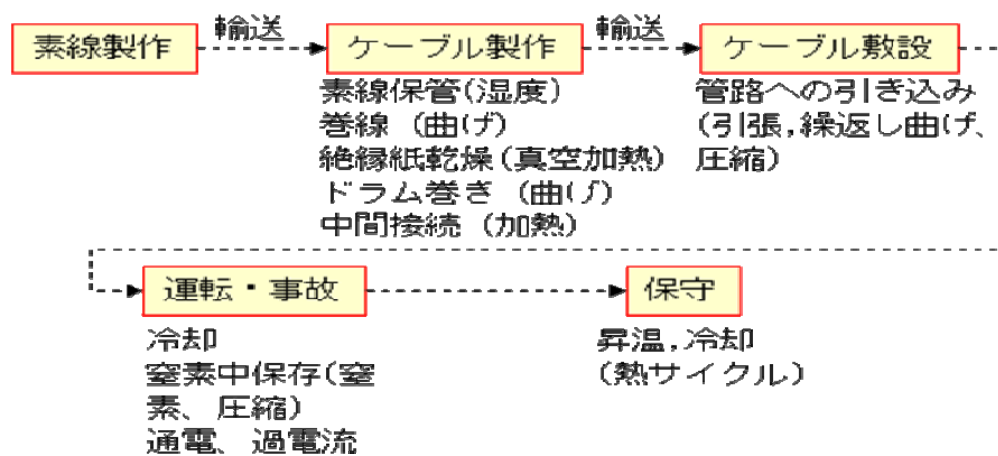


図 2.4.1-1 275 kV 高電圧超電導ケーブルの製作・敷設・運転・保守工程の概要

表 2.4.1-1 275 kV 高電圧超電導ケーブルの環境条件から抽出した経年劣化の原因と検討パラメータ

環境	原因	劣化の可能性	ケーブルでの条件	検討方法
製作	湿度	保管時の湿度	最大40°C-RH100%	湿度劣化試験
	温度	絶縁紙の真空加熱乾燥	真空100°C-24h	真空加熱試験
		中間接続時のハンダ加熱	230°C-20分以内	加熱試験
	機械	巻線時の曲げ	最大0.39% (フォーマ径20-30mmφ)	曲げ試験
		ドラム巻き時の歪	0.1%の両曲げ、8回、引張り、圧縮	繰返し曲げ試験
		コルゲート管による圧縮	絶縁紙に9mmφの円筒で16kgfの圧縮	圧縮試験
保守	熱サイクル	室温-液体窒素温度の熱サイクル	熱サイクル試験	
運転	電流	通電	$I_c$ の50%以下	連続通電試験
事故		過電流	63 kA <sub>rms</sub> - 0.6 sec	過電流試験

以下、この表にしたがって試験を実施した結果を以下にまとめる。

#### ・電流による劣化調査

電流による劣化に関しては、高磁場用コイルでフープ力が加わる機器を除き、 $I_c$ 値以下であれば長期間にわたる連続通電試験でも劣化したという報告はない。電流による劣化の報告があるのは、全て  $I_c$ 以上の過電流を印加した場合である<sup>(1)</sup>。これらの劣化は、安定化層を流れる電流による発熱に起因した熱歪みや酸素脱離による焼損、変形、剥離などが原因と考えられているが、未だ明らかにはなっていない。また、過電流で劣化する場合、多くの線材では 500 K 以上までの温度上昇があることが報告されている。極短時間で大電流を流した際には、エレクトリックマイグレーションやローレンツ力により劣化したという報告もあるが、超電導ケーブルで想定されている条件は、これらが原因で劣化する条件とはかけ離れて小さいことから、その影響は考慮しないこととする。

ここで、電流による劣化の可能性を整理するために、過電流印加時の電流分流通態の模式図を図 2.4.1-2 に示す。また、これまでの報告例と本研究の実験結果をもとに、印加電流の大きさ及び電流印加時間と線材劣化の関係を推定し、図 2.4.1-3 に模式図として表した。線材の  $I_c$  値以下である領域(A)では、電流は超電導層にのみ流れるが、電流を増加させて  $I_c$  値以上の領域(B)に入ると、超電導層に抵抗が発生するため電流は抵抗に応じて超電導層と安定化層で分流し始め、抵抗のある層を電流が流れることにより発熱する。さらに電流を増加させると超電導層の抵抗が上昇し、ついに電流は安定化層のみに流れる様になって領域(C)に入る。領域(C)に入っても発熱による温度上昇後の温度が比較的低温であれば劣化は生じないと考えられる。さらに電流を増加させると発熱による安定化層の抵抗増加とあいまって発

熱量は加速的に増加し、500 K を超えるような大きな発熱が起こったことで領域 (D) に入り、線材が劣化するものと推定している。ここで、事故電流のような短時間の電流印加の条件では、発熱量が限られているため温度上昇にも限界があり、比較的大電流の印加にも耐えると考えられる。なお、ここで示した概念は、本研究開発で実施した実験結果から推定したものであり、(B)、(C) および (D) の領域広さと境界位置は、短時間電流印加では線材の構造と  $I_c$  値に依存し、長時間の電流印加では冷却効率にも依存するものと考えられる。

### ・長期連続過通電試験

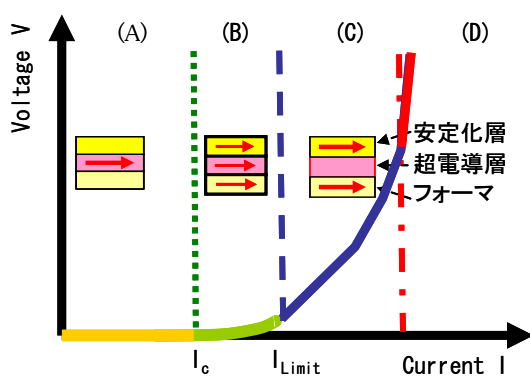


図 2.4.1-2 過電流印加時の電流分流量の状態の模式図

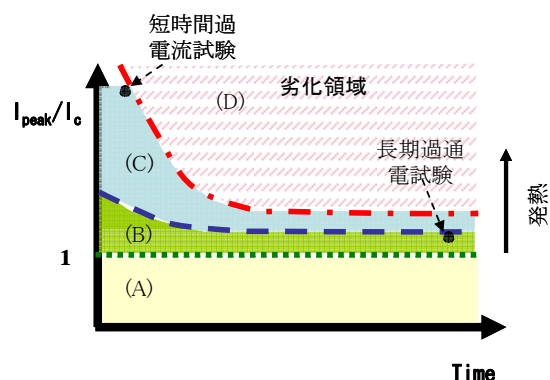


図 2.4.1-3 印加電流及び電流印加時間と線材劣化の関係の推定

液体窒素中で長期にわたる連続通電により、劣化が生じないことを確かめるため、電流負荷条件を限界まで厳しくして、長期連続過通電試験を行った。試料は、IBAD-MOD 線材(2.5 mm 幅)を用いた。ここで、欠陥が存在して電流が不均一に流れる試料においても連続通電による劣化が生じないことを確かめるために、欠陥が多数存在しており  $I_c$  分布が 40 % 程度ばらついている試料を意識的に使い、液体窒素中で 50 Hz の交流を連続過通電した。試験に用いた試料の連続ホール素子法 (Tapestar™)  $I_c$  分布と磁気光学顕微鏡 (MO) 観察結果を図 2.4.1-4(a) 及び (b) に示す。最大電流値は、 $I_c = 44 \text{ A/cm-w} (@77 \text{ K, s.f.})$  に対して、 $220 \text{ A/cm-w}$  (ピーク電流値；本実験条件での限界電流値  $I_{\text{Limit}}$ ) を印加した。ここで、発熱量  $J$  は、 $J = I^2 R$  ( $I$ : 電流、 $R$ : 導体の抵抗) で記述される。 $I_c$  値が低い本実験試料では発熱量が少ないため大きな  $I_{\text{Limit}}/I_c$  を印加できたが、 $I_c$  値が大きく大電流を通電する試料では、大きな  $I_{\text{Limit}}/I_c$  を印加することはできないと考えられる。また、領域 (A) および (B) の範囲 ( $I_{\text{Limit}}$  以下) において超電導層に電流が流れていることを確認するため、 $I_{\text{Limit}}$  前後における入力電流  $I$  と出力電圧  $V$  の関係を調べ、 $I_{\text{Limit}}$  以上の  $I-V$  曲線から安定化層の抵抗値  $R$  を求め、超電導層の抵抗成分を計算し、さらに安定化層と超電導層が並列回路を形成しているとして電流の分流量を見積もったところ、領域 (A) および (B) においては、大半の電流が超電導層を流れていることが確かめられた<sup>(2)</sup>。これを図 2.4.1-5 (a) 及び (b) に示す。この条件で連続過通電試験を実施し、適宜

$I_c$ 測定を行うことで経時変化の評価を行った。その結果を図 2.4.1-6 に示す。

図 2.4.1-6 より、1000 時間を越える長期連続交流過通電試験でも  $I$ - $V$  曲線に何ら変化がないことが分かる。このことから、線材に多少の欠陥がある場合でも、印加最大電流値が  $I_{Limit}$  以下であれば劣化は生じないと考えられる。また、一般に、液体窒素温度(77 K)以下の低温では、化学反応が生じることは考えにくく、かつ、ケーブル使用条件での運転電流は、 $I_c$  値の 50 % 以下程度になるように設計されていること等から、通常の運転時に劣化が生じる可能性は著しく低いと言える。

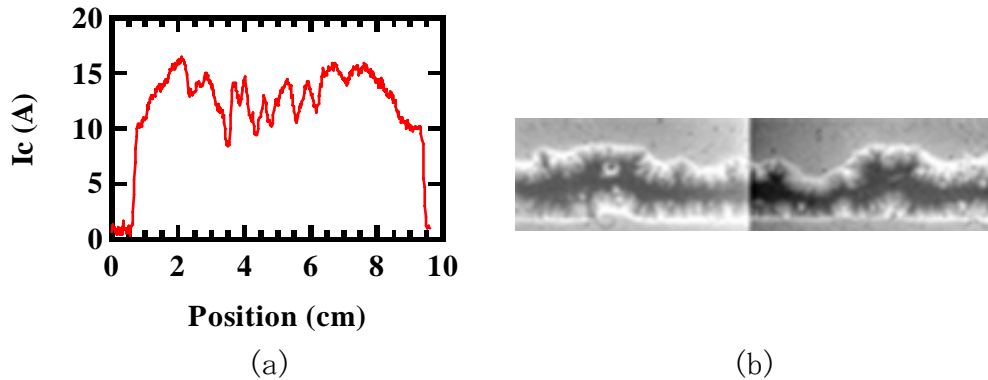


図 2.4.1-4 長期連続過通電試験に使用した線材  
(a) 連続ホール素子法による  $I_c$  分布(2.5 mm 幅)、(b) 4-5 cm 部の MO 観察像

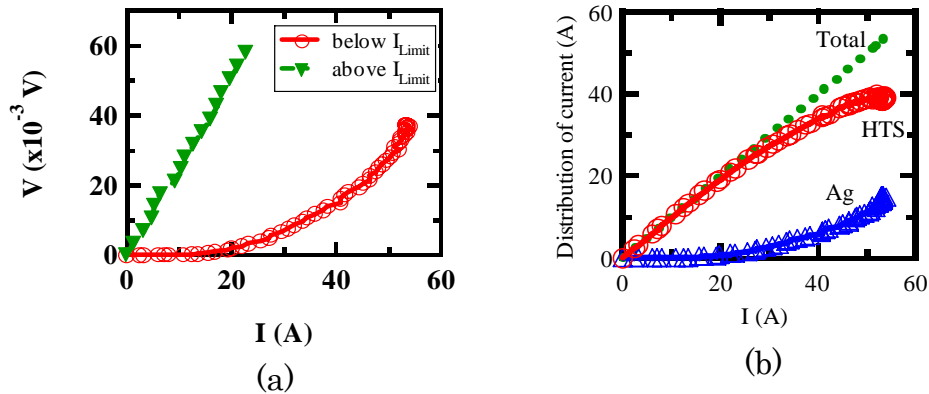


図 2.4.1-5 連続過通電試験時の電流分流状態  
(a)  $I_{Limit}$  前後での抵抗発生状態  
(b)  $I_{Limit}$  以下における Ag と超電導層の電流分流

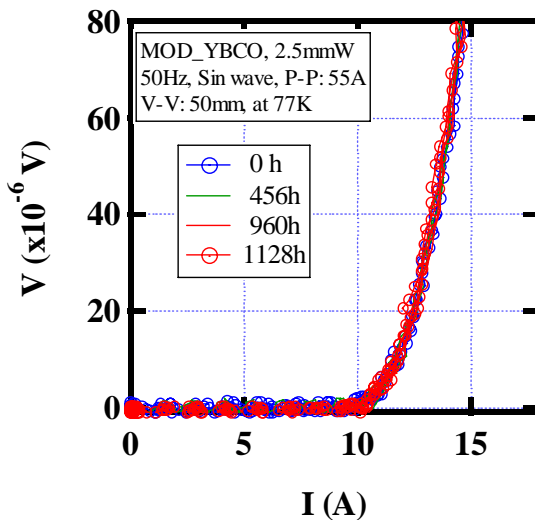


図 2.4.1-6 長期連続過通電試験による  $I$ - $V$  曲線の経時変化

#### ・事故電流による特性変化に関する検討(安定化膜厚みの効果)

超電導線材を電力機器に応用した場合、短絡電流が流入する恐れがあり、この短絡電流により超電導線材の温度が急上昇し、特性劣化する可能性がある。そのため特性劣化や焼損しない限界の温度を設計における指標・基準の一つとして考える必要がある。その基準を考慮した上で安定化層を含めた線材構成要素の最適化が不可欠となる。そこで、超電導線材の特性劣化を調査するために GM 冷凍機伝導冷却条件下で、方形波状過電流パルスをもとに 1 秒間通電し、突発的な短絡電流を模擬した特性劣化試験を行った。同時に特性劣化要因を特定することをめざし、新しく開発した熱応力解析プログラムを用いて、方形波状過電流パルス通電による熱応力を解析した。なお、事故電流に対する劣化試験は早稲田大学において実施した。

4 本(Sample24-28)の IBAD 基板-MOD 線材を用いて特性劣化試験を行った。Sample24-28 の劣化開始温度を図 2.4.1-7、劣化開始時の過電流値を図 2.4.1-8 に示す。Sample24、25 がハンダ付けによる Cu 複合化線材(Cu 厚  $100 \mu\text{m}$ )、Sample26 が Cu 無し線材、Sample27 と Sample28 が Cu めっき線材 (Cu 厚  $50 \mu\text{m}$ ) である。図 2.4.1-7 および図 2.4.1-8 より、Cu 複合化を施すと安定化層の抵抗値が小さくなる分、Cu 層無しの線材よりも高い電流値に耐えられる。しかし、劣化開始温度は 3 種類の線材はどれも 500 K 前後で有意差は見られなかった。これらの結果から、Cu の厚みを増すことで過電流領域における線材の抵抗値が下がることにより、より大きな過電流を印加することができ、過電流に対する裕度を増加させられることが分かった。また、劣化開始温度に差異がないことから、過電流による劣化は、温度上昇により層状構造を有する Y 系超電導線材の各層間に発生する熱応力が関与していることが示唆された。



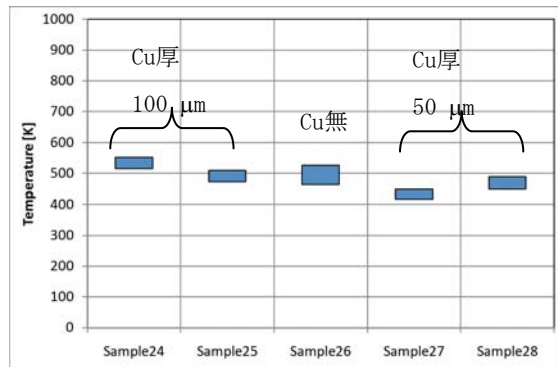


図 2.4.1-7 劣化開始温度

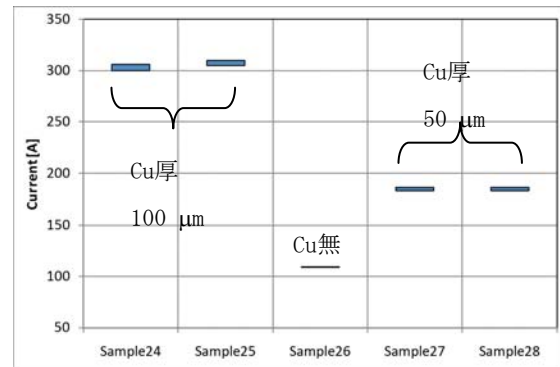


図 2.4.1-8 劣化開始電流

現在、特性劣化の原因解明のために、劣化した線材について MO 観察や SEM/TEM の評価を行っている。また、劣化原因として考えられる熱応力について、有限要素法を用いた解析評価も行い、熱膨張係数の異なる層状線材が温度上昇することで発生する熱応力が劣化の主因であることを示す結果を得ている。

#### ・過電流試験（事故電流による劣化限界）

事故電流による劣化限界とケーブル使用条件に対する裕度を調べるために、短時間交流過電流試験を実施した。試験自体は早稲田大学で行い、ISTEC は試験前後の特性分布の評価等を行った。印加電流条件は、高電圧ケーブルの耐事故電流に対する基準(63 kA<sub>rms</sub> - 0.6 sec) より、素線 1 本あたりに想定される過電流パターンをシミュレーションした結果に基づいて決定した。図 2.4.1-9 に、素線 1 本あたりに想定される過電流パターン（計算結果）を示す。過電流試験は、この過電流パターンの電流減衰率を変えずに、ピーク電流値を少しずつ大きくすることで、その限界値を求めた。試験線材には、高圧ケーブル用線材である Cu めっき付 IBAD-MOD 線材 ( $I_c = 160 \text{ A/5 mm-w}$ ) を用い、液体窒素浸漬冷却で試験を実施した。図 2.4.1-10 に過電流試験の結果例を示す。図より、 $I_c$  値が  $160 \text{ A/5 mm-w}$  に対して、 $610 \text{ A/5 mm-w}$  までは劣化せずに  $640 \text{ A/5 mm-w}$  で劣化を始めており、 $I_c$  値に対して約 3.8 倍、想定される最大事故電流  $412 \text{ A/5 mm-w}$  に対し約 1.48 倍の裕度があることが確認できた。

また、繰返しの過電流に対して劣化が生じるかどうかを確かめるため、劣化限界値( $610 \text{ A/5 mm-w}$ )以下の電流値で繰返し過電流試験を行った。電流は  $500 \text{ A/5 mm-w}$  (想定される最大事故電流  $412 \text{ A/5 mm-w}$  に対し約 1.2 倍)、回数は年 1 回で事故が起こり、30 年間使用することを想定して、30 回に設定した。この結果を図 2.4.1-11 に示す。図より、劣化限界値以下の電流値であれば、繰返し過電流印加による劣化はないと考えられる。

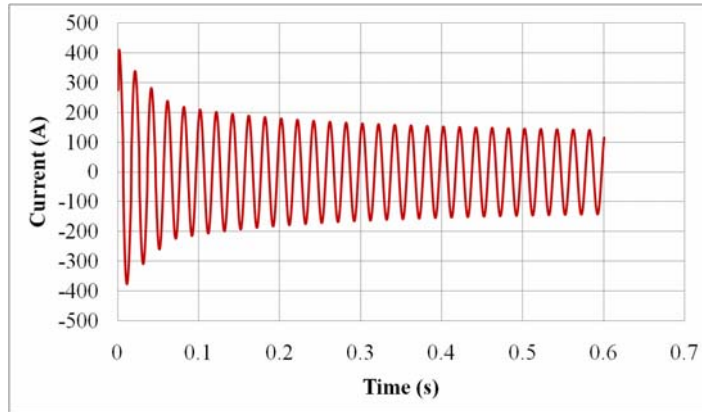


図 2.4.1-9 素線 1 本あたりに流れる過電流パターン

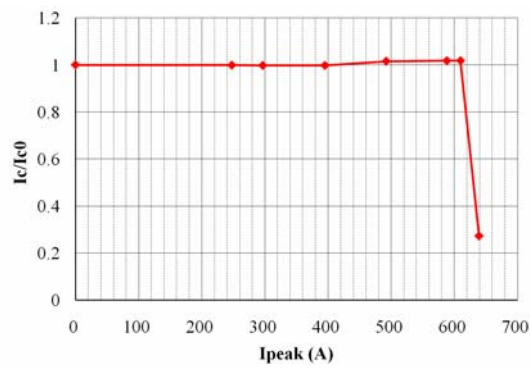


図 2.4.1-10 交流過電流による  $I_c$  劣化

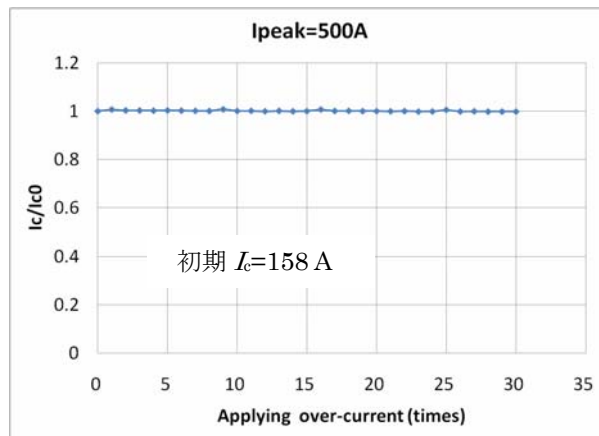


図 2.4.1-11 繰返し過電流の影響



### ・電流による劣化機構の推定

過電流による劣化の機構を調べるため、線材に約 1 cm 毎に複数個の電圧タップを装着し、場所毎の温度上昇と  $I_c$  値変化を測定した。試験は、1 sec のパルス電流値を少しずつ増加させて 77 K で実施した。試験には Cu めっき付き IBAD-MOD 線材 (5 mm 幅) を用いた。この結果を図 2.4.1-12 に示す。試料には、初期の  $I_c$  値低下箇所が存在したが、劣化は欠陥箇所とは少し離れた箇所でも長手方向に垂直な欠陥として観測された。この原因として、500 K 近くまでの温度上昇により剥離あるいは屈曲が生じ、線材にクラックが生成したことが想定されたため、JFCC において微細組織観察を実施したところ、剥離は見られないことが判明した。そこで現時点では、熱膨張係数の異なる積層材料において、発熱により片面が膨張して屈曲し、その歪みによりクラックが生成して劣化したものと推測している。

### <電流による劣化のまとめ>

表 2.4.1-2 に、電流による劣化に関する検討結果を整理した。長期連続過通電試験および短時間過電流試験より、図 2.4.1-2 で示した領域(B)以下の電流値で劣化することは考えにくく、劣化は、事故電流のような大電流が安定化層に流れ、線材が発熱することで発生する。劣化のメカニズムとしては、熱膨張係数差による線材の屈曲が主因として考えられている。実際に、配向基板上線材の過電流試験では、線材の屈曲が観察されている。ここで、温度上昇による劣化が主因とすれば、劣化に対する裕度を大きくしたい場合には、安定化層を厚くするなど対処可能であると考えられる。これらは、ケーブルの設計に既に織り込まれ、過電流が流れた際に、温度が一定以上に上昇しない条件で設計されている。

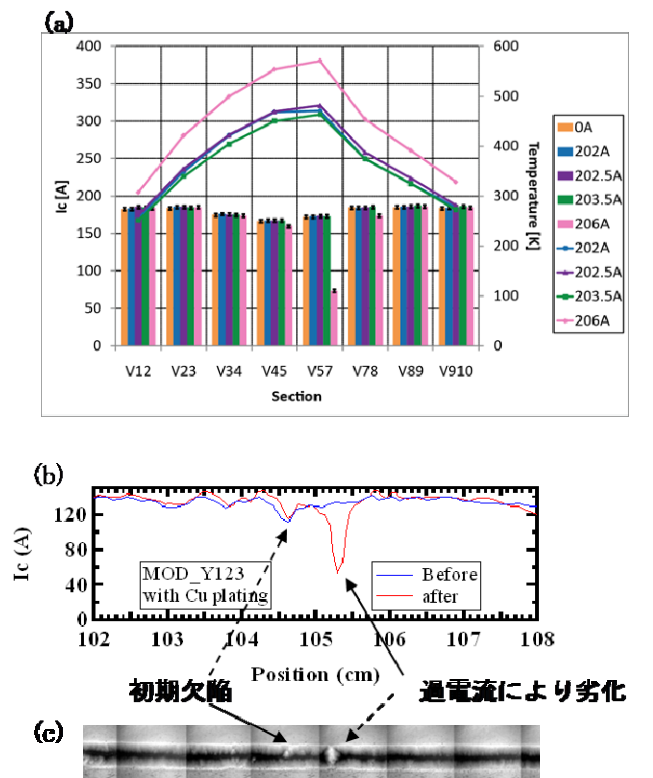


図 2.4.1-12 過電流による劣化

- (a) 過電流による  $I_c$  変化と温度上昇
- (b) 連続ホール素子法による  $I_c$  分布の変化
- (c) 劣化後の MO 観察像

表 2.4.1-2 電流による劣化のまとめ

劣化の可能性	劣化限界	劣化機構(推定)	対策
通電	$I_c$ 以下で劣化なし	なし	不要
過電流	想定過電流に対し裕度約1.5倍(早大で継続試験中)	温度上昇による屈曲等	裕度増加 →安定化層厚み増加、素線 $I_c$ 増加、線材本数増加

・応力・歪みによる劣化調査

ハステロイ™基板を用いた線材の応力・歪みによる劣化に関するこれまでの報告としては、引張、曲げ、圧縮試験等が報告されており、引張では700 MPa以上、0.4-0.7%の歪み、曲げでも0.4~0.7%程度の歪みで劣化することが報告されている(3,4)。圧縮試験では、100 MPa以上印加しても劣化しないと報告されている(5)。

ここで、引張と曲げの違いは、引張が応力・歪みが均一に印加されるのに対し、曲げは線材厚み中央の応力中立線からの距離で応力・歪みに分布をもつということであり、線材の厚みが均一であり欠陥を含んでいなければ、本質的には同じ意味をもつと言える。また、ハステロイ™の降伏応力（弾性変形から塑性変形に変わる限界値）と $I_c$ 値の可逆限界値がほぼ一致することから、基板材料の強度が劣化限界を決めているといえる。さらに、本プロジェクトにおけるY系超電導線材では、基板に高強度化強加工を施したハステロイ™が用いられ、その降伏応力は1 GPa（0.5%歪み）以上と高い。

・室温引張試験

ケーブルに供するIBAD線材に対し室温で引張試験を行い、歪み量を少しずつ上昇させて $I_c$ 値の変化を調べた結果を図2.4.1-13に示す。ハステロイ™基板を用いたY系超電導線材は、歪みとして0.5-0.6%程度までは可逆であり、限界歪みを超えると、 $I_c$ 値が戻らず劣化した。ケーブル応用では、Cuフォーマに線材を巻きつけた際に最大歪みが発生するが、最も大きい箇所でも0.39%以下であり、線材が均一であれば劣化する可能性は低い。

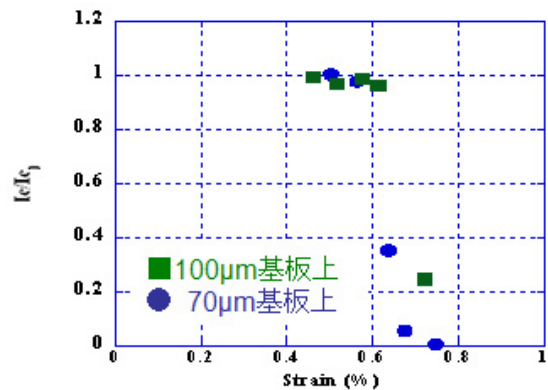


図 2.4.1-13 室温引張試験結果例

### ・繰返し曲げ試験

室温で繰返し曲げ歪みを加えた場合も同様に調査した。図 2.4.1-14 に、IBAD-MOD 線材 (5 mm 幅) をケーブル適用条件である 20 mm $\phi$  (0.39 %歪み)~30 mm $\phi$  (0.26 %歪み)に曲げ履歴を与えた後、フラットに戻して  $I_c$  測定を実施し、その回数依存性を測定した結果を示すが、30 回までは  $I_c$  値の低下は見られなかった。一方、0.4 %の曲げ歪みを 10000 回加えても、 $I_c$  値の変化はなく、 $I_c$  値の低下が見られたのは、限界歪みを超えた場合のみであり、歪み限界以内では数万回の繰返し曲げによる劣化は生じないことが報告されている<sup>(6)</sup>。

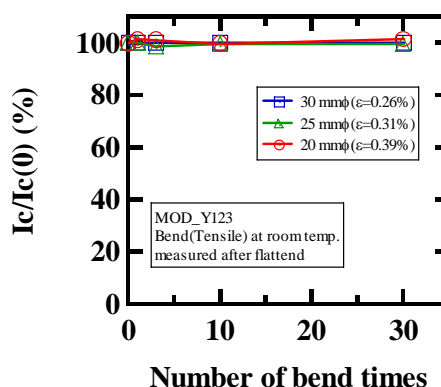


図 2.4.1-14 繰返し曲げ試験結果例

### ・熱サイクル試験

製作・敷設・保守時などに室温と液体窒素温度間で冷却と昇温が行われる。Y 系超電導線材は、熱膨張係数が異なる材料が積層された構造を有しているため、その熱膨張係数差で層間に歪みが誘起される。この歪み (熱歪み) により試料が劣化することがないかを確認するため、熱サイクル試験を実施した。試験は線材を液体窒素に浸漬冷却した後、ドライヤーで加熱して室温に戻し、その熱衝撃回数と  $I_c$  値変化を調べた。一例として、図 2.4.1-15 (a)及び(b)に IBAD-MOD 線材 (5 mm 幅) の熱サイクル試験の結果を示す。図より、250 回の熱サイクルを繰り返しても、連続ホール素子法 (Tapestar<sup>TM</sup>) による  $I_c$  分布にも通電法による  $I-V$  曲線にも試験前後で何ら変化は見られなかった。さらに別の試料においては、IBAD-PLD 線材及び MOD 線材ともに 1000 回の熱サイクル試験を実施しても劣化が生じないことを確認した。劣化しない理由は、ハステロイ<sup>TM</sup> 基板と YBCO 層間の熱歪み量は室温-液体窒素 (77 K) 間において 0.05 %程度 (限界歪み量以内) と小さいためであり、線材が均一であれば劣化することはないと考えられる。

