

## 塗布熱分解法によるイットリウム系高温超伝導線材 のナノ組織制御と磁場中性能向上に関する研究

木村, 一成

<https://doi.org/10.15017/1500753>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

塗布熱分解法によるイットリウム系高温超伝導線材の  
ナノ組織制御と磁場中性能向上に関する研究

2015年3月

木村一成



# 塗布熱分解法によるイットリウム系高温超伝導線材の ナノ組織制御と磁場中性能向上に関する研究

## 目次

第一章 序論.....	1
1-1 本研究の背景.....	2
1-1-1 超伝導体発見の歴史.....	2
1-1-2 超伝導材料の臨界電流と磁束ピン止め.....	4
1-1-3 高温超伝導線材の開発と解決すべき問題点.....	7
1-1-4 各種成膜法による人工ピン止め点の導入.....	9
(1) パルスレーザー蒸着法(PLD 法).....	9
(2) 化学気相蒸着法(CVD 法).....	10
(3) 有機酸塩塗布熱分解法(MOD 法).....	10
1-1-5 イットリウム系超伝導線材開発の必要性.....	12
1-2 本研究の目的.....	14
1-3 本論文の構成.....	14
第一章の参考文献.....	16
第二章 TFA-MOD 法における中間熱処理工程導入時の反応機構に 関する実験的検討と平衡論および速度論的考察	
—微細分散人工ピン導入のための基礎検討—.....	18
2-1 塗布・乾燥・仮焼工程.....	18
2-1-1 ディップコート法.....	19
2-1-2 スピンコート法.....	24
2-1-3 塗布乾燥後の仮焼工程の反応に関する検討.....	26
2-2 本焼工程における反応機構の検討.....	28
2-2-1 本焼工程の熱処理条件及び実験方法.....	28
(1) 従来型及び中間熱処理工程を導入した改良型本焼熱処理条件... ..	28
(2) 従来型及び改良型本焼熱処理反応機構解明のための実験方法... ..	29
2-2-2 X線回折(XRD)を用いた反応過程の解析.....	30
(1) 中間熱処理中の反応.....	30
(2) 中間熱処理後の昇温中の反応.....	32
2-2-3 断面透過電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察.....	36

(1) 本焼工程中に急冷した試料の断面組織.....	36
(2) 本焼工程終了後徐冷した試料の断面組織.....	38
(3) 中間熱処理工程導入による APC の微細分散.....	39
2-3 本焼工程における反応の平衡論.....	45
2-3-1 中間熱処理時の反応平衡論.....	45
2-3-2 ピン止め点 (BaZrO <sub>3</sub> ) 生成の反応平衡論.....	45
2-4 本焼工程の中間熱処理反応時の速度論的考察.....	46
2-4-1 中間熱処理反応の速度論数値解析.....	46
(1) 速度論 (数値解析) の概説.....	46
(2) 中間熱処理中の膜内水蒸気分圧分布及び反応界面の経時変化... ..	47
(3) 中間熱処理中の前駆体膜中 YF <sub>3</sub> (S. S.) 及び BaF <sub>2</sub> 分率の経時変化. . .	47
2-4-2 水蒸気導入開始 (575°C) 後の 本焼連続昇温中の膜内水蒸気の導入量.....	49
2-5 第二章のまとめ.....	50
第二章の参考文献.....	53
第三章 人工ピン導入線材の特性に及ぼす作製プロセス条件の影響.....	54
3-1 本論文で採用した Y, Gd 混晶系について.....	54
3-2 人工ピン止め点 (BaZrO <sub>3</sub> ) 導入量の適正化.....	56
3-3 本焼工程プロセス条件の最適化.....	59
3-3-1 YGdBCO 相の c 軸配向度に及ぼす結晶化温度の影響.....	60
3-3-2 電流輸送特性向上のための中間熱処理温度適正化.....	61
3-3-3 電流輸送特性向上のための中間熱処理後昇温速度の適正化.....	62
3-3-4 電流輸送特性に及ぼす本焼工程時炉内圧力の影響.....	64
3-4 本焼工程における超伝導層結晶化工程の反応速度に及ぼす 線材作製プロセス条件の影響.....	66
3-4-1 本焼時の YGdBCO 相結晶化工程の概要.....	66
3-4-2 本焼時の YGdBCO 相結晶化工程の速度論.....	67
3-5 超伝導層の厚膜化による臨界電流特性の向上.....	69
3-6 磁場中電流輸送特性における人工ピン止め点導入効果の検討.....	70
3-7 第三章のまとめ.....	72
第三章の参考文献.....	74

第四章	バッチ式プロセスによる長尺線材の作製とその特性	75
4-1	大型バッチ式電気炉による長尺線材の本焼	75
4-1-1	バッチ式プロセスの概要	75
4-1-2	パッチワーク試験による長尺焼成条件の適正化	77
	(1) 短尺試料を用いたパッチワーク試験	77
	(2) 結晶化温度保持時間の適正化	79
	(3) 線材巻き付け位置による特性の違い	81
4-1-3	長尺線材作製と線材特性評価	82
	(1) 長尺線材の作製と評価手法	82
	(2) 長尺線材の空間均一性の評価	84
	(3) 長尺線材の磁場中特性	87
4-2	長尺線材の磁場中特性の解析による人工ピン止め点導入効果の検証	90
4-3	第四章のまとめ	92
	第四章の参考文献	93
第五章	電流リードへの応用	94
5-1	はじめに	94
5-2	電流リードについて	95
5-3	試作品電流リードの仕様と評価手法	96
5-4	各種電流リードとの比較と通電評価試験	97
	5-4-1 超伝導電流リードの設計と作製	97
	5-4-2 通電試験結果	99
5-5	第五章のまとめ	101
	第五章の参考文献	102
第六章	総括	103
6-1	総括	103
6-2	本研究の今後の展望	105
附録(第二章関係)		106
本論文で使用した語句及び記号一覧		156
参考論文一覧		159
謝辞		160

## 第一章 序論

エネルギー資源の大半を海外に依存する日本は、世界のエネルギー需給動向によって社会・経済が大きな影響を受けることから、より効率的なエネルギー活用の方策が求められている。

電力は、様々な社会活動を支える基盤と言えるエネルギー形態であることから、その供給システムは、より安定で且つ効率的な系統へと再構成していく必要がある。我が国の送変電システムは世界トップレベルの高効率を有しているが、送変電損失は年間総発電電力量(1兆 kWh)の約5%でほぼ飽和状態にあると言える。このように飽和状態にあるような損失の低減には革新的な超伝導技術の適用が大きく期待される所である。

また、電気抵抗零が代表的な特徴である超伝導現象を応用することにより、運輸、医療、先端科学など、幅広い分野における種々の機器に関して、飛躍的な性能向上や技術革新も期待されている。

これまで、既に金属系超伝導コイルを用いて磁気浮上式超伝導リニア鉄道(MAGLEV)・磁気共鳴イメージング装置(Magnetic Resonance Imaging : MRI)・NMR(Nuclear Magnetic Resonance)などのモータ・医療用診断機器・分析機器の実用化とともに研究用大型加速器の開発が進められている。高温超伝導コイルは、これまでの金属系低温超伝導コイルに比べて運転温度が高く、磁場強度に優れており、省エネ性・熱的安定性も優れている。このため、リニア鉄道や船舶用・産業用モータ・発電機、医療用の各種加速器、MRIなどの各種医療用診断・治療機器、更には研究用大型加速器などの高磁場発生への性能向上に加えて、高温運転及び冷却等の維持コストを含めた低コスト化の観点からも適用が期待されている。また、低温超伝導機器は大量の液体ヘリウムを冷媒に使用しているためヘリウム枯渇の影響を強く受けるのに対し、高温超伝導材料の適用によりヘリウムの使用を大幅に低減しつつ、従来の低温超伝導コイルと同等以上の性能、経済性を有する高温超伝導コイルの研究開発も進められている。このように高温超伝導線材を利用した超伝導機器への期待が高く、特に、イットリウム系高温超伝導線材の磁場中超伝導特性向上及び低コスト化を目指して、世界中で熾烈な開発競争が繰り広げられている。

本章ではまず本研究の背景について述べ、イットリウム系高温超伝導テープ線材の開発の現状と課題を明らかとし、本研究の目的と意義を明確にしていく。

## 1-1 本研究の背景

### 1-1-1 超伝導体発見の歴史

1911年に Kamerlingh-Onnes が 4.2 K で Hg の電気抵抗がほぼゼロになることを発見した[1-1]。また、Kamerlingh-Onnes は Pb や Sn も超伝導性を示すことを発見し、超伝導状態へ転移する温度( $T_c$ )が物質によって決まることも発見した。それ以降、様々な金属が極低温で超伝導性を示すことが示されてきた。1954年には当時としては最も高い  $T_c = 18$  K をもつ Nb<sub>3</sub>Sn が発見された[1-2]。しかしながら、いずれの超伝導体も液体ヘリウムの温度領域である極低温領域に限られる。1957年には電子と陽イオンによる格子振動 (phonon) を媒介とする電子対 (クーパー対 : cooper pair) の形成に基づく Bardeen – Cooper – Schrieffer 理論 (BCS 理論)が提唱された[1-3]。この理論では金属系の超伝導体では  $T_c = 30$  K 程度が限界であると考えられており、実際に長い間高い  $T_c$  を有する材料は発見されなかった。ところが、1986年に Bednorz と Müller が La、Ba、Cu の酸化物の電気抵抗が 30 K 付近から急激に低下し、約 13 K で零になることを報告し、新しい高  $T_c$  を有する超伝導の可能性が示された [1-4]。この結果を受けて、Tanaka 等によって超伝導相の特定が進められ、結晶構造 La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub> の解明と共に、マイスナー効果の測定から抵抗減少が超伝導由来であることが確認された。La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub> 超伝導体はペロブスカイト結晶格子を形成しており、相転移温度( $T_c = 35$  K) も高くなることが確認された[1-5]。これらの成果を契機として、世界各国でより高い  $T_c$  をもつ新規超伝導材料の探索が行われた。1987年にはこれまでの相転移温度よりもはるかに高いイットリウム系超伝導体 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: YBCO)が Chu 等のグループによって発見された[1-6]。図 1-1 に示すように、YBCO 超伝導体の結晶格子はペロブスカイト構造であり、O<sub>7-δ</sub>で表される酸素ドーパ量によって結晶格子が変わる。O<sub>7-δ</sub>が6.5以上の時に正方晶から斜方晶に転移し超伝導性を示す。YBCO 超伝導体の相転移温度は 90 K とこれまでと比較して飛躍的に向上し、液体窒素温度領域にまで達した。相転移温度の向上で言えば、その後、Maeda 等が  $T_c = 110$  K (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) [1-7]、Parkin 等が  $T_c = 125$  K (Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) [1-8]、Schilling 等が  $T_c = 135$  K (HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) [1-9] を次々に発見した。これら液体窒素温度を超える  $T_c$  を有する超伝導体は高温超伝導体 (High Temperature Superconductor : HTS)と呼ばれる。図 1-2 に示すように酸化物高温超伝導体の発見によって超伝導相転移温度は飛躍的に向上した。また、2001年に Akimitsu 等によって、金属系超伝導体として最高の  $T_c = 39$  K を有する MgB<sub>2</sub> 超伝導体が発見された[1-10]。

以上のように、現在でも更なる  $T_c$  向上を目指した新物質の研究が行われているが、今のところ実用化されている超伝導機器は、その 99 %が NbTi、あるいは Nb<sub>3</sub>Sn を基盤材料としており、その動作温度は液体ヘリウム温度近傍の極低温領域に限られる。このような極低温動作では、比熱が極端に小さくなることから僅かな外乱で温度上昇を生じ、低い  $T_c$  と相まって超伝導性が一気に失われ常伝導に転移するクエンチの危



険性がつきまとう。また、冷媒として使用するヘリウムは天然ガス採取の副産物として得られてきたが、天然ガス採取量の減少やヘリウム製造プラントの老朽化等が重なり、2012年頃から供給量が急激に減少しているため、供給不安定による価格の高騰が目立つ。将来的には枯渇も心配されている貴重な資源であるため、実用性の低さが懸念されている。

本研究では、高  $T_c$  のために、冷凍機冷却による冷却負荷が低減し、かつ比熱が増大する 20 K 以上の高温動作や、液体窒素温度以上のため冷媒として安価で安全性の高い液体窒素を使用できる可能性を有しており、世界でも活発な研究がなされている高温超伝導体に着目した。液体窒素を冷媒として使用する利点としては、安価であることの他に、絶縁性能が高い、不燃で安全性が良い、液体ヘリウムよりも高温で比熱が 1000 倍以上大きくクエンチしにくく安定であること等が挙げられる。地球上に多く存在する窒素を冷媒に使用して超伝導を実用化することができれば、運転コストの大幅な削減が期待できる。また、液体窒素は液体ヘリウムに比して取扱い易いこともメリットの一つといえる。

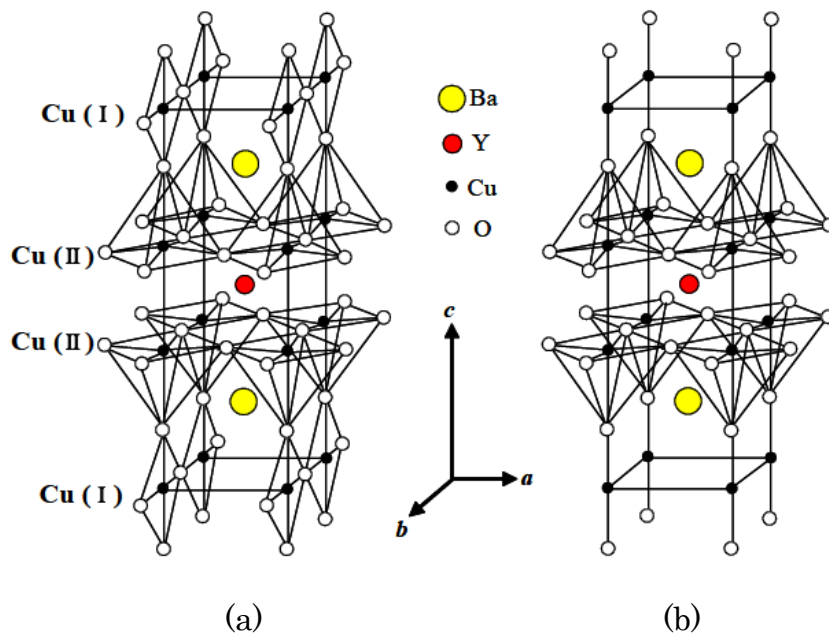


図 1-1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>酸化物の結晶構造  
 (a) 斜方晶 ( $a=3.8227 \text{ \AA}$ ,  $b=3.8872 \text{ \AA}$ ,  $c=11.6802 \text{ \AA}$ )  
 (b) 正方晶 ( $a=b=3.8600 \text{ \AA}$ ,  $c=11.8168 \text{ \AA}$ )

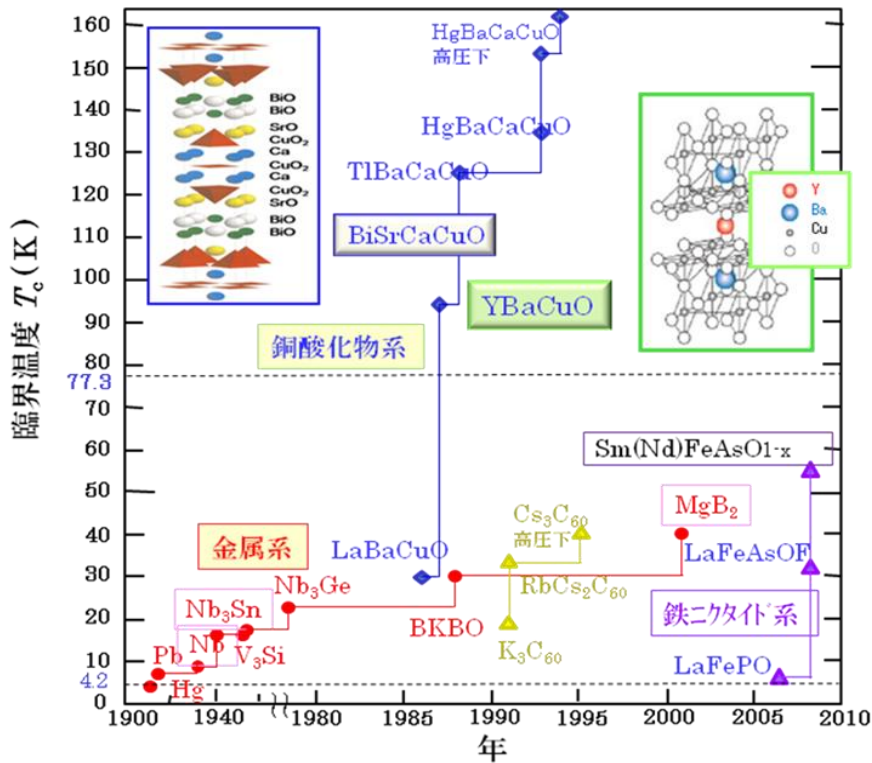


図 1-2 超伝導体の発見と臨界温度の変遷

### 1-1-2 超伝導材料の臨界電流と磁束ピン止め

超伝導材料の実用性能として最も大きな特徴は、直流電気抵抗が零の状態で大電流が輸送可能である点にある。この直流電気抵抗零の状態に輸送できる電流の最大値を臨界電流  $I_c$ 、またその超伝導体の単位断面積あたりの密度を臨界電流密度  $J_c$  と呼ぶ。

超伝導状態は、電子系の一種の相転移で有り、電子対の形成によって超伝導体内の電子波に長距離秩序が生じている状態と理解出来る。従って、対形成による凝縮エネルギーと熱エネルギーならびに磁気エネルギーとの競合によって対破壊が生じれば、常伝導状態へと転移が生じる。この温度による転移点が臨界温度  $T_c$ 、磁場による転移点が臨界磁場  $B_c$  と定義でき、両者は物質固有の熱力学的な物理量である。外部磁場に対する応答をより詳しく見ると、熱力学な臨界磁場  $B_c$  を超えたところで一気に常伝導に転移する第 I 種超伝導体と、下部臨界磁場  $B_{c1} (< B_c)$  を超えたところで超伝導体内に量子化磁束の形で磁束の侵入を許し、より高い上部臨界磁場  $B_{c2} (> B_c)$  において常伝導に転移する第 II 種超伝導体とに分類することが出来る。なお、表面の僅かな磁場侵入距離  $\lambda$  以上に外部磁束が侵入せずに、完全反磁性を示す領域をマイスナー状態、内部に量子化磁束が侵入した状態を混合状態と呼ぶ。量子化磁束の中心領域のコヒーレンス距離程度の領域はコアとよばれ、常伝導に転移している。また、その周辺の  $\lambda$  程度の領域を流れる周回電流によって量子化磁束が形成されている。上部臨界磁場では、量子化磁束のコア領域が全体を埋め尽くすことによって常伝導に転移すると考えることが出来る。以上の様な、第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の外部磁場に対する振る舞いの違いは、実用上極めて大きな意味を持つ。すなわち、第 I 種超伝導体では、

表面の僅かな磁場侵入長程度にしか磁束は侵入しないのに対し、第 II 種超伝導体では量子化磁束が試料内全体に侵入することが可能であり、依って、前者では電流は試料の表面のみしか流れられないのに対して、後者は試料全体を電流が流れる事ができる。この事から明らかなおり、パワー応用のための実用超伝導材料は全て第 II 種超伝導体である。

実用超伝導材料は大きな外部磁場あるいは大電流輸送に伴う大きな自己磁場の環境下で使用されることから、混合状態で大電流の輸送が求められる。このとき、印加電流によって量子化磁束にローレンツ力が作用し、完全な超伝導体では、電流を印加したとたんにローレンツ力による磁束フローが生じる。空間的に局在した量子化磁束線が電流印加方向と直交してフローする事により、局所的な磁束の時間変化を生じる事から分かるとおり、電流方向に電圧を生じる。すなわち、零抵抗での電流輸送は不可能である事が分かる。抵抗を零に保ったまま電流輸送を実現するためには、磁束フローの運動を止める力が必要になる。この事は、超伝導体内に、コヒーレンス長程度のサイズを有する微小欠陥を導入する事によって実現できる。この磁束線の運動をローレンツ力に逆らって止めることを磁束ピン止めといい、そのための微小欠陥を磁束ピン止め点あるいは単にピン止め点と呼称する。図 1-3 は磁束ピン止め機構の模式図である。

磁束ピン止めの基本原理は次の様に理解する事が出来る。前述の通り、量子化磁束線のコアはコヒーレンス長程度の領域に亘って超伝導性が失われている。すなわち、コアの体積の分だけ凝縮エネルギーが失われ、エネルギー的に高い状態をとる。この時、超伝導性が失われた微小領域が存在すれば、その部位に量子化磁束線が位置する方が系全体のエネルギーをコアの凝縮エネルギーの分だけ低く保つことが出来る。このエネルギー差がピンポテンシャルとなる。ピンに補足された磁束線が動こうとすると、ピンポテンシャルの空間変化率に比例する力が生じ、これがピン止め力となってローレンツ力と釣り合う。したがって、 $J_c$  値はピン力の最大値によって規定される。すなわち、 $T_c$  や  $B_c$  と異なり、 $J_c$  は熱力学的な物質固有の値では無く、結晶学的な微細組織によって大きく変化する。同時に、超伝導体の凝縮エネルギーは温度と磁場の関数である事からも分かるとおり、模式的に図 1-4 に示すとおり、 $J_c$  は温度と磁場の関数として変化する。実用領域は 3 つの臨界値の内側に限られることが分かる。実用超伝導材料の開発においては、ナノ組織制御によってピン止め力を増大し高磁場下の  $J_c$  を向上するとともに、超伝導領域の増大によって  $I_c$  を如何に増大するかが重要な研究課題となる。

超伝導体における具体的なピン止め点は、常伝導析出物や結晶界面、積層欠陥や格子歪、などからなり、その強さと密度は超伝導体材料や熱処理条件などに強く依存する。強いピン止め点の密度を高くすればピン止め力は大きくなり、磁場中での  $I_c$  が向上する。従来は超伝導体形成過程で形成する自然発生する欠陥に依存していたため制御することが難しかった。逆に、ピン止め点となる常伝導体をあえて人工的に超伝導結晶粒内に導入することで磁場中特性の向上に繋がる。超伝導結晶粒内に人工的にピ

ピン止め点を導入することにより、効果的に磁束線の運動を止めることができ、より強い磁場中でも多くの超伝導電流を流すことが可能になる。本研究では磁場中における通電特性の向上を目的としており、ピン止め点を超伝導層内に人工的に導入する手法を取り入れている。

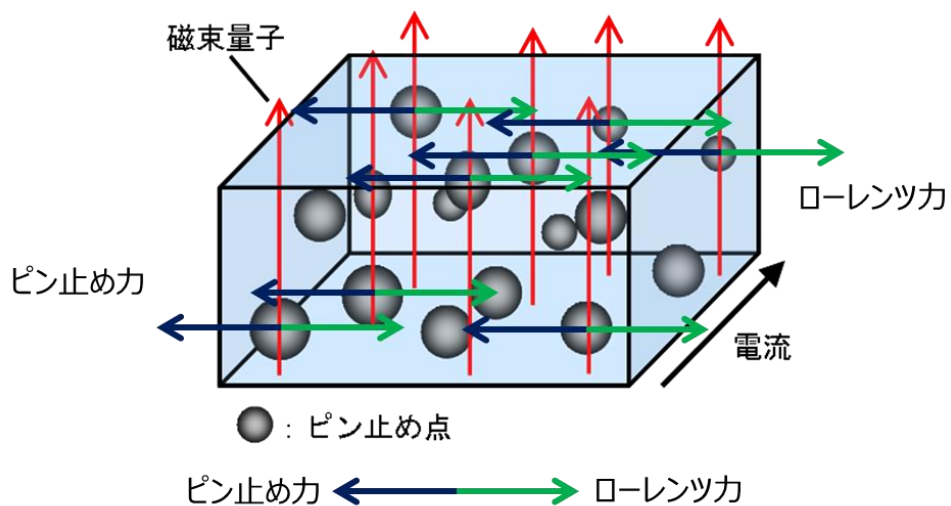


図 1-3 超伝導体内に侵入する量子化磁束とピン止め点

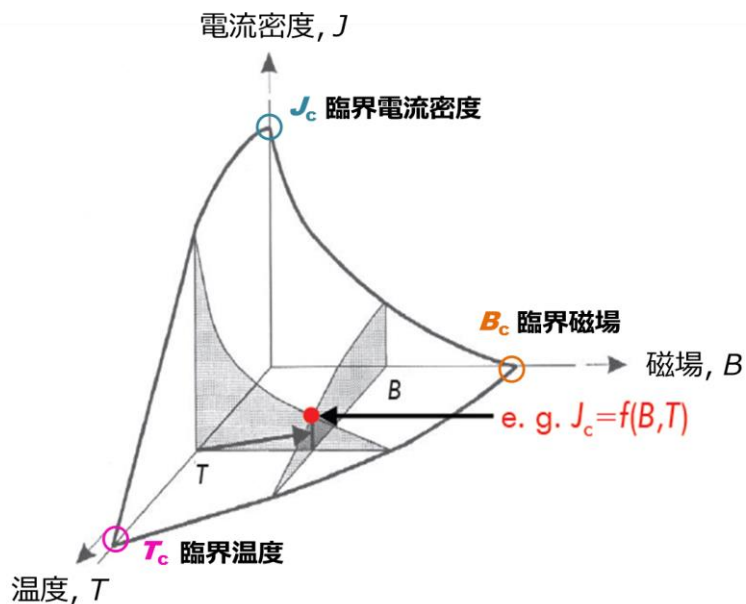


図 1-4 超伝導状態の 3 つの臨界条件

### 1-1-3 高温超伝導線材の開発と解決すべき問題点

液体窒素温度を超える  $T_c$  を有する銅酸化物系の高温超伝導材料には、最初に発見された YBCO 材料[1-6]、Bi 系材料[1-7]、最も高い  $T_c$  を示す Hg 系[1-9]などがあるが、YBCO、Bi 系を除く材料は全て Hg、Tl などの毒性元素を含んでおり、広く普及を目指す材料としては好ましくない。このため、YBCO と Bi 系を用いた線材開発が進められてきた。

銅酸化物系の高温超伝導体特有の問題として、1) 小さなキャリア密度に起因する短いコヒーレンス長、2) 電子対の  $d$  波対称性、3) 2次元異方性、4) 高温動作に伴う大きな熱擾乱が挙げられる。短いコヒーレンス長に加えて  $d$  波対称性を有することから、結晶粒界の電流輸送が大きく妨げられ、バイクリスタルを用いた実験より、粒界の傾角の増大と共に、粒間の  $J_c$  は指数関数的に減少する事が指摘されている[1-11]。また、2次元異方性によって特に  $c$  軸方向のコヒーレンス長が短く、凝縮エネルギーが金属系超伝導体に比べ小さい上に、動作温度の上昇に伴う熱エネルギーが増大によって、ピン止め磁束線が熱擾乱によって容易にピンから外れて揺動する事によって損失を生じる。すなわち、 $B < B_{c2}$  の領域においても  $J_c$  が零となり実用領域が  $B_{c2}$  に比べ大きく低下する。 $J_c$  が零となる磁場を不可逆磁場  $B_{irr}$  と称する。以上より、高温超伝導体の線材化においては、結晶配向性を高度に制御する事が求められると共に、ピン力を増大し、高温・高磁場領域における  $J_c$  の低下を防ぐ必要がある。すなわち、有効なピン止め点の導入技術の確立が、より重要となる。

Bi 系超伝導体はその発見は YBCO より遅かったが、パウダー・イン・チューブ (PIT) 法を用いて、圧延・焼結を繰り返すことにより劈開・粒成長時の結晶再配列を利用した一軸配向が可能であったため比較的容易に高  $J_c$  特性を得る手法が開発され、YBCO に先んじて長尺線材化が進んだ[1-12]。しかしながら、この手法は固相反応による相変態・焼結を利用したプロセスであるため、結晶粒内部へのピン止め点の導入が難しく、磁場印加による特性低下が大きい。また、PIT 法で用いるチューブが Ag であり、線材強度も必然的に低くならざるを得ないこと、線材に占める貴金属率の高さから、コストが高止まりすること、などから、金属超伝導線材に取って代わる実用レベルの線材としての期待は必ずしも高いとは言えない。

一方、YBCO 線材は、PIT 法による線材化の試みは失敗したものの、結晶粒配向を与える方法として、基板からのエピタキシャル成長を用いる手法が開発され、近年急速に開発が進んで来た。YBCO 線材は図 1-5 に示すように、金属基板の上に、超伝導層と金属基板の反応や金属基板元素の超伝導層への拡散を抑制する酸化物中間層を配し、その上に超伝導層、安定化層を成膜する多層構造である。ここで、高特性化の重要なポイントとなる結晶粒配向を与えるには大きく 2 種の方法があり、①結晶粒が無配向の金属基板上に中間層を構成する結晶粒を 3 次元的に配向成膜し、その直上の超伝導層を直下の配向性に倣って配向させる方法、②冶金学的に配向組織を導入し易い金属を用いて基板を構成する方法に分けられる。②の代表的な例としては Goyal らがテープ状基板として開発した RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured

Substrates) 法が挙げられる[1-13]。この方法は、面心立方晶で比較的強度が高い Ni 等の合金材料を圧延と熱処理を繰り返し、再結晶化により圧延集合組織化した結晶粒配向を得ることで 2 軸配向多結晶体を形成させるものである。

IBAD 法 (Ion-Beam-Assisted Deposition) は①に含まれる方法であり、最も早く開発された方法である。気相法で MgO、YSZ などの酸化物中間層を成膜する際、結晶構造に応じて適した角度から Ar<sup>+</sup>のイオンビームを成膜面に照射することによりイオンビームに対して抵抗の少ない角度を向いた粒子以外がスパッタリングされ、面内配向を有する中間層が形成される手法である。開発初期は成膜速度が非常に遅いというデメリットのため非常に高コストであったが、近年高速 (薄膜) で高い結晶粒配向が得られる MgO 系材料が発見されたことにより、結晶粒配向性・結晶性や表面平滑性に優れていることや、基板の選択に自由度が有るため高機械強度化が図れるといったメリットが大きくなり、広く利用されるようになった。また、この方法で成膜した場合、結晶粒径が小さくなりやすく、直上に形成される超伝導層の結晶粒径も数 10 nm に保たれる。粒径が小さくなると、統計的に大傾角の弱結合粒界が線幅方向に連結しにくいため、超伝導電流が通りやすくなる効果も報告されている[1-14]。

日本では、強度や可撓性などに優れている Hastelloy® (Haynes International, Inc ; 米国) を金属基板に用いて IBAD 法で YSZ (イットリア安定化ジルコニア)、Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(GZO)、MgO を成膜した上に PLD (Pulse Laser Deposition、パルスレーザ堆積) 法で CeO<sub>2</sub> を成膜した基板を使用して REBCO (RE : Rare Earth) 線材化する手法が多く使用されている。CeO<sub>2</sub> を使用する理由としては二つある。一つ目は、TFA-MOD (Trifluoroacetate Metal Organic Deposition、三フッ化酢酸塩塗布熱分解) 法では原料溶液が酸性であるため、塗布する基板が耐酸性であることが必要である。また、CeO<sub>2</sub> 層のうち基板側の 150 nm 程の厚さ範囲では下層からのエピタキシャル成長により小さく細かい粒子が多く存在しているが、150 nm よりも上層の部分では単結晶のような大きな粒子が観察されている。これは Self-Epitaxy 現象と呼ばれている。一方、CeO<sub>2</sub> 層をスパッタリングで成膜する手法もある。また、Hastelloy® / IBAD-GZO 基板上に PLD 法にて CeO<sub>2</sub> 層を厚く成膜することにより、IBAD 法だけで高い結晶粒配向度を得る方法よりも高速で結晶粒の配向度を高めることが可能になってきている[1-15]。

本研究では、IBAD 法にて成膜した CeO<sub>2</sub> 中間層上に TFA-MOD 法にて超伝導層を成膜している。CeO<sub>2</sub> 層の高い結晶粒配向により超伝導層も高い結晶粒配向性を維持して形成され、最終的に高い臨界電流特性を有する超伝導体を形成することが可能になる。

YBCO 線材は使用する金属基板に高強度金属基板を用いることが可能なことから高機械強度を有し、成膜技術の進展とマスマプロダクション効果により金属超伝導線材並みへの低コスト化も期待出来ること、成膜後の後加工により交流損失の低減が可能であることなど多くの潜在的メリットを有しているが、金属超伝導線材に取って代わることを考えた時、最も重要なメリットが高温・高磁場でのポテンシャルの高さであ

る。Bi系とは異なり、超伝導層の成膜手法にも制約が少ないため、液相法・気相法の多様なプロセスが適用可能であり、様々な成膜手法・材料を用いて磁束ピン止め点導入による磁場中特性向上の試みがなされている[1-16, 1-17]。これらの高い将来性から、YBCO線材は次世代の超伝導線材として実用化への期待が非常に高く、世界中で熾烈な線材開発競争が繰り広げられている。現在は自己磁場特性・長尺化の流れが一段落し、実際に必要な機器用特性である磁場中特性とコストに関する開発がクローズアップされてきており、更なる成膜プロセスの開発が必要である。

磁場中特性の向上には、磁束のピン止め点となる欠陥や非超伝導相粒子を超伝導層に導入することが効果的であるが、その導入法は多岐にわたる。超伝導層成膜後に重粒子線を照射することでその部分の超伝導を破壊し、照射方向に向けたロッド状のピン止め点を導入する方法と超伝導層成膜時に欠陥を導入する手法があるが、重粒子線照射はコストの面で実用化には遠く、現在は超伝導層成膜時に欠陥・非超伝導相粒子を導入する手法が一般的である。

次節では、YBCO線材の各成膜手法の特徴とピン止め点の導入による磁場特性向上の試みについて説明する。

#### 1-1-4 各種成膜法による人工ピン導入

YBCO線材の製造で利用されている超伝導層の成膜プロセスは、気相法と液相法に大別される。気相法は主に真空中で様々な手法により目的の材料を成膜エリアに運び、基板上に堆積する手法であり、パルスレーザー蒸着法(PLD法)、化学蒸着法(CVD法)に代表される。液相法は融液・溶液を基板に塗布し、必要に応じて熱処理を施し目的の膜を得る手法で有り、YBCO線材のプロセスにおいては溶液法である有機酸塩堆積法(MOD法)が代表例である。本節では、人工的にナノ欠陥を形成する人工ピン(Artificial Pinning Center: APC)導入のための代表的なプロセスについて、その特徴とともにピン止め点導入の試みについて概説する。

##### (1) パルスレーザー蒸着法 (PLD法)

パルスレーザー蒸着法 (Pulsed Laser Deposition method : PLD method)は雰囲気調整した成膜室内に設置したターゲット上に、レーザーパルス光を集光し、レーザーのエネルギーによって励起されはじき飛ばされたターゲット物質を、対面に置かれた基板上に積層させて成膜する方法である。元々は主に金属薄膜や半導体等の製造に使われた技術である。PLD法の長所としては、①超伝導酸化物のような多元系成分でも、組成や膜厚の制御性が良い、②ターゲットを交換するだけで異種材料による積層構造や、人工的な格子を形成することが可能、③成膜室は閉空間であるため、外部からの汚染を防ぐことができ、高純度膜を作製することができる、などが挙げられる。このことから、酸化物超伝導テープ線材で言えば、超伝導層だけでなく中間層の成膜にも用いられる手法である。 $J_c$ 特性としては、 $3 \text{ MA/cm}^2 (77 \text{ K})$ 以上の高い特性が得られている。しかしながら、一般的に成膜速度が遅いこと、真空設備を必要とすることからイ

ニシャルコストが高くなるうえ、原料の収率が低いことなども加えて、高コストになる。さらに、厚膜化にともない結晶粒の配向性が低下することから膜厚向上による通電特性の向上が考えにくい。一方で、高出力レーザーを用いることによって成膜速度を大きく向上させた報告もある[1-18]。

さらに高  $J_c$  化に関しては、Los Alamos National Laboratory (LANL) で最下層の金属基材を研磨することで平坦性を向上し、基材元素の拡散防止対策として  $Al_2O_3$  層を成膜した基板上に後述の IBAD 法によって  $MgO$  を成膜して結晶粒の面内配向性を向上させた上に、超伝導層を  $4.5 \mu m$  厚を成膜させる方法がある。この方法では、 $J_c = 1.7 \times 10^6 MA/cm^2$ 、 $I_c = 720 A/cm-w$  を超える高特性線材が開発されている[1-19]。なお、単位  $A/cm-w$  は線材  $1 cm$  あたりの臨界電流値を示す。後述する通り、YBCO 線材は金属基材に比べ超伝導層の割合が数%と薄く、現状の典型的な線材構成では線材全体の厚さは超伝導層の厚さよらずほぼ一定値と見なすことが出来る。従って、線材の実用性能を示す指標として、線材の単位幅あたりの臨界電流値が慣例的に用いられている。

上記の方法で成膜された REBCO は螺旋成長 (Spiral Growth) により結晶成長するため、結晶中心に螺旋転移を有し、膜厚方向に長いロッド状の粒子となる。ピン止め点の導入においては、 $BaZrO_3$  等の非超伝導相粒子をターゲットに混入し、同時に結晶成長させる手法が効果的であることが知られている[1-20]。BZO は超伝導相粒子結晶成長表面で拡散を経由した二相協調成長により、 $5-10 nm$  の直径の微細なナノロッドとなって超伝導相粒子内に微細分散作製し、螺旋転移・結晶粒界とともに膜厚に平行方向にピン止め効果をもたらすピン止め点となる[1-21]

## (2) 化学気相蒸着法 (CVD) 法

化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法は、薄膜を構成する原子を含む化合物ガスを原料としており、基板付近での化学反応を利用して成膜する方法である。大きく分けて大気圧 CVD 法と減圧 CVD 法があるが、酸化物高温超伝導線材に関しては主に後者が用いられている。さらに、有機金属を用いる方法は MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法と呼ばれている。従来は固体原料を使用していたが、近年では液体原料を用いることにより、液体表面積に比例する蒸気種の発生速度を一定にすることが可能となり、得られた超伝導線材の長尺均一性が著しく向上した報告が見られる[1-22]。この方法は、リアクタ (蒸発・反応容器) を増やすことで高速成膜が容易に行うことができる一方で、予想外の化学反応が起きてしまう恐れがある。

この手法を採用している米国 SuperPower 社では、 $MA/cm^2$  級の  $J_c$  を有する線材の作製に成功しており、最近では数百  $A/cm-w$  級の長尺線材を製造・販売するほどの成果を挙げている[1-23, 1-24]。

ピン止め点の導入においては、気相法であるという点で結晶成長方式が似ていると考えられるため、PLD と同様、BZO が代表的な材料として用いられており、ナノロッド形状のピン止め点として導入される[1-22]。



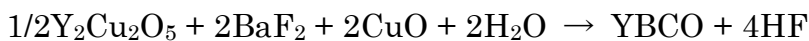
### (3) 有機酸塩塗布熱分解 (MOD) 法

有機酸塩塗布熱分解(Metal Organic Deposition : MOD) 法は、ナフテン酸塩等の金属塩を有機溶媒に溶解した溶液を原料とし、その溶液を基板に塗布した後、乾燥・仮焼と呼ばれる熱処理を行ってアモルファス前駆体膜を作製する。その前駆体膜をさらに高温で熱処理することによって超伝導相粒子へと結晶化(本焼)させる方法である。この方法は、非真空プロセスであることから装置コストの低減が、塗布によるため材料収率が高いことから材料コストの低減が、それぞれ期待できる上、溶液の調製によって組成を容易に変えることができるという利点がある。様々な溶液を用いた方法が提案・開発されているが、低温で、安定な  $\text{BaF}_2$  を含む前駆体膜を経由する TFA-MOD 法が、廃液や中間層材料への制限などの問題はあっても高い特性が低コストで得られるため、現在の主流である。

TFA-MOD 法は米国の Gupta 等によって初めて開発され[1-25]、M.I.T.の McIntyre 等によって  $\text{MA}/\text{cm}^2$  級の  $J_c$  を有する線材の作製に成功した[1-26]。その後、日米欧で盛んに研究が行われ、 $3 \text{ MA}/\text{cm}^2$  級の高い  $J_c$  値が得られるようになっている[1-27, 1-28, 1-29]。

仮焼工程では酸素雰囲気下で熱処理を行うことで塗布膜中の有機成分を分解すると同時に  $\text{BaF}_2$  等のアモルファス前駆体膜を形成する。次に、結晶化温度での熱処理は不活性ガスと低分圧酸素の混合ガスを用いて水蒸気ガスを導入し、 $\text{BaF}_2$  の分解反応を進め、REBCO 超伝導結晶と格子定数の整合度の良い  $\text{CeO}_2$  等の中間層付きの結晶粒配向基板との界面からエピタキシャル成長させることによって超伝導結晶層を得る。

