

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760732

研究課題名(和文)人工欠陥導入により縦磁界効果利用大容量超伝導ケーブルは実現可能か？

研究課題名(英文) Study of Lorentz force free DC cable by addition of artificial pinning centers

研究代表者

三浦 正志 (Miura, Masashi)

成蹊大学・理工学部・准教授

研究者番号：10402520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では未解明であるREBa₂Cu₃O_y(REBCO)酸化物超伝導線材における縦磁界中における臨界電流について、磁束の運動を抑制する次元性の異なる人工欠陥導入線材を創製し、縦磁界中高臨界電流を向上させ、直流大容量ケーブル応用へと展開するための研究基盤を確立することを目的とした。

創製した次元性、サイズ、密度の異なる人工欠陥導入線材の横磁界中での臨界電流密度(J_c)を評価し、磁束ピン止め点としての有効性を確認した。MOD法により作製したREBCO線材の縦磁界効果を確認した。縦磁界効果を示した線材の磁場中特性を用いて縦磁界利用ケーブルの可能性についても検討を行った。

研究成果の概要(英文)：REBa₂Cu₃O_y (REBCO) superconductors are aimed for use in several applications such as cables and magnet applications. The most of the in-field studies have been made using the Maximum Lorentz Force (MLF) configuration, but in applications this is not always the case. Therefore it is important to study other configurations where current (J) and field (H) are parallel to each other (i.e. Lorentz Force Free (LFF)). If increasing critical current (J_c) in LFF could be achieved, large current capacity DC cables could be designed. In this work, we investigate the effect of artificial pinning centers (APC) on the J_c in FF configurations. We systematically controlled size and density of APC in REBCO wire. We found that APC plays important role in the improvement of J_c in LFF.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：超伝導 電流ケーブル エネルギー高効率 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

液体窒素温度で超伝導状態となる REBa₂Cu₃O₇(REBCO)超伝導材料は磁場下でも高い臨界電流(I_c)を示すことから電力機器応用が期待される。磁場応用である風力発電機、電力貯蔵装置などには横磁場下(電流と磁場が垂直)での高い I_c が必要である。しかし、横磁場下では超伝導体内に侵入する磁束がローレンツ力を受けるため磁場の増加に伴い I_c が急激に減少する。申請者らを含む世界中の研究者が磁束の運動を抑制するためナノサイズの磁束ピン止め点(人工欠陥)導入し横磁場中の I_c 向上の研究を行ってきた。

一方、縦磁界磁場(電流と磁場が平行)では、理想的にはローレンツフォースフリー状態となり Nb₃Sn 超伝導線材 (G.W.Cullen et al., Appl. Phys. Lett. 1964)では横磁場に比べて非常に高い I_c を示す現象が確認されている。興味深い点として数テスラの磁場下では無磁場に比べて高い I_c を示す“縦磁界効果”である。そのため、外側シールド層が内側導体に縦磁界を与え、無磁場下より大電流を送電する直流送電ケーブルが期待される。しかしながら、液体 He は高価であるため、液体窒素下での REBCO 線材を用いた縦磁界効果送電ケーブルが必要と考える。しかし、現状、REBCO 線材における縦磁界効果は確認されておらず、その現象についても未解明な点が存在する。

Nb₃Sn の縦磁界における磁場中 I_c の研究結果ではローレンツフォースフリー状態であるにもかかわらず、磁束に平行な磁束ピン止め点の有無によって I_c 特性が異なることが確認されている。これはローレンツフォースフリー状態でも熱振動による磁束の運動が存在し、その抑制に磁束ピン止め点が有効に働いているためと考える。Nb₃Sn の結果から考えると本研究で用いる REBCO 線材の縦磁界における高い臨界電流を得るためには磁束と平行な方向に電流の流れを阻害しない人工欠陥の導入が有効的と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、これまで明らかでなかった REBCO 線材の縦磁場中 I_c に及ぼす人工磁束ピン止め点(人工欠陥)の影響について研究する。具体的には、金属有機酸塩塗布(MOD)法を用い REBCO 線材に次元性の異なる(1, 2, 3次元)人工欠陥のサイズ、密度を制御・導入し、縦磁界中 I_c 向上を目指す。

