

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630133

研究課題名(和文)希土類系高温超伝導多芯細線作製技術の開発

研究課題名(英文) Developments in technology of fabricating rare-earth-based high-temperature superconducting multi-narrow wires

研究代表者

山崎 裕文 (Yamasaki, Hirofumi)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：90358242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの高温超伝導テープ線材では垂直磁界による交流損失が大きい。希土類系高温超伝導細線を作製するための第1歩として、圧延・引き抜き加工でニッケル平角細線(幅0.5mm、厚さ0.2mm)を作製し、その後の熱処理で立方体集合組織を得ることを試みた。しかし、圧延方向に(100)面が配向しているものの、平角面では(110)配向した結晶粒と(100)配向粒が混在し、その上に(超伝導膜の作製に適した)(100)配向したバッファ層を得ることはできなかった。SrTiO₃単結晶角線の四面上に、ディップコーティング塗布熱分解法で高温超伝導薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Conventional high-temperature superconducting (HTS) tapes suffer from large alternating current losses due to perpendicular magnetic fields, and the fabrication of HTS narrow wires are strongly desired. We have obtained nickel narrow flat wires (0.5 mm wide and 0.2 mm thick) by cold rolling and drawing processes, and tried to form cube-texture alignment by heat treatments. Although the wires showed the (100) alignment along the rolling direction, (110)-aligned crystal grains and (100)-aligned grains coexisted in the flat surface. On such surfaces, it was not possible to obtain (100)-aligned buffer layers that are suitable for the deposition of HTS films. We succeeded to obtain epitaxial HTS thin films on the four surfaces of a square SrTiO₃ single crystal wire by a dip-coating metalorganic deposition method.

研究分野：超伝導材料、超伝導工学・パワー応用

キーワード：高温超電導 細線化 立方体集合組織 ニッケル平角細線 ディップコーティング塗布熱分解法

1. 研究開始当初の背景

(1) 高温超伝導多芯細線の必要性

1986年の高温超伝導酸化物の発見から30年近くが経過した。これまでの研究開発によって $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ や $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (REは希土類元素、略称(RE)BCO) 超伝導体が長く連続的につながった長尺線材が市販されるようになり、超伝導送電ケーブルや超伝導コイル・マグネットとして実用化するための研究開発が行われている。しかし、現在の線材は幅数ミリのテープ形状を有しているため、テープ面に垂直な方向の磁界による交流損失が大きく、変圧器などの交流機器の実用化が阻まれている。また、遮蔽電流によって磁界が発生するため、NMR, MRIなど非常に精密な磁界精度が必要とされる機器への応用が困難である。このため、高温超伝導多芯細線の作製が切望されている。

(2) 高温超伝導細線作製の試み

高温超伝導酸化物の多芯細線を作製するための試みは、これまでにいくつかある。まず、最も単純なものとして、数ミリ幅の(RE)BCOテープをレーザー加工によってスリットを入れてn分割された細線を作製する方法がある[1]。短尺試料においてはこの方法で交流損失が $1/n$ となるが、長尺テープを巻線したコイルなどでは電極等の接合部を介して結合電流が流れるおそれがあり、確実に交流損失を低減させるためにはテープを転位またはツイストして均流化する必要がある。しかし、テープ線材の場合、加工による機械的な劣化が生じるため、細線化よりも転位・ツイストを入れて集合化の方が困難である。テープを台形状に切り抜いて行くRoebel導体を作製する方法が均流化のための唯一の方法と考えられているが[2]、大変な加工を要する上に線材の面積の半分近くを失うため、できれば避けたい方法である。

その他、配向させたニッケル合金テープを心材の周りに丸めて溶接して1.8mm径の管を製作し、その上にバッファ層とYBCO層を成膜する方法もある[3]。ただ、YBCO層の特性が良くなく、また、この方法で1mm以下の細線化が可能であるか疑問である。その他、サファイア単結晶ファイバー上にYBCO層を成膜する方法も検討されているが[4]、長尺線材を作製する観点からは現実的でない。ごく最近、強加工した銅テープから長手方向に切断して0.5mm幅の角線を作製し、その後の熱処理で立方体集合組織を得て、高温超伝導体作製のための基材とした試みがある[5]。興味深い、切断加工過程は量産性に難がありそうである。

