市販されているコーテッドコンダクター (希土類系超電導テープ線材)の微細組織と臨界電流

一瀬 中¹ 土屋 清澄² 菊池 章弘³ 小黒 英俊⁴

¹一般財団法人電力中央研究所 電力技術研究所

²大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

³国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点

⁴東海大学 工学部 材料科学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 9 (2019), pp. 327-334

Special Issue on The Front Line of Superconducting Materials -Advances in Organizational Control Techniques toward Practical Use

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Microstructure and Critical Current of Commercially Available Coated Conductors (Rare-Earth-Based Superconducting Tapes)

Ataru Ichinose¹, Kiyosumi Tsuchiya², Akihiro Kikuchi³ and Hidetoshi Oguro⁴

¹Electric Power Engineering Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka 240-0196

²Inter-University Research Institute Corporation High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801

³Research Center for Functional Materials, National Institute for Material Science, Tsukuba 305-0003

⁴Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

To adopt coated conductors to various superconducting devices, characteristics such as microstructure and critical current of commercially available coated conductors were investigated. The microstructure was analyzed using a transmission microscope with an energy dispersion spectroscopy. The critical current (I_C) were measured at 4.2 K and magnetic fields ($B//c$), and at 77 K and self-magnetic field. As a result of microstructure analyses, the magnetic field dependencies on I_C at 4.2 K are found to depend on the microstructure of the superconducting layer. Moreover, almost coated conductors were found to have a potential to improve their I_C at 77 K and self-magnetic field.
[doi:10.2320/jinstmet.JA201904]

(Received March 1, 2019; Accepted April 4, 2019; Published May 31, 2019)

Keywords: coated conductor, critical current, microstructure, transmission electron microscope (TEM)

1. は じ め に

1986年に高温超電導体が発見¹⁾されて約30年が経ち、臨界温度が約90 Kの第2世代と言われている希土類系超電導体(REBa₂Cu₃O_y, RE: Y, Gd, Eu等の希土類元素)に薄膜技術を適用し、金属テープ上にCeO₂等の中間層を介して2軸配向した超電導層を作製した超電導テープ線材(Coated Conductors)が市販されるようになった。長尺化が先行している第1世代のBi2223線材と同様に様々な超電導機器への適用が検討されつつある²⁻⁶⁾。超電導機器を設計、作製するには、線材の電気特性、機械特性、熱特性等の諸特性が必要となる中で、電気特性はどれくらいの電流が流せるかという臨界電流値が基本的な特性となる。超電導材料の電気特性の指標として単位断面積あたりに流れる電流を表す臨界電流密度 J_C が使用されるが、超電導線材あるいは導体に加工すると、超電導材料以外の材料との複合材料となるため、他の材料を含めた線材の総断面積あたりの臨界電流密度を示す J_t が新たな電気特性を示す指標となる。しかし、これも断面積

の値がわからなければ、どれくらいの電流が流れるかを知ることができない。また、超電導テープ線材のように扁平で、超電導層以外の部材が大半の厚さを有しているテープ線材では単位幅あたりの臨界電流値 I_C が機器設計にとって重要となる。

超電導テープ線材の作製方法は金属テープの取扱により大きく分けて2通りの作製方法に分類される。1つは、Rolling-Assisted Biaxial-Textured Substrate 法⁷⁾(RABiTS法)と呼ばれる方法で、金属を圧延と熱処理によって冶金学的に2軸配向させた金属テープを作製する方法である。この金属テープ上に拡散防止中間層と超電導層をエピタキシャル成長させ、2軸配向した超電導層を作製する方法である。当初は金属材料として純ニッケル(Ni)が使用されることが多かったが、市販の線材ではNiの磁性を無くすためにタングステン(W)を添加した金属基材が使用されるようになった。さらに、2軸配向した銅を主体として、機械的強度を持たせるためにSUSと貼り合わせ、銅の高い反応性を抑制するために表面処理した金属テープを用いる場合もある。もう1つは、Ion-Beam Assisted Deposition 法⁸⁾(IBAD法)と呼ばれる方法