この手法における本焼時の結晶化反応として、以下の式が提唱されている[1-30]。



表面から水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )ガスを膜内に拡散させ  $\text{BaF}_2$  と反応させ、 $\text{HF}$  として排出するコンバージョンキネティクスにより結晶化すると考えられている。このことが前駆体膜表面からの REBCO 結晶の均一核生成を抑制し、中間層上からのエピタキシャル成長により反応が進むと理解されている。

TFA-MOD 法の場合、塗布・仮焼工程と本焼工程の二段階熱処理工程を行っている。そのため、特性向上を目的とした新しい工程をプロセスに導入しやすい。実際、これまでの研究において、仮焼工程と本焼工程の間に中間熱処理工程を加えることで、超伝導相の均一性向上とともに特性が向上したという報告がある[1-31]。本研究においても特性向上のために中間熱処理工程を導入した。

また、人工ピン止め点に関しては、TFA-MOD 法で作製した線材は、殆どの場合には直径数十 nm 程度の常伝導体微粒子を超伝導層内に分散させ、3 次元的なピン止め点とする。TFA-MOD 法の場合は、塗布・乾燥・仮焼後の前駆体膜(酸化物及びフッ化物で構成されている濃厚環境相)からの体積拡散による中間層表面からのエピタキシャル成長であり、ピン止め点としての常伝導相結晶と超伝導相結晶の生成・成長がそ

それぞれ独立した生成反応で進むことから、その分散及びサイズの制御は困難であり、未だ確立されていない。少なくとも電気炉内の環境(温度、圧力、雰囲気、成膜時間等)によって微粒子のサイズや分散均一性が変わり、また、特性が大きく変わることが予想できる。それらをコントロールすることが通電特性向上にとって重要になる。テープ線材に対して、いかなる磁場印加角度にも耐えるには単純に磁場印加角度に対して異方性を小さくすることが重要である。また、ピン止め点のサイズは熱処理条件によってコントロールできるので、熱処理を適正な条件にて行うことでピン止め力の向上も見込める。さらに、TFA-MOD 法により作製した場合、3 次元的微粒子ピンを超伝導層に分散させる手法は非常に効率的で、高特性が見込める手法であると考えられる。そこで、本研究では TFA-MOD 法により作製した超伝導層内に 3 次元的微粒子ピンを分散させる手法を研究・開発することにした。

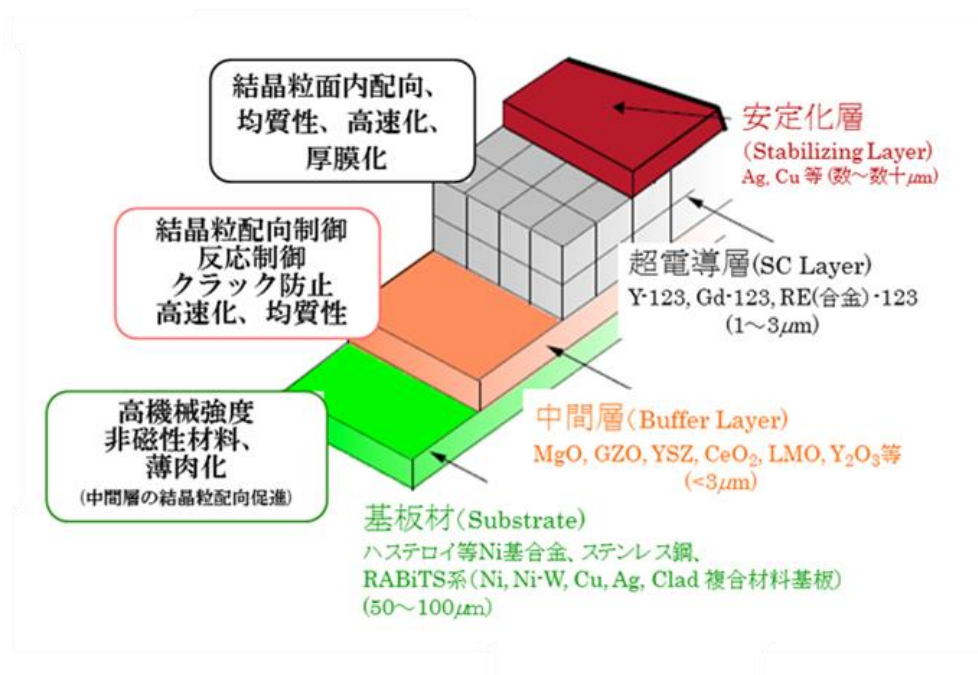


図 1-5 REBCO 系超伝導線材の構造

### 1-1-5 イットリウム系超伝導線材開発の必要性

現在、液体窒素温度で運転可能な超伝導機器への応用が期待されている REBCO 超伝導線材の実用化に向けた研究開発日米欧韓を中心に精力的に行われている。更に、この REBCO 超伝導線材は単位長さ・特性当たりの線材コスト低減、高強度金属テープ基板を用いる事による高機械強度特性といった長所を併せ持つ線材であることから高温酸化物超伝導線材の中でも特に期待されている。表 1.1 に超伝導技術を利用した応用例についてまとめた。超伝導技術は種々の分野で応用されている。エネルギー貯蔵として使用する SMES や、発電分野では核融合マグネットや発電機が重要技術として開発が進められている。また、超伝導技術の導入により MRI は飛躍的に発展、

性能向上した。これらの線材応用の分野では NbTi や Nb<sub>3</sub>Sn、さらに Bi 系 Ag シース線材などを中心に開発が進められてきた。しかしながら、 $T_c$  の低さや磁場中特性の低下などから冷媒には液体 He の使用が必須となり、取り扱いが困難なこと、He 供給の逼迫、高コストなどの問題がある。そこで、近年では  $T_c$  が液体 N<sub>2</sub> 温度を越え、低コスト、磁場中高電流特性及び高機械強度、抵交流損失などの高いポテンシャルを有している REBCO 高温超伝導材料を用いて、送配電ケーブルや変圧器などを超伝導化する研究開発が世界中で進められている。(公財)国際超電導産業技術研究センター、超電導工学研究所(ISTEC-SRL) や(株)フジクラ、(株)SWCC 昭和電線ホールディングスをはじめとする国内の研究開発では臨界電流の向上が進んでおり、SuperPower 社や American Superconductor 社をはじめとする米国では、線材の長尺化技術の進歩が著しい[1-32]。また近年では韓国においても SuNAM 社が精力的に線材開発を進めている現状にある。

これらの長尺線材を用いた超伝導コイル、ケーブルの試作および試験も行われ始めている。しかし、超伝導線材の実用化には、現状では薄い膜厚にて結晶性の良い膜が得られているが、これは超伝導層のみの断面積にて評価した  $J_c$  についての結果であり、超伝導層だけでなく保護層・中間層・基板を含めた線材全体の断面積で臨界電流( $I_c$ )を除いて評価する  $J_e$  を向上させ、実用線材としての高性能化を図る観点からは線材全体に通電可能な  $I_c$  を向上させる必要がある。

表1.1 超伝導技術を利用した応用例

応用分野	技術	機器	超伝導現象
エネルギー・ 電力分野	エネルギー貯蔵	SMES	完全導電性
	送変配電	電力ケーブル	
		電力用変圧器	
	発電	発電機	抵交流損失
核融合用マグネット			
産業・輸送分野	輸送用機器	船用・車載用モータ	完全導電性
	磁場応用	磁気浮上式鉄道用	強磁束ピン ニング効果
		変圧器	抵交流損失
診断分野	直流マグネット 応用	MRI	完全導電性 (低遮蔽磁場)
医療分野		NMR	
		重粒子線加速器 (ガントリー、 ビームラインを含む)	

## 1-2 本研究の目的

酸化物系高温超伝導材料は臨界温度が高く、これまでの Nb 系低温超伝導材料では 4.2 K の液体ヘリウム温度での応用に限定されていた。本研究では高温超伝導線材の中でも磁場特性及び機械強度が高いことを特徴としている REBCO 系超伝導線材の特性向上を目指し、また、作製プロセスが簡易で低コスト化が期待されている TFA-MOD 法を選択し、さらなる磁場特性向上を目的に人工ピン止め点を導入するプロセス技術の適正化を検討した。本研究では、従来型の TFA-MOD 法を基本に、塗布・乾燥・仮焼工程と REBCO 相の結晶化のための本焼工程の 2 段熱処理工程の中で、特に、本焼工程の昇温工程中に中間熱処理工程を導入した改良型 TFA-MOD 法を開発し、特性向上を目指した。

本研究では、これまでの研究成果を参考に、本焼工程中に導入した中間熱処理工程及びその後の昇温工程における熱力学的平衡論及び膜内ガス拡散・反応・結晶成長等の速度論を各工程中の急冷(クエンチ)実験での XRD 及び SEM,TEM による断面観察結果とともに、中間熱処理工程の速度論に関して、新しく物理モデルを構築し、数値解析でのシミュレーション結果を用いて、各工程のプロセス条件(温度、雰囲気、時間等)の適正化を検討した。また、得られる改良型 TFA-MOD 法の適正条件を基に短尺(約 5 cm 程度)試料で IBAD-PLD 中間層付き金属基板上に超伝導層を成膜し、銀安定化層の積層工程、酸素導入熱処理工程を施した試料の超伝導特性評価し、 $J_c$ 、 $I_c$ 、印加磁場( $B$ )、角度( $\theta$ )および温度( $T$ )に対する依存性など実用上重要となる超伝導特性を向上するためのプロセス条件の適正化を行った。さらに、短尺線材における知見をもとに、超伝導線材の実用化の観点から大型バッチ炉を用いた 200 m 級の長尺線材プロセスに展開した。以上により、実用レベルの高性能・低コスト線材作製プロセス技術を開発することを本研究の目的とした。

さらに、得られた高磁場特性を有する超伝導線材の応用の一例として、マグネットをはじめとする超伝導機器の小型化や高効率化に不可欠となる電流リードへの適用について検討し、今後の応用・実用化のための課題と解決策の指針を示すことを目的とした。

## 1-3 本論文の構成

本論文は本章を含めて全六章から構成される。簡単な各章の内容について以下に記述する。

第一章においては本研究の背景として超伝導の歴史や基礎的な現象について述べる。また、超伝導線材の応用について述べる。本論文で研究対象とした、「人工ピン止め点導入イットリウム系超伝導体」を選定した経緯について説明する。また、TFA-MOD(Tri-Fluoro Acetate Metal Organic Deposition: TFA-MOD)法などの線材作製についても詳述する。

第二章では、第一章で紹介した高温超伝導線材作製プロセスのなかで、高真空装置が不要で、且つレーザ等の高エネルギー源を必要としないことから、低コスト線材作製が期待されている TFA-MOD 法の反応機構解明のための実験を実施し、平衡論及び速度論的検討を行った。

TFA-MOD 法は溶液を中間層付き金属基板上に塗布し、乾燥・仮焼する塗布仮焼工程と、得られた前駆体膜をさらに YBCO 系酸化物 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) に反応生成させる本焼工程の 2 工程と YBCO 相結晶化後の銀層等の安定化層の成膜と酸素アニールにより非超伝導相酸化物である正方晶 (tetragonal:  $\delta > 0.5$ ) を超伝導相である斜方晶 (orthorhombic:  $\delta < 0.5$ ) 生成のための酸素導入熱処理工程により YBCO 系酸化物高温超伝導線材が作製される。第二章では、塗布・乾燥・仮焼工程と、本焼工程について検討を行った。

第三章では、第二章で得られた知見を基に、超伝導特性の高性能化を目指して、YGdBCO 相結晶化、銀安定化層の成膜及びその後の酸素導入を含めた全本焼工程を施した 5 cm 程度の短尺試料を小型チューブ炉等を用いて作製し、臨界電流( $I_c$ )-印加磁場( $B$ )-温度( $T$ )-印加角度( $\theta$ )特性を評価し、高い超伝導特性条件を得るための作製プロセス適正化条件を検討した。第三章で得られた結果及び知見を第四章で検討する長尺超伝導線材作製プロセス条件の適正化に反映し、実用化に適する線材作製プロセス開発に資することを目的とした。

第四章では、第二章および第三章における短尺試験試料を用いた実験で得られた知見を活用・発展させ、長尺線材を作製するためのプロセス条件の適正化を検討するとともに、その超伝導特性を評価して実用化可能性について検討した。本論文における長尺線材は、世界でも類を見ない大型バッチ式プロセスによる。第二章、第三章で明らかにした線材作製プロセス条件を大型バッチ式電気炉における本焼にフィードバックし、長尺線材作製特有の課題を解決してから 100 m 級長尺線材を作製した。また、本論文の主目的である磁場中特性向上について、実験結果を詳細に考察した。

第五章では、人工ピン止め点導入 YGdBCO 超伝導テープ線材の応用可能性について述べた。様々な応用機器の中で電流リードに着目し、設計の段階から、試作・評価まで行い、超伝導テープ線材の応用可能性について言及した。

第六章において本論文の総括と展望について述べた。

## 第一章の参考文献

- [1-1] H. Kammelingh Onnes, Akad. Van Wetenschappen : 14 (1911) 818
- [1-2] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit : Phys. Rev. 95 (1954) 1435
- [1-3] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer : Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- [1-4] J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B64 (1986) 189
- [1-5] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka : J. Appl. Phys. 26 (1987) L1
- [1-6] M. K. Wu, J. R. Ashbum, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- [1-7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209
- [1-8] S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers : Phys. Rev. Lett.60 (1988) 2539
- [1-9] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gno, H. R. Otto : Nature 363 (1993) 56
- [1-10] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J. : Nature. 2001 ; 410 : 63–64
- [1-11] R. Held, C. W. Schneider and J. Mannhart : PHYSICAL REVIEW B 79, 014515 2009
- [1-12] R. Zhou, W.L. Hults, R.J. Sebring, J.F. Bingert, J.Y. Coulter, J.O. Willis, J.L. Smith : Physica C, 255 (1995) 275-280
- [1-13] Oak Ridge National Laboratory (ORNL) : DOE Annual Peer Review (2003)
- [1-14] Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara : Physica C, 371 (2002) 43
- [1-15] T. Muroga, T. Watanabe, S. Miyata, H. Iwai, Y. Yamada, Y. Shiohara, T. Kato, T. Sugawara and T. Hirayama : Physica C, 392-396 (2003) 796
- [1-16] T. J. Haugan, P. N. Barnes, T. A. Campbell, J. M. Evans, J. W. Kell, L. B. Brunke, J. P. Murphy, C. Varanasi, I. Maartense, W. Wong-Ng and L. P. Cook : IEEE Trans. Appl. Supercond, 15, 2, 2005
- [1-17] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama and Y. Shiohara : Appl. Phys. Express, 2 (2009) 023002
- [1-18] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka : Appl. Phys. Let. 69 12 (1996) 1795
- [1-19] S. Kreiskott, P. N. Arendt, J. Y. Coulter, P. C. Doweden, S. R. Foltyn, B. J. Gibbons, V. Matias and C. J. Sheehan : Ext. Abst. Int. Workshop on Coated Conductors for Application, Orta S. Giulio, Italy (CCA2003)
- [1-20] Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, I. Ono, Y. Takai, M. Yoshizumi, T.

- Izumi and Y. Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond, 21, 3, 2011
- [1-21] Kaname Matsumoto and Paolo Mele : Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 014001 (12pp)
- [1-22] V. Selvamanickam, et al. : Physica C, 333 (2000) 155
- [1-23] V. Selvamanickam, A Xu, Y Liu, N. D. Khatri, C. Lei, Y. Chen, E. Galstyan and G Majkic : Supercond. Sci. Technol. 27 (2014) 055010
- [1-24] Superpower 社ホームページ <http://www.superpower-inc.com/>
- [1-25] A. Gupta, R. Jagannathan, E.I. Cooper, et al., Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2077.
- [1-26] P.C. McIntyre, M.J. Cima, M.F. Ng : J. Appl. Phys., 68 (1990) p 4183
- [1-27] T. Izumi, M. Yoshizumi, M. Miura, K. Nakaoka, Y. Sutoh, Y. Ichikawa, S. Miyata, A. Ibi, H. Fukushima, T. Itoh, T. Takahashi, Y. Aoki, T. Koizumi, A. Kaneko, T. Hasegawa, Y. Yamada, and Y. Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond., 19,(2009)
- [1-28] M. W. Rupich, X. Li, C. Thieme, S. Sathyamurthy, S. Fleshler, D. Tucker, E. Thompson, J. Schreiber, J. Lynch, D. Buczek, K. DeMoranville, J. Inch, P. Cedrone and J. Slack : Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 014015
- [1-29] X. Obradors and T. Puig : “Coated conductors for power applications : Supercond. Sci. Technol. 27 (2014) 044003 (17pp)
- [1-30] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi and Y. Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond, 13, 2, pp. 2516-2519, 2003
- [1-31] Y. Takagi, Y. Takahashi, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, N. Akagi, S. Takahashi, T. Izumi, Y. Shiohara : Physics Procedia, 27 ( 2012 ) 200 – 203
- [1-32] M. W. Rupich, X. Li, C. Thieme, S. Sathyamurthy, S. Fleshler, D. Tucker, E. Thompson, J. Schreiber, J. Lynch, D. Buczek, K. DeMoranville, J. Inch, P. Cedrone and J. Slack : Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 014015

## 第二章 TFA-MOD 法における中間熱処理工程導入時の反応機構に

### 関する実験的検討と平衡論および速度論的考察

#### —微細分散人工ピン導入のための基礎検討—

線材作製プロセスとして本研究で採用した TFA-MOD 法に関して、塗布・仮焼工程及び本焼工程における反応機構について実験と理論的考察によって明らかとし、磁場中特性向上のために必要となる均一に分散したナノ欠陥の導入を可能とするプロセス条件について検討した。特に、先行研究でその有効性が示されている本焼時に中間熱処理工程を導入するプロセスに着目し、中間熱処理工程導入時の反応機構について平衡論および速度論的観点から考察し、プロセス条件適正化のための基本となる考え方としてまとめた。中間熱処理は、本焼の初期段階において通常の結晶化温度よりも低い温度で一定時間保持する処理であり、これまで  $J_c$  向上のための有効性は実験的に示されている[2-1]。しかしながら、その反応機構が未解明であり、プロセス条件も様々なパラメータを試行錯誤的に調整せざるを得なかった。本成果によって適正な条件を理論的根拠をもとに調整することが可能となり、高性能線材実現のための重要な知見である。本研究では本知見をもとにさらに、磁場中性能向上を目指した人工ピン止め点(Artificial Pinning Center : APC)導入のためのプロセスの検討へと展開した。

#### 2-1 塗布・乾燥・仮焼工程

塗布・乾燥・仮焼工程は、所定の金属元素(Y, Ba, Cu 等)を含む有機酸塩をアルコール系溶媒に溶かして得られた溶液を中間層付き金属基板上に塗布し、乾燥・仮焼を施すことにより、酸化物超伝導相に反応生成させるための前駆体膜を基板上に形成する工程である。この工程での課題としては、最終的な電流輸送特性に大きく影響を及ぼす気泡の発生がある。塗布・乾燥・仮焼工程における超伝導特性低下の原因を明確にして無くしていくことが重要である。

溶液の塗布法について、本研究では以下の二つの手法を採用した。すなわち、長尺線材に連続して塗布を行う事が可能となるディップコート法と短尺線材においてより均一な膜厚形成できるスピコート法である。前者は、長尺線材の基礎プロセスとして不可欠であるが、短尺を用いた検討では、より制御性に優れる後者の塗布法も合わせて採用した。本節では、これら二つの手法について、前駆体膜形成において重要となる、均一な膜厚形成のための条件を調査した結果について述べる。

実験では、YBCO 相の構成元素である金属元素を含む有機酸塩として、三フッ化酢酸塩及びオクチル酸塩をアルコール系溶媒に溶解させた溶液を、ディップコート法あるいはスピコート法により中間層付き金属基板上に塗布し、乾燥後、仮焼工程の熱履歴を施し、仮焼膜(前駆体膜)を形成した。塗布膜厚に関しては、前駆体膜生成後、



膜試料を誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)を用いた ICP-AES (ICP - Atomic Emission Spectrometry)法で金属元素を同定・定量化を行い、特に、Y 元素濃度(量)を分析し、本焼後、YBCO 相を生成した時の膜厚を密度から逆算して求めた。なお、分析用試料は仮焼終了後の前駆体膜を所定の面積に切り出し、20 mL の硝酸水溶液(0.1 mol/L)に溶解し、上記 ICP-AES 分析に供した。得られた Y 濃度 (mg/L)からモル量(物質質量)を算出し、Y のモル量が YBCO 相のモル量に等しいと仮定し、次式から膜厚を求めた。

$$\text{膜厚(cm)} = Y(\text{mol}) \times 666.19 (\text{g/mol}) / 6.365 (\text{g/cm}^3) / \text{面積}(\text{cm}^2) \quad \dots \dots (2-1)$$

ここで、666.19 (g/mol) 及び 6.365 (g/cm<sup>3</sup>)は、それぞれ YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>相のモル重量及び密度の値である。

また、仮焼後及び後述する本焼後(中間熱処理後及び高温結晶化処理後)の試料を透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM)による断面観察も行い、膜厚を実測した結果と比較して、ほぼ一致することから、本研究では膜厚の測定は主として ICP-AES 法により行った。

### 2-1-1 ディップコート法

ディップコート法は量産性への展開、長尺線材への展開が可能で、コーティング溶液の使用量が少なく、歩留りが高く高効率であるという特徴を有する。

ディップコート法は以下の4工程で構成されている(図2-1)。

- ① コーティング溶液中に基板(中間層付き金属基板)を浸漬する(Dipping)。
- ② 溶液の粘性、表面張力、濡れ性、重力と、速度を調整して引き上げる(Pulling)。
- ③ 基板の引き上げ速度を制御し、溶液の粘性等と付着液の流下させる重力との関係から、塗布膜厚を調整する(Coating)。
- ④ 乾燥(Drying)、焼成により、溶媒等を除去し、薄膜を形成する。

なお、厚膜作製にはこの①～④の工程を繰り返す。

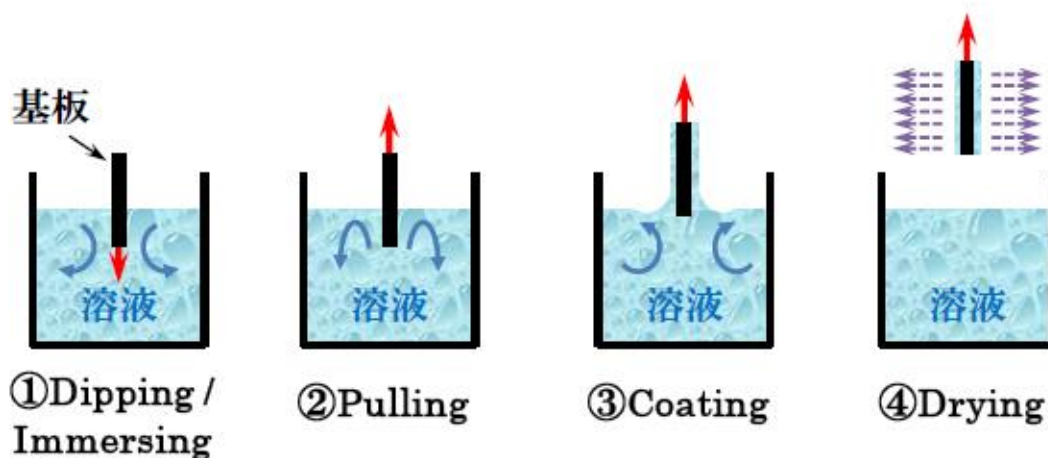


図 2-1 ディップコート法の各工程の概略図

ディップコート法による塗布膜厚は、溶液の流下、溶媒の蒸発による粘性の増大とのバランスに依存し、一般的に引き上げ速度が速いと厚い膜になり、遅いと薄い膜になる[2-2, 2-3]。

引き上げ速度( $V$ )が速く、コーティング溶液の粘性( $\eta$ )が高い場合、膜厚( $d$ )は粘性抵抗と重力( $g$ )のバランスで主に決定され、次式で表わされる。

$$d = C \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} \quad \dots \dots (2-2)$$

ここで、 $C$  は係数、 $V$  は引き上げ速度、 $\eta$  は粘性係数、 $\rho$  は塗布溶液密度、 $g$  は重力加速度、 $\gamma$  は気液界面エネルギーである。

なお、粘性係数( $\eta$ )の単位は、SI 単位系で  $Pa \cdot s$  (パスカル秒) が用いられる。動粘性係数 ( $\nu$ )は  $\nu = \eta/\rho$  で表される。表面張力( $\gamma$ ) は、 $mJ/m^2$  あるいは SI 単位系で  $N/m$  を用いる。

カチオン組成比を 1.0 : 1.5 : 3.0 に調整したコーティング溶液を用い、ディップコート法を用いて、中間層付き金属基板上に塗布・乾燥後、仮焼を施した膜の膜厚を測定するとともに、膜の外観を観察した。(2-2)式に示すように、ディップコート法により塗布された膜の膜厚は引き上げ速度とコーティング溶液の粘性係数が大きく影響し、ほぼ引き上げ速度の 1/2 乗に比例することが予測される。このことから、コーティング溶液の金属濃度を調整し、溶液の粘性係数を変化させ、引き上げ速度と塗布膜厚の関係を求めた。結果を図 2-2 に示す。結果から、引き上げ速度を速くすることにより、塗布膜厚は(2-2)式の関係と一致して、1/2 乗則にしたがって増大することが確認できた。また、金属濃度を高くすることにより、粘性係数が高くなり、同一の引き上げ速度で膜厚が厚くなる結果が得られた。

ここで、図 2-2 の縦軸の膜厚は本焼後の膜厚であり、塗布された溶液の膜厚ではないことから、金属濃度に比例して本焼後の膜厚から塗布膜厚への換算値は厚くなることを考慮して、(2-2)式の妥当性を検討した。

図 2-2 に示されている測定結果の中で、金属濃度が 0.9 mol/L(粘性係数: 11.8 cP)の溶液の値を代入して得られた近似式から(2-2)式中の定数を求めると、 $C = 0.236$  の値が得られた。

$$d = 0.236 \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} \quad \dots \dots (2-3)$$

図 2-2 中に実線で(2-3)式の計算式から得られる膜厚の結果を記載した。同様に粘性係数が測定されている金属濃度が 1.3 mol/L (粘性係数: 39.4 cP)の溶液の塗布膜厚の結果を(2-2)式に粘性係数の値を代入して求めた膜厚と引き上げ速度の関係も同図中に実線で記載した。なお、他の金属濃度のコーティング溶液に関しては粘性係数が測定されていないので、実験結果の近似として、点線で記載した。

実験結果と比較すると、(2-3)式で推定した塗布膜厚の結果とほぼ等しいことが判明した。このことから、本研究のように数 m/h と引き上げ速度が遅い場合においても、(2-1) 式がディップコート法による塗布膜厚の推定式として有効であることが認めら

れた。

なお、図 2-2 中の縦軸のコーティング膜厚は MOD プロセス終了後の膜組成の ICP 分析の結果から YBCO 相の密度から逆算した塗布膜厚であり、実際のコーティング溶液塗布膜厚を与える(2-2)式にその変換係数を考慮した定数が  $C=0.236$  であることに注意が必要である。

図 2-4 及び図 2-5 の TG 測定の結果から、一回塗布膜厚を厚くすると仮焼時のガスの発生速度が高くなり、急激なガス発生に伴い気泡等の欠陥が生じる可能性が示唆された。上記(2-2)式に準じて、コーティング溶液の粘性係数を高くし、引き上げ速度を速くすると厚膜が形成されることから、金属濃度の異なる溶液で粘性係数を変化させるとともに、引き上げ速度を変化させて、1 回塗布膜厚を変化させた膜の表面の外観を観察した。気泡が観察された膜に関して、図 2-2 のプロットに△印で示した。また、典型的な気泡の観察結果を図 2-3 に示す。金属濃度が 1.3 mol/L の溶液を用いて、引き上げ速度が 1.5 m/h と 5.0 m/h と異なり、塗布膜厚がそれぞれ 0.221  $\mu\text{m}$  と 0.481  $\mu\text{m}$  と異なる膜の表面の観察結果から、塗布膜厚が厚い(引き上げ速度が速い)場合には気泡の発生が観察された。このことから、本研究で使用したコーティング溶液では一回塗布・乾燥・仮焼の工程に関して嵩密度の高い均一な膜を得るためには、塗布膜厚を約 0.15 ~0.2  $\mu\text{m}$  に調整することが重要であることが判明した。

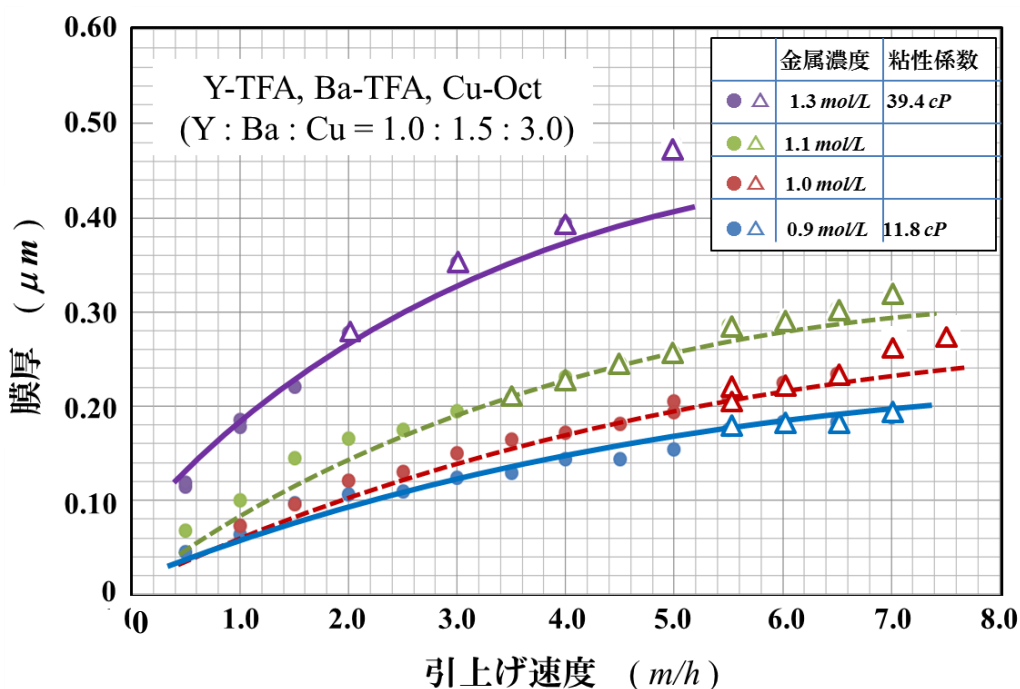
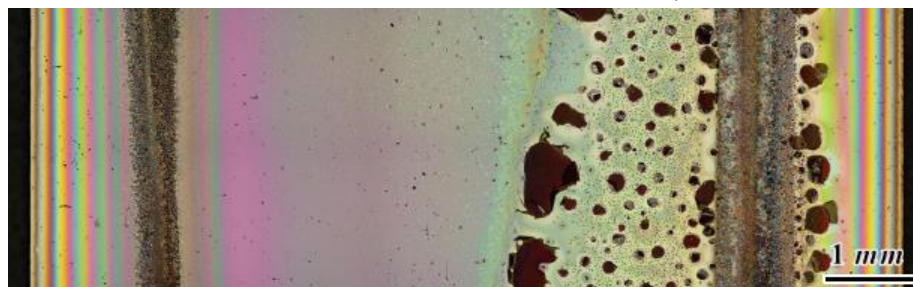


図 2-2 金属濃度を変化させることにより、粘性係数を変化させたコーティング溶液をディップコート法により塗布した膜の引上げ速度と膜厚の関係。図中△印のプロットは気泡等の欠陥が観察された膜である。但し、膜厚は本焼後の膜厚で測定した結果である。



(a) 引上げ速度: 1.5 m/h (0.221 μm)



(b) 引上げ速度: 5.0 m/h (0.481 μm)

図 2-3 ディップコート法において引上げ速度を変化させて塗布した膜の外観写真。引上げ速度が速く、膜厚が厚い膜では気泡の生成が観察される。

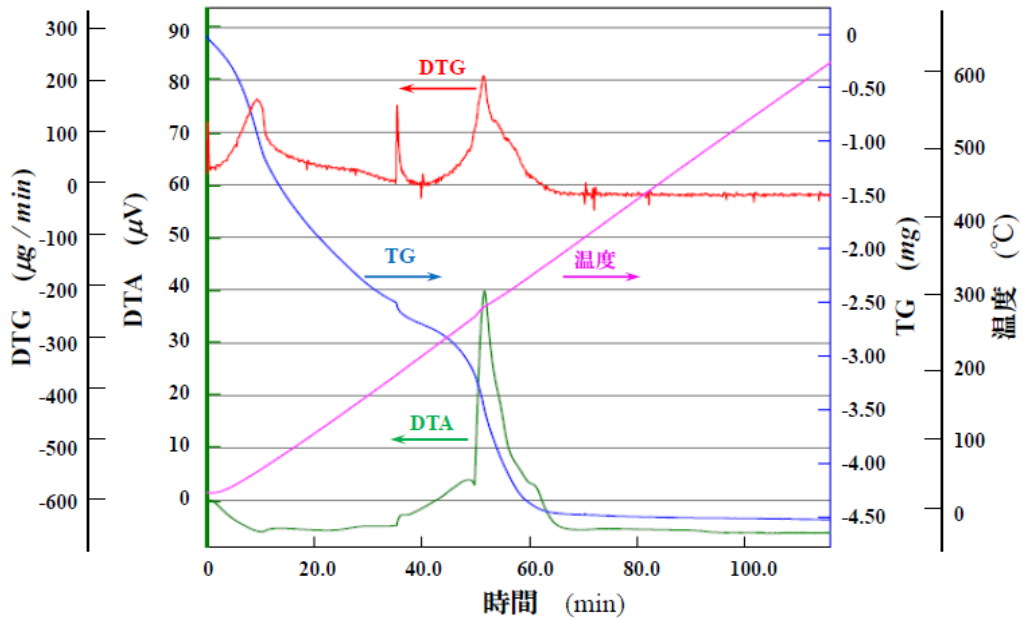


図 2-4 質量(5.31 mg)のコーティング溶液の TG  
及び示差熱分析 (DTA)結果。

溶液：濃度(1.3 mol/L)、金属元素組成比(Y-TFA: Ba-TFA: Cu-Oct=1.0:1.5:3.0)

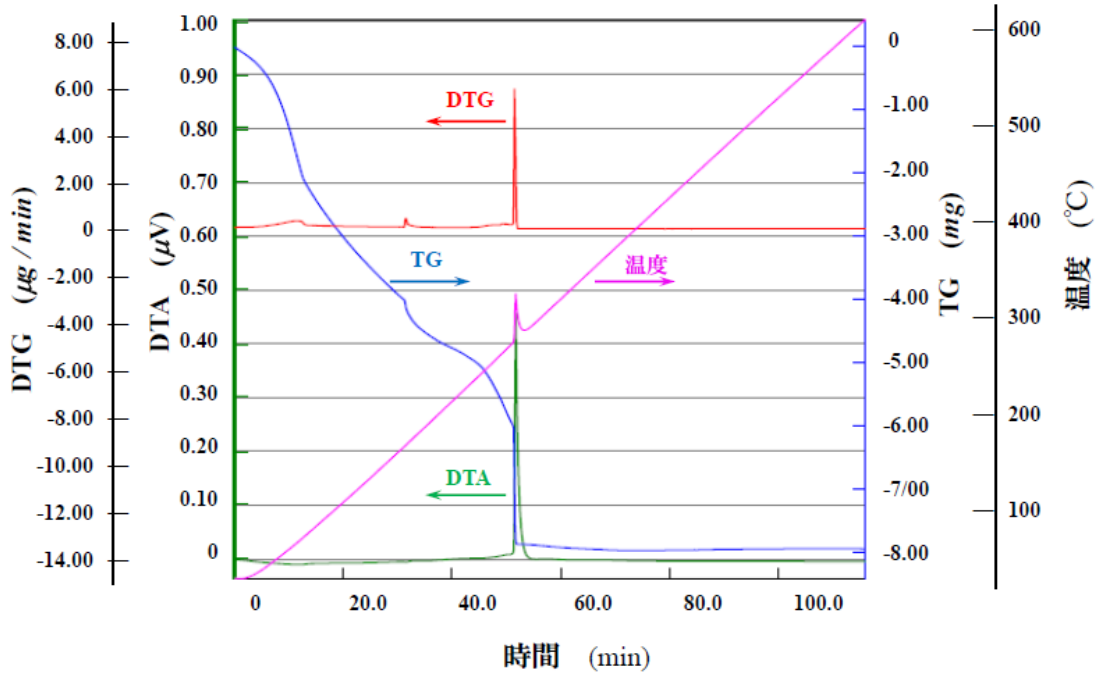


図 2-5 質量(9.32 mg)のコーティング溶液の熱重量測定(TG)  
及び示差熱分析 (DTA)結果

溶液：濃度(1.3 mol/L)、金属元素組成比(Y-TFA: Ba-TFA: Cu-Oct=1.0:1.5:3.0)

## 2-1-2 スピンコート法

スピンコート法は半導体製造工程で広範囲に使用されている薄膜製造法であり、基板材を高速回転させることにより、滴下した溶液を遠心力により平滑な薄膜を得る方法であり、回転速度が速いほど塗布生成される薄膜は薄くなる。

図 2-6 に示すスピンコート法は以下の 4 工程で構成されている。

- ① 基板(中間層付き金属基板)上にコーティング溶液を滴下する。
- ② 基板回転速度を上げる。
- ③ コーティング溶液を遠心力で除去する。
- ④ 乾燥、焼成により、溶媒等を除去し、薄膜を形成する。

なお、厚膜作製にはこの①～④の工程を繰り返す。

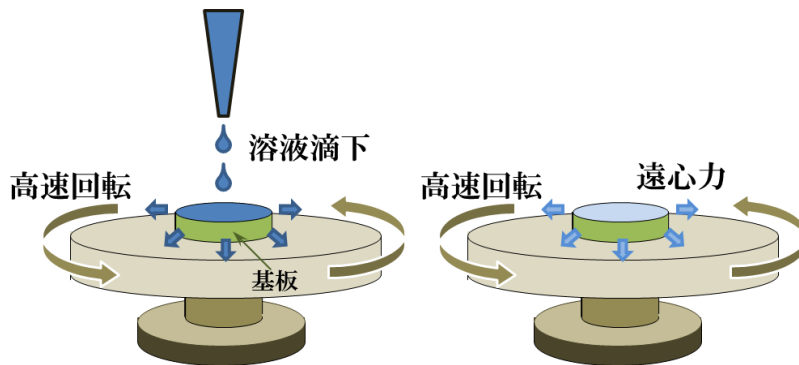


図 2-6 スピンコート法の概略図及び外観写真

スピンコーティングによる塗布法において、滴下溶液が遠心力により広がりつつ、溶媒が蒸発して粘度が上昇して行くことで固体化して薄膜が形成される。したがって塗布膜厚は溶液の粘性係数、濃度、密度、蒸発速度、回転速度、回転数、回転時間などで決定される。膜厚は、基板の回転速度、溶媒の蒸発による粘性の増大とのバランスに依存し、一般的に、回転速度が速いと薄い膜になり、粘性が高く、粘性が高く遅いと厚い膜になる。スピンコーティングにより得られる塗布膜厚( $d$ )は以下の式で与えられる [2-4]。

$$d = \frac{d_0}{(1 + 4Kd_0^2 t)^{1/2}} \quad , \quad r = r_0(1 + 4Kd_0^2 t)^{3/4} \quad \dots \dots \dots (2-4)$$

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -K \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 d^3) \quad , \quad K = \frac{\omega^2}{3v} \quad , \quad v = \frac{\eta}{\rho} \quad \dots \dots \dots (2-5)$$

$$\dot{R} = \frac{1}{v} \left( -\frac{1}{2} \omega^2 r z^2 + \omega^2 r z d \right) \quad \dots \dots \dots (2-6)$$

ここで、 $d$  は塗布膜厚、 $\eta$  は粘性係数、 $\rho$  は塗布溶液密度、 $\omega$  は回転角速度、 $v$  は

動粘性係数、 $K$ は(2-5)式で与えられる回転角速度と動粘性係数の関数であり、 $\dot{R}$ は周速度で(2-6)式で与えられる。塗布膜厚( $d$ )は径方向の半径( $r$ )の関数として初期座標系の( $r_0, d_0$ )を用いて(2-4)式で与えられる。