2. 研究の目的

本研究は、(RE)BCO多芯細線を作製することによって、交流損失を大幅に低減させて高温超伝導線材の応用可能性を飛躍的に向上させることを目的としている。

3. 研究の方法

ニッケル・銅などのFCC金属に圧延加工を施してテープ形状とし、十分な加工率を確保した上で再結晶熱処理を行えば立方体集合組織が得られることがよく知られており、その上にバッファ層と(RE)BCO層を成膜することで、高温超伝導テープ線材が得られている[6]。本研究では、(RE)BCO多芯細線を作製するための第1歩として、ニッケルの加工・再結晶熱処理によって立方体集合組織を有する四角細線を作製することを試みた。

当初、高純度(99.99%)のニッケル素材が入手しやすく加工が容易なことから、直径5mmφのニッケル丸棒に4方向ローラーダイスを用いた引き抜き加工を施し、最終的に幅0.5mm、厚さ0.2-0.5mmの四角線を得た。これは、IFW-Dresden (Leibniz 国立研)の特許出願(特表2007-503314)で、冷間引き抜きによる丸線への加工も、最終的なテープ形状への圧延加工・再結晶熱処理で立方体集合組織を得るために有効に働くとの記載があり、それを参考にしたためである。しかし、800-1350°Cの再結晶熱処理では、Ni(100)が主要面となる表面が得られたこともあったが、4面すべてで立方体集合組織が観測されることはなかった。それで、より大きな加工度を得るために、さらにサイズの大きな所から加工を行った。

外径16mmのニッケル丸棒(99.9%)から10mm角の角棒を切り出し、約1mm角まで4方向ローラー(図1)で圧延加工した後、引き抜き加工を施して幅0.49mm、厚さ0.2mmのニッケル平角線を得た(図2)。そして、約6cm長に切り出した試料について、Ar-5at% H₂気流中で550-1100°Cで1時間の熱処理を施した。結晶配向の評価はX線回折測定で行い、特定の試料について、電子線後方散乱回折(EBSD: Electron Backscattering Diffraction Pattern)測定を行った。

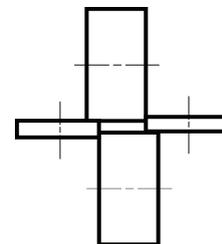


図1 4方向ローラーによる圧延加工

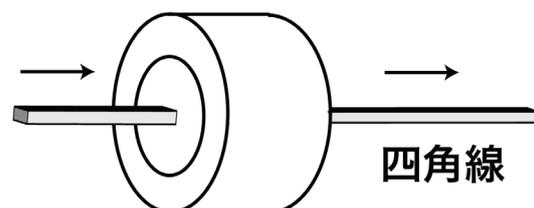


図2 引き抜き加工による平角線の作製

4. 研究成果

(1) 平角線の X線回折・EBSD 測定結果

平角線試料の X線回折測定を行ったところ、600–800°C で熱処理した平角線の幅広面でやや強い (200) ピークが観測された (図 3)。いずれの試料でも表面・裏面とも (200) が最強ピークとなっており、ある程度立方体集合組織が得られていることが推察された。(200) ピーク分率向上を目指し、外径 18 mm の角棒を出発原料に用いて加工度をさらに上げたが、同様の結果しか得られなかった。

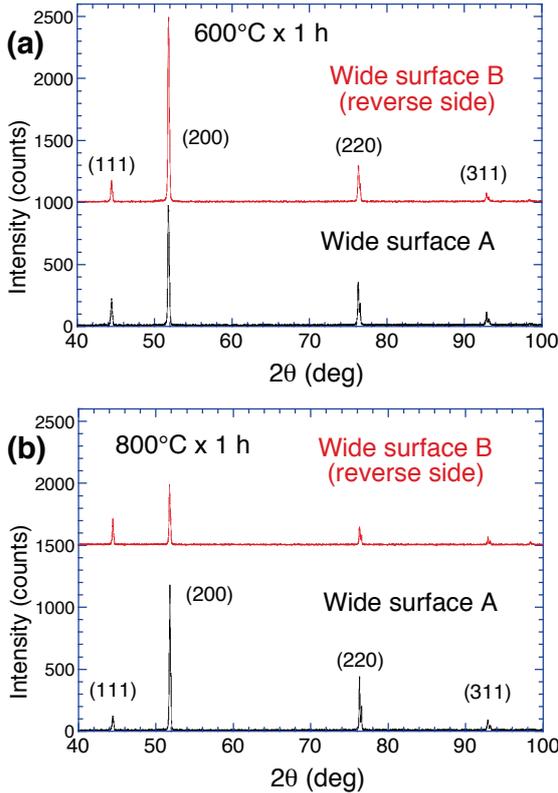
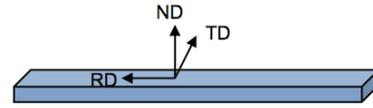