で、結晶配向のランダムな金属テープ上に斜めからアルゴンイオン(Ar^+)ビームを照射しながら酸化物層を形成することにより、室温で2軸配向した酸化物中間層を作製し、その上にエピタキシーに2軸配向した超電導層を作製する方法である。当初は酸化物中間層としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)あるいは $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を使用していたが、 MgO が約10 nmの厚さで良好な2軸配向性を示すことがわかったため⁹⁾、製造速度の高速化の観点から市販線材にはIBAD-MgOが使用されている。IBAD法の場合には、金属テープの材料は制限されないために、金属テープは機械特性、熱特性、価格等を加味して自由に選択することができる。しかし、ほとんどの市販線材ではNi-Cr系合金のハステロイが使用されている。この論文で評価した線材には含まれていないが、ハステロイ以外にステンレスを使用した線材もある。このように、超電導テープ線材は金属テープの取扱方法が異なり、それにより金属テープの材料が異なる。また、金属テープが2軸配向しているかどうかで、酸化物中間層の材料および中間層の層数も含めて中間層の作製方法が異なる。さらに、酸化物中間層上に作製する超電導層においても、希土類元素の種類、超電導層の作製方法を選択することができる。超電導層の作製方法においては、パルスレーザー蒸着法(PLD法)や、有機酸塩を原料にしたMetal Organic-Chemical Vapor Deposition(MO-CVD)法や、トリフルオロ酢酸塩の溶液を塗布して熱分解により超電導層を作製する方法(TFA-MOD法: Metal Organic Deposition using Trifluoro-Acetates)などの様々な超電導層の作製方法がある。製造メーカはこれらの金属テープ、中間層、超電導層の材料および作製方法の中から独自の組合せを用いて超電導テープ線材を製造する。したがって、線材メーカから製造・販売されている超電導テープ線材は、その諸特性は様々であることが予想される。また、線材を購入する際には、線材の電気特性を含んだ諸元が提供されるが、それに関しても測定条件の違い等により横並びに比較することは難しいことがある。そこで、入手可能な超電導テープ線材の臨界電流 I_C を同じ条件、同じ方法で測定することは、超電導テープ線材を超電導機器に適用する際にとても重要な情報となる。Table 1に線材メーカ提示の超電導テープ線材の諸元を示す。なお、「2.2 臨界電流測定」で詳細に記載するが、今まで^{10,11)}および今回測定した超電導テープ線材の臨界電流 I_C 、 n 値、微細組織より見積った超電導層の厚さ、および、

見積った超電導層の厚さから求めた臨界電流密度 J_C とメーカ提示の諸元から求めた工学的臨界電流密度 J_e をTable 1に示す。本論文では、これらの超電導テープ線材の縦断面および超電導層の横断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、臨界電流との関係を示した。これにより、各線材メーカの超電導テープ線材の特性向上のポテンシャルの提示あるいは最適適用箇所の提案を可能とするデータベース作成の一助になることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 微細組織評価

線材を数cmの長さに切り、約4 mm幅の線材を立てた状態でクリップに挟み、クリップと一緒に導電性樹脂に埋め込んだ。導電性樹脂を用いた理由は、切断、研磨後にそのまま集束イオンビーム装置(FIB装置)にセットして加工ができるようにするためである。導電性樹脂に埋め込んだ線材は、4 mm幅のほぼ中央が表面に出るように切断し、機械研磨で表面処理を行った。FIB装置に挿入した樹脂埋めした線材は、マイクロサンプリング法により、必要な部分を切出し、TEM観察用のグリッド上にセットして薄片化した。線材を切り出す際に、2つの方向で切出すことにより、超電導テープ線材の断面組織観察用試料と超電導層の横断面(平面)組織観察用試料を作製した。断面組織観察用試料は、金属テープと垂直方向に切出し薄片化した。超電導層の横断面組織観察用試料は、金属テープと並行に切出し、超電導層部分が残るように薄片化した。微細組織観察はEnergy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX)を搭載したJEOL JEM 2100Fを用いて走査透過電子顕微鏡(STEM)像を取得し、必要があればEDXを用いてSTEM像に対応した元素マッピング像を取得した。さらに、結晶配向を調べるために、TEM像および制限視野回折パターンを取得した。

2.2 臨界電流測定

4.2 Kで、磁場をテープ線材の法線方向に印加した際の磁場中の臨界電流の測定方法の概略を記載する。詳細は参考文献10)、11)を参照していただきたい。4.2 K、磁場中の I_C 測定用のU字型治具を作製し、そのU字型治具に長さ200 mmの線材を沿わせて4端子法で測定した。U字型治具の縦方向

Table 1 Characteristics of commercial coated-conductors.