前項のディップコート法を用いた塗布・乾燥・仮焼実験と同様の塗布・乾燥・仮焼実験を、極薄均一薄膜の形成が容易なスピコート法を用いて塗布・乾燥・仮焼実験を実施した。カチオン組成比を 1.0 : 1.5 : 3.0 に調整したコーティング溶液を用い、スピコート法を用いて、中間層付き金属基板上に塗布・乾燥後、仮焼を施した膜の膜厚を測定した。(2-4)式、(2-5)式、及び(2-6)式で示したように、スピコート法により塗布された膜の膜厚は回転速度とコーティング溶液の粘性係数が大きく影響し、ほぼ膜厚は回転角速度に反比例し、粘性係数の 1/2 乗に比例することが予測される。このことから、ディップコート法による実験と同様にコーティング溶液の金属濃度を調整し、溶液の粘性係数を変化させ、基板回転速度と塗布膜厚の関係を求めた。結果を図 2-7 に示す。結果から、回転速度を速くすることにより、塗布膜厚は薄くなることが確認できた。また、金属濃度を高くすることにより、粘性係数が高くなり、同一の回転速度で膜厚が厚くなる結果が得られた。

作製した膜の表面の観察結果から、スピコート法では基板全体に塗布された膜が均一であることから、前項のディップコート法による塗布膜のような試料端部の盛り上がりの形成がないことから、本実験の範囲内では気泡発生による欠陥は観察されなかった。

本研究における MOD 法の反応機構においては、容易に均一な薄膜が形成することが可能なスピコート法を用いることとした。但し、超伝導線材の作製には連続塗布・乾燥・仮焼・本焼が不可避であることから、ディップコート法を使用した。

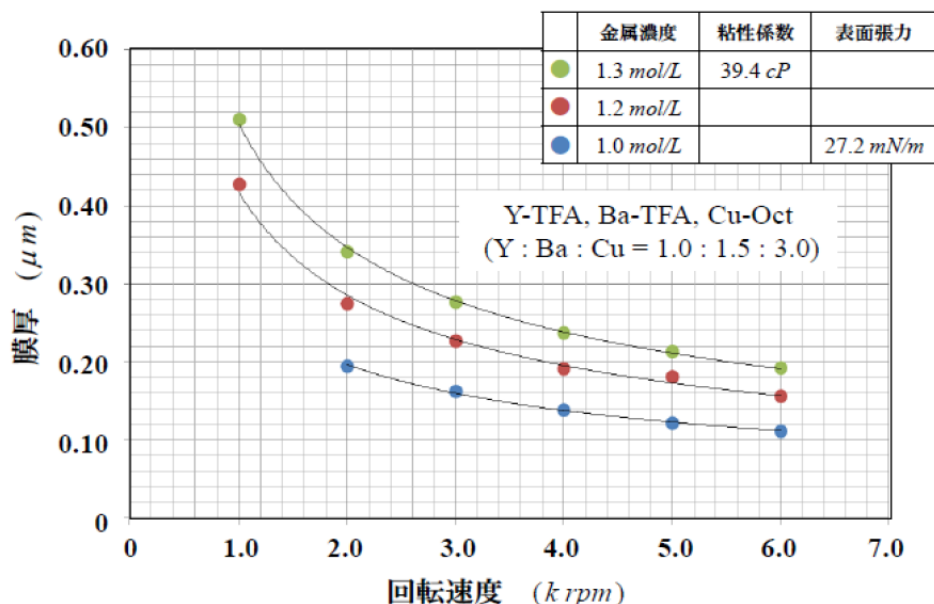


図 2-7 金属濃度を変化させることにより、粘性係数を変化させたコーティング溶液をスピコート法により塗布した膜の回転速度と膜厚の関係。但し、膜厚は本焼後の膜厚で測定した結果である。

### 2-1-3 塗布乾燥後の仮焼工程の反応に関する検討

本研究で使用した溶液はイットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、バリウム (Ba)、の  $Y(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  及び  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  のトリフルオロ酢酸塩、および銅 (Cu) の  $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2$  のオクチル酸塩を準備し、金属元素の組成比が  $(\text{Y}:\text{Gd}) : \text{Ba} : \text{Cu} = (0.77 : 0.23) : 1.5 \sim 1.6 : 3.0$  になるように、トルエンを溶媒として調製した。さらに、この溶液を 1-methoxy-2-propanol を用いて希釈して得られた溶液を用いた。ここで、Cu に関して、TFA 塩を使用しなかったのは、仮焼時における HF 発生量を低減することにより、ポロシティの発生を抑制するためである。また、膜組成を YBCO 相のカチオン組成比の 1.0 : 2.0 : 3.0 から Ba を少なくした組成比を使用したのは、これまでの研究から、超伝導特性である臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性が最大となる組成比が 1.0 : 1.5 : 3.0 となることが報告されているからである[2-5]。このことは、Y, Cu の過剰量に関しては YBCO 相結晶粒内に存在し、Ba 過剰量は YBCO 相結晶粒界に存在する傾向があるとともに、Ba 過剰の試料では粒界における YBCO 相結晶の酸素欠損に繋がることから、超伝導臨界電流特性に重要な粒界弱結合を回避するため Ba 欠乏組成が高特性を示すものと理解されている。

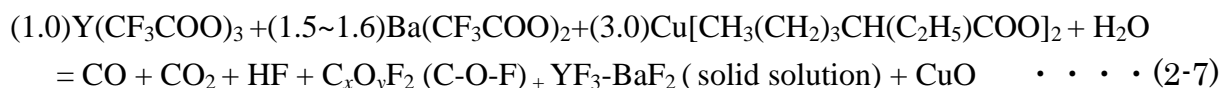
作製した溶液を中間層付き基板上に塗布・乾燥後、図 2-8 に示す熱処理条件で仮焼し、その後の工程(本焼工程)における YBCO 相結晶生成のために前駆体膜を形成した。仮焼工程では、塗布乾燥後の薄膜を 5 °C /min で室温から 300 °C までドライ酸素・窒素混合ガスをキャリアガスとして 1 L /min の流速で導入しつつ昇温し、その後、水蒸気発生容器の露点温度を調整することにより、水蒸気分圧を 0.3 kPa(0.3 kPa  $\doteq$   $2.96 \times 10^{-3}$  atm)に制御した水蒸気雰囲気下で、500 °C まで昇温した後、再度ドライ酸素・窒素混合ガスをキャリアガス(1 L/min)とした雰囲気に切り替え、自然冷却した。

得られた仮焼後の前駆体膜の外観を観察するとともに、X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) により相同定を実施した。また、仮焼工程におけるガス発生挙動を熱重量測定(TG)及び示差熱分析計(DTA)を用い、膜の質量を温度関数として測定するとともに、加熱時の薄膜の温度変化(発熱反応あるいは究熱反応)を検出し、塗布膜の分解反応を調査した。また、反応前後の重量差(減量率)を求めることによりガス発生速度を評価した。

図 2-9 に仮焼後の前駆体膜の XRD による相同定の結果を示す。図 2-4、図 2-5 にコーティング溶液の組成及び濃度を変化させたときの TG 及び DTA 測定結果を示す。

図 2-9 の結果から、仮焼反応による生成物相はフッ化イットリウムとフッ化バリウムの固溶体( $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  solid solution)と銅酸化物( $\text{CuO}$ )相で構成されていることが判明した。この結果から、塗布・乾燥後の膜は以下の反応の仮焼反応により前駆体膜が形成されることが判明した。

なお、反応式中のガス相及び生成物に関するの係数は記述していない。





塗布乾燥後の仮焼反応では、昇温時に溶媒が蒸発除去され、約 200～400 °C の温度範囲で顕著な重量減少及び発熱反応が検出されたことから、有機酸塩から (2-7) 式の反応により、CO, CO<sub>2</sub>, HF, COF 等のガスが発生していることが認められ、その反応速度もコーティング溶液の量を少なくすることにより穏やかな反応になることが判明した。この結果から、厚膜作製には、一回塗布膜厚の増加は急激なガス発生によるポロシティ発生により嵩密度が低く、不均一な仮焼膜を形成することが想定されることから、一回塗布膜厚を厚くする方向には臨界膜厚が存在することが考えられる。

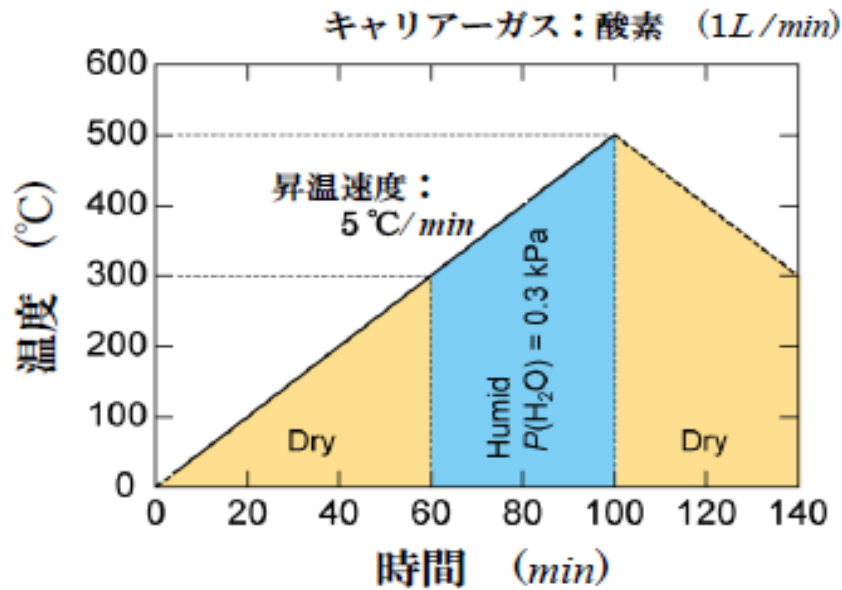


図 2-8 仮焼工程における熱処理パターン（温度、昇温速度及び雰囲気条件）。

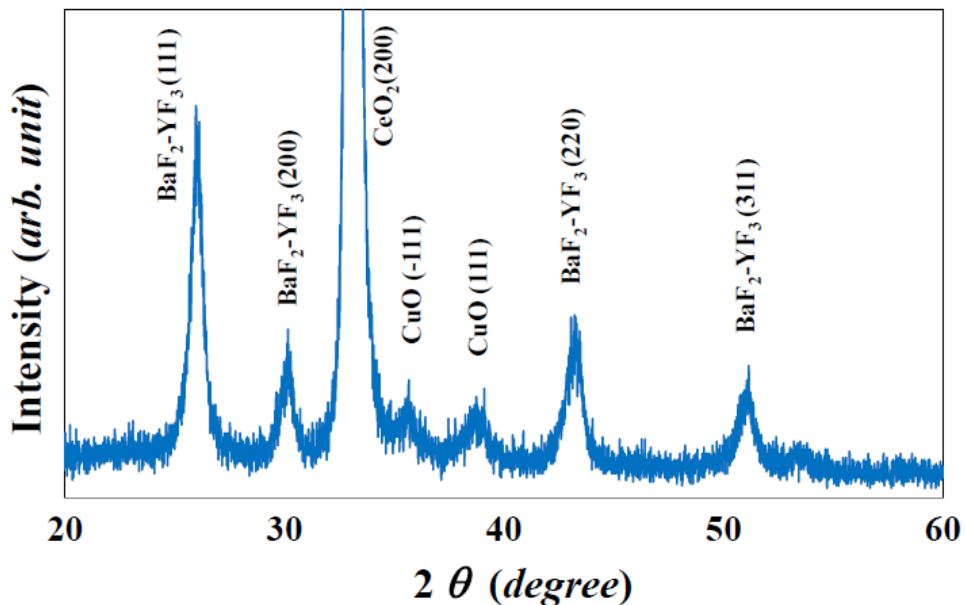


図 2-9 仮焼後の前駆体膜の X 線回折測定結果。

## 2-2 本焼工程における反応機構の検討

本焼工程は前項で詳述した塗布・乾燥・仮焼工程で得られた中間層付き金属基板上に形成された前駆体膜を高温で水蒸気を含んだ雰囲気中で焼成することにより YBCO 相で構成される酸化物層を中間層上にエピタキシャル成長させる工程であり、本焼後、酸素導入のための酸素雰囲気下での熱処理を経て、イットリウム系超伝導線材が作製される。また、超伝導線材の磁場中特性を向上させることを目的に、APC としての非超伝導相の構成元素及び仮焼後の結晶相等を塗布・乾燥・仮焼工程で調整した前駆体を用いて APC としての非超伝導相粒子を YBCO 相結晶粒内に分散させることも、本焼工程で行った。反応機構を明確にすることで、高性能線材実現のためのプロセス条件適正化に対して、明確な指針が与えられる。

### 2-2-1 本焼工程の熱処理条件及び実験方法

本焼工程では、前項 (2-7) 式の仮焼反応により生成した生成物相である  $YF_3$ - $BaF_2$  の固溶体と銅酸化物相で構成されている前駆体膜(図 2-9 参照)を、高温(約  $760\text{ }^\circ\text{C}$ )で、水蒸気を含んだ窒素・酸素混合ガス気流中で熱処理を施すことにより、YBCO 相結晶と格子整合度が 0.83 % と低い  $CeO_2$  中間層上に YBCO 相結晶をエピタキシャル成長させ、その後の酸素導入熱処理後、結晶粒が配向した超伝導層を構成し、超伝導線材を作製した。

#### (1) 従来型及び中間熱処理工程を導入した改良型本焼熱処理条件

仮焼後得られた前駆体膜の本焼工程の熱処理条件を図 2-10 に示す。従来型の本焼工程では、仮焼済みの前駆体膜を  $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で YBCO 相結晶化温度( $760\text{ }^\circ\text{C}$ )まで昇温し、膜厚に依存するが、約 3~10 時間保持し、YBCO 相を結晶化させる。酸素・窒素混合ガス気流雰囲気中(酸素濃度は 1,000 ~ 1,500 ppm) で本焼工程は行われ、昇温途中の  $575\text{ }^\circ\text{C}$ (設定温度については第三章に詳述)から YBCO 相結晶化終了まで、水蒸気を酸素・窒素混合キャリアガスに導入し、水蒸気分圧は水蒸気発生容器中の露点温度で制御し、水蒸気分圧を ( $P(\text{H}_2\text{O})=0.0042\text{ atm}$ )に制御した。

改良型の本焼工程では、上記従来型本焼工程に対して、昇温過程中  $575\text{ }^\circ\text{C}$  における水蒸気雰囲気への切替時に、膜厚に依存するが、3 ~ 5 時間の中間熱処理工程を導入する技術である。その他の熱処理条件は従来型本焼条件と同一である。

この中間熱処理は本焼時の YBCO 相結晶化過程における前駆体中の酸化物及びフッ化物の構成及び微細組織を制御すること、すなわち、YBCO 相結晶成長界面前方に存在する前駆体中の微細組織を制御する目的で導入した。特に、APC としての  $BaZrO_3$  粒子の生成及び分散の制御を目的とした。PLD 法あるいは MOCVD 法等の気相蒸着法では気相、すなわち希薄環境相からの結晶成長であり、ピン止め点材料の結晶と YBCO 相結晶が同時に 2 相協調成長することが考えられるが、本研究の TFA-MOD 法では前駆体の濃厚環境相からの成長であるとともに、その反応過程が熱平衡に準じて反応が独立して進むことが予測され、2 相が必ずしも同時に結晶化することはないことから、YBCO 相結晶化工程前の前駆体の構成物及び微細組織等の制御

が有効であると考えた。

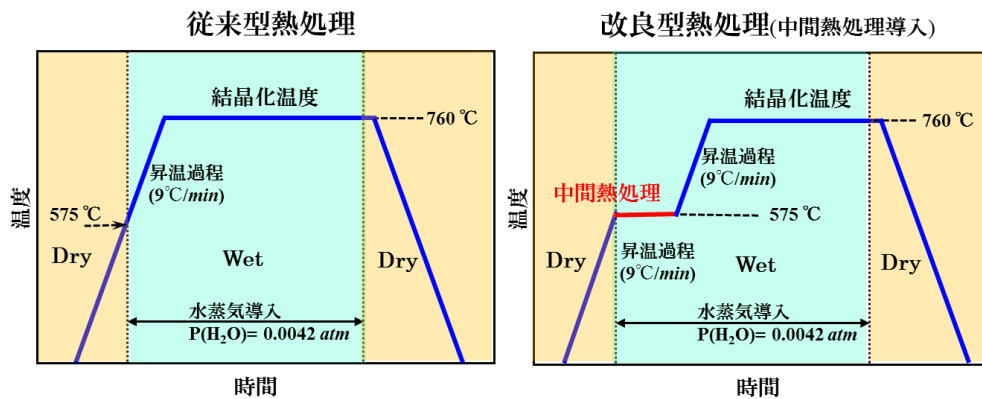


図 2-10 従来型及び改良型(中間熱処理工程を導入)の本焼工程における熱処理パターン (温度、昇温速度及び雰囲気条件)。

## (2) 従来型及び改良型本焼熱処理反応機構解明のための実験方法

前項で説明したように、YBCO 相結晶成長時の前駆体の微細組織制御を目的とし、仮焼後の前駆体膜の昇温時における構成物の変化(または反応)を、仮焼後の前駆体膜、中間熱処理直後及び昇温時に試料を炉から取り出し、大気雰囲気下で空冷クエンチ(急冷)し、XRD により相同定及び定量評価を行った。さらにクエンチした試料の断面を TEM により、断面微細組織を観察するとともに、制限視野回折像および EDS 元素マッピング像から、試料中の結晶相を同定した。仮焼後得られた前駆体膜の本焼工程昇温時にクエンチした熱履歴を図 2-11 に示す。なお、APC として YBCO 層中に微細分散することを目指した  $\text{BaZrO}_3$  相の導入のため、試料の金属元素組成比は  $(\text{Y}:\text{Gd}):\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Zr}=(0.77:0.23):1.6:3.0:1$  とし、MOD コーティング溶液に所定の濃度の Zr オクチル酸塩を添加した。仮焼後の試料で XRD 等により検出することは低濃度で微細なため困難であったが、微細な  $\text{ZrO}_2$  が生成していると考えられる。

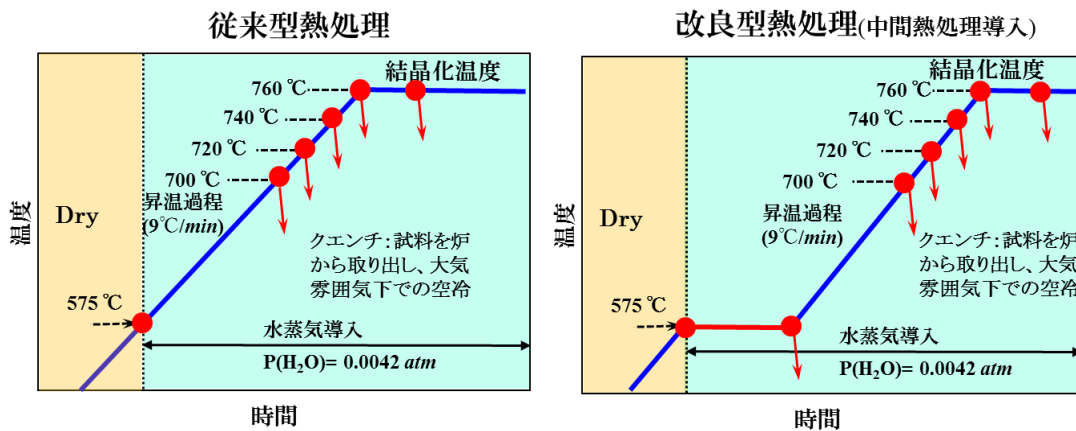


図 2-11 従来型及び改良型(中間熱処理工程を導入)の本焼工程昇温時のクエンチ熱履歴・熱処理パターン (温度、昇温速度及び雰囲気条件)。

## 2-2-2 X線回折 (XRD) を用いた反応過程の解析

### (1) 中間熱処理中の反応

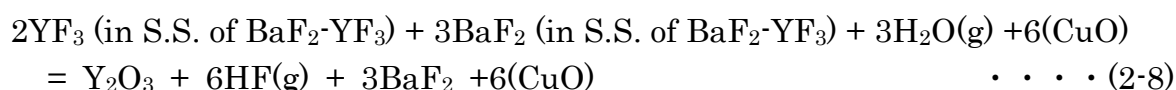
前節 2-1-2、(2-7)式及び図 2-9 に示した仮焼後に得られた前駆体膜を  $\text{N}_2/\text{O}_2$  混合ガス気流中で  $575\text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温し、水蒸気( $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.0042\text{ atm}$ )を導入し、 $575\text{ }^\circ\text{C}$  で 3 時間保持(中間熱処理)を施した試料の XRD 結果を仮焼後の結果とともに図 2-12 に示す。

仮焼後の XRD 結果は 2-1-2 で図 2-9 を用いて説明したように、仮焼反応による生成物相は  $\text{YF}_3$  と  $\text{BaF}_2$  の固溶体と銅酸化物( $\text{CuO}$ )相で構成されている。図 2-12 に示すように中間熱処理を施すことにより、 $\text{CuO}$  相には変化がないが、 $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体相が分解し、純物質の  $\text{BaF}_2$  が生成していることが確認された。また、後述するが、XRD の広角側( $2\theta=48.5^\circ$ )で同時に酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )の生成が確認された。

図 2-13 には中間熱処理中の  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体の分解挙動を 15 分、30 分、1 時間及び 2 時間と中間熱処理時間を変化させて急冷した試料の XRD 結果を示す。 $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体及び  $\text{BaF}_2$  のピーク強度を図 2-14 に示す。中間熱処理反応の進行は、ほぼ 1/2 乗則に従っていることが判明した。この中間熱処理反応は、本研究で新しく開発した技術であり報告がないことから、本章の後半及び附録にてその平衡論及び速度論を解析する。

本研究で得られた結果(図 2-9, 2-12, 2-13, 2-14)から、中間熱処理反応は以下のような反応機構で進むことが判明した。(2-7)式で示された仮焼後の前駆体膜は、中間熱処理工程により、以下の(2-8)式で表わされる反応が進むと考えられる。

2モルの  $\text{YF}_3$  ( $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体中)と 3モルの  $\text{H}_2\text{O}$  が反応し、1モルの  $\text{Y}_2\text{O}_3$  が生成し、6モルのフッ化水素( $\text{HF}$ )ガスが発生する。同時に 3モルの  $\text{BaF}_2$  ( $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体中)が分解し、3モルの純物質の  $\text{BaF}_2$  が生成する。なお、 $\text{CuO}$  相に関しては主反応に寄与しないと考えられる。



本研究で新しく開発した中間熱処理工程を本焼工程に導入することにより、YBCO 相の結晶化温度と考えられている  $760\text{ }^\circ\text{C}$  以下の昇温過程に於いて、 $\text{YF}_3$  は水蒸気ガスと反応して  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を生成するとともに、 $\text{BaF}_2$  が固溶体から分解して純物質を生成していることが判明した。このことは、YBCO 相結晶化の際に必要な水蒸気量並びに排出が不可欠な  $\text{HF}$  ガスの発生量を低減・抑制できることになる。また、APC としての  $\text{BaZrO}_3$  の生成に関しても、 $\text{BaF}_2$  の活量を上げ核生成・成長が容易に進む環境になることに繋がり、YBCO 相の結晶成長よりも比較的低温で生成しているものと期待できる。

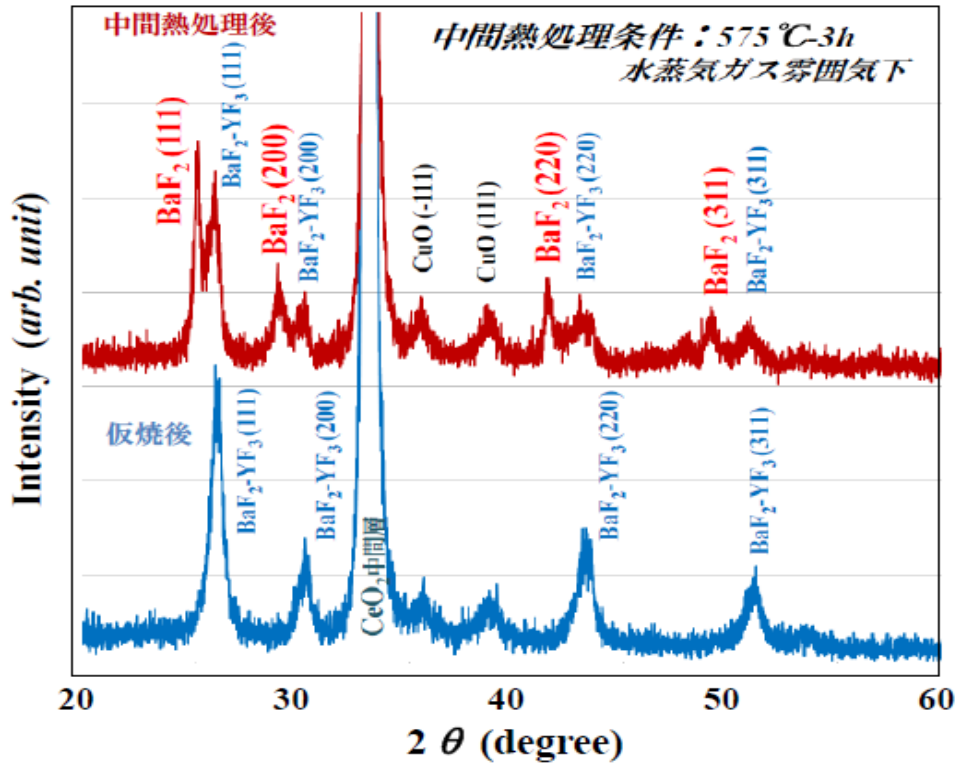


図 2-12 仮焼後の前駆体膜及び中間熱処理(575 °C、3 時間)後の膜の XRD 結果。中間熱処理により  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体のピーク強度が小さくなり、純物質の  $\text{BaF}_2$  のピークが出現している。

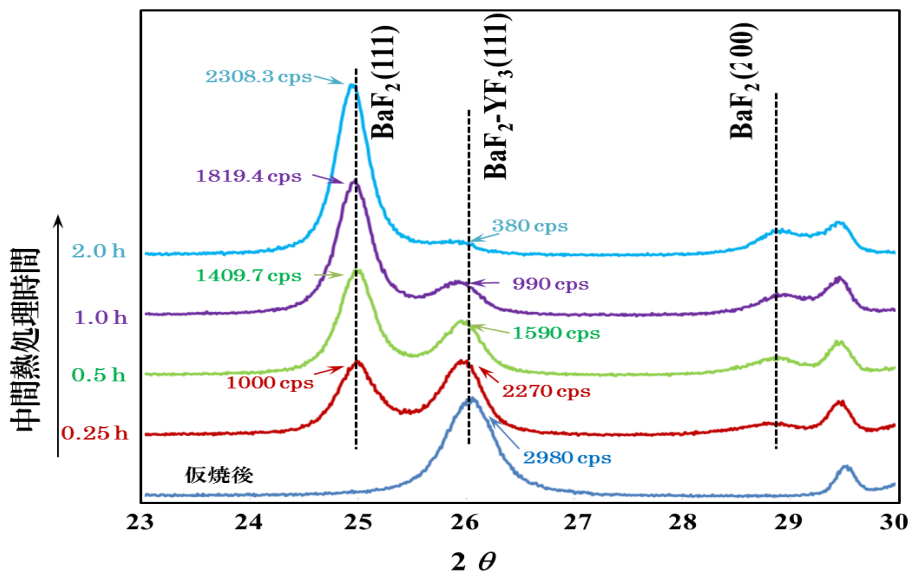


図 2-13 仮焼後の前駆体膜及び中間熱処理時間 (15 分、30 分、1 時間、2 時間) を変えた膜の XRD 結果。中間熱処理時間とともに  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体のピーク強度が小さくなり、純物質の  $\text{BaF}_2$  のピーク強度が大きくなっている。

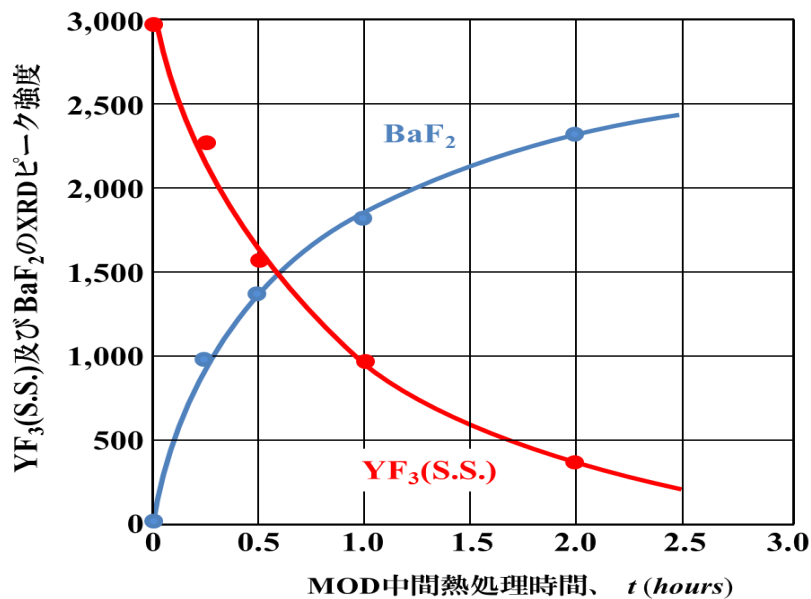


図 2-14 膜中の  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体中の  $\text{YF}_3$  及び純物質の  $\text{BaF}_2$  の XRD ピーク強度の中間熱処理時間の関係。

## (2) 中間熱処理後の昇温中の反応

水蒸気の導入を開始する温度は中間熱処理の有無にかかわらず、 $575\text{ }^\circ\text{C}$  とした。この温度から YBCO 相結晶化温度( $760\text{ }^\circ\text{C}$ )までの昇温中( $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ )も、窒素・酸素混合ガスのキャリアガスとともに  $0.0042\text{ atm}$  の水蒸気分圧で水蒸気を導入している。この昇温中における反応を調査するために、図 2-11 に示した熱履歴・熱処理パターンで昇温中に炉から取り出し、中間熱処理を導入した改良型熱処理工程中にクエンチした試料の XRD 測定の結果を図 2-15 に示し、中間熱処理を導入しない従来型熱処理工程中にクエンチした試料の結果を図 2-16 に示した。また、YBCO 相の結晶化温度に到達する前に、(2-8)式で説明した中間熱処理反応の生成物である  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相及び、YBCO 相の結晶化に重要な  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  相に関して、XRD のピーク強度から、昇温中の結晶相の生成をまとめて、図 2-17、図 2-18 に示す。さらに APC として微細分散を目指して導入した仮焼後の  $\text{ZrO}_2$  相が  $\text{BaF}_2$  と水蒸気が反応して生成すると考えられる  $\text{BaZrO}_3$  相に関して、図 2-19 に示した。

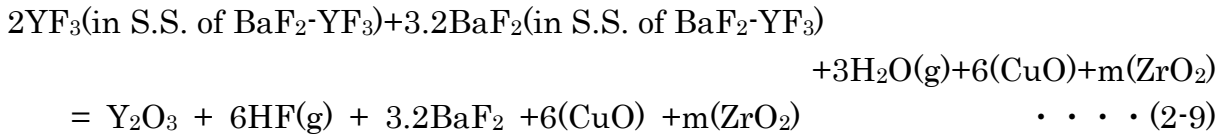
中間熱処理を施した試料では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  が  $575\text{ }^\circ\text{C}$  から検出され、APC として YBCO 層中に微細分散することを目指した  $\text{BaZrO}_3$  相が YBCO 相生成前の  $720\text{ }^\circ\text{C}$  以下から検出されている。また、YBCO 相は  $760\text{ }^\circ\text{C}$  到達時点で検出され、同時に  $\text{BaF}_2$  相、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  相、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  相は YBCO 相の生成とともに、消失する様子が確認された。

一方、中間熱処理を導入せず YBCO 相の結晶化温度まで  $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温する従来型本焼工程において、水蒸気導入開始温度( $575\text{ }^\circ\text{C}$ )後の昇温中に、(2-8)式で説明した中間熱処理反応である  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  固溶体の分解反応が進み、同時に生成物である  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相及び純物質の  $\text{BaF}_2$  相が検出される結果が確認できた。また、中間熱処理を導

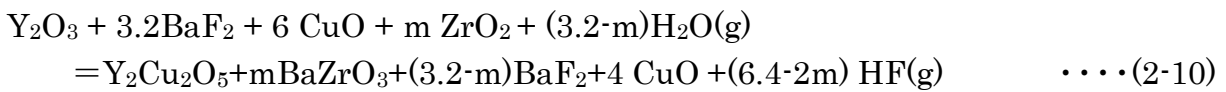
入した改良型熱処理過程の昇温中に顕著に確認できた BaZrO<sub>3</sub>相は 760 °C より低温では殆ど検出されなかった。

ここで、得られた結果から、本焼工程における昇温中の水蒸気導入開始から、YBCO 相結晶化温度(760 °C)までの反応を纏めると次式で表わされる。

中間熱処理過程での主な反応は (2-9)式で表わされる。



中間熱処理工程終了後の YBCO 相結晶化温度までの昇温中の主な反応は(2-10)式で表わされる。



一方、従来型本焼工程における YBCO 相結晶化温度までの昇温中の主な反応は、反応温度が異なるものの中間熱処理過程での反応と同じ(2-9)式で表わされる。

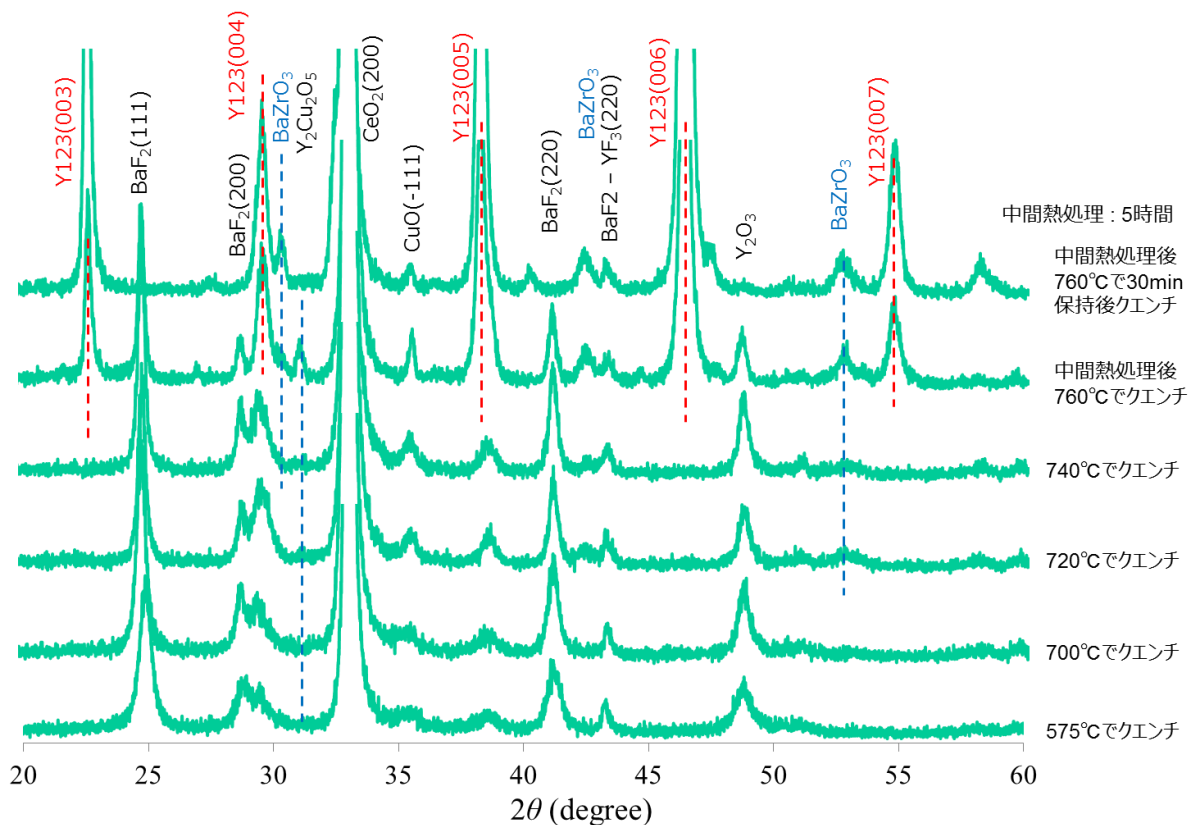


図 2-15 中間熱処理後の本焼時昇温中にクエンチして得られた膜中の XRD による相同定の結果。

試料の金属元素組成比は(Y : Gd) : Ba : Cu : Zr = (0.77 : 0.23) : 1.6 : 3 : 0.1

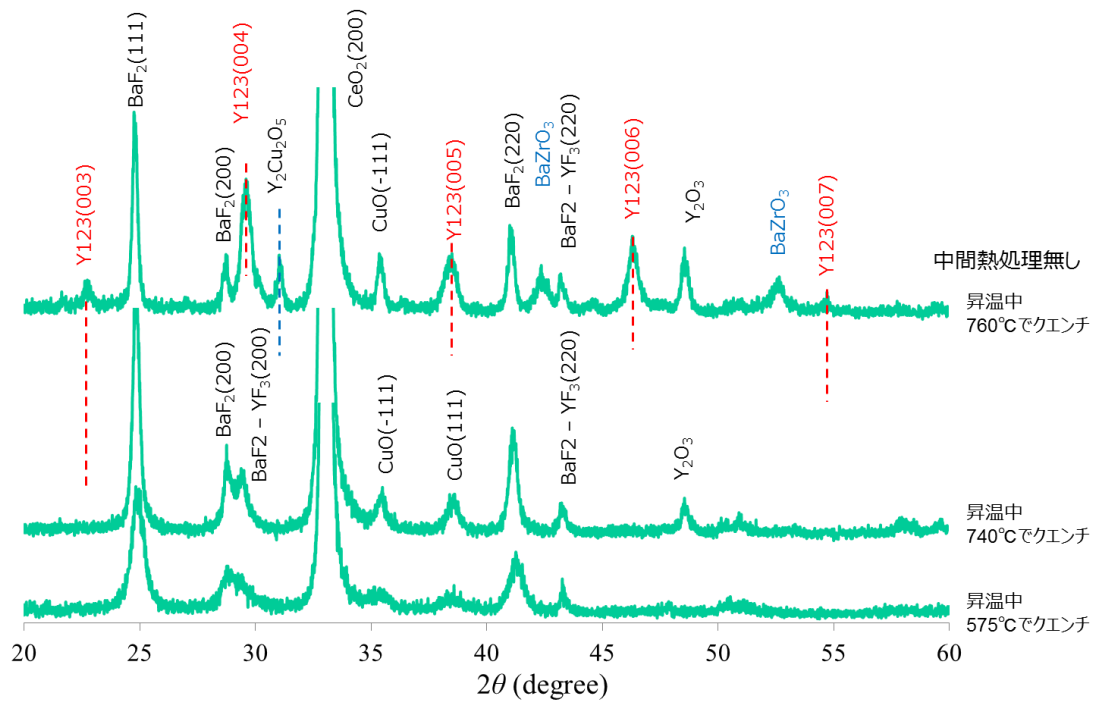


図 2-16 本焼時昇温中(中間熱処理無し)にクエンチして得られた膜中の XRD による相同定の結果。  
試料の金属元素組成比は(Y : Gd) : Ba : Cu : Zr = 0.77 : 0.23 : 1.6 : 3 : 0.1

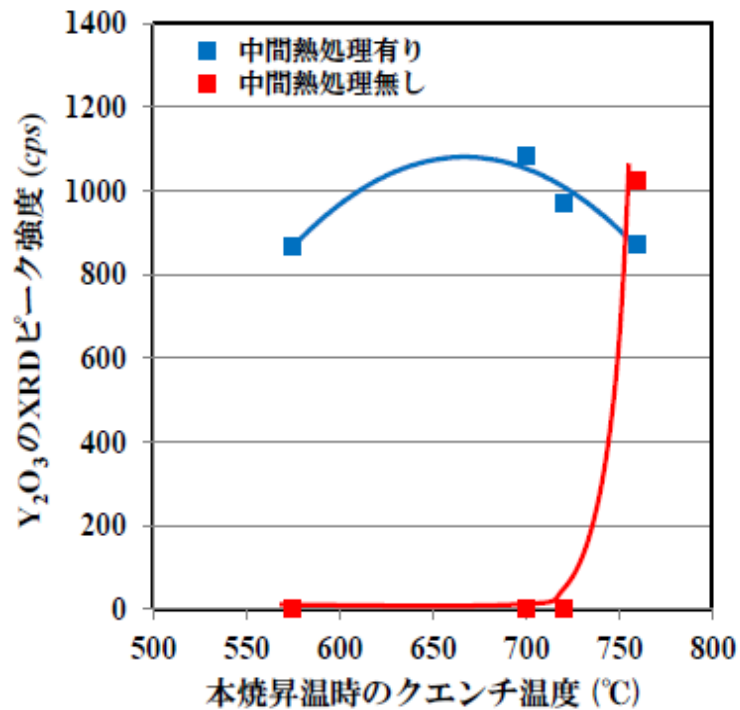


図 2-17 中間熱処理の有無で比較した水蒸気導入後(575 °C～)の本焼時昇温中にクエンチして得られた膜中の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の XRD ピーク強度の変化。