(1)縦磁界用人工欠陥導入 REBCO 線材の創製

① MOD 法を用い、 c 軸方向及び ab 面方向の1次元欠陥である刃状転位の密度を制御し、1次元欠陥導入線材の創製を行う。

② MOD 法を用い3次元欠陥として、ナノ粒子状の BaMO₃(BMO)の M を Zr, Sn, Nb 等の異なる元素で置き換えることでサイズを制御した3次元欠陥導入線材の創製を行う。

(2) 人工欠陥が縦磁場中 I_c 及び磁束運動に及ぼす影響

①目的(1)で創製したそれぞれの次元性、サイズ、密度の異なる人工欠陥導入線材の横磁界中での I_c の磁場依存性を調べることで横磁界に有効な欠陥の形状、サイズ、密度を明らかにする。

②①で評価した人工欠陥導入線材の縦磁界中での I_c の磁場依存性を調べることで縦磁界に有効な欠陥の形状、サイズ、密度を明らかにする。

3. 研究の方法

REBCO 線材は CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy™ C276 基板上に原料溶液を塗布・仮焼、本焼成した。REBCO+BMO 線材は、Y-, Gd- 及び Ba-TFA 塩、Cu-ナフテン酸を 0.77: 0.23: 1.5: 3 比で混合した溶液に M(=Zr, Sn, Nb)塩を溶解させた溶液を用いて作製した。M 塩は、REBCO 溶液の金属イオンに対して 2 wt %とした。本焼後の膜厚は 0.8 μ m である。本焼条件として、 c 軸配向かつ面内配向した2軸配向膜が得られる水蒸気分圧(P_{H_2O})、酸素分圧(P_{O_2})、本焼成温度(T_h)で作製した。

作製した REBCO 線材は、結晶構造を X 線回折(XRD)法を用いて評価した。 T_c 、 J_c は四端子法を用いて、電気抵抗率の温度依存性および電流-電圧特性(閾値 1 μ V/cm) から算出した。薄膜断面の評価を透過型電子顕微鏡(TEM)、組成を TEM 装置に付随したエネルギー分散型 XRD 分光法(EDX)を用いて評価した。

4. 研究成果

(1)縦磁界用人工欠陥導入 REBCO 線材の創製

①1次元欠陥導入線材の創製

MOD 法を用いて作製した REBCO 線材における c 軸方向の刃状転位(1次元欠陥)をエッチングにより評価を行った。また、 ab 面方向における1次元欠陥は透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。

図 1(a)に MOD 法により作製した REBCO 線材の表面像、異なる膜厚におけるエッチング像を示す。各膜厚における転位の場所や密度が違うことが分かる。これは図 1(b)に示すように層状成長のため、 c 軸方向の1次元欠陥である転位は基板直上から表面までつながっていないことを意味する。実際に図 2 に示す MOD 法により作製された REBCO 薄膜線材の TEM 像の縦矢印で示すように c 軸方向の転位がつながっていないことから証明される。

一方、 ab 面方向の1次元欠陥を評価するために REBCO 薄膜線材の断面 TEM 像を観察した(図 2)。図 2 に示すように MOD 法により作製した REBCO 線材には横矢印で示すように