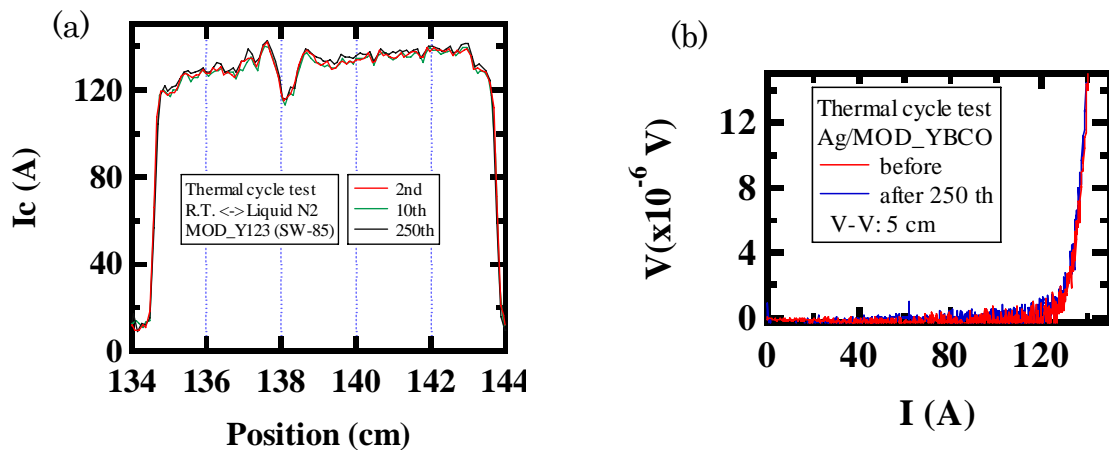


図 2.4.1-15 熱サイクル試験前後の変化 (IBAD-MOD 線材)  
(a) 連続ホール素子法による  $I_c$  分布、(b)  $I$ - $V$  曲線

高電圧ケーブル用線材は、当初 0.1 mm 厚 Cu テープをハンダで貼り付けることで行っていたが、ごくまれに、均一にハンダ付けされていない箇所が熱サイクル試験により部分剥離を起こして劣化することがあった。図 2.4.1-16 に、熱サイクル試験で劣化したケースを示す。この評価結果をケーブル開発担当者に示し、改良策としてめっきへの変更を提言した。ケーブル開発担当者は、耐候性や幅の制御性など別の観点からも変更する必要を感じており、安定化層の付け方をハンダ付けから、めっきに変更した。このような不均一性による剥離が生じている場合は、数回の熱サイクル試験でも  $I_c$  値低下が検知できる。

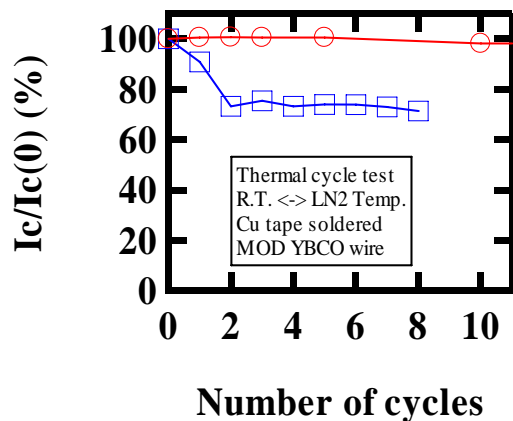


図 2.4.1-16 室温-液体窒素間  
熱サイクル試験結果例

### <応力歪みによる劣化のまとめ>

表 2.4.1-3 に、応力歪みによる劣化に関して整理した。応力・歪みの限界値は、基板材料に依存し、本プロジェクトで用いているハステロイ<sup>TM</sup>基板の場合は、限界歪みが 0.5 %以上と高いため、最大歪みを過大に見積っても 0.4 %以下であるケーブル応用に際しては、線材の組織や寸法が均一であれば劣化する可能性は低い。圧縮に関しても試験を実施し、20 MPa の圧縮でもケーブル用素線が劣化しないことを確認した。

表 2.4.1-3 応力歪みによる劣化のまとめ

劣化の可能	劣化限界	劣化機構(推定)	ケーブルでの対策
曲げ引張歪	0.5%以上	クラック	不要
圧縮応力	20MPa以上	組織破壊	不要
繰返し歪	歪限界以内では 回数依存なし	なし	不要
熱サイクル	回数依存なし	なし	不要

・温度による劣化調査

Y系超電導材料を構成している  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  結晶は、酸素の不定比性を有し、加熱することで酸素が離脱して特性変化を示すことが良く知られている<sup>(7)</sup>。一般的には、300℃以上で、酸素の離脱が明確に現れてくる。高電圧ケーブルでは、絶縁紙の乾燥(真空中、100℃-24時間)とハンダ付けによるケーブルの中間接続(230℃-20分以内)において加熱処理が行われる。しかし、この低温度での加熱による特性変化を調べた報告はあまりない。そこで、高電圧ケーブルに用いる IBAD-MOD 線材(5mm幅)の加熱試験を実施した。

・真空下加熱試験

図 2.4.1-17 に、真空下加熱試験結果例を示す。加熱条件は、真空中、100℃-100時間までとした。また、裕度を調べるため、150℃-100時間および 30mmφの曲げを印加した状態で加熱した前後の  $I_c$  値変化を調べた。その結果、5%以上の  $I_c$  低下がみられた試料はなかった。これより、絶縁紙乾燥時に特性劣化する可能性は低いと言える。

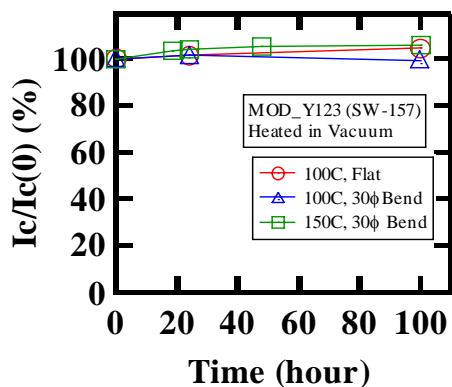


図 2.4.1-17 真空下加熱試験結果例

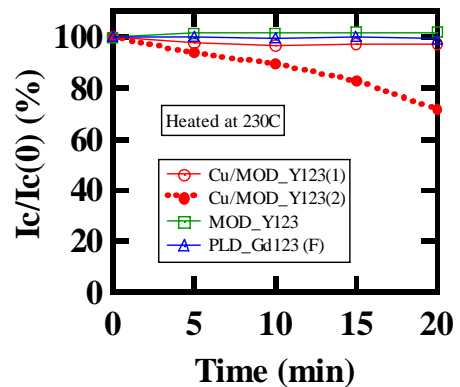


図 2.4.1-18 ハンダ付け温度(230℃)での加熱試験結果例

・ハンダ付け温度での過熱試験

また、ハンダ流し込み温度(230℃)での経時変化を調べた。通常用いられる共晶ハンダの融点は 180℃程度であり、実際の作業温度は 20-50℃程度高い温度に設定される。試験は、試料の中心 2cm を上下から加熱板で挟みこみ、5分加熱する

毎に  $I_c$  値測定を行った。その結果を、図 2.4.1-18 に示す。一部の試料を除き、この条件で劣化することはない。一部の試料で  $I_c$  値が低下した理由は、Cu めっきの不良が原因と推定しており、現在、ケーブル開発担当者らと協力して、線材のめっき前処理方法の検討による改善を実施している。

#### <温度による劣化のまとめ>

表 2.4.1-4 に、温度による劣化のまとめを記載した。一部の試料を除いて、高電圧ケーブル作製時の加熱で劣化する可能性は低いと言える。

表 2.4.1-4 温度による劣化のまとめ

ケーブル作製上の工程	劣化限界	劣化機構(推定)	ケーブルでの対策
絶縁紙の真空加熱乾燥	150℃-100時間までは劣化5%以内	酸素抜け	不要
中間接続時のハンダ加熱	230℃-20分で5%以上劣化する試料あり	酸素抜け、他	検討中

#### ・湿度による劣化調査

Y 系超電導粉末や焼結体は、水や空気中の水蒸気により劣化することが良く知られている<sup>⑧</sup>。Y 系超電導線材は、Cu や Ag の安定化層で表面が覆われているため、劣化する可能性は低いと見られていたが、予備試験により、開発段階である現状の線材では、水分により僅かではあるが経時変化することが判明した。ここで、ケーブル製作から機器製作までの間の保管がどの程度の期間可能なのかの調査を行った。考えうる最大の湿度条件として 40℃で相対湿度が 100%（雨が降っている真夏にむき出しで工場に保管した環境、水蒸気分圧: 67 hPa）を想定し、その条件における劣化時間を推定する方法を考案した。

#### ・湿度下加熱試験

試験は、電気炉内に短尺線材を設置して、67 hPa に固定した水蒸気雰囲気とし、85℃、115℃、150℃及び 180℃に試料加熱し、 $I_c$  値の経時変化を測定した。図 2.4.1-19 に、IBAD-PLD 線材を各温度で湿度下加熱試験した時の処理時間による  $I_c$  値の低下率をプロットした結果を示す。図より、ばらつきはあるものの、温度が高いほど劣化速度が速く、温度と相関があることが明らかとなった。



### ・劣化時間の推定

次に図 2.4.1-19 の結果から、各処理温度において  $I_c$  値が 5 % 低下する速度  $R$  を求め、 $\ln R$  vs  $1/T$  でアレニウスプロットすると、直線に乗ることが確かめられた。これを図 2.4.1-20 に示す。ここで、40 °C における劣化機構が 85 °C ~ 180 °C と同一であることを仮定し、最小 2 乗法で直線回帰して 40 °C における劣化速度を求めたところ、IBAD-PLD 線材の場合、40 °C-相対湿度 100 % 条件で  $I_c$  値が 5 % 劣化するには 10 年以上かかると推測された。実際には、1 年以内に製作が終了するであろうことを考えると、無視しても良いくらい劣化が遅いことが確かめられた。

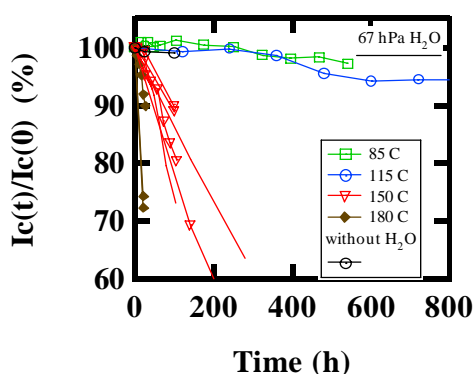


図 2.4.1-19 湿度下加熱試験結果例

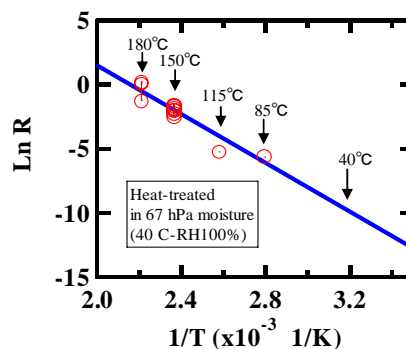


図 2.4.1-20 常温高湿度下での劣化時間の推定結果例

### ・湿度劣化試験試料の微細組織観察

JFCC では、実用線材の各種環境負荷後の微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM)により詳細に解析し、劣化機構とともにこれを抑制する手法の提案を支援した。本報告では、この内、IBAD-PLD 線材について、実使用環境を模擬した湿度劣化試験を行い、劣化した組織を走査型電子顕微鏡(SEM)および TEM により詳細に解析した結果を報告する。観察領域は、レーザ加工切断面側であり、MO 観察結果からも超電導特性が劣化していると判断された領域である。図 2.4.1-21 に、湿度劣化試験後におけるレーザ切断側の SEM 断面写真を示す。切断面からおよそ 50  $\mu\text{m}$  程度 (太線矢印で示す) まで GdBCO 層が変質している。さらに、変質した組織の詳細な組織観察を行うため、TEM を用いた。図 2.4.1-22 に図 2.4.1-21 の太線で示す領域近傍の TEM 像と TEM 像の A、B 領域の電子回折図形を(a)、(b)に示す。湿度劣化試験により変質した領域は多結晶になっていることが判明した。(形成された多結晶については、今回の観察から全て特定できていないが、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  等が形成されていると考えられる。) B の領域では c 軸配向結晶を保っている。耐久試験により、この領域では中間層の  $\text{CeO}_2$  層、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  層およびハステロイ™ 基板の構造は変化していない。以上のように湿度劣化試験後の線材の組織観察から、超電導特性が劣化した原因の一つを特定することができた。これらの劣化を抑制するには、水蒸気が超電導層に直接触れないように、線材端を何らかの方法で覆うことが必要であると考えられる。



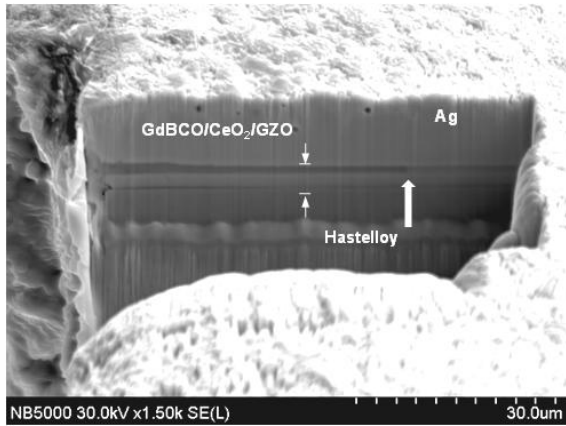


図 2.4.1-21 湿度劣化試験後のレーザ切断側の SEM 断面写真

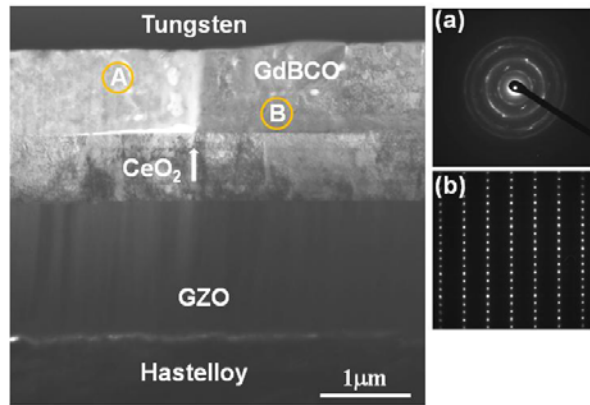
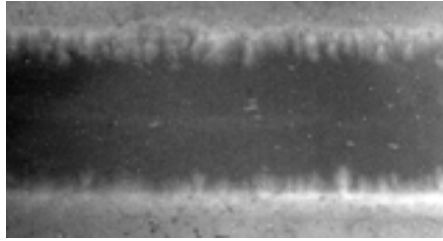


図 2.4.1-22 図 2.4.1-21 の太線領域近傍の TEM 像及び電子回折像(a)A 領域、(b)B 領域

### ・劣化機構の推定

水蒸気による線材の劣化機構を調べるにあたり、連続ホール素子法 (Tapestar™) による長手方向  $I_c$  値の分布測定、MO 観察による超電導の均一性評価、表面 SEM 観察を行うとともに、JFCC により劣化箇所断面 SEM 観察及び TEM による構造評価を実施した。前述したように、Ag 安定化層を付加した後に線材幅を要求値に合わせるためにレーザ切断した試料に関しては、劣化は切断面から生じている様子が検出された。これは、切断により、Ag で覆われずに YBCO 超電導層が露出したために劣化しやすい箇所となったものと考えられる。一方、未切断試料および Ag 安定化層の上に Cu をめっきした試料においては、試料の所々に点状の劣化部が広がった様子が MO 観察により見られた。これを図 2.4.1-23 に示す。ここで、表面観察より、Ag 安定化層にはピンホールや低密度に見える箇所が観察されたことから、切断面のみならず、これらの欠陥からも水蒸気が侵入し劣化が生じる機構を推定した。前述した劣化時間の推定において、通常の線材であれば、常温高湿度下においても長時間の保持が可能であることを示したが、外気に露出する箇所 (欠陥など) を完全になくすことにより、さらに耐湿性が向上するものと考えられる。

(a)



(b)

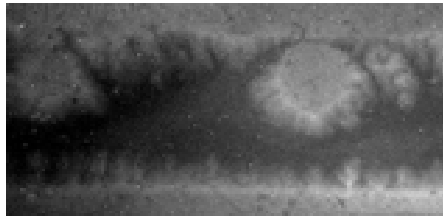


図 2.4.1-23 湿度劣化前後の MO 観察像  
(IBAD-MOD 線材)

(a) 劣化前 (b) 湿度劣化後 (150 °C-220 h 後)

<湿度による劣化のまとめ>

表 2.4.1-5 に、湿度による劣化のまとめを示す。ここで、高温における劣化速度を調べることで、常温での劣化速度を推定する方法を考案した。また、PLD 線材では常温高湿度下で線材を保管しても1年以内に5%以上劣化する可能性は低いことが確認できた。ただし、加工方法（めっき、切断）や製作方法により、劣化しやすい線材も存在する。これらに関しては、Ag 層を厚くすることで改善が可能かどうか検討を進めている。また、高湿度下で保管しない等の配慮が必要と考えられる。

表 2.4.1-5 湿度による劣化のまとめ

劣化の可能性	劣化限界	劣化機構(推定)	ケーブルでの対策
保管時の湿度	5%劣化するのに、最大40°C-相対湿度100%で9年以上(ただし劣化速度が速い線もある)	安定化層のポア・粒界などを通して浸透した水蒸気と超電導相・不純物相との化学反応	通常は不要(劣化が早い線は、Ag厚みなど変更し試験中)

表 2.4.1-6 に、ケーブル作製・運転・保守・事故環境条件と線材の劣化限界値の対比を示す。これより、ケーブル作製から運転の条件では、全て限界値以内であり、十分な裕度があることが確かめられた。ここで、基本的な判定には、材料の不均一性や偶発的な欠陥が原因とみなされるデータは取り除いているが、1回でも不良を示した測定結果が出た場合は、念のため例外ありと但し書きをした。

表 2.4.1-6 ケーブル環境条件と線材の劣化限界値の対比

原因	劣化の可能性	ケーブルでの条件	ケーブル用線材の判定、劣化限界値
電流	通電	$I_c$ の50%以下	$I_c$ 以下で劣化なし
	過電流	素線1本あたり最大412 A・0.6 sec	問題なし。 $I_c$ に対して3.8倍、想定過電流に対して1.5倍の裕度
機械	熱サイクル	室温-液体窒素温度の熱サイクル, 30回	問題なし (例外あり)
	歪	最大0.39% (20 mm $\phi$ )	問題なし、歪0.5%以上 (例外あり)
	繰返し歪	0.1%の曲げ、8回、引張り、圧縮曲げ	歪限界以内では無し
	圧縮	2 MPa	問題なし、20 MPa以上
温度	真空加熱乾燥	真空中、100 °C・24 h	問題なし。150 °C・100時間までは $I_c$ 劣化5%以内
	ハンダ加熱	230 °C・20分以内	通常は問題なし (一部例外あり)
湿度	保管時の湿度	最大40 °C・RH100%、数ヶ月以上	一例として9年以上 (例外あり)

・ 275 kV 高電圧ケーブル用線材の耐久性試験条件

上述の検討に基づいて、ケーブル製作・運転環境から導きだされた要求条件とそれら各々の劣化機構から、耐久性試験項目及び試験条件の概要を表 2.4.1-7 に示す。試験項目には線材構造変更時に確認試験を実施する必要がある項目を抽出した。また、全数検査するか、抜取り検査するか等、実際の運用に関しては、今後もケーブル開発担当者らと密に連携をとりながら進めていく。

表 2.4.1-7 275 kV 高電圧ケーブル用線材の耐久性試験条件

大項目	試験項目案	試験方法	判定方法
電流	過電流試験	想定最大過電流値412 A・0.6 sec (63 kV・0.6 sに対応する1本あたりの電流値) から数A毎に電流を増加させ、 $I_c$ が5%以上低下する電流値を計測	想定過電流値に対する裕度が1.2倍以上あること
歪	繰返し熱サイクル試験	室温-液体窒素のサイクル3回で $I_c$ 測定	1回目と3回目に変化がないこと。(試験後の $I_c$ 低下が5%以内)
	限界歪確認試験	20mm $\phi$ に曲げ履歴を加えた後、フラットに戻して $I_c$ 測定し、前後の $I_c$ 低下が5%以内(別途、曲げ歪- $I_c$ 曲線取得)あるいは、Goldaker方式等で引張方向の歪 vs $I_c$ 測定を行い、20 mm $\phi$ までの可逆歪と $I_c$ 低下率を測定するとともに可逆限界値を測定する。	20mm $\phi$ での $I_c$ 低下率が5%以内でかつ可逆であること
加熱	ハンダ温度加熱試験	大気中、230 °C・20分間加熱した前後の $I_c$ 測定	試験後の $I_c$ 低下が5%以内
湿度	湿度劣化試験	40 °C・RH100%相当の加湿環境下において、150 °C・10時間の熱処理を行った前後の $I_c$ 測定	試験後の $I_c$ 低下が5%以内

### (b) 配向基板-PLD 線材の経時・経年変化

配向基板-PLD 線材に対して経時経年特性を把握する目的で、66 kV 大電流ケーブルの製造環境および運転環境の把握を行い、想定された環境に対応した配向基板-PLD 線材の試験方法の調査を行った。表 2.4.1-8 に 66 kV 大電流ケーブル用線材の保存・環境条件の典型例を示す。

表 2.4.1-8 66 kV 大電流ケーブル用線材の保存・環境条件

環境	項目	条件
線材保存	温度	室温
	湿度	40 -100 %
	保存期間	1 年間
	$I_c$ 測定	熱サイクル (常温-77 K)
	線材巻替	曲げ径 100 mm
ケーブル製造	温度	室温 (-10 °C~50 °C程度)
	湿度	40 -100 %
	曲げ	直径 45~50 mm
	巻き線時曲げ	直径 45 mm 相当 (引張り張力 1 kgf)
	断熱管真空引き	真空、最大 100 °C -10 日間程度
	側圧	最大 15 kg/m 程度
敷設	温度	室温- 65 K
	長期線材歪み	最大 0.3 % (引張り)
運転	熱サイクル	室温-液体窒素温度
	圧力	0.2-1 MPaG (液体窒素加圧)
	過電流	31.5 kA-2 sec

上記内容を基にすると、線材レベルにおいて配向基板-PLD 線材の経時経年変化を評価するための基本的な超電導特性試験内容は、主に以下の 4 項目にまとめられる。

- 1) 湿度、温度、真空による超電導特性 ( $T_c$ ,  $J_c$ ,  $I_c$ 等)
- 2)  $I_c$ の熱サイクル特性 (液体窒素温度~100 °C)
- 3)  $I_c$ の歪み依存性 (圧縮 : 0.15 %、引張り : 0.3 %、スパイラル曲げ歪み (Cu フォーマに線材をらせん状に巻きつけた際の捻り方向の歪み) 等)
- 4)  $I_c$ の過電流特性

経時経年特性評価に用いた配向基板-PLD 線材の諸元の典型例を表 2.4.1-9 に示す。本線材を用いて、上記 4 項目に対応する環境下での経時特性評価を行い、経時変化主要因となる環境影響を調査した。

表 2.4.1-9 配向基板-PLD 線材の諸元と特性

構成	材料	作製プロセス	諸元
配向基板	クラッド基板	クラッド加工 配向化熱処理	厚さ 120 $\mu\text{m}$ 幅 30 mm
中間層	CeO <sub>2</sub> (第一中間層)	RF スパッタ法	膜厚 100 nm
	YSZ (第二中間層)		膜厚 200 nm
	CeO <sub>2</sub> (第三中間層)		膜厚 70 nm
超電導層	GdBCO	PLD 法	膜厚 2~3 $\mu\text{m}$
保護層	Ag	DC スパッタ法	膜厚 2~8 $\mu\text{m}$
細径加工	Ag 被覆までの線材	機械式スリット	30 mm 幅→2 mm 幅/4 mm 幅
安定化層	Cu	電界めっき法	10、20 $\mu\text{m}$
臨界電流 $I_c$ (77 K,s.f.)			$I_{c2}$ (2 mm 幅線材の $I_c$ 値) = 36~45 A $I_{c4}$ (4 mm 幅線材の $I_c$ 値) = 80~100 A

まず、 $I_c$  値の湿度、温度、真空による特性調査を実施した結果を、図 2.4.1-24 および 25(a),(b)に示す。真空下の加熱による  $I_c$  特性は、3 種の条件 (100 °C、150 °C、100 °Cで 30 mm $\phi$ 曲げ) のいずれにおいても特性変化は無かった。一方、湿度下 (67 hPa の H<sub>2</sub>O) の加熱による  $I_c$  特性調査では、室温から 80 °C までは 600 時間経過後においても著しい  $I_c$  値の変化はなかったが、115 °C 以上の温度条件では温度の増加とともに時間経過に伴って  $I_c$  値の低下が観測された。また、IBAD 線材と同様に劣化速度をアレニウスプロットして 40 °C-相対湿度 100 %において 5 %劣化する時間を見積もったところ約 9 年かかると見積もられた。

しかしながら、今回  $I_c$  値低下が観測された条件は、表 2.4.1-8 に示す線材の保存・環境条件を大きく超えており、ケーブル用線材の想定された湿度、温度、真空下においては、経時経年変化は生じないと考えられる。

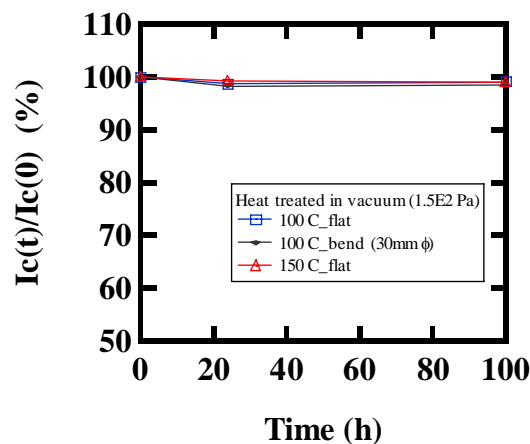


図 2.4.1-24 真空下の加熱による  $I_c$  特性変化

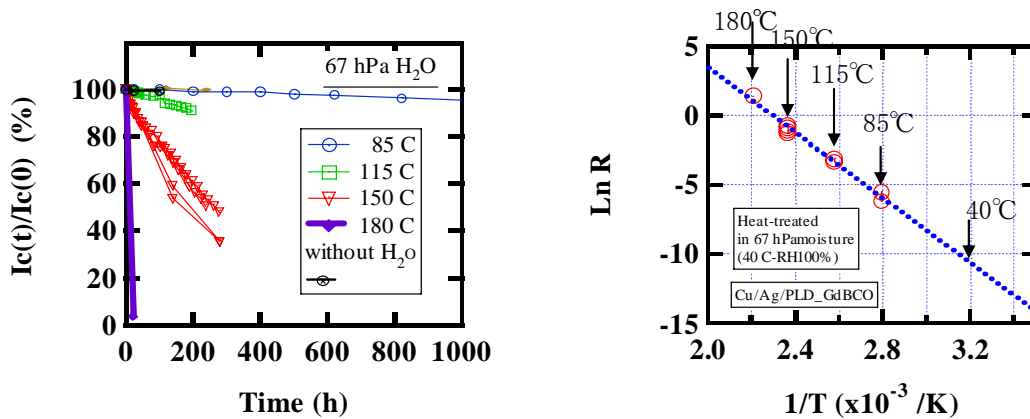
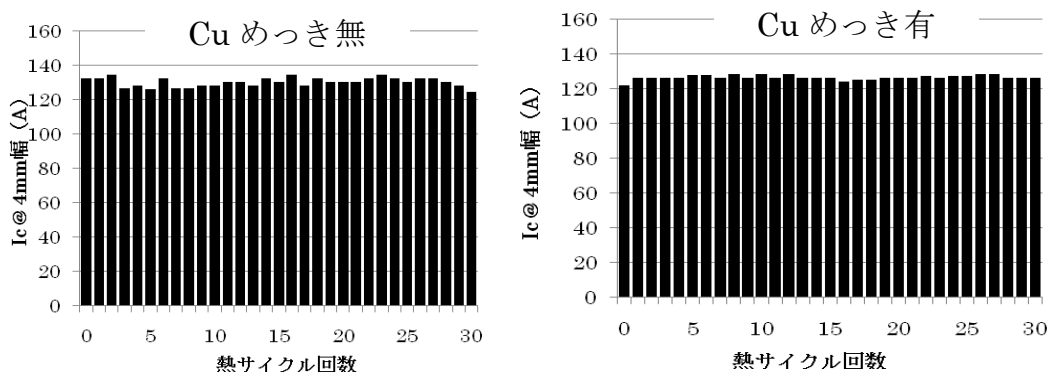


図 2.4.1-25  $I_c$  値の湿度および温度による変化

- (a) 湿度下の加熱による  $I_c$  特性
- (b) 常温高湿度下での劣化時間の推定

次に、線材  $I_c$  値の熱サイクル特性について調査した。試験は、線材保存および運転条件を模擬して、室温と液体窒素温度の間を多数回の熱サイクル履歴を印加させながら  $I_c$  値の変化を調査した。試験結果を図 2.4.1-26 に示すが、30 回までの熱サイクル試験では、 $I_c$  値の変化は無く、また安定化 Cu の有無に対する影響も無かった。運転開始時以降は、室温から液体窒素温度までの熱サイクルはケーブルメンテナンス時の昇温に対応するが、ケーブル敷設後の運転開始以降の熱サイクルは 30 回より少ないと考えられることから、本試験結果により配向基板・PLD 線材の基本的な熱サイクル耐性が確認された。

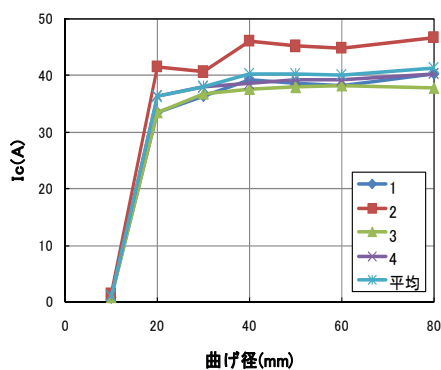


(a)安定化 Cu 無の線材 (b)安定化 Cu 有の線材

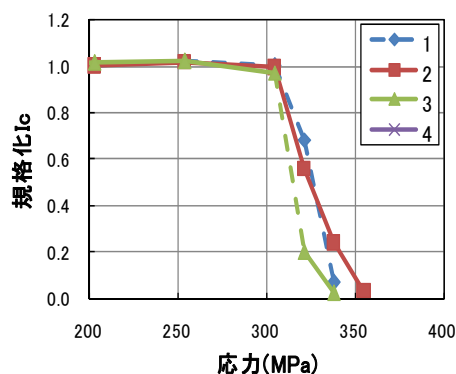
図 2.4.1-26  $I_c$  値の熱サイクル特性 (室温～液体窒素温度)