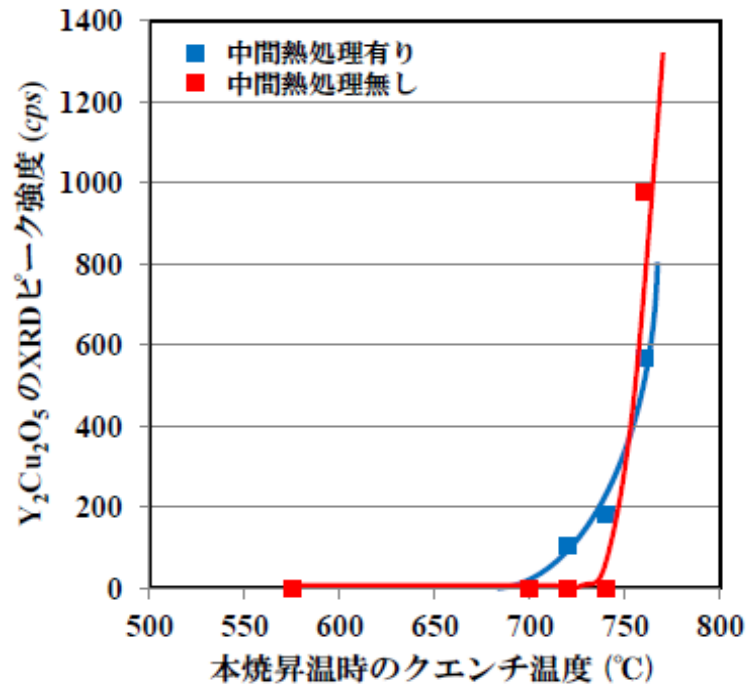


図 2-18 中間熱処理の有無で比較した水蒸気導入後(575 °C~)の本焼時昇温中にクエンチして得られた膜中の Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相の XRD ピーク強度の変化。

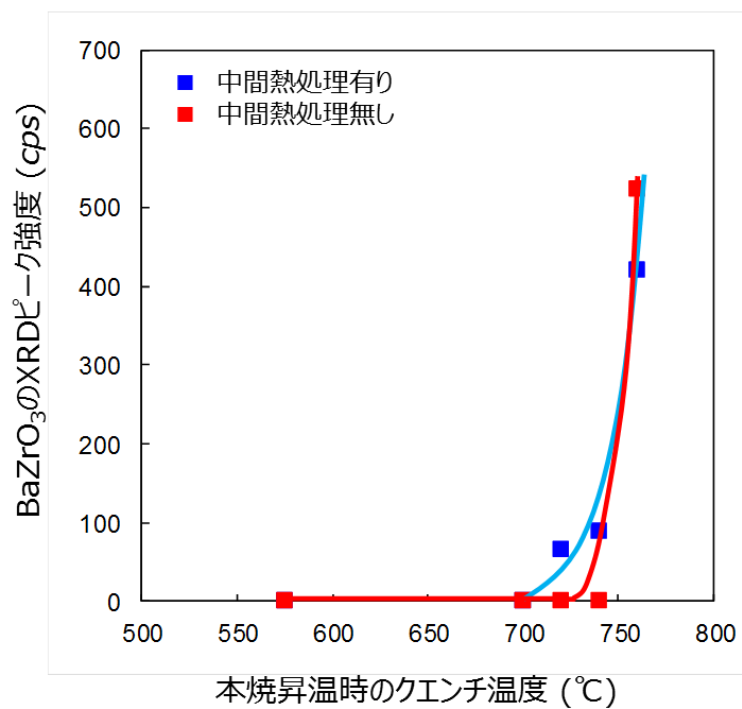


図 2-19 中間熱処理の有無で比較した水蒸気導入後(575 °C~)の本焼時昇温中にクエンチして得られた膜中の BaZrO<sub>3</sub> 相の XRD ピーク強度の変化。

## 2-2-3 断面透過電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察

前項までに得られた試料の断面を TEM により、断面微細組織を観察し、多層塗布・乾燥を施した膜に関して、仮焼及び中間熱処理工程を含めた本焼工程の各工程後における総膜厚の変化を調査した。また、制限視野回折像および EDS 元素マッピング像から、試料中の結晶相を同定し、膜内の各相の結晶粒子のサイズ及び分散等を調査した。

### (1) 本焼工程中に急冷した試料の断面組織

従来型本焼工程を施した中間層付き金属基板上に成膜した試料、及び改良型本焼工程により成膜した試料の断面組織を TEM で観察した。

金属元素の組成比が、 $Y : Ba : Cu = 1.0 : 1.5 : 3.0$  の場合で、従来型本焼工程を施した試料では図 2-20 に示すように、仮焼後に  $1.9 \mu\text{m}$  の膜厚(図 2-20(a))で、本焼開始後 6 分で  $1.5 \mu\text{m}$  (図 2-20(b))に、さらに本焼終了後に  $1.2 \mu\text{m}$  (図 2-20(c))に収縮していることが観察された。

一方、中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程においては、図 2-21 に示すように仮焼後に  $1.9 \mu\text{m}$  (図 2-21(a))の膜厚が中間熱処理後  $1.8 \mu\text{m}$  (図 2-21(b))に収縮し、さらに本焼後 6 分で  $1.26 \mu\text{m}$  (図 2-21(c))に、さらに本焼終了後に  $1.2 \mu\text{m}$  (図 2-21(d))に収縮している。

この結果から、中間熱処理工程は (2-8)式の中間熱処理反応は大きな密度変化を伴う反応ではないことが判明し、YBCO 相結晶化終了直後の収縮率に変化は認められないものの、YBCO 相結晶化工程直前の前駆体形成での収縮率が大きいことが判明した。このように従来型及び改良型本焼工程での総膜厚の収縮率の変化が大きく異なることから、YBCO 相結晶化直前の前駆体組織あるいは中間熱処理による水蒸気導入により前駆体膜中の水蒸気分圧の違いが YBCO 相結晶化速度を変化させているものと考えられる。このことは、YBCO 相結晶化温度到達後 6 分の試料の断面観察結果を比較すると、改良型本焼工程を施した試料での YBCO 相の結晶化速度が非常に速く、約 6 分で膜厚の半分の 約  $0.6 \mu\text{m}$  厚まで成長していることも観察できたが、従来型の本焼工程を施した試料では、YBCO 相結晶化温度到達後 6 分の試料では YBCO 相の結晶化した領域は、殆ど観察されなかったことから説明できる。

APC(BZO)導入の目的で Zr を添加した試料(金属元素組成比は $(Y : Gd) : Ba : Cu : Zr = (0.77 : 0.23) : 1.6 : 3 : 0.1$ )において、同様に TEM による膜断面組織及び制限視野回折像による相同定を行った。結果を図 2-22 に示す。膜断面は多結晶構造と配向した YBCO 相と中間層の  $\text{CeO}_2$  相で構成されていることが制限視野回折像で確認された。本焼工程で結晶化温度( $760 \text{ }^\circ\text{C}$ )に昇温した後、室温に急冷した試料と比較すると、従来型本焼工程の場合(図 2-22(a))では YBCO 相は約  $30\sim 40 \text{ nm}$  と成長厚さは薄いが、改良型本焼工程の場合(図 2-22(b))では  $350 \text{ nm}$  の成長厚さが観察された。しかし、中間熱処理工程を導入しても、YBCO 相結晶化温度が  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  と低い場合(図 2-22(c))では、YBCO 相の成長は観察できなかった。

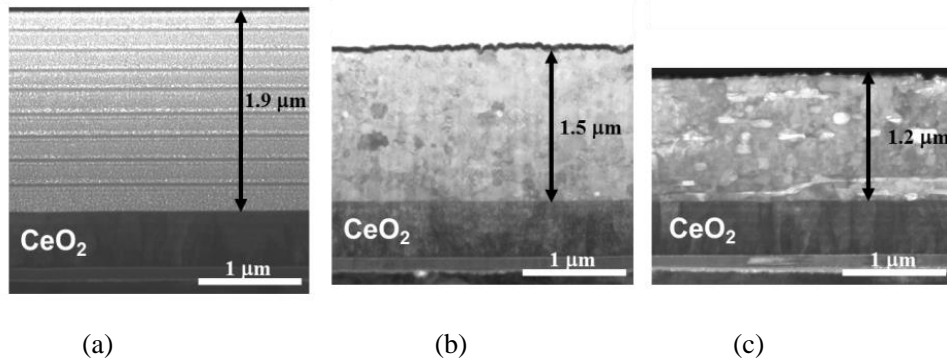


図 2-20 中間熱処理無しの従来型本焼工程を施した試料の各工程における膜厚変化。(a)仮焼後、(b)YBCO 相結晶化開始後 6 分、(c) YBCO 相結晶化終了後

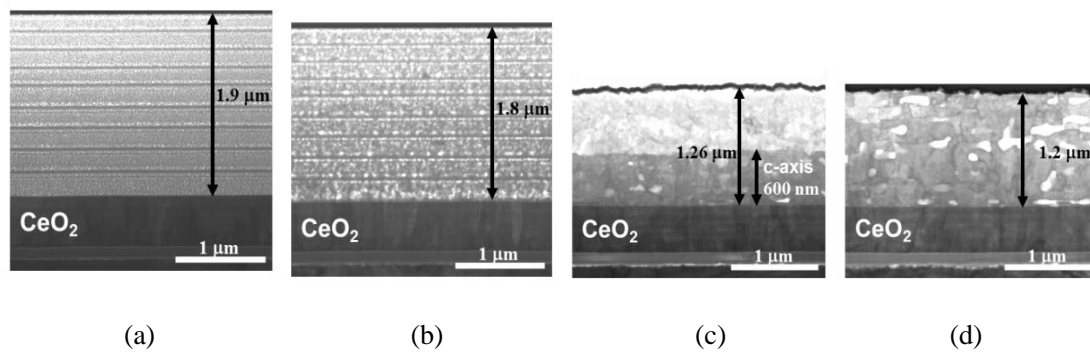


図 2-21 中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程を施した試料の各工程における膜厚変化。(a)仮焼後、(b)中間熱処理後、(c)YBCO 相結晶化開始後 6 分、(d) YBCO 相結晶化終了後

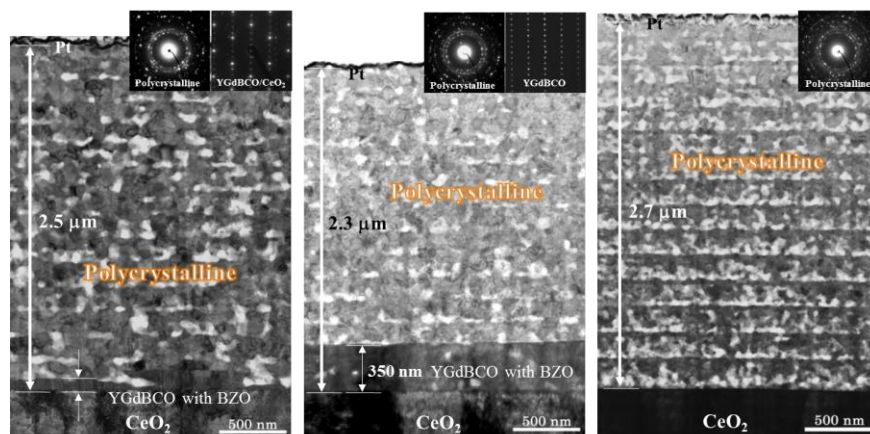


図 2-22 従来型本焼工程及び改良型本焼工程中急冷した試料の断面組織。  
 (a) 従来型本焼工程(RT→760 °C→RT)、  
 (b) 改良型本焼工程(RT→575 °C x5h→760 °C→RT)、  
 (c) 改良型本焼工程(RT→575 °C x5h→740 °C→RT)

## (2) 本焼工程終了後徐冷した試料の断面組織

仮焼工程終了後約  $2\ \mu\text{m}$  厚の試料を従来型本焼工程と改良型本焼工程終了後徐冷した試料の断面組織を SEM を用いて観察した。結果を図 2-23、2-24 に示す。従来型本焼工程後徐冷した試料(図 2-23)では膜厚が約  $1.8\ \mu\text{m}$  であり、且つ、断面に多くの空隙(pore)が観察された。一方、改良型本焼工程終了後徐冷した試料(図 2-24)では膜厚が約  $1.6\ \mu\text{m}$  と薄く、且つ、断面に観察される空隙は非常に少ないことが観察された。このことは既に報告があるが[2-4]、 $\text{CeO}_2$  中間層上にエピタキシャル成長する YBCO 相結晶中に捕捉された、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  相、 $\text{CuO}$  相、 $\text{BaF}_2$  相等の粗大化した未反応相粒子が YBCO 相結晶が膜表面まで成長した後に、水蒸気ガスと反応して、固相内反応(体積収縮反応)で膜内に YBCO 相結晶が生成し、膜が収縮しないことから、膜内に空隙が発生したためと認識されている。なお、エピタキシャル成長している膜による粒子捕捉機構に関しては成長速度と粒子径に依存して、粒子捕捉(entrapment)と粒子押出(pushing)の関係が報告されており、粒子捕捉臨界条件は粒子が大きく、成長速度が速いほど捕捉され、粒子が小さく、成長速度が遅いと押し出され、以下の関係が報告されている[2-6]。

$$R^* \cdot r^* = \text{const.} \quad \dots (2-11)$$

ここで、 $R^*$ 及び $r^*$ はそれぞれ粒子が成長結晶内に捕捉される時の臨界成長速度と捕捉される粒子の臨界半径である。

この結果からも、超伝導層の高嵩密度による臨界電流密度向上、さらには機械強度の観点からも YBCO 相の結晶成長速度が速い改良型本焼工程で超伝導層を成長させることが高性能の超伝導線材作製には有効であると考えられる。

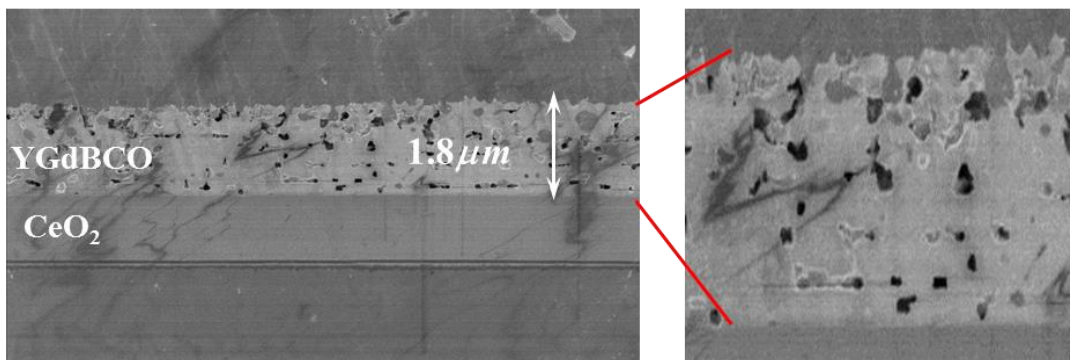


図 2-23 従来型本焼工程後室温まで徐冷した試料の SEM 観察による断面組織。

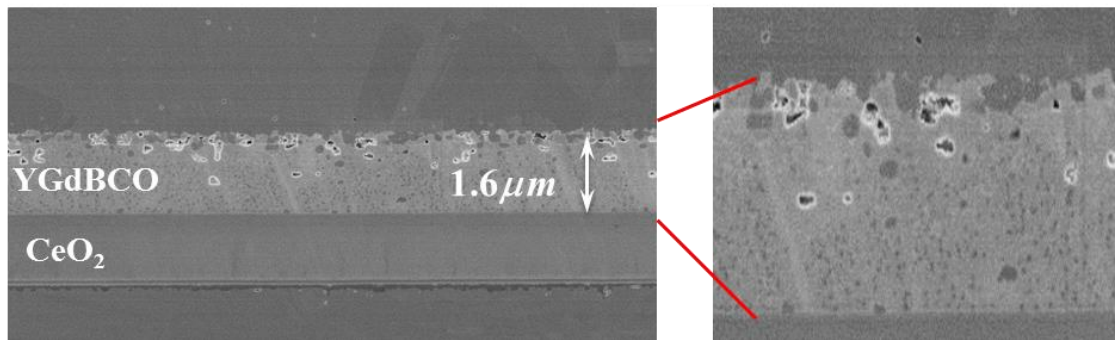


図 2-24 改良型本焼工程後室温まで徐冷した試料の SEM 観察による断面組織。

### (3) 中間熱処理工程導入による APC の微細分散

本焼工程の各素過程における反応を理解するために、前項と同様に膜断面の TEM 観察による HAADF 像(High-Angle Annular Dark-Field Image)とともに、膜中の各金属元素等の分布をエネルギー分散型 X 線分光法(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)で観察した。本研究で使用した試料は従来型及び改良型本焼工程を比較した 3 種類の試料を用いた。また、両本焼工程終了後徐冷した膜についても同様に膜断面の組成分布を比較した。

APC(BZO)導入の目的で Zr を添加した試料において、従来型本焼工程では、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちに電気炉から取り出し空冷によるクエンチを施した膜の HAADF 像及び膜構成元素(Y, Ba, Cu, F, Zr)の膜内マッピング像を低倍率及び高倍率で観察した結果を図 2-25 に示す。

水蒸気導入工程(@575 °C、5 時間)を導入した改良型本焼工程において、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチを施した膜の断面組織及び膜構成元素の膜内マッピング像を低倍率及び高倍率で観察した結果を図 2-26 に示す。

改良型本焼工程において、740 °C の低温に設定した YBCO 相結晶化温度をまで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチを施した膜の断面組織及び膜構成元素の膜内マッピング像を低倍率及び高倍率で観察した結果を図 2-27 に示す。

従来型及び改良型本焼工程終了後徐冷した膜の膜内組成マッピング像を図 2-27 に示す。

これら本焼工程が異なる試料の断面組織及び膜構成元素の膜内マッピング像の観察結果は以下のように纏められる。

- ① 従来型本焼工程(図 2-25 (a))及び改良型本焼工程で YBCO 相結晶化温度の 760 °C (図 2-26 (a))において、前駆体を構成する相( $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  等)及び組織(粒子径、分布)はほぼ同一である。図 2-27(a)に示す改良型本焼工程で YBCO 相結晶化温度を 740 °C で急冷した結果と比較すると、740 °C においては

粒子径が微細であることが判明した。このことから昇温時に前駆体を構成する粒子が粗大化[2-7, 2-8]していることが分かる。

② 図 2-26 に示した改良型本焼工程において、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチした膜の HAADF 像及び膜構成元素(Y, Ba, Cu, F, Zr)の膜内マッピング像を観察した結果において、図 2-22,(b)で観察された CeO<sub>2</sub> 中間層からエピタキシャル成長した 350 nm 厚の YBCO 相結晶層が観察され、この層は Y、Ba、Cu、Zr の金属元素がほぼ均一に分布しており F 元素が EDS 検出限界以下の濃度であることが分かる。

③ CeO<sub>2</sub> 中間層からエピタキシャル成長した YBCO 相の 350 nm 厚の結晶層内には比較的大きな CuO 相、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相及び Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相の未反応相結晶が捕捉されている。この未反応相結晶は前述したように最終的に空隙の発生に繋がる。

④ APC としての BaZrO<sub>3</sub> 相粒子に関しては、改良型本焼工程で作製された試料(図 2-26、2-27)において前駆体中で微細に分散されている様子が観察されるが、従来型本焼工程で作製された試料(図 2-25)では、比較的大きな BaZrO<sub>3</sub> 粒子が不均一に分布している様子が観察された。

⑤ BaZrO<sub>3</sub> 相粒子の分散に関しては、改良型本焼工程で作製すると、前駆体中において、多層塗布した各層内で均一に分散されており、厚み方向に層状的な均一分布構造が観察されるが、従来型本焼工程で作製された試料では、粒径、分布ともに不均一である。この結果から、APC としての BaZrO<sub>3</sub> 相粒子の均一微細分散には 1 回塗布膜厚を薄くすることが有効であると言える。そのためには、前項 2-1 で示した塗布工程において、コーティング溶液の粘性及び引上げ速度の関係に関する知見を活用し、引上げ速度を遅くすることなく 1 回塗布膜厚を薄くすることが可能な溶液の開発も今後の開発課題と考える。

⑥ 改良型本焼工程で作製された試料(図 2-26)において、APC として導入した BaZrO<sub>3</sub> 相粒子は YBCO 相の結晶層内及びその成長界面前方の前駆体中において、ほぼ同一の粒子径・分布であることが観察され、均一微細分散が得られている。この傾向は前項の(2-11)式の粒子捕捉関係式から、中間熱処理工程を導入することにより、YBCO 相の結晶層の成長速度が速くなり、結晶層に捕捉される臨界粒子径小さくなっていると考えられる。この結果は、高臨界電流特性及び異方性の抑制に繋がるものと考えられる。

⑦ 従来型及び改良型本焼工程終了後徐冷した膜の組成マッピング像の観察結果(図 2-28)において、本焼工程終了後に YBCO 相の超伝導化のための酸素導入熱処

理を含めて徐冷した試料の膜断面中の  $\text{BaZrO}_3$  粒子の分散は、前駆体中の粒径及び分散の傾向が継続されていることが分かる。ここで、従来型本焼工程で作製された膜では YBCO 相の結晶層の成長速度が遅いことから、微細粒子は結晶層成長界面で押し出され、界面前方の粒子と衝突し凝集(coalescence)成長し[2-9, 2-10]、大きくなり、臨界半径を超えることにより、YBCO 相の結晶層内に捕捉されるものと考えられる。

なお、前駆体中の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{BaF}_2$  結晶粒子は、YBCO 相の結晶層成長界面近傍で液相状態になり水蒸気と反応して YBCO 相の結晶化に消費されると考えている。

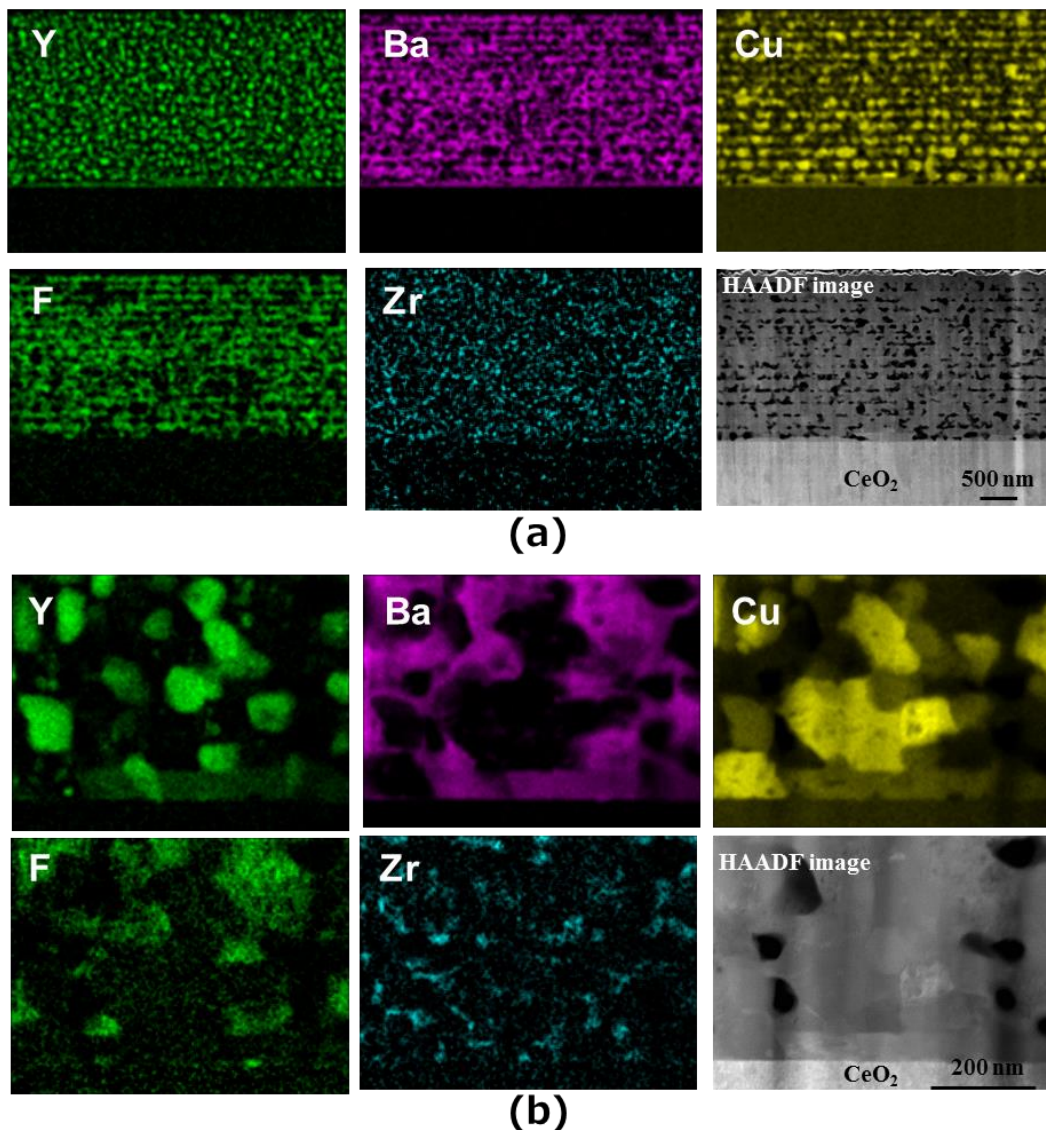


図 2-25 従来型本焼工程において、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチした膜の断面組織(HAADF 像)及び膜構成元素(Y, Ba, Cu, F, Zr)の膜内マッピング像を(a)低倍率及び(b)高倍率で観察した結果。

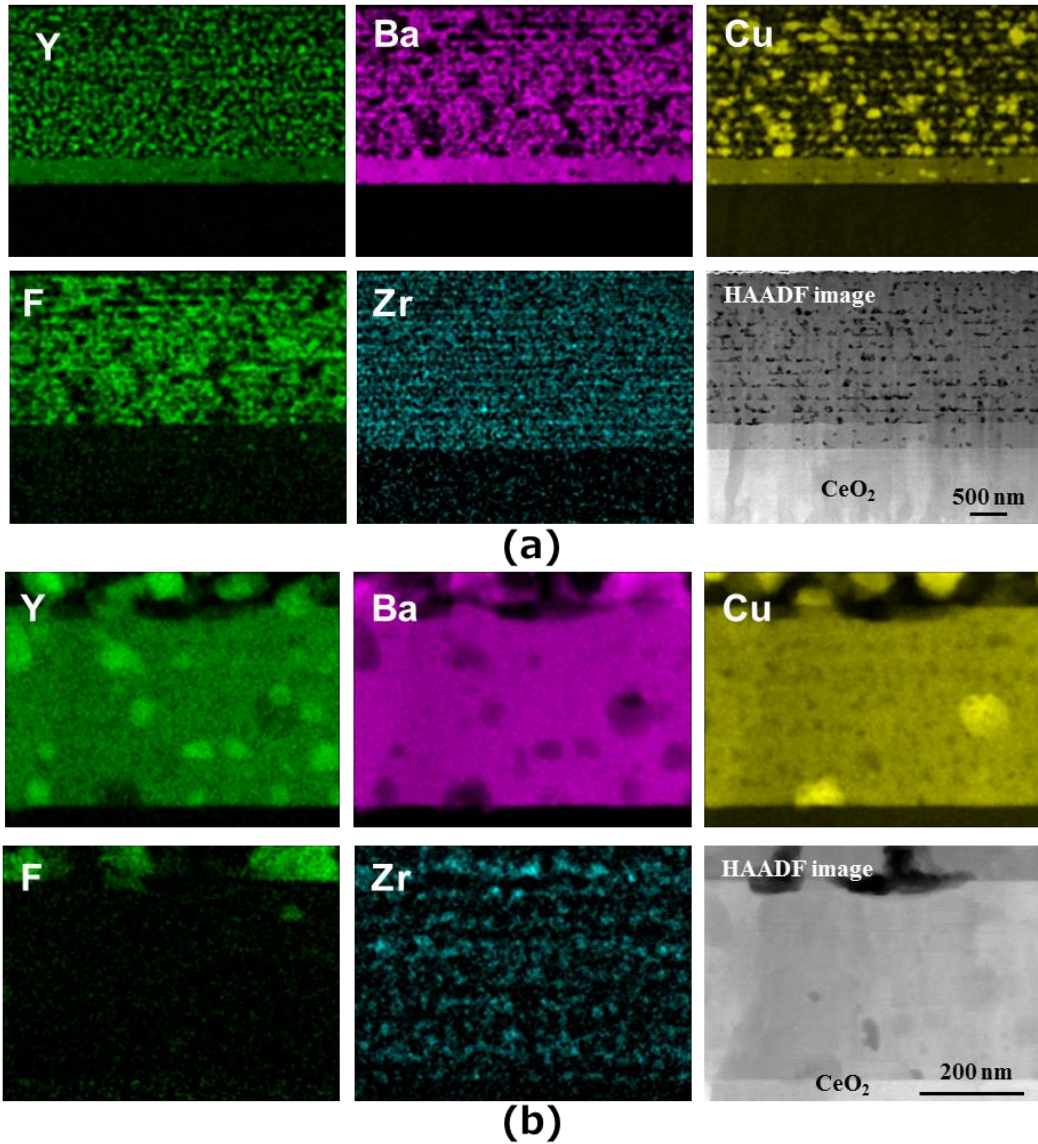


図 2-26 中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程において、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチ(急冷)した膜の断面組織(HAADF 像)及び膜構成元素(Y, Ba, Cu, F, Zr)の膜内マッピング像を(a)低倍率及び(b)高倍率で観察した結果。(b)は CeO<sub>2</sub>相の直上の画像。



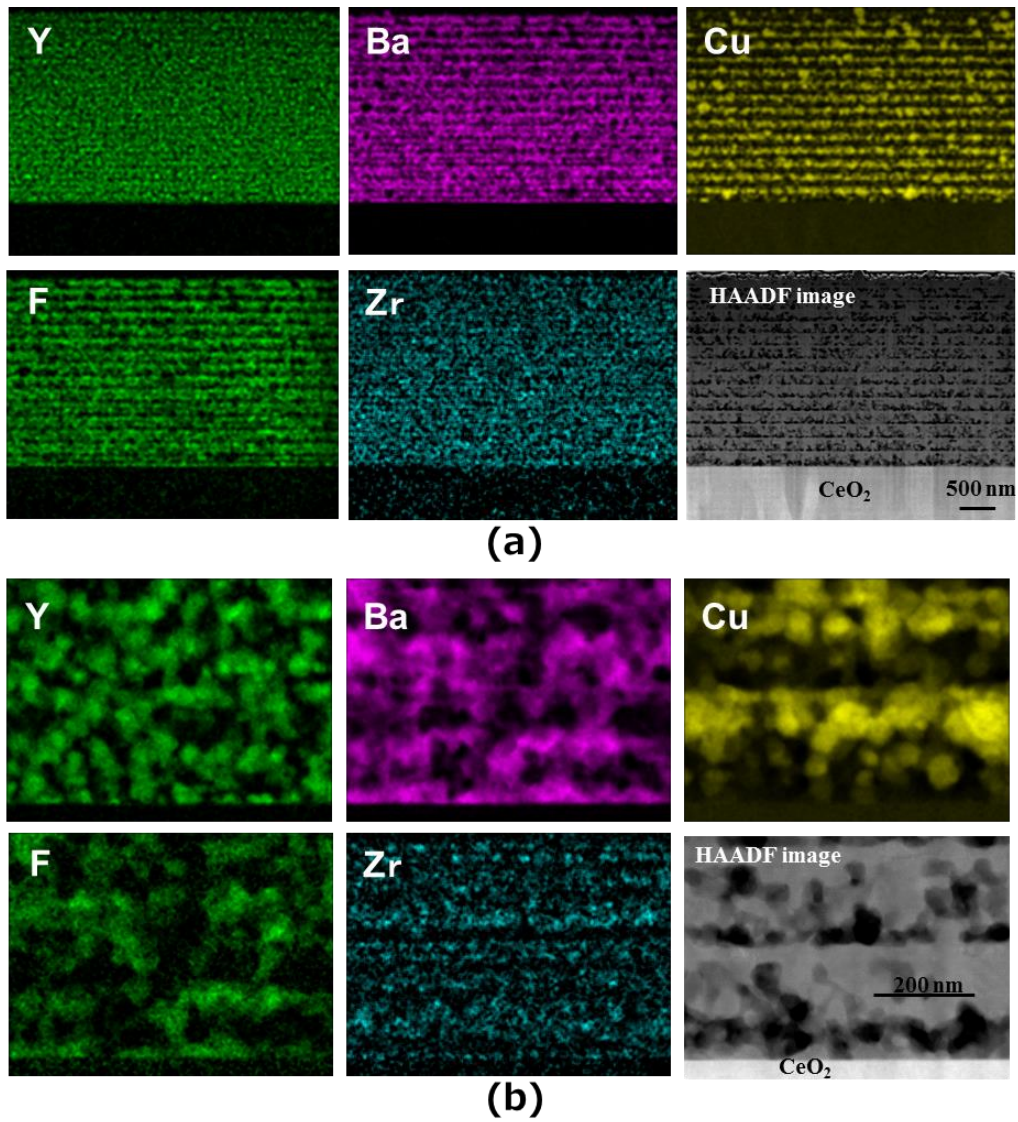


図 2-27 水蒸気導入工程(@575 °C、5 時間)を導入した改良型本焼工程において、740 °C の低温に設定した YBCO 相結晶化温度まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチした膜の断面組織及び膜構成元素の膜内マッピング像を(a)低倍率及び(b)高倍率で観察した結果。

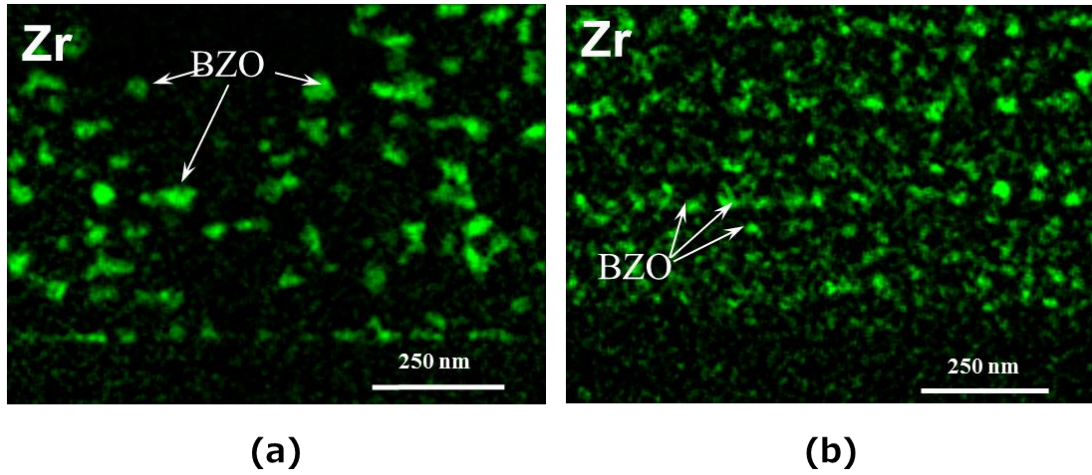


図 2-28 従来型及び改良型本焼工程終了後室温まで徐冷した膜の膜構成元素の膜内マッピング像。(a)従来型本焼工程で作製された膜断面、(b)改良型本焼工程で作製された膜断面。

## 2-3 本焼工程における反応平衡論

APC 結晶化反応が、YBCO 相結晶化前に起きていることを前節までに推察した。本節では、反応に必要な H<sub>2</sub>O に関して熱処理中の平衡水蒸気分圧として求め、APC 結晶化のタイミングについて推察する。

### 2-3-1 中間熱処理工程時の反応平衡論

まず、中間熱処理工程時の平衡水蒸気分圧を、ギブスの自由エネルギーの式、標準生成エネルギーの式と、計算から得られた反応生成物の活量を使って求めた。

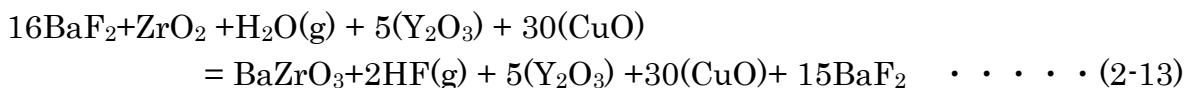
$$P_{H_2O,eq} = \frac{1}{4}(370.37 \times K_{eq})^{1/3} \cdot (a_{YF_3})^{2/3} \cdot (a_{BaF_2}) = 2.61 \times 10^{-7} \text{ (atm)} \quad (2-12)$$

ここで、 $K_{eq}$  は平衡定数、 $a_{YF_3}$  と  $a_{BaF_2}$  は反応生成物それぞれの活量(中間熱処理温度 575 °C)である。中間熱処理工程時の  $P_{H_2O,eq}$  は平衡定数に温度依存性があるものの、(2-12)式で得られたように、殆ど無視できるほど小さい値であり、後述する 2-4 節の速度論等の計算では中間熱処理温度、水蒸気分圧に拘わらず零と仮定できることが確認された。

### 2-3-2 磁束ピン止め点 (BaZrO<sub>3</sub>) 生成の反応平衡論

中間熱処理温度以上における本焼昇温時に前駆体中の BaF<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> が水蒸気と反応して BaZrO<sub>3</sub> が生成する過程の反応平衡論について検討した。

この生成反応は次式で表わされる。中間熱処理を施した場合は BaZrO<sub>3</sub> 生成反応に寄与する BaF<sub>2</sub> は固溶体ではなく、純物質になっている。



この反応の標準生成自由エネルギー及び平衡定数の値を得るための詳細は附録に記載した。

(2-13)式の反応の 720 °C における平衡定数は(2-14)式に平衡水蒸気分圧は(2-15)式で与えられる。

$$K_{eq}(2-13)_{@720^\circ C} = 0.8308 \times P_{H_2O} = 4.163 \times 10^{-5} \quad \dots \dots (2-14)$$

$$P_{H_2O,eq @720^\circ C} = 5.0104 \times 10^{-5} \text{ (atm)} \quad \dots \dots (2-15)$$

同様に、中間熱処理工程無しの場合の 720 °C における平衡定数(2-16)と平衡水蒸気分圧(2-17)を求めた。(詳細は附録を参照)

$$K_{eq}(2-16)_{@720^\circ C} = 4.163 \times 10^{-66} \quad \dots \dots (2-16)$$

$$P_{H_2O,eq @720^\circ C} = 3.648 \times 10^{-4} \text{ (atm)} \quad \dots \dots (2-17)$$

以上の計算結果から、APC(BZO)相結晶生成の平衡水蒸気分圧は、実験で制御した電気炉内の水蒸気分圧に比して低いものの、中間熱処理反応時の平衡水蒸気分圧 ( $P_{H_2O,eq} = 2.61 \times 10^{-7}$ ) 程は低くない。このことから APC 相結晶の生成は反応速度(拡散等物質移動速度)が速くなる高温で進むものと考えられ、図 2-19 の実験結果で示されたように 700 °C 以上の温度で生成されることが判明した。本節における平衡定数や平衡水蒸気分圧等の詳細な計算結果は附録に記述した。

## 2-4 本焼工程の中間熱処理反応時の速度論的考察

中間熱処理過程における反応は、これまで報告されている YBCO 相結晶の中間層上のエピタキシャル成長とは異なり、酸化物及びフッ化物で構成されている前駆体の表面から内部への水蒸気の拡散が律速していると考えた。前項までの XRD 評価結果から表面からの反応生成物層の厚さが厚くなることによる結果と解釈し、速度論的考察を行った。速度論解析のモデルの概要については附録に詳述した。

### 2-4-1 中間熱処理反応の速度論数値解析

#### (1) 速度論(数値解析)の概説

MOD 中間熱処理中の速度論で着目した膜断面中の水蒸気濃度分布を示す。数値解析における拡散境界条件等を以下にまとめ、概要図を図 2-29 に示す。

- ① 膜内への水蒸気ガスの拡散律速と考え、 $P_0 = \text{一定}$ とした。
- ② 反応界面における膜内水蒸気拡散流束と反応生成物( $Y_2O_3$  相)生成・成長に必要な単位時間当たりの水蒸気量がバランスする。
- ③ 反応層中の細孔中の分子拡散により導入された水蒸気量は全て界面において反応に消費され、未反応層には拡散しない。
- ④ 反応界面では局所平衡が成立する。