図 3 0.49×0.2 mm Ni 平角線 ((a) 600°C 熱処理、(b) 800°C 熱処理) の X線回折測定結果

図 3 の平角線について立方体集合組織の生成状況を調べるため、(200) ピーク強度の大きかった幅広面 B (600°C 熱処理試料) と幅広面 A (800°C 熱処理試料) について EBSD 測定を行った。600°C 熱処理試料の結晶方位分布図 (図 4) では、圧延方向 (RD) に (100) 面が配向しているが、鉛直方向 (ND) では (110) 面が (100) 面と同程度以上あった。TD 方向については、ND 方向と同様の分布が観測された。一見、図 3 (a) の結果と矛盾するようだが、X線回折の (200) ピークが (220) より約 4 倍強いことから、EBSD 測定領域が平均よりも (110) 面がやや多い部分であったとして理解できる。図 5 に示す極点図でも、圧延方向に (100) 面が配向していることが確認された。微量の Y を含む Ni の 1 mm 角線で中心付近の方が表面よりも立方体集合組織の分率が高かったとの報告があるが、この効果によるのかも知れない [7]。



試料の座標系：幅広面に垂直方向が ND、長手 (圧延) 方向が RD、RD と ND に垂直な方向が TD

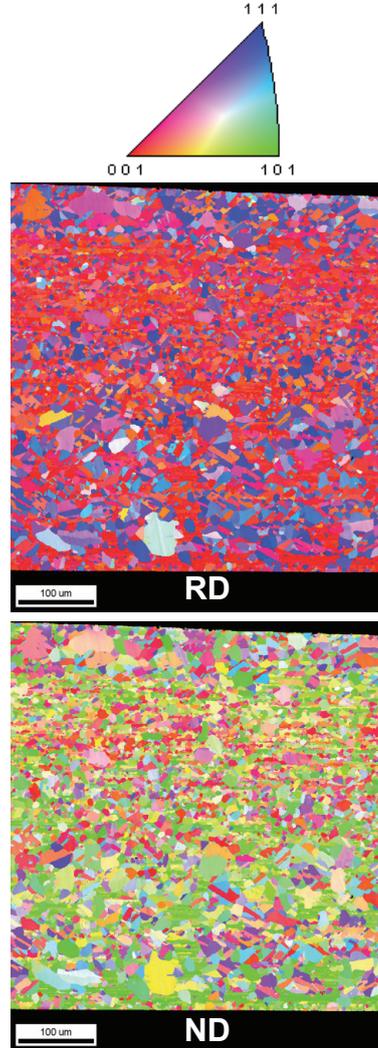


図 4 600°C×1 h 熱処理した 0.49 mm 幅、0.2 mm 厚ニッケル平角線の EBSD 測定による結晶方位分布図

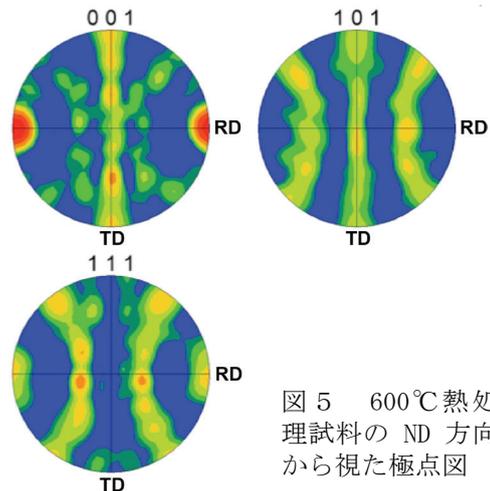


図 5 600°C 熱処理試料の ND 方向から見た極点図

次に、800°C熱処理試料の結果を図6、7に示す。結晶粒が600°C熱処理試料よりも大きく成長していることは当然であるが、興味深いことに、この試料では、ニッケルの(100)面ではなく、(111)面が圧延方向に配向していた。熱処理温度に違いによって配向する面が変化する訳であるが、その理由はわからない。なお、600°C熱処理試料と同程度のX線(200)ピークの観測された700°C熱処理試料についてもEBSD測定を行い、圧延方向に(100)配向した面と(111)配向した面の両者が混在することがわかった。