$I_c$  値の歪み依存性は複数の評価法により実施した。まず基本的な線材の  $I_c$ -機械的特性は、室温で線材に単純曲げ歪みおよび引張り張力を印加し、その後  $I_c$  値を測定する手順で、これらの歪みおよび張力を増加させ  $I_c$  値が低下する領域まで試験を実施した (図 2.4.1-27)。これらより曲げ強度限界は  $20\text{ mm}\phi$ 、引張り強度限界は  $300\text{ MPa}$  であることを把握するとともに、実際のケーブル製造条件に比較して線材単体としては十分な裕度を有していることが確認された。また、スパイラル曲げ歪み特性については、大電流ケーブル構造を模擬したフォーマ径 ( $16\text{ mm}\phi$ )

を用いてピッチ（線材が一回りする距離）を変化させ、 $I_c$  値が低下し始める最小スパイラルピッチが 100 mm であることを把握した（2.2.2-1 参照）。ケーブル製造ではこれら限界値レベルで製造することは考えられず、一定の裕度を維持することで経時経年変化に備える必要がある。



(a)  $I_c$  の単純曲げ歪み特性



(b)  $I_c$  の単純引っ張り特性

図 2.4.1-27  $I_c$  の機械的特性

$I_c$  値の過電流特性は、31.5 kA、2 秒の過電流がケーブル導体に流れた場合に対応した評価が必要となる。本評価では、超電導線材 1 本に流れる電流波形を解析で求め、線材に印加する交流電流のピーク値を徐々に大きくし、 $I_c$  劣化が開始する  $I_{peak}$  を調査した。さらにこの  $I_{peak}$  未満で最大 30 回までの繰り返し過電流を流して  $I_c$  値の低下が無いことを確認した（2.2.2-3 参照）。これらの試験では、安定化 Cu の厚みを 10  $\mu\text{m}$  及び 20  $\mu\text{m}$  の 2 水準で行った。その結果、想定される最大事故電流に対し 1.5 倍以上の裕度をもち、 $I_{peak}$  未満での劣化は無いことが明らかになった。

一方、磁気ナイフ法（京都大学）やホール素子顕微鏡法（九州大学）を用いた線材の特性分布評価や電磁気挙動評価も実施した。さらに、切断加工の影響による影響も明らかにし、ケーブル耐久試験条件として試験項目や試験条件を決定するための基礎データを得た。これらを図 2.4.1-28 および図 2.4.1-29 に示す。

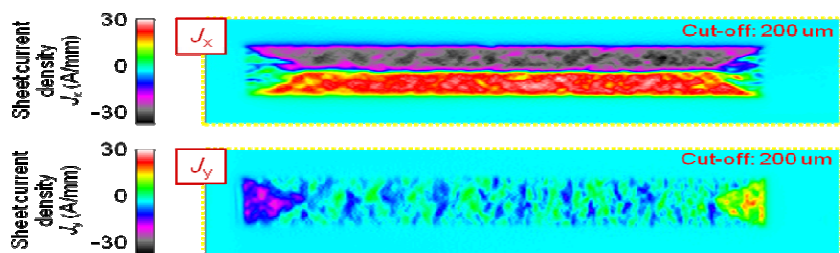
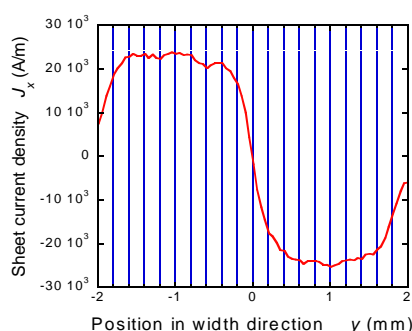
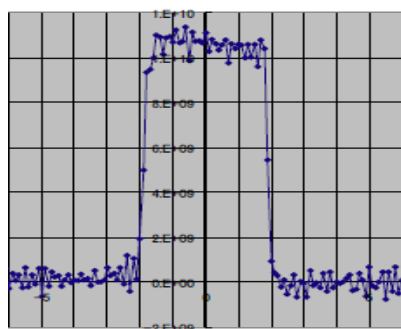


図 2.4.1-28 ホール素子顕微鏡法による電磁気特性分布評価





1) 磁気ナイフ法

2) ホール素子顕微鏡法

図 2.4.1-29 切断加工を施した細径線材の  $I_c$  値分布特性

### ・66 kV 大電流ケーブル用線材の耐久性試験条件

上述の検討に基づいて、ケーブル製作・運転環境から導きだされた要求条件とそれら各々の劣化機構から、耐久性試験項目及び試験条件の概要を表 2.4.1-10 に示す。線材構造を変更した際には、確認試験を実施する必要がある項目を抽出した。ここで、試験項目は、一連の試験結果から、線材の偶発的な欠陥由来の劣化を含む何らかの劣化を検出できた項目を取り上げた。ただし、本質的なところで、試験で検知している要因が重なっていることも考えられる。また、全数検査するか、抜取り検査するか等、実際の運用に関しては、今後もケーブル開発担当者らと密に連携をとりながら進めていく。

表 2.4.1-10 66 kV 大電流ケーブル用線材の耐久性試験条件案

大項目	試験項目案	試験方法	判定方法
電流	過電流試験	想定最大過電流値320 A・2 sec (想定過電流31.5 kV・2 secに対応する1本あたりの電流値) から数A毎に電流を増加させ、 $I_c$ が5 %以上低下する電流値を計測	想定過電流値に対する裕度が1.2倍以上あること
歪	繰返し熱サイクル試験	室温-液体窒素のサイクル3回で $I_c$ 測定	1回目と3回目で変化がないこと。(試験後の $I_c$ 低下が5 %以内)
	限界歪確認試験	20mmφに曲げ履歴を加えた後、フラットに戻して $I_c$ 測定し、前後の $I_c$ 低下が5 %以内(別途、曲げ歪- $I_c$ 曲線取得)あるいは、Goldaker方式等で引張方向の歪 vs $I_c$ 測定を行い、20 mmφまでの可逆歪と $I_c$ 低下率を測定するとともに可逆限界値を測定する。	20mmφでの $I_c$ 低下率が5 %以内でかつ可逆であること
加熱	ハンダ付け温度加熱試験	大気中、230 °C・20分間加熱した前後の $I_c$ 測定	試験後の $I_c$ 低下が5 %以内
湿度	湿度劣化試験	40 °C・RH100 %相当の加湿環境下において、150 °C・10時間の熱処理を行った前後の $I_c$ 測定	試験後の $I_c$ 低下が5 %以内

#### (4) 成果のまとめ

本研究開発項目では、30年以上という電力機器の耐用年数の間に超電導体の劣化が生じないことを確かめることを目的に、保存環境や運転環境を模擬した様々な環境下に線材を保存し、 $I_c$ 等の特性の経時・経年変化の評価を行うとともに、劣化機構の解明やその抑制方法の検討を行った。本期間中は、中間目標であるケーブル耐久試験条件としての試験項目や試験条件の決定をめざし、主としてケーブル用の線材素線の劣化を引き起こす負荷の限界条件や裕度を明らかにした。以下に主な成果をまとめる。

- ・高電圧ケーブル、大電流ケーブルについて、製作担当へのヒアリングにより、ケーブルの製作、敷設、運転、保守時に素線が受ける負荷の種類と条件を抽出し、これをもとに通電・過電流、応力歪み、加熱、湿度という負荷に対する試験項目と試験方法を決定した。
- ・局所的  $I_c$  値劣化のある IBAD-MOD 線材に対し、 $I_c$  値を大きく超える交流電流通電を 1000 時間行っても、 $I-V$  特性の変化は全く観測されなかった。これにより通常の  $I_c$  値以下の運転では素線の劣化が生じる可能性はないと判断される。
- ・事故電流を想定した交流過電流試験において、大電流ケーブル用 Cu めっき素線は、 $I_c$  値に対し 2.8 倍、想定される最大事故電流に対し約 1.5 倍の裕度をもつことが明らかになった。また、高電圧ケーブル用 Cu めっき素線は、 $I_c$  値に対し 3.8 倍、想定される最大事故電流に対し約 1.5 倍の裕度をもつことが明らかになった。
- ・パルス電流印加実験により、素線が 500 K 程度まで温度上昇したときに劣化し、その劣化は熱歪みによるクラック生成に起因する可能性が高いことが明らかになった。本プロジェクトのケーブルの設計では、事故電流による温度上昇は 200 K 以内に抑えられることが確認されており、素線が劣化する可能性はないと考えられる。
- ・室温引っ張り試験、繰り返し曲げ試験において、素線の可逆歪み限界（IBAD 線材の場合は 0.6 %程度）を越えない歪みを繰り返し加えても劣化は生じず、ケーブル製作時の最大歪み 0.39 %に対し十分な裕度があることがわかった。室温と液体窒素温度間の熱サイクルでの熱歪み量は 0.05 %程度と小さく、劣化は生じない。ただし、Cu シートをハンダで貼り付けた線材では一部に劣化が観測され、ハンダ貼り付けの不均一に起因することが判明したため、Cu めっきに変更した。
- ・素線は 150 °C、100 時間の真空中加熱試験によっても劣化せず、100 °C、24 時間というケーブル製作時の乾燥工程での熱処理に対し十分な裕度をもつ。
- ・ハンダ付け温度（ハンダ融点 180 °C）での加熱試験において、230 °Cでも素線の劣化は生じない。一部の Cu めっきした素線で劣化が見られたが、めっきの不良が原因と推定された。
- ・配向基板-PLD 線および IBAD-PLD 線材において、素線は Cu めっき等で表面が覆われている、いないにかかわらず、100 °C以上の高温、高湿度化で劣化する。

$I_c$  値の劣化速度はアレニウス式に従い、最悪の素線の保管条件 40 °C、相対湿度 100 %においても  $I_c$  値が 5 %劣化するのに 9 年以上を要することが明らかになった。

- これらの検討により、現状の素線はケーブル開発で想定されているケーブル製作・運転・事故・保守環境条件に比べ十分高い裕度を持ち、素線劣化の可能性は極めて低いことがわかった。一方、素線の作製条件や仕様を変更した際に確認すべき素線に対する耐久性試験項目、試験方法、判定条件をこれらの結果に基づき提案した。

これまで、Y 系超電導線材の経時経年変化を実用機器の利用環境にあてはめて劣化の原因と対比しながら系統立てて調べられたことはなく、これが初めての系統立った研究報告といえる。本項で得られた結果は、他の機器応用の条件に当てはめて整理しなおすことにより、その機器独自の項目を追加、修正するだけで、適用可能な汎用性のある手法や考え方を提案しており、非常に有用な成果といえる。また、ケーブル用に適した線材への修正提案などを実施しており、ケーブル開発にも貢献した。

表 2.4.1-11 に、中間目標とその達成状況を記す。中間目標：「ケーブル耐久性試験条件としての試験項目や試験条件を決定する」に対し、ケーブル用線材がケーブル製作～運転条件において受ける各種のストレス（電流、機械歪み、熱サイクル、加熱、保管中の湿度）に対し、線材自体の劣化条件（ストレスの限界量）とケーブルにおける条件からの裕度を明らかにし、さらに劣化原因の推定を行なった。その結果、現ケーブルの条件では、一部の例外を除き現仕様の線材自体が劣化することはないことを確認するとともに、線材仕様に変更された場合などに検査すべき試験条件案を定めた（表 2.4.1-7 および表 2.4.1-10 参照）。これを受けて、ケーブル開発では、線材自体が劣化することはないという前提を再確認することができ、ケーブル化技術開発の短絡試験およびシステム検証のシステム設計など耐久性に関わる試験条件の設定を行った（参照：2.2.2 275 kV 高電圧ケーブル化技術の開発 2.2.2-8 項の表および 2.2.1 66 kV 大電流ケーブル化技術の開発 表 2.2.1-18）。このように、本項で得られた結果は、ケーブルシステム開発に貢献しており、本開発項目の中間目標は達成されたものと考えられる。

表 2.4.1-11 中間目標とその達成状況

ケーブル 耐久性試 験条件と しての試 験項目や 試験条件 を決定す る。	ケーブル製作～運転条件において、線材が受ける各種のストレス（電流、機械歪み、熱サイクル、加熱、保管中の湿度）に対し、線材自体の劣化条件（ストレスの限界量）とケーブルにおける条件からの裕度を明らかにし、さらに劣化原因の推定を行った。その結果、現ケーブルの条件では、一部例外を除き現仕様の線材自体が劣化することはないことを確認するとともに、線材仕様が変更された場合などに検査すべき試験条件案を定めた（参照：表2.4.1-7および表2.4.1-10）。本項で得られた結果は、ケーブルシステム検証のシステム設計に生かされている。（参照：2.2.2 275 kV高電圧ケーブル化技術の開発 2.2.2-8項の表および2.2.1 66kV大電流ケーブル化技術の開発 表2.2.1-18）	◎ 達成
--	---	---------

◎：中間目標達成      ○：H23年3月末までの中間目標達成が見通せている  
 △：H23年3月末中間目標達成には技術開発の大きな進展が必要

#### (5) 最終目標達成の見通し

最終内部目標「各種機器の耐久性試験」では、改良されたケーブル用線材の耐久性試験を進めるとともに、変圧器および SMES に関しても、ケーブルとは異なる環境条件あるいは線材構造において、経時変化評価と劣化限界を評価する必要がある。方法論が今回でほぼ確立するとともにケーブルとの共通項目もかなりあり、今回の成果が最終目標達成にも十分活かすことができると考えられる。ただし、それぞれの機器に独特な環境条件もある。具体的には、変圧器では、スクライブ（溝）加工された分割線材が用いられており、SMES では、高磁場、繰返し歪みやフープ力、温度条件などに関しても試験方法を提案していく。

#### 引用論文リスト

- (1) A. Ishiyama, Y. Nishio, H. Ueda, N. Kashima, M. Mori, T. Watanabe, S. Nagaya, M. Yagi, S. Mukoyama, T. Machi, Y. Shiohara, “Degradation Characteristics of YBCO-Coated Conductors Subjected to Overcurrent Pulse” IEEE Trans. Appl. Supercond., vol.19, No.3 (2009) 3483-3486
- (2) N. Sakai, K. Nakao, Y. Hato, X. Wang, A. Ishiyama, T. Kato, M. Yagi, Y. Aoki, S. Lee, N. Chikumoto, Y. Ichikawa, N. Fujiwara, K. Tanabe, ” Understanding of deterioration phenomenon for RE123 coated conductors” Abstracts of CSJ Conference, spring, No. 1A-p05 (2010) 15
- (3) N. Cheggour, J. W. Ekin, Y.-Y. Xie, V. Selvamanickam, C. L. H. Thieme, D. T. Verebelyi, “Enhancement of the irreversible axial-strain limit of Y-Ba-Cu-O-coated conductors with the addition of a Cu layer” Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 212505

- (4) Y. Sutoh, K. Kakimoto, N. Kaneko, Y. Iijima, T. Saitoh, "Mechanical bending property of YBCO coated conductor by IBAD/PLD" *Physica C* 426-431 (2005) 933-937
- (5) N. Cheggour, J. W. Ekin, C. L. H. Thieme, Y.-Y. Xie, "Effect of Fatigue Under Transverse Compressive Stress on Slit Y-Ba-Cu-O Coated Conductors" *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 17 (2007) 3063-3066
- (6) S. Bamba, Y. Tanaka, T. Ando, H. Ueda, A. Ishiyama, Y. Yamada, Y. Shiohara, "Fatigue tests of YBCO coated conductors" *J. Phys. Conf. Ser.* 97 (2008) 012170
- (7) M. Klaser, J. Kaiser, F. Stock, G. Muller-Vogt, A. Erb, "Comparative study of oxygen diffusion in rare earth REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> single crystals (RE=Y, Er, Dy) with different impurity levels" *Physica C* 306 (1998) 188-198
- (8) J-P. Zhou, J.T. McDevitt, "Reaction of the oxygen-deficient YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> phase with water" *Solid State Comm.* 86 (1993) 11-14

## 2.4.2 磁場中高臨界電流( $J_c$ )線材作製技術開発 (ISTEC、中部電力、古河電気工業、JFCC、昭和電線ケーブルシステム、名古屋大学、九州大学、九州工業大学、新潟大学、上智大学、物材機構、核融合研究所、大阪大学、理化学研究所、東京工業大学、ロスアラモス米国立研究所)

### (1) 研究開発目標

本項では、高磁場中(~11 T)での応用となる SMES、及び比較的低磁場(~0.1 T)ながら垂直磁場成分が関与するソレノイドコイルが想定されている超電導変圧器等の応用を想定し、磁場中高臨界電流線材作製技術開発を目標とする。

具体的な数値目標としては SMES 応用を想定した 30 A/cm-w@77 K, 3 T-50 m、及び変圧器応用を想定した 300 A/cm-w@65 K, 0.02 T-50 m が中間目標として設定されている。さらに最終目標はそれぞれ、50 A/cm-w@77 K, 3 T-200 m、及び 400 A/cm-w@65 K, 0.1 T-100 m である。またコストに関してはすべてにおいて技術コスト 3 円/Am 未満の実証が課せられている。

開発手法としては、「超電導応用基盤技術研究開発 (第Ⅱ期)」プロジェクトの成果を踏まえ、磁場中臨界電流の向上をめざす。また PLD 法、MOD 法、MOCVD 法のそれぞれに適した人工磁束ピン止め点 (以後、人工ピン止め点と記述) 導入法を開発する。さらに従来の開発方針よりさらに広い視野から高不可逆磁場材料の探索及び開発を行い、より広い温度・磁場領域において高性能を持つ線材の開発をめざす。またこれらの技術開発を効率化するためにミクロからマクロにわたる各種評価法を開発する。

### (2) 研究の経緯及び実施体制

PLD 法については、「超電導応用基盤技術研究開発 (第Ⅱ期)」プロジェクトの成果を踏まえ、MgO 基板上において極低コスト技術開発と両立することを優先し、臨界温度( $T_c$ )低下の危惧のない人工ピン止め点導入を用いず高  $J_c$  化、厚膜高  $I_c$  化を主体として中間目標達成をめざすこととした。低コスト化については 2.4.5 項で中間層、各種超電導層作製コスト削減技術開発を行っている。中間目標実証には上記低コスト化の技術開発の成果を踏まえ、高  $I_c$  化及び長尺化実現のための開発検討を行うこととした。

MOD 法については、前プロジェクトにおいて、(Y/Sm)BCO の混晶材料中に人工ピン止め点を微細分散させることにより磁場中の  $I_c$  値が向上し、さらに  $I_c$  値の角度依存性が小さくなることが明らかになっている。本プロジェクトではこの知見を受け、前プロジェクトで開発した TFA-MOD による Y/RE 混晶材料の組成最適化や人工ピン止め点の最適材料、添加量を検討することにより磁場中特性を改善することを試みた。また、本プロジェクトでは ISTEC と昭和電線が共同で開発を行い、ISTEC で MOD 原料の開発、仮焼・本焼の基礎技術を主に検討し、本焼技術については前プロジェクトで Batch タイプの本焼炉を開発し 500 m-300 A/cm-w

級の長尺 Y 系超電導線材作製が可能な技術を有する昭和電線が Y(RE)混晶材料の本焼技術開発を主とした長尺化技術の検討を担当することとした。

MOCVD 法については、Y を Gd で置換した Y(Gd)BCO 線材に Zr を添加する手法で、超電導層中に BaZrO<sub>3</sub> (以後、BZO と記述) 等の有効なピン止め点を導入することにより、超電導線材の磁場中特性の改善を試みている。

実施体制としては、PLD 超電導層作製プロセス((a-1)i)、MOD 超電導プロセス((a-2)i)に関しては、主として ISTECC が担当し、これを、微細組織観察技術により JFCC ((a-2) iv) が支援する。MOD 超電導プロセスに関しては、特に長尺プロセス開発に関して SWCC が実施する((a-2) ii))。プロセス基礎に関しては、PLD 法に関して名古屋大学((a-1) ii) が MOD 法に関しては、九州大学電磁特性評価技術で九州大学((a-2) iii) が支援する体制である。一方、MOCVD 法による、超電導層作製プロセス開発では、中部電力、古河電気工業((a-3) i) 及び ii)) が担当している。

磁場中特性向上をめざした超電導膜の評価としては、膜厚依存や低異方性膜の電磁氣的解析を九州工業大学((a-4) i)) が、その組織の三次元観察を九州大学((a-4) ii)) が実施し、その他磁束ピン止め力評価や  $J_c \cdot B \cdot T \cdot \theta$ 、 $n$  値などの評価は、九州工業大学、九州大学、東北大学(((a-4) iii~vi)) で実施し、直流磁場下での機械特性や繰り返し応力耐性、導体化対応性などは、上智大学、新潟大学、核融合研究所で実施する体制である。さらには、高不可逆磁場材料の開発では、Cu 系の改良プロセス開発を主に ISTECC が((b-1) i)) が行い、JFCC が微細組織観察技術により((b-1) ii) 開発支援を行なっている。量子線照射等でのピン形状の影響検討((b-1) iii) や、微量添加によるキャリア濃度調整((b-1) iv) は、理研及び大阪大学が担当し、電磁氣的特性評価は九州大学及び LANL とともに研究を共同実施している。さらには、最近発見された、異方性の小さな Fe 系超電導材材料の評価を ISTECC 及び東京工業大学で行なうことで((b-1) vii) 及び ((b-1) viii)) 線材開発の指針探索を行うこととしている。

### (3) 具体的成果

#### (a) 人工ピン止め点導入関連技術開発

##### (a-1) PLD 法による磁場中特性改善技術開発

###### i) PLD 法による長尺線材磁場中特性改善技術開発

「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトで特性向上技術開発において得られた磁場中特性の開発成果を表 2.4.2-1 に示す。ここでは、IBAD-GZO 基板上において BZO 人工ピン止め点の導入を行ない、磁場中  $I_c$  値として 30 A/cm-w@77 K, 3 T という高特性を長さ 60 m で実証している。

この結果を本プロジェクトの目標と比較した場合、磁場中  $I_c$  向上技術と IBAD-MgO 基板導入を含めた極低コストとの両立が課題となる。



表 2.4.2-1 前プロジェクトでの磁場中特性成果

IBAD 種類	GZO 基板
ピン種類	BZO
長さ	60 m
$I_c@77\text{ K}$	300 A/cm-w@s.f.
	30 A/cm-w@3 T

表 2.4.2-2 磁場中  $I_c$  向上&極低コスト両立のアプローチ

	メリット	デメリット
ピンなし	MgO 基板導入により、極低コストクリアの見込み	磁場中 $I_c$ 低下率が比較的大きい
BZO ピン	GZO 基板上で 30 A/cm-w@77 K, 3 T クリアの実績	自己磁場中 $I_c$ 低下により極低コストクリアが困難

表 2.4.2-2 は磁場中  $I_c$  向上&極低コスト両立実現のアプローチとしてピン止め点なしと BZO 人工ピン止め点導入の比較である。極低コスト化を単独で考えた場合、BZO 人工ピン止め点導入での実現が困難となる一方、人工ピン止め点の導入なしにおいても厚膜化による磁場中特性向上が見込めることが明らかになった((a-4)磁場中線材評価 i)参照)。そこで、中間目標に対しては、MgO 基板上において極低コスト技術開発と兼ねることが可能な人工ピン止め点の導入なしでの高  $J_c$  化、厚膜高  $I_c$  化により目標達成をめざすこととした。

その際、厚膜化は単純に自己磁場中での  $I_c$  値の向上だけではなく、要素ピン力の増大も見込めることから、磁場中特性向上には有効であると考えられる((a-4)参照)。図 2.4.2-1 には、短尺試料における膜厚と磁場中での  $I_c$  値減衰率を示す。同図から、自己磁場中の  $I_c$  値に対する 3 T 磁場中での  $I_c$  値の比率が厚膜化とともに向上していることがわかる。

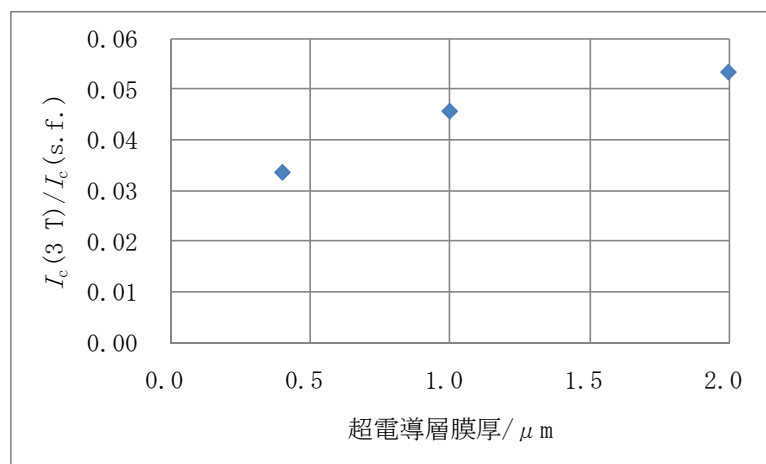


図 2.4.2-1 磁場中  $I_c$  の膜厚依存性

図 2.4.2-2 には、IBAD-MgO 基板を用いた 41 m 長線材における磁場依存性の結果を示した。本線材は、32 A/cm-w@77 K, 3 T を示し、IBAD-GZO 基板上での結果と同等の磁場中特性を得ることができた。しかしながら、技術コストが、5.0 円/Am であり、高速化、高  $J_c$  化が必要である。低コスト化については 2.4.5(3)(a-2)PLD 法による超電導層作製コスト削減技術開発で報告する。

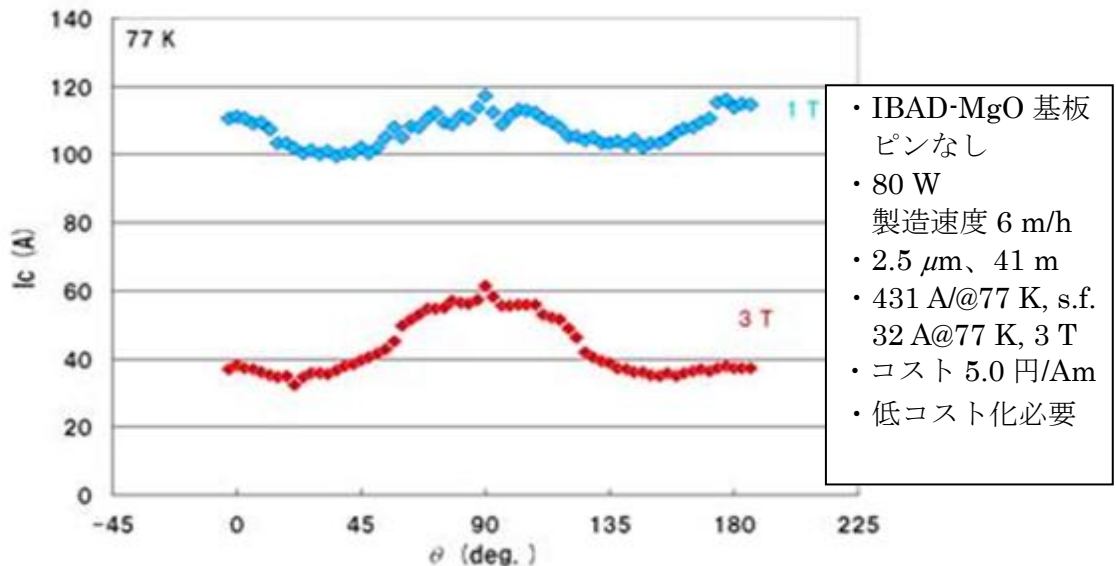
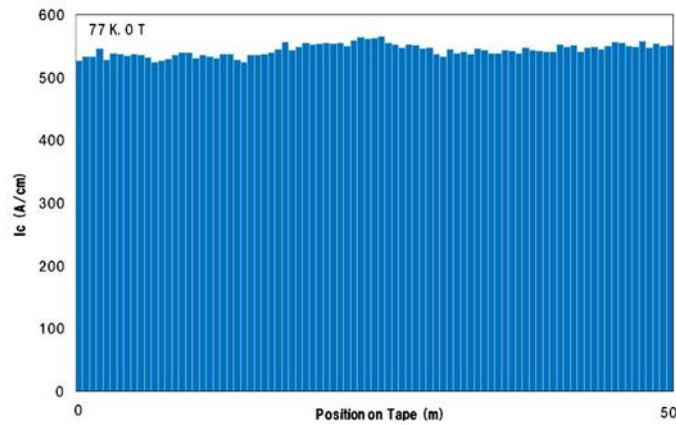


図 2.4.2-2 IBAD-MgO 基板導入による厚膜線材の磁場中特性

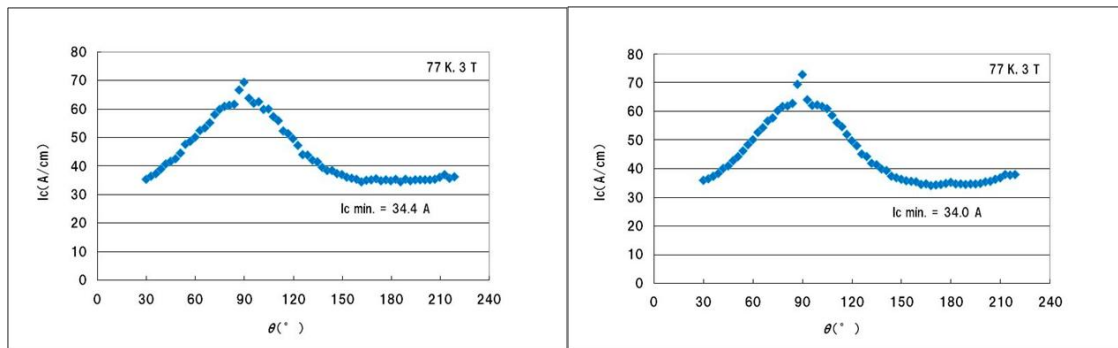
磁場中  $I_c$  向上&極低コスト両立には、膜厚超電導層(1  $\mu\text{m}$  以上)で高速化などによる超電導層作製コストの削減が必要である。そこで、レーザエネルギー密度向上、高成膜温度、および T-S 間(ターゲット-基板間)距離調整などにより高  $J_c$  条件における高速成膜を実施し、膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の超電導層を有する線材を作製した。主な結果を表 2.4.2-3 にまとめる。また、同線材から切り出した、短尺線材の 77 K, 3 T 条件における磁場中  $I_c$  値評価の結果を図 2.4.2-3 に示す。

表 2.4.2-3 超電導層作製コスト削減技術開発結果

IBAD 種類	MgO 基板
ピン有無	ピンなし
超電導層膜厚	1.5 $\mu\text{m}$
長さ	51 m
$I_c$ @ 77 K, s.f.	min524 A/cm-w(標準偏差 1.77 %)
コスト	2.9 円/Am



a.長尺測定結果



b.スタート端  
530 A@77 K, s.f.

c.エンド端  
545 A@77 K, s.f.