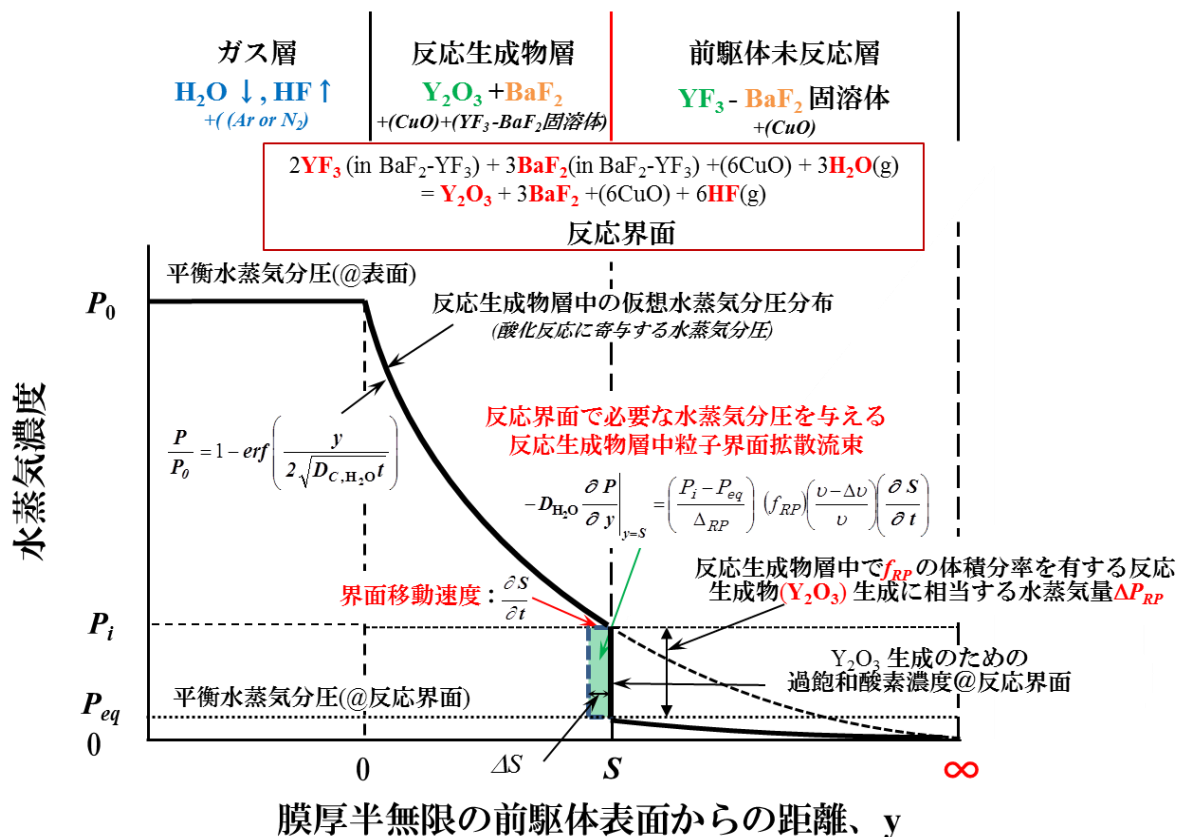


図 2-29 中間熱処理中の速度論数値解析の概説図

## (2) 中間熱処理中の膜内水蒸気分圧分布及び反応界面の経時変化

Carlslaw & Jaeger の式に水蒸気拡散係数を代入することにより、膜表面からの距離  $S$  と、反応界面移動速度  $R$  を求めることができる(図 2-30)。反応界面が移動し、拡散距離が時間と共に長くなるので、反応界面移動速度は反応初期から急激に低下することが明らかとなった。

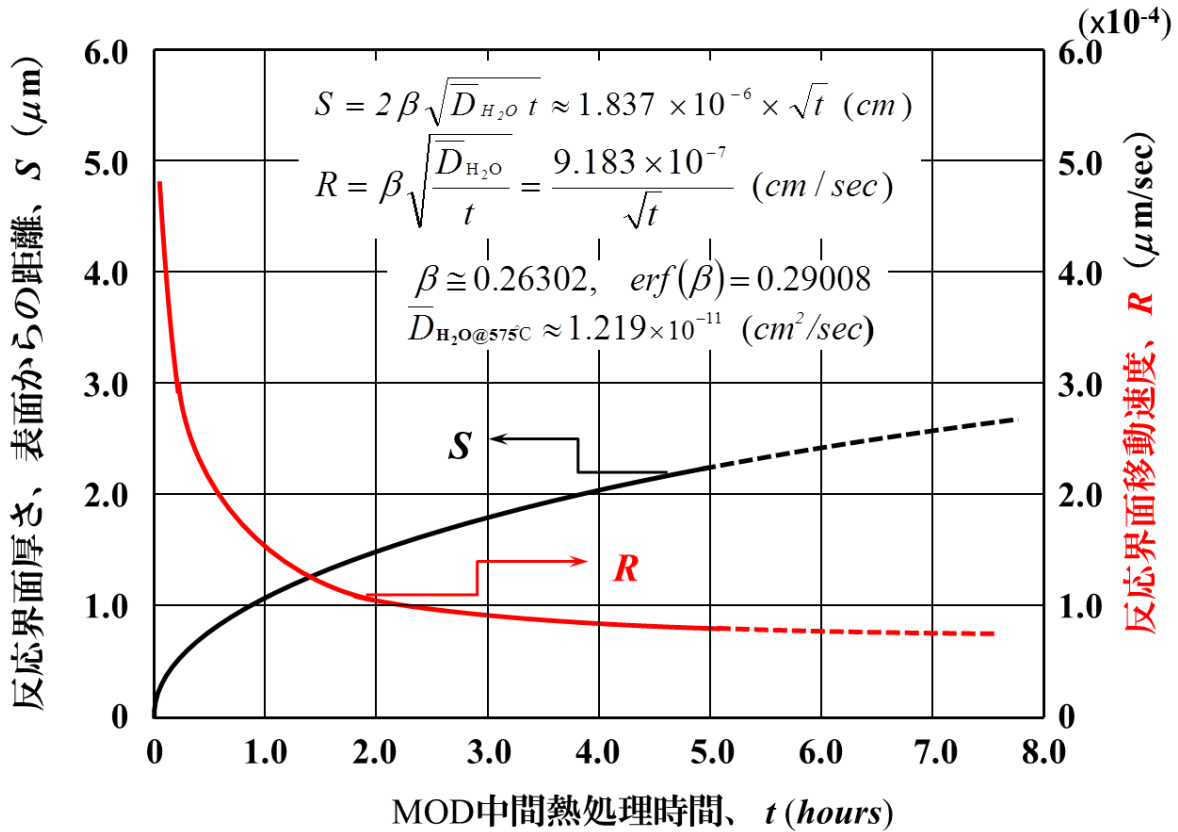


図 2-30 反応層厚さ(界面の表面からの距離)及び反応界面移動速度の経時変化

## (3) 中間熱処理中の前駆体膜中 $YF_3$ (S. S.) 及び $BaF_2$ 分率の経時変化

本項での解析結果と実験結果を比較する。本論文の 2-2-2 に記述した XRD による相同定を用いて、前駆体中の固溶体としての  $YF_3$  及び純物質の  $BaF_2$  の XRD ピーク強度定量測定結果(図 2-14)から、この 2 相体積分率の中間熱処理工程における経時変化と解析結果で得られた中間熱処理反応生成物層の厚さの経時変化と比較した。ここで、仮焼後 1.9  $\mu\text{m}$  膜厚の膜が中間熱処理後 1.8  $\mu\text{m}$  に本焼後に膜厚が 1.2  $\mu\text{m}$  と減少した試料(図 2-20 参照)で、膜の仕込み組成比から、前駆体中の固溶体としての  $YF_3$ (試料中 1/5.5=0.182 の分率)及び固溶体としての  $BaF_2$ (試料中 1.5/5.5 の分率)は、反応生成物層内では全て純物質の  $Y_2O_3$  と  $BaF_2$  となっているとし、固溶体として前駆体中に残留している  $YF_3$  は中間熱処理の反応生成物層の界面前方に残留している未反応層前駆体中のみ存在しているとする。なお、固溶体としての  $BaF_2$  及び純物質の  $BaF_2$

に關しても同様と仮定した。解析結果から得られる前駆体中の固溶体としての  $\text{YF}_3$  及び純物質の  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化を図 2-14 の実験結果に上書きして図 2-32 に示す。実験結果と解析結果は傾向及び数値結果が非常に良い一致を示した。

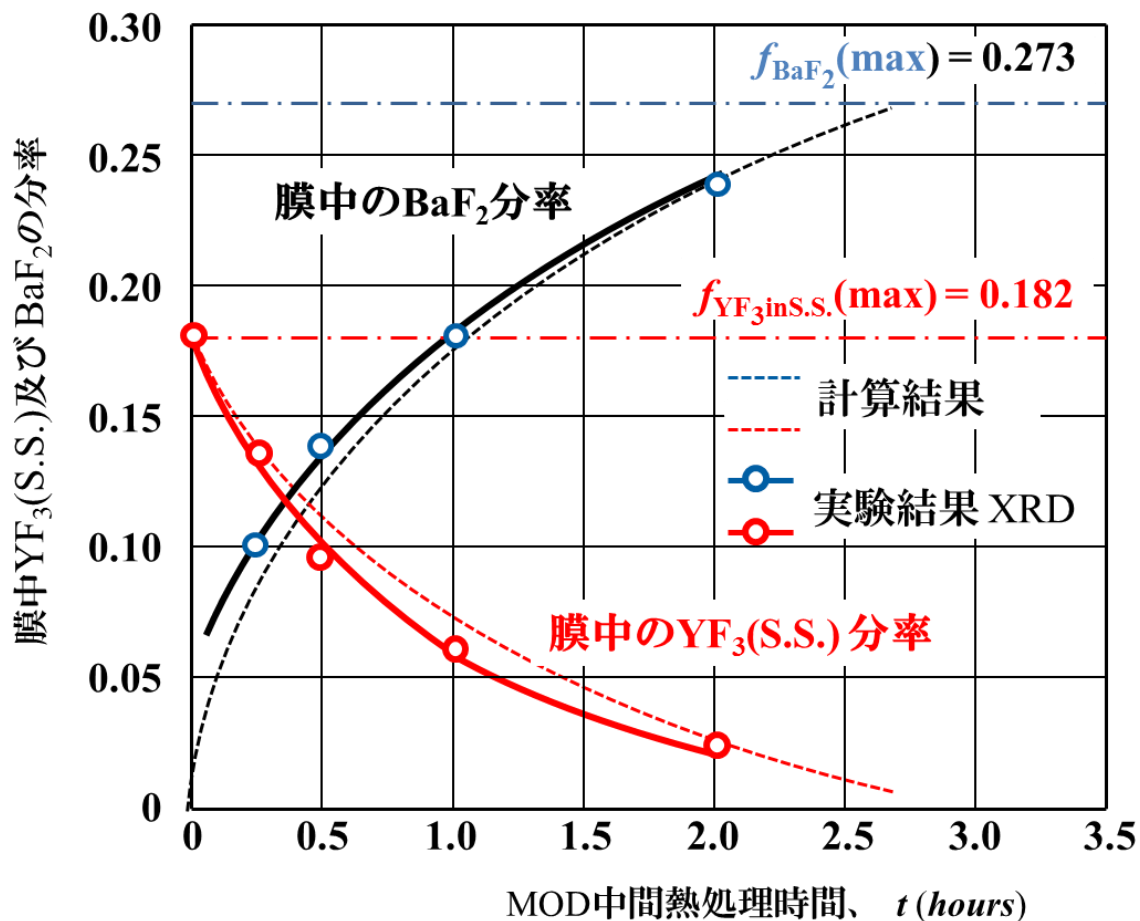


図 2-31 中間熱処理中の前駆体膜中  $\text{YF}_3(\text{in S.S.})$  及び純物質  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化(実験結果と解析結果との比較)

## 2-4-2 水蒸気導入開始 (575 °C) 後の本焼連続昇温中の膜内水蒸気の導入量

本項では APC を導入した場合の反応層界面濃度を同様に推算した。

中間熱処理後は一定の昇温速度で、575 °C から 760 °C までが 21 分、575 °C から 720 °C までは 16.5 分として、中間熱処理後の総水蒸気導入量及び平均水蒸気濃度を求めた。

本焼時昇温中の H<sub>2</sub>O ガス導入(吸収)量の経時変化を求め、従来型本焼工程の場合と改良型本焼工程の場合で比較した結果を図 2-32 に示す。

改良型本焼工程では、水蒸気導入開始温度(575 °C)から YBCO 相結晶化温度(760 °C)あるいは BZO 相結晶化が観察された温度(720 °C)までの昇温過程で非常に高い水蒸気分圧が膜内に導入されていることが認められる。一方、従来型本焼工程では膜内に導入される水蒸気量は約 1/2 強であり、このことが実験結果(図 2-22 (a) vs (b)参照)で認められた YBCO 相の初期の成長速度が改良型本焼工程で速く、また、APC としての BaZrO<sub>3</sub> 相粒子が観察される温度が改良型本焼工程では低くなる(700 °C 強)実験結果(図 2-19 参照)が説明できる。また (2-11)式で表わされた YBCO 層結晶成長速度と YBCO 結晶中に捕捉される粒子(BaZrO<sub>3</sub>)径の関係から、中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程では YBCO 層の成長速度が速いことから APC としての BaZrO<sub>3</sub> 粒子が微細になること(図 2-28)が説明できた。

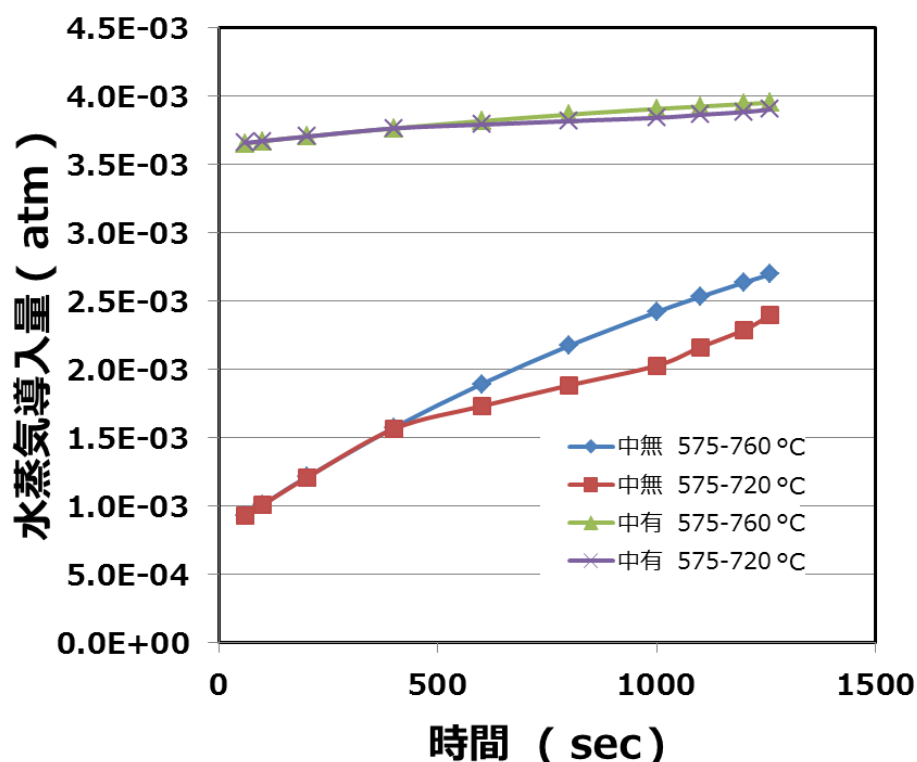


図 2-32 計算及び解析から得られた、水蒸気導入開始温度(575 °C)以後の本焼時昇温中の膜中への H<sub>2</sub>O ガス導入(吸収)量の経時変化。中間熱処理の有無による違い。

## 2-5 第二章のまとめ

本章では三フッ化酢酸塩を用いた TFA-MOD 法の反応機構解明のための実験を実施し、塗布・乾燥・仮焼工程を検討し、その後の本焼工程に関して平衡論及び速度論的検討を詳細に行うことにより、後章で詳述する酸化物超伝導線材作製プロセス条件の適正化研究に資する。特に本研究では、本焼工程昇温中に導入した中間熱処理の反応、反応速度に着目し、中間熱処理工程を導入していない従来型本焼工程と比較し、中間熱処理工程の有用性を明確にした。さらに、中間熱処理工程及びその後の本焼昇温工程における反応速度論を展開し、仮焼後に酸化物・フッ化物の固溶体で構成されている前駆体における水蒸気の膜内クヌーセンガス拡散律速の仮定で解析し、実験結果と比較し、中間熱処理工程の有用性を明確にするとともに、線材製造プロセス条件の適正化に資する知見が得られた。

以下に本章の研究で得られた成果をまとめる。

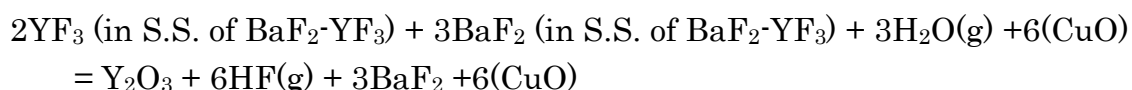
(1) YBCO 系酸化物の構成元素である Y, Ba, Cu の金属元素を含む有機酸塩として、三フッ化酢酸塩及びオクチル酸塩をアルコール系溶媒に溶解させた溶液を、中間層付き金属基板上に塗布し、乾燥後、仮焼工程の熱履歴を施し、仮焼膜を得た。長尺線材作製に有効なディップコート法に関して、引上げ速度( $V$ )が速く、粘性( $\eta$ )が高い溶液は塗布膜厚( $d$ )が厚なることが確認され、次式の関係が成立し、塗布膜厚は塗布速度の  $1/2$  乗則に従う結果が得られた。

$$d = C \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} = 0.236 \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} (\mu\text{m})$$

(2) 塗布・乾燥・仮焼工程において溶液の粘性係数を高くして、一回塗布膜厚を厚くすると、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$  ガス等の発生速度(単位時間当たりのガス発生量)が速く、膜内に気泡生成が認められたことから、一回塗布膜厚に関しては  $0.2 \mu\text{m}$  以下に抑えることが良好な前駆体膜作製の必要条件となることが判明した。

(3) 中間層付き金属基板上に塗布し、乾燥後、仮焼工程の熱履歴を施し、得られた仮焼膜の XRD の結果から、仮焼反応による生成物相は  $\text{YF}_3$  相と  $\text{BaF}_2$  相の固溶体と  $\text{CuO}$  相、また、Zr 有機酸塩を溶液に添加した膜では  $\text{ZrO}_2$  相を含めて構成されている実験結果が得られた。

(4) 本焼工程昇温中に中間熱処理工程を導入すると仮焼後の前駆体膜は、中間熱処理工程により、以下の式で表わされる反応が進んでいる実験結果が得られた。



本研究で新しく開発した中間熱処理工程を本焼工程に導入することにより、YBCO 相



の結晶化温度 760 °C 以下の昇温過程に於いて、 $\text{YF}_3$  相は水蒸気ガスと反応して  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相を生成していることが判明した。

(5) 中間熱処理工程導入の有無で総膜厚の収縮率の変化が大きく異なることから、YBCO 相結晶化直前の前駆体組織あるいは中間熱処理による水蒸気導入により前駆体膜中の水蒸気分圧の違いが YBCO 相結晶化速度を変化させていると考えられた。

(6) 従来型本焼工程及び改良型本焼工程で YBCO 相結晶化温度の 760 °C において、前駆体を構成する相( $\text{BaF}_2$  相、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  相、 $\text{CuO}$  相、 $\text{ZrO}_2$  相等)及び組織(粒子径、分布)はほぼ同一である。また、本焼工程昇温時に前駆体を構成する粒子が粗大化していることが考えられた。

(7) 改良型本焼工程において、YBCO 相結晶化温度(760 °C)まで 9 °C/min で昇温し、直ちにクエンチした膜の断面組織観察結果において、 $\text{CeO}_2$  中間層上からエピタキシャル成長した 350 nm 厚の YBCO 相結晶層が観察され、この層は Y、Ba、Cu、Zr の金属元素がほぼ均一に分布している結果が得られた。この結果から YBCO 相結晶の初期成長速度が従来型本焼工程と比較して非常に速いことが認められた。

(8) APC としての  $\text{BaZrO}_3$  相粒子に関しては、改良型本焼工程で作製された試料において YBCO 相生成のための前駆体中(YBCO 相結晶化前)において微細に分散されている様子が観察されるが従来型本焼工程で作製された試料では、比較的大きな  $\text{BaZrO}_3$  粒子が不均一に分布している様子が観察された。

(9)  $\text{BaZrO}_3$  相粒子の分散に関しては、改良型本焼工程で作製すると、前駆体中において、多層膜を塗布した各層内で均一に分散されており、厚み方向に層状的な均一分布構造が観察されるが、従来型本焼工程で作製された試料では、粒径、分布ともに不均一である。

(10) 改良型本焼工程で作製された試料において APC として導入した  $\text{BaZrO}_3$  相粒子は YBCO 相の結晶層内及びその成長界面前方の前駆体中において、ほぼ同一の粒子径・分布であることが観察され、均一微細分散が得られている。この傾向は粒子捕捉関係から、中間熱処理工程を導入することにより、YBCO 相の結晶層の成長速度が速くなり、YBCO 相結晶層に捕捉される臨界粒子径は小さくなっていると考えられる。この結果は、高臨界電流特性及び異方性の抑制に繋がるものと考えられる。

(11) 従来型及び改良型本焼工程終了後徐冷した膜の組成マッピング像の観察結果において、本焼工程終了後に YBCO 相の超伝導化のための酸素導入熱処理を含めて徐冷した試料の膜断面中の  $\text{BaZrO}_3$  粒子の分散は、前駆体中の粒径及び分散の傾向が継

続されていることが判明した。従来型本焼工程で作製された膜では YBCO 相の結晶層の成長速度が遅いことから、微細粒子は結晶層成長界面で押し出され、界面前方の粒子と衝突し凝集成長し大きくなり、臨界半径を超えることにより、YBCO 相の結晶層内に捕捉されるものと考えられる。

(12) 改良型本焼工程における中間熱処理反応速度論を膜内の水蒸気ガスのクヌーセン拡散機構が律速段階であると仮定した速度論解析解から反応終了までに必要な時間( $t$ )と膜厚( $S$ )に関して次式の 1/2 乗則の関係が得られ、詳細に拡散係数( $D_{H_2O}$ )、速度定数( $\beta$ )等を検討した結果、実験結果と良い一致が得られた。

$$S = 2\beta \sqrt{D_{H_2O} t} (\mu m)$$

(13) 前駆体中の固溶体としての  $YF_3$  相及び純物質の  $BaF_2$  相の XRD ピーク強度の定量測定結果から 2 相体積分率の中間熱処理工程における経時変化と解析結果で得られた中間熱処理反応生成物層の厚さの経時変化と比較した。解析結果から得られる前駆体膜中固溶体としての  $YF_3$  相及び純物質の  $BaF_2$  相の分率の経時変化と実験結果は傾向及び得られた数値が非常に良い一致を示した。

(14) 本焼昇温時に  $BaZrO_3$  相結晶が膜中の水蒸気と反応し、核生成・成長することを考慮し、核生成温度における膜中に拡散した水蒸気量(過飽和状態)を検討した。改良型本焼工程では、水蒸気導入開始温度から YBCO 相結晶化温度( $760\text{ }^\circ\text{C}$ )あるいは BZO 相結晶化が観察された温度( $720\text{ }^\circ\text{C}$ )までの昇温過程で非常に高い水蒸気が膜内に導入される解析結果が得られた。一方、従来型本焼工程では膜内に導入される水蒸気量は約 1/2 強であり、このことが実験結果で認められた YBCO 相結晶層の初期の成長速度が改良型本焼工程で速く、また、APC としての  $BaZrO_3$  相粒子が観察される温度が改良型本焼工程では低くなる実験結果が説明できた。また、YBCO 相結晶層の結晶成長速度と YBCO 相結晶中に捕捉される粒子( $BaZrO_3$ )径の関係から、改良型本焼工程では YBCO 相結晶層の成長速度が速いことから APC としての  $BaZrO_3$  粒子が微細になる。

## 第二章の参考文献

- [2-1] Y. Takagi, Y. Takahashi, K. Nakaoka, M. Yoshizumi, N. Akagi, S. Takahashi, T. Izumi, Y. Shiohara : Physics Procedia, 27 ( 2012 ) 200 – 203
- [2-2] L. Landau and B. Levich : Acta Physicochim. URSS 17, (1942) 42–54
- [2-3] H. C. Mayer and R. Krechetnikov : Phys. Fluids 24, 052103 (2012) 1-33
- [2-4] A. G. Emslie, F. T. Bonner and L. G. Peck : J. Appl. Phys., 29, 5 (1958)
- [2-5] J. S. Matsuda, Y. Tokunaga, R. Teranishi, H. Fuji, A. Kaneko, S. Asada, T. Honjo, A. Yajima, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Izumi and Y. Shiohara : Physica C 412-414 (2004) 890-895
- [2-6] D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., 35 (1964) 2986
- [2-7] H.S.Carslaw and J.C. Jaeger : “Conduction of heat in solids” Oxford University Press, (1959) p.282~296
- [2-8] J. Matsuda, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Yamada, and Y. Shiohara : Physica C, 468 (2008) 1017-1023
- [2-9] J. Matsuda, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Yamada, and Y. Shiohara : J. Mater. Res., Vol. 23, No. 12, (2008) 3353-3362
- [2-10] J. Matsuda, K. Nakaoka, Y. Sutoh, T. Nakanishi, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara : Physica C, 463-465 (2007) 712-716

## 第三章 人工ピン止め点導入線材の特性に及ぼす

### 線材作製プロセス条件の影響

第二章で、TFA-MOD 法による微細組織形成の反応機構を解明した。特に、人工ピン止め点(APC :  $\text{BaZrO}_3$ )を導入する超伝導膜の作製プロセスに関して、中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程において YGdBCO 相の結晶層の初期結晶成長速度が速くなり、APC 粒子の微細分散に有効であると、微細組織形成の観点からの知見を得た。本章では、超伝導特性の高性能化の観点から、YGdBCO 相結晶化、銀安定化層の成膜及びその後の酸素導入を含めた超伝導線材作製プロセスの全工程を施した短尺試料の臨界電流( $I_c$ )-印加磁場( $B$ )-温度( $T$ )- 磁場印加角度( $\theta$ )特性を評価し、高い超伝導特性条件を得るための作製プロセスの適正条件を検討した。

#### 3-1 本論文で採用した Y, Gd 混晶系について

最初に、通電特性評価結果から TFA-MOD 法に適した超伝導材料について検討した。第一章でも述べた通り、RE(Rare Earth)系酸化物超伝導体(REBCO)は幾つかの種類があり、それぞれ特徴がある。例えば  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (GdBCO)相の場合、 $T_c$ が( $T_c \sim 94$  K)と高くなり、臨界電流密度( $J_c$ )も向上するが、結晶化温度が高くなる[3-1]。このため、ほぼ熱平衡プロセスでの本焼成により超伝導層を結晶化させる TFA-MOD 法では欠点となる[3-2]。このことは金属基板上の成膜において、中間層を介しての不純物金属元素(例えば Ni 等)が超伝導層に拡散して超伝導特性を低下させること、また、高温焼成では中間層と REBCO 層がその界面で反応し、超伝導層の下地界面近傍に  $\text{BaCeO}_3$  が生成され、その抑制、制御が困難となる。このため、一部 Y サイトを Gd に置換した組成を選択した。なお、結晶化温度を下げるためには炉内雰囲気酸素分圧を下げるのが有効であるが、実用的観点から、製造装置が高価になると初期投資が高額になり、製品価格が上昇することに繋がり、必ずしも適正な条件になるとは限らない。TFA-MOD 法バッチ式プロセスを用いる場合、高価で複雑な装置を必要としないことから、線材の低コスト化が期待されている。既存の電気炉のスペックを超える焼成条件が必要になる超伝導体組成の選択は可能なかぎり回避し、装置性能の上限以下で作製可能な超伝導体組成を検討する必要がある。

また、本論文の主たる目的である磁場中特性の高い超伝導体を選択することが必要である。本論文で一貫して使用した、 $(\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  (YGdBCO)超伝導体について、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  (YBCO)超伝導体と比較して検討を行った。また、APC を導入した YGdBCO 超伝導体とも比較した。

3 種類の短尺試料を作製し、1 T 磁場中(@77 K)の  $I_c$  値の磁場印加角度依存性を測定した。測定結果を図 3-1 に示す。第一章で詳述した通り、REBCO 超伝導体はペロブスカイト型結晶格子を形成する。Y を一部より大きなイオン半径を有する Gd に置

換した YGdBCO 超伝導体の場合、ペロブスカイト構造の Y サイトを Gd で一部置換することで、磁場中 ( $J_c$ - $B$ ) 特性が向上することが報告されている [3-3]。本論文で作製した試料においても同様の結果が得られ、 $I_{c,min}$  特性 (@77 K, 1 T) が YBCO 超伝導体で 1 cm 幅線材の臨界電流に変換した  $I_c$  (A/cm-w) の値として 27 A/cm-w が実測され、YGdBCO 超伝導体は 39 A/cm-w と約 10 A/cm-w 高い  $I_{c,min}$  特性を示した。Y の一部をイオン半径の大きな Gd で置換しているため、結晶格子に歪が生じる。また、大きなイオン半径は Ba のイオン半径に近づき Gd イオンが Ba サイト置換し低臨界温度 (Low  $T_c$ ) 相の生成に繋がり、この歪んだ領域や、さらには Low  $T_c$  相の超伝導結晶内での分散が磁束ピン止め点として働いていると考えられる。さらに APC として BaZrO<sub>3</sub> 粒子を導入した試料では、 $I_{c,min}$  特性 (@77 K, 1 T) が 56 A/cm-w とさらに高い特性が得られた。更なる磁場中特性の向上には APC の導入は必要不可欠であることが確認できた。APC を導入した試料は PLD 法等の気相蒸着法で作製した膜の特性と大きく異なることが認められた。気相法により成膜された超伝導層内には結晶層成長表面での成長要素の表面拡散によるファセット成長し、REBCO 相結晶と APC 相結晶が協調成長することからロッド状の APC となり、磁場印加角度が c-軸平行の時に有効な c-軸相関ピンとなるが、本研究で採用した TFA-MOD 法においては、成長に関与する元素が前駆体中の体積拡散により成長すること、また、第二章で認められたように BaZrO<sub>3</sub> 粒子が YGdBCO 相の結晶成長前に生成していることから、APC が微細に分散しており、磁場印加角度 ( $\theta$ ) の全領域に亘り、 $I_c$  電流が向上していることが認められ、このことが TFA-MOD 法の特徴であることが分かった。(図 2-28 参照)

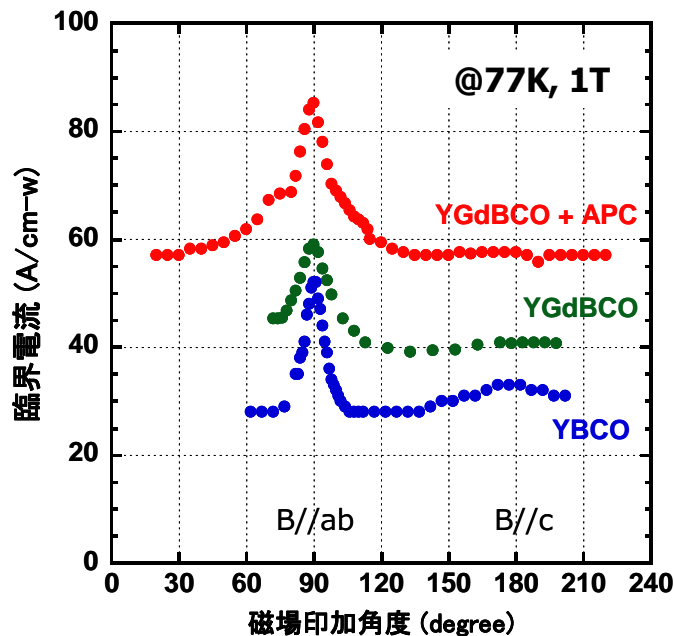


図 3-1 YBCO 超伝導体と YGdBCO 超伝導体の  $J_c$ - $\theta$  特性 (@77 K, 1 T) の比較

### 3-2 人工ピン止め点 (BaZrO<sub>3</sub>) 導入量の適正化

超伝導結晶の中で APC が微細分散するほど磁場中特性が向上することは第一章でも述べたが、APC は常伝導体(非超伝導体)であり、超伝導体内の常伝導体は欠陥として存在する。非超伝導相粒子は超伝導結晶粒内の分散は有効であるが、粒界に存在すると超伝導結晶粒子間における電氣的弱結合となり、大幅に臨界電流特性を低下させる。また、超伝導結晶粒内に分散する場合においても粒内の超伝導電流パスを確保する断面積が重要であり、添加量あるいは粒子径が大きくなると超伝導電流パスが制限されることに繋がり、これも臨界電流特性が低下してしまう恐れが考えられる。この観点から APC 導入量には適正量があると考えられ、APC 導入量の適正量を検討した。

本項では、YGdBCO 超伝導体に BaZrO<sub>3</sub> を APC 材料として導入した線材を作製した。スピコート法で塗布する原料溶液中に APC の原料となる Zr (Zr オクチル酸塩) を添加し、その後の熱処理工程によって結晶化させ APC を超伝導層内に導入する。この原料溶液中の Zr 添加量は原料溶液中の金属元素総量に対して 5 mol%、10 mol%、15 mol% と変化させて調製し、前駆体膜を得た。その後、本焼、銀安定化層形成、酸素雰囲気下熱処理工程を経て超伝導テープ線材を得た。作製した短尺試料は、線材幅 5 mm、超伝導層厚を 1.9 μm に統一して、自己磁場中及び 3 T 磁場中の  $I_c$  値を測定し比較した。

$I_c$ - $B$ - $T$ - $\theta$  特性を評価した結果、77K、3T の磁場下で  $I_c$  値に関して、図 3-2 に示すように  $I_{c,min}$  特性(@77 K, 3 T)が YBCO 超伝導体で 1cm 幅線材の臨界電流に変換した  $I_c$ (A/cm-w)の値として 10 mol% 添加の試料は 35.4 A/cm-w が実測され、5 mol% 添加の試料では 18 A/cm-w が得られた。10 mol% 添加の試料では 5 mol% 添加試料よりも、いずれの磁場印加角度においても特性が高いことがわかった。最も特性の低下するテープ面に対して垂直の磁場がかかる 180°ではおよそ 17.4 A/cm-w の違いが有ることがわかった。これは、Zr 添加量の増量により APC が増量し、磁束ピン止め力が高くなり磁場中  $I_c$  特性が向上したものと考えられる。さらに、Zr 添加量を増量し、15 mol% とした試料を含めて  $I_{c,min}$  (A/cm-w, @77 K, 3 T)及び  $J_{c,min}$  (MA/cm<sup>2</sup>, @77 K, 3 T)特性の Zr 添加量依存性を図 3-3 に示す。Zr 金属元素が約 10 mol% 強で  $I_{c,min}$  (A/cm-w, @77 K, 3 T)の値が最大値を示し、その時の  $J_{c,min}$  の値は 0.18 MA/cm<sup>2</sup>(@77 K, 3 T)であり、TFA-MOD 法では最高の値を示した。また、Zr の添加量を 10 mol%、15 mol% にして作製した試料の自己磁場中  $I_c$  特性評価結果においても 10 mol% 添加試料では  $I_c$  及び  $J_c$  特性はそれぞれ 613 A/cm-w @77 K, s.f. 及び 3.16 MA/cm<sup>2</sup> @77 K, s.f. の値が実測され、15 mol% 添加試料では、それぞれ 520 A/cm-w @77 K, s.f. 及び 2.76 MA/cm<sup>2</sup> @77 K, s.f. の値が実測され、磁場中特性と同様に Zr 過剰添加試料では自己磁場中  $I_c$  特性も低下することが分かった。

ここで、BaZrO<sub>3</sub> 粒子の添加量の YGdBCO 結晶粒内における体積分率は、YGdBCO 結晶のモル容積(約 103 cm<sup>3</sup>/mol)と BaZrO<sub>3</sub> 結晶のモル容積(約 50 cm<sup>3</sup>/mol)を使用して計算すると、5 mol%、10 mol%、15 mol% の添加量はそれぞれ 2.49 vol%、5.12 vol%、7.89 vol% に相当する。この体積分率から球状粒子の微細分散をパーコレーションの

閾値である約 33 %と比較すると、BaZrO<sub>3</sub> 結晶粒子の周囲の歪んだ領域を考慮したとしても低い値であることから、超伝導電流パスを確保する断面積の低下が上記の  $I_c$  値の低下の主たる要因であると考えられる。

磁場印加角度が超伝導線材テープ面に平行( $B//ab$  面)の場合に突出したピークが観察されるのは、YGBCO 超伝導結晶構造が異方性を有する層状構造に起因したイントリンシックなピン止め点の影響であると考えられる。YGBCO 結晶構造はペロブスカイト系構造であり、 $c$ -軸方向に CuO 鎖、CuO<sub>2</sub> 面間の臨界電流特性が低くこの面に平行な磁場印加に対してのピン止め力が大きいことによると考えられている。

磁場中臨界電流特性向上には、APC である BaZrO<sub>3</sub> のサイズや膜内均一微細分散性も重要な要因になる。本実験では第二章で詳説した中間熱処理工程を経たおらず(図 2-28 参照)、本焼成条件が適正化されていないこともあり、高特性を得るには APC のサイズ、分散性や密度をバランス良く制御することが必要であると考えられる。今後、超伝導層厚の増大や塗布・仮焼・本焼工程の改善によって適正な添加量が変わることも予想できるが、本研究では Zr 添加量の適正值を 10 mol% 添加であるとして他のプロセス条件の適正化を進めた。

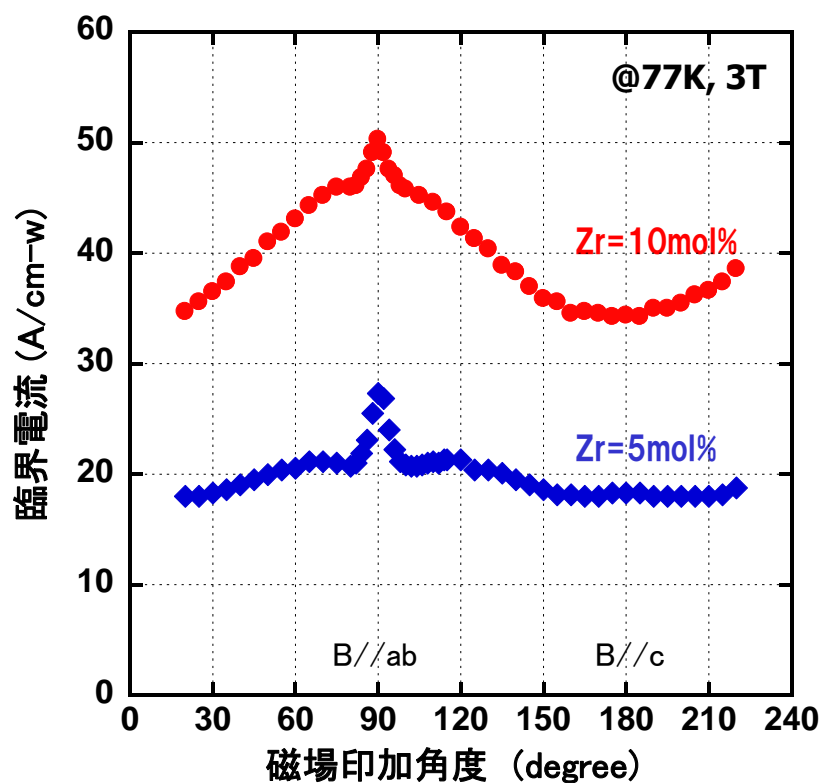


図 3-2 臨界電流( $I_c$ )-磁場( $B$ )- 印加角度( $\theta$ )依存性への Zr 添加量の影響。

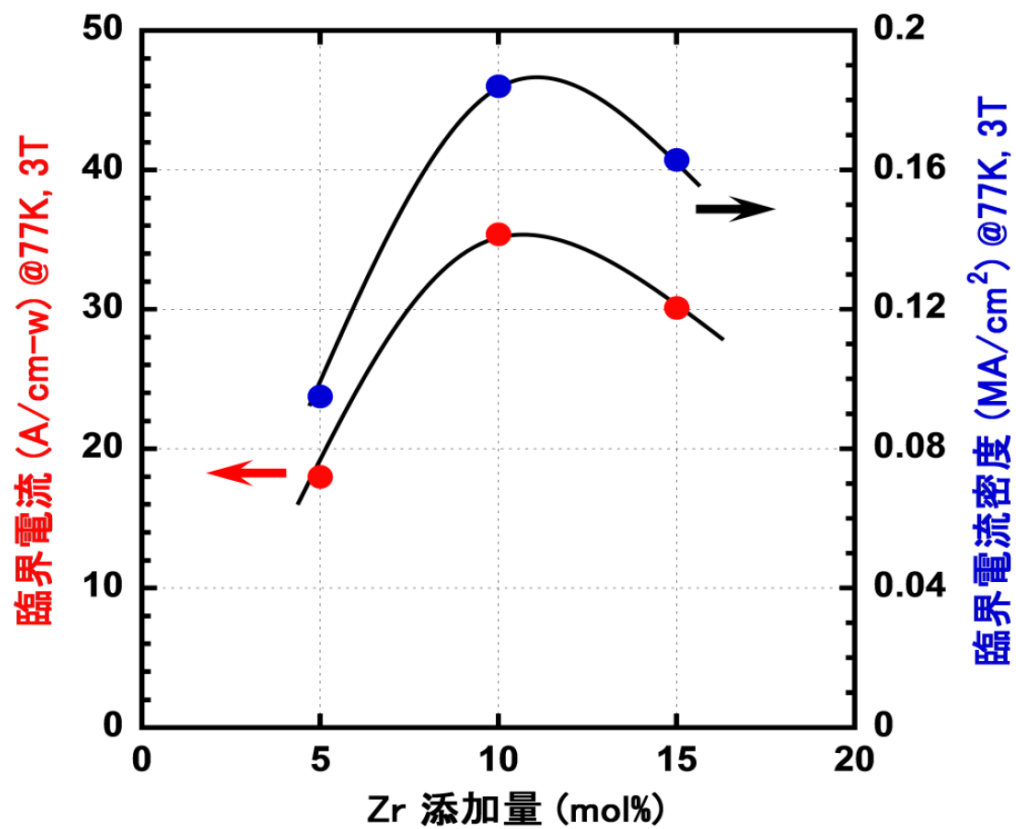


図 3-3  $I_{c,min,@77K,3T}$  及び  $J_{c,@77K,3T}$  の Zr 添加量の影響。



### 3-3 本焼工程プロセス条件の適正化

前節までの研究成果から超伝導体組成を決定した後、本節では更なる特性向上を目指し、長尺超伝導線材作製に使用するバッチ式プロセスの本焼工程に適用可能な種々の線材作製プロセス条件を検討した。バッチ式プロセスの本焼工程はバッチ式電気炉内の雰囲気(温度、ガス流量、全圧・分圧等)を制御して行う。この際の電気炉内環境は特性に影響を与えることがわかっている[3-4]。そこで、特性を左右する各種条件を一つずつ適正化していくことが必要と考え、第二章で得られた知見を基に、通電特性が向上する本焼成炉内環境の適正化を実験によって検討した。本節では、短尺試料と小型チューブ炉を使用して、図 3-4 に示す中間熱処理工程を含む本焼工程のプロセス条件の適正化を行った。超伝導体組成と APC 導入量の適正化を行ったので、更なる特性向上を目指し、本焼時炉内環境の適正化を検討した。