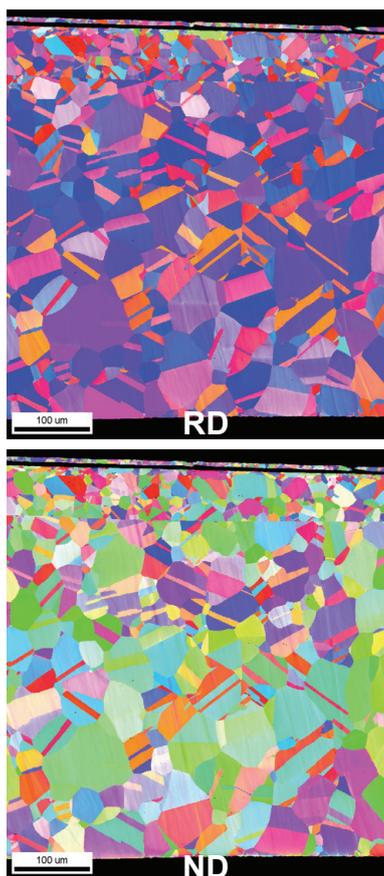


図6 800°C熱処理試料の結晶方位分布図

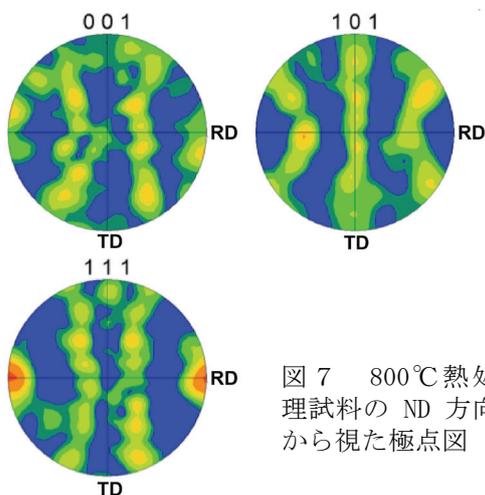


図7 800°C熱処理試料のND方向から見た極点図

これらの結果から、横幅が制限された純ニッケル平角線では、圧延方向に(100)面が配向した組織を形成できるが、肝心の幅広面では(100)面の配向が容易でないことがわかった。

(2) バッファ層作製の試み

ごく最近、{110}<001>集合組織を有する鉄テープ上に(001)配向が主であるカルシア安定化ジルコニアバッファ層を成膜したと言う報告がある[8]。(100)面と(110)面が混在する600°C熱処理平角線の表面(幅広面)を機械研磨し、大面積に成膜できるPLD装置を用いてCeO₂層の成膜を試みた。ニッケルの表面を還元するためAr-5at%H₂ガス中で1時間保持した後、ヒーター温度750°CでCeO₂を成膜したところ、YSZ単結晶基板上では(100)配向したCeO₂膜が得られた(図8)。しかし、YSZ単結晶基板上に保持して同時成膜したニッケル平角線では、NiO層は観測されなかったものの、(111)配向したCeO₂膜が得られ、(100)配向膜は得られなかった(図9)。研究時間が限られていたため、幅広い成膜条件を試した訳ではない。また、超伝導膜の作製に適した(100)配向バッファ層が得られなかったため、YBCO層作製まで進めなかった。