図 2.4.2-3 電力貯蔵システム向け磁場中  $I_c$  特性評価結果

SMES 対応の中間目標値である  $I_c$  値@77 K, 3 T は連続  $I_c$  測定機での評価が困難であることから、図 2.4.2-3 で示した評価結果に基づいて得られる  $I_c$  値@77 K, s.f. と  $I_c$  値@77 K, 3 T の比を用いて、長手方向の値@77 K, s.f. 分布から求めた最低  $I_c$  値に同比を掛けることで全長での  $I_c$  値@77 K, 3 T 最低値を求めた。長手方向の  $I_c$  値@77 K, s.f. 分布から求めた最低  $I_c$  値は、524 A/cm-w であり図 2.4.2-3 から求めた比は、0.624 であることから  $I_c$  値@77 K, 3 T 最低値を 32.7 A/cm-w@77 K, 3 T とした。この結果から SMES 対応の中間目標値である磁場中  $I_c$  条件(30 A/cm-w@77 K, 3 T)を達成したことになる。

図 2.4.2-4 には、同線材の 77 K, 0.02 T 条件における特性評価の結果を示す。連続  $I_c$  測定機を用い、0.7 m 間隔で測定したものである。その結果、最低値が 492 A/cm-w であり、65 K では  $I_c$  値がさらに増加するのは明らかであることから、変圧器対応の中間目標値である磁場中  $I_c$  条件(300 A/cm-w@65 K, 0.02 T)を達成したと言える。

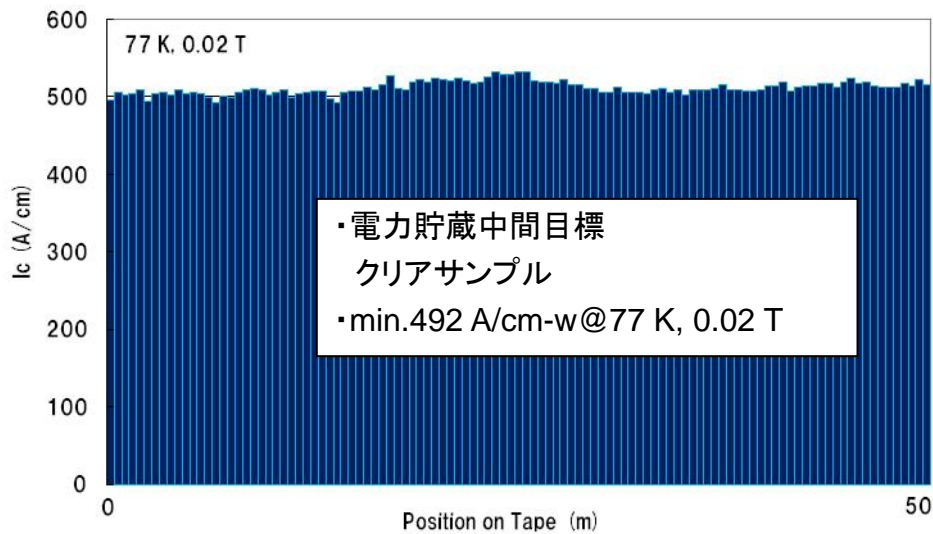


図 2.4.2-4 変圧器向け磁場中  $I_c$  特性評価結果

表 2.4.2-4 には中間目標と成果をまとめた。いずれの成果も中間目標を上回っている。以上のことからピンなし超電導層膜厚  $1 \mu\text{m}$  以上での超電導層作製コスト削減技術開発の結果、磁場中高臨界電流( $I_c$ )の中間目標を達成した。

表 2.4.2-4 中間目標と成果まとめ

		中間目標	成果
磁場中 $I_c$	$I_c@77 \text{ K}, 3 \text{ T}$	30 A/cm-w	32.7 A/cm-w
	$I_c@65 \text{ K}, 0.02 \text{ T}$	300 A/cm-w	>492 A/cm-w
長さ		50 m	51 m
コスト		3 円/Am	2.9 円/Am

表 2.4.2-5 には、最終目標と現状との比較を行った。最終目標実現にはさらに高い磁場中  $I_c$  特性と低コスト化の両立と、さらなる長尺化が求められる。特に SMES 向け磁場中  $I_c$  値の最終目標である  $50 \text{ A/cm-w}@77 \text{ K}, 3 \text{ T}$  は現状を大きく上回る目標値である。そこで、 $50 \text{ A/cm-w}@77 \text{ K}, 3 \text{ T}$  をめざし、アプローチの一つとして、これまでの開発の延長線上で超電導層の厚膜化を検討した。結果を図 2.4.2-5 に示す。膜厚を  $3.0 \mu\text{m}$  まで向上させた短尺試料においてその可能性を評価した結果、 $56 \text{ A/cm-w}@77 \text{ K}, 3 \text{ T}$  を確認することができた。しかしながら、厚膜化において成膜速度が低下したことから技術コストが 3.8 円/Am となった。今後は、コスト条件を満たすための高速化の開発が必要になる。

表 2.4.2-5 最終目標と現状

		最終目標	現状
磁場中 $I_c$	$I_c@77\text{ K}, 3\text{ T}$	50 A/cm-w	32.7 A/cm-w
	$I_c@65\text{ K}$	400 A/cm-w@0.1 T	>492 A/cm-w@0.02 T
長さ		200 m	51 m
コスト		3 円/Am 未満	2.9 円/Am

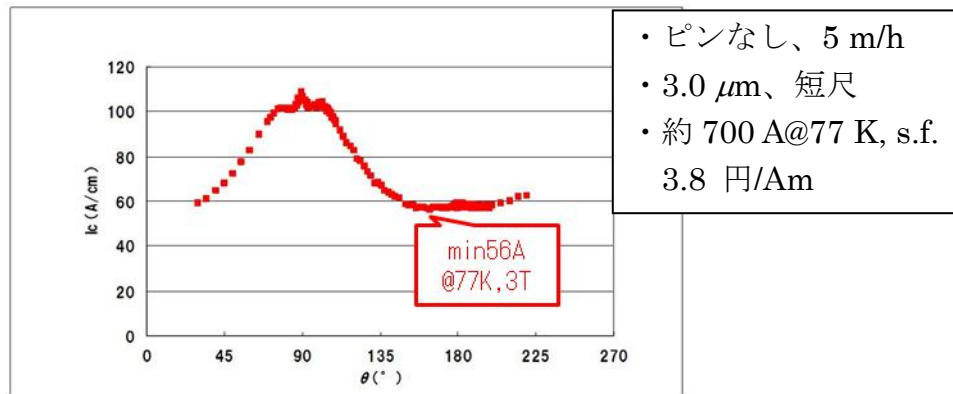


図 2.4.2-5 電力貯蔵システム向け磁場中  $I_c$  評価結果

一方で、もう一つの磁場中特性向上のアプローチに **BZO** ナノロッドをはじめとしたナノメートルサイズのピン (ナノピン) 導入技術がある。図 2.4.2-6 には、**BZO** ナノロッドの **Reel to Reel** 成膜へ適用した際に得られる特性例を示す。77 K, 3 T においても  $I_c$  値の磁場角度  $\theta$  に対する依存性が小さい傾向が見られる。この線材に関して、**BZO** ナノピンの形状を三次元的に評価したところ、ナノロッドが広い偏角角度を持って中間層界面直上から回転しながら広がっていることが明らかになった。(a-4)参照)。この偏角角度分布が  $\theta$  依存性低減に寄与していると考えられ、今後この形状の制御因子の解明により、磁場中特性のさらなる向上を図っていく予定である。

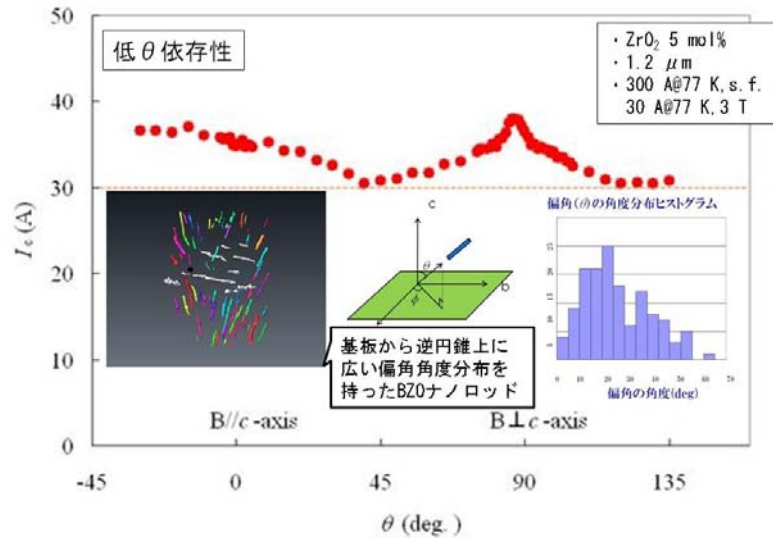


図 2.4.2-6 BZO ナノロッドの Reel to Reel 成膜適用例

ii) PLD 法におけるピン導入による磁場中特性改善技術開発

金属基板を用いた RE 系超電導線材の磁場中特性の改善には、各種ピンニング特性の理解が重要である。ハステロイ™テープ上に IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法で MgO 中間層を作製した IBAD-MgO 基板上に PLD 法で Y 系薄膜を作製し、評価を行ったところ、 $J_c$  の磁場印加角度依存性において、磁場が Y 系超電導相結晶構造の c 軸（テープ面に垂直方向）に平行( $B//c$ )の時に大きな  $J_c$  のピークを確認した。IBAD 基板上の Y 系薄膜におけるピン止め点に関しては様々な報告があり、未解明の部分が多い。本研究では、c 軸方向における  $J_c$  のピークの原因を解明するため、Y 系超電導線材の膜厚を変化させ、微細構造観察、超電導特性について比較検討を行った。

図 2.4.2-7 に、IBAD-MgO 基板上に作製した Y 系超電導線材の 77 K、1~7 T における  $J_c(B//a,b)$  ( $\theta=90$  度)で規格化を行った  $J_c$  の磁場印加角度依存性を示す。本研究の Y 系超電導線材において、

$B//c$  ( $\theta=0$  度)のとき、非常に大きな  $J_c$  のピークが確認される。この結果より、YBCO 薄膜には、他のグループが報告した超電導薄膜と比較し、高密度ならせん転位や  $Y_2O_3$  ナノパーティクルなどのピン止め点が導入されており、 $B//c$  の  $J_c$  値を向上させていると考えられる。膜厚の異なる Y 系超電導線材における  $J_c$  値の磁場印加角度依存性を確認したところ、膜厚が増

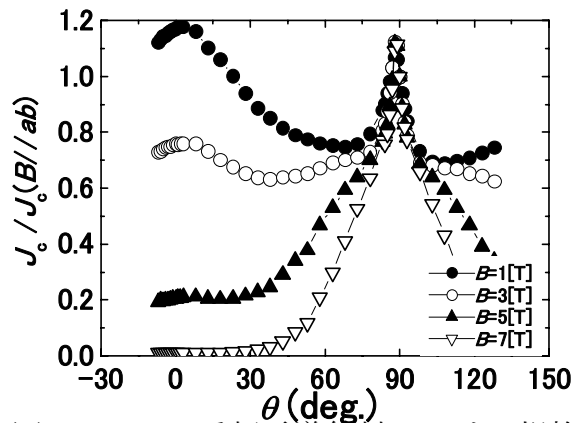


図 2.4.2-7 Y 系超電導線材における規格化  $J_c$  値の磁場印加角度依存性

加することで、 $B/I_c$ における $J_c$ 値のピークが大きくなっていることが分かり、膜厚増加に伴いc軸相関ピンが増加していると考えられる。

このc軸相関ピンの種類を明らかにするために断面TEM像による観察を行った。その結果を、図2.4.2-8に示すc軸方向に成長している欠陥を白い矢印で示す。この欠陥は、刃状転位やらせん転位と考えられる。断面TEM像より、薄膜内部から生じている欠陥が見られた。よって、膜厚が増加することでこれらの欠陥が増加し、c軸相関ピンとして働いていると考えられる。薄膜内部からの欠陥の増加は、膜厚が増加することで、中間層とY系超電導層材料の結晶格子ミスフィットによる歪みが大きくなり、それを緩和するために刃状転位が増加したと考えられる。これらの新たな人工ピン止め点の生成機構を理解することにより、RE系超電導線材の磁場中高性能化に反映させている。

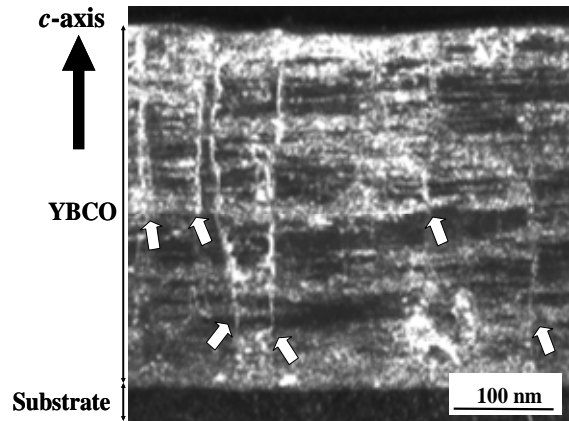


図 2.4.2-8 Y系超電導線材の断面TEM像

## (a-2) MOD法による磁場中特性改善技術開発

### i) MOD法におけるピン止め点導入による磁場中特性改善技術開発

PLD法による超電導層成膜の場合、ターゲットに $ZrO_2$ , YSZなどを添加することによって超電導層中に微細な $BaZrO_3$ (BZO)ロッドを導入し、磁束のピン止め点として有効に作用させ磁場中 $I_c$ 特性を改善する手法が開発されている。MOD法によるピン止め点導入については、「超電導応用基盤技術研究開発(第II期)」プロジェクトにおいて(Y/Sm)BCOの混晶材料中に人工ピン止め点を微細分散させることにより、磁場中の $I_c$ 値向上及び $I_c$ 値の角度依存性が小さくなることを報告している。本プロジェクトでは前プロジェクトで開発したTFA-MODによるY/RE混晶材料の組成最適化や人工ピン止め点の最適材料、添加量を検討することにより磁場中特性を改善することを目指した。また、今回のプロジェクトでは昭和電線と共同で研究開発を実施し、ISTECでMOD原料の開発、仮焼・本焼の基礎技術を主に検討し、本焼技術については前プロジェクトでBatchタイプの本焼炉を開発し500 m・300 A/cm-w級の長尺Y系超電導線材作製可能な技術を有する昭和電線がY(RE)混晶材料の本焼技術開発を主とした長尺化技術の検討を担当することとした。

図2.4.2-9にY系超電導線材のY成分の一部をGd, Sm置換及び人工ピン止め点としてZrを導入した線材の $I_c \cdot B \cdot \theta$ 測定結果を示す。図よりYを一部Sm, Gdに置換及びZrピンを導入することにより磁場中の $J_c$ 値が向上し、特にYを一部Gdに置換しZrを添加した材料ではYBCOと比較すると $J_c$ 最小値が3倍以上に上昇している。



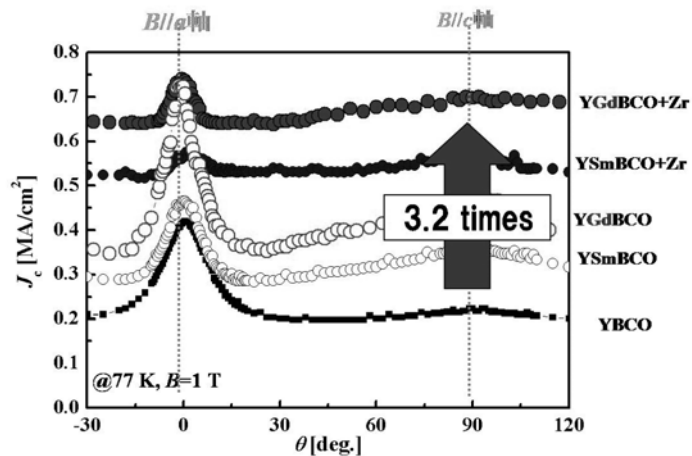


図 2.4.2-9 Y系超電導線材の  $I_c$ - $B$ - $\theta$  測定結果

磁場中特性の向上は Y を一部 Gd に置換したことによる  $I_c$  向上の効果と Zr を導入することによって生成した人工ピン止め点として働いたものと考えられる。

Zr を人工ピン止め点として導入した Y(Gd)BCO 膜の断面 TEM 観察した結果を図 2.4.2-10 に示す。観察の結果から Y(Gd)BCO 中に導入した Zr は Ba と反応して数 10 nm 程度の  $\text{BaZrO}_3$  の微細な粒子を形成し膜中に均一に分散していることがわかっている。このことから、膜中に分散した  $\text{BaZrO}_3$ (BZO) が人工ピン止め点として働き磁場中の特性を向上させたと考えられる。また、 $\text{BaZrO}_3$  ピンは仮焼膜を本焼し超電導層が成長し始める前に生成することがわかっている。従来報告されている PLD 法による  $\text{BaZrO}_3$  ピンの場合には柱状のナノロッドとして導入されているという報告が多数行われているが TFA-MOD 法の場合には均一な組成に分散されてあらかじめ積層されたアモルファス状の仮焼膜から Ba と Zr が反応して BZO が生成し微細分散する。PLD の場合には超電導層と BZO 層を同時に積層させながら成膜していくことによって形成する BZO が柱状に成長しピン止め点となることから、MOD 法と PLD 法によって形成される人工ピン止め点の形状が異なると思われる。

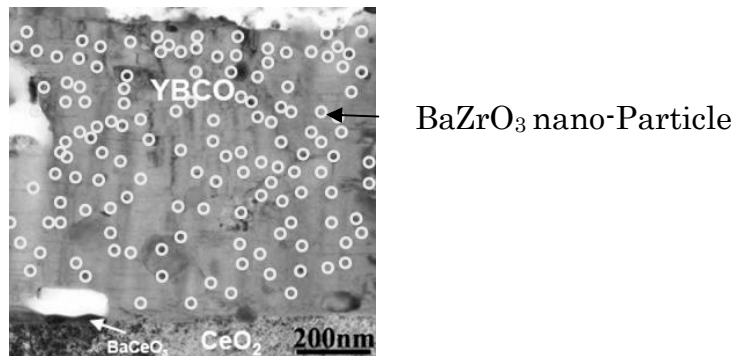


図 2.4.2-10  $\text{BaZrO}_3$  ピンを導入した Y(Gd)BCO 線材の断面 TEM 観察結果

Y(Gd)BCO + 1 wt%Zr 膜を高  $I_c$  化の観点から検討した結果、760 A/cm-w (@77 K, s.f.) と非常に高  $I_c$  値を得ており、図 2.4.2-11 に示す厚膜試料の 77 K および 65 K の磁場中  $I_c$  測定結果より、0.5 T, 65 K および 77 K, 3 T の  $I_c$  値がそれぞれ 610 A/cm-w、34 A/cm-w と得られていることから中間目標値である 300 A/cm-w (@65 K, 0.02 T)、30 A/cm-w (@77 K, 3 T) はクリア可能な材料であると考えられる。

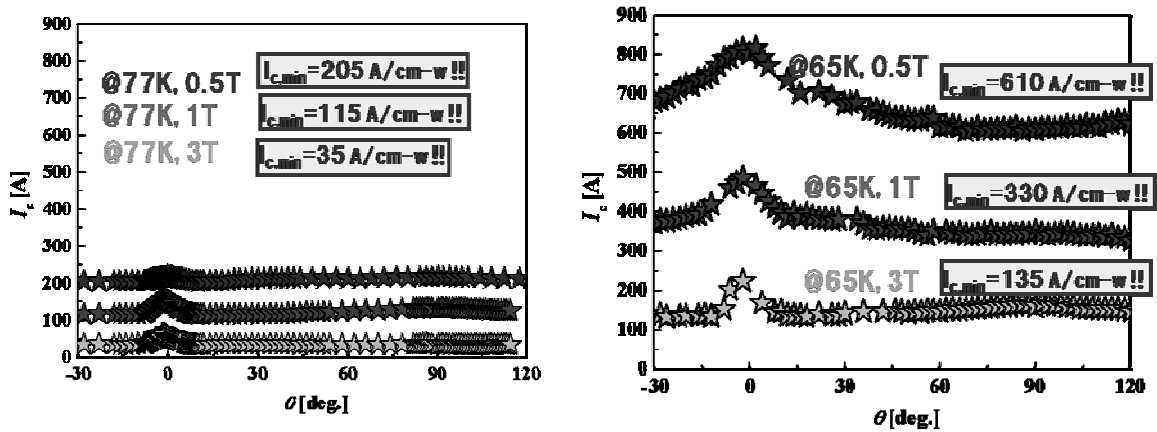


図 2.4.2-11 BaZrO<sub>3</sub> ピンを導入した Y 系超電導線材の  $I_c$  の角度依存性 (YGdBCO+1 wt%Zr)( $I_c = 760$  A/cm-w(@77 K, s.f.))

長尺化については Y(Gd)BCO + 1 wt%Zr 原料を用いて検討を行った。仮焼膜の長尺化は Dip コーティングによる塗布と仮焼を連続的に行う Reel to Reel プロセスを用いた。Reel to Reel 仮焼によって成膜した 15 m 線材を焼成した結果、約 12 m 区間の  $I_c$  特性は約 300 A/cm-w (膜厚 1.5  $\mu$ m、 $J_c$  : 約 2 MA/cm<sup>2</sup>) を示した (図 2.4.2-12)。端部の磁場特性評価を行った結果 77 K, 3 T 中の磁場中  $I_c$  値の最小値は 14 A/cm-w (77 K, s.f. の  $I_c = 360$  A/cm-w) であった。

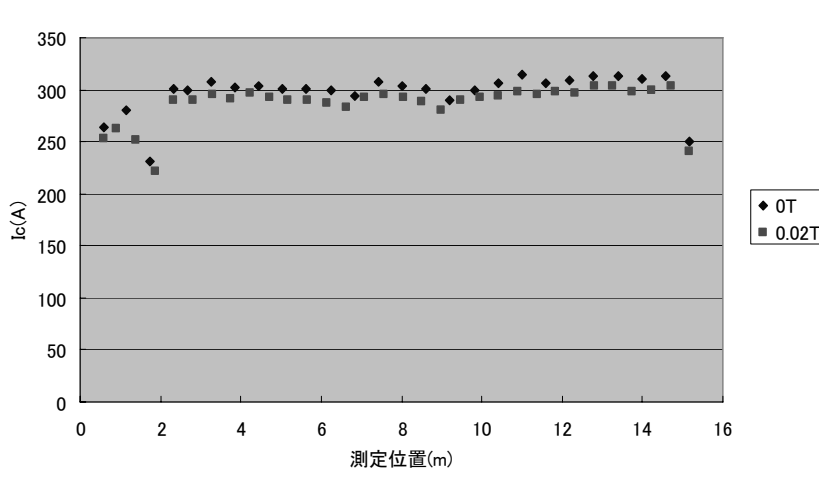


図 2.4.2-12 15 m 線材の  $I_c$  分布 (Y(Gd)BCO + 1 wt%Zr : 膜厚約 1.5  $\mu$ m) ( $I_c$  測定間隔 60 cm)

また、長尺本焼の検討として Batch 型電気炉による焼成の検討を進めており、約 10 m おきに仮焼膜を配置して作製した 50 m 模擬線材による焼成条件の検討の結果、262~322 A/cm-w の  $I_c$  値が得られている。MOD による Y(Gd)BCO + Zr 線材の長尺化は極低コスト目標である 5 m/h 相当の Reel to Reel 仮焼(ISTEC-SRL)と 10 m/h の Batch 本焼(SWCC)の組み合わせで行うことが可能であることがわかった。また、Batch 焼成した膜の磁場中  $I_c$  値測定結果を表 2.4.2-6 に示す。表より 65 K, 0.1 T の  $I_c$  特性は約 450 A/cm-w と変圧器用線材の磁場中特性の中間目標値 300 A/cm-w (@65 K, 0.02 T)は現状の特性でクリア可能であると考えられるが、77 K, 3 T の  $I_c$  値は 12 A/cm-w であった。これは SMES 用線材の中間目標 30 A/cm-w(@77 K, 3 T)に対して低い値となっている。

一方、極低コスト条件を満たす速度で Reel to Reel 本焼した YBCO 膜の  $I_c$  特性の場所依存性から 50 m 長で 77 K, 0.02 T の  $I_c$  値が 247 A/cm-w が得られている(図 2.4.2-13)。YBCO 膜の 65 K, 0.02 T の  $I_c$  特性は 77 K, 0.02 T の約 1.8 倍程度であるのでこの線材の 65 K, 0.02 T の  $I_{c,min}$  は約 450 A/cm-w であり変圧器用線材の磁場中特性の中間目標値 300 A/cm-w (@65 K, 0.02 T)はクリアされた。

以上の結果から、SMES 用線材の中間目標 30 A/cm-w(@77 K, 3 T)に対して特性向上が課題であることが言える。

表 2.4.2-6 Batch 焼成した Y 系超電導線材の  $I_c$  値の磁場および温度依存性 (Y(Gd)BCO+1 wt%Zr)(膜厚約 1.5  $\mu$ m、仮焼 : Reel to Reel@SRL, 本焼 : BATCH 炉@SWCC)

	$I_c$ (A/cm-w)		
	77 K, s. f.	77 K, 3 T	65 K, 0.1 T
Batch 焼成試料	322	12	448
中間目標	300	30	300 (65 K, 0.02 T)

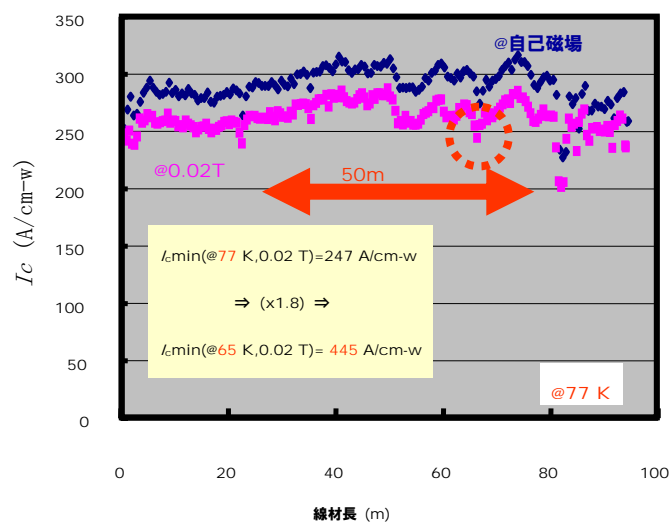


図 2.4.2-13 Reel to Reel 本焼した長尺 YBCO 膜の  $I_c$  特性の均一性評価結果

(非公開)

(非公開)

## ii) バッチ炉を用いた MOD 法による磁場中特性改善技術開発

RE 混晶系材料と異相人工ピン止め点の導入を適用することにより、磁場中特性の向上技術を確立することを目的とし、ISTEC より移管を受けた異相人工ピン止め点の導入技術を SWCC におけるバッチ式本焼プロセスに適用して長尺 Y 系超電導線材の作製を行った。

バッチ式本焼プロセスは、Y 系超電導線材の結晶化反応の過程で発生する HF ガスを効率良く炉外に排出するため、50 Torr の減圧雰囲気で行う。このため、結晶の成長速度が速くなり、特に混晶系の材料では成長速度の制御が重要となる。ISTEC より技術移管された 1.0 wt%-Zr を加えた人工ピン止め点導入用仮焼膜を使用し、焼成条件の最適化を実施し、図 2.4.2-17 に示す破線で囲んだ領域において  $J_c > 2.0 \text{ MA/cm}^2$  の特性が得られることが判明した。

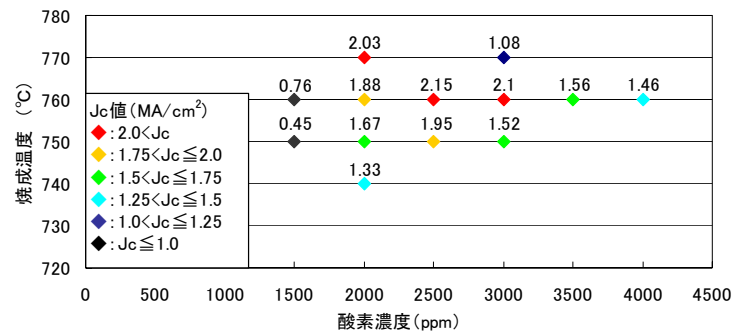


図 2.4.2-17 減圧焼成(50 Torr)における温度と酸素濃度の最適領域

それまでに明らかになった焼成温度と酸素濃度の組み合わせを基本とし、Sputter-CeO<sub>2</sub>/IBAD-MgO に形成した短尺仮焼膜試料をダミー線に接続した 50 m 長模擬線材によるパッチワーク試験を実施、本焼条件の検討を行った。その結果、50 m の模擬線材に各所に仕込んだ試料全てにおいて  $I_c > 250 \text{ A/cm-w}$  の特性が得られた。この結果、バッチ式本焼プロセスにより RE 混晶系+人工ピン止め点導入線材の長尺化が可能であることが示唆された。磁場特性の角度依存性を評価した結果、65 K、0.1 T で  $I_{c,min} = 448 \text{ A/cm-w}$ 、77 K、3 T で  $I_{c,min} = 12 \text{ A/cm-w}$  を示した。

(非公開)

### iii) MOD 法における各種ピン導入法の比較研究

SMES あるいは変圧器応用に対応できる Y 系高性能超電導線材を得るには磁場中特性の向上が必要である。ここでは、MOD 法を用いたピン止め点導入による YBCO 膜の磁束ピン止め挙動及び組織への影響を調査し、高  $I_c$  線材作製技術開発への知見を得る。