電流の流れる方向に平行に障害しないかたちで ab 面方向の欠陥が高密度に存在していることが確認された。

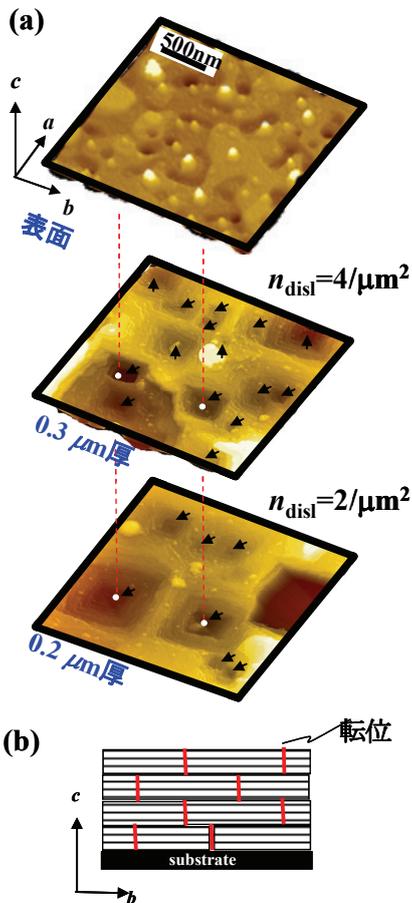


図1 (a) REBCO線材の各膜厚における転位、(b) REBCO線材のイメージ図。

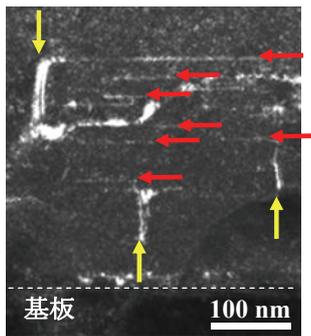


図2 REBCO薄膜の断面TEM像。縦矢印、横矢印はそれぞれ c 軸及び ab 面方向の転位を示す。

②3次元欠陥導入線材の創製

3次元欠陥としては、マトリックスと同じ熱膨張係数、近い格子定数、同じ構造等が求められる。これまでの研究より BaZrO_3 のサイズは $\sim 25\text{nm}$ 程度である。このサイズを決めているファクターとして a. 前駆体内におけるナノ粒子の状態(アモスファス or 微結晶)、b. 超伝導相結晶化過程における母相と

のナノ粒子の界面エネルギー、c. 結晶成長速度が考えられる。予備実験よりナノ粒子のサイズは $r \propto (D_{\text{BZO}} \sigma_{\text{BZO/matrix}})^n t^n$ で表すことができる。ここで D_{BZO} 、 $\sigma_{\text{BZO/matrix}}$ 及び t は BZO の拡散係数、母相との BZO との界面エネルギーおよび時間である。本研究では D_{BZO} 、 $\sigma_{\text{BZO/matrix}}$ を制御するために BaZrO_3 の Zr を異なる Sn, Nb など置き換え、ナノ粒子のサイズ制御を行った。

図 3(a), (b), (c)に 2wt%BNO、2wt%BSO、2wt%BZO の表面 TEM 像を示す。図よりサイズが異なり BZO ナノ粒子が最も小さく $\sim 25\text{nm}$ であった。これは、材料固有の D_{BZO} 、 $\sigma_{\text{BZO/matrix}}$ が REBCO 薄膜内部の BMO サイズを決定する因子であることを確認した。

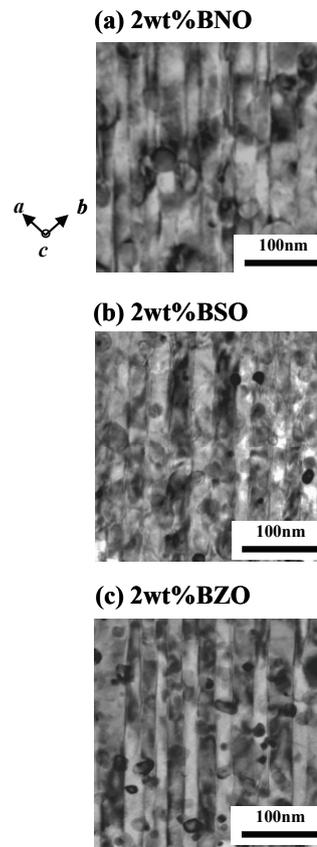


図3 (a) 2wt%BNO, (b) 2wt%BSO, (c) 2wt%BZO を含むREBCO線材のTEM像。

(2) 人工欠陥が縦磁場中 I_c 及び磁束運動に及ぼす影響

①人工欠陥導入線材の横磁界中超伝導特性

磁場利用ケーブルでは、 $B \parallel ab$ で高い I_c を示す線材が求められる。

TEM 観察より REBCO 及び REBCO+BZO 線材いずれも 2次元欠陥である双晶境界(矢印部分)を有していることが確認された。一方、REBCO+BZO 線材は、その双晶境界に加えナノサイズ、高密度なナノ粒子を有していることが確認される(図 3(c)参照)。これらの人工欠陥が線材の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響を調べるために $B \parallel ab$ 、液体窒素温度(77 K)下における横磁場中 J_c 特性を測定した(図 5 参照)。

