

## 積層薄膜法による Pb を含む高温超伝導相 Bi-2223 薄膜の作製

### The fabrication of High-Tc Bi,Pb2223 thin films by multilayer thin film method

松本 明善, 北口 仁(物材機構); 土井 俊哉(京大); 梶原 貴人, 波多 聡(九大)  
 MATSUMOTO Akiyoshi, KITAGUCHI Hitoshi (NIMS); DOI Toshiya (Kyoto Univ.);  
 KAJIHARA Takato, HATA Satoshi(Kyushu Univ.)  
 E-mail: matsumoto.akiyoshi@nims.go.jp

#### 1. はじめに

ビスマス系線材の特性が近年飛躍的に上昇し、実用化を目指した機器開発が盛んに行われている。ビスマス系線材の商用化のためにはさらなる臨界電流密度特性( $J_c$ )向上が必要である。しかしながら、Bi,Pb-2223 超伝導体の生成メカニズム、超伝導電流経路等を含めて不明なことが多い。そこで我々は薄膜を使った基礎研究を行っており、その中でスパッタ蒸着した薄膜を Bi,Pb-2223 ペレットとともに焼鈍することにより Pb が導入された薄膜作製に成功している。本研究で Bi-2212 と CaCuPbO との多層前駆体膜を作製し、熱処理を行う新しい手法を用いて Bi-2223 超伝導薄膜作製を行った。得られた薄膜の微細組織および超伝導特性について報告を行う。

#### 2. 実験方法

多層前駆体薄膜は rf スパッタ蒸着法を用いて作製を行った。薄膜作製にあたり、 $\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_x$  および  $\text{CaCuPbO}_y$  ペレットの焼結体ターゲットを用いた。それぞれのターゲットは目的の組成に秤量後、830°Cで10時間の焼成を行った後、粉碎、混合し、ペレット成形を行い、さらに840°Cで10時間の本焼成を行って作製した。薄膜蒸着条件としては50 Pa 純酸素雰囲気下で基板温度を650°CとしてSTO(100)基板上に2つのターゲットを交換しながら多層膜の成膜を行った。得られた多層前駆体膜は、Bi,Pb-2223 を生成させるために Bi,Pb-2223 ペレットとともに焼鈍熱処理を施した。さらに超伝導特性向上のため、酸素雰囲気下で450°Cの後焼鈍を行った。これらの薄膜についてX線回折、SEM、TEM、STEM等による組織観察および超伝導特性の評価を行った。

#### 3. 結果および考察

Fig.1 に蒸着後および焼鈍後の多層膜の XRD パターンの結果を示す。黒のライン(ピーク値の弱い)が蒸着後の多層膜のパターンである。不純物となるようなピークが全くみられていない。また、強度は強くないが、Bi-2212 の 001/ピークのみ観察された。これらの結果から、得られた多層膜は Bi-2212 結晶粒が  $c$  軸配向している多結晶膜であることがわかった。断面 TEM 観察の結果から、Bi,Pb-2212 と CaCuO 相が形成されていることがわかった。また、CaCuO 相は結晶化しておらず、アモルファス状態であることも確認できた。Bi-2223 薄膜の前駆体を作製する場合、基板温度が高いために Pb が膜中に残存していなかったが、多層前駆体膜中には 650°C という比較的低温での成膜であったため、Pb が膜中に残存していることがわかった。Fig.1 中には多層膜前駆体を Bi,Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍した膜の XRD パターンも示した。前駆体膜では Bi-2212 相であった膜が、焼鈍熱処理によって Bi-2212 相と Bi-2223 相のピークが出てきていることがわかった。いずれも 001/ピークのみで、不純物相のピークは観察されなかった。

Fig.2 は Bi-2212 単相膜と焼鈍後の Bi,Pb-2223 多層膜の超伝導特性の結果である。多層膜との比較のために、Bi-2212 単相膜は多層膜作製に用いたものと同じターゲットで、同条件で前駆体膜を作製し、多層膜と同様に Bi,Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍を行った試料である。Bi,Pb-2223 ペレットと一緒に焼鈍を行ったが、膜中の組成比が Bi-2212 であるため、Bi-2223 相は形成されておらず、転移温度( $T_c$ )も Bi-2212 のも

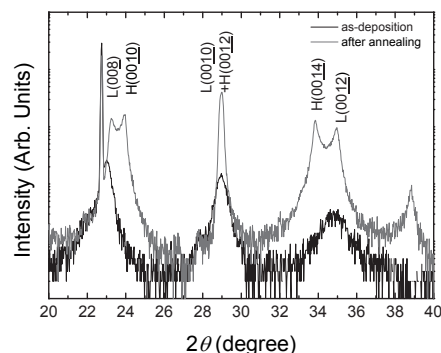


Fig. 1 XRD pattern of as-deposition and after annealing film of multi-layered film. L and H are the peaks of Bi-2212 and Bi-2223, respectively.

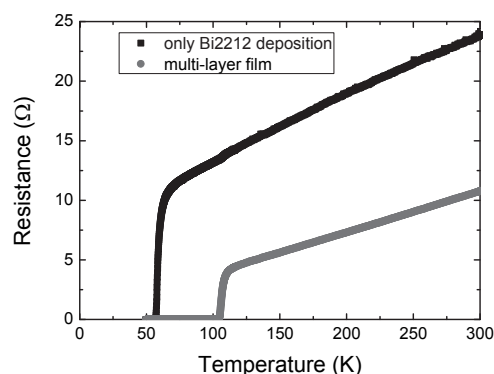


Fig. 2 The resistance as a function of temperature of Bi-2212 single phase film and after annealing of Bi-2223 multi-layered precursor film.

のであることがわかる。一方、多層膜では 110 K の  $T_c^{\text{onset}}$  と 101 K の  $T_c^{\text{zero}}$  が得られた。X線回折結果からは Bi-2212 相が得られているが、電気抵抗値測定からは 2 段階の遷移は観察されなかった。以上のことから Bi-2212 相と CaCuO 相から Bi,Pb-2223 薄膜を作製できることがわかった。

#### 4. まとめ

Bi,Pb-2223 薄膜を多層膜前駆体から作製する新たな手法によって作製することに成功した。得られた多層膜は Bi-2212 相と Bi-2223 相の混在する薄膜であった。また、電気抵抗測定により  $T_c$  は 100 K を超えていることが明らかとなった。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金22246079の助成を受けて実施されたものである。

# スパッタ法により作製した Bi, Pb-2223 薄膜の微細組織と熱処理条件の関係

## Relationship between microstructure and heat treatment conditions of Bi, Pb-2223 thin films fabricated by sputtering methods

梶原 貴人, 嶋田 雄介, 波多 聰, 池田 賢一, 中島 英治 (九大); 土井 俊哉 (京大); 松本 明善, 北口 仁 (NIMS)  
 KAJIHARA Takato, SHIMADA Yusuke, HATA Satoshi, IKEDA Ken-ichi, NAKASHIMA Hideharu (Kyushu Univ.);  
 DOI Toshiya (Kyoto Univ.); MATSUMOTO Akiyoshi, KITAGUCHI Hitoshi (NIMS)  
 E-mail: nk-t-kajihara@mms.kyushu-u.ac.jp

### 1. はじめに

Bi,Pb-2223 線材は超伝導機器としての応用が期待されている<sup>[1]</sup>が、商用化に向けては更なる臨界電流密度 ( $J_c$ ) の向上が必要である。そのためには未解明である Bi,Pb-2223 超伝導体の生成メカニズム、線材内での電流経路等を明らかにする必要がある。我々のグループでは Bi,Pb-2223 超伝導体の基礎的な知見を得るために薄膜の研究を行っている。本研究では、スパッタ法で作製した Bi,Pb-2223 前駆体薄膜に種々の熱処理を施し、Bi,Pb-2223 薄膜を作製した。薄膜の微細組織を観察することで、熱処理条件と微細組織の関係を考察した。

### 2. 実験方法

二種類のスパッタ法により薄膜試料を作製した。一つ目の方法では、ターゲット組成  $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{1.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{2.5}\text{O}_x$ 、基板温度  $690^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $50\text{ Pa}$  で、RF スパッタリング法により、前駆体薄膜を  $\text{SrTiO}_3$ (STO)(100)単結晶基板に  $2.5\text{ h}$  蒸着した。Bi,Pb-2223 ペレットで薄膜を封じ、 $830^\circ\text{C}$  で  $1, 10, 30\text{ h}$  の熱処理を行った後、酸素雰囲気下で  $450^\circ\text{C}$  の焼鈍を行った。(Film ①) 二つ目の方法では、ターゲット組成  $\text{Bi}_{2.1}\text{Pb}_{1.5}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{2.3}\text{O}_x$ 、基板温度  $718^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $44\text{ Pa}$  で、DC マグネトロンスパッタリング法により、前駆体薄膜を STO(100)単結晶基板に  $2\text{ h}$  蒸着した。その後、同様に Bi,Pb-2223 ペレットで薄膜を封じ、 $840^\circ\text{C} \sim 866^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $30\text{ h}$  の熱処理を行った。(Film ②) 直流四端子法で  $77\text{ K}$ 、自己磁場下における  $J_c$  を測定した。走査電子顕微鏡(SEM)で膜表面の観察を行った後、集束イオンビーム法により断面試料を作製し、(走査)透過電子顕微鏡(STEM/TEM)を用いて観察を行った。