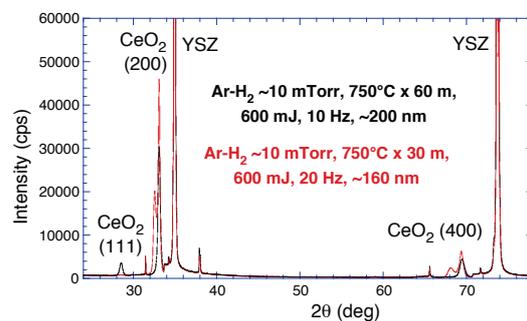


図8 YSZ単結晶基板上に成長した(100)配向CeO₂膜のX線回折ピーク

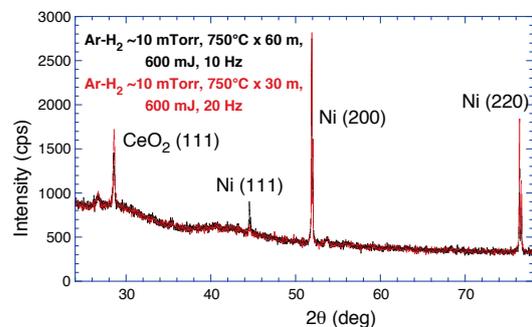


図9 600°C熱処理Ni平角線に成長した(111)配向CeO₂膜のX線回折ピーク

(3) 単結晶角線基板への YBCO 薄膜作製

産総研では、フッ素フリー MOD 法（有機金属塩蒸着法）による YBCO 薄膜の作製技術の開発を長年進めてきた。この方法は、Y, Ba, Cu を含んだ溶液を基板に塗布した後、乾燥・仮焼・本焼のプロセスによって YBCO 相を生成させるもので、1回塗りで 800 nm の比較的厚い YBCO 膜を作製することも可能となっている [9]。そして、ディップコーティング法によって溶液を塗布すれば、その後の焼成過程で線材を回転させることなく四面とも均一な成膜が可能であるため、本研究のような四角線上への YBCO 膜の作製に適した方法と考えられる。

そこで、本研究では、SrTiO₃ (STO) 単結晶の角線 (1 mm×1 mm×30 mm) 上に、MOD 法を用いて、エピタキシャル配向した YBCO 薄膜の作製を試みた。

Y, Ba, Cu を含んだ MOD 溶液をディップコーティング法により基板上に塗布し、大気中 500°C で仮焼成し、アモルファス Y-Ba-Cu-O 膜を得た。このとき、ディップコーティングの引き上げ速度を 1 mm/s で行くと、一回の塗布仮焼で超伝導膜形成時およそ 200 nm の膜厚が得られることを確認した。また、仮焼成膜を光学顕微鏡により観察すると、クラックや発泡のない良好な膜が得られた。

この仮焼成膜を 100 ppm の酸素分圧中 770°C で熱処理することにより、YBCO のエピタキシャル膜を得た。図 10 に示すように X 線回折では、c 軸配向が確認できた。また、SEM 観察からは、従来 MOD による c 軸配向した YBCO でみられるものと同様な組織をしており、基板の端面付近まで、膜が堆積していることもわかった (図 11)。これらの組織は側面 4 面とも同等であった。以上の結果から、四角細線上に均一に YBCO 膜を堆積させる手法としてフッ素フリー MOD 法が有効であることを実証できた。