Conductor	Fabrication Technology	Substrate * thickness (μm)	Cu stabilizer * thickness (μm)	Dimensions * ($w \times t$ mm ²)	I_C (A) 4mmW (77 K, s.f.)	n -value	Thickness (nm)	J_C (MA/cm ²)	J_e (MA/cm ²)	Acquisition Year/Month
(a) AMSC (US)	RABiTS/MOD	75 (NiW)	60	4.8 ^a x 0.20	144.5	37	1360	2.66	0.015	2016/4
(b) Fujikura(JP) ¹²⁾	IBAD/PLD	75 (Hastelloy)	20	4.1 x 0.12	225.5	34	1617	3.49	0.030	2015/9
(c) Shanghai SC (CN) ¹³⁾	IBAD/PLD	50 (Hastelloy)	10	4.8 x 0.07	145	27	968	3.74	0.071	2016/9
(d) Sumitomo (JP)	RABiTS/PLD	100(Cu/SUS)	14-20	4.1x0.21	200	32	5242	0.95	0.025	2017/9
(e) SuNAM (KR) ¹⁴⁾	IBAD/RCE-DR	60 (Hastelloy)	20	4.1 x 0.10	217	43	1325	4.09	0.033	2015/11
(f) SuperOx (RU) ¹⁵⁾	IBAD/PLD	60 (Hastelloy)	40	4.0 x 0.15	132	36	1890	1.75	0.019	2015/12
(g) SuperPower1 (US) ¹⁶⁾	IBAD/MOCVD	50 (Hastelloy)	20	4.0 x 0.10	156	30	1196	3.26	0.022	2015/8
(h) SuperPower2 (US) ¹⁶⁾	IBAD/MOCVD	30 (Hastelloy)	5	4.0 x .0045	150	29	1191	3.15	0.083	2016/9

*: Manufacture information, ^a: Superconductor width is 4.0 mm.

の直線部分は 75 mm でその両端で電流端子と接続した。横方向の直線部分は 45 mm で、電圧端子間距離を 30 mm とした。磁場は横方向に沿わせた線材の法線方向に印加した。したがって、U 字型字具の縦方向に沿わせた線材には平行磁場が印加されることになる。45 mm の横方向の 30 mm 間の電圧端子以外に縦方向から横方向への曲がり部(左右両方で 2 箇所)、および、電流端子間の近傍の線材長さが約 1300 mm の部分に電圧端子(左右両方で 2 箇所)を準備し、曲がり部での I_C の低下がないか、縦方向に沿わせた線材で I_C が制限されずに横方向に沿わせた部分の I_C を測定しているかを確認した。線材は、超電導層に圧縮応力がかかるように、金属テープを外側に、超電導層を内側になるように U 字型治具に沿わせた。また、77 K、自己磁場の臨界電流は、U 字型ホルダーを使用して 4.2 K の臨界電流特性を測定する前に、液体窒素に浸漬して測定した。全ての測定で臨界電流を決める電界基準は $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ とした。77 K、自己磁場の臨界電流の結果(4 mm 幅)を Table 1 に示す。断面組織観察より見積った

超電導層の厚さを用いて求めた超電導層の臨界電流密度 J_C 、金属基材、安定化銅を含めたメーカーからの超電導テープ線材の寸法を用いて求めた工学的臨界電流密度 J_E も Table 1 に示す。

3. 微細組織解析結果

Table 1 に示した 8 本の超電導テープ線材の断面組織の STEM 像を Fig. 1 に示す。超電導テープ線材により超電導層の厚さが異なるため各 STEM 像の長さスケールは異なる。超電導層の断面組織を比較すると、大きく 2 つに分類できることがわかる。1 つは線状のコントラストが見られる組織と、もう 1 つは粒状のコントラストが見られる組織である。線状のコントラストにおいて、法線方向のコントラストは、らせん転位、超電導結晶の粒界、人工ピンのナノロッド、水平方向のコントラストは積層欠陥、マルチコートによる欠陥構造等が考えられる。また、粒状のコントラストは、後で示

Fig. 1 Cross-sectional STEM images of (a) AMSC, (b) Fujikura, (c) Shanghai SC, (d) Sumitomo, (e) SuNAM, (f) SuperOX, (g) SuperPower1 and (h) SuperPower2.