### 3. 結果および考察

Film①、Film②は共に表面に(001)面が配向していた。Film ①は固相成長を示唆する組織であり、表面には多数のボイドが存在していた。熱処理時間が増えるにつれ、ボイドの減少が認められた。膜断面では熱処理時間が増えるにつれ、層状構造の平坦化が認められた。

Fig.1 に Film ②の熱処理温度と臨界電流密度との関係を示す。 $840^\circ\text{C}$  から  $848^\circ\text{C}$  にかけて大きく  $J_c$  は上昇し、 $848^\circ\text{C}$  近傍と  $858^\circ\text{C}$  近傍でピークが確認できる。Fig.2 に熱処理温度  $840^\circ\text{C}$  の膜の表面 SEM 像を示す。膜表面には(a) Region A と (b) Region B の二種類の組織が確認された。(a) Region A では表面に凹凸や多数の不純物の存在が認められる。一方、(b) Region B では表面に凹凸はなく、不純物は(a)に比べて少ない。Fig.2 に Region A と Region B の断面 High-angle annular dark-field (HAADF)-STEM 像を示す。(a) Region A では Bi,Pb-2201 の存在が確認でき、層状構造が不均一である。さらに、膜内部には、CuO 等の不純物相が多数認められた。(b) Region B では(a)に比べて層状構造が均一であることが分かる。この膜では表面の約 70% が Region A で構成されていた。熱処理温度が上がるにつれ、Region A の割合は減少し、熱処理温度が  $848^\circ\text{C}$  付近まで上がると Region A は確認されなくなった。熱処理温度が  $848^\circ\text{C}$  以上では Region B のような組織のみが観察され、膜表面の Bi,Pb-2223, Bi,Pb-2212, Bi,Pb-2201 の割合が熱処理温度により異なっていた。 $J_c$  測定を行った  $77\text{ K}$  に

おける超伝導相を Bi,Pb-2223 ( $T_c = 110\text{ K}$ ) と Bi,Pb-2212 ( $T_c = 90\text{ K}$ ) であると仮定し、それらの割合を測定したところ、 $J_c$  測定でピークが見られた  $848^\circ\text{C}$  近傍と  $858^\circ\text{C}$  近傍で、Bi,Pb-2223 の割合が高かった。

Film ①では熱処理時間が増えると、ab 面方向の成長が進むことでボイドが減少し、結晶配向性が向上することが示唆される。Film ②では、 $840^\circ\text{C} \sim 848^\circ\text{C}$  の熱処理においては、熱処理温度が上がるにつれ膜の内部組織が不均一な Region A が減少し、組織が均一な Region B が増えることで超伝導電流が流れやすくなり、 $J_c$  が向上したと考えられる。それ以上の熱処理温度では、膜中に存在する Bi,Pb-2223 と Bi,Pb-2212 の割合が  $J_c$  特性に影響したものと考えられる。

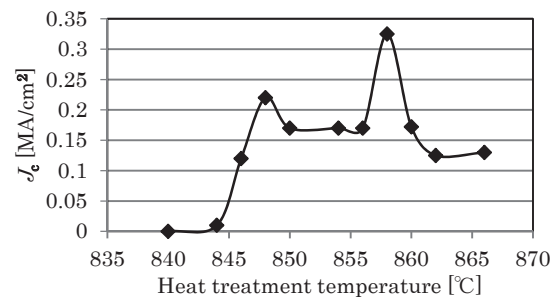


Fig. 1 Relationship between  $J_c$  and heat treatment temperature.

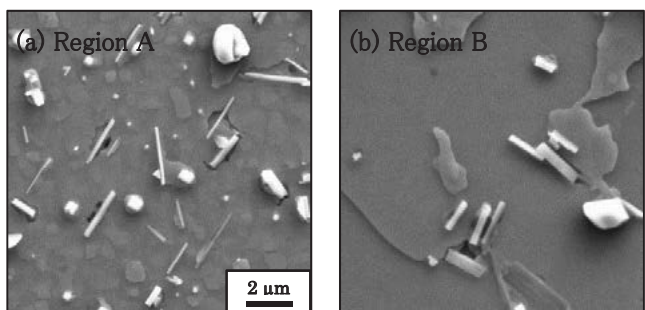


Fig. 2 Plan-view SEM image of  $840^\circ\text{C}$  heat-treated film.

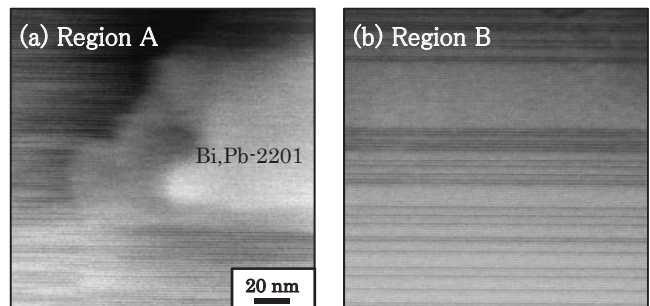


Fig. 3 Cross-sectional HAADF-STEM image of the  $840^\circ\text{C}$  heat-treated film.

### 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 22246079 の助成を受けて実施されたものである。

### 参考文献

[1] T. Nakashima *et al.*: Physica C 471 (2011) 1086-1089.

## Bi2223 線材に対する低酸素分圧下焼成効果

Effect of sintering in low oxygen partial pressure on various characteristics of Bi2223 tapes

田島 諒介, 下山淳一, 山本明保, 荻野拓, 岸尾光二(東大院工); 中島隆芳, 小林慎一, 林和彦(住友電工)  
 TAJIMA Ryosuke, SHIMOYAMA Jun-ichi, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku, KISHIO Koji (Univ. of Tokyo);  
 NAKASHIMA Takayoshi, KOBAYASHI Shin-ichi, HAYASHI Kazuhiko (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)  
 E-mail: 3737045492@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

銀シース Bi2223 線材の作製は一般に、 $P_{O_2} \sim 0.08$  atm において 830~845°C、50~100 時間という条件下での 1 次焼成により行われてきた[1]。この条件は Bi2223 の出発組成の変化や加圧焼成の導入[2]がなされた後でも大きく変えられていない。一方、最近の我々の研究から、低酸素分圧下での 1 次焼成は Bi2223 焼結体の焼成温度を低めるとともに焼成時間を短縮し、結晶粒成長を抑制することが分かってきている。そこで本研究では Bi2223 多芯線材を対象とし低い酸素分圧である  $P_{O_2} = 0.02 \sim 0.05$  atm での 1 次焼成を行い、加圧焼成を導入したプロセスに対しての焼成条件の最適化と Bi2223 線材の高臨界電流特性化を試みた。さらに加圧焼成時の酸素分圧が超伝導特性に与える効果も調べた。

## 2. 実験方法

加工済み未焼成の Bi(Pb)2223 多芯線材 (4.2 mm<sup>w</sup> x 0.22 mm<sup>t</sup>, 121 芯) を試料とした。1 次焼成は大気圧下にて、2%O<sub>2</sub> 気流中 820°C で 24 h、3%O<sub>2</sub> 気流中 825°C で 24 h、5%O<sub>2</sub> 気流中 830°C で 24 h 及び 20%O<sub>2</sub> 気流中 847°C で 48 h の 4 条件にて行った。得られた単相の Bi(Pb)2223 多芯線材に対し一軸プレスを行ったのち銀箔に封入し、加圧焼成法により焼結した。加圧焼成は 24 h 行い、全ガス圧が 100 atm、酸素分圧が 0.05 atm で 830°C、及び 0.03 atm で 825°C となるように酸素、アルゴンの初期充填ガス圧を制御した。作製した多芯線材に対しては大気圧下 0.5%O<sub>2</sub> 気流中において 725°C、100 h のポストアニールを行った。最後に全ての試料を空气中 600°C で 2 h アニールした後急冷することで、酸素量を制御した。構成相の同定及び格子定数の評価は X 線回折測定により、微細組織観察は SEM により行った。磁化測定は SQUID 磁束計を用いて調べ、77 K・自己磁場下での  $I_c$  は四端子法による電流電圧測定を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