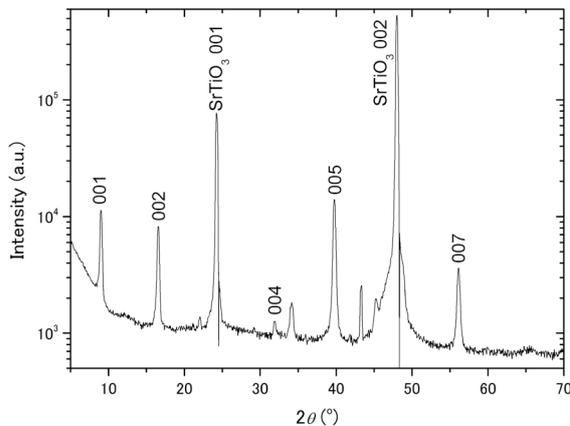


図 10 STO 四角細線上の YBCO 膜の X 線回折

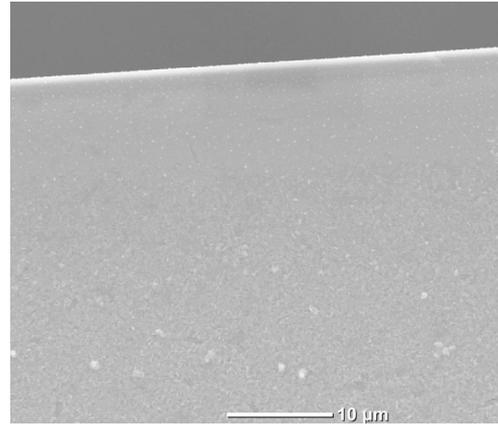


図 11 STO 四角細線上の YBCO 膜の SEM 像

(4) まとめ

4 (1) に記したように、純ニッケルの圧延・引き抜き加工で得た平角線では、加工後の熱処理によって、圧延方向に (100) 面または (111) 面が配向した組織を形成できる。しかし、バッファ層や (RE)BCO 層を形成する幅広面では、(100) 面と (110) 面が混在した組織となり、その上に (100) 配向したバッファ層を得ることは容易ではないことがわかった。通常使われるシートや幅広テープでは、延伸される方向が 2 方向であるため、2 方向に (100) 面が配向し、結果として良好な立方体集合組織が得られるものと推察される。

Eickemeyer らは、圧延加工したニッケルテープの再結晶による立方体集合組織の形成について純度や添加元素の効果を調べ、0.1 at.% のモリブデンやタングステンの添加が立方体集合組織の生成を促進することを見出している [10, 11]。ニッケル細線の作製においても同様の効果が期待されるため、各種の添加元素の効果を調べることは、本研究の方法による高温超伝導細線の作製において、試行する価値があると思われる。今後の研究の発展が待たれる。

<引用文献>

- ① K. Suzuki, et al., “Development of a laser scribing process of coated conductors for the reduction of AC losses,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 822–826, 2007.
- ② W. Goldacker, et al., “Status of high transport current ROEBEL assembled coated conductor cables,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 22, p. 034003, 2009.
- ③ P. Odier, et al., “New YBCO superconducting wires obtained from narrow textured tubes,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 22, p. 125024, 2009.
- ④ “Rounding the edges on superconductor wires,” (<http://www.rdmag.com/award-winners/2009/07/rounding-edges-superconductor-wires>)
- ⑤ A. Vannozzi, A. Augieri, F. Fabbri, F.

Rizzo, A. A. Armenio, A. Mancini, V. Pinto, V. Galluzzi, A. Rufoloni and G. Celentano, "Development of Low Aspect Ratio Coated Conductor," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 25, p. 6601504, 2015.

- ⑥ A. Goyal, et al., "Strengthened, biaxially textured Ni substrate with small alloying additions for coated conductor applications," Physica C, vol. 382, pp. 251–262, 2002.
- ⑦ J. Eickemeyer, A. Guth, J. Freudenberger, B. Holzapfel, L. Schultz, "First steps towards cube textured nickel profile wires for YBCO-coated conductors," Physica C, vol. 471, pp. 549–552, 2011.
- ⑧ 一瀬中、中順平、内間貴之、堀井滋、土井俊哉、「低コスト RE 系コート線材を目指した配向鉄テープ上の酸化物中間層」、第 91 回 2015 年度春季低温工学・超電導学会、2015 年 5 月 27 日
- ⑨ I. Yamaguchi, et al., "Preparation of Y123 Thick Films by Fluorine-Free MOD Using a Novel Solution," IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 21, pp. 2775–2778, 2011.
- ⑩ J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. de Boer, B. Holzapfel, L. Schultz and U. Miller, "Nickel-refractory metal substrate tapes with high cube texture stability," Supercond. Sci. Technol., vol. 14, pp. 152–159, 2001.
- ⑪ J. Eickemeyer and B. Holzapfel, "Cube Textured Nickel-based Substrates for Buffer/YBCO Coatings," in: Li-Chun Liang (Ed.), Superconductor Research Progress, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2008, pp. 93–126.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

- ① 山崎 裕文、山口 巖、部分的に立方体集合組織を有するニッケル平角線の作製、第 62 回応用物理学春季学術講演会、2015 年 3 月 12 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 裕文 (Yamasaki, Hirofumi)
(独) 産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・超電導技術グループ長
研究者番号：9 0 3 5 8 2 4 2

(2) 研究分担者

山口 巖 (Yamaguchi, Iwao)
(独) 産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号：3 0 3 5 8 2 3 8