す SuNAM 線材の断面組織の元素マッピングの結果(Fig. 7)からわかる様に, 超電導層内部の異相の分布に対応していると考えられる. 2つの組織の概念図を Fig. 2(a), (b)にそれぞれ示す. これらの組織の違いは, 超電導層の作製方法の違いによる物と考えられる. Fig. 1で Fig. 2(a)の組織をもつ線材は Fig. 1(b-d, f-h)で, Fig. 2(b)の組織をもつ線材は Fig. 1(a, e)である. Fig. 2(a)の組織をもつ線材の作製方法は Table 1より MO-CVD 法, PLD 法である. Fig. 2(b)の組織をもつ線材は Table 1より TFA-MOD 法, Reactive Co-Evaporation by Deposition and Reaction(RCE-DR)法である. MO-CVD 法, PLD 法は膜の堆積と結晶化が同時に行われるプロセスであるのに対し, TFA-MOD 法, RCE-DR 法は膜の堆積後に結晶化を行うプロセスである. この超電導層の作製方法のプロセスの違いにより超電導層の結晶成長機構が大きく異なり, 組織が変化したと考えられる.

Fig. 2(a)に分類される線材の中で BaZrO_3 ナノロッドの人工ピンが導入されている線材は, Table 1の(f)~(h)で, 人工ピンが導入されていない線材は(b)~(d)である. (d)の超電導テープ線材以外の線材は, 断面組織を見る限りでは, 人工ピンの有無を明確に判断することは難しい. どの超電導テープ線材もテープ面の法線方向にコントラストの異なる細い線状の物が分布している. 断面組織では大きな違いが見られないため, 人工ピンが導入されていない超電導テープ線材(b), 人工ピンが導入されている超電導テープ線材(g), (h)の3つの超電導テープ線材を選んで超電導層の平面組織を観察した. この3つの超電導テープ線材は 4.2 K の磁場中の臨界電流が測定磁場範囲の全域で臨界電流値が高い3本の線材である.

Fig. 2 Schematic diagrams of two types of cross-sectional microstructures.

Fig. 3 Plan-View STEM images of (a) Fujikura, (b) SuperPower1 and (c) SuperPower2.

Fig. 3(a-c)に線材(b), (g), (h)の平面 STEM 像を示す. Fig. 3(b)より線材(g)では線の幅が8~10 nmの短い線あるいは点が分散している. また, Fig. 3(c)より線材(h)では約5~7 nmの点が分散している. 一方, 線材(b)では, そのような点状の物が確認できない. したがって, Fig. 3(b, c)の超電導層全域に分散している点状の物が人工ピンの BaZrO_3 ナノロッドをロッドが伸びた方向から見た組織である. 全てのナノロッドが超電導層の法線方向に平行とは限らず傾斜していることがある. これは断面組織の Fig. 1(g)で確認できる. ナノロッドが法線方向から少し傾いて分布する場合には, 平面組織を観察する約 100 nm の超電導層の厚さの領域を斜めに横断するため, 上から見た際に, 点ではなく短い線として観察される. これが, Fig. 3(b)で観察されている. この点状の物が人工ピンの BaZrO_3 であることを確認するため, 線材(g)と(h)の STEM 像およびマッピングデータを Fig. 4(a, b)にそれぞれ示す. 点状, 短い線状の組織から Zr が検出され, BaZrO_3 であることがわかる. また, 低倍率の EDX マッピングの測定より Y および Gd リッチの数百 nm 以上の比較的大きな塊が測定されており, 断面組織で超電導層における水平方向から数度傾いた厚さ数 nm のコントラストの異なるものであると考えられる. 以上のことから, 線材(b), (g), (h)の断面組織は類似の組織を有しているが, 法線方向に伸びる暗いコントラストの線状の物は, 線材(b)では人工ピンではなく, 転位等の膜が成長する際に生成した欠陥であると考えられ, 線材(g), (h)では主に人工ピンの BaZrO_3 ナノロッドである.

