

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04719

研究課題名（和文）高温超伝導線のヘテロ接合界面における微細構造の解析と接合メカニズムの解明

研究課題名（英文）Analysis of fine structure and elucidation of joint mechanism at the heterojunction interface for high temperature superconducting wire

研究代表者

金沢 新哲（Kanazawa, Shintetsu）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50584306

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：計画とおり、Yb123バルクを用いた溶融成長法によるRE123線材間のヘテロ接合について、界面の組織形成と結晶成長および構造変化などを調べた。界面の組織形成では、Gd123-Yb123の接合構造が一部であり、非超伝導であるBaCuO<sub>2</sub>を経由したGd123-BaCuO<sub>2</sub>-Yb123の構造が多くなっていた。このような組織が、これまで接合の臨界電流が低かった要因の一つとして考えられる。ヘテロ界面の結晶成長について、Yb123相が成長した厚さは1μm以下と評価された。界面における構造変化について、Mo元素の固相拡散が接合の臨界電流に大きく影響する可能性があり、線材の構造の改良が必要であると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の溶融バルク成長法により、従来の拡散法で未解決となった機械強度の課題が大きく改善され、さらなる研究により臨界電流の改善が得られれば、実用が検討されている有力な候補である。本研究成果により、接合メカニズムにおける接合組織と結晶成長の範囲、および構造変化に知見を深めることができ、今後の臨界電流の改善に向けた理論的な根拠を提供した。また、多分野のBi2223線材の接合の性能向上にも貢献している。

研究成果の概要（英文）：As planned, regarding the heterojunction between RE123 wires by the melt growth method using Yb123 bulk, the texture formation, crystal growth and structural change of the interface were investigated. In the interfacial texture formation, a part of junction structure as Gd123-Yb123 was detected, and a structure of Gd123-BaCuO<sub>2</sub>-Yb123 that via non-superconducting BaCuO<sub>2</sub> phase was observed with a large amount. It is considered to be a reason of a low critical current of the joint. For the crystal growth at the hetero interface, the thickness of crystal growth of Yb123 phase was estimated to be below 1 μm. In the structural changes at the interface, solid-phase diffusion of Mo elements was measured and that may have a large effect on the critical current of the joint, and it is considered that changing of the wire structure is necessary to improve the critical current.

研究分野：材料工学

キーワード：ヘテロ界面 超伝導接合 高温超伝導線材

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高温超伝導線材を低抵抗に接合する技術、特に電気抵抗ゼロである超伝導接合はNMRとMRIなどへの応用に重要な研究課題であり、高温超伝導材料が発見された1986年以来、世界中で様々な開発研究が行われてきた。しかし、30年以上経っても実用できる臨界電流を持つ接合体はいまだに開発されておらず、接合メカニズムの解明も十分に行われていなかった。そのため、接合体の臨界電流を向上するには、まず接合界面の組織への知見と結晶構造の精査が必要であると考へた。従来の研究では、高温超伝導線材間を媒体なしで直接に接合するか、同種の高温超伝導材料を媒体として接合するホモ接合が主流であった。本研究では、接合媒体を線材の高温超伝導材料と異なる高温超伝導を使用するヘテロ接合を試み、超伝導接合が得られたことから、その臨界電流を実用レベルまで向上するための基礎研究を実施することを考へた。

### 2. 研究の目的

高温超伝導線材間の超伝導接合において、臨界電流を向上することは次世代超伝導線の応用技術として重要な課題である。本研究はこの課題を達成させるために、接合の界面状態が臨界電流に及ぼす影響についてその微細構造を精密に解析することによって、高温超伝導線材間のヘテロ接合のメカニズムを解明することを目的とした。具体的には、応用が検討されているREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE123、REは希土類元素)線材間の接合について、熱処理過程でのヘテロ界面における組織形成や結晶成長、金属不純物の超伝導相への拡散による界面の構造変化などの3つの要素を解析し、それぞれの要素が与える臨界電流や機械強度などへの影響について調査し、ヘテロ界面の形成原理と特性を明らかにすることにより、将来の高温超伝導接合技術の発展に向けて臨界電流と機械強度の同時向上につながる理論的根拠を構築することが目指した。