(非公開)



(非公開)

#### iv) PLD 法及び MOD 法におけるピン止め点導入線材の微細組織観察

高磁場における臨界電流を向上させるため、超電導層に人工ピン止め点としてナノ粒子を分散させている。本項では PLD<sup>(1,2)</sup>および MOD 法<sup>(3,4)</sup>それぞれの手法により長尺超電導層中に形成されたナノ粒子の形状、組成、分布等の微細構造について述べる。PLD 法により BaZrO<sub>3</sub>(BZO)ナノロッドが形成された長尺 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (GdBCO)線材の TEM 断面写真を図 2.4.2-20 (a)に示し、①、②、③領域を拡大した写真を図 2.4.2-20 (b)-(d)に示す。GdBCO 層内部の黒い線状のコントラストは GdBCO のらせん転位であり、BZO ナノロッドは淡い線状のコントラストで現れている。BZO ナノロッドはおよそ 5 nm 径であり、CeO<sub>2</sub>層直上から。表面領域に均一に存在していることが分かる。以上の結果から、GdBCO 層に、人工ピン止め点として有効に作用する BZO ナノロッドを分散させることが可能であることを示すことができた。

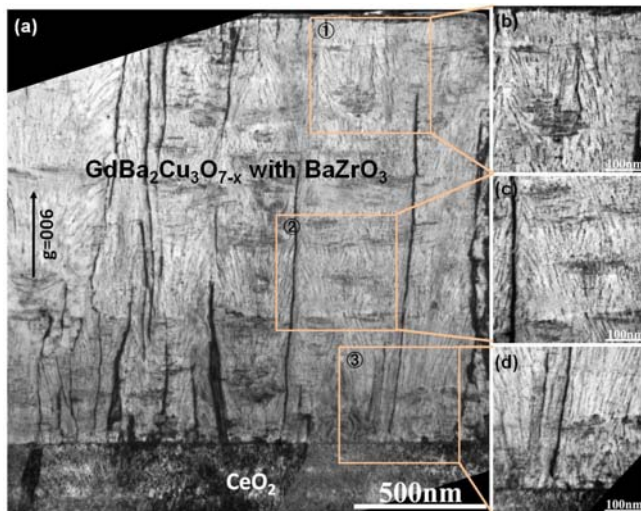


図 2.4.2-20 (a)BZO ナノロッド添加長尺 GdBCO 線材の断面 TEM 写真。(b)-(d)は(a)の領域①-③の拡大写真

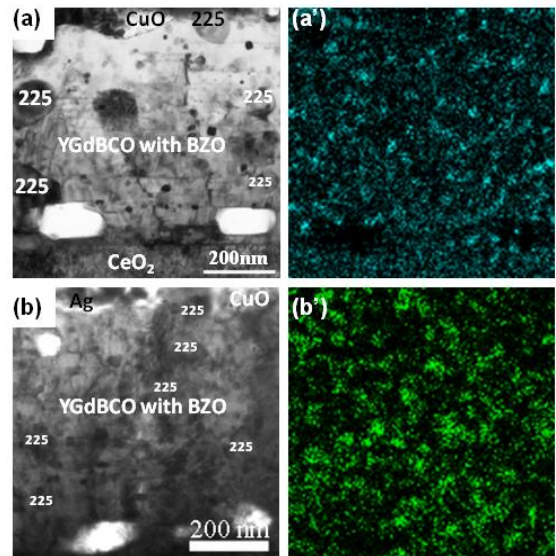


図 2.4.2-21 BZO ナノ粒子を分散した YGdBCO 断面 TEM 像 (a) A サンプル、(b) B サンプル Zr 元素マッピング像 (a') A サンプル、(b') B サンプル

次に、BZO ナノ粒子が分散した MOD- $Y_xGd_{1-x}Ba_2Cu_3O_y$  (Y(Gd)BCO) 線材について、その微細構造について述べる。観察した試料は、MOD 溶液に Zr を (A) 1 wt% 導入したサンプル、(B) 2 wt% 導入したサンプルである。図 2.4.2-21 (a)、(b) に (A) および (B) のサンプルの断面 TEM 像、(a')、(b') それぞれのサンプルの Zr 元素マップを示す。両サンプルとも超電導層は c 軸配向結晶となっているが、空隙や 100~200 nm 径程度の  $Y_2Cu_2O_5$  が存在している。さら、サンプルともに BZO 粒子が超電導層全体に分布し、その粒径はおよそ 20 nm 程度である。また、Zr の添加量を 2 倍にした場合、磁場中での超電導特性が向上しており、TEM 観察の結果から、BZO 粒子の数がほぼ倍になっていることが分かった。以上の結果から、MOD 溶液への Zr 添加量を変えることで、ナノ粒子の分布状態を制御することができた。本項で示した PLD 超電導層および MOD 超電導層では、高磁場中での  $I_c$  値が向上し、さらに、磁場角度依存性が低減されていることが分かっている。本項で述べた微細組織観察の結果は、磁場中高臨界電流線材の設計において重要な指針となる結果である。

### (a-3) MOCVD 法による磁場中特性改善技術開発

#### i) MOCVD 法における希土類元素の一部置換による磁場中特性改善技術開発

MOCVD 法による希土類元素の一部置換による超電導層の高品質化について検討を行った。具体的には、Y 系超電導線材の構成元素である Y、Ba、Cu のうちの Y について、一部を希土類元素(Gd)で置換し、いわゆる混晶系とすることでの高品質化を試みた。なお、本検討では、PLD-CeO<sub>2</sub>/IBAD-GZO/ハステロイ™ をテンプレ

レートとして使用した。

はじめに、Y に対する Gd の置換量の最適化を行った。Gd の置換量をパラメータとして実験を行った結果、MOCVD 装置では、Y のうち 30 %程度を Gd で置換することで、比較的高い  $I_c$  値が得られることが分かった。

次に、上記で得られた混晶比において、超電導層の厚膜化による高  $I_c$  値化の検討を行った。MOCVD 法により膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  の混晶系超電導層を成膜し、 $I_c$  値を測定した。結果の一例を図 2.4.2-22 に示す。温度 77 K、自己磁場中で  $I_c = 390 \text{ A/cm-w}$  ( $J_c = 2.7 \text{ MA/cm}^2$ ) という高い通電特性を実現することに成功した。

これら混晶系の特徴として、通常の Y 系超電導線材では厚膜化時に問題となる a 軸成長結晶粒の生成が抑制されることが、X 線回折および SEM による表面観察の結果から確認された。磁場中特性の改善には、まずは自己磁場での  $I_c$  値を向上させることが重要であり、今回、混晶系線材により、a 軸生成が抑制され、 $J_c$  値の劣化を生じることなく、厚膜化が実現でき、比較的高い  $I_c$  値が得られたことから、磁場中特性改善につながる重要な技術的知見が得られたと考える。

本線材の磁場中特性の評価結果を図 2.4.2-23 に示す。なお、温度は 77 K、磁場印加方位はテープ面に垂直である。最大 8 T までの磁場を印加し、8 T で、ほぼ  $I_c$  値は 0 A となった。なお、磁場 3 T における  $I_c$  値は  $20 \text{ A/cm-w}$  であった。

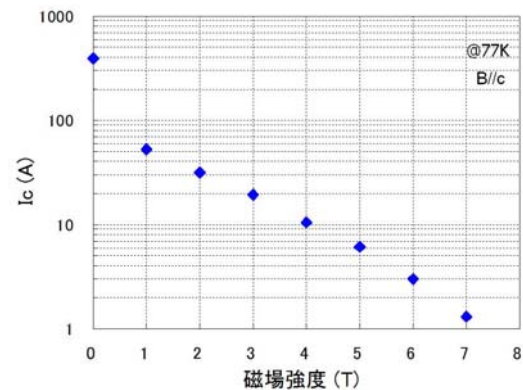
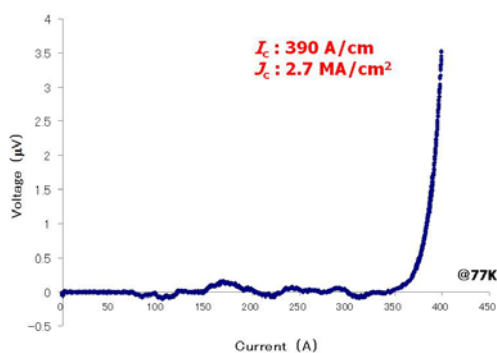


図 2.4.2-22 Y(Gd)BCO 線材の  $I$ - $V$  特性

図 2.4.2-23 Y(Gd)BCO 線材の磁場特性

## ii) MOCVD 法における Zr 添加による磁場中特性改善技術開発

Y のうち 30 %程度を Gd で置換した Y(Gd)BCO 線材に Zr を添加し、超電導層中に  $\text{BaZrO}_3$  等の有効なピン止め点を導入することにより、MOCVD 法により作製する超電導線材の磁場中特性の改善を試みた。

はじめに、Zr 添加量の検討を行った。Zr 添加量を 1~3 mol% として Ba, Cu 量、成膜条件を調整し、最も高い  $I_c$  値が得られる条件を探索した。無添加の場合と Zr を添加した場合の超電導層厚  $0.9 \mu\text{m}$  での 77 K, s.f. での  $I_c$  値は、Zr 添加量の増加につれて減少している。しかし、3 T の磁場における  $I_c$  値の最小値の比較では、図 2.4.2-24 に示すように、Zr 添加量 1~2 mol% において最も良い値 ( $\sim 18 \text{ A/cm-w}$ ) を示すという知見が得られた。この結果は、PLD 法による超電導層では、より Zr 添加

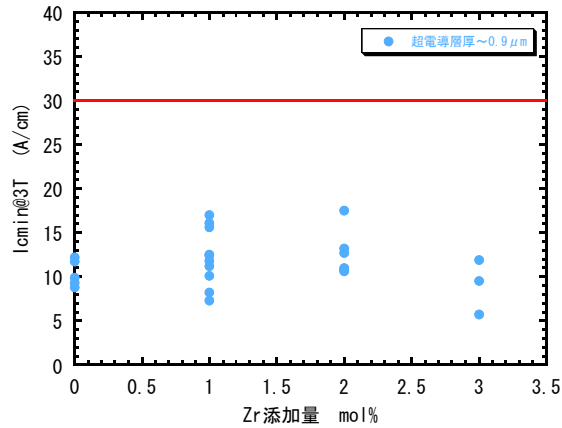


図 2.4.2-24 Zr 添加量(mol%)と 3 T での  $I_c$  値の最小値の関係(超電導層厚  $0.9 \mu\text{m}$ )

量の多い側に  $I_c$  値のピークがあるという点で異なるが、MOCVD 法による線材においても Zr 添加により何らかのピン止め効果が得られるということを示唆している。図 2.4.2-25 に Zr 添加量 1 mol% 試料の TEM 像を示す。

この結果をもとに、Zr 添加量 1~2 mol% での超電導層の厚膜化を進めており、Zr 添加量 1 mol%、超電導層厚  $1.4 \mu\text{m}$  において、3 T での  $I_c$  値の最小値  $21 \text{ A/cm-w}$  が得られている(図 2.4.2-26)。長尺対応装置にて超電導層の厚膜化を進めており、 $2 \mu\text{m}$  程度まで厚膜化を図ることにより、3 T の磁場印加全方位において、目標である  $30 \text{ A/cm-w}$  を達成する。

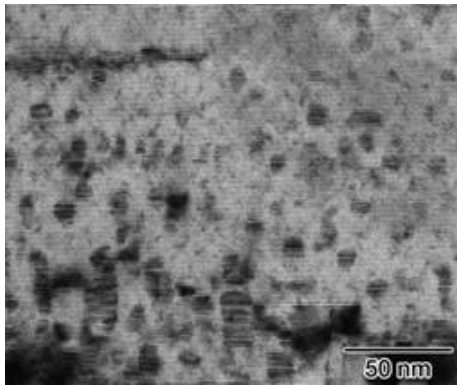


図 2.4.2-25 Zr 添加量 1 mol% 試料の TEM 像

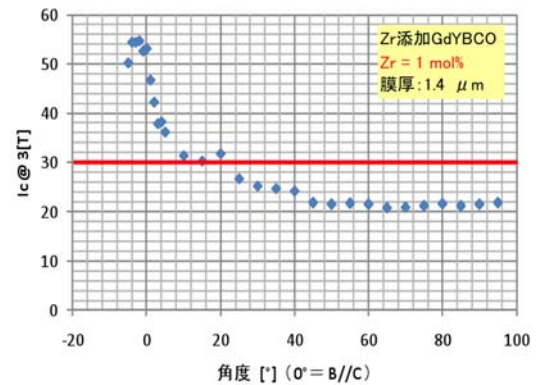


図 2.4.2-26 Zr 添加量 1 mol% 材における磁場 3 T での  $I_c$  値の角度依存性

#### (a-4) 磁場中特性向上線材特性評価

##### i) ピン止め点特性に関する研究

目標とする磁場中の臨界電流値を大きくすることに有効なのは超電導層の厚みを増すことであるが、これは単に電流が流れる領域の断面積を大きくするだけの効

果ではない。すなわち、熱擾乱を受けて磁束がピン止め点から外れることにより臨界電流密度が低下するという磁束クリープを防ぐ上からも重要なポイントである。これまでの研究において PLD 線材の厚みを増すことによって、組織の乱れによる臨界電流密度の低下はあっても、それを上回って高磁場特性を向上させることができることが明らかとなった。図 2.4.2-27 は 1 T における超電導電流密度の時間緩和のしにくさを表す見掛けのピンポテンシャル  $U_0^*$  の磁場依存性で、超電導層が厚くなるにつれて高磁場特性が改善されている。また、図 2.4.2-28 に示されるように臨界電流密度が 0 となる不可逆磁場も同様に改善されるが、いずれの結果からも厚くすることで磁束がピン止め点から外れにくくなっていることが検証された。したがって、超電導層の厚膜化が有効であるという指針を示すことが出来、それに基づいて超電導層の劣化なしに超電導層を厚くする技術が開発された。これにより  $I_c$  値の中間目標値をクリアできる見通しが立ち、実際にこうした方針で  $I_c$  値の中間目標値(77.3 K、3 T において最小  $I_c$  値が 30 A/cm-w)を超えた線材が作製されている。

(注)なお、かつて米国を中心として、超電導層厚を厚くした場合に臨界電流密度が低下する事実が磁束ピン止めの次元性によってもたらされる不可避なものであるという考えが広がったが、磁束ピン止めの相関距離と厚みの関係からそうした考えが正しくないことを理論的に明確にし、 $I_c$  値の中間目標値の達成が可能であることを世界で初めて示した。実際に、微細組織観察により臨界電流密度の低下は超電導層劣化によるものであることが判明し、そうした組織の改良により厚膜化によっても臨界電流密度が劣化しない線材が作製できるようになってきている。この事実及び理論は今後の線材特性向上に非常に重要な発見と成り得る。

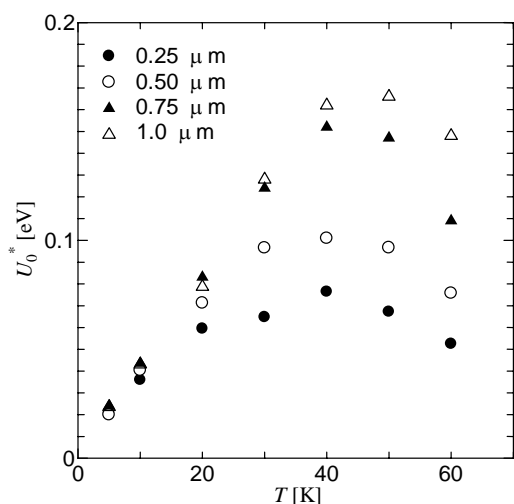


図 2.4.2-27 PLD 法による線材の 1 T における見掛けのピンポテンシャルの温度依存性

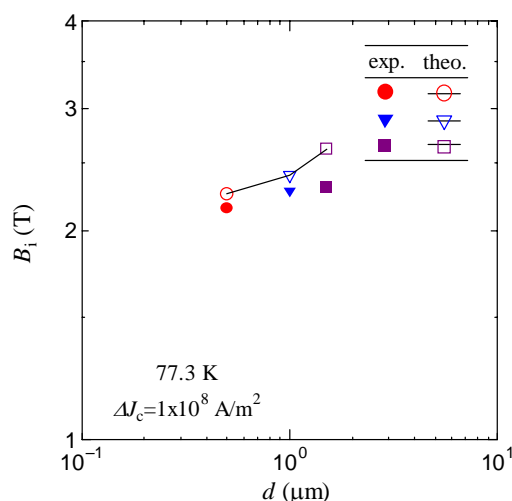


図 2.4.2-28 PLD 法による線材の 77.3 K における不可逆磁場の超電導層厚依存性



一方、 $J_c$  値の最終目標値は中間目標値を大きく上回ることから、こうした上質な超電導層の厚膜化だけでなく、本質的な臨界電流密度の改善が必要になってくる。その実現にピン止め点の導入が有効であるかどうかの評価が重要で、それを実証する研究を実施した。図 2.4.2-29 はスパイラル状に広がったナノロッド形状の人工ピン止め点を導入した場合の PLD 線材の 77.3 K および 80 K における臨界電流密度の磁場角度依存性で、極めて異方性が少ない良好な特性となっている。一方、図 2.4.2-30 はナノ粒子形状の人工ピン止め点を導入した場合の MOD 線材の 77.3 K における磁場角度依存性で、ピン止め点の導入により臨界電流密度の値が増加することに加えて異方性も改善している。

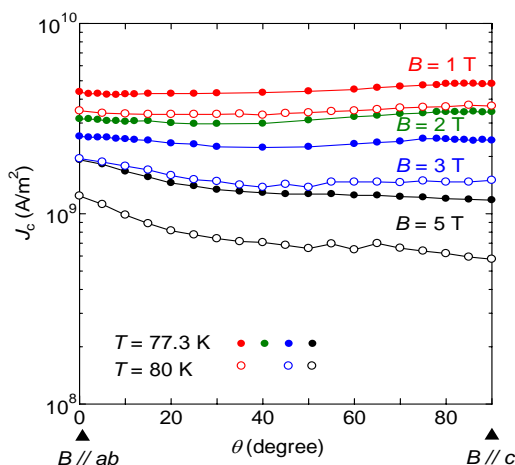


図 2.4.2-29 ナノロッドを導入した PLD 線材の  $J_c$  の磁場角度依存性

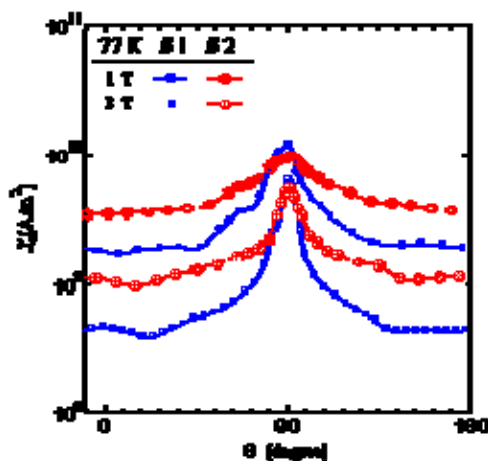


図 2.4.2-30 ナノ粒子導入の前(#1)と後(#2)の  $J_c$  の磁場角度依存性の変化

これらのピン止め点のピン止め特性について、電顕による観察から得られたピン止め点のサイズ、数濃度等の情報を基に理論的に評価した結果、世界で初めて磁場角度異方性を含めて臨界電流密度の実験結果を定量的に説明することができ、ピン止め点導入の有効性を実証した。とくに、今回新しく見つかったスパイラル状に広がったナノロッド形状の人工ピン止め点が磁場角度異方性をなくす上で、極めて有効であることも明らかとなった。したがって、こうした解析手法を用いて最終目標

を達成するのに有効な人工ピン止め点構造の設計が可能となったので、製造プロセスへのフィードバックを通して本プロジェクトの最終目標の達成が視野に入ってきたといえる。

## ii) ピン止め点形状の三次元解析

超電導体中の磁束の運動を抑制するためにはピン止め点の導入が有効である。例えば、Y系超電導体に結晶構造が類似の  $\text{BaZrO}_3$  (BZO) を導入することにより、母相の結晶性の乱れを抑制しつつ、人工ピン止め点としての析出物を効果的に導入する技術が確立されている<sup>5)</sup>。高温超電導体の一種である  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (GdBCO) は、磁場中の  $I_c$  値が高く、試料作製時の成膜温度の低温化が可能であるとともに、成膜速度も速いことから、次世代の超電導線材として期待されている材料である。BZO を分散させた GdBCO は磁場中において等方的な  $I_c$  特性を示す<sup>5)</sup> が、この詳細は明らかにされていない。そこで、本プロジェクトの中間目標 (30 A/cm-w@77 K, 3 T) を達成するための微細組織評価として、析出物の立体的なナノ構造解析を電子線トモグラフィ (TEM-CT) 法により試み、ピン止め点の形態・分散と磁場中  $I_c$  特性の相関を解明することを目的とした。

解析には PLD-ハステロイ  $\text{TM}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  により作製した GdBCO + BZO を用いた<sup>5)</sup>。集束イオンビーム法により、厚みが 100 nm-150 nm の板状ならびに直径が約 100 nm の針状の TEM 試料を作製した。連続傾斜像の取得には Tecnai-F20 (加速電圧 200 kV)、3次元像の再構築には SIRT 法、可視化には Avizo Fire 6.1 を使用した。

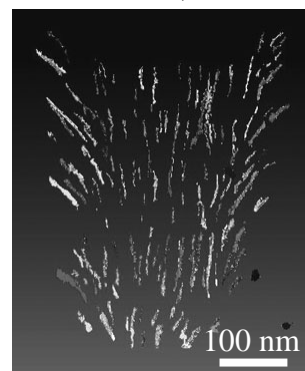


図 2.4.2-31 三次元再構築像

三次元再構築像 (図 2.4.2-31) からは、ナノロッド状の BZO 析出物の分散状態のみならず、GdBCO の成長方向 ( $[001]_{\text{GdBCO}}$ ) に対する偏角を求めることも可能である (図 2.4.2-32)。偏角の最小値が約 1 度、最大値が約 65 度であり、広い角度分布を有していることが判明した。また、BZO ナノロッドの数密度は  $2.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であり、体積率が 1.93 %、濃度は 4.51 mol% と算出された。

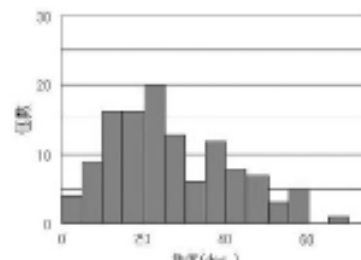


図 2.4.2-32 ロッド状析出物の偏角分布

三次元解析の結果、様々な方向に成長したナノロッド状の人工ピン止め点を分散させることが磁場中  $I_c$  特性の改善に有効であることが判明し、 $I_c$  値の磁場侵入角度依存性を低減させ、本プロジェクトの目標を達成するための材料設計指針を得ることができた。

## iii) ナノロッド導入の効果

IBAD 基板を用いた超電導線材において早急に解決すべき課題として、磁場中



の  $J_c$  特性向上に関する問題があげられる。現状では Gd123 や Y123 超電導層へ BaZrO<sub>3</sub>(BZO)ナノロッド等の人工ピン止め点の導入が行われており、これによって磁場中  $J_c$  値の向上が実現している。しかし最終目標である 50 A/cm-w@77 K, 3 T-200 m や 400 A/cm-w@65 K, 0.1 T-100 m の達成には、より効率的な人工ピン止め点の開発が重要である。ここでは、現在開発中の人工ピン止め点による不可逆磁場特性とピン止め特性に関して、微細組織の観点から得られた知見について述べる。

図 2.4.2-33 は開発された BZO ナノロッドや BaSnO<sub>3</sub>(BSO)ナノロッドなどの各種人工ピン止め点による不可逆磁場特性を示したものである。ナノロッドを導入していない YBCO 薄膜に比べて 4 %BSO や 4 %BZO ナノロッドを導入した YBCO 薄膜の不可逆磁場が増大していることが分る。しかしながら BZO ナノロッドを導入すると  $T_c$  が若干低下していることが観測されており、この点に関しては BSO ナノロッドが優れている。図 2.4.2-34 は各種ナノロッドの断面 TEM 写真を示す。これから BZO ナノロッドは細く密度が高いが、BSO ナノロッドは太く、その密度は低い。一方、BSO ナノロッドが示す巨視的ピン止め力( $F_p = B \times J_c$ )は 77 K、 $B//c$  において 28 GN/m<sup>3</sup> を超え、BZO ナノロッドが示す 16 GN/m<sup>3</sup> を凌駕している。また、最近の米国ロスアラモス国立研究所が開発した Ba<sub>2</sub>YNbO<sub>y</sub> ナノロッドはさら

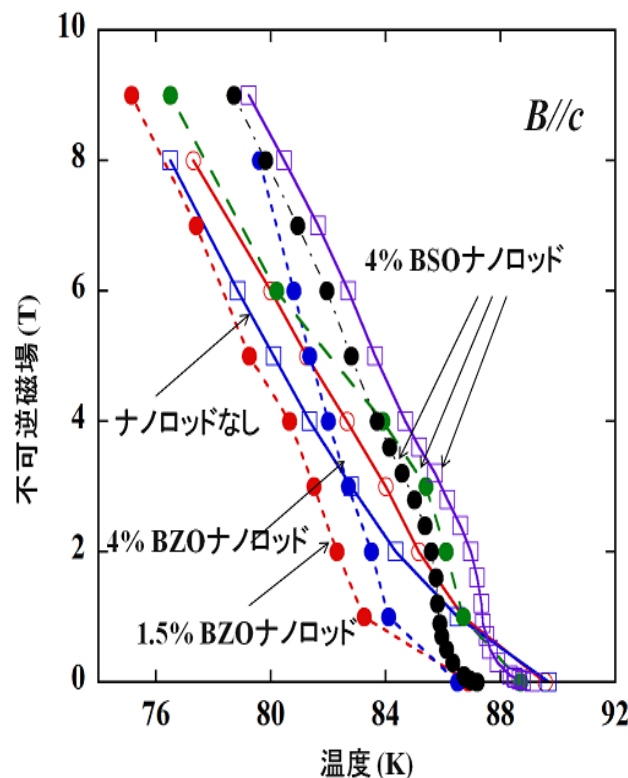
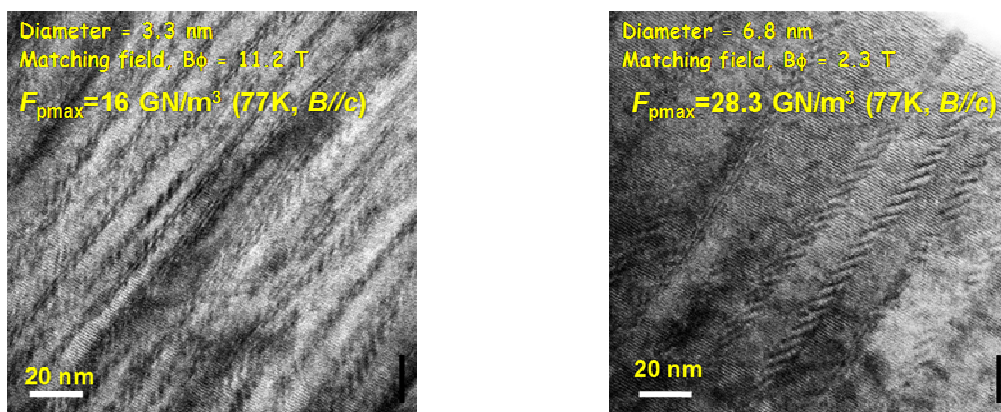


図 2.4.2-33 各種人工ピンによる不可逆磁場曲線。  
BZO は BaZrO<sub>3</sub>、BSO は BaSnO<sub>3</sub> を意味する。4 %BSO や 4 %BZO の導入により不可逆磁場は増大



(a) (b)

図 2.4.2-34 各種人工ピン止め点の断面 TEM 写真。

(a)BZO ナノロッド、(b)BSO ナノロッド。

にナノロッド径が太く巨視的ピン止め力も極めて高いことが報告されている。以上の結果から、77 K や 65 K の磁場中  $J_c$  値をさらに向上させ、本プロジェクトの最終目標を達成するためには  $T_c$  値を低下させず  $J_c$  値向上の期待できる径の太いナノロッドの導入が今後必要であると予想される。

#### iv) 四端子法による人工ピン止め点導入効果の研究

四端子法により、各種製法による線材の磁場中電流輸送特性を調べ、基板研磨による均一性の向上は低磁場特性の改善に有効であることを示した。同時に、高磁場特性(不可逆磁場)改善のためには、人工ピン止め点導入が必要であることを明らかとした。図 2.4.2-35 に、テープ面に垂直な磁場中における  $J_c$  特性を示す<sup>(6)</sup>。現在の成膜プロセスでは、IBAD-GZO,IBAD-MgO とも同等の品質を有しており、得られる線材の超電導特性もほぼ同様の磁場、角度依存性を有する。人工ピン止め点導入により、s.f.での  $J_c$  値はやや低下するが、77 K では 3 T 以上の外部磁場において

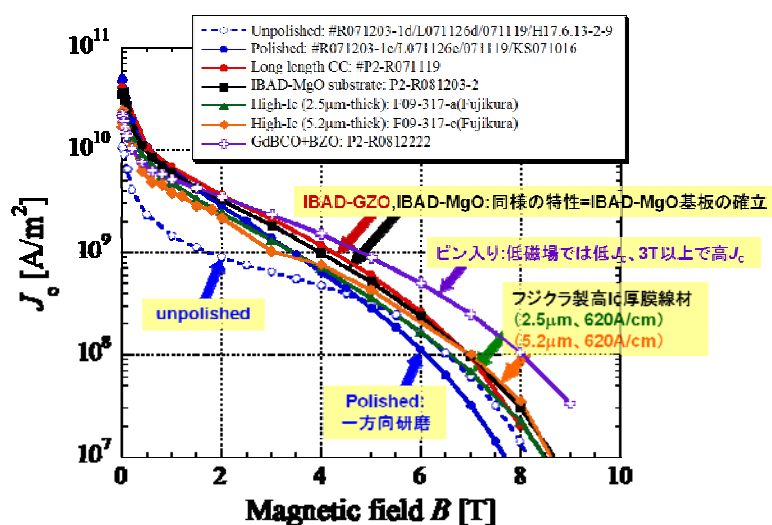


図 2.4.2-35 各種材料の高磁場特性の比較

$J_c$  値改善効果が顕著となる。図 2.4.2-36 に示す  $J_c$  値の角度依存性から明らかとなり、 $ZrO_2$  による人工ピン止め点導入試料では c 軸方向の相関ピンが有効に作用