4. 臨界電流と微細組織の関係

超電導層の作製プロセスの違いにより, 微細組織が大きく2つに分類されることがわかった. 磁場を超電導テープ面の法線方向に印加した際の 4.2 K の臨界電流の磁場依存性を Fig. 5 に示す. Fig. 5 によると, 4.2 K の臨界電流の磁場依存性がほぼ同じグループ1と磁場による臨界電流の低下が少ないグループ2に大別される. グループ1の線材は, 断面の微細組織観察により分類された粒状の組織が観察された線材で, 膜の堆積後に結晶化が行われるプロセスで作製された線材である. グループ2の線材は, 断面の微細組織観察で, 線状の組織が観察された線材で, 膜の体積と結晶成長が同時に行われるプロセスで作製された線材である. 超電導層の作製

Fig. 4 Plan-View STEM images and EDX mappings of Cu and Zr for (a) SuperPower1 and (b) SuperPower2.

Fig. 5 Magnetic field dependencies of critical current, I_c , for 4-mm-wide conductors for commercial coated-conductors in perpendicular magnetic fields at 4.2 K.

プロセスの違いにより生じた微細組織の違いが、磁場を線材のテープ面に垂直に印加した 4.2 K の臨界電流の磁場依存性に影響したと考えられる。つまり、粒状の組織が観察された線材は、4.2 K で有効に働くピンニングサイトが無く、磁場が印加されると臨界電流の低下が大きい。一方、線状の組織が観察された線材は、テープ面に法線方向に有効に働くピンニングサイトが存在し、それにより臨界電流の低下が抑制される。また、ピンニング力の強さにより低下の度合いが異なるため、臨界電流の低下は幅を持つと考えられる。

次に、 BaZrO_3 ナノロッドの人工ピンの 4.2 K、磁場中 ($B//c$) の臨界電流に対する効果について検討する。前にも述べたが、グループ 2 の中で人工ピンの BaZrO_3 ナノロッドが導入されていない線材は (b)~(d) で、導入されている線材は (f)~(h) である。4.2 K、10 T の臨界電流の値の大きい順に並べると、線材 (h) (人工ピンあり)、線材 (b) (人工ピンなし)、線材 (g) (人工ピンあり)、線材 (d) (人工ピンなし)、線

材 (c) (人工ピンなし)、線材 (f) (人工ピンあり) となり、臨界電流の大小は人工ピンの有無とは全く相関がないように見える。 BaZrO_3 ナノロッドは液体窒素および過冷却窒素温度の比較的高い温度領域では、コヒーレンス長とナノロッド径がほぼ同じ長さになり、非常に強いピンニングセンターとして働くと考えられている。4.2 K の極低温では、コヒーレンス長が短くなるため、ピンニング力が弱まり、臨界電流の磁場印加角度依存性で $B//c$ の I_c のピークは観察されなくなるが、超電導体の異方性は緩和されていることから十分にピンニングセンターとして機能していると考えられている¹⁷⁾。したがって、今回の測定結果においても BaZrO_3 ナノロッドの人工ピンは全く効果が無いということではないと考えられる。そこで、微細組織においてナノロッドの有無を確認した線材 (b)、線材 (g)、線材 (h) について議論する。特に、線材 (g) と (h) は同じメーカーの線材であることから、その組織を比較することで臨界電流と微細組織 (人工ピン) との関係が理解できると考える。Fig. 3 (b, c) の平面 STEM 像から線材 (g) のナノロッド径は約 8~10 nm で、ナノロッドは僅かな角度の範囲で法線方向 ($B//c$) から揺らいで分布している。また、線材 (h) のナノロッド径は約 5~7 nm で、ナノロッドはテープ面の法線方向 ($B//c$) にほぼ向いて配列していることがわかる。この微細組織の結果から、線材 (h) のナノロッドは線材 (g) のナノロッドより細く、きれいに配列していることから、有効に機能することが予想される。実際に、臨界電流は線材 (h) の方が 1.2 倍程、全ての測定磁場範囲で高い値を有している。また、線材 (g) の臨界電流は、人工ピンが入っていない線材 (b) とほぼ同じ値である。以上のことから、4.2 K の極低温になると、77 K 近傍で強力な c 軸相関ピンとして機能した BaZrO_3 ナノロッドは、効果的なピンニングセンターで無くなり、他の欠陥と同等のピンニング効果となるが、ナノロッド径を細く、方向を十分に制御できれば、4.2 K の極低温でも大きなピンニング効果が期待できると考えられる。