### 3. 研究の方法

接合方法は、従来の固相拡散法と、部分的な溶融法、および最近我々が提案した溶融バルク成長法(CJMB法)がある。すべての方法では超伝導接合が得られているが、前者の2つの方法では、接合界面が固相または一部の液相で接合しているため、十分な接合面積が得られず、界面の引張強度が20MPa程度に低い場合もある。溶融バルク成長法は、線材のRE123(Gd123など)相より融点が高いRE'123バルク(Yb123など)を媒体として溶融させ、冷却過程に界面で線材のRE123層を種結晶としたRE'123の結晶成長を行うことで接合している。そのため、十分な接合面積が得られるので、臨界電流と機械強度の向上が期待できる。本研究ではこのような溶融バルク成長法に着目した。

溶融バルク成長法では、異なる希土類元素を有するRE123薄膜とRE'123バルク間のヘテロ接合を試みた。RE123薄膜成長技術では、基板となる種結晶の上にイオンビーム噴射などにより結晶成長(エピタキシャル成長)を行い、基板の結晶面にそろえて配向させている。この配向により線材は大きな臨界電流を持つことができるので、接合後の界面にもある程度の配向を維持した組織を形成する必要がある。界面の組織は、走査電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分析(EDX)により解析し、X線回折測定により多結晶の成分の有無を評価した。

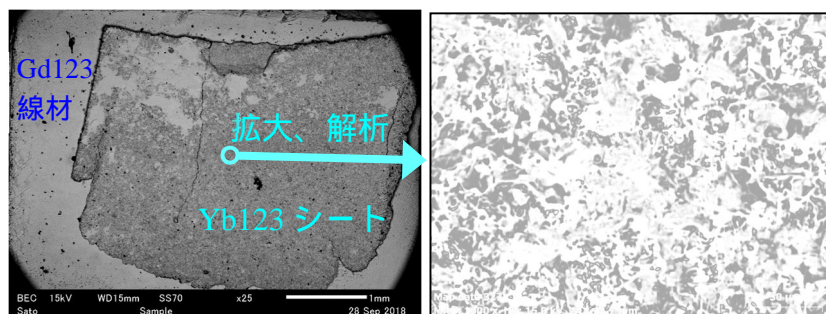
RE'123バルクは融点以上で非超伝導の固相と液相に分解溶融する性質を持ち、そのまま冷却すれば超伝導にならない。そのため、溶融後にある程度の超伝導相を回復する必要がある。RE'123バルク同士の接合分野では、分解溶融した後、数日以上長時間で徐冷しながら固相と液相の包晶反応によりRE'123相を再結晶させている。ところが、線材接合では高温での長時間徐冷がRE'123以外の材料(SUS基板など)の過熱焼損を起こす原因となり、より低い温度で短時間に超伝導相を回復する必要がある。そこで、応募者らはRE123材料の中で比較的融点が高いYb123(大気中での融点が930程度)バルクを用いて、液相からの結晶の析出(液相成長法)による超伝導相の回復を提案した。この方法では、溶融分解で生成された固相をそのまま残し、液相中の原材料からRE'123相を形成する。従って、非超伝導相が一部混在するが、従来の研究結果では数割の非超伝導相を含有するとピン止め力の増加により超伝導特性が向上することが知られているので、高い臨界電流を持つ接合を得ることが可能であると考へている。しかし、Yb123材料は結晶成長がしにくい物質であり、バルクの結晶成長のモデル実験では2日で150μm程度成長していた。線材接合においてバルクの厚さが100μm程度であるので、短時間にはバルク全体が結晶成長していない可能性がある。そこで、接合界面でどの程度の範囲まで成長しているかについて、X線回折装置を用いて解析した。

接合時の加熱過程では線材の金属基板のNiとFeなどの原子またはその酸化物が周囲に拡散し、線材の超伝導層またはバルクの表面に到達すれば超伝導相のCuサイトへの元素置換を引き起こす可能性がある。このような可能性は従来の研究ですでに指摘されていたものの、実験的な証拠がなく、明らかになっていない。一方、Y123バルク作製においてNiとZnなどがCuサイトに置換されれば臨界温度が大きく降下し、影響が小さいNiの場合でもわずか7%程度の置換により77Kで超伝導が完全に失われる。しかし、数%の置換濃度は結晶構造に大きな変化がなく、直接に検出することは容易ではない。置換濃度が10%以上であればX線回折装置とSEM/EDXで検出

可能である。金属拡散の防止に向けて、金属が超伝導相へ拡散されるルートを考察する。主に3つのルートが考えられ、中間層を通り抜ける固相拡散と、溶融したバルクに混入する液相拡散、および雰囲気中に拡散してから接合界面へ付着する気相拡散である。