Table 1 に上記の 4 条件で 1 次焼成を行った後の Bi(Pb)2223 の  $c$  軸長を示した。酸素分圧が下がるとともに  $c$  軸長は短縮したことは Bi(Pb)2223 への Pb の固溶量の増加を示している。Pb の固溶量が増えることで Bi(Pb)2223 の異方性は低減されるため、磁場中での臨界電流特性の改善が期待される。

Fig. 1 に酸素分圧 0.03, 0.05 atm での加圧焼成及びポストアニール後の多芯線材の ZFC 磁化曲線を示した。酸素分圧 0.02 atm にて 1 次焼成した試料が最も鋭い超伝導転移を示した。この結果は、低酸素分圧下 1 次焼成による粒間結合の改善を示唆しており、粒成長の抑制された試料ほど加圧焼成に適していると言える。また、酸素分圧 0.03 atm、0.05 atm での加圧焼成を比べると、0.03 atm での焼成により  $T_c$  は低下したもののより鋭い転移を示しており、105 K 以下ではより大きな反磁性を示した。従って、77 K での臨界電流特性の改善には低酸素分圧下での加圧焼成も有効であることが示唆された。

Table 2 には Fig. 1 に示した各試料の  $I_c$  を示した。 $I_c$  についても ZFC 曲線における傾向と同様に、低酸素分圧下 1 次焼成及び低酸素分圧下加圧焼成に対してそれぞれ系統的な改善が

見られた。これらの結果は従来より低い酸素分圧下における焼成の有効性を強く支持するものである。当時は長尺線材試料に対する結果や加圧焼成法による 1 次焼成の結果についても報告する。

Table 1  $c$ -axis lengths of multi-filamentary tapes analyzed from XRD patterns.

$P_{O_2}$ / atm	$c$ -axis length / Å
0.20	37.13 <sub>6</sub>
0.05	37.12 <sub>0</sub>
0.03	37.11 <sub>5</sub>
0.02	37.10 <sub>0</sub>

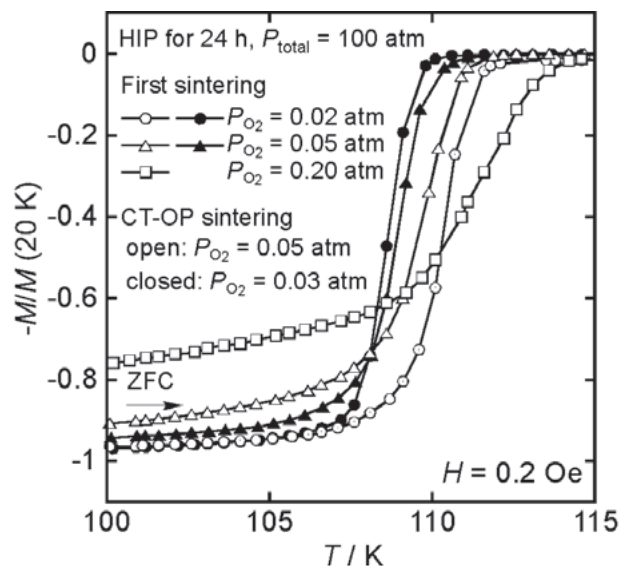


Fig. 1 ZFC magnetization curves for Bi2223 multi-filamentary tapes after post-annealing, measured under 0.2 Oe.

Table 2  $I_c$  [A] of multi-filamentary tapes measured by  $I$ - $V$  measurement system.

$P_{O_2}$ on first sintering / atm	$P_{O_2}$ on HIP treatment / atm	
	0.05	0.03
0.20	68.6	-
0.05	87.1	103.8
0.02	120.9	124.1

## 参考文献

- Y. L. Tang, et al.: Supercond. Sci. Technol, vol. 15 (2002) p. 1365-1371
- N. Ayai, et al.: IEEE Trans. Appl. Supercond., vol.17 (2007) pp.3075-3078



## RE123 および Bi2223 焼結体における粒間、粒内の臨界電流特性

Inter- and intra-grain critical current properties of sintered bulks of Y123 and Bi2223

下山 淳一、廣田 哲也、椎野 匠、山本 明保、荻野拓、岸尾 光二(東大院工)

SHIMOYAMA Jun-ichi, HIROTA Tetsuya, SHIINO Takumi, YAMAMOTO Akiyasu, OGINO Hiraku, KISHIO Kohji (Univ. of Tokyo)

E-mail: shimo@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

## 1. はじめに

RE123 は線材、溶融凝固バルク、薄膜デバイスとして、Bi2223 は線材として既に様々な用途で実用されている。これらでは銅酸化物超伝導体の層状の結晶構造に由来する大きな  $J_c$  の異方性 ( $J_c(\parallel ab) \gg J_c(\parallel c)$ ) を考慮し  $c$  軸配向組織が形成されており、さらに RE123 材料では  $d_{x^2-y^2}$  方向の超伝導の対称性を生かすために  $ab$  面内の軸方位も揃えた 2 軸配向組織が形成されている。一方、これらの焼結体バルク材料は電流リードに使われているのみであり、臨界電流特性向上の試みはこの 10 年以上ほとんど行われていない。この数年、我々は Y123 および Bi2223 において適当な高温、還元雰囲気下でのアニールを加えることにより、超伝導特性が改善することを見出している。このアニールによって Y123 溶融凝固バルクでは Ba サイトにわずかに固溶した Y が除かれ、Bi2223 線材では Sr サイトでの Bi, Ca の固溶量が低下する。これら理想的な定比金属組成に近づくことによって、Y123 溶融凝固バルクでは  $J_c$  とその均一性が向上し[1]、Bi2223 線材では  $T_c$  が上昇した[2]。このような結晶内の性質の変化は粒界の特性にも影響することが十分に考えられることから、我々は還元ポストアニール過程を Y123 や Bi2223 焼結体に加える効果を調べている。前回は Bi2223 焼結体について報告したが[3]、今回は Y123 焼結体を中心に報告する。

## 2. 実験方法

Y123 焼結体、Bi2223 焼結体ともに通常の固相反応法によって作製した。仮焼の後、ペレット成型を行い Y123 は 900~950°C、空気中で、Bi2223 は 830°C、5%O<sub>2</sub>/Ar 気流中で焼結を行った。切り出した試料の一部に対して、Y123 で 800°C、1%O<sub>2</sub>/Ar 気流中で 24 時間、Bi2223 では 720°C、1%O<sub>2</sub>/Ar 気流中で 100 時間還元ポストアニールを行い、最後に全ての試料に酸素量を調節するためのアニールを行った。試料の超伝導特性は SQUID 磁束計により調べ、走査型電子顕微鏡により微細組織を観察した。

## 3. 結果と考察

焼成条件を変えることにより、粒径や相対密度が異なる Y123 焼結体を作製した。950°C で 24 h 焼成した試料では相対密度が 89% に達したが、Fig. 1(a) にその 2 次電子像を示したように結晶が 20  $\mu\text{m}$  以上に成長し粒間及び粒内にクラックが発生した。つまり高温焼結による高密度化は高臨界電流密度材料の開発に向かないことがわかる。一方、910°C で 64 h 焼成した試料は相対密度が 79% とやや低いものの Fig. 1(b) に示したようにクラックが認められなかった。

酸素量調節のためのアニールを 425°C、空気中または 300°C、酸素気流中で行った後に試料について残留磁化測定を行ったところ、還元ポストアニールの有無に粒間の超伝導特性が大きく変化することがわかった。Fig. 2 に 900°C で 24 h 焼結した Y123 試料の結晶粒間の完全反磁性が破れる  $H_{c1}$  の温度依存性を示したが、キャリアのオーバードーピングと還元アニール過程の追加によって粒間の  $H_{c1}$  が大きく上昇することがわかった。さらに Fig. 3 に示すように拡張ビーンモデルより粗く見積もった粒間  $J_c$  にも同様な傾向が認められた。なお、この試料の相対密度は 60% であったが粒間  $J_c$  は 910°C で焼成した試料より高かった。以上の結果は Y123 焼結体においては比較的低温の焼結で緻密な組織形成が高臨界電流密度の実現に有効であることを示唆している。

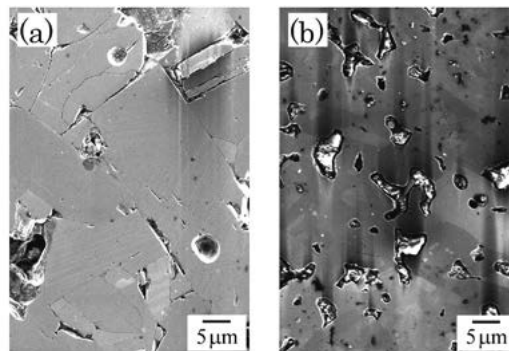


Fig. 1 Secondary electron images of polished cross section of Y123 bulks sintered in air at 950°C for 24 h (a) and 910°C for 64 h (b).