本実験で使用した塗布・乾燥・仮焼テープは Hastelloy™/GZO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (IBAD) /LaMnO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> の構造を持つ金属基板上に中間層が積層された基板に、スピスコータを使用して超伝導原料溶液を塗布し、小型チューブ式電気炉にて仮焼を行った(スピスコータを使用した仮焼テープの作製手法は第二章に既出)。作製した仮焼テープを小型チューブ式電気炉にて、本焼を行った。本焼時の炉内雰囲気は、水蒸気分圧は 0.0042 atm、窒素/酸素混合キャリアガス流量を 2 L/min を一定とし、最高到達温度(735~780 °C)で 5 時間保持し、(1) YGDBCO 相結晶化温度(最高到達温度)、(2) 水蒸気導入開始の中間熱処理温度(525~625 °C)、(3) 中間熱処理温度からの昇温速度(4~15 °C/min)、(4) 炉内圧力(50~350 Torr)ならびに(5) 中間熱処理時間(3 及び 5 時間、図 2-30 参照)を変化させて本焼を行った。その後、銀安定化層を 10 μm の厚さで蒸着形成し、酸素雰囲気中(1 atm)の電気炉にて 500 °C で 3 時間酸素キャリアドーパのためのアニールを行い、短尺超伝導テープ線材を得た。作製したテープ線材は超伝導相結晶の XRD 測定と  $I_c$  値測定を行い、それぞれの作製プロセス条件の適正化を検討した。

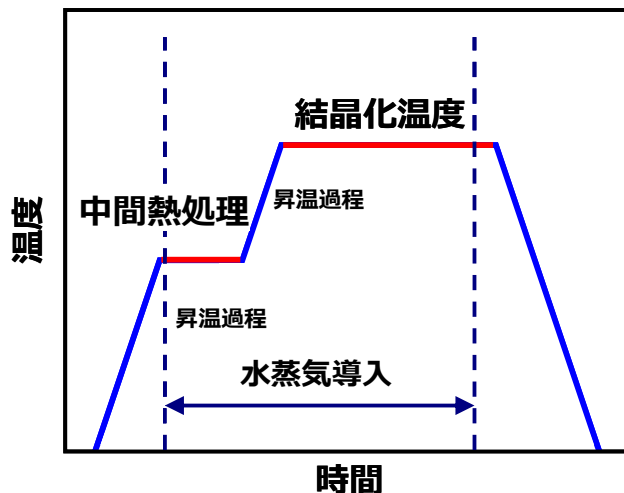


図 3-4 本研究におけるバッチ式電気炉本焼成工程の熱処理パターン。

### 3-3-1 YGdBCO 相の c 軸配向度に及ぼす結晶化温度の影響

REBCO 超伝導層は雰囲気からの水蒸気と仮焼後の前駆体膜を構成している  $\text{BaF}_2$  とともに  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等と反応して、 $\text{CeO}_2$  中間層上にエピタキシャル成長することが報告されている[3-5]。膜表面からの HF ガスの排出と水蒸気の導入が同時に進行する反応は、反応生成物の HF ガスが膜表面に存在することから膜表面からの核生成よりは格子整合が良い  $\text{CeO}_2$  中間層上での核生成・成長が起り易く、エピタキシャル成長が進む。

本項では YGdBCO 超伝導相が結晶化する温度(本焼時最高到達温度)を変えて本焼を行い、得られた膜の XRD 測定( $\theta/2\theta$ )を行い、上記エピタキシャル成長の基準となる YGdBCO 超伝導相の c-軸配向結晶の強度で適正条件を検討した。本実験では超伝導相厚さを  $1.5 \mu\text{m}$  とし、酸素分圧は  $735^\circ\text{C}$  及び  $745^\circ\text{C}$  の低温では 1100 ppm、 $760^\circ\text{C}$ 、 $780^\circ\text{C}$  では 1200 ppm とした。尚、結晶化温度の保持時間は 3 時間とし、この実験では中間熱処理を導入しない従来型本焼工程で作製した。

得られた結果を YGdBCO 超伝導相の(006) XRD ピーク強度を  $\text{CeO}_2$  相の(200) XRD ピーク強度を基準とした比で得られた YGdBCO 超伝導相の c-軸配向結晶の強度と結晶化温度との関係を図 3-5 に示した。本プロセス条件は酸素分圧、水蒸気分圧、ガス流量等の条件も相互的に影響することが考えられるものの、結晶化温度の適正化条件は  $760^\circ\text{C}$  であることが分かった。

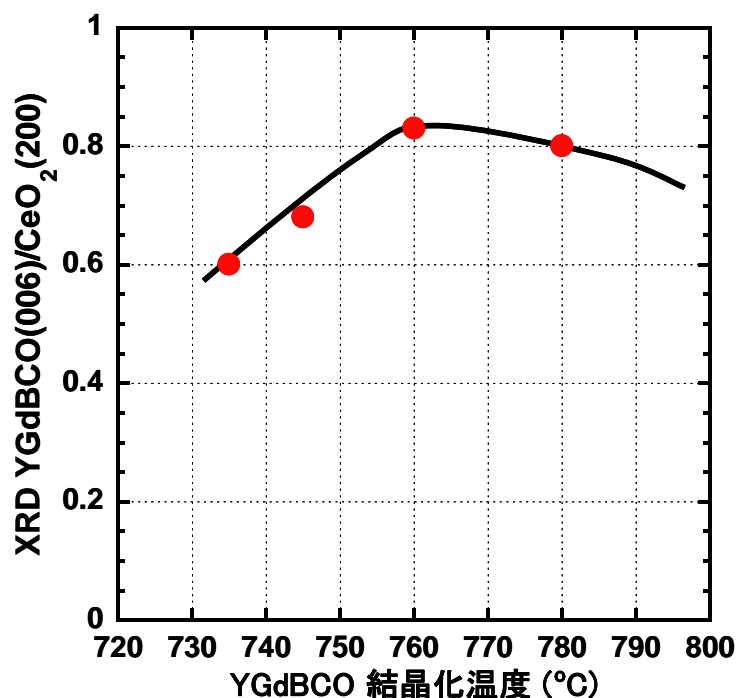


図 3-5 本焼工程における最高到達温度(結晶化温度)と YGdBCO 相結晶粒の c 軸配向結晶量の関係。

### 3-3-2 電流輸送特性向上のための中間熱処理温度適正化

中間熱処理温度が  $I_c$  に与える影響について調査した。第二章で中間熱処理の効果について詳述したように中間熱処理を導入することによって、仮焼後の膜中の  $YF_3$  が水蒸気と反応して  $Y_2O_3$  の生成を進めることにより、超伝導層内のフッ素量をコントロールすることが可能になる。適正な温度と保持時間で中間熱処理をすることによって臨界電流特性の向上に効果があると考えられる。そこで、まずは中間熱処理温度の適正化を図った。

中間熱処理温度は 525、550、575、600、625 °C の範囲で変化させ膜を作製した。尚、膜厚は最終本焼後の膜厚で 1.9  $\mu\text{m}$  と一定とした金属元素濃度を含んだ溶液をスピンドコーティング法により塗布・乾燥を施し、仮焼した膜を使用した。

小型電気炉を使用し、炉内圧力：250 Torr、水蒸気分圧：0.04 atm、酸素濃度：1000 ppm の窒素・酸素混合ガスキャリアガス流量：2 L/min、中間熱処理時間：3 時間、YGdBCO 相結晶化温度：760 °C、結晶化温度保持時間：5 時間が成膜プロセス条件で、中間熱処理温度以外のプロセス条件は一定とした。

作製した短尺テープ線材の  $I_c$  を行った(図 3-6)。 $I_c$  は中間熱処理温度 575 °C で作製した試料が最も高く、460 A/cm-w ( $J_c = 3 \text{ MA/cm}^2$ )であった。また、中間熱処理温度を高温にした 600 °C、625 °C は特性が極端に低下することが明らかとなった。この  $I_c$  の低下の原因は検討を行っているものの未だ明らかにできず、原因究明のために更なる検討が必要である。しかしながら、本研究では結果から適正中間熱処理温度は 575 °C であることが分かった。

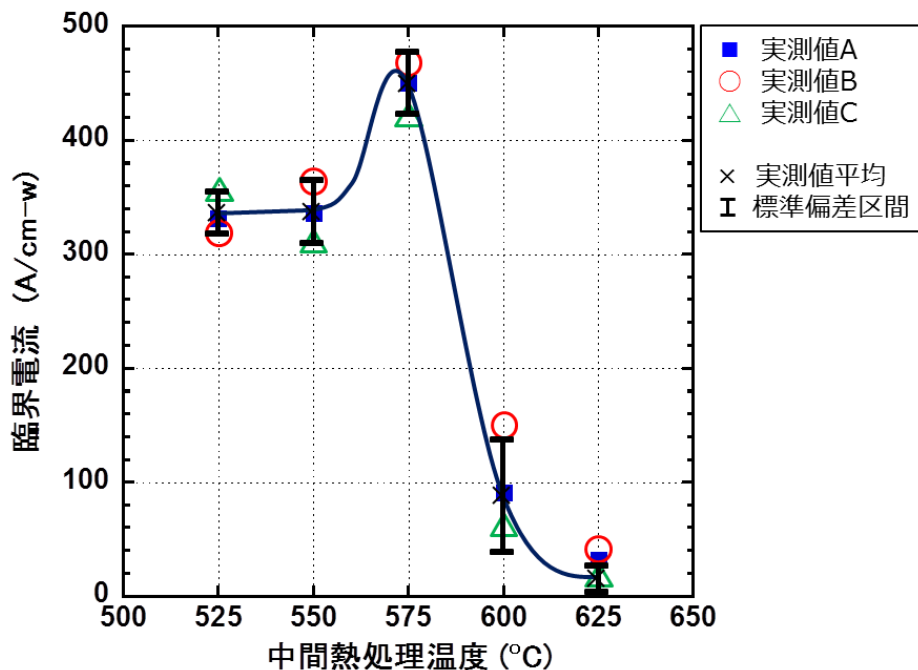


図 3-6  $I_c$  の中間熱処理温度依存性。実験は 525、550、575、600、625 °C の各温度で 3 回ずつ行い、平均値と標準偏差を求めて重畳した。実線は各条件下の平均値を目視により結んだ。

### 3-3-3 電流輸送特性向上のための中間熱処理後昇温速度の適正化

第二章で詳説した通り、中間熱処理温度から YGdBCO 相結晶化温度までの昇温過程で、前駆体中の  $ZrO_2$  粒子と  $BaF_2$  粒子が水蒸気との反応を介して APC である  $BaZrO_3$  が結晶化し、前駆体中に微細粒子として分散する。最高到達温度で YGdBCO 超伝導層の結晶が  $CeO_2$  中間層との界面からエピタキシャル成長する際に  $BaZrO_3$  微粒子を捕捉(trapping)しながら成長すると考えている(第二章 2-2-3 参照)。また、第二章の水蒸気の膜内への拡散の平衡論及び速度論の解析結果(図 2-32 参照)から水蒸気導入開始温度でもある中間熱処理温度(575 °C)での中間熱処理時間及びその後の昇温速度は、過飽和状態の水蒸気の膜内吸収が  $BaZrO_3$  の結晶化に大きく影響を及ぼすものと考えられる。さらに、YGdBCO 相の結晶成長にも影響し、中間熱処理工程及びその後の昇温工程での水蒸気の導入が YGdBCO 相初期結晶成長速度を速くすることになり、微細な  $BaZrO_3$  粒子が捕捉され分散する結果が期待できる。また、クヌーセン拡散係数も高温で多少高くなることから水蒸気を導入しつつ昇温する効果を検討した。

昇温速度は 4、5、6、9、11、13、15 °C/min の範囲で変化させ膜を作製した。尚、膜厚は最終本焼後の膜厚で 2.3  $\mu\text{m}$  と一定とした金属元素濃度を含んだ溶液をスピニング法により塗布・乾燥を施し、仮焼した膜を使用した。

小型電気炉を使用し、炉内圧力:250 Torr、水蒸気分圧:0.04 atm、酸素濃度:1000 ppm の窒素・酸素混合ガスキャリアガス流量:2 L/min、中間熱処理温度:575 °C、中間熱処理時間:5 時間、最高到達温度(YGdBCO 相結晶化温度):760 °C、結晶化保持時間:5 時間が成膜プロセス条件で、昇温速度以外のプロセス条件は一定とした。

77 K、自己磁場中での  $I_c$  との関係を図 3-7 に示す。昇温速度の違いで  $I_c$  に大きな差があることが明らかとなった。9 °C/min で昇温した場合、最高の  $I_c$  である 600 A/cm-w を示し、その昇温速度を低くした場合も高くした場合もともに、大幅に  $I_c$  値が低下する結果が得られた。また、昇温速度 5 °C/min、9 °C/min、15 °C/min の試料の断面 SEM 観察結果を図 3-8 に示す。第二章で検討した結果も考慮すると、低速昇温の場合は、前駆体を構成する  $Y_2O_3$ 、 $BaF_2$ 、 $CuO$ 、 $Y_2Cu_2O_5$  の粒子が粗大化することで、粒子の分解過程が必要な反応で結晶化する YGdBCO 相の結晶化成長速度が遅くなり、中間層上のエピタキシャル成長だけに制限されず表面近傍からのランダムな結晶成長が起きやすい状態になるものと考えられる。一方、昇温速度が速い場合は逆に前駆体構成粒子が微細であることから、結晶化反応が進みやすく YGdBCO 相の結晶化成長速度が速くなる。このため未反応の粒子が超伝導層に捕捉され、結晶化保持後に固相反応が進み超伝導相の成長による収縮が固相の超伝導層内で起こり、超伝導層内に多くのポロシティが生成するものと考えられる。これらの結晶化はともに  $J_c$  を大幅に低くする。この結果から、昇温速度は超伝導層の成長のための前駆体構成粒子の粒径に大きく影響を及ぼし、適正条件が存在することが判明した。約 2  $\mu\text{m}$  程度の膜厚では昇温速度が 9 °C/min が適正であると言える。

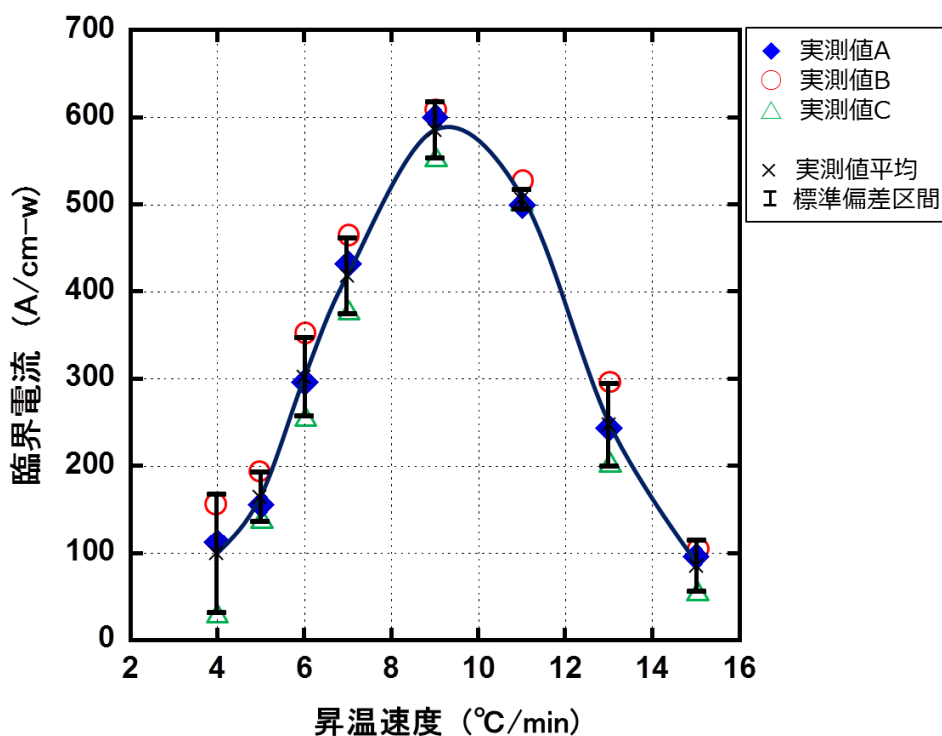


図 3-7 中間熱処理温度(575 °C)から YGdBCO 相結晶化温度(760 °C)までの昇温速度と  $I_c$  (@77K, s.f.) の関係。実験は各速度で 3 回ずつ行い、平均値と標準偏差を求めて重畳した。実線は各条件下の平均値を目視により結んだ。

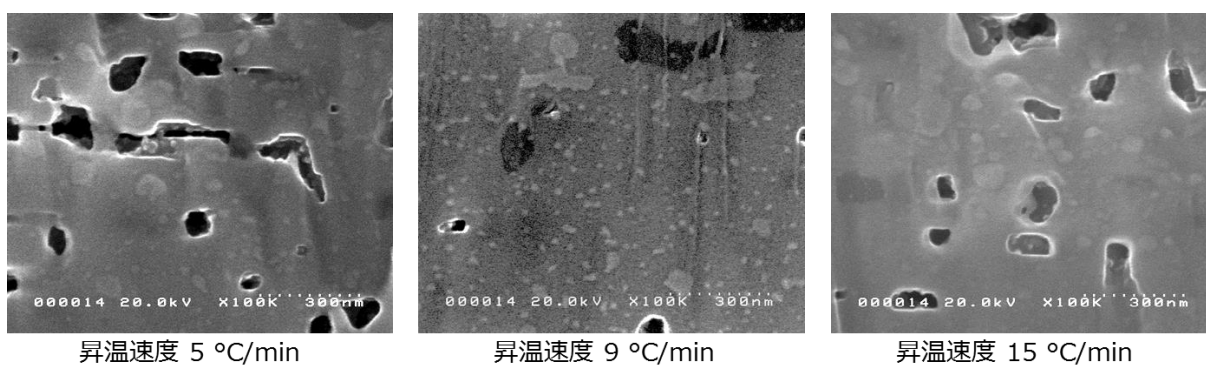


図 3-8 昇温速度 5 °C/min、9 °C/min、15 °C/min の SEM 観察写真。5 °C/min 試料と 15 °C/min 試料はこの撮影範囲外にも多くの空孔が発生している様子が観察された。9 °C/min 試料は空孔が、サイズが小さく少ないことは明らかだった。

### 3-3-4 電流輸送特性に及ぼす本焼工程時炉内圧力の影響

TFA-MOD 法は水蒸気ガスの導入と YGdBCO 相生成反応で発生するフッ化水素 (HF) ガスの排出が重要な過程であり、YGdBCO 相で構成される超伝導層の成長速度は、ガス相 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , HF) の分子拡散係数、ガス層の膜表面拡散境界層厚さ、YGdBCO 相生成反応の平衡定数、ガス相の水蒸気モルフラックス、水蒸気分圧、電気炉内全圧、ガス流速が影響することが報告されている [3-4]。本項では本焼工程における電気炉内圧力が作製された超伝導膜の  $I_c$  に与える影響について調査した。炉内圧力は 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 Torr の範囲で変化させ膜を作製した。尚、膜厚は最終本焼後の膜厚で 2.3  $\mu\text{m}$  と一定とした金属元素濃度を含んだ溶液をスピコート法により塗布・乾燥を施し、仮焼した膜を使用した。

小型電気炉を使用し、水蒸気分圧: 0.0042 atm、酸素濃度: 1000 ppm の窒素・酸素混合ガスキャリアガス流量: 2 L/min、中間熱処理温度: 575  $^{\circ}\text{C}$ 、中間熱処理時間: 5 時間、YGdBCO 相結晶化温度: 760  $^{\circ}\text{C}$ 、結晶化温度保持時間: 5 時間が成膜プロセス条件で、電気炉内圧力以外のプロセス条件は一定とした。

作製した短尺テープ線材の  $I_c$  測定を行った。結果を図 3-9 に示す。 $I_c$  は炉内圧力を 250 Torr で制御して作製した試料が最も高く、660 A/cm-w の値が得られた。また、炉内圧力を高圧にして 300 Torr で作製した膜の  $I_c$  値は 520 A/cm-w と約 140 A/cm-w 低下し、さらに 350 Torr で作製した膜の  $I_c$  特性は 200 A/cm-w と極端に低下した。炉内圧力を低圧にして作製した膜も同様に  $I_c$  特性が大幅に低下することが明らかとなった。同様に磁場中特性に関しても図 3-10 に示すように 77 K, 3 T の印加磁場条件で  $I_{c,min@77K,3T}$  特性が 56 A/cm-w の実測値が得られ、TFA-MOD 法により作製された超伝導膜で世界最高値を示した。250 Torr と 300 Torr の炉内圧力で作製された膜の特性を比較すると、自己磁場中では 140 A/cm-w の違いが、3 T 磁場中ではそれぞれ 56 A/cm-w と 35 A/cm-w の値が得られた。250 Torr 焼成試料の方が 1.6 倍も高特性であった。後述する成長速度の違いが、第二章 (2-11) 式で示した結晶成長層による粒子捕捉の関係式から YGdBCO 相成長速度が速いと捕捉粒子臨界径は小さくなることが判明しており、APC である  $\text{BaZrO}_3$  の結晶成長や YGdBCO 相結晶内への捕捉粒径が異なり、微細分散にも影響を及ぼしていることが示唆された。なお、臨界電流の極大値があることに関しては明らかにしておらず今後更なる検討が必要であるが、実験結果から適正炉内圧力は 250 Torr であることが分かった。第二章で中間熱処理工程の導入による APC の微細分散について述べたが、第三章で超伝導特性から更なるプロセス条件の適正化を行うことにより、特性が大幅に向上した。つまり、中間熱処理の導入が磁場中特性の向上に効果があることが明らかとなった。

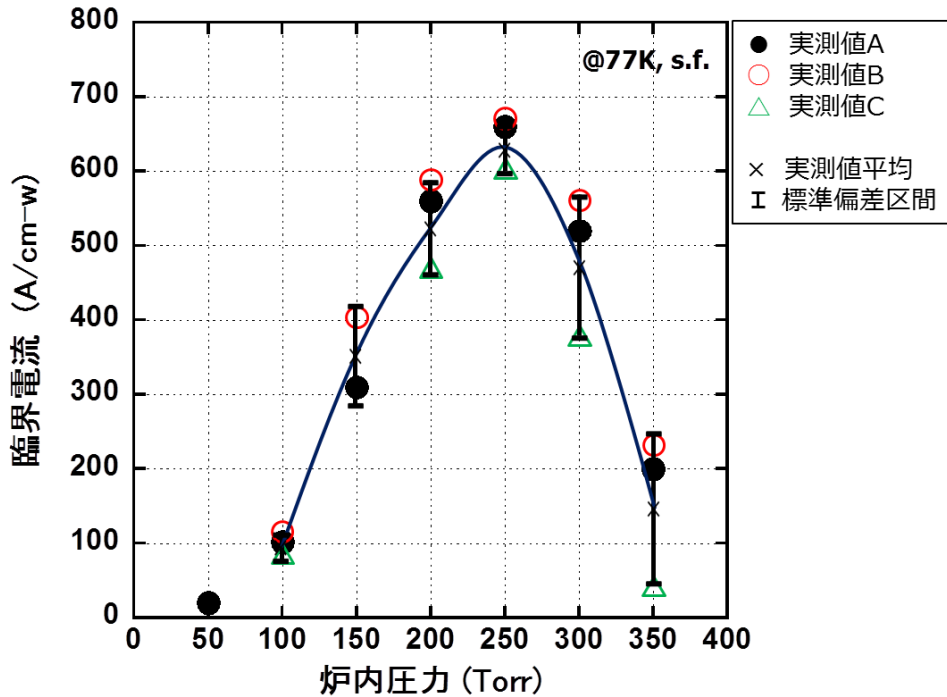


図 3-9 炉内圧力と  $I_c$  の関係(@77 K, 3 T)。100 Torr ~ 350 Torr の各圧力で 3 回ずつ実験を実施しプロットした。150 Torr ではハンドリングミスによる試料劣化のため 2 回分の実験結果を記載した。各圧力での平均値と標準偏差を求めて重畳した。実線は各条件下での平均値を目視により結んだ。

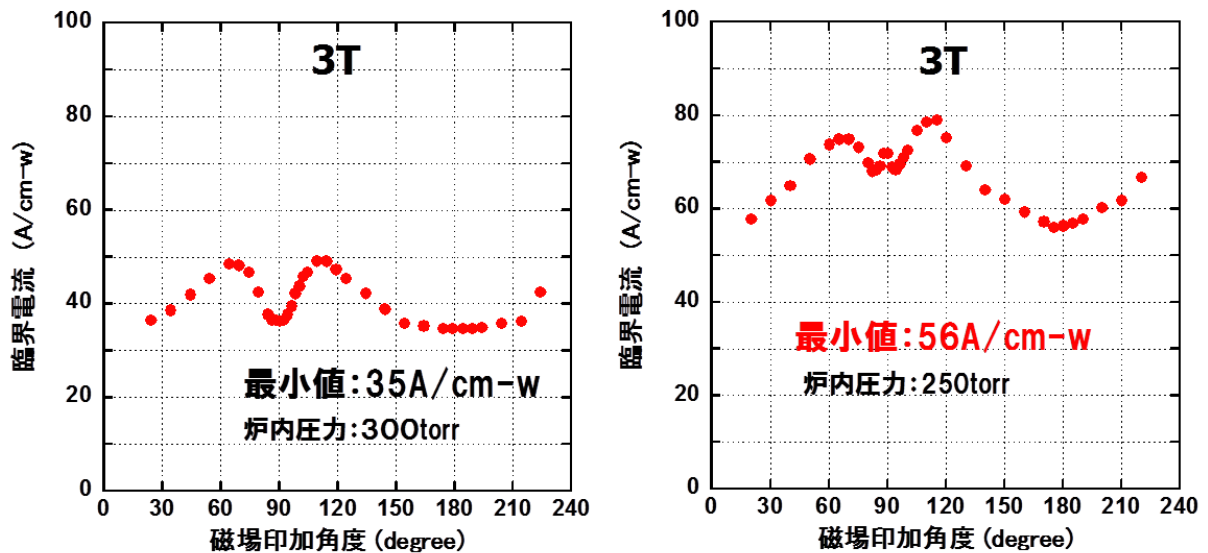


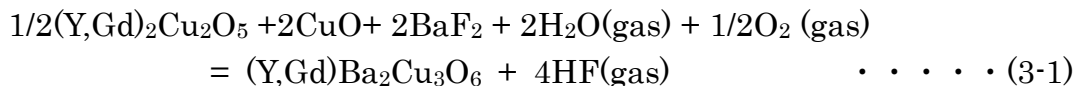
図 3-10 3 T 外部磁場印加時の  $I_c$ - $\theta$  特性(@77 K)。炉内圧力 300 Torr と 250 Torr で作製した試料について測定を行った。300 Torr 試料は磁場印加角度に対する  $I_c$  の最小値は 35 A/cm-w、250 Torr 試料は 56 A/cm-w であった。

### 3-4 本焼工程における超伝導層結晶化工程の反応速度に及ぼす 線材作製プロセス条件の影響

第二章では、TFA-MOD 法における塗布・乾燥・仮焼・本焼工程の中間熱処理及び昇温工程までの平衡論及び速度論を実験及び解析で検討した。これらは、APC 導入のための微細分散した常伝導析出物の形成に本質的な役割を担う事を示した。本項ではさらに、マトリクスを形成する超伝導相の結晶化に関して、これまで報告されている YBCO 層の結晶速度論を参考に、超伝導層の成膜速度について検討した。

#### 3-4-1 本焼時の YGdBCO 相結晶化工程の概要

本焼時 YGdBCO 相結晶化工程における反応は、酸化物及びフッ化物で構成されている前駆体の表面から内部へ水蒸気が拡散し、下記の式で表わされる超伝導相の結晶化の反応が基板上的 CeO<sub>2</sub> 中間層上にエピタキシャル成長し、その反応の生成物である HF ガスが膜外に排出される過程が反応速度を律速していると考えて導出された速度式が報告されている。



最初に速度論解析のモデルの概要を図 3-11 に示す。

仮焼後の前駆体膜の表面は窒素/アルゴン・酸素のキャリアガスとともに水蒸気の気流に晒されている。中間熱処理時間の経過とともに、表面から水蒸気が拡散し、CeO<sub>2</sub> 中間層前駆体界面で (3-1) 式の YGdBCO 層結晶化反応が進む。この結晶化反応の状況は第二章のクエンチ実験の結果で観察されている。(第二章図 2-22, 2-26 参照)

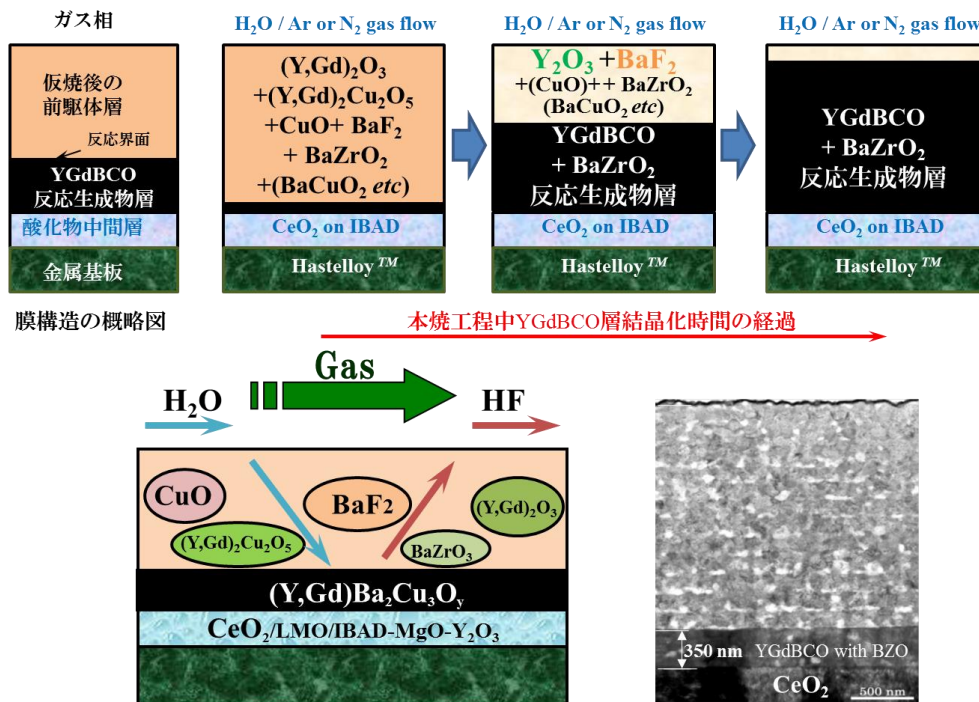


図 3-11 超伝導層結晶化過程の概説図。



### 3-4-2 本焼時の YGdBCO 層結晶化工程の速度論

本項ではこれまで報告されている TFA-MOD プロセスの本焼工程における YGdBCO 層の結晶化熱処理中の結晶成長定常速度論の数値解析の前提、仮定及び境界条件をまとめた。図 3-12 に YGdBCO 層の結晶化熱処理中の模式図と座標系を示す。

- ① 有限長の仮焼後の前駆体厚さでの反応を考える。(温度一定)
- ② YGdBCO 層の結晶化基礎反応は(3-1)式で、定常状態で進む。
- ③ 表面  $y = 0$ 、時間  $t = 0$  で反応ガスが表面に接触する。
- ④ 表面から  $S$  の厚さの反応生成物結晶((3-1)式右辺の固相)が生成し、時間とともに  $Z$  方向の反応生成物層は厚くなる。
- ⑤ 膜表面の反応ガス(HF, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>)の濃度・モル量( $X_{HF,\delta g}$ ,  $X_{H_2O,\delta g}$ ,  $X_{O_2,\delta g}$ )及び分圧( $P_{HF,\delta g}$ ,  $P_{H_2O,\delta g}$ ,  $P_{O_2,\delta g}$ )は常に一定とする。
- ⑥ 生成物層内表面及び前駆体相中に平衡溶解反応で溶け込んだ酸素(O)の濃度は平衡状態濃度  $X = X_e$  で、常に一定とする。
- ⑦ 反応生成層中・前駆体層中の拡散及び前駆体層中の反応速度は十分速く、ガス中の HF 生成ガスの排出移動速度即ち膜表面近傍のガス拡散境界層の HF ガス拡散が律速過程と仮定する。

以上の仮定・境界条件で得られた YGdBCO 層の成長速度として次式が報告されている[3-4]。

$$R = \frac{M_g D_g \sqrt{K_e X_{H_2O,0}}}{4M_{YGdBCO} \delta_g} \dots \dots (3-2)$$

ここで、 $R$  は YGdBCO 層の結晶成長速度、 $M_g$ ,  $M_{YGdBCO}$  はガス相と YGdBCO 相のモル分率、 $D_g$  はガス相の分子拡散係数、 $\delta_g$  はガス境界層厚さ、YGdBCO 相生成反応の平衡定数、 $X_{H_2O}$  はガス相の水蒸気モルフラックス、 $P_{H_2O}$  は水蒸気分圧、 $P_t$  は全圧、 $u$  はガス流速である。

(3-2)式中の  $X_{H_2O}$ 、 $D_g$  はそれぞれ次式のプロセス条件の関数として表わされる。尚、 $D_g$  に関しては、附録に記載の(A-3-4)式にガスの分子拡散係数の全圧との関係を示した。

$$X_{H_2O,0} = P_{H_2O}/P_t \dots \dots (3-3)$$

$$D \propto 1/P_t \dots \dots (3-4)$$

(3-3)式、(3-4)式を(3-2)式代入すると、YGdBCO 層の結晶成長速度は次式に整理される。

$$R \propto C \frac{\sqrt{P_{H_2O}}}{P_t^{3/2}} \dots \dots (3-5)$$

(3-5) 式から、定常状態における YGdBCO 層の結晶成長速度が水蒸気分圧の 1/2 乗に比例し、全圧の 3/2 乗に反比例することが分かる。

また、ガス流速( $u$ )と拡散境界層( $\delta_g$ )の関係を実験的に求め、最終的に REBCO 層の

結晶成長速度を次式で報告している論文もある[3-6]。

$$\delta_g \propto u^{-\gamma} \quad \dots \dots (3-6)$$

$$R \propto u^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_t^{1/6} \quad \dots \dots (3-7)$$

この(3-7)式の場合は、ガス流速が速くなるとガス境界層が非常に薄くなることから得られており、実際には適用する電気炉内の炉心管あるいはチャンバー内の流体解析を行いガス境界層厚さを薄くすることが YGdBCO 層の成長速度を速くすることにつながる。尚、本実験のように小型炉内の実験でガス流速一定のもとでは、図 3-9, 3-10 の結果で全圧の影響が大きく効いたものと考えられる。

尚、中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程における YGdBCO 層の初期結晶成長の速度論に関しては、上記定常速度で適用できない非定常状態であることから、今後の研究開発課題として研究が進むことを期待する。

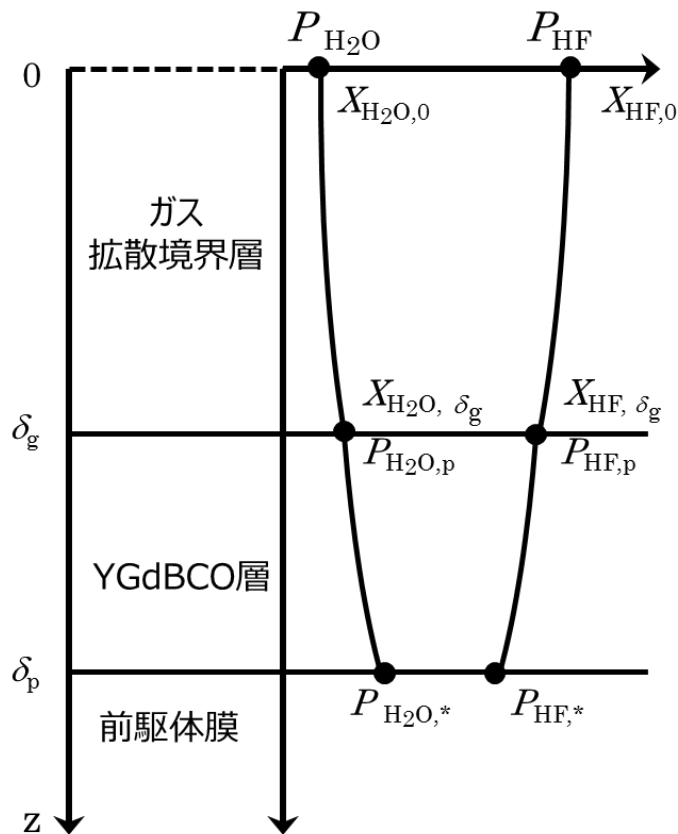


図 3-12 YGdBCO 層の結晶化過程におけるガス拡散(H<sub>2</sub>O 及び HF)の模式図と座標系。

### 3-5 超伝導層の厚膜化による臨界電流特性の向上

超伝導線材の実用性能は、線材全体の断面積あたりの  $I_c$  に強く依存することから、超伝導層の  $J_c$  のみならず膜質を保ったまま膜厚を増大し、 $I_c$  値を大きくすることが重要な技術課題となる。本研究では、前節までの知見をもとに厚膜化についても検討を行い、 $I_c$  との関係について調べた。

膜厚を最終本焼後の膜厚で 1.5, 1.9, 2.3  $\mu\text{m}$  を設定し、相当の金属元素濃度を含んだ溶液をスピンドコーティング法により塗布・乾燥を施し、仮焼・本焼した膜を作製した。本実験では、小型電気炉を使用し、炉内圧力は 250 Torr、水蒸気分圧: 0.0401 atm、酸素濃度: 1000 ppm の窒素・酸素混合ガスキャリアガス流量: 2 L/min、中間熱処理温度: 575  $^{\circ}\text{C}$ 、中間熱処理時間: 5 時間、YGdBCO 相結晶化温度: 760  $^{\circ}\text{C}$ 、結晶化温度保持時間は膜厚に応じてそれぞれ 3 時間(for 1.5  $\mu\text{m}$ )、5 時間(for 1.9  $\mu\text{m}$ )、7 時間(for 2.3  $\mu\text{m}$ ) に設定した成膜プロセス条件で、結晶化保持時間以外のプロセス条件は一定とした。

超伝導層厚と  $I_c$  値の関係を図 3-13 に示す。超伝導層厚の増大とともに  $I_c$  値も直線的に向上することが明らかとなった。また、原点を含めて各膜厚のプロットに対して傾きが一定の直線で近似することができた。このことから膜厚の増大に伴う  $J_c$  の低下はなく、ほぼ一定の  $J_c = 2.5 \text{ MA/cm}^2$  を少なくとも 2.3  $\mu\text{m}$  まで維持できることがわかった。つまり、超伝導特性向上に対して超伝導層厚を増大させることは有効であることがわかった。この結果は今後更なる特性向上を目指し超伝導層厚の厚膜化を進めていく際に非常に有用なデータとなり得る。