4.2 K の超電導利用では主に高磁場マグネット応用となる

が、ケーブル、限流器、風力発電機という超電導機器に超電導テープ線材を適用する際には、4.2 K より高い温度で使用するようになる。超電導機器により運転温度は異なるが、ここでは 77 K の温度領域での臨界電流 I_c を検討する¹⁸⁾。Table 1 より、77 K、自己磁場下での臨界電流が 200 A を越える線材が 3 つある。4 mm 幅で 200 A を越えるということは、超電導層の厚さが 1 μm とすると、臨界電流密度は 5 MA/cm² 以上となり、かなり高い値となる。このような、高臨界電流密度を有する超電導層を長尺で作製するのは、現状ではかなり難しい。そのため、高臨界電流化は超電導層の厚さを厚くする方向で開発が進められている。Table 1 に断面組織観察から見積った超電導層の厚さを示す。200 A を越える臨界電流をもつ超電導テープ線材の膜厚は、超電導テープ線材(b)では 1,617 nm、超電導テープ線材(d)では 5,242 nm、超電導テープ線材(e)では 1,325 nm である。ここに示す全ての超電導テープ線材は、超電導層の厚さを厚くするためマルチコート法が採用されている。超電導テープ線材(d)と(e)は、断面組織観察よりマルチコートに対応した層状構造が確認できる。一方、超電導テープ線材(b)では、マルチコートに対応した層状構造が明瞭に観察されない。超電導テープ線材(e)では、RCE-DR 法の特徴である膜の堆積後に結晶化を行うプロセスを多数回繰り返すため未反応物が各層毎に観察され、層状構造が確認できる。超電導テープ線材(b)と(d)は、両方とも PLD 法で作製しているが、超電導テープ線材(b)で層状構造が明瞭に観察されない要因として、超電導層の作製方法に成膜温度が極めて安定な Hot-wall Heating 法¹⁹⁾が採用されているためだと考えられる。一般に、超電導層が成長する場合、下地材料が異種材料の場合には僅かな格子整合性の違いにより成長初期には微細な欠陥等が入り結晶が乱れる。また、ホモエピタキシャルの場合にも、表面状態の違いより、異種材料の場合と同様に結晶に乱れが生じることがある。マルチコート法では、各層毎にトータルの超電導層の厚さが異なり、また、均熱帯と考えられている空間内で物理的に場所が異なるなど、表面状態が全く同じとは言えない。そのため、ホモエピタキシャル成長でも各層の成長初期は何らかの欠陥が導入され結晶が乱れ、その後、乱れが緩和されてきれいな結晶が成長する。この過程を繰り返すことになる。これを言い換えれば、各層毎に結晶成長がリセットされる。Hot-wall Heating 法では成膜温度が極めて安定なため、各層毎に結晶成長がリセットされずに断面組織のどの部分を見ても、ほぼ同じ組織を有している。しかし、結晶成長がリセットされないため超電導層が厚くなるにしたがい、結晶成長が進み、結晶が肥大化すると考えられる。以上のことを念頭において、Fig. 1(b)の断面組織を見直すと、結晶が僅かに肥大化しているように見える。臨界電流に関して各層毎に結晶成長がリセットされるのが良いのか、リセットされない方が良いのか、他の要因との兼ね合いから一概にどちらが良いとは言えないが、どちらの場合にも良く制御されていることが重要である。マルチコート法で、各層毎に結晶成長がリセットされる場合には、超電導層の厚さが厚くなるに従い、初期の結晶成長条件と異なる条件になる可能性が高い。超電導線材(d)と(e)とも超電導層の金属テープ面近傍と超電