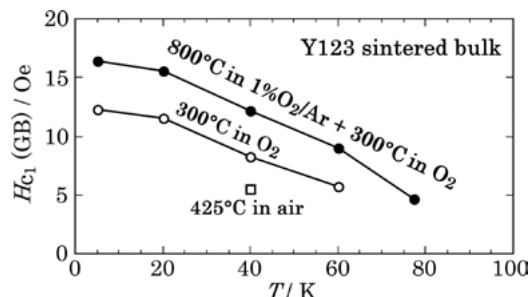


Fig. 2 Temperature dependence of  $H_{c1}$  at grain boundary of Y123 bulks sintered at 900°C for 24 h in air.

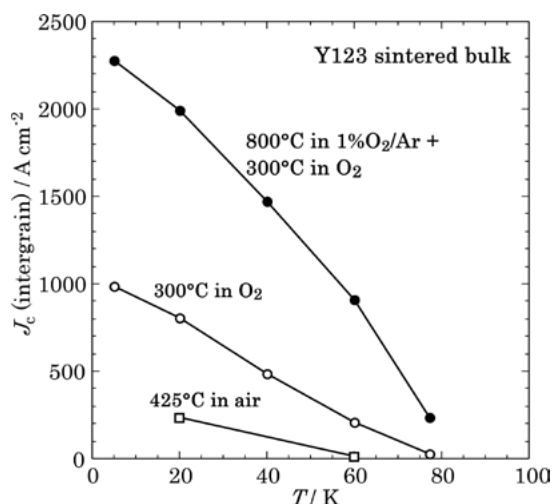


Fig. 3 Temperature dependence of intergrain  $J_c$  of Y123 bulks sintered at 900°C for 24 h in air.

## 参考文献

1. T. Akasaka *et al.*: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **21** (2011) 2706-2709.
2. M. Watanabe, *et al.*: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **21** (2011) 2812-2815.
3. J. Shimoyama, *et al.*: Abstracts of 85th CSSJ Conference, (2011) p.8.

## BHO ピンを導入した PLD 法 GdBCO 線材の臨界電流密度特性(2)

### Critical current density properties in PLD-processed GdBCO coated conductors with BHO pinning centers (2)

永水 隼人, 和田 純, 木内 勝, 小田部 荘司, 松下 照男 (九工大); 飛田 浩史 (フジクラ);  
吉積 正晃, 和泉 輝郎, 塩原 融 (ISTEC)

Nagamizu Hayato, Wada Jun, Kiuchi Masaru, Otabe E. Soji, Matsushita Teruo (Kyushu Inst. of Tech.); Tobita Hiroshi (Fujikura);  
Yoshizumi Masateru, Izumi Teruo, Shiohara Yuh (ISTEC)

E-mail: nagamizu@aquarius10.cse.kyutech.ac.jp

#### 1. はじめに

REBCO 線材(RE:希土類)は様々な応用機器への利用が有望視されている。しかしながら実用化に向けては、磁界下での臨界電流密度  $J_c$  の更なる向上が求められている。BaHfO<sub>3</sub> (BHO) ナノ・ロッドを人工ピンとして導入した GdBCO 線材は 77.3 K において、磁界下で極めて優れた  $J_c$  特性を示すことが分かっている [1]。これはナノ・ロッドによる高効率のピンニングに加えて、ピンの界面による電子散乱によって向上すると予想される上部臨界磁界  $B_{c2}$  の改善によるものであると考えられる。

本研究では、これら 2 つの寄与を理論的に分離してそれぞれの効果を明確にすることで、BHO ナノ・ロッドによる臨界電流密度特性向上の機構を解明する。

#### 2. 実験

今回測定した試料は、ピン無しの試料(#0)と、添加量を 2.5, 3.5, 5.0 mol%と変化させた BHO ピン入り試料(#2.5-#5.0)の 4 枚の PLD 法 GdBCO 線材である。試料の諸元を Table 1 に示す。 $d$  は超伝導層の厚さであり、臨界温度  $T_c$  は SQUID 磁力計を用いて測定した。これらの試料に対して、SQUID 磁力計を用いた直流磁化法により  $B \parallel c$  での  $J_c$  の磁界依存性を測定した。また、磁化緩和を測定し  $E-J$  特性を評価した。測定温度は 77.3 K, 印加磁界は 0-7 T である。さらに、磁界中冷却過程の磁化曲線から  $B_{c2} - T$  特性を評価した。

Table 1 Specifications of specimens.

	Material	Amount of BHO	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T_c$ [K]
#0	GdBCO	0 mol%	1.1	90.7
#2.5	GdBCO+BHO	2.5 mol%	1.2	89.6
#3.5	GdBCO+BHO	3.5 mol%	1.0	90.5
#5.0	GdBCO+BHO	5.0 mol%	1.0	89.2

#### 3. 結果及び考察

Fig. 1 に #0-#5.0 の  $B_{c2} - T$  特性を示す。 $T < 0.95 T_c$  の領域を直線的に外挿し、 $B_{c2}(77.3 \text{ K})$  を評価した。BHO 添加量の増加に伴い  $B_{c2}$  の増加量が向上していることから、ピンの界面による電子散乱によって  $B_{c2}$  が向上したものと結論される。

Fig. 2 に #0 と #3.5 の  $J_c - B$  特性を示す。また、 $B_{c2}(77.3 \text{ K})$  の違いを考慮した磁束クリープ・フローモデル [2] による理論値を合わせて示す。ここで、#3.5\* は  $B_{c2}$  の向上が無いと仮定したときの理論値であり、ピンニングの強化の影響のみを示したものである。これから、BHO のピンニングセンターとしての有望さが見て取れる。さらに、 $B_{c2}$  の向上を反映させた #3.5 の理論値は、#0 と比較して  $J_c$  の磁界依存性の大幅な向上が確認できる。以上より、BHO ナノ・ロッドの導入による  $J_c$  特性の向上は、ピン力の向上と、 $B_{c2}$  の向上による寄与が大きいことが推測される。BHO 添加量の違いによるピン力の変化、及び  $B_{c2}$  の変化に関する詳細な議論は当日に行う。

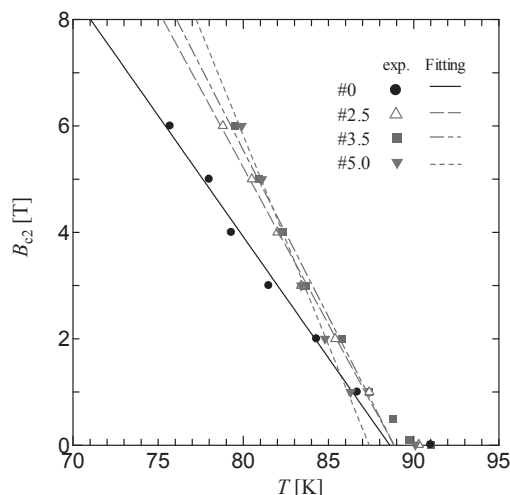


Fig. 1  $B_{c2} - T$  properties of #0-#5.0.

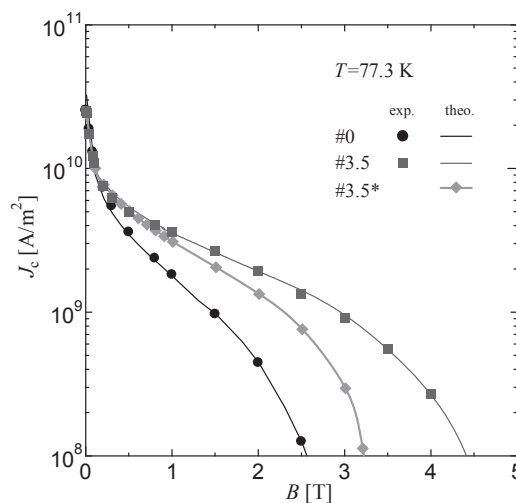


Fig. 2  $J_c - B$  properties of #0, #3.5, and #3.5\* at 77.3 K.

#### 謝辞

本研究は、イットリウム系超電導電力機器技術開発の一環として、ISTEC-SRL を通じて NEDO からの委託を受けて実施したものである。

#### 参考文献

- H. Tobita *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 062002.
- M. Kiuchi, K. Noguchi, T. Matsushita, T. Hikata, and K. Sato, Physica C **278** (1997) 62.