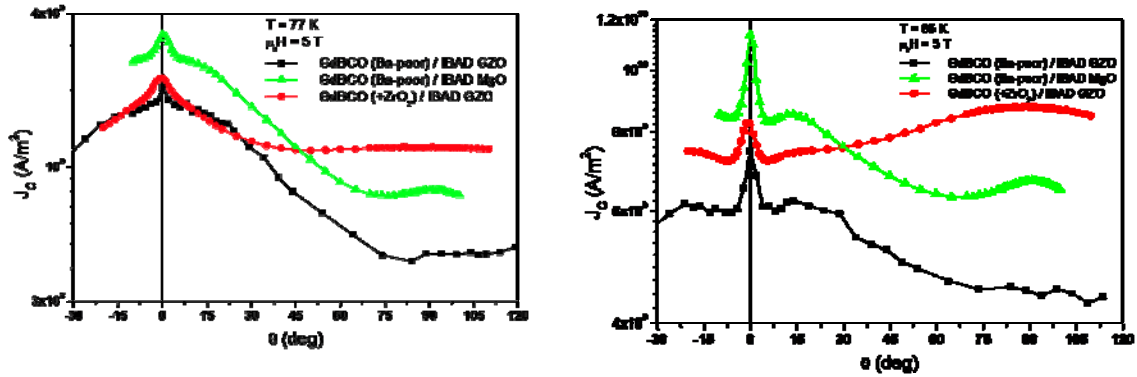


図 2.4.2-36 人工ピン止め点導入による  $J_c$  値の角度依存性の改善

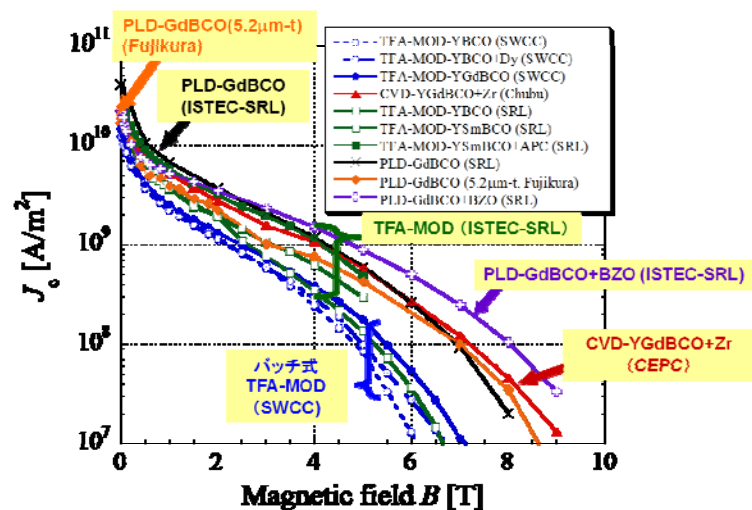


図 2.4.2-37 各種製法による Y 系超電導線材の人工ピン止め点導入による磁場中  $J_c$  特性改善の比較

することが分かる<sup>(7)</sup>。

さらに、PLD 法その他、MOD 法並びに CVD 法との比較を図 2.4.2-37 に示す。いずれの手法においても人工ピン止め点の導入によって、高磁場特性が改善することが分かる<sup>(8,9)</sup>。これらの知見は長尺線材の磁場特性を向上させて本プロジェクトの目標達成のために極めて有用である。

#### v) 低温高磁場特性改善技術開発

低温強磁場の臨界電流密度特性改善のため、MOD 法及び PLD 法により作製した線材の臨界電流密度特性を低温・強磁場までの広い温度・磁場範囲で詳細に測定し、その磁束ピンニング特性について議論を行った。結果として、低温強磁場領域

における最適化手法の確立のため、人工ピン止め点導入法等の技術手法を提案することを目標とした。

MOD-(Y,Gd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YGdBCO)テープに人工ピンとしてZrを導入した試料で77.3 K近傍の温度領域で $J_c$ 値の向上が起こることが分かっているが、不可逆磁場と $J_c$ 値の磁場・温度・磁場角度依存性を詳細に測定した結果、Zrドープにより強いランダムピンが導入されていることが分かった。すなわち、人工ピン止め点導入前から存在していた弱いc軸相関ピンと強いランダムピンが共存して $J_c$ 特性を決めている点で、高い $J_c$ 特性を示す低温合成法(LTG法)によって作製したSmBCO膜と類似している。さらに $B_{c2}$ の異方性を調べた結果、MOD-YGdBCOテープはLTG-SmBCOと比べ若干のアンダードープ状態にあることが、高磁場 $J_c$ 値が他のプロセス試料と比べて劣る原因であると推察される。

これまで報告されているように、人工ピン止め点としてのZr添加は、PLD法の場合にはc軸に揃ったナノロッドが、MODの場合にはランダムに分散したナノ粒子が形成される。これらはいずれも磁場中の $J_c$ 特性を向上させるが、等方的に効果があるランダムピンとc軸方向にのみ効果のあるナノロッドの違いを調べた。図2.4.2-38にMOD法、PLD法、CVD法によって作製したテープ線材の20 Kにおける $J_c$ 特性を示す。図中の凡例には77.3 K、3 T、 $B//c$ の $J_c$ 値と膜厚を記載した。膜厚の違いを考慮する必要があるが、ナノサイズのランダムピンの導入により77.3 Kにおける $J_c$ 特性は向上するが、低温の $J_c$ 値の磁場依存性はほとんど同じとなる。一方で、ナノロッド導入試料では磁場依存性が他と比べて大きくなっていることが分かる。これは、不可逆磁場とマッチング磁場が近い高温領域では、不可逆磁場向上の効果によって高磁場特性の向上が見られているが、低温ではc軸相関ピンがマッチング磁場をこえた超えた高磁場で急激に効果を下げていることを示唆している。

図2.4.2-39に、 $B//c$ と $B\perp c$ に対する $J_c$ 値の比をその異方性として示す。温度の低下に伴い $J_c$ 値の異方性は一旦減少し最小となった後、さらに低温ではまた増加する。この結果はプロセスに関係なく起こるが、その原因は $B\perp c$ と $B//c$ でIntrinsic

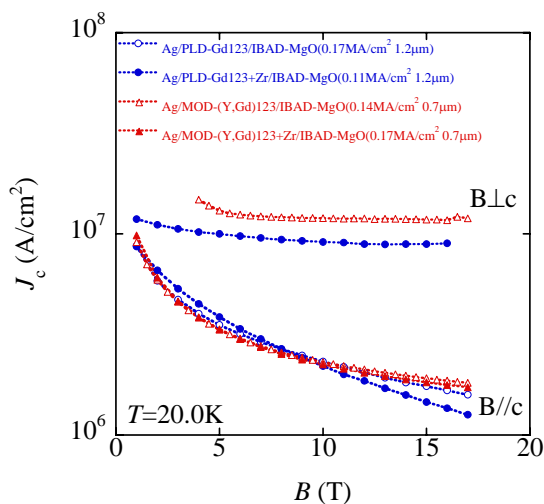


図 2.4.2-38 20 K における  $J_c$ - $B$  特性

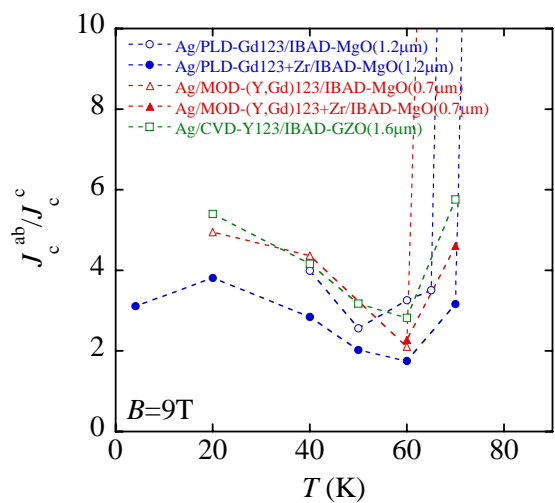


図 2.4.2-39 9 T における  $J_c$  値の異方性

Pinning と Extrinsic Pinning がそれぞれ主体的に働くためと認識されている<sup>(10)</sup>。試料間の比較をすると、相関ピンであるナノロッドの導入により低温における異方性も低下している。この傾向は少なくとも 17 T の高磁場でも定性的に同様である。したがって、高温で顕著である c 軸相関ピン導入による磁場中  $J_c$  値向上の効果は、低温高磁場領域ではその効果が著しく減少するものの、ゼロではないことを示唆している。従ってナノロッド導入は、低温でもある程度の効果が見込まれると結論できる。

図 2.4.2-40 に、3 T における  $J_c$  値の温度依存性を示す。比較のため、 $J_c$  値は 77.3 K の値で規格化した。77.3 K, 3 T の  $J_c$  値は不可逆磁場の影響を受けているので、これで規格化した  $J_c$  値の温度依存性は、定性的に高温領域の  $J_c$  値が小さいほどその温度依存性が大きくなる傾向となる。図 2.4.2-40 の結果はおおむねその傾向を示しているが、人工ピン止め点の導入によってさらに温度依存性が変化している。従って、低温高磁場領域の  $J_c$  特性を、77.3 K, 3 T の  $J_c$  値を低温強磁場特性の目安とするプロジェクト目標の設定が必ずしも十分でないことを示唆している。

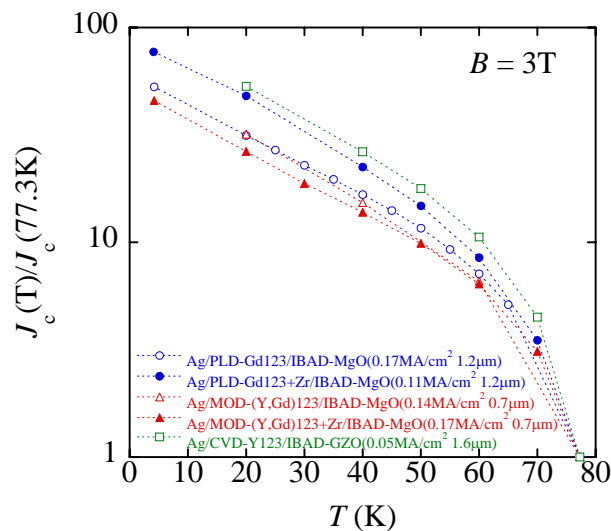


図 2.4.2-40 77.3 K の値で規格化した  $J_c$  値の温度依存性. (括弧内は 77.3 K, 3 T の  $J_c$  値と膜厚)

得られた結果から示唆される最終目標への指針は以下のようなになる。

- 人工ピン止め点としてのナノロッドは低温強磁場でも有効である。しかし、長尺では、REBCO マトリックスの超電導性が劣化しているため差引ゼロとなっている。このため、結晶性の高い試料が得られる長尺プロセス開発が重要となる。
- MOD プロセスでは、ナノ粒子導入による特性改善ができていますが、さらに酸素濃度の最適化が必要である。とくに MOD 法試料では under-dope となっているため over-dope 状態に持って行くことが重要である。



### vi) 低温強磁場中での電流電圧特性

Y系超電導線材は、高磁場中での通電特性に優れ、SMESのように電力機器のなかでも磁場中での大電流運転が求められる分野で期待されている。磁場中で効率的に大電流を通電するためには、超電導線材を冷却し、線材の臨界電流を上げて使用する必要がある。たとえば極低温である4.2 Kにおいては、高磁場中であっても極めて大きな臨界電流が期待できる。そこで、本研究では高磁場、低温化での大電流通電を考慮して液体He中にY系超電導線材を浸漬し、4.2 Kに冷却した状態で高磁場中(18 T)での $I_c$ - $B$ 特性を取得することを目的とした。

極低温である4.2 Kにおいては非常に大きな臨界電流密度となり、フラックスフローが発生し始めると、一気に発熱・焼損する危険性が高い。そこで、測定サンプルは安定化層としてCuメッキを施したY系超電導線材を用いた。Y系超電導線材は、77 K, s.f.中で臨界電流500~600 A/cm-w級のものであり、Cuメッキ厚みを0,10,20,30,50,100  $\mu$ mと複数のもを用意し、Cuメッキ厚による通電特性への影響も評価した。

測定は、サンプル搭載のFRP部と電極が一体となったサンプルホルダーに線材サンプルをハンダ付けで接続・固定し、液体窒素中77 K, s.f.で $I_c$ 値を測定した後、液体He(4.2 K)に浸漬し、高磁場(~18 T)中で電流を掃引して $I_c$ 値を測定した。この測定は、線材のc軸が磁場に垂直な場合と平行な場合の両方向で行った。

Cuメッキ厚みを変えたサンプルで $I_c$ 値を測定した結果を $B \perp c$ について図2.4.2-41に、 $B \parallel c$ について図2.4.2-42にそれぞれ示す。500~600 A/cm-w級の線材で磁場18 T、 $B \perp c$ にて $I_c$ 値が2000~3000 A/cm-w、 $B \parallel c$ にて500~1000 A/cm-wを通電できることを確認した。 $I_c$ 値は77 K, s.f.に対して、4.2 K、18 Tでは、 $B \perp c$ で4.5~7.5倍、 $B \parallel c$ で1~2倍となった。 $B \parallel c$ はほぼ予想通りであったが、 $B \perp c$ については想定した値よりも低かった。原因として、熱収縮による影響が考えられ、基板の熱応力を計算すると、約700 MPaと大きく、サンプル保持構造で発生する熱応力によって $I_c$ 値が制限されたと推定される。また、Cuメッキ厚さと $I_c$ 値の関

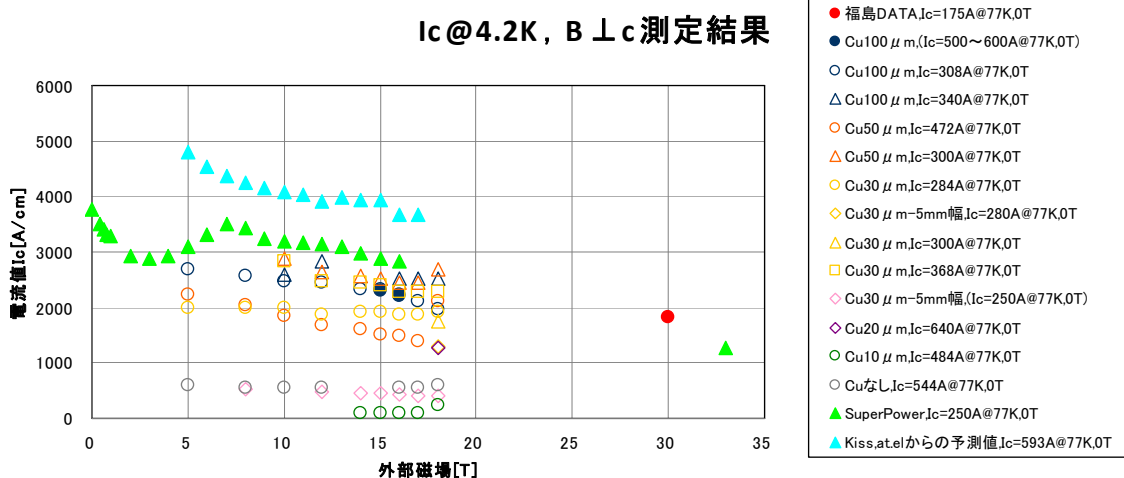


図 2.4.2-41 Cuメッキ線材の4.2 Kでの $I_c$ - $B$ 特性( $B \perp c$ )

※ グラフ凡例の $I_c$ 値で( )付きは尺取や他部位での $I_c$ 値

## I<sub>c</sub>@4.2K, B//c 測定結果

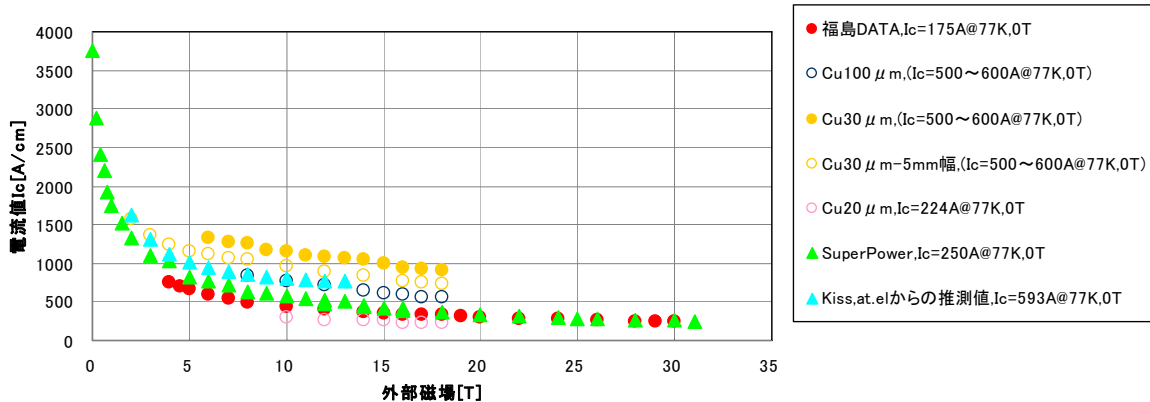


図 2.4.2-42 Cu メッキ線材の 4.2 K での  $I_c$  -B 特性(B//c)

※ グラフ凡例の  $I_c$  値で ( ) 付きは尺取や他部位での  $I_c$  値

係について明確な傾向はなかった。Cu メッキ厚さを考慮した  $I$ - $V$  曲線を計算すると、電界  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  の領域ではほとんど差がなく、ほぼ超電導線材の性能によることが分かった。これから Cu メッキ厚による  $I_c$  値への影響は軽微であり、さらに高い電界レベルで温度抑制の効果を発揮すると考えられる。

以上をまとめると、ここでは  $500\sim 600 \text{ A}/\text{cm-w}$  級の線材で磁場 18 T、 $B \perp c$  にて  $I_c$  値として  $2000\sim 3000 \text{ A}/\text{cm-w}$  を通電できることを確認した。ただし、冷却時の熱収縮を改善することにより、さらに通電できる可能性がある。また、Cu メッキ厚さは、 $I_c$  値にほとんど影響を及ぼさないことを確認した。これらの知見は将来 Y 系超電導線材の低温強磁場領域での応用を検討する際に極めて有用である。

### vii) 直流磁場下の通電特性

超電導機器において Y 系超電導線材・導体は直流磁場の下、機械的応力と変動磁場に同時にさらされる。このような磁場下で通電中(同時掃引)の線材・導体の全損失を評価する。これらのデータにより、コイル設計に利用できるデータを得るとともに、線材製造技術へのフィードバックに資することを目的とする。

直流強磁場下での同時掃引時の損失を評価するために、直流強磁場に変動磁場を重畳して、変動電流を流した状態での Y 系超電導線材の全交流損失を評価する。

直流強磁場下での同時掃引時の損失を評価するために、直流強磁場に変動磁場を重畳して、変動電流を流した状態での Y 系超電導線材の全交流損失を評価する。

直流強磁場下での同時掃引時の全交流損失を電氣的に測定する装置を作製した。装置の概略図等を図 2.4.2-43 に示す。伝導冷却型超電導マグネットの常温ボア内に、液体窒素溜の容器を設置し、その中にスプリット型銅コイルを配置する。スプリット型銅コイル中心に Y 系超電導線材のサンプル線材を配置して、直流強磁場と変動磁場を重畳した外部磁場を印加する。本装置によっては実際のコイル応用での電磁条件は装置の制約上カバーできないが、解析モデルを用いることにより予測することが可能である。



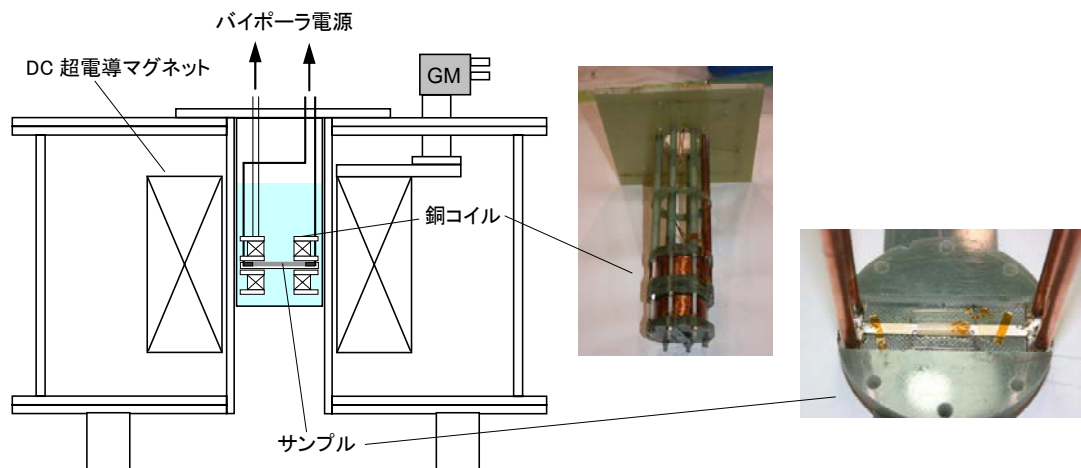
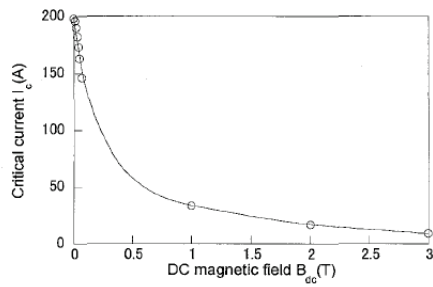


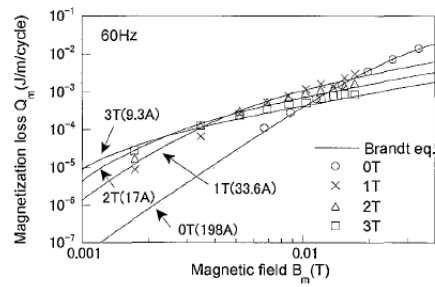
図 2.4.2-43 測定装置の概要

測定結果を図2.4.2-44に示す。同時掃引の測定に先立ち、直流磁場のみを印加してサンプル線材の臨界電流測定を行なった。図には、既に我々の有する解析モデルによる数値解析結果を比較して示してある。測定結果と数値解析は良く一致しており、測定結果の妥当性が示されていると考えられる。

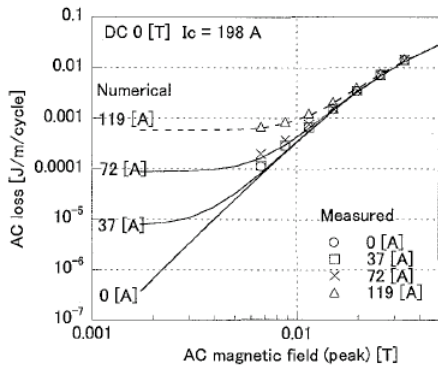
直流強磁場下での変動磁場・変動電流（同時掃引）の交流損失を測定。また、測定結果と数値解析結果を比較して検証を行った。その結果、両者は概ね良く一致した。従って、現在の測定システムではカバーできない範囲の測定条件でも、数値解析により交流損失を予測できると考えられる。



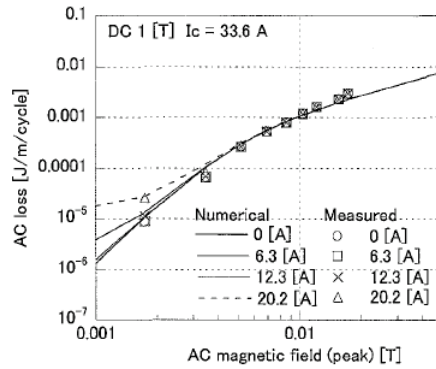
(a) 臨界電流特性



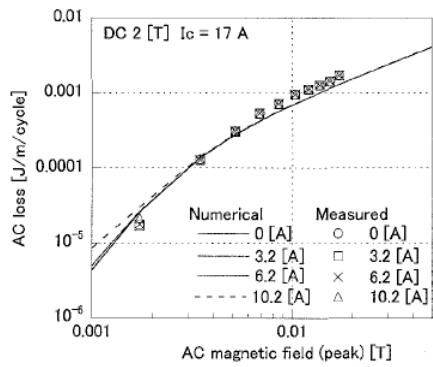
(b) 無通電の磁化損失



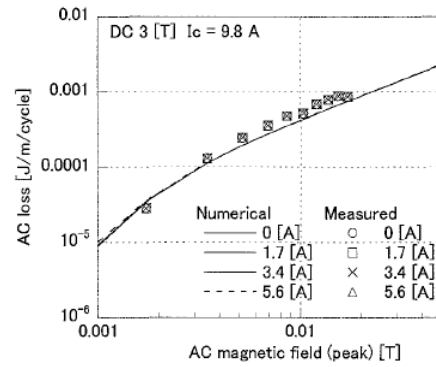
(c) DC ; 0 T での全損失



(d) DC ; 1 T での全損失



(e) DC ; 2 T での全損失



(f) DC ; 3 T での全損失

図 2.4.2-44 (a)臨界電流値の磁場依存性、(b)無通電時の磁化損失、(c-f)各直流磁場下での全損失

### viii) 繰り返し応力印加による特性劣化

Y系超電導線材・導体およびコイルには電磁力によるフープ応力が働き、また繰り返し変動磁場に伴いこのフープ応力も繰り返しになる。本研究では、フープ応力(繰り返し応力を含む)に対するY系超電導線材, 導体, コイルの変動磁場損失, 許容電流値への影響を評価した。

その際、フープ応力は線材にとって引張り応力になることから、具体的には長さ約15 cmの直線状短尺試料に最大50,000回の繰り返し引張り応力を印加する試験を実施した。使用したサンプルホルダーと試験機を図2.4.2-45、46に示す。

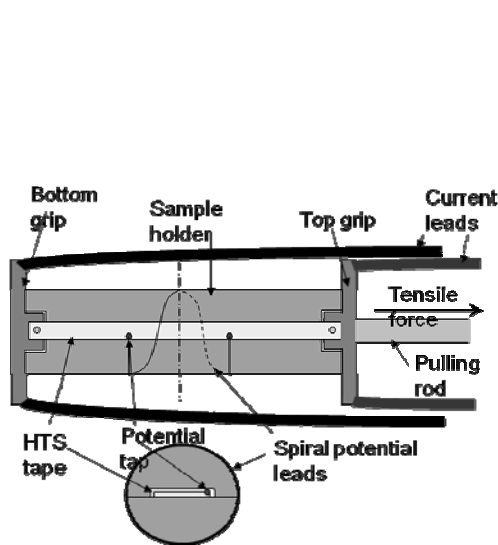


図 2.4.2-45 サンプルホルダー

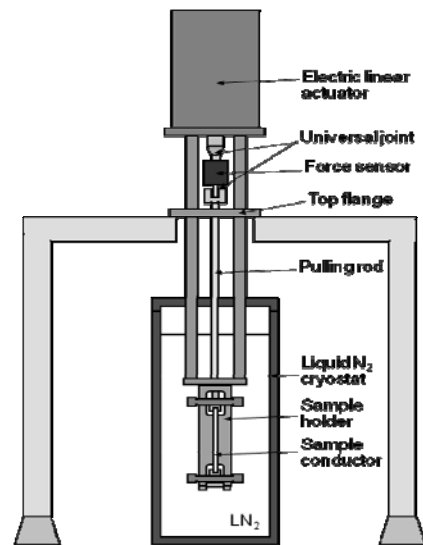


図 2.4.2-46 試験機

用いた超電導線は、長さ15 cm、幅2.5 mmのGdBCOテープである。

この線材を用いた試験結果を図2.4.2-47、48に示す。図2.4.2-47は線材への引張り応力を増加させた際の $I_c$ 値劣化である。図より応力663 MPaは可逆領域であり、そこまでプロットしてある線材は可逆領域でのゼロから663 MPaまでの繰り返し荷重試験に用いた。また応力824 MPaまで印加すると $I_c$ 値は初期の85%程度まで低下し不可逆領域に入る。そこまでプロットしてある線材は不可逆領域でのゼロから824 MPaまでの繰り返し荷重試験に用いた。

図2.4.2-48は繰り返し荷重による $I_c$ 値劣化である。可逆領域の応力663 MPaでは50,000回繰り返ししても $I_c$ 値劣化は見られなかった。一方、不可逆領域の応力824 MPaの繰り返しでは $I_c$ 劣化が進行し、繰り返し回数3,000回で初期の6割近くまで低下した。これらの知見は長尺線材の機器応用を検討する上で極めて有用である。

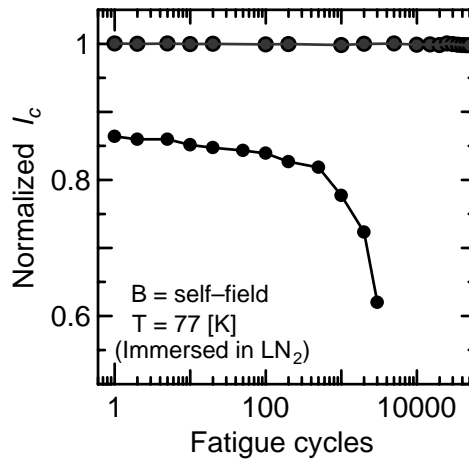
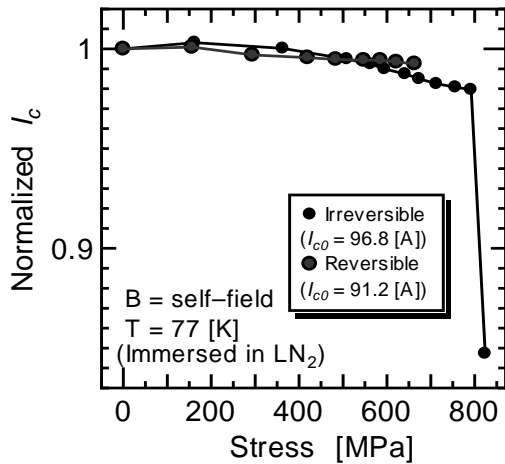


図 2.4.2-47 応力による  $I_c$  値劣化

図 2.4.2-48 繰り返しによる  $I_c$  値劣化

### ix) 大電流用導体の検討

高温超電導(HTS)線材を SMES などの大型マグネットに応用する場合、方向性の一つとして大電流容量の導体を用いることが考えられる。大電流容量の導体を構成する場合、線材間の電流分布を均一にするとともに、交流損失を低減するため、線材間に転位を施すことが重要である。本研究では線材間に転位を入れた導体試作を行って特性を調べ、Y 系超電導線材の大電流導体への適用可能性について検証を行っている。