導層の表面付近の組織が変化していることがわかる。超電導テープ線材(d)では、マルチコートの 3 層目あたりから a 軸配向が成長していることがわかる。この線材の超電導層部分の平面組織を Fig. 6 に示す。いくつかの領域の制限視野電子線回折も Fig. 6 に示す。電子線回折から領域 c と d は a 軸配向粒で、領域 b は c 軸配向であることがわかる。電子線回折の結果より Fig. 6 の破線で囲んだ領域は a 軸配向粒であると考えられる。さらに、平面組織から a 軸配向と c 軸配向の境界に明るい部分が存在し、隙間があるか非常に結合が弱いことがわかり、超電導電流の流れを阻害する部分が多数存在することがわかる。したがって、超電導テープ線材(d)は、a 軸配向粒を無くせば、さらに、臨界電流が向上することが明らかである。また、a 軸配向粒は基板温度が低下することにより生成することが知られていることから^{20,21)}、多層化するにしたいが、表面温度が低下したか、表面状態が変化し飛来した原料のマイグレーション距離が短くなったため、あるいは、その両方が生じていると考えられる。また、超電導テープ線材(e)では、粒状の組織の粒の大きさが、表面近傍になると肥大化するとともに、層をまたいで肥大化しているのがわかる。断面組織だけではわかり難いので、元素マッピングの結果を Fig. 7 に示す。元素マッピングの結果より、粒の大きさが肥大化し、明らかに結晶の成長の条件が変化していることがわかる。また、銅酸化物と思われる銅のシグナルが強く検出されている粒子が表面に近づくにつれて大きくなり、増えていることがわかる。BaZrO₃ ナノ粒子入りの TFA-MOD の例であるが、マルチコートの 1 層あたりの層の厚さを薄くすることにより、結晶粒を小さくし、臨界電流特性が向上した報告がある²²⁾。このことから、超電導テープ線材(e)において、表面近傍での粒の肥大化を抑制することができれば臨界電流は向上すると考えられる。市販の超電導テープ線材は、高い臨界電流が望まれると思われるが、そのために製造プロセスが煩雑になりコストが上がるようでは、一概に高い臨界電流を求めることが最善であるとは言えない。市販の超電導テープ線材は、各メーカーともコストパフォーマンスが最高になるように努力をしている。また、超電導テープ線材をどの超電導機器に使用するかによっても、超電導テ

Fig. 6 Cross-sectional TEM of Sumitomo and selected-area electron diffraction patterns from circles described in Fig. 6(a). The grains surrounded by a dash line are a-axis oriented grains.

Fig. 7 Cross-sectional STEM image and EDX mappings Gd, Ba, Cu and O of SuNAM.

ブ線材内部の微細組織の不均一性が大きな問題になる場合もあるし、ならない場合もある。したがって、4.2 K および 77 K の臨界電流測定、微細組織観察の結果をデータベース化することで、超電導機器開発のためにどの超電導テープ線材を使用すべきか判断できると考える。今後は、機械特性の結果を含めてデータベースを充実したいと考えている。

5. ま と め

市販の 8 本の超電導テープ線材の微細組織観察を行い、4.2 K、磁場中(B/c)の臨界電流との関係を示した。超電導層の作製プロセスに違いにより断面微細組織は線状のコントラストが主となる線材と粒状のコントラストが主となる線材の大きく 2 つに分類されることが分かった。粒状のコントラストが主となる線材は、4.2 K で有効なピンニングサイトがないため、磁場中の I_c の低下が大きく、全ての線材の I_c の磁場依存性は同じであった。一方、線状のコントラストが主となる線材は、4.2 K で効くピンニングサイトがあり、そのピン力の違いより I_c の低下の度合いが異なることが予想される。さらに、線状のコントラストが主となる線材は、 BaZrO_3 ナノロッドの人工ピンを含む線材と含まない線材があり、4.2 K の温度では人工ピンは必ずしも強いピンニングサイトとして効かないが、ナノロッド径を細く、方向を制御することにより強力なピンニングセンターとして機能することがわかった。さらに、77 K の高 I_c 化について、自己磁場下の 4 mm 幅の I_c が 200 A を越える 3 本の線材について微細組織の観点から検討した結果、3 本のうち 2 本は組織制御を十分に行えば I_c 向上が図れる線材であり、残りの 1 本は超電導層を厚くするだけで I_c 向上が図れる線材であることがわかった。