#### 4. 研究成果

初年度（2018年度）は、計画とおりヘテロ界面の組織形成に着目した。ヘテロ界面は、Gd123 線材間に Yb123 シート（多結晶）を挟んで分解溶融および成長させることで形成される。組織形成については、接合界面の観察による各種物質の分布構造、接合面積と割れ目の有無、および臨界電流への影響を調べ、新しい知見が得られた。



(a) (b)  
図1 接合界面（剥離後の片面）のSEM写真  
(a)界面の全体写真 (b)Yb123相のみの分布（グレー）

図1 (a)では接合界面の全体写真を示し、図1 (b)は界面中心における Yb123 の分布状況を調べた結果である。この分布状況により、Yb123 と線材の Gd123 が直接につながっている程度（超伝導接合）が調べられ、界面全体の 30%程度がつながっていた。また、熱処理過程で液体になった BaCuO<sub>2</sub>（非超伝導）などが媒体となつてつながっている部分が多かった。界面での非超伝導物質の形成は接合全体の臨界温度を低下させる影響がある可能性があり、これまで臨界電流が低かった要因の一つとして考えられる。Yb123 シートと線材の Gd123 層間の接合面積は、図1に示したように、界面全体の 80%程度と高くなり、十分に接合されていた。なお、接合体の剥離過程で Yb123 シートの内部が分割し、接合界面が剥離されないため、界面の機械強度は実用に十分であることがわかった。Yb123 シートの内部組織には、通電時の電流方向に沿った数本の割れ目が観察されたが（図1で紙面に垂直の方向）、線材への侵入がないことと、線材には割れ目が検出されなかったことから、線材の臨界電流への相関は極めて小さいと考えている。

2年度目（2019年度）では主にヘテロ界面の結晶成長について研究した。RE123 線材で希土類元素である RE は主に Gd と Y など使用されている。このような希土類元素からとなる超伝導は、バルクの結晶成長が速いが、希土類元素 Yb からとなる Yb123 は成長速度が Gd123 と Y123 に比べ、非常に遅いので、本研究ではヘテロ界面の付近のみを成長させることを考案した。実験結果からヘテロ界面では結晶成長が現れ、10分～1時間間の加熱による成長の厚さは 1 μm 以下であると推測している。そのため、Yb123 を Gd123 線材間の媒体とする場合は、シート全体を成長させずに、界面のみを接合すればよい

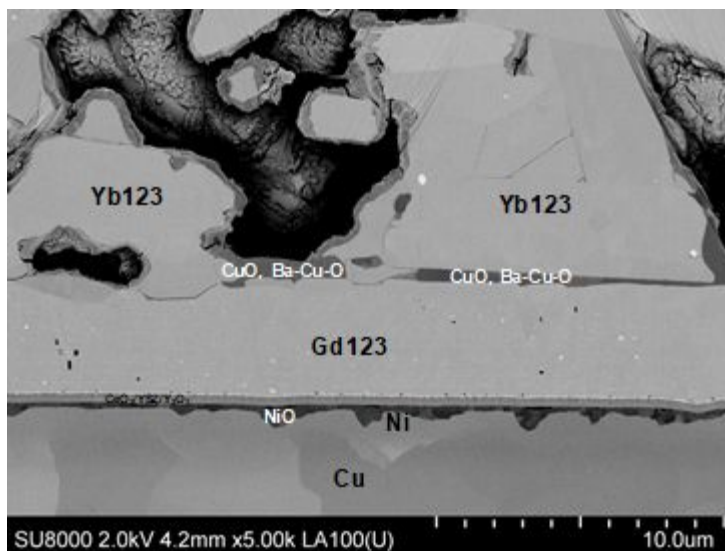


図2 接合界面の断面写真（SEM）

ことがわかった。結晶成長の過程では、線材の Gd123 相が固体状態で、Yb123 の分解溶融状態（液体 + 固体）した混合物に接触し、新たな Yb123 相が成長する。この Yb123 相が接合界面になり、超伝導電流を担うので、超伝導電流密度を向上するには有効な接合面積を大きくする必要がある。ここで有効な接合面積というのは、超伝導電流を担う面積のことであり、接合界面には超伝導になっていない部分もある。図2は接合の断面構造を示し、Gd123 と Yb123 が直接につながっている部分と、CuO と BaCuO<sub>2</sub> などの非超伝導相が挟まれている部分もある。また、接合界面は線材長さ方向で適切な長さがあり、この適切な長さ以上では臨界電流が低下していることがわかった。その理由は、加熱時の温度勾配に起因するものであり、結晶成長はごく狭い温度範囲で進んでいることがわかった。その温度範囲は、920～940 程度である。他方、このような研究成果を利用して、Bi2223 高温超伝導線材間に Bi2212 を経由した超伝導接合にも大きな進展が得られた。現在 JST 未来社会創造事業で実用機器のための開発を進めている。