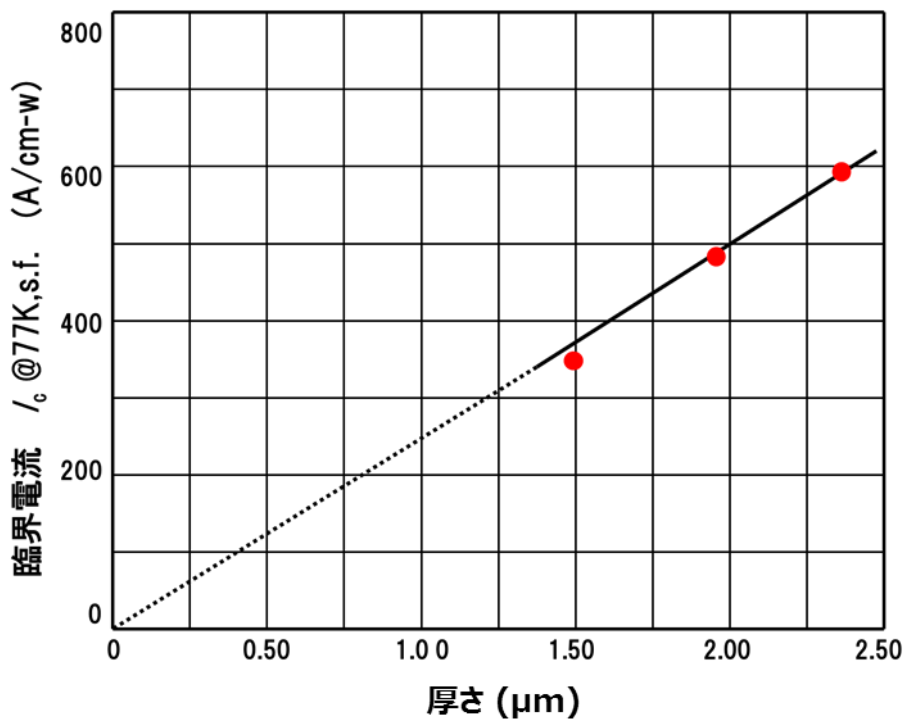


図 3-13 超伝導層膜厚と  $I_c$  (@77 K) の関係。

### 3-6 磁場中電流輸送特性における人工ピン止め点導入効果の検討

本節では、得られた試料の磁場中  $I_c$  の角度依存性の測定結果をもとに、APC の導入効果について解析を行った。YGdBCO 線材では、異方的結晶構造に起因して、コヒーレンス長が  $ab$  面内方向と  $c$  軸方向とで大きな異方性を有する。その結果、点状ピンに補足された量子化磁束線の凝縮エネルギーもコア部分のコヒーレンス長の異方性によって、フットボールの様な楕円の回転対称性を有する事から、 $I_c$  の角度依存性も(3-8)式で記述されるような楕円の式によって表すことが出来ると期待出来る。すなわち、温度、磁場に依らず角度依存性は  $f(\theta)$  によって記述される等価磁場によって一本の曲線にスケールすると予測できる。これは、異方的質量モデルとして知られている[3-7, 3-8]。

$$J_c(B, \theta) = J_c(B_{eff})$$
$$B_{eff} = B \cdot f(\theta) = B \cdot \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\gamma^2} \sin^2 \theta} \quad \dots \dots \dots (3-8)$$

$\gamma$  : effective mass anisotropy parameter

式(3-8)の  $\gamma$  は、 $ab$  面方向と  $c$  軸方向との異方性の比を表しており、異方性質量パラメータである。 $\gamma$  の値が1に近い程磁場印加角度に対する  $J_c$  値はより等方的になる。

APC 導入プロセスを適用した試料の  $J_c$ - $\theta$  特性の実測値と式(3-8)によるスケール曲線とを比較した結果を図 3-14 に示す。同図中実線が理論曲線を示し、 $\gamma$  の値は 1.3 であることが判った。式(3-8)を使用したランダムポイントピンの解析は幾つか報告されており、APC を導入していない YBCO 超伝導体で 5 ~ 7 [3-9, 3-10]、APC を導入していない GdBCO 超伝導体の場合 3 [3-11] という値が一般的であることが報告されている。本論文の APC 導入 YGdBCO 超伝導体では、 $\gamma$  の値が小さく異方性が小さい。イットリウム系超伝導線材はテープ線材であり、薄膜の多積層構造のため異方性が大きい、本論文の試料はランダムポイントピンとして作用する微粒子を人工的に導入したため磁場印加角度に対する異方性が小さくなったと推察する。また、 $B // ab$  を中心とした  $70^\circ \sim 110^\circ$  の角度範囲ではマスター曲線からの乖離が見られる。これは、この角度範囲では超伝導層の  $ab$  面方向に存在するイントリンシックピンが支配的になるためであると考えられ、ランダムポイントピンが寄与しなくなるためだと考えられる。また、APC を導入していない線材の場合、 $70^\circ \sim 110^\circ$  の角度範囲以外ではランダムピンの効果が小さく、磁場印加角度に対する異方性が大きくなり、特性が低下することが推察される。以上の様に、通電特性の解析からも、磁場中の特性向上における APC 導入効果が明確となった。

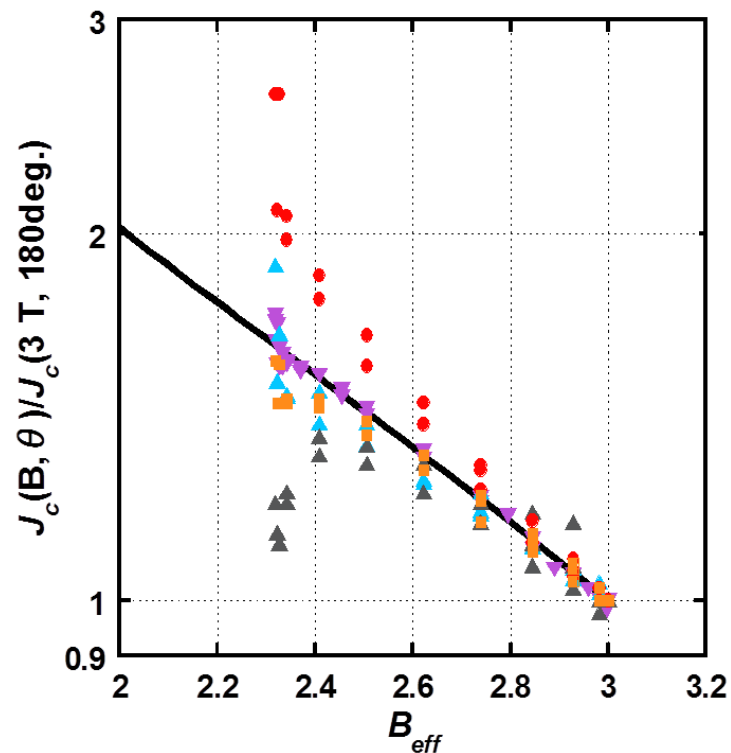
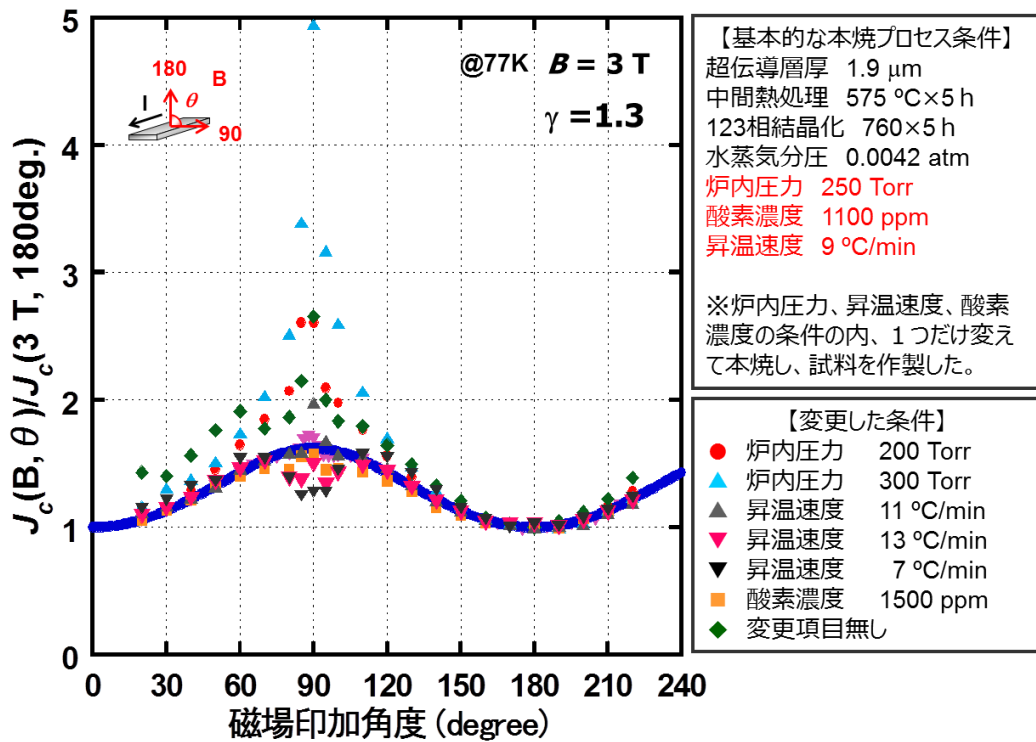


図 3-14 異方的質量モデルの式より得られたランダムポイントピンのスケール曲線に、実験から得られた  $J_c$  の磁場印加角度依存性データを  $B_{1/2}$  で規格化した値をプロットした。測定値は本章にて詳述したように、昇温速度や炉内圧力等のプロセス条件を変えて作製した 7 試料を評価して得られた値を示した。

### 3-7 第三章のまとめ

本章では、第二章で得られた知見を基に、超伝導特性の高性能化を目指して、YGdBCO 相結晶化、銀安定化層の成膜及びその後の酸素導入を含めた全本焼工程を施した 5 cm 程度の短尺試料を小型チューブ炉等を用いて作製し、磁場中特性を評価した。

(1) Y を一部より大きなイオン半径を有する Gd に置換した YGdBCO 超伝導体を作製し、YBCO 超伝導体と磁場中における特性を比較した。 $I_{c,min}$  特性(@77 K、1 T) が YBCO 超伝導体で 1 cm 幅線材の臨界電流に変換した  $I_c$  (A/cm-w) の値として 27 A/cm-w が実測され、YGdBCO 超伝導体は 39 A/cm-w と約 10 A/cm-w 高い  $I_{c,min}$  特性を示した。これらの結果から、本論文においては YGdBCO 超伝導体を採用した。

(2) Zr の添加量を変えて 3 種類の試料を作製し、その特性を評価して比較した。その結果、Zr 添加量 10 mol% の試料が最も高い特性を示した。本実験では第二章で詳説した中間熱処理工程を経ず、本焼成条件が適正化されていないこともあり、高特性を得るには APC のサイズ、分散性や密度をバランス良く制御することが必要であると考えられる。今後、超伝導層厚の増大や塗布・仮焼・本焼工程の改善によって適正添加量が変わることも予想できるが、本研究では Zr 添加量の適正值を 10 mol% 添加であるとした。

(3) 本焼工程におけるプロセス条件の適正化を行った。YGdBCO 超伝導層の結晶化温度は 760 °C、中間熱処理温度から結晶化温度までの昇温速度は 9 °C/min、中間熱処理温度は 575 °C、炉内圧力は 250 Torr で最も高い特性を示し、適正条件であることがわかった。

(4) 第三章では、これまで報告されている YBCO 相の結晶速度論を参考に、本研究で検討した線材作製プロセス条件を超伝導層の成膜速度の観点で検討した。また、これまで報告されている TFA-MOD プロセスの本焼工程における YGdBCO 層の結晶化熱処理中の結晶成長定常速度論の数値解析の前提、仮定及び境界条件をまとめた。

(5) 以上のプロセス条件に関する知見をもとに、YGdBCO 層の厚膜化についても検討の結果、超伝導層厚の増大とともに  $I_c$  値も直線的に向上することが明らかとなった。また、その傾きは一定で、ほぼ原点からの直線で近似できることが確認された。このことは膜厚の増大に伴う  $J_c$  の低下はなく、ほぼ一定の  $J_c = 2.5 \text{ MA/cm}^2$  を少なくとも  $2.3 \mu\text{m}$  まで維持できることがわかった。更なる高特性を目指していく中で、有用な結果が得られたと言える。

(6) 第三章で得られた磁場中特性評価結果にスケール則を適用し、APC の導入効果について解析を行った。その結果、APC に代表されるランダムポイントピンの効果によって、磁場中特性が向上していることがわかった。適正なプロセス条件の基 TFA-MOD 法によって作製される超伝導線材は、本焼工程にて微粒子として形成する BaZrO<sub>3</sub>(点欠陥)が効率的に磁束線をピン止めし、磁場中での特性の向上に寄与していることがわかった。

### 第三章の参考文献

- [3-1] L. H. Jin, Y. F. Lu, J. Q. Feng, S. N. Zhang, Z. M. Yu, Y. Wang, C. S. Li :  
Materials Letters, 94 (2013) 23–26
- [3-2] R. Hironaga, K. Kimura, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T.  
Hasegawa, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara :  
Abstracts of CSSJ Conference 87 (2013) 173
- [3-3] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, Y.  
Shiohara : Appl. Phys. Express 2 (2009) 023002
- [3-4] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi, and Y.  
Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 13, No. 2, (2003) pp.  
2516-2519
- [3-5] R. Teranishi, J. Matsuda, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara, N. Mori, and  
M. Mukaida : IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 17, No. 2, (2007) pp.  
3317-3320
- [3-6] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomer, X. Granados, T. Puig and X. Obradors :  
Supercond. Sci. Technol., 23 (2010) 034005
- [3-7] L. Landau and B. Levich : Acta Physicochim. URSS 17, (1942) 42–54
- [3-8] V. Levich, Physicochemical Hydrodynamics ~Prentice-Hall, Englewood  
Cliffs, NJ, 1962
- [3-9] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M.  
Vinokur : Rev. Sci. Instrum., vol. 66, no. 4, (1994) pp. 1125–1388
- [3-10] L. Civale, B. Maiorov, A. Serquis, J. O. Willis, J. Y. Coulter, H. Wang, Q. X.  
Jia, P. N. Arendt, M. Jaime, J. L. MacManus-Driscoll, M. P. Maley, and S.  
R. Foltyn : J. Low Temp. Phys, vol. 135, (2004) pp. 87–98
- [3-11] M. Inoue, R. Fuger, K. Higashikawa, T. Kiss, S. Awaji, M. Namba, K.  
Watanabe, Y. Iijima, T. Saitoh, and T. Izumi : IEEE Trans. Appl.  
Supercond., vol. 21, No. 3, (2011) pp. 3206–3209



## 第四章 バッチ式プロセスによる長尺線材の作製とその特性

前章までの検討によって、5 cm 程度の短尺試験試料で世界最高レベルの高い  $I_c$  を実現し、本焼成工程の条件適正化に成功した。しかしながら、実用化のためには、数百 m 級の長尺線材を作製することが不可欠である。本章では、第二章および第三章における短尺試験試料を用いた実験で得られた知見を活用・発展させ、長尺線材を作製するためのプロセス条件の適正化を検討するとともに、得られた長尺線材の空間均一性をはじめとする超伝導特性の評価を行った。

### 4-1 大型バッチ式電気炉による長尺線材の本焼

#### 4-1-1 バッチ式プロセスの概要

酸化物超伝導相の結晶化工程において数百 m 級長尺線材の作製には、バッチ式プロセスを用いた(図 4-1)。バッチ式プロセスとは、数百 m 級の長尺仮焼済みテープ線材を反応生成物であるフッ化水素(HF)ガスの排気孔が側面に多数設けられているドラムに巻き付け、反応ガスとしての水蒸気( $H_2O$ )ガスを( $N_2$  or Ar) /  $O_2$  のキャリアガスとともに導入できる大型電気炉内に挿入し、温度、水蒸気分圧、ガス流量、ドラム回転数等を線材作製(本焼)プロセス条件として超伝導相結晶生成反応を制御して、長尺線材を一括焼成し、長尺超伝導線材を作製する方法である。一方で、RTR(Reel to reel)方式で本焼工程を行う場合もある。RTR 方式とは、バッチ式プロセスと同様に水蒸気導入・HF ガス排気機構を兼ね備えた管状電気炉内で本焼反応を行うために電気炉の両端に設けられたリールから長尺仮焼済みテープ線材を送り込み、もう一方に設けられたリールで巻き取る方式である。いずれの方法においても線材の昇温速度、冷却速度、一定温度保持等の熱履歴を同一にするために、バッチ式プロセスでは電気炉の温度を時間制御し、RTR 方式の場合では電気炉内の長手・搬送方向の温度勾配(温度分布)をあらかじめ設定し、線材の送り込み速度を制御する。尚、RTR 方式とバッチ方式における昇温速度・冷却速度( $\varepsilon$ )と温度勾配( $G$ )及び線材搬送・移動速度( $v$ )の関係は、(4-1)式で与えられる[4-1, 4-2, 4-3]。

$$\dot{\varepsilon}(\text{°C}/\text{min}) = G(\text{°C}/\text{m}) \times v(\text{m}/\text{min}) \quad \dots \dots (4-1)$$

RTR 方式で作製する超伝導線材が長くなるほど線材作製プロセス終了までの時間が長くなるのに対し、バッチ式プロセスの場合、線材の長さが長くなっても本焼工程の時間は変わらない。つまり、1 バッチでの線材投入量は電気炉の大きさで制限されるものの線材投入量を多くすることで、大幅なコストダウンが見込まれる。また、バッチ式の場合、中間熱処理の工程はプログラムの変更だけで制御が可能であるが、RTR 式の場合本焼工程の前に第二章で詳説した中間熱処理工程を行う必要がある。線材作製時間の短縮とそれに伴うコスト低減、製造装置の運転時間短縮によるコスト低減の双方が見込めることは、実用化の観点から産業工学的にも魅力があるといえる。

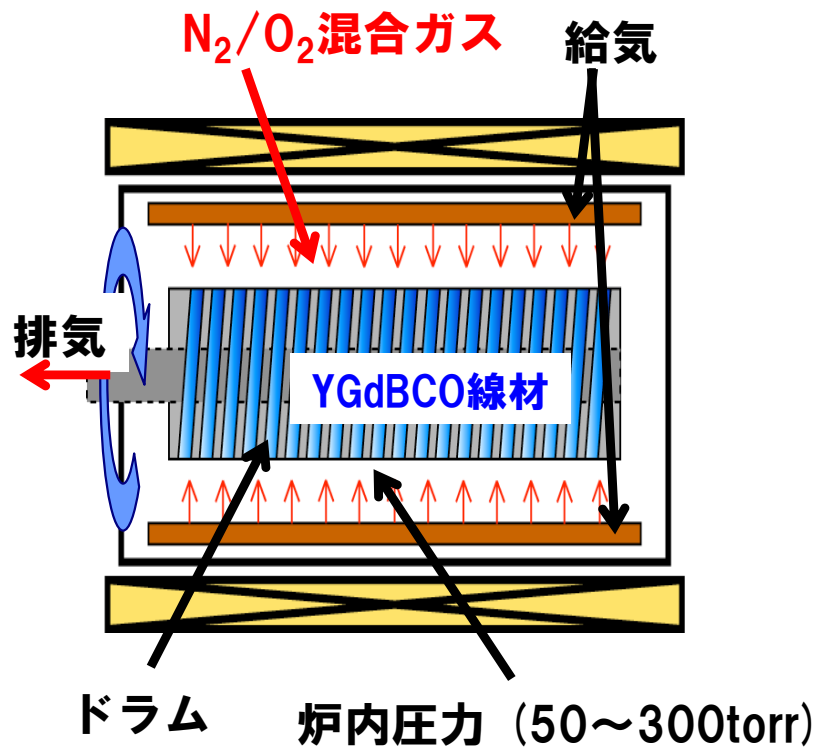


図 4-1 大型バッチ式電気炉模式図と外観写真

## 4-1-2 パッチワーク試験による長尺焼成条件の適正化

### (1) 短尺試料を用いたパッチワーク試験

長尺線材を用いた焼成条件を検討するための予備実験として、短尺試料を用いたパッチワーク試験を行った。パッチワーク試験とは、ダミーテープ線材を使用して長尺線材を模擬して本焼を行う試験である。長尺ダミーテープ線材に評価用の短尺試験片をつなぎ合わせて長尺を模擬する。ダミーテープ線材は、TFA-MOD法で用いる所定の溶液が塗布・仮焼されている線材を使用し、本焼工程を行うことによって、実際に長尺線材を本焼した場合と同量のHFガスを発生する。これにより、バッチ式電気炉内は長尺線材を焼成する場合とほぼ同一の雰囲気を作ることができる。しかしながら、TFA-MOD法では超伝導層直下の中間層(CeO<sub>2</sub>層)の結晶粒が配向していることから、その配向性に倣ってエピタキシャル結晶成長するため、配向基板を持たないダミーテープ線材領域では高傾角粒界で構成され、超伝導層としては弱結合となる多結晶体構造となるため、その粒界を通して超伝導電流が殆ど流れないため高いI<sub>c</sub>を伴った超伝導特性を示さない。

図4-2にパッチワーク試験の模式図を示す。図のように短尺試験片をつなぎ、作製した短尺試験片の評価を行うことで、作製する長尺線材の長尺均一特性を得るための大凡の適正プロセス条件を見込むことができる。線材をドラムに巻きつけた様子を撮影した写真を図4-3に示す。小型チューブ炉と大型バッチ式電気炉で最も異なる点は、雰囲気ガスの流量と線材が感じる流速である。先述した通り、小型チューブ炉の場合は1~2 L/minの混合ガスがテープ線材側面に吹き付けられるのに対し、大型バッチ式電気炉では200~300 L/minの混合ガスがテープ線材の表面(超伝導層上面)側から吹き付ける。YGdBCO相結晶の成長速度は3-4-2項で述べた(3-2)式のモル分率を電気炉の体積を使った検討をしやすいようにモル容積を用いて書き直すと以下の(4-2)式で与えられる[4-4]。すなわち、ガス流量/流速が変わることで、水蒸気分圧・勾配、ガス拡散境界層厚さや炉内圧力の適正值も変化する。したがって、本焼電気炉の大型化による本焼条件パラメータの適正化を行う必要があるが、基本的には小型チューブ炉で得られた知見を基にする。

$$R = \frac{V_{YGdBCO} D_g \sqrt{K_e X_{H_2O}}}{4 V_{gas} \delta_g} \dots \dots \dots (4-2)$$

ここで、 $R$ はYGdBCO結晶成長速度(m/s)、 $V_{YGdBCO}$ 、 $V_{gas}$ はYGdBCO相及びガスのモル容積(m<sup>3</sup>/mol)、 $D_g$ はガス中の拡散係数、 $K_e$ は反応平衡定数、 $X_{H_2O}$ は気相中水蒸気分圧(vol%)、 $\delta_g$ はガス拡散境界層厚(cm)である。

本焼工程後、ダミーテープ線材から評価用短尺試料を取り外し、スパッタリング装置にて銀安定化層を成膜した後、大気圧、500°C×3時間、酸素雰囲気下にてポストアニールを行った。

作製したテープ線材断面は、XRD測定によって結晶構造と配向性を調べた。また、

パッチワーク試験に用いた短尺テープ線材の  $I_c$  値は、液体窒素中において、直流四端子法にて評価した。 $I_c$  値は臨界電場基準  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  で定義した。また、印加磁場角度依存性についてはスプリット型の超伝導マグネットを用い、外部印加磁場を  $3 \text{ T}$ ，サンプルの角度を  $ab$  軸平行磁場(線材テープ表面平行磁場)の時が  $90^\circ$ ， $c$  軸平行磁場の時を  $180^\circ$ として  $20^\circ \sim 220^\circ$ の角度範囲で測定を行った。

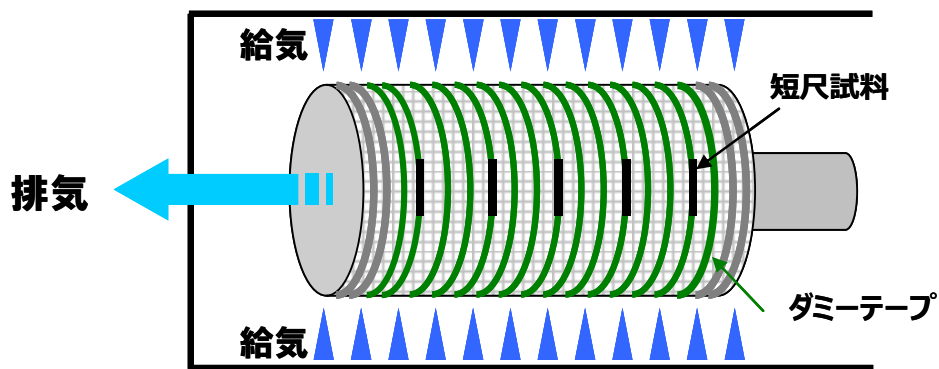


図 4-2 パッチワーク試験の模式図

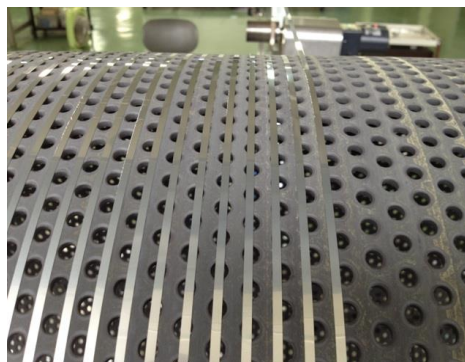
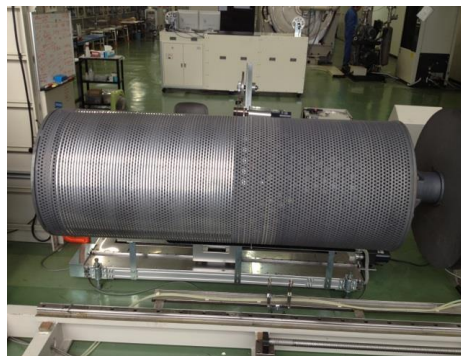


図 4-3 大型バッチ式電気炉の線材巻きつけドラムの写真

## (2) 結晶化温度保持時間の適正化

最初に第三章で検討した小型チューブ炉における本焼熱処理パターンを基に、大型バッチ式電気炉における適正熱処理パターンを検討した。

第二章にて詳述したように、本研究では磁場中特性向上のために中間熱処理工程を導入している(図 4-4)。室温から 9 °C/min で昇温し、575 °C で 5 時間中間熱処理ステップを行った後、9 °C/min で昇温し 760 °C で所定の時間保持して YGdBCO 相結晶化熱処理を行った。中間熱処理温度保持開始から 760 °C での結晶化熱処理が終了するまでの間は水蒸気を含むガスを導入している。超伝導層の結晶成長速度は、(3-5)式のように比例式に書き換えられる。小型チューブ炉の本焼条件を基にした場合、超伝導層が最表面までエピタキシャル成長をする時間が変化すると考えた。そこで、(3-5)式の二つのパラメータ(水蒸気分圧と炉内圧力)とガス流速を固定し、最高到達温度(超伝導結晶化温度)の保持時間を変えてサンプルを作製し通電特性を評価した。

結果を図 4-5 に示す。他の熱処理パラメータを固定した場合、結晶化温度の保持時間は 12 時間で最も高い自己磁場中  $I_c$  ( $I_{c, self\ field}$ )を示すことがわかった。さらに 3 T 磁場中においても同様の傾向を示し、結晶化温度保持時間 12 時間が最も高く、 $I_c = 44\ A/cm\text{-}w$  (77 K, 3 T)を示した。さらに、中間熱処理工程を入れていない従来方法の熱処理の場合と比較すると、自己磁場中、3 T 磁場中ともに大幅に特性向上していることが明らかとなった。小型チューブ炉の場合、同等の超伝導層厚さであれば 7 時間程度で済むが、大型バッチ式電気炉の場合 12 時間を要する。これは、テープ線材表面の HF ガス除去、大型バッチ式電気炉のサイズによる加熱スピード等の違いなどが影響していると考えている。保持時間が短いと特性が低いのは、YGdBCO 相の結晶成長が表面まで完全に進行していないか、結晶成長時にトラッピングされた未反応粒 ( $Y_2O_3$ 、 $BaF_2$ 、 $CuO$  等)の固相反応が進行していないためであると推察する。一方、詳細な原因調査を行っていないので断定することは難しいが、保持時間が 14 時間以上の長時間の場合は、熱量を過剰に与えてしまったために YGdBCO 相と直下の  $CeO_2$  中間層との反応で  $BaCeO_3$  を生成し、YGdBCO 相の Ba 成分を消費し、中間層との界面近傍に非超伝導相を生成してしまっていることも原因の一つだと推察する。いずれの場合も検証実験を行っていないが、同様な厚さの仮焼膜で適正保持時間を調査した場合でも 12 時間保持が適正であった。さらに、自己磁場中、3 T 磁場印加時ともに小型チューブ炉と同等の性能を示している。つまり、小型チューブ炉で得られた適正条件は YGdBCO 超伝導層の結晶化温度保持時間以外は大型バッチ炉にそのまま適用でき、高特性長尺線材が作製可能であることがわかった。

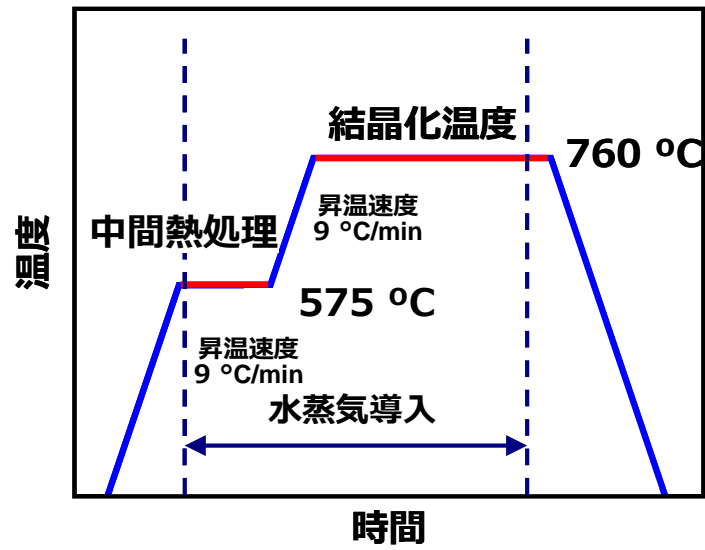


図 4-4 本焼成工程の熱処理パターン

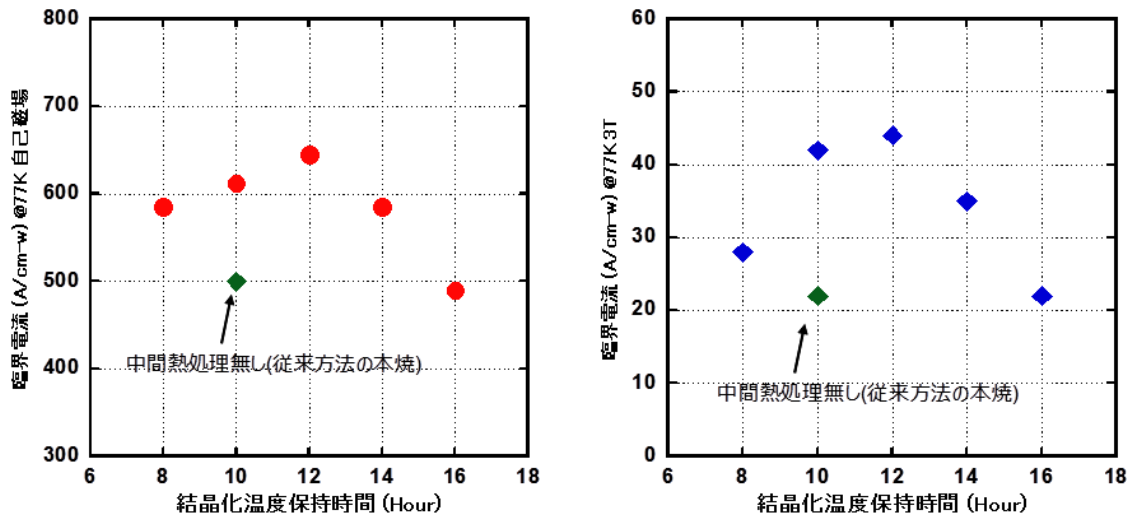


図 4-5  $I_c$  (自己磁場と 3T)の結晶化温度保持時間依存性

### (3) 線材巻き付け位置による特性の違い

大型バッチ式電気炉においても小型チューブ炉で作製したサンプル線材と同等の線材が作製可能であることがわかった。しかしながら、前述の実験は短尺試料をダミーテープとともに焼成しただけであり、長尺均一性に関しては未確認である。大型バッチ式電気炉内で長尺線材を本焼した場合には、全長に亘って安定した特性均一性が求められる。例えば、マグネット応用の場合、テープ線材をコイル巻きするため欠陥がなく特性が高いことが要求される。また、電流リードの場合を考慮すると、実際に使用する線材としては最高でも 30 cm 程度の線材であるが、一つの電流リードを作製するためにいくつかの線材を束ねて使用する。このため、各素線の特性はなるべく揃えておくことが重要になる。大型バッチ式電気炉で作製した長尺線材は先端と後端及び中心部での特性均一性が高いことが望ましい。ここでは、均一性は、 $I_c$  が  $\pm 5\%$  以内 ( $J_c > 2 \text{ MA/cm}^2$  の線材) の範囲内を実用上の高均一性の目安とする。そこで、電気炉内での試料位置によってどの程度特性に影響を与えるかを調査した。パッチワーク試験の結果を図 4-6 に示す。その結果、線材巻き付けドラムの両端こそ特性低下が見られたが、図中の数字で③～⑥の位置では  $I_c$  が  $\pm 5\%$  以内であった。つまりドラム中央部分で焼成すれば特性均一性が高い線材を作製可能であることが明らかとなった。ドラムの両端は電気炉内でも端の方に位置するため、電気炉内のガス給排気状態や温度プロファイルが中央付近と比較すると異なっていることが予想される。第二章で詳説した通り、YGdBCO 超伝導層の結晶化温度までの昇温過程も結晶性に影響するため、ドラム端の試料の特性低下はガスの流れか、熱履歴が中央部分と異なることが原因であると推察する。したがって、長尺線材を本焼成する時はドラムの端から 20 cm の範囲にテープ線材を巻き付けず、ドラム両端から 20 cm ずつ内側に入ったところに線材を巻き付けて本焼することが必要である。

以上のパッチパッチワーク試験の結果から、大型バッチ式電気炉においても小型チューブ炉と同等の高い特性 ( $I_c > 600 \text{ A/cm-w}$ 、 $J_c > 2.5 \text{ MA/cm}^2$ ) の超伝導線材を得ることができることがわかった。そこで、次節では実際に 100 m を超す長尺線材を作製し、その特性を評価した。

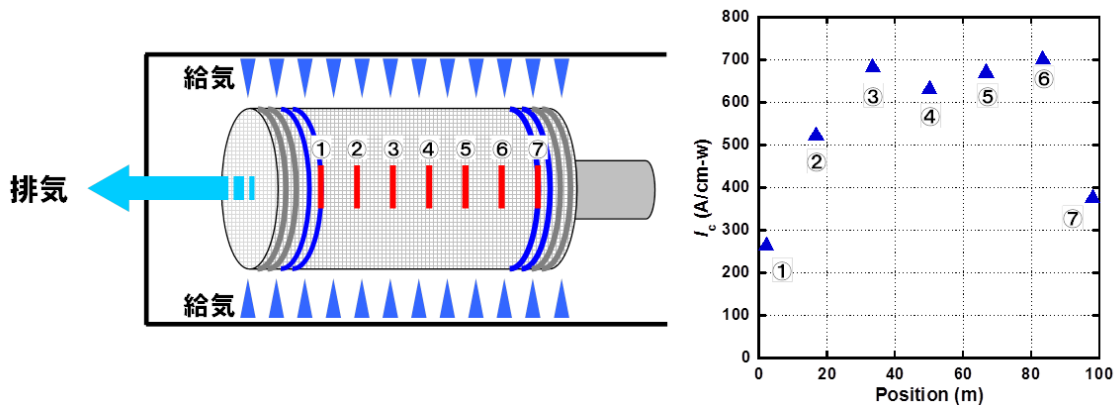


図 4-6 大型バッチ式電気炉における本焼成箇所の影響

### 4-1-3 長尺線材作製と線材特性評価

#### (1) 長尺線材の作製と評価方法

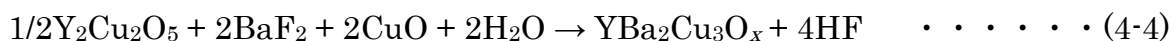
イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、バリウム (Ba)、のトリフルオロ酢酸塩、および銅 (Cu) のオクチル酸塩を準備し、金属元素の組成比が Y:Gd:Ba:Cu=0.77:0.23:1.6:3.0 になるように、トルエンを溶媒として調製した。さらに、超伝導体を構成する金属元素総量に対して 2.0 at% の Zr 元素をオクチル酸塩として添加した。この溶液を 1-methoxy-2-propanol を用いて希釈し、最終的な超伝導層厚が得られる粘度になるよう調節した。ディップコーティングによる塗布・仮焼方法については第二章に詳述した。

外観写真および概略図を図 4-7 に示した RTR 塗布仮焼装置は、マルチターンシステムにより、1 回の装置の運転で 12 回の塗布・仮焼を連続して行うことができる。超伝導層の総塗布膜の厚さは炉内への搬送速度、ターン数を増減させることで制御することができるが、溶液の粘度を金属元素の溶質濃度等を変化させて 1 回あたりの塗布工程での塗布膜厚を変えることでも制御が可能である。しかしながら本研究では、基本的に 1 層あたりの塗布膜の厚さはおよそ  $0.15 \mu\text{m}$  (最終本焼後の超伝導層膜厚に換算した値) 程度になるように設定している。この 1 層厚さに設定している理由は、経験上、 $\text{CO}_2$  あるいは HF ガスの生成ガスの発生量及び発生速度が大きい場合に気泡発生、塗布膜の剥離やクラック発生に繋がることが観察されており、一回塗布膜厚には臨界膜厚が存在し、一回塗布膜厚はその臨界膜厚以下にすることが重要となるからである。

作製した仮焼テープは以下の本焼工程を行い、超伝導層として中間層上に YGdBCO 結晶をエピタキシャル成長させ、結晶粒が 2 軸配向した構造を得る。長尺線材の本焼工程は、前章までの短尺試験片の本焼工程で使用した直径  $5 \text{ cm}\phi$  の小型チューブ炉とは構造が異なるバッチ式大型電気炉を使用する。バッチ式大型電気炉の概略図および外観写真は図 4-1 に示した。本研究では、200 m 級長尺線材を本焼成することができる大型バッチ式電気炉を使用した。長尺線材をドラムにらせん状に巻きつけ、本焼工程中は炉内の雰囲気 / 温度の定常性 / 均一性を得るためにドラムを定常速度として 5 rpm で回転させる。水蒸気を含む低酸素 / 窒素混合ガスはドラム表面(中心軸方向)に向かって 4 方向から吹き付ける仕組みになっている。ドラムを回転させることで線材が受けるガス拡散流束の均一性を高めることが可能となっている。ここで、小型チューブ炉と異なる点としてガスの吹き付け方向がある。小型チューブ炉ではテープ線材表面に沿ってガスが吹き付けられる(線材表面に平行な流れが作られる)のに対し、大型電気炉ではテープ線材の表面(超伝導層)に吹き付ける方向にガスが噴出する。したがって、大型電気炉の排気ドラムは線材巻きつけドラムの内側に設置されている。このようなガスの流れを得ることにより、線材表面直上のガス拡散境界層の厚さを極力薄くすることが可能となり、ガス拡散境界層中の HF ガスの分圧の勾配が大きくなり、HF ガス拡散流束が大きくなることから、(4-4)式で示す本焼反応の律速過程である生成ガス(HF ガス)の排出速度を大きくすることに繋がり、本焼工程の



高速化を実現する設計を考慮した結果である。



尚、線材巻きつけドラムには直径 5mmφの細孔が 5 mm 間隔であけてあり、吹き付けられたガスはその穴から線材巻きつけドラムの内側に入り、排気ドラムから排気される。水蒸気を含む減圧低酸素雰囲気中、最高到達温度 760 °C、保持時間 5~10 時間の条件下で、前章までに述べた中間熱処理工程を含む本焼工程を行う。