線材を提供していただいた線材製造業者に感謝致します。また、本研究の一部は JSPS 科研費 JP 15H03667 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller: Z. Physik B **64** (1986) 189–193.
- 2) “DEMO 5, SUPERCONDUCTING CABLES FOR VERY HIGH POWER TRANSMISSION”. The BEST PATHS project. <http://www.bestpaths-project.eu/en/demonstration/demo-5>, (accessed 2019-05-07).
- 3) “Cost effective FCL using advanced superconducting tapes for future HVDC grids”. The FastGrid project. <https://www.fastgrid-h2020.eu/>, (accessed 2019-05-07).
- 4) “Energy Cost Optimization using Superconducting Wind Generators”. The EcoSwing project. <https://ecoswing.eu/>, (accessed 2019-05-07).
- 5) “Turboelectric Distributed Propulsion Engine Cycle Analysis for Hybrid-Wing-Body Aircraft”. NASA Glenn Research Center. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20130010780> 2019-01-18T04:17:00+00:00Z, (accessed 2019-05-07).
- 6) “Chicago superconductor project will link substations with high-capacity wires”. The Energy News Network. <https://energynews.us/2018/11/26/midwest/chicago-superconductor-project-will-link-substations-with-high-capacity-wires/>, (accessed 2019-05-07).
- 7) A. Goyal, F.A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.P. Norton, C. Park, D.F. Lee, D.M. Kroeger, D.K. Christen, J.D. Budai and P.M. Martin: J. Supercond. **II** (1989) 481–487.
- 8) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 769–771.
- 9) C.P. Wang, K.B. Do, M.R. Beasley, T.H. Geballe and R.H. Hammond: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2955–2957.
- 10) K. Tsuchiya, A. Kikuchi, A. Terashima, K. Norimoto, M. Uchida, M. Tawada, M. Masuzawa, N. Ohuchi, X. Wang, T. Takao and S. Fujita: Cryogenics **85** (2017) 1–7.
- 11) K. Tsuchiya, A. Kikuchi, A. Terashima, K. Suzuki, K. Norimoto, M. Tawada, M. Masuzawa, N. Ohuchi, X. Wang, Y. Iijima, T. Takao, S. Fujita, M. Daibo and Y. Iijima: IEEE Trans. Appl. Supercond. **27** (2017) 6600205.
- 12) “2G-HTS Wire”. PRODUCTS, FUJIKURA. <http://www.fujikura.co.jp/products/index.html#/nl-lv2-05/nl-lv2-05-lv3-01/nl-lv2-05-lv3-01-lv4-01>, (accessed 2019-05-07).

- 13) "2G-HTS Wires". PRODUCT, SHANGHAI SUPERCONDUCTOR.
<http://www.shsctec.com/Pages/SpecialProductList.aspx?ID=42&ccl=en>, (accessed 2019-05-07).
- 14) "Superconducting Wire". PRODUCT, SUNAM.
http://i-sunam.com/home/en_product,1,3,1,1,1, (accessed 2019-05-07).
- 15) "2G HTS WIRE", SUPERCONDUCTOR TO THE FUTURE, SuperOX.
<http://www.superox.ru/en/products/974-vtspprovod/>, (accessed 2019-05-07).
- 16) "2G HTS WIRE", SuperPower.
<http://www.superpower-inc.com/content/2g-hts-wire>, (accessed 2019-05-07).
- 17) S. Awaji, T. Suzuki, K. Watanabe, M. Yoshizumi, A. Ibi, T. Izumi, and Y. Shiohara: Collected Abstracts of the 72nd JSAP Fall Meeting (2011) 11-098.
- 18) A. Ichinose, K. Tsuchiya, A. Kikuchi and H. Oguro: Collected Abstract of the 2019 Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics (2019) 09-063.
- 19) Y. Iijima, Y. Adachi, S. Fujita, M. Igarashi, K. Kakimoto, M. Ohsugi, N. Nakamura, S. Hanyu, R. Kikutake, M. Daibo, M. Nagata, F. Tateno and M. Itoh: IEEE Trans. Appl. Supercond. **25** (2015) 6604104.
- 20) R.H. Hammond and R. Bormann: Phys. C **162-164** (1989) 703-704.
- 21) Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 2727-2730.
- 22) K. Nakaoka, R. Yoshida, K. Kimura, T. Kato, Y. Usui, T. Izumi and Y. Shiohara: Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 055008.