研究の3年目は、ヘテロ界面の結晶成長と構造変化について調べた。実験研究では厚さ  $50\mu\text{m}$  の Yb123 パルク(多結晶)を接合媒体として、Gd123 超伝導線材を最高温度 935 程度で1分以内に接合した。線材の Gd123 層と Yb123 パルクの間には主に Gd123-Yb123 相を経由した結合組織が形成され、Yb123 パルクには Yb211 や BaCuO<sub>2</sub> や空洞などが形成される。本研究の接合方法は液相接合であり、接合過程で Yb123 から分解された BaCuO<sub>2</sub> 液体は接着剤として接合界面の形成と Yb123 相の成長に不可欠である。また、空洞は酸素アニール時の時間短縮に有効である。接合界面の臨界電流は Gd123-Yb123 相が接合界面全体に占める割合と、Yb123 の結晶成長、および空洞の構造にも依存する。さらに、線材の Hastelloy 基板側からの金属の拡散について、

臨界電流に影響がある元素について調べた。その結果、図3に示したように、接合界面に Ni と Mo 元素が拡散されることが検出され、特に Mo 元素の拡散は超伝導電流に大きな影響を与え、接合界面の臨界電流を大きく低下させることがわかった。また、Ni 層が含まれている線材の接合評価により、Ni 元素の拡散は線材または接合界面に致命的な劣化を発生することではないと考えている。このような結果から、Mo 元素の拡散を防止または Mo 元素が含まれていない超伝導線材を使用することが、接合界面の臨界電流を向上できると考えている。金属の拡散ルートについて調べた結果、中間層を介した固相拡散が著しく現れ、液相拡散と気相拡散はほぼ検出されなかった。このようなことは、線材の構造が接合の臨界電流に重要であることを意味し、Mo が含まれていない基板層を使用、または中間層の厚さを大きくする(基板層と RE123 層の間を広くする)など、線材構造の改良がより高い臨界電流が得られる可能性が高い。

