

# 博士學位論文審査要旨

学位申請者氏名	佐藤 迪夫		
論文題目	ナノ組織制御による $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導線材の磁場中超伝導特性に関する研究		
審査委員 (職名・氏名・印)			
主 査	教 授	三浦正志	
審査委員	教 授	齋藤洋司	
	教 授	村上朝之	
	准 教 授	神原陽一	
論文審査結果 (合 否)	合 格		
論文審査の要旨	<p>高温超伝導体である <math>REBa_2Cu_3O_{7-\delta}</math> (RE = Rare Earth: REBCO) 超伝導体は、高い臨界温度 (<math>T_c</math>)、磁場中臨界電流密度 (<math>J_c</math>) を有することから、線材化することで電力・医療機器に用いられる高磁場マグネットへの応用が期待されている。しかしながら、現状、これらの電力・医療機器に用いられている線材は、希少かつ高価な液体ヘリウム (4.2 K) を冷媒として用いる金属系超伝導体 NbTi 線材などが主流である。この理由は、NbTi 線材は、材料費や製造コストが低く、高磁場マグネット応用に求められる磁場中 <math>J_c</math> 特性を有するためである。しかし、高価な液体ヘリウムや冷凍機などによる冷却コストが高いため、NbTi 超伝導線材は、冷やすデメリットが大きい大型応用やその普及を妨げている要因となっている。一方、安価かつ無尽蔵である液体窒素温度下でも超伝導を示す REBCO 線材は、NbTi に取って代わる超伝導材料として注目され、応用に向けた線材開発が世界中で行われている。しかし、REBCO 線材を液体窒素下で高磁場マグネットに用いるためには、低コスト長尺線材作製プロセスによる線材作製かつ磁場中 <math>J_c</math> 特性向上が必要不可欠である。</p> <p>低コスト REBCO 線材作製方法の一つとして TFA-MOD (Trifluoro Acetates-Metal Organic Deposition) 法がある。この方法は、原料溶液の塗布・仮焼成・本焼成のプロセスにより REBCO 線材を作製する方法で、非真空プロセスであることから低い装置コスト及び運転維持コスト、高い材料収率であるため低コスト化が期待されている。しかしながら、従来の TFA-MOD 法 <math>YBa_2Cu_3O_{7-\delta}</math> (YBCO) 線材は、磁場の増加に伴い <math>J_c</math> が急激に低下する課題があり、実用線材である NbTi 線材に比べて液体窒素温度下で磁場中 <math>J_c</math> 特性が低く、高磁場マグネット応用に求められている磁場中 <math>J_c</math> 値に達していない。これは超伝導体内に侵入したナノサイズの量子化磁束が電流と磁場によるローレンツ力を受け、量子化磁束が運動することで超伝導状態を破壊するためである。そのため、磁場中 <math>J_c</math> 特性の向上にはローレンツ力による磁束運動を抑制する非超伝導相などの磁束ピンニング点の導入が必要不可欠である。これまで、我々のグループでは、TFA-MOD 法を用いて REBCO 線材内に導入する磁束ピンニング点として <math>BaMO_3</math> (M = Nb, Sn, Zr) を選択し、ナノ粒子状に導入することで磁束の運動抑制に効果があり、</p>		

## 論文審査の要旨（続）

磁場中  $J_c$  特性向上について報告してきた。しかし、更なる磁場中  $J_c$  特性の向上には、いかに量子化磁束のサイズ・密度と同じナノサイズ・ナノ間隔に非超伝導ナノ粒子を超伝導相の結晶性を低下させずに均一分散させるかが重要である。

以上を踏まえて、本研究では、REBCO 超伝導線材の液体窒素下で高磁場マグネット応用を目的に、低コストプロセスである TFA-MOD 法を用いて REBCO 超伝導線材の磁場中超伝導特性の向上を目指し、以下の実験・検討を行った。