図よりすべての横磁場において REBCO+BZO 線材は(Y,Gd)BCO に比べて高い J_c を示すことが確認された。縦磁場ケーブルで使用予定の 0.2~0.5 T では、1.26 倍程度の向上を得た。これらは、BZO ナノ粒子の形が磁束運動を抑制したためと考えられる。

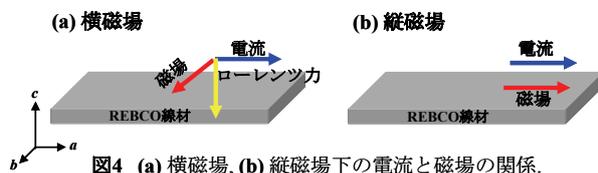


図4 (a) 横磁場, (b) 縦磁場下の電流と磁場の関係。

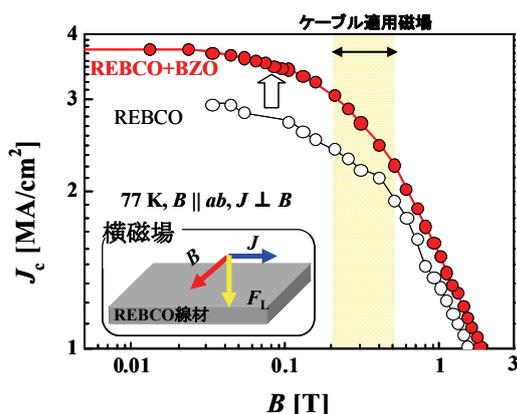


図5 REBCO及びREBCO+BZO線材の77 Kにおける横磁場中 J_c 特性。

②人工欠陥導入線材の縦磁界中超伝導特性
作製した REBCO+BZO 線材の縦磁場下(図4参照)、 $B \parallel ab$ における J_c 特性を評価することで MOD 線材における縦磁界効果を確認することを目的とした。

REBCO 及び REBCO+BZO 線材の $B \parallel ab$ における縦磁場中 J_c 特性を比較した結果、縦磁場下においても REBCO+BZO 線材は、REBCO 線材に比べ高い縦磁界中 J_c を示すことが確認された。さらにこれらの縦磁界中特性は横磁場下に比べ高い、つまり、縦磁界効果を確認した。

(3) 今後の展望

本研究では、MOD 法により次元性の異なる人工欠陥を REBCO 線材内に導入することに成功した。また、それらの人工欠陥が横磁場中電流特性だけでなく縦磁場中においても有効であることを確認した。今後は、人工欠陥の形状、密度及びサイズの異なる REBCO 線材の縦磁場中特性を評価することで縦磁界効果利用大容量超伝導ケーブルに向けた REBCO 線材の指針が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① M. Miura, B. Maiorov, J. O. Willis, T. Kato, M. Sato, T. Izumi, Y. Shiohara, L. Civale 「The effects of density and size of $BaMO_3$ ($M=Zr, Nb, Sn$) nanoparticles on the vortex glassy and liquid phase in $(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_y$ coated conductors」, Supercond. Sci. Technol., vol. 26, 2013, p. 035008, 査読有
doi:10.1088/0953-2048/26/3/035008

[学会発表] (計 22 件)

① M. Miura: “The effects of density and size of nanoparticles on the magnetic field properties in $(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_y$ coated conductors grown by metal organic deposition” 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism 2014, April 26-May 2, Antalya, Turkey (Invited oral)

② 小峯拓也, 江幡勇紀, 三浦正志 他: “TFA-MOD $(Y,Gd)BCO$ 線材の酸素アニールによる高特性化” 平成25年度 秋季低温工学・超電導学会、2013年12月5日、ウイックあいち、名古屋市