# MOD 法を用いたピン導入 $Y_xGd_{(1-x)}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 線材の磁場中電流輸送特性

## In-field current transport properties in MOD processed $Y_xGd_{(1-x)}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors with artificial pinning centers

榎原 崇志、井上 昌睦、横溝 孝明、東川 甲平、木須 隆暢 (九州大学);

木村 一成、高橋 保夫、小泉 勉、長谷川 隆代 (昭和電線);

中村 達徳、吉積 正晃、和泉 輝郎 (超電導工研)

SAKAKIBARA Takashi, INOUE Masayoshi, YOKOMIZO Takaaki, HIGASHIKAWA Kohei, KISS Takanobu (Kyushu Univ.);

KIMURA Kazunari, TAKAHASHI Yasuo, KOIZUMI Tsutomu, HASEGAWA Takayo (SWCC);

NAKAMURA Tatsunori, YOSHIZUMI Masateru, IZUMI Teruo (SRL)

E-mail: sakakibara@super.ees.kyusyu-u.ac.jp

### 1. はじめに

高温超伝導線材の実用性能向上のために、磁場下における高い臨界電流 ( $J_c$ ) 特性を有する線材の開発が不可欠である。高  $J_c$  値を得るためには、臨界電流密度 ( $J_c$ ) を保持したまま超伝導層の厚膜化を図ると共に、人工ピンの導入により磁場中  $J_c$  特性を向上させる必要がある。本研究では、これらのプロセス改善によって高  $J_c$  化を図った MOD 法による  $Y_xGd_{(1-x)}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YGdBCO) 線材を対象に、電流輸送特性について温度、磁場、磁場印加角度依存性を実験により明らかにするとともに、ピンニング特性について検討を行った。

### 2. 実験

試料の YGdBCO 線材は、トリフルオロ酢酸塩を用いた塗布熱分解 (TFA-MOD) 法によって作製された。Zr を添加した原料溶液を使用することにより、人工ピンの導入を図っている。また、塗布と仮焼のプロセスを繰り返すことにより  $2.6\mu\text{m}$  の膜厚を得ている。同線材を、ウェットエッチングによりマイクロブリッジ形状に加工した後、直流四端子法により電流-電圧特性の温度、磁場、磁場印加角度依存性を計測した。なお、磁場の印加角度は基板面に対して平行方向 ( $B//ab$ ) を  $0^\circ$ 、垂直方向 ( $B//c$ ) を  $90^\circ$  と定義している。

### 3. 実験結果及び考察

Fig.1 に、77K および 65K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。同図には比較として、我々が以前報告した、人工ピンを導入していない YGdBCO 線材と YBCO 線材の  $J_c$  特性も示している[1]。いずれの温度においても、今回測定を行った全ての磁場領域において Zr 添加 YGdBCO 線材の  $J_c$  値が、他の 2 つの線材に比べ大きく向上していることがわかる。例えば、77K、3T の  $J_c$  値は、 $2.1 \times 10^9 \text{ A/m}^2$  と、2 倍程度向上している。また、この値は  $54 \text{ A/cm-w}$  に相当しており、同線材において磁場中高  $J_c$  特性が得られていることが分かる。

Fig.2 に、77K、3T における  $J_c$  の角度依存性を示す。同図より、 $90^\circ$  付近のみならず、幅広い角度領域で  $J_c$  値が向上していることがわかる。このことは、Zr 添加に伴い有効なランダムポイントピンが導入されていることを示唆している。ランダムポイントピンによる  $J_c$  値の向上は、磁場印加角度に対する最小  $J_c$  を向上させるだけでなく、 $J_c$  の異方性低減にも寄与することから、実用上有用である。ピン力密度や転移磁場等のピンニング特性の詳細に関しては、当日報告する。

### 謝辞

本研究の一部は、イットリウム系超伝導電力機器技術開発 (M-PACC) の一環として ISTEK を通じて NEDO からの委託を受けて実施するとともに、日本学術振興会の科研費 (24760235) の助成を得て行ったものである。

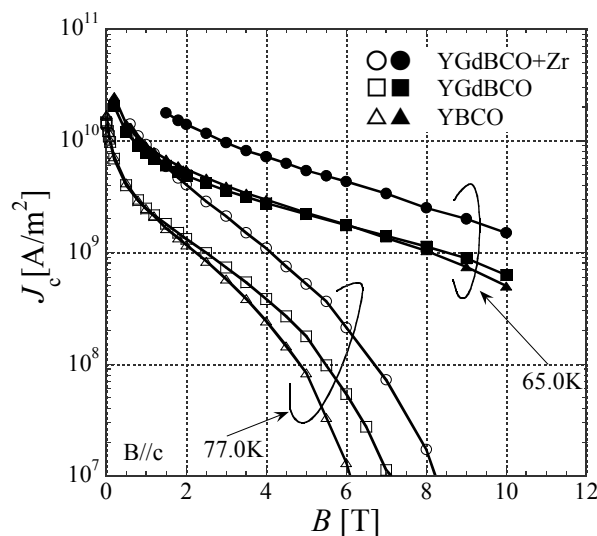


Fig.1  $J_c$ - $B$  characteristics at 65K and 77K in perpendicular field ( $B//c$ ).

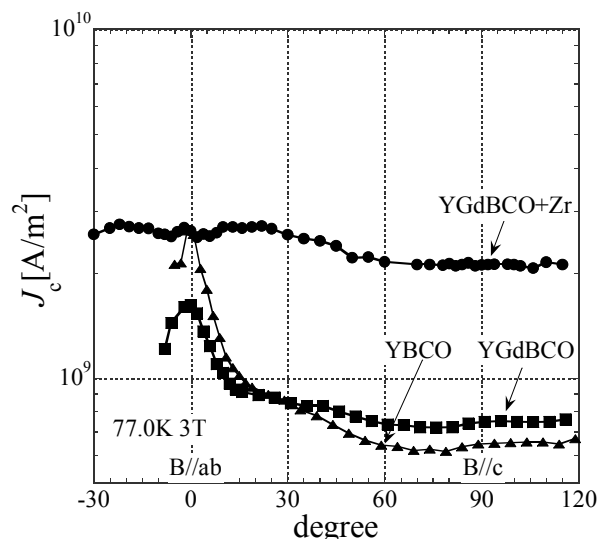


Fig.2 Angular dependence of  $J_c$  at 77K, 3T.

### 参考文献

[1] M. Inoue, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 80 (2009) p.7

## YBCO 薄膜線材における熱収縮の安定化銀層厚依存性

## Silver-layer-thickness dependence of thermal dilatation in YBCO coated conductor tapes

内藤 智之、藤代 博之(岩手大);

岡元 洋、林 秀美(九州電力); 田子森 秋彦、大熊 武、塩原 融(ISTEC)

NAITO Tomoyuki, FUJISHIRO Hiroyuki (Iwate Univ.);

OKAMOTO Hiroshi, HAYASHI Hidemi (Kyushu Electric Power Co.);

TAGOMORI Akihiko, OHKUMA Takeshi, SHIOHARA Yuh (SRL, ISTEC)

E-mail: tnaito@iwate-u.ac.jp

## 1. はじめに

超電導機器の設計において熱的安定性の評価は不可欠である。YBCO薄膜線材は基板、バッファー層、YBCO層および安定化Ag層からなる積層構造を有することから熱物性の振る舞いは単純ではない。我々はこれまでYBCO線材の熱伝導率、比熱および熱拡散率を報告してきた[1]。一方、YBCO薄膜線材に歪みが生じると臨界電流密度が低下することが知られている[2]。ハステロイと安定化Ag層は熱収縮が大きく異なることから、その差による内部歪みに対する知見を得ることは重要である。そこで、本研究ではAg層の厚さが異なる3種類のYBCO薄膜線材について両面の熱収縮を測定した。

## 2. 実験方法

YBCO線材はIBAD-PLD法により(株)フジクラで作製された。YBCO線材はハステロイ基板(厚さ100 $\mu\text{m}$ )、バッファー層(1.7 $\mu\text{m}$ )、YBCO層(約1.5 $\mu\text{m}$ )およびAg層(厚さ20、35、55 $\mu\text{m}$ )で構成されている。各サンプルをYCC-Ag□(□はAg層の厚さ)と表記する。熱収縮は歪みゲージ法によりGM式ヘリウム冷凍機を使用して20~300Kの温度範囲で測定した。歪みゲージは東京測器研究所のCFLA-1-350-11(接着剤EA-2A)を使用した。

## 3. 実験結果および考察

Fig.1にYBCO薄膜線材の熱収縮の温度依存性を示す。20KでのYCC-Ag20のハステロイ側の熱収縮は報告値よりもわずかに大きく、Ag層側の熱収縮は報告値の約70%であった。Ag層の厚さの増加とともにハステロイ側の熱収縮は減少し、Ag層側の熱収縮は増加した。YCC-Ag55のハステロイ側の熱収縮は報告値の約70%程度に、Ag層側の熱収縮は報告値とほぼ同程度になった。Ag層厚依存性が観測されたことは線材内部の各層の境界面で剥離が生じていないことを意味している。Ag層厚の増加とともにハステロイ側が収縮し、Ag層側が伸長したことは、Fig.2に示すようにYBCO薄膜線材が温度の低下に伴って湾曲していることを示唆している。講演ではシミュレーションの結果と併せてYBCO薄膜線材の熱収縮について議論する予定である。

## 参考文献

- [1] T. Naito *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 105013  
 [2] T. Naito *et al.*: Physics Procedia **36** (2012) 1609  
 [3] For example, M. Sugano *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 054014

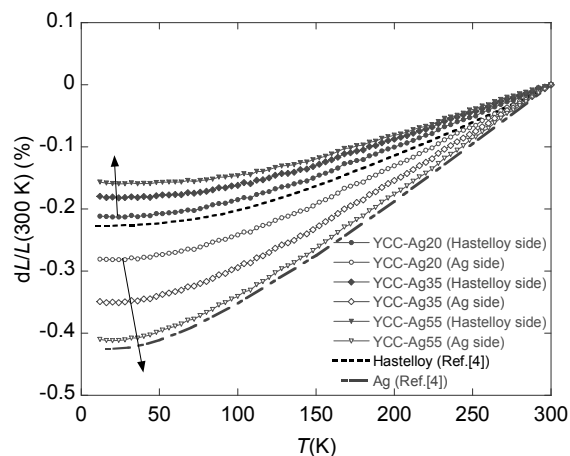


Fig.1 Temperature dependence of the thermal dilatation  $dL/L(300K)(T)$  of YBCO coated conductor tapes.