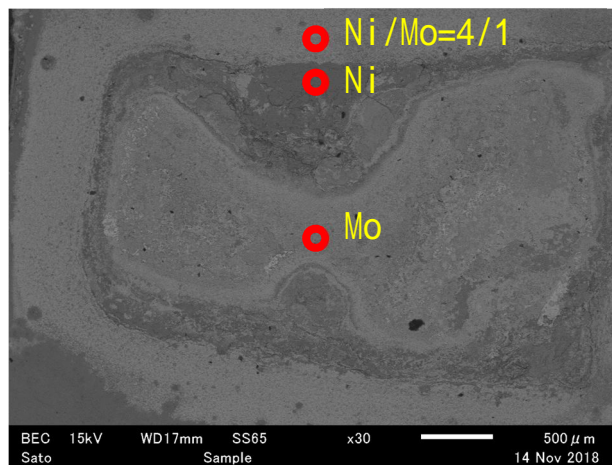


図3 加熱した線材表面のSEM写真とEDSによる元素同定結果



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shintetsu Kanazawa, Yoshinori Yanagisawa	4. 巻 806
2. 論文標題 1. Superconducting joint interface for multi-filamentary Bi2223 tapes fabricated by JIM method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 897-900
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2019.07.331	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xinzhe Jin, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yusuke Amakai, Yoshinori Tayu, Naoki Momono, Shinji Hirai, Yoshinori Yanagisawa	4. 巻 29
2. 論文標題 Microstructural Analysis of Superconducting Joint Fabricated Using CJMB Between Gd123-coated Conductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1-5 (6602205)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TASC.2019.2909203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xinzhe Jin	4. 巻 98
2. 論文標題 Studies on apparatus and method for joining the high-temperature superconducting wires	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cryogenics	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cryogenics.2018.12.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xinzhe Jin, Yu Suetomi, Renzhong Piao, Yuichi Matsutake, Tsuyoshi Yagai, Hiroki Mochida, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda	4. 巻 32
2. 論文標題 Superconducting joint between multifilamentary Bi2Sr2Ca2Cu3O10+ tapes based on incongruent melting for NMR and MRI applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1-9 (035011)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6668/aafc44	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 S. Kanazawa, T. Kato, D. Yokoe, Y. Adachi, Y. Yanagisawa, H. Maeda
2. 発表標題 Interface microstructure and critical current of joint between Bi2223 tapes fabricated by both JIM and multi-junction methods
3. 学会等名 10th ACASC/2nd Asian-ICMC/CSSJ Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shintetsu Kanazawa
2. 発表標題 Study of hetero junction between RE123 and Bi2223 tapes with JIM method
3. 学会等名 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金沢新哲
2. 発表標題 高温超伝導線材間の低抵抗接合に関する開発研究
3. 学会等名 令和元年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintetsu Kanazawa, Yu Suetomi 2, Renzhong Piao, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yukihiro Kawamura, Atsunori Kamegawa, Chihiro Sekine, Shinji Hirai
2. 発表標題 Bi2223 persistent current coil with superconducting joint fabricated by JIM method
3. 学会等名 International Conference on Magnet Technology (MT26) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintetsu Kanazawa, Yasuteru Mawatari, Toshihi-ro Kuzuya, Yusuke Amakai, Yoshinori Tayu, Naoki Momono, Shinji Hirai, Yoshinori Yanagisawa
2. 発表標題 Joint properties for RE123-coated conductor in CJMB method
3. 学会等名 International Conference on Magnet Technology (MT26) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintetsu Kanazawa
2. 発表標題 Study of hetero junction between RE123 and Bi2223 tapes with JIM method
3. 学会等名 14th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金 新哲、松竹 優一、持田 寛希、谷貝 剛、末富 佑、朴 任中、柳澤 吉紀
2. 発表標題 JIM法によるBi2223多芯線材間の超電導接合
3. 学会等名 第97回低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金 新哲
2. 発表標題 REBCO線材間のヘテロ接合に関する研究
3. 学会等名 第97回低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 Xinzhe Jin, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yusuke Amakai, Yoshinori Tayu, Naoki Momono, and Shinji Hirai
2 . 発表標題 Superconducting Joint for Rare Earth System High-temperature Superconducting wires
3 . 学会等名 Muroran-IT Rare Earth Workshop 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Xinzhe Jin, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yukihiro Kawamura, Atsunori Kamegawa, Chihiro Sekine and Shinji Hirai
2 . 発表標題 Persistent Current Coil toward Development of a High-field NMR
3 . 学会等名 Muroran-IT Rare Earth Workshop 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Xinzhe Jin, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yusuke Amakai, Yoshinori Tayu, Naoki Momono, Shinji Hirai, Yoshinori Yanagisawa, and Hideaki Maeda
2 . 発表標題 Superconducting joint between RE123-coated conductors with CJMB method
3 . 学会等名 Applied superconductivity conference 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Xinzhe Jin, Yu Suetomi, Renzhong Piao, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda, Yasuteru Mawatari, Toshihiro Kuzuya, Yukihiro Kawamura, Atsunori Kamegawa, Chihiro Sekine, Shinji Hirai
2 . 発表標題 Superconducting joint between multi-filamentary Bi2223 tapes by incongruent melting
3 . 学会等名 Applied superconductivity conference 2018 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年



1. 発表者名 X. Jin, T. Kato, D Yokoe, and Y. Yanagisawa
2. 発表標題 Microstructure of joint interface between high-temperature superconducting wires
3. 学会等名 International Symposium on Microscopy and Microanalysis of Materials 2018 (ISMMM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金 新哲
2. 発表標題 溶融バルク成長法を用いた高強度接合による無限長高温超電導線材の実現可能性について
3. 学会等名 低温工学・超電導学会 東北・北海道支部研究会/第3回材料研究会シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xinzhe Jin, Yoshinori Yanagisawa, Hideaki Maeda
2. 発表標題 Mechanical strengths of joints for RE123-RE123 coated conductors and Bi2223-Bi2223 tapes fabricated by CJMB method
3. 学会等名 9th Workshop on Mechanical and Electromagnetic Properties of Composite Superconductors (MEM18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金 新哲、末富 佑、朴 任中、柳澤 吉紀、前田 秀明
2. 発表標題 Bi2223多芯線材間の分解溶融を利用した超電導接合
3. 学会等名 第96回低温工学・超電導学会研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高温超伝導線材の接続体および接続方法	発明者 金 新哲、柳澤 吉 紀、朴 任中、未富 佑	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-184184	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------