③ Y. Ebata, T. Komine, M. Miura, et al.: “Effect of annealing treatments on the superconducting properties of TFA-MOD $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors” 26th International Symposium on Superconductivity 2013, Nov.18-20, Tokyo, Japan

④ S. Jung, R. Kawaguchi, M. Miura, et al.: “Influence of crystal growth rate on superconducting properties for $(Y,Gd)BCO + BaZrO_3$ coated conductors” 26th International Symposium on Superconductivity 2013, Nov.18-20, Tokyo, Japan

⑤ A. Kawai, S. Hatori, S. Jung, M. Miura, et al.: “Irreversibility field for $(Y, Gd)Ba_2Cu_3O_y$ coated conductors with high density of nanoparticles” 26th International Symposium on Superconductivity 2013, Nov.18-20, Tokyo, Japan

⑥ M. Sato, D. Takano, M. Miura, et al.: “The influence of the heating rate on conversion process on superconducting properties” 26th International Symposium on Superconductivity 2013, Nov.18-20, Tokyo, Japan

⑦ 河合敦史, 羽鳥慎也, 三浦正志 他: “TFA-MOD REBCO線材の PO_2-T 状態図と超伝導特性” 平成25年度 春季低温工学・超電導学会、2013年9月16日-20日、同志社大学京田辺キャンパス、京都

⑧M. Miura: “The effects of density and size of BaMO₃ (M=Zr, Nb, Sn) nanoparticles on the superconducting properties in (Y,Gd)BCO coated conductors” Eucus 2013, Sep. 15-19, Genova, Italy

⑨江幡勇紀, 小峯拓也, 三浦正志, 他: “TFA-MOD法により作製した(Y,Gd)BCO線材のキャリア制御による高特性化” 平成25年度春季低温工学・超電導学会、2013年5月15日、タワーホール船堀、東京

⑩鄭翔, 川口亮, 三浦正志, 他: “成長速度がBaZrO₃ナノ粒子導入TFA-MOD (Y,Gd)BCO線材の超伝導特性に及ぼす影響” 平成25年度春季低温工学・超電導学会、2013年5月15日、タワーホール船堀、東京

⑪ T. Komine, D. Takano, S. Hatori, R. Kawaguchi, M. Miura, et al.: “Influence of conversion condition on superconducting properties in TFA-MOD (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_y coated conductors” International Workshop On Coated Conductors For Applications 2012, Nov.14-16, Dresden, Germany

⑫R. Kawaguchi, D. Takano, M. Miura, and 3 coauthor “Irreversibility field for (Y, Gd)Ba₂Cu₃O_y coated conductors with high density of nanoparticles” 25th International Symposium on Superconductivity 2012, Nov.2-4, Tokyo, Japan

⑬ T. Komine, S. Hatori, M. Miura, et al.: “Influence of conversion condition on superconducting properties in TFA-MOD (Y,Gd)Ba₂Cu₃O_y coated conductors” 25th International Symposium on Superconductivity 2012, Nov.2-4, Tokyo, Japan

⑭M. Miura, et. al., “Mechanism of thickness dependence of the critical current density in nanoengineered REBCO coated conductors” Applied Superconductivity Conference 2012, Oct. 7-11, Portland, USA

⑮羽鳥慎也, 小峯拓也, 三浦正志, 他: “成長環境が TFA-MOD(Y,Gd)BCO 線材の超伝導特性に及ぼす影響” 平成 24 年秋季第 72 回応用物理学学術講演会、2012 年 9 月、愛媛大学

⑯川口 亮, 高野大樹, 三浦正志, 他: “ナノ粒子密度が(Y,Gd)BCO 線材の不可逆磁場特性に及ぼす影響” 平成 24 年秋季 第 72 回応用物理学学術講演会、2012 年 9 月、愛媛大学

[その他]

①アウトリーチ活動: 第八期 武蔵野市環境市民会議委員、平成 25 年 11 月 1 日～平成 27 年 10 月 31 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 正志 (MIURA, Masashi)
成蹊大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10402520