Y 系超電導線材に転位を施す方法として、ドイツのカールスルーエ工科大学では ROEBEL 型導体が開発されている。この導体では、テープ線材を切り欠いてジグザグ形状に加工し、それらを順次撚り合わせていくことで転位構造を実現するため、線材の半分近くが捨てられることになる。これに対して、本研究では、線材をエッジワイズ方向に緩く蛇行させることによって類似構造の導体を構成することを考えた。TFA-MOD 法による Y 系超電導線材(5 mm 幅)20 枚を用いて各 1.3 m 長の単純積層導体 1 本と ROEBEL 型導体 2 本(線材の転位長は 600 mm、および、1300 mm)を製作し、液体窒素中で通電試験を行った。単純積層構造の導体については、臨界電流は 2050 A であったが、ROEBEL 型導体のうち 1 本の線材のピッチ長が 600 mm のものについては、臨界電流が 1520 A 程度に低下した結果となり、単純積層導体に比べて約 7 割となった。導体の臨界電流が低下した理由としては、転位を導入した線材(20 枚中 8 枚)についてエッジワイズ方向の歪みが 0.4 % と大きかったことが原因として考えられる。線材のピッチ長が 1300 mm のもの(最大曲げ歪みは 0.2 %)については、臨界電流は 1830 A であり、1 割程度の低下であった。また、導体に曲げ加工を行って液体窒素中で臨界電流を測定し、劣化の度合いを調べたところ、線材部にかかるフラットワイズ方向の最大の曲げ歪みで 0.4 % 程度までについては、ほとんど劣化が見られなかった。今後、0.5 % 程度までの歪みを加えてさらに様子を観察する計画である。

Y 系超電導線材を用いて大電流容量の ROEBEL 型導体を構成するために、線材

間を緩く蛇行させることによって転位構造を導入する方法を提案した。エッジワイズ方向の曲げ歪みが 0.2 % では劣化は 10 % 程度であり、こうした導体を構成できることが実証できた。より短い転位長を実現するためには、線材の機械強度の増加が望まれる。ひとつの方策として、線材の周囲に銅の被覆材を施すことが有効であると考えられる。今後は、コイル状サンプルの特性試験を行って交流損失や電流分布について詳細に調べていく予定としている。これらの知見は将来 Y 系超電導線材の大電流導体への応用を検討する際に有用と思われる。

## (b) 高不可逆磁場材料の開発

### (b-1) 高不可逆磁場材料の開発

#### i) 新規高不可逆磁場材料の開発

本項の開発では、これまでの線材作製に用いられてきた Y 系銅酸化物超電導材料に比べ、より高い臨界温度やより小さな異方性をもつ材料を開発することにより、本質的により高い不可逆磁場をもつ材料を実現し、磁場中高  $I_c$  線材の作製裕度の向上に資することをめざす。また、ピン止め機構および磁束ダイナミクスを理解に基づき、小さな磁場角度依存性を実現する新規異相人工ピン止め点材料やその導入方法の開発も行う。

変圧器、SMES 等のパワー機器応用においては、不可逆磁場( $B_{irr}$ )の大きさ及び磁場角度依存性が重要なパラメータとなってくる。Y 系を含む銅酸化物系超電導材料は、その結晶構造や電子状態に起因し、大きな電磁氣的異方性をもつため、 $B_{irr}$  は上部臨界磁場に比べかなり低い。この  $B_{irr}$  の値及び磁場角度依存性は電磁氣的異方性の大きさ及びピン止め点の種類に大きく依存することが知られている。そこで、本項目では、まず、磁場中特性の向上及び  $I_c$  値の磁場角度依存性の低減化を目的として、in-plume PLD 法で成膜した GdBCO 線材の 77 K における  $I_c$  値の磁場強度及び磁場角度依存性の把握及び成膜条件の影響について検討した。また、高いピン止め中心導入効果が期待される BaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO) 添加効果についても検討を行った。

図 2.4.2-49 に線速 30 m/h で 2 回成膜を行った線材について、磁場をテープ面垂直方向に対して  $\theta = 45$  度、90 度( $B//ab$ )、 $\theta = 180$  度( $B//c$ )に印加した時の  $I_c$  値の磁場依存性を示す。この線材の 77 K, s.f. 中の  $I_c$  値は 475 A/cm-w であった。図より低磁場では磁場の印加方向による差がほとんどないことがわかる。この原因を調べるために、 $I_c$  値の磁場角度依存性を詳細に調べたところ、図 2.4.2-50 に示すように、 $\theta = 90 \pm 20$  度方向に大きなピークが生じ、それが低磁場での磁場角度依存性の低減化に寄与していることがわかった。このようなピーク構造は従来の PLD 法線材では報告されておらず、本方法で製造した線材に特有なものであると考えられる。

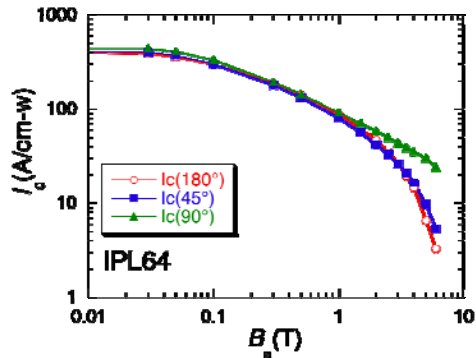


図 2.4.2-49 in-plume PLD 法で製造した GdBCO 線材の  $I_c$ - $B$  特性

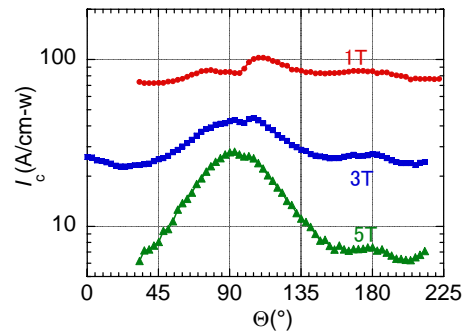


図 2.4.2-50 in-plume PLD 法で製造した GdBCO 線材の  $I_c$  値の磁場角度依存性

ピークの生じる起源について明らかにするために、ピークが観察される試料とされない試料の断面 TEM 観察を行った。その結果を図 2.4.2-51 に示すが、ピークが観察される試料においては、ab 面方向に高密度の積層欠陥が観察される。また詳細な分析結果を 2.4.2(b-1) ii) に記載するが、積層欠陥の起源はダブル Cu-O チェーンであることが明らかとなっている。このダブル Cu-O チェーンが生成する機構について現在調査中であるが、その密度が Reel to Reel 成膜の線速と相関がみられることから、プルーム中の原料濃度変動が関係している可能性が高い。

この試料について、out-of-plume による線材との比較を図 2.4.2-52 に示すが、図(a)より in-plume 法による線材の不可逆磁場は標準的な PLD 試料に比べ高い値を有しており、本ピン止め点が高磁場特性の向上に有効であることが分かる。本線材はまた、同図(b)に示すとおり、より低温域においても優れた  $J_c$  特性を維持していることが明らかとなった。

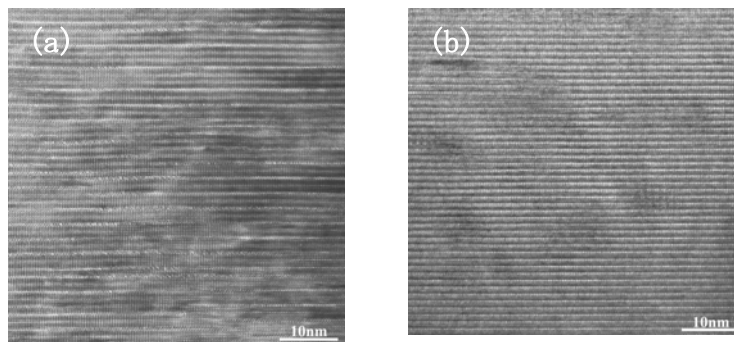
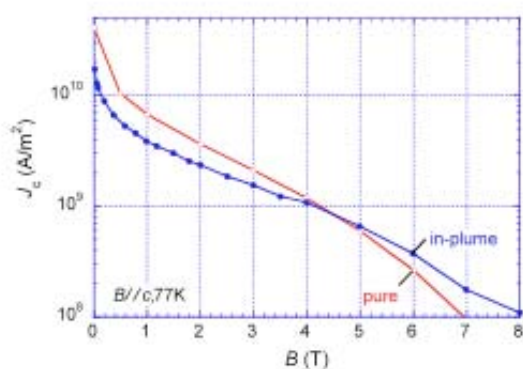
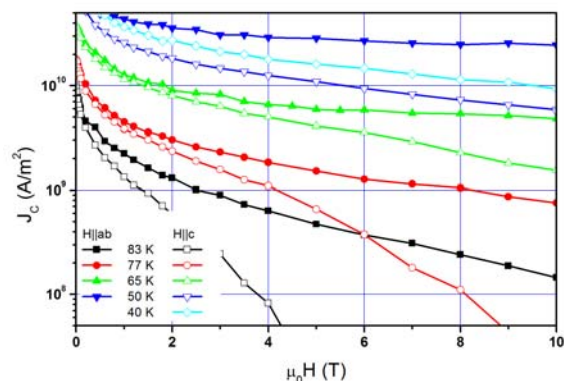


図 2.4.2-51 (a)サイドピークがみられる試料と(b)みられない試料の断面 TEM 写真



(a)



(b)

図 2.4.2-52 in-plume 法及び out-of-plume 法人工ピンなし PLD 線材の磁場中臨界電流特性の比較。(a)77 K、垂直磁場における標準 PLD 試料との比較。(b)広い温度域を含む垂直磁場、平行磁場中の特性。● : in-plume 法、○ : out-of-plume 法。

次に、in-plume PLD 法における、BaZrO<sub>3</sub>(BZO)、BaSnO<sub>3</sub>(BSO)添加効果を述べる。PLD 法で RE123 を成膜する際に、ターゲットに BZO や BSO、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等を混入すると、超電導層内にナノロッド状の BZO や BSO が導入され、磁場中  $I_c$  値特性が向上することが「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトにおいて、見いだされている。そこで、in-plume PLD 法においても同様の効果が得られるかについて検討を行った。

図 2.4.2-53 に 5 mol%BZO 添加した時の  $I_c$  値の角度依存性の変化を示す。成膜速度は 20 m/h(40 m/h×2 パス)であり、膜厚は約 1.7 μm であった。BZO 添加により全般的に  $I_c$  値が低下してしまっており、特に、 $B_a//ab(\theta = 90^\circ)$ の低下の度合いが大きい。また、1 T と比較して 3 T の方が低下の度合いが小さくなっている。こ

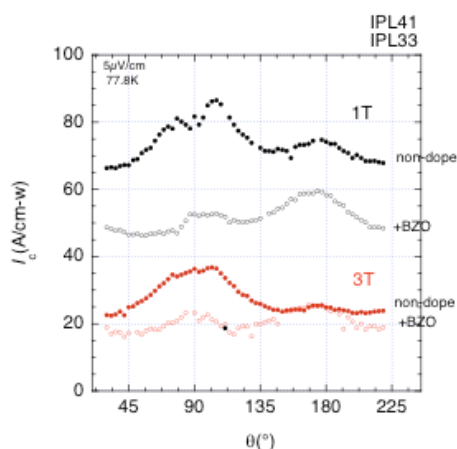


図 2.4.2-53 In-plume PLD 法で成膜した Gd123 における BZO 添加効果

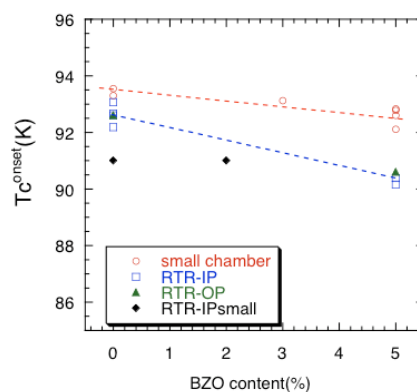


図 2.4.2-54 各種製法における Gd123 線材の  $T_c$  値と BZO 添加量の関係



の  $J_c$  値が低下した原因については、図 2.4.2-54 に示す様に、in-plume PLD 法をはじめとして、PLD 法全般に Reel to Reel 成膜において、BZO 添加により  $T_c$  値が大きく低下することが原因と考えられる。

しかしながら、図 2.4.2-55 に示すように、BZO 添加により、 $B_{irr}$  の向上がみられており、また、 $J_c$  値の磁場依存性においても、3 T 以上の高磁場では、BZO 添加による向上が見られており、BZO ナノロッドは高磁場においては有効なピン止め点として働くことが明らかとなった。今後、 $T_c$  値の低下の原因究明を行い、その対策することにより、低磁場での  $J_c$  値向上をめざす。

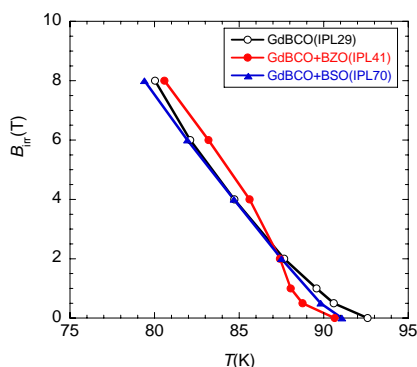


図 2.4.2-55 In-plume PLD 法で製造した GdBCO 線材の不可逆磁場曲線と BZO、BSO 添加効果

## ii) in-plume PLD 膜の微細組織観察

本研究項目は新規人工ピン止め点を導入した線材等について、微細構造解析からその開発を支援することを目的としている。本項では in-plume PLD 法により成膜された長尺  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (GdBCO) 線材に導入された高密度な欠陥および人工ピン止め点について述べる。線速 60 m/h で成膜されたサンプルにおいて、GdBCO の 006 回折を用いて撮影 ( $g=006$  条件) した GdBCO 層の断面 TEM 暗視野像を図 2.4.2-56 に示す。この条件では、GdBCO 層のらせん転位と積層欠陥のコントラストが明瞭に観察することができる。らせん転位が  $\text{CeO}_2$  層直上から GdBCO 層表面まで観察され、さらに  $\text{CeO}_2$  界面と平行に高密度な積層欠陥が形成されていることが分かる。この積層欠陥について原子の配列を明らかにするため、収差補正レンズを搭載した走査透過型電子顕微鏡による環状暗視野 (HAADF) 像を撮影した。HAADF 像では原子番号に依存したコントラスト (Z コントラスト) 像を得ることができる。図 2.4.2-57 に GdBCO 層の HAADF 像を示し、さらに、Gd、Ba、Cu 位置を示す。積層欠陥はダブル Cu-O チェーンであることが分かる。この GdBCO 層は高磁場における  $J_c$ - $B$ - $\theta$  を測定すると、 $ab//B$  の磁場侵入付近で非対称な  $J_c$  値のサブピークが現れる。このサブピークが現れる要因の一つとして、ダブル Cu-O チェーンによる積層欠陥が関係していると考えられる。



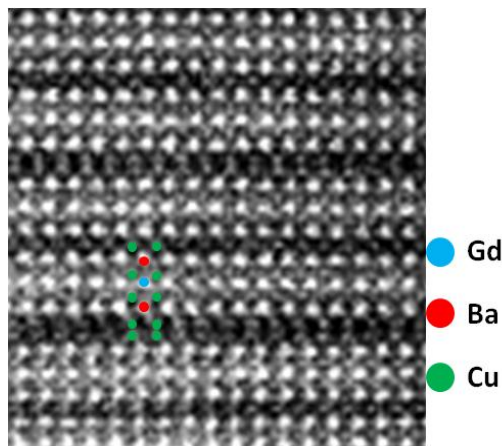
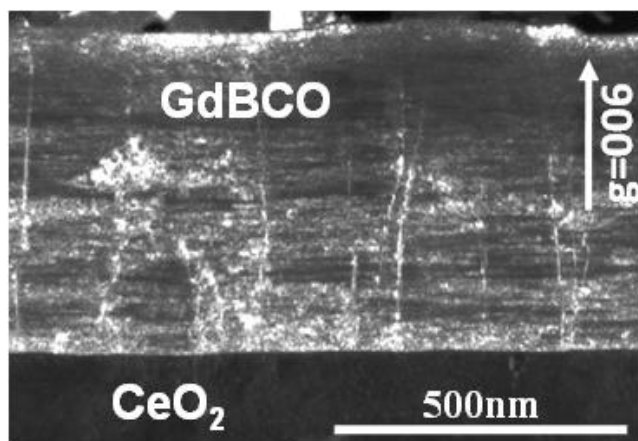


図 2.4.2-56 GdBCO の  $g=006$  条件における GdBCO 層の暗視野像

図 2.4.2-57 GdBCO 層の HAADF 像

次に、in-plume PLD 法により超電導層内部にナノロッドが形成されたサンプルについて述べる。図 2.4.2-58 に  $\text{BaSnO}_3$ (BSO) ナノロッドが形成された GdBCO 層の断面 TEM 像を示す。GdBCO 層内部の暗い線状のコントラストは GdBCO のらせん転位であり、BZO ナノロッドは淡い線状のコントラストで現れている。BZO ナノロッドはおよそ 5 nm 径であり、 $\text{CeO}_2$  層直上から、表面領域にわたり均一に存在していることが分かる。また、in-plume PLD 法では  $\text{BaZrO}_3$ (BZO) ナノロッド(およそ 5 nm 径)も同様に GdBCO 層の全域に渡り均一に分布させることが可能であることを TEM 観察から確認している。以上のように人工ピン止め点として有効である BSO、BZO ナノロッドが in-plume PLD 法でも形成可能であることを示すことができた。

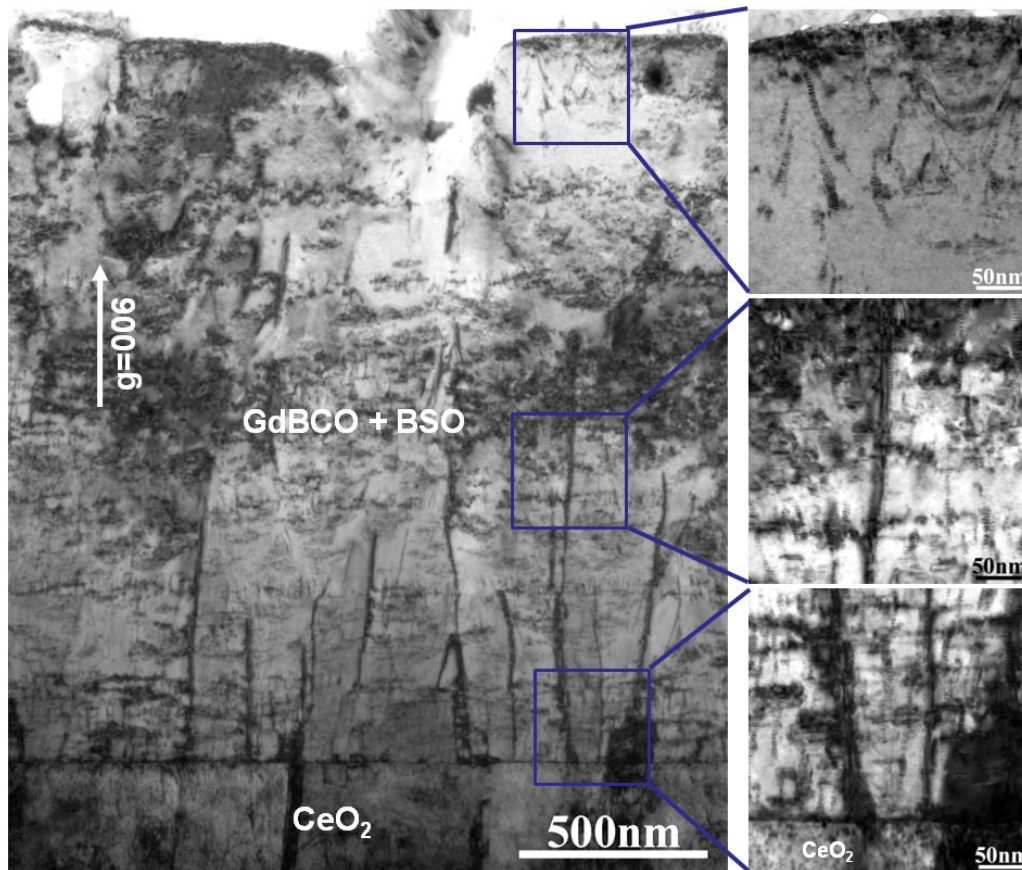


図 2.4.2-58 BaSnO<sub>3</sub>(BSO)ナノロッドが形成された GdBCO 層の断面 TEM 像

### iii) 量子線照射を用いた高不可逆磁場材料の開発

量子線照射は、作製工程によらず、照射条件を変化させることで超電導体内のピン止め点の形状・密度を制御できる利点がある。その中でも特に重イオン照射によってできる円柱状欠陥は、PLD 法での成膜において、ターゲットに BaZrO<sub>3</sub>(BZO) を添加することによって導入されるナノロッド状の析出相と同様の形状をしていることから、BZO によるピン止め効果の原理検証に有効な手段である。そこで、本研究では、重イオン照射を用い、ロッド状欠陥によるピン止めの基礎特性の把握および最適条件の検討を行った<sup>(11)</sup>。

図 2.4.2-59 に PLD-Y123 線材に対して、450 MeV Xe イオンを  $7.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> (マッチング磁場:  $B_0 = 15$  T)、c 軸に平行に照射した時の 77 K、1 T 及び 3 T における  $J_c$  値の磁場角度依存性の変化を 1 例として示す。ここで、磁場をテープ面に平行に印加した時を  $\theta = 0$  度と定義した。照射方向( $\theta = 0$  度及び 180 度)の  $J_c$  値が大きく上昇し、導入された円柱状欠陥が強いピン止め点となっていることがわかる。一方、 $\theta = 90$  度の  $J_c$  値の減少が見られた。

未照射試料における  $\theta = 90$  度 ( $B_a // ab$ ) の  $J_c$  値のピークについては、一般には銅酸化物超電導体特有の層状構造による intrinsic pinning あるいは積層欠陥等によるピン止めが起源といわれている。重イオン照射により異方性や積層欠陥の数は変化していないと考えられることから、 $\theta = 90$  度の  $J_c$  値のピークの減少の起源につ

いて、直交する  $c$  軸相関ピンの導入によって、 $ab$  面方向のピン止めの二次元性が弱まる等で実効的なピンポテンシャルが減少したことが考えられる。

また、図 2.4.2-59 (b) にそれぞれの磁場における照射前の  $\theta = 90$  度の  $J_c$  値で規格化したプロットを示すが、 $\theta = 90$  度のピークは磁場とともにシャープになるのに対し、照射試料でみられる  $\theta = 0$  度ピークの幅は 1 T と 3 T ではほとんど変化していないことがわかる。この  $\theta = 0$  度ピークの広がりから、円柱状欠陥によるピン止めの有効角度 (trapping angle:  $\theta_r$ ) は約 45 度と見積もられる。この値は Doyle ら<sup>(12)</sup> による単結晶基板上に PLD 成膜した Y 系超電導薄膜における結果 ( $\theta_r \sim 50$  度 (1 T,  $T/T_c = 0.86$ )) と良い一致をみている。一方、Paulius ら<sup>(13)</sup> は Y 系単結晶を用いた測定で、 $\theta_r$  は温度及び磁場によって変化し、85 K では 1 T で  $\theta_r \sim 75$  度、4 T で  $\theta_r \sim 24$  度と報告している。この違いの原因としては、単結晶と比較して薄膜や金属基板上線材では、らせん転位等の既存の欠陥の影響等があるためと考えられるが、今後、温度依存性も含めたより詳細な議論が必要である。

次に、欠陥密度と  $J_c$ - $B$  特性の関係について議論する。図 2.4.2-60 は照射フルエンスが  $2.5 \times 10^{11}$  ( $B_{\Phi} = 5$  T) と  $7.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $B_{\Phi} = 15$  T) 及び未照射試料の 77 K における  $J_c$ - $B$  特性の比較である。なお、 $J_c$  値は照射前の 0.01 T の  $J_c$  値で規格化した。照射量とともに  $J_c$  値は増加し、また、磁場依存性も小さくなることがわかる。特に、高磁場領域での  $J_c$  値の増加が大きく、ロッド状の欠陥の導入は不可逆磁場の向上に有効であることを意味する。

一方、ロッド状欠陥の有効磁場  $B^*$  を低磁場の  $J_c \propto B^a$  からずれが生じる磁場で定義すると、フルエンスが  $2.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> のとき 1.1 T、 $7.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> のとき 2.4 T となり、照射量から見積もられるマッチング磁場より小さく、約 1/5 となっている。このことは、導入された欠陥の 20 % ぐらいしか、磁束ピン止めとして寄与していないことを示唆している。このことは、重イオン照射で導入される欠陥分布はランダムな分布をもつ一方、磁束線は磁束線同士の反発力により、できるだけ三角格子を組もうとするため、必ずしもすべての欠陥がピン止めに使われるとは限らないことを考えると定性的に理解できる。

以上のことから、ナノロッド状欠陥は不可逆磁場の向上に有効であること、また有効磁場角度範囲は約 45 度と比較的大きいこと等が明らかとなった。これらの知見は長尺線材の磁場特性向上のためにナノロッド状人工ピン止め点の導入が検討されていることを考慮すると、極めて重要である。

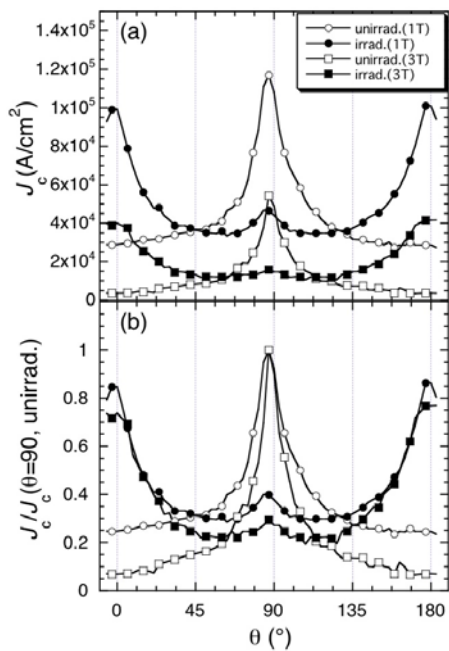


図 2.4.2-59 (a)Xe イオン照射(フルエンス： $7.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>)前後の Y 系超電導線材の 1 T 及び 3 T、77 K における  $J_c$  値の磁場角度依存性 (b)  $J_c$  値を未照射試料の  $J_c(B, 90^\circ)$  値で規格化したプロット。

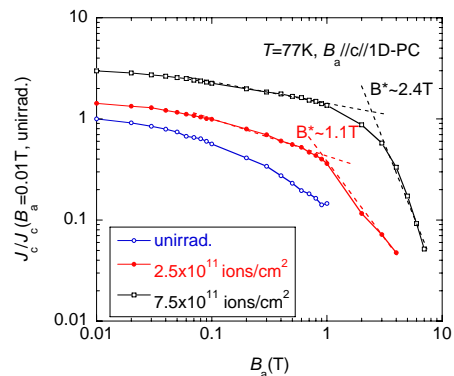


図 2.4.2-60 Xe イオン照射による Y 系超電導線材の 77 K における  $J_c$ - $B$  特性の変化。なお、磁場は c 軸方向に平行に印加した。

#### iv) 不可逆磁場に対するキャリア濃度の影響

高不可逆磁場材料の開発として、試料に添加物を加えることにより、異方性制御、磁場中  $J_c$  値の向上、不可逆磁場  $B_{irr}$  の上昇をめざすこととした。良質の単結晶試料を作製し、その物性を評価することにより、線材にフィードバックすることを目的としている。本項では Y 系単結晶に炭酸を添加した場合、および Gd 系単結晶に Ca を添加した場合についての結果を報告する。同時に、本質的に高い  $T_c$  値を持つ材料開発を目的として格子の不安定性に注目し、格子歪みのない Y124 系単結晶の動的構造評価をおこなった。

Y 系銅酸化物では Cu-O 鎖が炭酸基と置換する。Cu-O 鎖の酸素はキャリア濃度と関連しており、また、炭素置換により c 軸長が減少することから、この置換により異方性・キャリアドーピング制御が同時に行われる可能性がある。さらに、一般的に炭酸は銅酸化物を作る際の原料の一部であるため、特に低温合成手法で結晶内に入ることが予想され、線材特性に影響を与えうると考えられる。炭酸置換 Y 系銅酸化物単結晶の物性評価を行なった<sup>(14)</sup>。

実験の結果より炭酸濃度(図 2.4.2-61 中  $x$ )が上昇するとアンダードープになることがわかった(図 2.4.2-61 上図)。同じキャリア濃度の  $J_c$  値を測定してみると( $T=77$

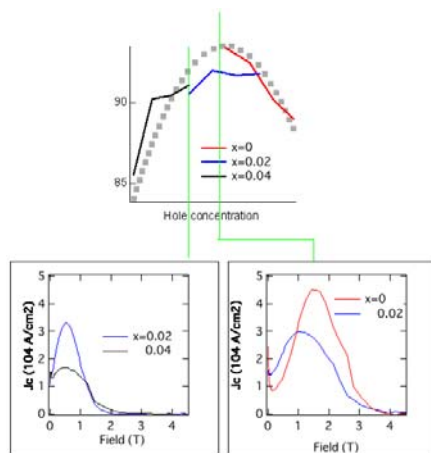


図 2.4.2-61 上図;  $c$  軸抵抗から求められた炭酸置換 Y 系単結晶のキャリア濃度依存性。下図: 上図同一キャリア濃度(上図中緑線)における異なる炭酸濃度を持つ Y 系超電導単結晶の  $J_c$  値

K)、炭酸置換により磁場中の  $J_c$  値が減少していることがわかる(図 2.4.2-61 下図)。従って炭酸を含まない条件下で線材を作製することが望まれることが判明した。

一方、 $B_{rr}$  を上昇させるためには、系をオーバードープにすることがよいと考えられる。そこで、Gd 系銅酸化物の Gd サイトを Ca で置換した Ca 置換 Gd 系銅酸化物単結晶を育成しキャリア濃度制御を試みた。2%Ca 添加により  $B_{rr}$  が 5 T から 6 T 付近に上昇しているのが判明した。このことから、少量の Ca 添加により線材特性を向上させられる可能性が示唆される。