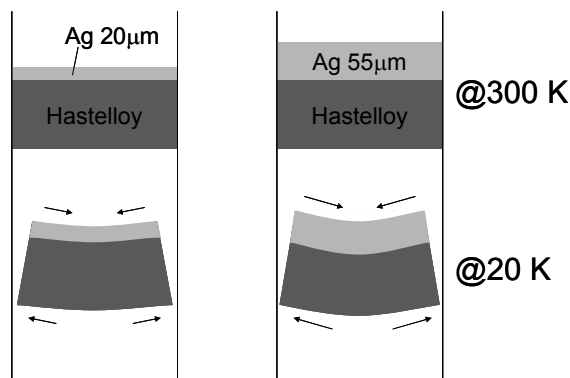


Fig.2 Schematic image of the deformation of YCC tapes with cooling.

[4] “Thermophysical Properties of Matter – The TPRC Data Series. Vol. 12. Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys”, (Ed. Y.S. Touloukian et al.) IFI/PLENUM, New York-Washington, 1975

## 謝辞

本研究は、経済産業省プロジェクト「イットリウム系超電導電力機器技術開発(超電導変圧器技術開発)」の一環として、ISTECを通じてNEDOからの委託を受けて実施した。



## YBCO テープ線材用鉄基板の作製 Fabrication of Iron substrate for YBCO coated conductors

岡井 大祐(兵庫県立大, JST-ALCA); 土井 俊哉(京大, JST-ALCA); 山本 厚之(兵庫県立大)  
OKAI Daisuke (Univ. of Hyogo, JST-ALCA); DOI Toshiya (Kyoto univ., JST-ALCA); YAMAMOTO Atsushi (Univ. of Hyogo)  
E-mail: okai@eng.u-hyogo.ac.jp

### 1. はじめに

YBCO 超電導テープ線材の実用化のためには、YBCO テープ線材の材料コスト、及び製造コストの両方の低コスト化が課題である。Ni 系金属基板の代わりに安価な Fe 金属基板を用いることで材料コストを下げる事が期待できる。RABiTS 法は IBAD 法と比べて安価なテープ線材作製手法であることから、我々は RABiTS 法によるテープ線材の作製を行うために、2 軸配向した Fe 金属基板の作製を圧延と熱処理により試みている。YBCO テープ線材用の金属基板として、Fe テープには Ni テープと同様に Cube 方位 ( $\{100\}\langle 001\rangle$ ) 集合組織が求められる。

一般的に、圧延などの手法により変形させた金属材料を熱処理により再結晶化させた再結晶集合組織は、微量化学成分、加工条件、熱処理条件に影響を受け、多様な再結晶集合組織となる。本研究では、室温で圧下率 95% の圧延を施した純鉄テープに対して、熱処理温度を変えた時の再結晶集合組織を調べた。Fe は温度によって結晶構造が変化する金属である。常温では bcc の安定構造である。純鉄は 912°C で  $\alpha$ -Fe (bcc) と  $\gamma$ -Fe (fcc) との変態が起きる。912°C から 1394°C の温度範囲では fcc 構造である。そこで、冷間圧延後の熱処理において、 $\alpha$ -Fe のままで熱処理する方法と  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  変態過程を経て熱処理する方法により Fe の再結晶後の集合組織の変化を SEM-EBSD (Scanning Electron Microscope-Electron BackScattered Diffraction pattern) により観察した。

### 2. 実験方法

試料は 99.99% の高純度 Fe を用いた。幅 11mm × 長さ 23mm × 厚さ 3mm に切出した板材を真空中で 700°C、1 時間の均質化処理を行った。室温で圧下率が約 95% になるまで多段階で圧延を施した。その後、真空中、800°C と 950°C で焼鈍処理を施し、電解研磨により Fe テープの表面処理を行った。その後、SEM-EBSD 法により Fe テープの集合組織観察を行った。

### 3. 実験結果と考察

Fig. 1 に圧延後の Fe テープの圧延集合組織を示す。圧延方向 (RD) は図中の矢印で示している方向である。圧延後の組織は歪が多く蓄積した微細組織領域 (黒色の点) と圧延方向に伸びた結晶領域 (グレー色領域) からなる。(100) 極点図から、95% 圧延を施した Fe テープの圧延集合組織では、 $\{110\}$  面方位が主な優先面方位であった。均質化処理材は、ランダムな結晶方位からなる集合組織であり、圧延を施したことにより  $\{110\}$  面方位に粒が揃ったと考えられる。

Fig. 2 に 800°C × 1h の熱処理を施した Fe テープの再結晶集合組織を示す。800°C で熱処理を施した試料は  $\{100\}$  面方位を含む集合組織であるが  $\{111\}$  面方位が最も支配的である。結晶粒径は大きいもので数百  $\mu\text{m}$  である。

Fig. 3 に 950°C × 1h の熱処理を施した Fe テープの変態集合組織を示す。800°C の試料と比較して、変態試料では、 $\{111\}$  面方位は減少し、 $\{100\}$  面方位が増加した。結晶は mm サイズの結晶粒が多く存在していることがわか

る。結晶粒の粗大化は、結晶の粒成長を抑制する不純物元素が試料にほとんど含まれていないことが主な要因であると考えられる。また、結晶の粒形は等方性が低く、 $\alpha$ -Fe のままで熱処理した粒の形状と大きく異なることも特徴である。

### 4. まとめ

純鉄の圧延後の熱処理工程において、 $\alpha$ -Fe (bcc) と  $\gamma$ -Fe (fcc) との変態温度 (912°C) 以上で熱処理を行うことで、圧延面に対して  $\{100\}$  面方位の結晶粒を増加させることができることが明らかとなった。

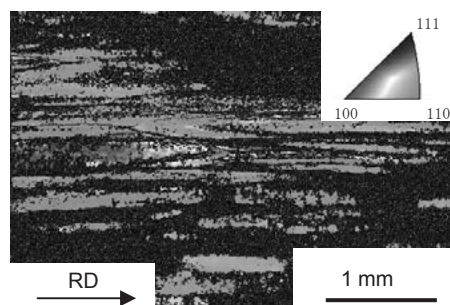


Fig.1 Inverse Pole Figure (IPF) map of Iron cold-rolled at 95% reduction.

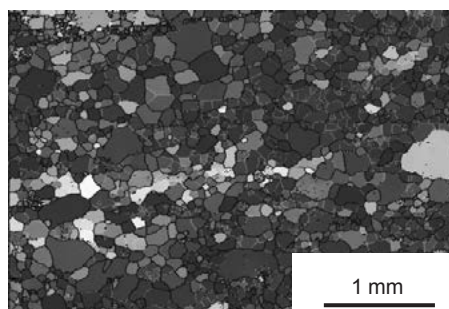


Fig.2 IPF map of Iron tape annealed at 800°C for 1h after cold-rolling.

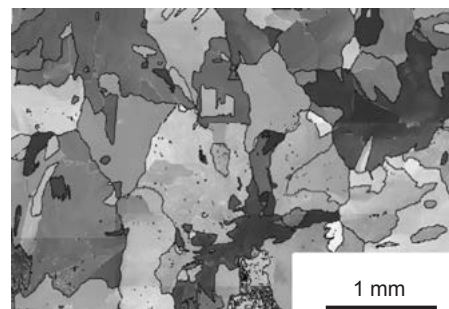


Fig.3 IPF map of Iron tape annealed at 950°C for 1h after cold-rolling.



## Fe テープ上への酸化物中間層の 2 軸配向化の試み

Attempts to fabricate biaxially oriented buffer layers on Fe tapes.