- 本焼成時における作製条件の違いが REBCO 超伝導線材の超伝導特性に及ぼす影響の検討
- 中間熱処理導入及び膜厚制御によるサイズ及び密度制御した BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子導入 REBCO 線材の磁場中超伝導特性の高特性化
- 新たな BaHfO<sub>3</sub> ナノ粒子導入による REBCO 線材の磁場中超伝導特性の高特性化
- ナノ粒子による磁束ピンニング機構の解明と磁場中  $J_c$  解析モデルの提案

本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では、超伝導材料の歴史と代表的な性質について説明し、REBCO 高温超伝導体の結晶構造、超伝導特性及び磁氣的性質について説明した。また、現状の REBCO 超伝導薄膜に用いられている磁束ピンニング点の形状、材料について説明した後、REBCO 超伝導体の線材化について述べた。さらに現状の長尺超伝導線材の開発状況を述べ、REBCO 線材の長尺化、実用化に向けた問題点を整理し本研究の目的を明確にした。

第 2 章では、低コストプロセスである TFA-MOD 法の原理と特徴を述べた後、各章で作製した REBCO 線材の作製条件について詳しく述べた。また、REBCO 線材の結晶性、表面、微細組織、組成及び超伝導特性などの評価方法について解説した。

第 3 章では、TFA-MOD 法 REBCO 超伝導線材の実用化に向けて、作製条件(酸素分圧( $P(O_2)$ ))、焼成温度 ( $T_{max}$ ) の違いが、YBCO、 $(Y_{0.77}Gd_{0.23})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ((Y,Gd)BCO) 及び  $(Y_{0.77}Sm_{0.23})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ((Y,Sm)BCO)線材の超伝導特性に及ぼす影響について検討した。また、酸素アニール温度( $T_A$ )によるキャリア制御が(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中  $J_c$  特性に及ぼす影響について検討した。X 線回析測定より YBCO、(Y,Gd)BCO 及び(Y,Sm)BCO 線材の  $P(O_2)$ - $T_{max}$  状態図に対する  $c$  軸配向性を評価した結果、YBCO 及び(Y,Gd)BCO 線材は(Y,Sm)BCO 線材に比べて 2 軸配向領域が広いことが確認された。 $P(O_2)$ - $T_{max}$  状態図に対する自己磁場  $J_c(J_c^{s.f.})$  特性を評価した結果、(Y,Gd)BCO 線材が YBCO 線材に比べて高い  $T_c$  を有するため、高い  $J_c^{s.f.}$  を示す作製条件が(Y,Gd)BCO 線材は YBCO 線材に比べて広いことが明らかとなった。この(Y,Gd)BCO 線材は、液体窒素下(77 K)において YBCO 線材に比べて高い磁場中  $J_c$  特性を示すことから他の線材よりマグネット応用に適した線材である。更なる特性向上を目的に、酸素アニール温度( $T_A$ )制御による(Y,Gd)BCO 線材のキャリア制御を行った結果、キャリア濃度の高いオーバードープの  $T_A=300^\circ\text{C}$  線材は最も高い  $J_c^{s.f.}=5.1 \text{ MA/cm}^2$  (77 K)、 $11 \text{ MA/cm}^2$  (65 K) を示し、一方、最適ドープの  $T_A=450^\circ\text{C}$  線材は最も高い  $T_c=92.3 \text{ K}$ 、 $J_c^{s.f.}=3.9 \text{ MA/cm}^2$  (77 K)、 $7.4 \text{ MA/cm}^2$  (65 K) を示した。キャリア制御が磁場中  $J_c$  特性に及ぼす影響を調べるため、これらの(Y,Gd)BCO 線材の磁場中  $J_c$  特性を評価した結果、77 K 及び 65 K において高い  $J_c^{s.f.}$  を示したオーバードープ線材( $T_A=300^\circ\text{C}$  線材)が、最適ドープ線材( $T_A=450^\circ\text{C}$  線材)に比べて高い磁場中  $J_c$  特性を示すことが明らかとなった。これらの結果より、マグネット応用には酸素アニール温度制御によりキャリア制御することが重要であることを明らかにした。