#### v) 四端子法による不可逆磁場の評価

四端子法により、低温強磁場領域を含む広い条件下における電流輸送特性について信頼性の高いデータを得るとともに、各種材料特性の比較を行うことにより、本プロジェクトで開発した GdBCO 線材は他の材料を凌駕する高不可逆磁場特性を有することを示した。図 2.4.2-62 に人工ピン止め点は導入せずにストイキオメトリ組成で得られた PLD-GdBCO 線材の特性、及び前プロジェクトで得られた PLD-YBCO 線材の測定結果を示す。また、参考のために他の材料の特性を合わせて示した<sup>(15-17)</sup>。また、図 2.4.2-63 にはマグネット応用等で重要となる、強磁場中での角度依存性の特性を示す<sup>(18,19)</sup>。低温域においては、実用的な強磁場中において、フラットな依存性を示すことが分かる。



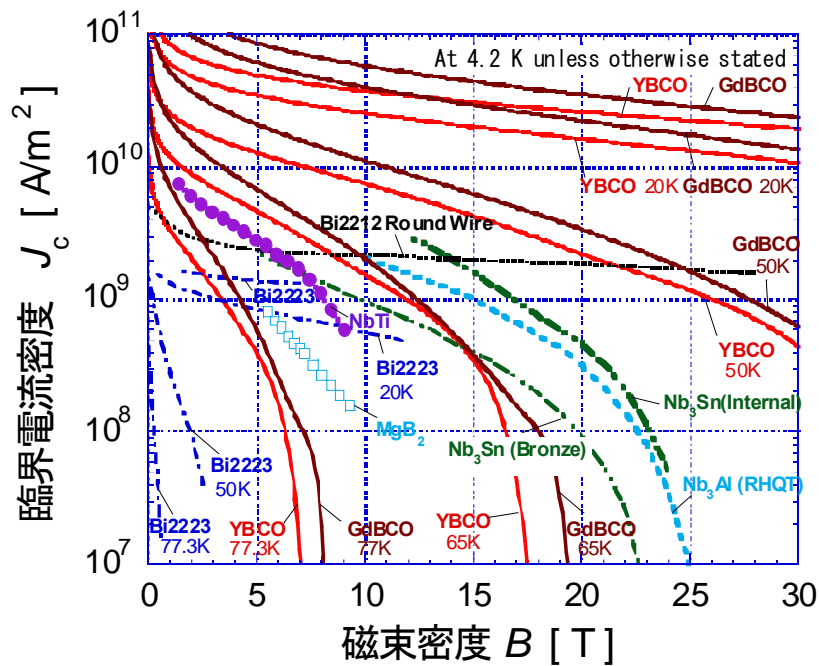


図 2.4.2-62 各種材料の高磁場特性の比較<sup>(15-17)</sup>

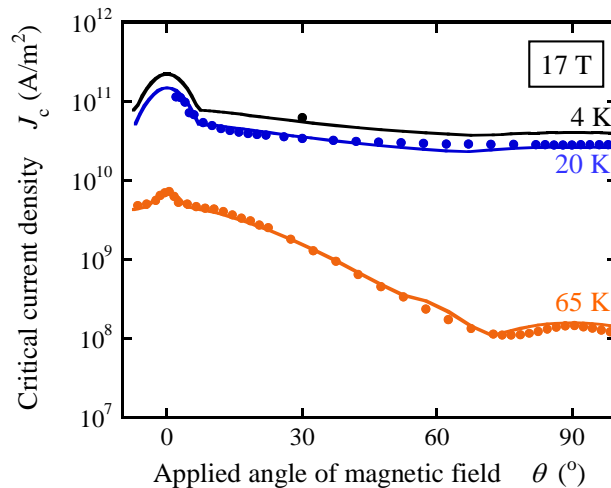


図 2.4.2-63 強磁場中での  $J_c$  値の角度依存性<sup>(18, 19)</sup>

vi) パルス強磁場を用いた高不可逆磁場材料の評価

本プロジェクトにおける、ロスアラモス米国立研究所(以下 LANL)と ISTEK の共同研究は 2008 年 6 月から開始され、LANL の 65 T マグネットを用いて ISTEK において作製された試料の磁場中特性を高磁場まで実際に測定し、Y 系超電導線材の磁場中特性の理解とさらなる高不可逆磁場材料化への指針を得ることを目標とした。ISTEK から LANL へのサンプル提供と研究者の派遣、情報交換などを行い、これまでに以下の成果を得た。

図 2.4.2-64 に 65 T のパルスマグネットと DC マグネットを用いて測定した、各温度における MOD-YBCO 線材の電気抵抗の磁場依存性を示す。各マグネットによって電気抵抗挙動に差異は見られず、良く一致したことから、パルスマグネット

を用いた本測定方法は DC マグネットを用いた場合と同等に扱うことが可能であることが明らかになった。そこで、パルスマグネットを用いて MOD 法により作製された通常の YBCO 線材、YGdBCO に BZO を微細分散させた高磁場特性線材の 2 種類の試料の不可逆磁場を測定した。その結果、図 2.4.2-65 に示すように、どちらの試料も、全温度領域において  $H//c$  の場合に最も低く、 $H//ab$  の場合に最も高い不可逆磁場を示した<sup>(20,21)</sup>。BZO を導入した試料は  $H//ab$  では通常の YBCO 線材とほぼ同等の特性であったが、 $H//c$  と 45 度の条件では不可逆磁場の向上を示した<sup>(20,21)</sup>。これは、20 nm 程度の BZO 粒子が微細分散した試料においては、BZO ナノ粒子が磁束のピン止め点として高磁場まで有効に作用していることを示唆している。この結果から、さらなる不可逆磁場特性の改善には、BZO 粒子のようなナノ粒子のサイズ・分布を最適化することが有効であることが分かった。これらの結果は世界で初めて測定に成功したものであり、学会においてはもちろん、一般の新聞各紙にも掲載されて高い評価を得ている。

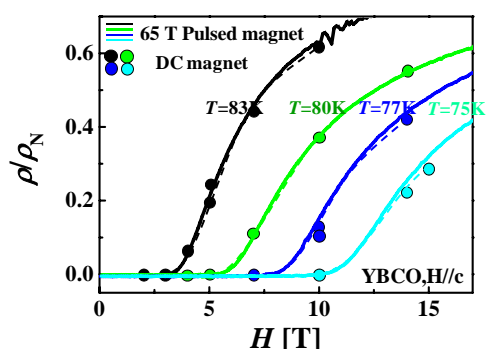


図 2.4.2-64 MOD-YBCO 線材の電気抵抗の磁場依存性

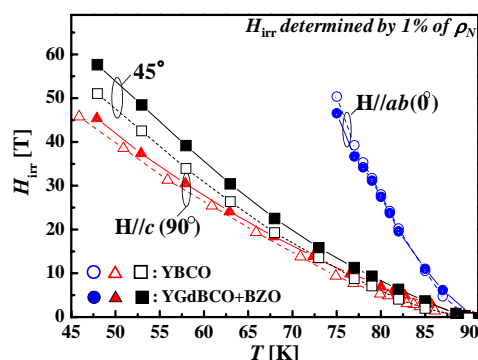


図 2.4.2-65 異なる磁場印加角度及び温度における MOD 線材の不可逆磁場特性

### vii) 鉄系超電導体の合成

2008 年 2 月に発見された鉄ニクタイト系高温超電導体<sup>(22)</sup>は銅系に次いで高い臨界温度値( $T_c \sim 55$  K)を有することから、発見当初から、その物理に対する興味のみならず応用材料としても注目を集めている。

銅系酸化物高温超電導体はその発見以来 20 年以上を経過し、現在では Y 系超電導体を中心に本プロジェクトを含め世界各国でその応用研究が盛んに行われている。しかしその物理的本質については、依然として完全には解明されておらず、そのことが応用研究の進展を阻害する要因の一つであると考えられている。新しく発見された鉄ニクタイト系超電導体は、Y 系超電導体を含む銅系酸化物高温超電導体と、高い臨界温度を持つこと以外にも、ともに層状構造を持つこと、反強磁性相と隣接していること、非超電導相にキャリアを導入することによって超電導性が表れることなど、偶然とは思われない共通性を有している。従ってこれら二つの系を詳細に比較することにより、高温超電導体の本質が解明できるのではないかという期

待がもたれている。一方で、銅系酸化物高温超電導体の母相が絶縁体であるのに対し鉄系超電導体の母相が金属的であること、銅系酸化物高温超電導体の超電導対称性が d 波であるのに対し鉄系超電導体においては s 波であるらしいことなど、いくつかの興味ある相違点もある。それらの相違点を調べることにより、Y 系超電導体に残されているいくつかの課題を克服するためのヒントが得られる可能性がある。

そこで本研究では鉄系超電導体の応用的観点から見たポテンシャルの把握のため、上部臨界磁場及び臨界電流特性の評価を行った。

鉄系超電導体は REFeAsO (RE = La, Ce, Pr, Nd など) (通称 Fe1111)、BFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (B = Ba, Sr) (通称 Fe122)、AFeAs (A = Li, Na) (通称 Fe111)、α-FeSe の 4 種類に分類され、Fe1111 において最も高い  $T_c$  値、 $T_c \sim 55$  K が報告されており<sup>(23)</sup>、Fe122 においても、比較的高い 38 K が得られている<sup>(24)</sup>。経済性の観点からいえば、液体窒素冷却が可能な  $T_c >> 65$  K が望ましいが、冷凍機冷却が許容できる超電導磁石等に用いる分には十分高い  $T_c$  値であるといえる。

そこで、まず、REFeAsO (RE: Gd, La) の多結晶試料の合成を行い、 $B_{c2}$  の測定を行った。図 2.4.2-66 に LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> と GdFeAsO<sub>1-x</sub> 多結晶体の  $B_{c2}$  をまとめる。LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.04、0.11) は封管法、GdFeAsO<sub>1-x</sub> は高压合成法 (5 GPa) によって合成を行った。いずれの試料も下凸のカーブを示し、 $-dB_{c2}/dT \sim 1.2$  T/K と大きな値を示し、非常に大きな  $B_{c2}(0)$  をもつことを示唆する。また図 2.4.2-67 に LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.11) の  $J_c$ -B 曲線を示すが、 $J_c$  値が大変小さく、粒間結合が非常に弱いことを表している。また、GdFeAsO<sub>1-x</sub> はほぼ可逆な磁化曲線を示し、 $J_c \sim 0$  であった。GdFeAsO<sub>1-x</sub> においては、Fe-As 系の析出層が高い分率で存在しており、それらが粒界結合を阻害しているためと考えられる。様々な出発組成を用いてこれら析出層の低減化を行ったが、今のところ成功に至っていない。

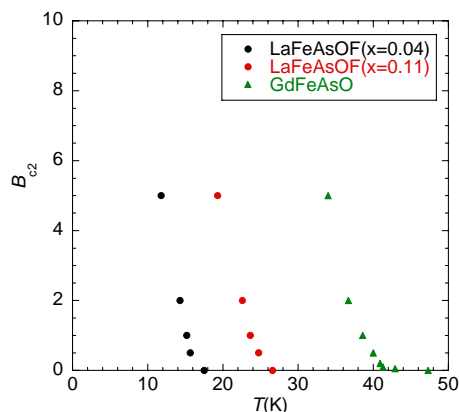


図 2.4.2-66 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.04、0.11) と GdFeAsO<sub>1-x</sub> 単結晶の  $B_{c2}$  の温度依存性。

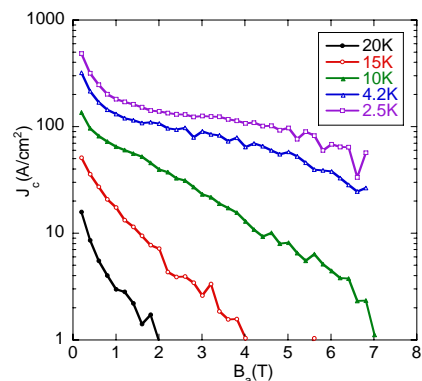


図 2.4.2-67 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.11) の  $J_c$ -B 特性



一方、図2.4.2-68にBa(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>単結晶の $J_c$ - $B$ 特性を示すが、比較的高い $J_c$ 値を示している。

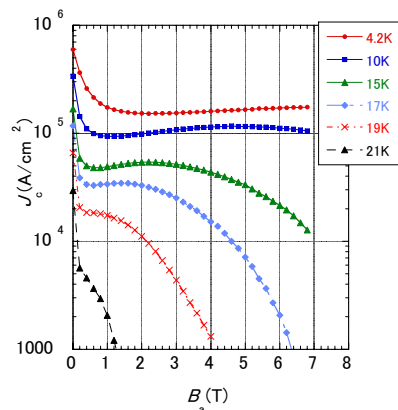


図 2.4.2-68 Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 単結晶の  $J_c$ - $B$  特性。

従って、線材化のためには、今後、FeAs 等の不純物層の粒界への析出を抑える合成ルートの開発による粒間  $J_c$  値の向上が必要であり、その技術的ブレークスルーなしには、現状の鉄系超電導材料においては低温での不可逆磁場は高いものの、その  $T_c$  値や線材作製に要するコストの面から Y 系超電導材料を凌ぐ線材用材料にはなり得ないと考えられる。一方、鉄系超電導体群では多くの元素の組み合わせが可能と考えられ、高  $T_c$  値を有する新物質系において应用到した材料が発見される可能性がある。これを含めた新超電導材料の探索研究は、平成 21 年度末からスタートした内閣府の FIRST プログラムで行われる予定である。

#### viii) 鉄系超電導体の粒界特性

2008 年 2 月に東工大・細野グループにより発見された新しい高温超電導体群である鉄系超電導材料は、現状では  $T_c$  値が最高でも 55 K 程度であるが、低温での上部臨界磁場が 100 T を超えるとともに、異方性が小さいなど線材应用到に好ましい性質を有している。結晶粒界の性質も線材应用到にとって非常に重要である。Y 系超電導材料では、隣接する結晶粒の傾角が数度以上で  $J_c$  値の急激な低下が起こるため、高い結晶粒面内配向度を有する中間層上に薄膜エピタキシャル成長により超電導層を形成することが必須であり、高コストとなるとともに線材の形状が制約される。逆に、結晶粒間の配向を厳密に取る必要がない高温超電導材料であれば、線材应用到にとって非常に有利となる。従って、Y 系超電導材料と鉄系超電導材料における粒界特性を比較検討することは、Y 系超電導材料の高度化のための方策を考える上からも重要である。

鉄系超電導材料の結晶粒界の性質を調べるため、(La,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub>(LSAT)バイクリスタル基板上(傾角 30 度)に Nd:YAG レーザを用いた PLD 法により、厚さ約 250 nm の Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜を作製した。薄膜は 22.6 K の  $T_{c, onset}$  と 1.1 K の非常に狭い転移幅を示し、また 3 K での粒内  $J_c$  値は 2-10 MA/cm<sup>2</sup> と高く、結晶粒の性質を調べるのに十分な品質をもっていると考えられる。<sup>(25)</sup> バイク

リスタル基板の結晶粒界を横断する方向に幅  $10\ \mu\text{m}$ 、長さ  $300\ \mu\text{m}$  のマイクロブリッジをイオンミリング法で作製した。

図 2.4.2-69 には、 $10\ \text{K}$  における電流-電圧( $I$ - $V$ )特性を示すが、典型的な RSJ(Resistively Shunted Junction)特性となっており、また  $0.9\ \text{mT}$  という弱磁場の印加で超電導電流は 95 %以上減少することから、結晶粒界は典型的なジョセフソン接合になっていることがわかる。図 2.4.2-70 には、このマイクロブリッジの  $J_c$  及び  $I_c R_N$  積( $R_N$  は接合抵抗)の温度依存性を示す。 $J_c$  値は図中に示した粒内  $J_c$  値

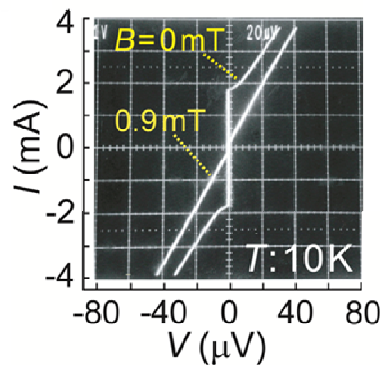


図 2.4.2-69 傾角 30 度のバイクリスタル基板上に形成した  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$  薄膜マイクロブリッジの  $10\ \text{K}$  における  $I$ - $V$ 特性

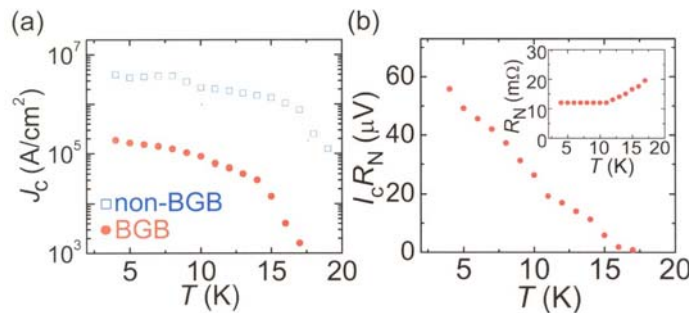


図 2.4.2-70 鉄系超電導体バイクリスタル接合(傾角 30 度)の  $J_c$ 、 $I_c R_N$ 、 $R_N$  の温度依存性

の約  $1/20$  であるが、これは同じ傾角のバイクリスタル基板上的 Y 系超電導薄膜で報告されている値  $1/500$  <sup>(26)</sup> に比べ減少率としては小さい。また、接合抵抗は金属的な温度変化を示すと共に、規格化した抵抗  $A R_N$  ( $A$  は接合面積) は Y 系バイクリスタル接合に比べ 1 桁以上小さい。Y 系超電導材料は、 $d$  波対称性をもつとともに母物質が反強磁性絶縁体であることから、結晶粒界は超電導-絶縁体-超電導(SIS)接合的な特性を示す。一方、鉄系超電導材料は拡張  $s$  波の対称性を持ち、母物質が金属あるいは半金属であることから、超電導-常電導-超電導(SNS)的な振る舞いを示すものと考えられる。より低傾角での特性を注意深く調べる必要はあるが、鉄系超電導材料においても、粒界弱結合の問題は存在し、線材応用のためには結晶をある程度揃えて作る必要があることがわかった。したがって、現状の鉄系超電導材料は、低温での不可逆磁場は高いものの、その  $T_c$  値や線材作製に要するコストの面から

Y系超電導材料を凌ぐ線材用材料にはなり得ないと考えられる。一方、鉄系超電導体群には多くの元素の組み合わせが可能と考えられる。これを含めた新超電導材料の探索研究は、今後は平成 21 年度末からスタートした内閣府の FIRST プログラムで行われる予定である。

#### (4) 成果のまとめ及び中間目標達成への見通し

PLD 法については電力貯蔵システム向け、および変圧器向けの両方において、数値目標が設定されている、磁場中特性、単長、コストのすべての基準において中間目標を達成した。

MOD 法については短尺試料において、YGdBCO+1 wt%Zr 膜の高  $I_c$  値化を検討した結果、760 A/cm-w @77 K, s.f. と非常に高い  $I_c$  値を得ており、77 K および 65 K の磁場中  $I_c$  値測定結果より、0.5 T、65 K および 3 T, 77 K の  $I_c$  値がそれぞれ 610 A/cm-w、34 A/cm-w と得られていることから中間目標値である 300 A/cm-w (@0.02 T, 65 K)、30 A/cm-w (@3 T, 77 K) はこの材料によりクリア可能であると考えられる。長尺化は極低コスト目標である 5 m/h 相当の Reel to Reel 仮焼(ISTEC-SRL) と 10 m/h の Batch 本焼(SWCC)の組み合わせで行うことにより可能であると予想される。現状では、50 m 長線材において 65 K, 0.1 T の  $I_c$  値は約 450 A/cm-w が実現しており、今後は低コスト化技術開発成果との連動で変圧器用線材の磁場中特性の中間目標値 300 A/cm-w (@65 K, 0.02 T)-50 m は十分クリア可能であると考えられる。一方、が、SMES 用線材の中間目標 30 A/cm-w (@77 K, 3 T)-50m に関しては、12 m 長線材で 14 A/cm-w (@77 K, 3 T) の  $I_c$  値となっている。

(非公開)

MOCVD 法についても、30%程度の Y を Gd で置換した YGdBCO 線材に Zr を添加し、超電導層中に BaZrO<sub>3</sub> 等の有効なピン止め点を導入することにより、磁場中特性が改善されるという知見を得ている。ただし、まだ膜厚が十分ではないため、磁場中臨界電流値に関する中間目標を達成するには至っていない。今後は、長尺対応装置にて 2  $\mu$ m 程度まで厚膜化を図ることにより目標達成を図る。

表 2.4.2-7 には、中間目標とこれまでの実績の比較及び中間目標達成への見通しをまとめる。

表 2.4.2-7 中間目標と実績の比較及び達成への見通し

成膜法	中間目標	実績 (H22年7月現在)	目標 達成度	H23年3月までの 中間目標達成見通 しと根拠
PLD 法	30 A/cm-w @77 K, 3 T-50 m	32.7 A/cm-w @77 K, 3 T-51 m (2.9 円/Am)	◎	達成
	300 A/cm-w @65 K, 0.02 T-50 m	492 A/cm-w @77 K, 0.02 T-51 m (2.9 円/Am)	◎	達成
TFA- MOD 法	30 A/cm-w @77 K, 3 T-50 m	14 A/cm-w @77 K, 3 T-12 m 34 A/cm-w @77 K, 3 T-短尺	○	BZO ピン量の増加 及び Ba 組成調整+ 厚膜化(2 μm)及び 極低コストテーマ との連動で達成の 見込み。
	300 A/cm-w @65 K, 0.02 T-50 m	448 A/cm-w @65 K, 0.02 T-50 m 極低条件未達	○	極低コスト条件で の実証が課題で同 テーマと連動して 達成する見込み。
MOCV D 法	SMES 用 30 A/cm-w@77 K, 3 T-50 m	21 A/cm-w @77 K, 3 T-短尺 極低条件未達	△	長尺対応装置にて 2 μm 程度まで厚膜 化を図る

◎：中間目標達成 ○：H23年3月末までの中間目標達成が見通せている

△：H23年3月末中間目標達成には技術開発の大きな進展が必要

#### (5) 最終目標達成への見通し

PLD 法についてはすでに中間目標を達成した。最終目標達成に向けては、電力貯蔵システム向け特性である 50 A/cm-w@77 K, 3 T を短尺試料ですでに実証している。しかしながら、極低コスト条件 (<3 円/Am) を満足していないことから、今後はナノサイズのピン止め点導入技術を含めて 50 A/cm-w@77 K, 3 T とコストとの両立をめざす。変圧器向け条件としては 400 A/cm-w@65 K, 0.1 T の線材を 3 円未満条件で作製することを実証した。今後は長尺化をめざし、最終目標を達成していく。

MOD 法については

(非公開)

(非公開)

MOCVD 法についても、平成 22 年度までの混晶技術の人工ピン止め点導入技術の最適化を進めるとともに、安定製造技術開発における長尺製造技術の成果を合わせることで最終目標達成をめざす。表 2.4.2-8 には、最終目標とその見通しをまとめる。

表 2.4.2-8 最終目標とその見通し

成膜法	最終目標	課題	アプローチ
PLD 法	50 A/cm-w @77 K, 3 T-200 m	極低コスト 条件との両立	短尺試料で 50 A/cm-w@77 K, 3 T をすでに実証。ナノピン導入技術開発によりコストとの両立をめざす。
	400 A/cm-w @65 K, 0.1 T-100 m	長尺化	400 A/cm-w@65 K, 0.1 T を 3 円未満条件で実証 (50 m)。長尺化を図る。
MOD 法	50 A/cm-w @77 K, 3 T-200 m	ピン止め力 向上、厚膜 化とその長 尺化	短尺では 1wt%Zr 添加膜で 35 A/cm-w@77 K, 3 T を達成。 長尺化および 2.5 μm 程度までの厚膜化を図る。
	400 A/cm-w @65 K, 0.1 T-100 m	長尺化	短尺では 610 A/cm-w@65 K, 0.5 T を達成。長尺化を図る。
MOCVD 法	50 A/cm-w @77 K, 3 T-200 m	ピン止め力 向上 長尺化	混晶技術の人工ピン止め点導入技術の最適化及び安定製造技術開発における長尺製造技術

引用論文リスト

- (1) Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama, Y. Shiohara, “Epitaxial nanostructure and defects effective for pinning in Y(RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> coated conductors”, Appl. Phys. Lett., 87, (2005) 132502.
- (2) T. Kato, H. Sasaki, Y. Gotoh, Y. Sasaki, T. Hirayama, K. Takahashi, M. Konishi, H. Kobayashi, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y.

- Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, “Nanostructural characterization of Y123 and Gd123 with BaZrO<sub>3</sub> rods fabricated by pulsed-laser deposition”, Phys. C, 445-448, (2006) 628-632.
- (3) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara and T. Hirayama, “Enhancement of flux pinning in Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> coated conductors with nanoparticles”, Appl. Phys. Express 1, (2008) 51701.
- (4) T. Kato, M. Miura, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara, “Transmission Electron Microscopy Study of A Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Coated Conductor Containing BaZrO<sub>3</sub> Particles”, J. Electro. Microscopy (2010) in press.
- (5) A. Ibi, S. Miyata, R. Kuriki, H. Kobayashi, H. Fukushima, A. Kinoshita, T. Kato, T. Hirayama, Y. Yamada, Y. Shiohara, “Development of long REBCO coated conductors with artificial pinning centers by using MPMT-PLD method”, Physica C Vol. 468 (2008) 1514-1517.
- (6) R. Fuger, M. Inoue, K. Higashikawa, T. Kiss, M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, A. Ibi, H. Fukushima, Y. Yamada, T. Izumi, “Evaluation of current transport properties of Gd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coated conductors over a wide range of temperature and external magnetic fields”, European Superconductivity News Forum (ESNF), Issue 11 (2010) ST145.
- (7) M. Inoue, R. Fuger, K. Higashikawa, T. Kiss, M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, T. Izumi, “Current transport property in GdBCO coated conductor with artificial pinning centers in a wide range of temperature, magnetic field up to 27 T, and field angle”, Physica C in press.
- (8) M. Inoue, T. Kiss, K. Motoyama, S. Awaji, K. Watanabe, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, “Critical current property in YBCO coated conductor fabricated by improved TFA-MOD process”, Physica C Vol. 469, (2009) 1443-1445.
- (9) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, Y. Shiohara, “Magnetic field dependence of critical current and microstructure in TFA-MOD Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> with nanoparticles for coated conductors”, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 19 (2009) 3275-3278.
- (10) 淡路ら, “CVD-YBCO コート線材に対する  $J_c$  の低温異方性”, 2009 年度秋期 第 70 回応用物理学関係連合講演会 9p-R-15.
- (11) 筑本 知子, 中島 一雄, 宇敷 洋, 寺井 隆幸, “Y 系テープ線材への高エネルギー重イオン照射によるピン止め中心導入と臨界電流密度特性“, 低温工学 vol.44 (2009) p523.
- (12) R.A. Doyle, W.S. Seow, J.D. Johnson, A.M. Campbell, P. Berghuis, R.E.

- Somekh, J.E. Evetts, G. Wirth, J. Wiesner, “Effect of columnar defects on the elastic behavior of vortices in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  thin films”, *Phys. Rev. B.* **51** (1995) 12763-12770.
- (13) L.M. Paulius J.A. Fendrich, W.-K. Kwok, A.E. Koshelev, V. M. Vinokur, G.W. Crabtree, B.G. Glagola, “Effect of 1-GeV uranium ion irradiation on vortex pinning in single crystals of hte high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ”, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 913-924.
- (14) H. Uchiyama, N. Matsukura, and N. Chikumoto, "Carbonate effects in single-crystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ", *Phys. Rev. B* (2010) 81 060511(R).
- (15) 木須隆暢, NEDO 「技術戦略マップ 2009」超電導技術分野 参考資料 2  
<http://www.nedo.go.jp/roadmap/2009/ene2.pdf>.
- (16) M. Inoue, T. Kiss, D. Mitsui, T. Nakamura, T. Fujiwara, S. Awaji, K. Watanabe, A. Ibi, S. Miyata, Y. Yamada, Y. Shiohara, “Current transport properties of 200 A-200 m-class IBAD YBCO coated conductor over wide range of magnetic field and temperature”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , Vol. 17 (2007) 3207-3210.
- (17) R. Fuger, M. Inoue, K. Higashikawa, T. Kiss, M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, A. Ibi, H. Fukushima, Y. Yamada, T. Izumi, “Evaluation of current transport properties of  $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  coated conductors over a wide range of temperature and external magnetic fields”, *European Superconductivity News Forum (ESNF)*, Issue 11 (2010) ST145.
- (18) K. Higashikawa, T. Kiss, M. Inoue, K. Imamura, T. Nakamura, S. Awaji, K. Watanabe, H. Fukushima, Y. Yamada, Y. Shiohara, “Coupled Analysis Method for High-Field Magnet Coil Using Coated Conductor Based on J-E Characteristics as a Function of Temperature, Magnetic Field Vector and Mechanical Strain”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 19, no. 3 (2009) pp. 1621-1625.
- (19) K. Higashikawa, T. Kiss, M. Inoue, S. Awaji, K. Watanabe, H. Fukushima, Y. Yamada, Y. Shiohara, “Significant Reduction in Volume, Stored Energy and Magnetization Loss of High-Field Magnet Coil Based on the Improvement of Critical Current Characteristics in GdBCO Coated Conductor”, *Physica C*, vol. 469 (2009) pp. 1776-1780.
- (20) M. Miura, S. A. Baily, B. Maiorov, L. Civale, J. O. Willis, K. Marken, T. Izumi, K. Tanabe and Y. Shiohara, “Vortex liquid-glass transition up to 60 T in nanoengineered coated conductors grown by metal organic deposition”, *Applied Physics Letter* **96** (2010) 072506.
- (21) M. Miura et al., “Vortex Liquid-glass Transition Up to 60 T in Nano-engineered Coated Conductors”, *Magnet Science & Technology*



(National High Magnetic Field Laboratory 2009 Annual reports, USA), chapter 2, P35-36.

- (22) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K”, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).
- (23) Z. A. Ren, et al., “Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ”, Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2215.
- (24) M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, “Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ”, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107006.
- (25) T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono, “Josephson junction in cobalt-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  epitaxial thin films on  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$  bicrystal substrates”, Appl. Phys. Lett. 96, 142507 (2010).
- (26) H. Hilgenkamp and J. Mannhart, “Grain boundaries in high- $T_c$  superconductors”, Rev. Mod. Phys. 74, 485 (2002).