成田 諭一郎, 渡邊 健, 三宅 正男, 平藤 哲司(京大); 土井俊哉(京大, JST-ALCA)

NARITA Yuichiro, WATANABE Ken, MIYAKE Masao, HIRATO Tetsuji(Kyoto Univ.); DOI Toshiya(Kyoto Univ., JST-ALCA)

E-mail: narita.yuichiro.46n@st.kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

現在, RABiTS 法による超電導線材の基材として, Cu, Ni やハステロイなどの金属テープが用いられている。しかし, 超電導線材の実用化を目指す上で, これらのコストは高く, より安価な金属基材テープの開発が求められている。本研究では, 基材として  $\{110\}<001>$  集合組織を有する Fe テープ(以下, 配向 Fe テープ)を用いた。この上に, 中間層, および超電導層をそれぞれ 2 軸配向させ, 高い限界電流密度 ( $J_c$ ) を持つ超電導送電線材を作製することが最終的な目標である。今回は, 配向 Fe テープ上に 2 軸配向する中間層物質の探索を試みた。

## 2. 実験方法

中間層の成膜前に, 配向 Fe テープ表面の皮膜を機械的研磨により除去した。研磨後, テープ表面には Fe の自然酸化膜形成が予想される。本研究では, 真空中で  $800^\circ\text{C}$  に加熱した配向 Fe テープ表面へ Ar イオンビームを 20 分間照射してエッチングを行うことにより, 酸化膜の除去を試みた。エッチング終了後すぐに, PLD 法により酸化物中間層の成膜を開始した。本研究では, 酸化物中間層として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  およびイットリア安定化ジルコニア(20atm%-Y, 以下 YSZ) を配向 Fe テープ上に別々に成膜した。 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  サンプルでは  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜の厚さを  $400\text{ nm}$  とし, YSZ/Fe サンプルでは YSZ 膜を  $100\text{ nm}$  と  $800\text{ nm}$  の 2 通りの厚さで成膜した。サンプルの結晶配向性の評価は, X 線回折( $\theta$ - $2\theta$ 法および極点図法)を用いて行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に各サンプルの X 線回折測定( $\theta$ - $2\theta$ 法)結果を示す。(a)  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  サンプルのピークパターンでは, (111) 回折ピークが見られ, 配向 Fe テープ基材の表面に対し垂直な方向に  $[111]_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  が配向していることがわかる。(b) YSZ/Fe(YSZ 膜厚  $100\text{ nm}$ ) のピークパターンでは, (111) 回折ピークが見られ, 配向 Fe テープ基材の表面に対し垂直な方向に  $[111]_{\text{YSZ}}$  が配向していることがわかる。(c) YSZ/Fe(YSZ 膜厚  $800\text{ nm}$ ) のピークパターンでは, (111) ピークに加えて (002) ピークの存在も確認できる。

Fig. 2 に, 配向 Fe テープおよび各サンプルの X 線回折測定(極点図法)結果を示す。(a) 配向 Fe テープの  $(200)_{\text{Fe}}$  回折線を用いた結果から, 基材は良好な配向性を有することがわかる。(b)  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  の  $(002)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  回折線を用いた測定結果では,  $\alpha = 55^\circ$  付近において  $60^\circ$  毎に 6 回対称のピークが確認できた。このことから,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜内では,  $(110)_{\text{Fe}} // (111)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  かつ  $[110]_{\text{Fe}} // [-1-12]_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  を満たす  $\text{Y}_2\text{O}_3$  結晶と  $(110)_{\text{Fe}} // (111)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  かつ  $[110]_{\text{Fe}} // [11-2]_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  を満たす  $\text{Y}_2\text{O}_3$  結晶が混在していると考えられる。(c) YSZ/Fe(YSZ 膜厚  $100\text{ nm}$ ) の  $(002)_{\text{YSZ}}$  回折線を用いた結果では, 6 回対称のピークが確認でき, (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜と同様の結晶方位関係を有することが分かった。(d) YSZ/Fe(YSZ 膜厚  $800\text{ nm}$ ) の  $(111)_{\text{YSZ}}$  回折線を用いた

測定結果では, 4 回対称のピークが確認できた。このことから, 基材の Fe 結晶と YSZ 結晶の間には,  $(110)_{\text{Fe}} // (001)_{\text{YSZ}}$  かつ  $[001]_{\text{Fe}} // [110]_{\text{YSZ}}$  を満たす方位関係があることが分かった。以上より, YSZ 結晶方位は膜厚に依存して変化する可能性があると考えられる。

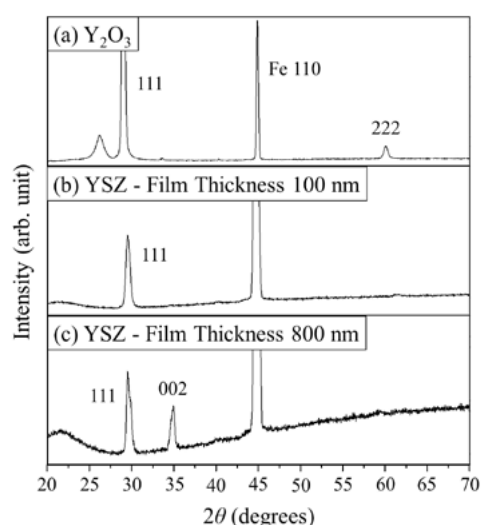


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film, (b) YSZ film ( $100\text{ nm}$  thick) and (c) YSZ film ( $800\text{ nm}$  thick).

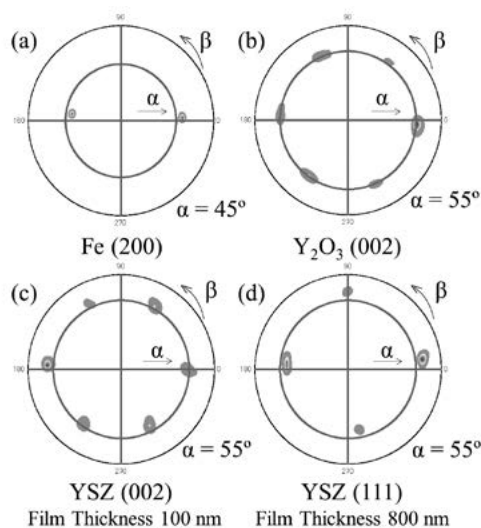


Fig. 2 XRD pole figure measurements for (a)  $(200)_{\text{Fe}}$  of Fe tape substrate, (b)  $(002)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ , (c)  $(002)_{\text{YSZ}}$  of YSZ film ( $100\text{ nm}$  thick) and (d)  $(111)_{\text{YSZ}}$  of YSZ film ( $800\text{ nm}$  thick).

## 66 kV-5 kA 級超電導モデルケーブル用線材の製造

### Production of coated conductors for 66 kV - 5 kA class model cable

新海 優樹, 小西 昌也, 山口 高史, 大松 一也(住友電工)

SHINGAI Yuki, KONISHI Masaya, YAMAGUCHI Takashi, OHMATSU Kazuya (Sumitomo Electric Industries, Ltd)

E-mail: shingai-yuuki@sei.co.jp

#### 1. はじめに

当社では NEDO プロジェクト「イットリウム系超電導電力機器技術開発」に参画し、イットリウム系超電導線材を用いた、低損失かつ大容量の 66 kV - 5 kA 級三心一括交流電流ケーブルの開発を 2008 年から 2012 年にかけて行っている[1]。前回、開発した線材で短尺ケーブルを作製し、低損失、大電流特性のショートサンプル試験での目標達成を報告した[2]。今回、そのショートサンプル試験の結果を受け、実証用モデルケーブル用の線材、総長 6km の製造を行った。本報告では製造したモデルケーブル用線材の  $I_c$  度数分布等について報告する。

#### 2. 線材の構造と製法

線材の構造及び製法を表 1 に示す。基板は 3cm 幅の Clad-type と呼んでいる、配向性の金属基板を用いている。中間層は前記基板上に RF スパッタリング法により形成された  $CeO_2$  / YSZ /  $CeO_2$  の 3 層のセラミックス層からなっている。超電導層は  $GdBa_2Cu_3O_x$  層となっており、Pulsed Laser Deposition 法により成膜を行った。超電導層を成膜後、銀層を DC スパッタリング法により蒸着し、酸素中熱処理により超電導層中の酸素量を調整している。その後、所定の幅に細線化し、最後に安定化層の銅層が全面を覆うように電気めっき法により形成されている。

#### 3. モデルケーブル用線材の製造

モデルケーブル用線材として 2011 年 10 月から 2012 年 7 月にかけて、ケーブル製造側からの要求仕様、 $I_c > 300$  A/cm<sup>W</sup>、総長 6 km (4 mm 幅換算)相当の超電導線材の製造を行った。

本モデルケーブルは導体 4 層目のみ 2 mm 幅の超電導線材を用いる構造となっている。ここで、製造目標の総長 6 km の線材幅による内訳は 2mm 幅線材が約 1.6 km、4 mm 幅線材が約 5.2 km となっている。