## 論文審査の要旨（続）

第4章では、磁場中  $J_c$  特性の向上を目的に BaZrO<sub>3</sub>(BZO)ナノ粒子を(Y,Gd)BCO 線材に導入し、BZO 添加量制御、中間熱処理導入(Intermediate heating treatment: IHT)及び薄層化技術を用いて BZO ナノ粒子のサイズ・密度制御を行い、BZO ナノ粒子のサイズ・密度の違いが BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中超伝導特性に及ぼす影響について検討した。微細構造観察より、BZO 添加量 12 vol. %までナノ粒子のサイズを変えことなく BZO ナノ粒子を高密度に(Y,Gd)BCO 線材に導入することに成功した。その結果、12 vol. %BZO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO(+12BZO)線材は、(Y,Gd)BCO 線材に比べて自己磁場だけでなく磁場中においても高い  $J_c$  特性を示した。中間熱処理導入した +12BZO 線材(+12BHO(IHT))は、従来の+12BZO 線材に比べて BZO ナノ粒子を小さく高密度に分散させることに成功し、従来の中間熱処理無し+12BZO 線材より高い磁場中  $J_c$  特性を示した。更に薄層化技術を用いた塗布膜厚制御+12BZO(IHT)線材は、微細構造観察よりナノ粒子が+12BZO(IHT)線材に比べて微細及び高密度化していることが明らかとなった。その結果、塗布膜厚制御+12BZO(IHT)線材は、微細及び高密度な BZO ナノ粒子が磁束の運動を抑制し、77 K、3 T で最小値の  $J_c(J_{c,min})$ は  $J_{c,min}=0.59$  MA/cm<sup>2</sup> と高い  $J_c$  特性を得ることに成功した。これより、中間熱処理及び薄層化技術は、TFA-MOD 法 REBCO 線材内の BZO ナノ粒子の微細化及び高密度化に有効な方法であることを明らかにした。

第5章では、更なる磁場中  $J_c$  特性の向上を目的に新たに磁束ピンニング点の材料として BaHfO<sub>3</sub>(BHO)ナノ粒子を用いて、BHO ナノ粒子を導入した(Y,Gd)BCO 線材の自己磁場及び磁場中超伝導特性の評価及び検討を行った。中間熱処理及び薄層化技術を用いて作製した BHO ナノ粒子導入(Y,Gd)BCO(+BHO)線材の微細構造観察した結果、BHO ナノ粒子は、同じプロセスを用いて作製した BZO ナノ粒子より微細かつ高密度に存在しており、77K の量子化磁束サイズ(10 nm)とほぼ同程度かつ  $B=3$  T の量子化磁束間隔と同程度の間隔で微細分散に成功した。また、BHO ナノ粒子は、超伝導層に対してインコヒーレント(不整合)に存在しており、BHO ナノ粒子の超伝導相への歪影響を調べた結果、超伝導相への歪みの影響がコヒーレント(整合)非超伝導相導入線材に比べて非常に小さいことを明らかにした。その結果、塗布膜厚制御+12BHO(IHT)線材は、結晶性を低下させずに量子化磁束のサイズ・密度と同じナノサイズ・ナノ間隔に BHO ナノ粒子を均一分散した結果、幅広い温度、磁場強度下で現時点での世界最高の磁場中  $J_c$  特性を得ることに成功した。特に、77 K、3 T で  $J_{c,min}=0.79$  MA/cm<sup>2</sup> と磁気共鳴画像診断(MRI)応用目標値を達成し、NbTi 線材(4.2K)より高い世界最高特性を得ることに成功した。また、ローレンツ力による磁束運動に新たに磁束の熱振動を考慮した磁場中  $J_c$  解析モデルを提案し、この解析モデルを用いることで磁場中  $J_c$  特性の磁場依存性、温度依存性、磁場印加角度依存性の実験結果を理論的に説明できることを明らかにした。

第6章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

以上の通り、内容及び成果に基づき、本審査委員会は、本論文を博士(工学)の学位論文に十分に値するものと認める。尚、本論文の内容は、NPG Asia Materials や Scientific Reports 等の6編の査読付き学術論文(うち2編は申請者が筆頭著者)、国際学会33報(うち8報は申請者が筆頭発表者)及び国内学会13報(うち2報は申請者が筆頭発表者)として発表されている。

(以上)