ケーブル製造に提供した線材の  $I_c$  度数分布を図 1 に示す。図 1 の縦軸、本数は 20m 長であり、図 1 から、提供した線材は、2 mm 幅、4 mm 幅合わせて  $I_c > 300$  A/cm<sup>W</sup> 以上が 6 km 以上であることが計算できる。これにより、モデルケーブルの

要求仕様を満たす線材を十分な量、製造することができたことがわかる。

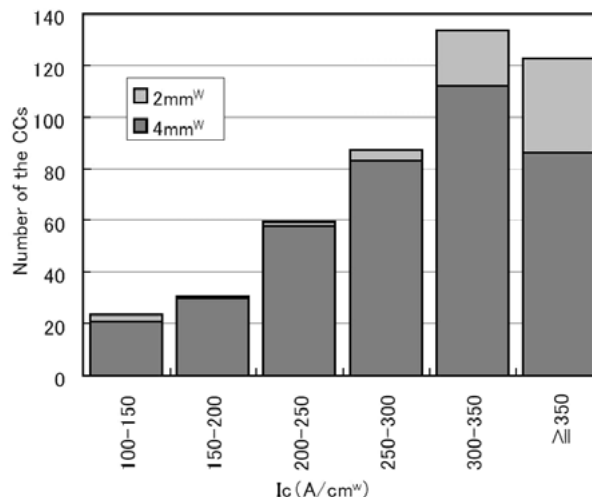


Fig.1  $I_c$  distribution of coated conductors for the model cable

#### 4. まとめ

低損失、大容量を目標とした、66 kV - 5 kA 級モデルケーブル用線材の製造を行った。線材の製造は 2011 年 10 月から 2012 年 7 月にかけて行われ、モデルケーブルの要求仕様を満たす線材、 $I_c > 300$  A/cm<sup>W</sup> 以上、総長 6 km 以上を製造した。現在、線材はケーブル工程に提供され、ケーブルに加工され、実証試験に向け敷設、工事中であり、今年度中に各種試験を実施する予定となっている。

発表では、モデルケーブル用線材製造時の歩留まり及び、その向上の取り組みについて、また、プロジェクト開始時からの  $I_c$  向上の推移についても報告する予定である。

#### 5. 謝辞

本研究は、イットリウム系超電導電力機器技術開発の一環として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託を受け実施したものである。

#### 参考文献

- O. Maruyama, et al.: Physics Procedia, Vol. 36 (2012) p.1153
- M. Ohya, et al.: Physics Procedia, Vol. 27 (2012) p.364

Table.1 Structure and process of coated conductors

Layer	Materials	Process
Substrate	Clad-type substrate	—
Buffer layers	$CeO_2$ / YSZ / $CeO_2$	RF - sputtering
Superconducting layer	$GdBa_2Cu_3O_x$	Pulsed Laser Deposition
Protection layer	Ag	DC- sputtering
Stabilization layer	Cu	Electroplating

# レーザスクライビング法による次世代線材のマルチフィラメント加工 Filamentarization process for coated conductors by laser scribing technique

町 敬人, 中尾公一, 田辺圭一(超電導工学研究所)  
Takato MACHI, Koichi Nakao, Keiichi TANABE (SRL-ISTEC)  
E-mail: machi@istec.or.jp

## 1. はじめに

Y 系超電導線材を交流電力機器に応用するためには、マルチフィラメント化により交流損失を低減しなければならない。これまで報告したように、我々は従来のレーザスクライビング法を改良して、Shallow laser scribing (浅いレーザ照射) および 2 段階エッチングにより、フィラメント間抵抗を確保しつつ、溝幅 100-250 $\mu\text{m}$ 、エッチング時間約 1/10、加工による  $I_c$  の低下率は 10-25% という技術を開発した。

この技術を用いて長尺線材の 3-5 分割細線加工が可能となってきたので、次の段階として分割数を向上させる試みを行った結果を報告する。

## 2. 実験方法

レーザスクライビング法において、レーザ照射は Q スイッチ式 UV レーザ (355nm, 10W, JDSU, Q301-HD) 用い、マスクテープとしてポリプロピレンテープ、アシストガスは air を用いた。レーザの強度分布はシリンドリカルレンズを用いて線材長手方向に長軸のある楕円形とした。レーザスクライビングの搬送速度の最適値は、2 段階エッチングまで終了した段階で、フィラメント間抵抗が 1M $\Omega$  cm 以上を確保できることとして線材毎に条件出しをして決定した。

加工に用いたのは長さ 1m の 10mm 幅 PLD 線材で、第 1 段階として 10mm 幅をレーザスクライビング法により 20 本のフィラメントに分割した。その後、中央部の 10 フィラメントだけを残して両サイドをレーザ切断することで、5mm 幅 10 分割線材を得た。

作製した 10 分割線材について、 $I_c$  測定、ヒステリシス損失変化、および MO 磁束観察を用いて評価した。

## 3. 実験結果と考察

図 1 に 5mm 幅 10 分割後の各フィラメントの I-V カーブを示す。ここで加工前の I-V カーブは同一ロットの線材から 5mm 幅線材 (無分割) を切り出したものについて測定した結果である。用いた線材は長手方向の  $I_c$  がほぼ均一なものであったので、加工前  $I_c$  とみなせるであろう。 $I_c$  値は  $1\mu\text{V}/\text{cm}$  の時の電流値として求めた。加工後の  $I_c$  の合計は 174.4A であるので、 $I_c$  の低下率は 44% であった。平均溝幅は 140 $\mu\text{m}$  で面積低下率は 35% であったので、加工による劣化は 9% と良好であった。またフィラメント間抵抗の平均は 13.1M $\Omega$  cm であり、転流の可能性は低いと思われる。

図 2 は 10mm 幅 20 分割後の MO 観察結果である。オリジナルエッジはオーバーエッチによってフィラメント幅が減少していることが分かる。この試料から中央部の 5mm 幅を切り出した。

図 3 は、図 1 と同じ加工前とみなした線材と 10 分割後のヒステリシス損失の場所依存性を測定し比較した結果である。加工前に比べて、ヒステリシス損失が約 1/13 に減少していることが分かる。1/10 よりも低減幅が大きいのは、溝によって超電導領域の面積が減少したことに起因すると思われる。今後は平均 140 $\mu\text{m}$  の溝幅を 100 $\mu\text{m}$  以下に低減する方法を検討する必要がある。

## 4. 謝辞

本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものである。

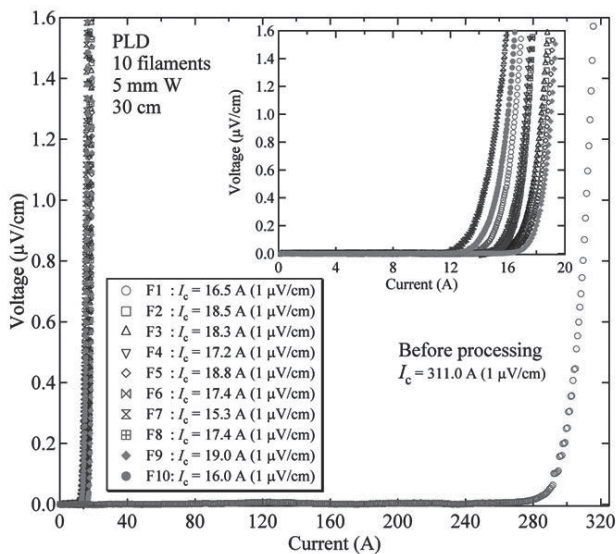


図 1 5mm 幅 10 分割後の各フィラメントの I-V カーブ

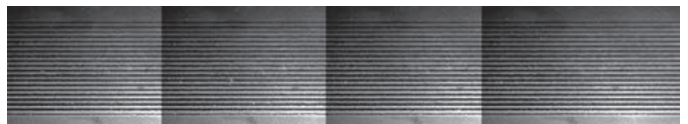


図 2 10mm 幅 20 分割の段階での MO 磁束観察結果

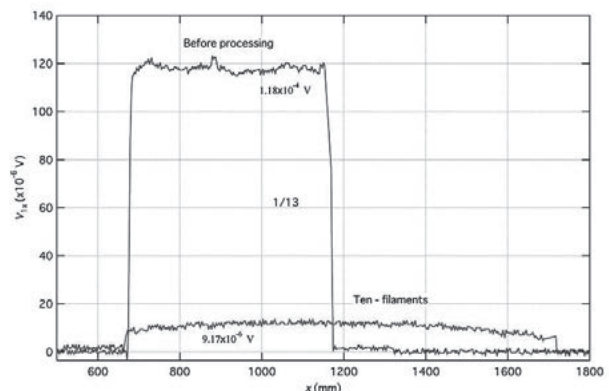


図 3 分割によるヒステリシス損失の変化