本焼工程終了後、スパッタリング装置にて、Ag 安定化層を超伝導層直上に 10~30 μm 程度形成する。その後、超伝導層内への酸素供給を目的として、酸素雰囲気中、500 °C で 3~5 時間ポストアニール処理を行う。この工程により、第一章で詳説したペロブスカイト構造内の正方晶の  $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(\delta > 0.5)$  結晶に酸素が導入され、超伝導特性を示す斜方晶構造  $Y_{0.77}Gd_{0.23}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(\delta < 0.1)$  を得た。

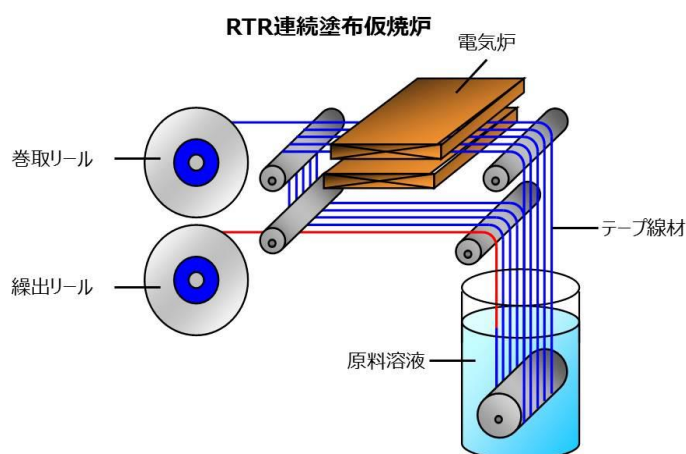


図 4-7 仮焼工程模式図と RTR 仮焼炉の写真

大型バッチ式電気炉を使用して長尺線材の本焼を行った。本焼工程後の超伝導層厚が  $2.5 \mu\text{m}$  になるように塗布・仮焼したテープ線材を 124 m 用意した。仮焼テープはマルチターン式 RTR 仮焼炉を使用し、仮焼工程で使用した超伝導原料溶液には、APC 止め点の原料となる Zr をオクチル酸塩として 10 mol%濃度で添加したものをを使用した。仮焼テープは 4 mm 幅にスリットしたものをを使用した。本焼工程は、パッチワーク試験同様、200 m 級バッチ式長尺線材焼成炉を使用した。仮焼テープはドラムに巻きつける際に 6 mm の間隔が開くように巻きつけた。先述したパッチワーク試験にて特性が著しく低下したドラムの端（端から 20 cm ずつ）に掛からないようにした。また、本焼条件に関してもパッチワーク試験で得られた適正条件を基に、中間熱処理  $575 \text{ }^\circ\text{C} \times 5$  時間保持、結晶化温度  $760 \text{ }^\circ\text{C} \times 12$  時間保持、昇温速度はいずれの昇温過程においても  $9 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  に設定した。水蒸気導入時は水蒸気分圧 0.040 atm、酸素濃度 1000 ppm、炉内圧力 0.33 atm、 $\text{N}_2/\text{O}_2$  混合ガス流量 250 L/min で行った。本焼後、Reel to reel 式長尺銀スパッタリング装置によって銀安定化層を  $10 \mu\text{m}$  厚形成し、大型バッチ式電気炉を用いて酸素雰囲気中(大気圧)で  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  で 3 時間ポストアニーリングを施した。以上の工程によって長尺線材を得た。本線材の組成は  $\text{Y}_{0.77}\text{Gd}_{0.23}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaZrO}_3$  である。また、線材幅は 4 mm 幅で、超伝導層厚さは断面 SEM 観察の結果、平均  $2.5 \mu\text{m}$  であった。作製した 124 m 線材の自己磁場中  $I_c$  分布は RTR 連続  $I_c$  測定装置と Tapestar™ を用いた。また、試料の断面 TEM 観察と元素マッピングを行った。

## (2) 長尺線材の空間均一性の評価

長尺テープ線材の  $I_c$  分布は、RTR 連続  $I_c$  測定装置にて、電圧端子間距離 150 cm で直流四端子法にて測定した。長尺テープ線材の  $I_c$  分布は全長磁化測定装置 Tapestar™ [4-5] も使用して評価した。Tapestar™ は、ホール素子法と呼ばれ、線材の幅方向に 1 列にホール素子を配置させ、線材に侵入する磁場を測定し、その分布から  $I_c$  を得る装置である。

図 4-8 に(1)で作製した 124 m の長尺線材の RTR 連続  $I_c$  測定装置の測定結果を示す。77K 液体窒素温度（本装置は液体窒素浸漬冷却）での自己磁場中  $I_c$  値は  $400 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  ～  $600 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  (電圧端子間距離: 150 cm) と高低差がある結果となったが、極端な特性低下部分は見られず、自己磁場中特性で最低  $400 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  の長尺線材を作製することができた。また、Tapestar™ による測定結果を図 4-9 に示す。RTR 連続  $I_c$  測定装置と  $I_c$  値、全長ばらつきの点において同様の傾向を示した。Tapestar™ 測定結果においても極端な特性低下は見られなかった。77 K 液体窒素温度での自己磁場中  $I_c$  値の平均は  $I_c = 500 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  であり、小型チューブ炉焼成並みの高い特性を維持したまま 100 m を超える長尺線材を大型バッチ式電気炉による焼成によって実現した。

この 124 m 線材の焼成に先行して 80 m 長線材の作製も行っている(図 4-10)。80 m 長線材の 77K 液体窒素温度での自己磁場中  $I_c$  値は  $550 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  ～  $600 \text{ A}/\text{cm}\cdot\text{w}$  であり、124 m 長線材よりも高い均一性を示している。80 m と 124 m で均一性が異なる原因

としては、線材投入量に起因すると考える。本焼の際、大型バッチ式電気炉の限界である 250 L/min の混合ガスをともに流しているが、124 m 線材は 80 m 線材のおよそ 1.5 倍の量の線材が炉内に存在する。つまり、超伝導層厚が同等の場合 HF ガス発生量の絶対値も単純に 1.5 倍になる。先述の通り、導入ガス量は 250 L/min が限界であるため、124 m の場合ガス量が少なかったと考えることもできる。二つ目の原因としては、排気効率が考えられる。電気炉内からガスを排気するのは線材巻き付けドラムの内側にある排気ドラムであるが、排気方向は一方向である。図 4-3 でドラムに線材を巻きつけた様子の写真を掲載したが、線材をドラムに巻きつけることによって、ドラムに無数にあけられている排気孔が線材によって塞がれることになる。ドラム表面のガス排気効率の低下や表面のガス流れ変化が起こることが考えられる。線材投入量が増加したことにより排気効率が若干低下したことで炉内環境の均一性が保てず、長尺線材の先端と後端で特性に差ができてしまったと推察する。原因究明には至らなかったが、長尺線材の本焼は、線材投入量を考慮することが必要だと推察する。

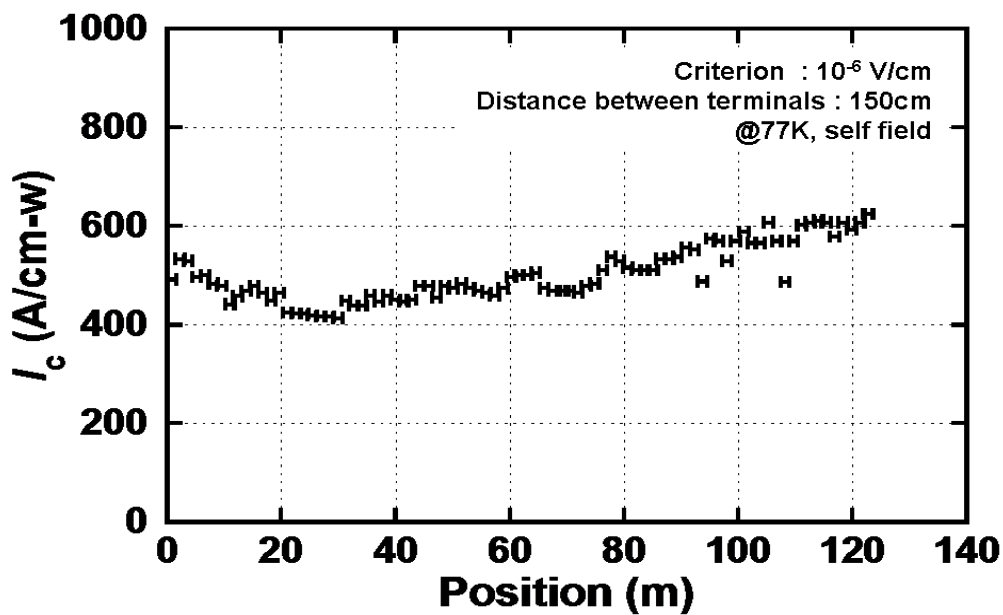


図 4-8 124m 長尺線材の RTR 連続  $I_c$  測定結果。

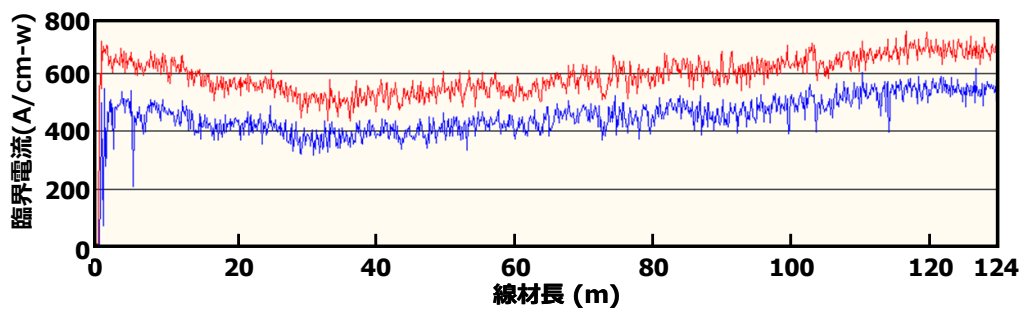


図 4-9 124m 長尺線材の TapeStar™測定結果。一列に 7 個のホール素子が並び、移動する線材を測定する。得られた実測値の内、最大値を赤線、最小値を青線で表す。

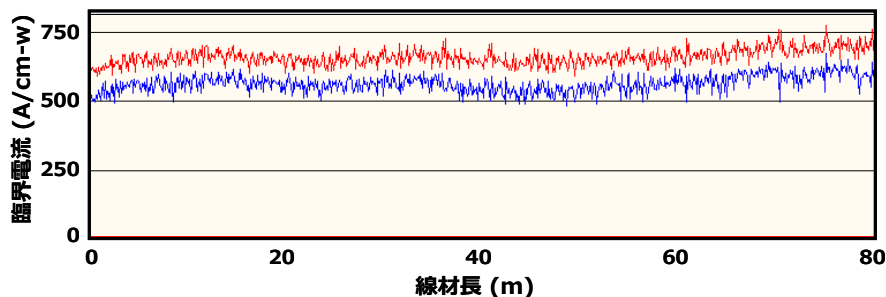


図 4-10 80m 長尺線材の TapeStar™測定結果。一列に 7 個のホール素子が並び、移動する線材を測定する。得られた実測値の内、最大値を赤線、最小値を青線で表す。

### (3) 長尺線材の磁場中特性

作製した 124 m 長線材(超伝導層厚 2.5  $\mu\text{m}$ 、線材幅 4 mm)の先端と後端、自己磁場中で最も  $I_c$  値の低かった 30 m 位置から 3 試料を切り出した。3 試料は 5 cm 長で切り出した。これらの  $J_c$  の印加磁場角度依存性の評価を行った (図 4-11)。各々の試料は、3 T 磁場印加時において、 $J_c > 0.2 \text{ MA/cm}^2$  ( $I_c > 50 \text{ A/cm-w}$ ) の特性を有していることが明らかとなった。第三章において短尺試料の磁場中特性を述べたが、最高で  $J_c > 0.3 \text{ MA/cm}^2$  ( $I_c > 56 \text{ A/cm-w}$ , @77 K, 3 T) であった。短尺試料では平均でおおよそ  $J_c > 0.2 \sim 0.5 \text{ MA/cm}^2$  であったため、磁場中特性でも小型チューブ炉焼成並みの特性が得られている。また、磁場下の特性は自己磁場における値に比べ場所に依るバラツキが大きく抑えられており、自己磁場中  $I_c$  が最も低い 30 m 付近試料でも  $I_c = 50 \text{ A/cm-w}$  (@77 K, 3 T) という高特性が得られている。また、図 4-12 に断面元素マッピング像を示した。APC( $\text{BaZrO}_3$ ) が YGdBCO 相内に均一に分散している様子が観察された。先述したように、大型の電気炉では炉内環境を完全均一にすることは小型チューブ炉よりも容積が大きい分難しくはなるが、大型バッチ式電気炉内の雰囲気をコントロールすることができたことで、cm オーダの短尺試料を焼成する小型電気炉で作製した試料と同等の性能を発現することができた。つまり、短尺試料で得られた特性を維持したまま、長尺線材へスケールアップすることができた。

さらに、先端部分のサンプルを使用して  $J_c$ - $B$  特性の評価を行い、APC 止め点の導入はあるが中間熱処理導入無しで作製した線材と、APC 止め点および中間熱処理の導入がない線材と比較した。測定は、テープ線材を貫く方向に磁場侵入する角度で測定した。TFA-MOD 法バッチ式プロセスを使用して作製した場合、APC は微粒子型のポイントピンになる(第一章にて詳説)。これは、テープ面に平行( $B \parallel ab$ )な積層欠陥などのイントリンシックピンの影響は  $B \parallel C$  で磁場印加した時に極めて小さく、人工的に導入したランダムポイントピンの効果のみを検証するためである。また、バッチ式プロセスを用いた TFA-MOD 法で作製したテープ線材は殆どの場合が  $B \parallel C$  の角度で最低値を取り、その線材の特性として決定しているためである

測定結果を図 4-13 に示す。0 T ~ 7 T までの磁場範囲で、中間熱処理を施した APC 導入線材が最も高い特性を示すことが明らかとなった。YBCO 線材(APC および中間熱処理工程無し)の線材よりも APC および中間熱処理を導入した試料では 10 倍以上も高い特性が得られた。また、中間熱処理の有無だけで比較すると中間熱処理導入線材の方がおよそ 5 倍も高い特性が得られた。3 種類の線材を比較することで、APC および中間熱処理導入の効果が明確になり、磁場中特性向上の手法として適切な手法であることがわかった。大型バッチ式電気炉においても中間熱処理を含めた本焼プロセスを確立することができたと言える。

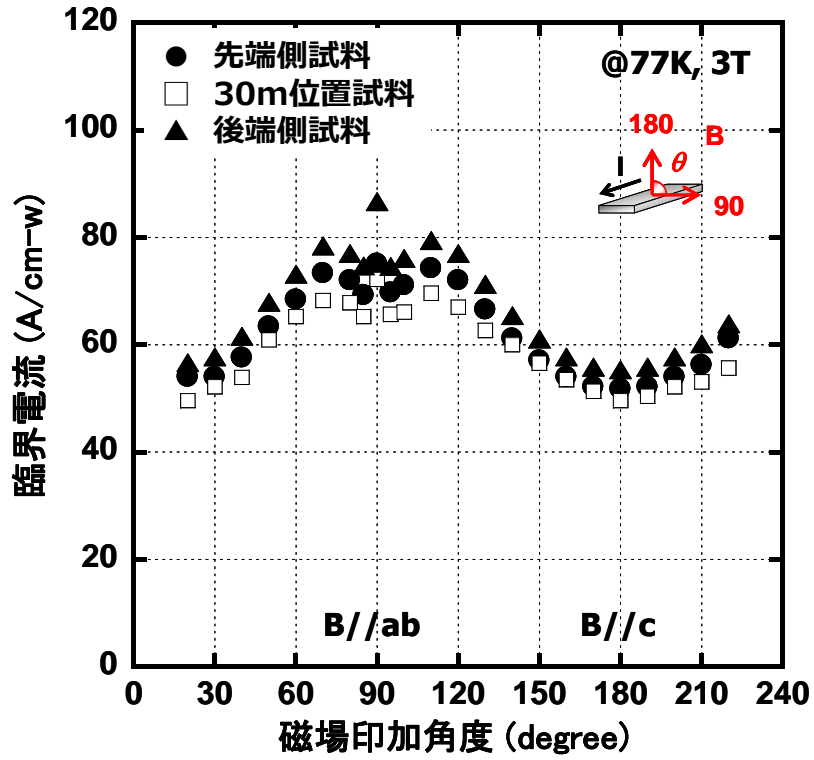


図 4-11 長尺線材から切り出した短尺試料の 3 T 磁場中特性評価結果

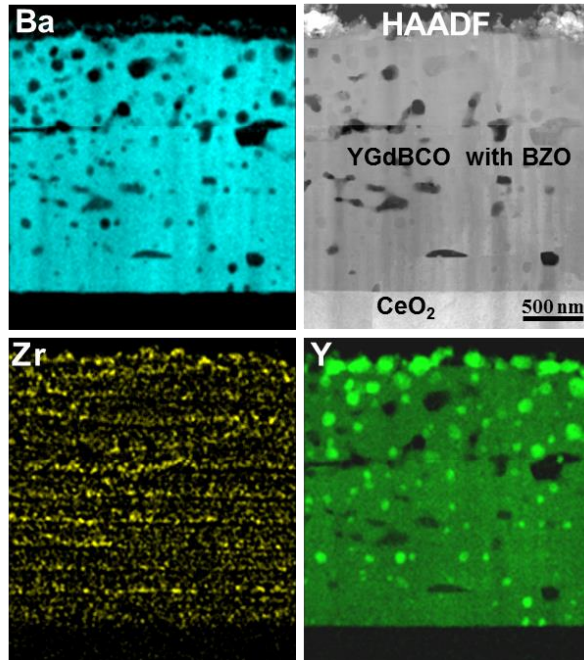


図 4-12 長尺線材の先端側試料の断面元素マッピング像と HAADF 像。Zr が YGdBCO 相内に微分散している様子が観察された。

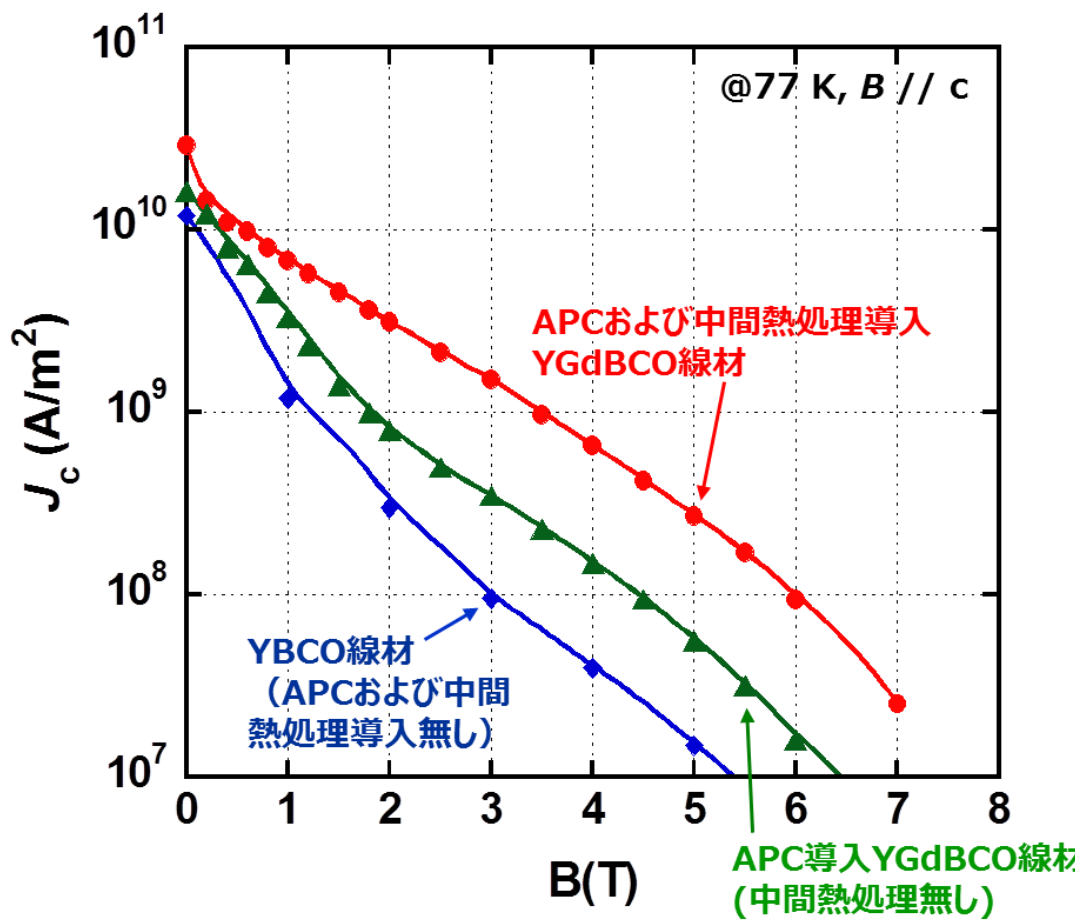


図4-13  $J_c$ - $B$ 特性評価結果。APCおよび中間熱処理の導入の有無で比較した。

## 4-2 長尺線材の磁場中特性の解析による APC 導入効果の検証

第三章にて小型チューブ炉で作製した短尺試料で行った解析と同様に、APC 導入効果を、第三章で既出の  $J_c$  の磁場印加角度  $\theta$  に対する依存性について、ランダムポイントピンの異方的質量モデル((3-8)式)を用いたスケール特性と [4-6, 4-7] と  $J_c$ - $\theta$  特性評価結果を用いて検証した(図 4-14)。

$J_c$ - $\theta$  評価結果に対しフィッティングするようなランダムピンのマスター曲線を作成したところ、 $\gamma = 1.6$  であることが判った。第三章で詳述したように、APC 導入無し YBCO 超伝導体(中間熱処理工程無し)や APC 導入無し GdBaCuO 超伝導体と比較して、本論文における長尺線材から切り出した APC 導入 YGdBCO 相超伝導線材(中間熱処理工程導入)では、本焼における線材長によらず  $\gamma$  の値が小さく異方性が小さい。小型チューブ炉で本焼成した試料と大型の電気炉で本焼成した長尺試料とでは、前述したように線材表面のガスの流れや熱のかかり方が異なるため APC である BaZrO<sub>3</sub> の結晶化においてサイズや分散性が異なり、磁束線のピン止めによる磁場中特性に違いがあると考えていた。しかしながら、小型チューブ炉焼成試料と同様に APC の導入効果を証明できたのは、小型チューブ炉での本焼条件を大型バッチ式電気炉に適用することによってほぼ同じ炉内環境を再現することができたことも理由の一つとして考える。つまり、大型バッチ式電気炉においても、適切な本焼条件によって高徳性が得られた小型チューブ炉での場合と同様に適切な焼成条件で本焼しているということを証明できたことになる。

また、小型チューブ炉で本焼した短尺試料と同様(第三章)に、 $B//ab$  を中心とした  $80^\circ \sim 100^\circ$  の角度範囲ではマスター曲線からの乖離が見られた。第三章で詳述したように、この角度範囲では  $ab$  面方向のイントリンシックピンが支配的になり、ランダムポイントピンのピン止め効果を上回った効果を発揮することで、ランダムポイントピンのマスター曲線よりも高い値を得たと考えられる。つまり、上記の角度範囲ではイントリンシックピンとランダムポイントピンの双方のピン止め効果が作用しているためであると推察する。



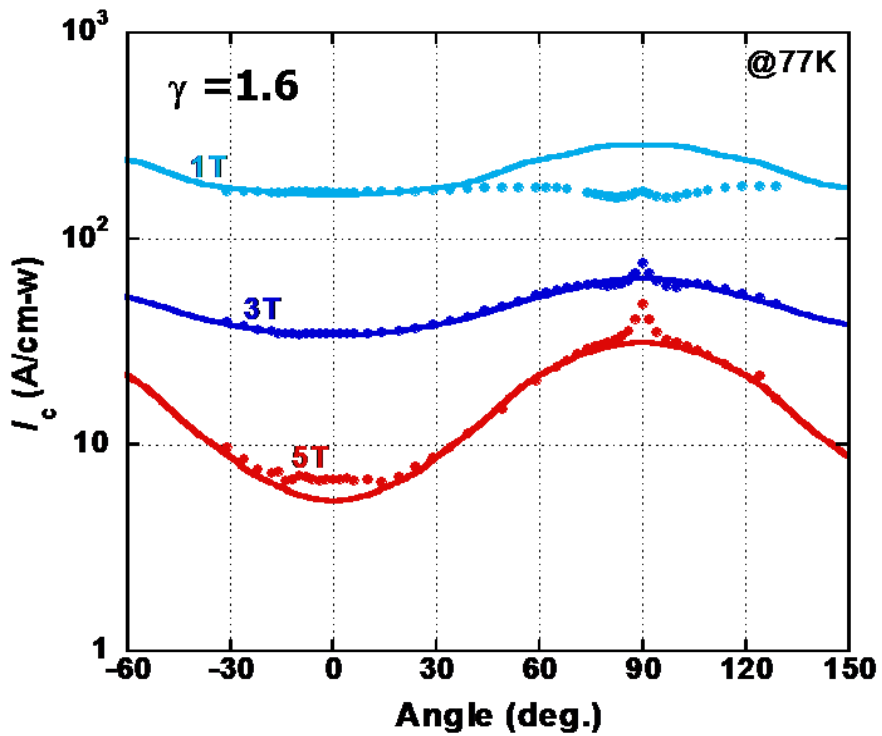
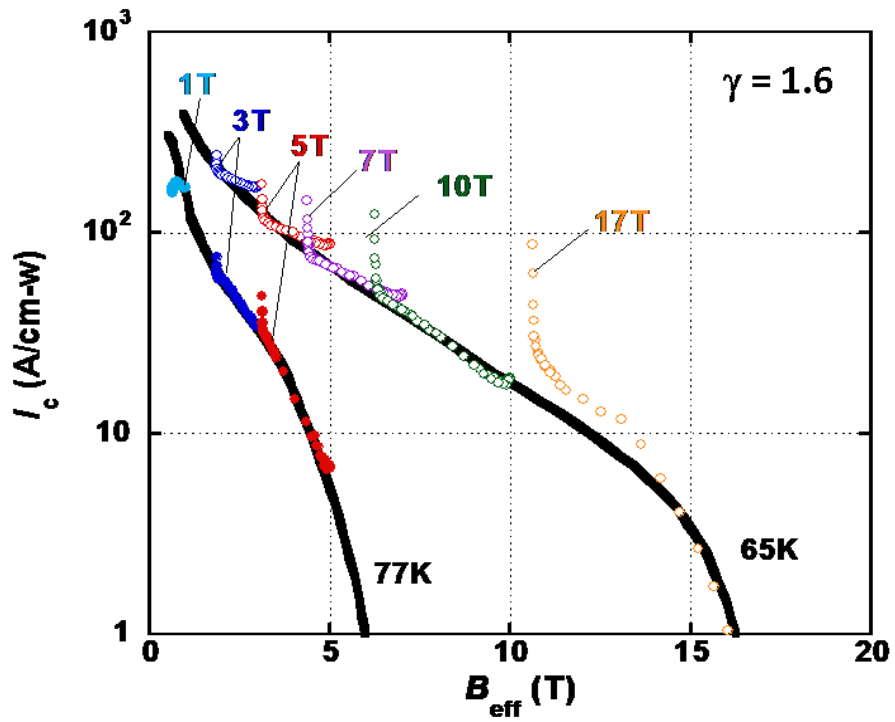


図 4-14  $I_c$  の角度依存性のスケール解析の結果を示す。実線は式 3-8 に示した、異方的質量モデルを示す。短尺線材における結果と同様の角度依存性が確認でき、測定値との比較の結果、異方性パラメータ  $\gamma$  は 1.6 であった。小さな  $\gamma$  の値より、有効なピンが導入されている事が分かる。

### 4-3 第四章のまとめ

第四章では、第二章および第三章における短尺試験試料を用いた実験で得られた知見を活用・発展させ、長尺線材を作製するためのプロセス条件の適正化を検討するとともに、その超伝導特性を評価して実用化可能性について検討した。

(1) 世界でも類を見ない大型バッチ式電気炉による本焼について詳述した。バッチ式プロセスとは、ドラムに長尺線材をらせん状に巻き付けて電気炉に入れ、一括で焼成を行うプロセスを指す。電気炉の大きさによって限界はあるが、線材長が長くなっても本焼工程にかかる時間はあまり変わらないというメリットがある。長尺であればあるほど、コスト低減につながる。

(2) 小型チューブ炉と大型バッチ式電気炉では、ガスの吹き付け方向等が異なるため、小型チューブ炉にて適正化した本焼条件を適用しつつ、大型電気炉特有のパラメータについて適正化を行う必要がある。本章では、パッチワーク試験によって、YGdBCO 結晶化温度保持時間と、線材の巻き付け位置と  $I_c$  の関係を調べ適正化した。基本的に小型炉で適正化した条件を使用していることから、大型炉特有の条件パラメータだけを適正化することで、小型チューブ炉での適正值をそのまま使用することが可能であると言える。

(3) 124 m の長尺線材を作製した。作製した 124 m 長尺線材の 77 K 液体窒素温度での自己磁場中  $I_c$  値は 400 A/cm-w~600 A/cm-w であった。小型チューブ炉焼成並みの高い特性を維持したまま 100 m を超える長尺線材の作製することができた。また、磁場中特性においても、小型チューブ炉で作製した試料の特性と同様に高い特性を示し、いずれの箇所でも  $J_c = 0.2 \text{ MA/cm}^2$  (@77 K, 3 T) 以上を示すことがわかった。高い通電特性を有する長尺線材を作製することができたということは、機器応用に対する線材の実用性が高まったと言える。

(4) 第三章の短尺試料と同様に、スケール則による解析を行った。その結果、APC の導入効果が確認できた。第四章では、大型バッチ式電気炉による長尺線材作製が主目的であり、課題として、第三章で得られた本焼の適正条件を、大型バッチ式電気炉にフィードバック可能か否かを確認する必要がある。磁場中の特性を見てみると、小型チューブ炉で得られた高い特性に劣らない特性が長尺線材でも得られている。また、APC の導入効果を示す  $I_c$  の磁場印加角度依存性も小型チューブ炉での試験と同等の結果を示した。これにより、大型炉で長尺線材を本焼するには、YGdBCO 結晶化温度の保持時間だけを適正化して小型チューブ炉で得られた適正条件を適用することが可能であることがわかった。

#### 第四章の参考文献

- [4-1] W. Kurz, D. J. Fisher : “Fundamentals of solidification”, Trans tech publications, 1992
- [4-2] T. Izumi and Y. Shiohara : Journal of Materials Research, 7 (1992) 16
- [4-3] Y. Shiohara, T. Izumi, Y. Nakamura and S. Tanaka : Journal of Advanced Science, 4 (1992) 22
- [4-4] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi, and Y. Shiohara : IEEE Trans. Appl. Supercond, Vol. 13, No. 2, (2003) pp. 2516-2519
- [4-5] <http://www.theva.com/prod/tapestar>
- [4-6] L. Landau and B. Levich : Acta Physicochim. URSS 17, (1942) 42–54
- [4-7] V. Levich, Physicochemical Hydrodynamics ~Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962

## 第五章 電流リードへの応用

### 5-1 はじめに

近年、マグネット、モーター、ケーブル、変圧器等、高温超伝導線材を利用した応用機器開発が活発に行われているが、超伝導応用機器を省コストで稼働するには、機器を効率的に低温保持する技術が必要である。このために、より効率の良い冷凍機の開発や断熱効率の良い低温容器の開発が行われている。また、通常室温に配置される電力供給部と極低温下にある機器を接続する導体部分での熱侵入量を低減させることは、通電容量が大きくなるほど重要な課題となる。超伝導機器用の電流リードはこの電力供給部と超伝導応用機器との間に設置され、電源（室温）から超伝導機器（極低温）に電力を供給する機能と、室温から極低温への温度勾配により伝導する熱量をできるだけ低減する機能を担っている。

電流リードには銅のような電気抵抗の小さい材料が用いられるが、電気抵抗が小さい材料は一般的に熱伝導率が高く、熱侵入量が多い。さらに、機器の通電容量が大きくなるほど導体断面積も大きくなるにつれ、熱侵入が大きくなるという問題がある。この問題を解決するためには、導体に高温超伝導テープ線材を使用した「超伝導電流リード」が有効であると考えられる。

前章までに酸化物高温超伝導テープ線材について述べてきた。開発した超伝導テープ線材は熱伝導率が非常に小さいという特徴がある。また、 $T_c$  以下においては電気抵抗が零であることから、通電時にも発熱しないという超伝導電流リードにとって理想的な特性を有している。10 K 以下の極低温で稼働する超伝導機器においては、電流リード設置部分にも 77 K 以下の温度になる領域が存在する。この領域に超伝導電流リードを用いることにより、銅リードよりも大幅に熱侵入量を低減した電流リードが実現可能となる[5-1, 5-2]。

筆者の所属する昭和電線ケーブルシステム株式会社（以下、昭和電線）では、15年前から酸化物超伝導体である Bi 系超伝導バルク体を用いた電流リードの製造販売を行ってきた。しかしながら、機械的強度や磁場環境での通電特性に課題を残していた。そこで、バルク体よりも高強度である、ニッケル合金を基板とする YBCO 線材 [5-3, 5-4]を用いた電流リードの開発を進めてきた [5-5, 5-6, 5-7]。さらに前章までの記述の通り、APC 導入技術を確立したことで、世界最高性能の磁場中通電特性を有する TFA-MOD 法による APC 導入型 YGdBCO 線材を開発した[5-8, 5-9, 5-10]。本線材を用いることで高磁場中でも使用可能な電流リードの設計が可能となった。これまでの超伝導電流リードにおける問題点を解決しうる APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの設計を行い、それを基に開発を行い、昭和電線では様々な通電容量に対応できるラインナップですでに販売を行っている。今回は、主に 500 A 級電流リードについて、作製、実験および考察を行った。

## 5-2 電流リードについて

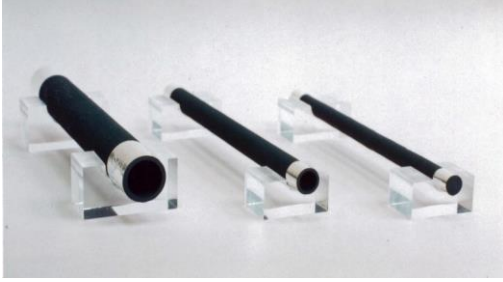
超伝導機器に使用される電流リードにもいくつかの種類があり、それぞれメリット/デメリットがある。その中からいくつかの種類を挙げる。導体に超伝導体を用いた電流リードとして、Bi系超伝導のバルク体を利用した超伝導電流リードが知られている。このビスマス系電流リードはマグネットなどの超伝導機器に利用されており、熱侵入量を抑えられる利点がある。しかし、材料および構造上衝撃や応力に弱く、よりバルク体が破損し易いという課題がある。さらに、Bi系超伝導バルク体は外部磁場環境における  $I_c$  低下が大きく、大型の超伝導機器や設置場所の磁場環境によっては複数本を使用しなければならない。

また、YBCO バルク超伝導体を用いた製品もある。YBCO バルク超伝導電体は、Bi系と比較して磁場環境での特性低下が比較的小さく、安価である。しかしながら、Bi系バルク体同様、機械的強度が悪く、脆く壊れやすいのが難点である。さらに、材料の形状から、電流リードのサイズ変更に自由度がない。昭和電線では、バルク体ではなく、YBCO テープ線材を使用した電流リード開発を試みてきた。先述の通り、Bi系バルク体と比較して磁場中での特性低下が少なく、テープ線材特有の可撓性などの機械的強度にも優れている。応用機器開発初期段階であれば、性能的に YBCO 超伝導体でも機器開発側からの要求に応えることができたかもしれないが、機器開発が進むにつれ機器も大きくなり発生する磁場も大きくなる。発生する磁場が大きくなることで電流リードに使用しているテープ線材はさらに磁場中特性が高いものが望まれることになる。

ここで、Bi系バルク超伝導体を使用した電流リード、および YBCO 超伝導テープ線材(APC、試作品)を使用した超伝導電流リードの写真を掲載した(図 5-1、いずれも昭和電線製)。昭和電線では 10 年以上まえから Bi系バルク超伝導体を使用した超伝導電流リードの研究開発を行っており、現在でも製造・販売を行っている。一方で、REBCO テープ線材電流リードの研究開発も進めていたが、やはり磁場中での特性低下が問題になり、サイズと熱侵入量を考慮した現実的な電流リード設計ができなかった。

熱侵入量、機械強度、価格、磁場中特性の 4 つの課題を解決するのが、APC 導入型 YGdBCO 線材であると考えられる。

**Bi系バルク電流リード**



**YBCO CC 電流リード**

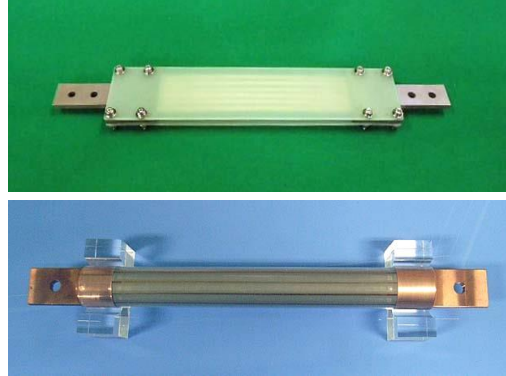


図 5-1 高温超伝導電流リード

### 5-3 試作品電流リードの仕様と評価手法

今回試作した電流リードの仕様は、通電容量 500 A にした。APC 導入型 YGdBCO 線材は幅が 5 mm, 厚さ約 0.12 mm であり, 厚さ 1.5  $\mu\text{m}$  の超伝導層をもつ線材を使用した。使用した線材は、第四章で作製した長尺線材と同様に作製した 50 m 級線材から所定の長さに切り出した。500 A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードには, 4 本の APC 導入型 YGdBCO 線材を使用した。線材の両端を銅電極にはんだを用いて接続した。さらに, GFRP (Glass Fiber Reinforced Plastics) 製支持部材で補強して超伝導電流リードとした。作製した電流リードの外観を図 5-2 に示す。通電性能の評価のため, APC 導入型 YGdBCO 線材上に電圧測定用の端子を設置した。端子間距離は 50 mm とし, 各線材毎に 1 組設置した。また, 全体の電圧は電極両端につけた電圧端子で測定し, 電圧端子間距離を 100 mm とした。電流リードを液体窒素に浸漬冷却し,  $I_c$  測定を行った。測定は 4 端子法を用いて評価し, 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  の電圧発生時の電流値を  $I_c$  として定義した。これにより, 全体の  $I_c$  基準は 10  $\mu\text{V}$  発生時, APC 導入型 YGdBCO 線材上での  $I_c$  基準は 5  $\mu\text{V}$  発生時とした。

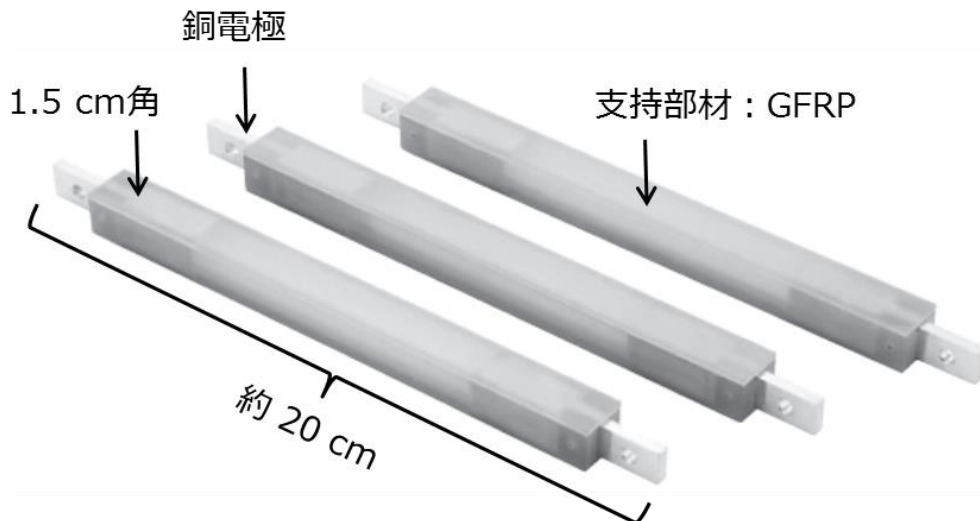


図 5-2 APC 導入超伝導電流リード(500A 級)

## 5-4 各種電流リードとの比較と通電評価試験

### 5-4-1 超伝導電流リードの設計と作製

表 5-1 に各種電流リードの設計値を、定格電流を基準として比較を行ったものを示す。熱侵入量  $Q$  の計算は次式を用いた[5-5]。

$$Q = \frac{S}{L} \int_{T_L}^{T_H} \lambda(T) dT + I_{OP}^2 R_L \quad \dots\dots(5-1)$$

$S$ ：電流リードの断面積、 $L$ ：高温端と低温端の距離、 $T_H$ ：高温端温度、 $T_L$ ：低温端温度、 $\lambda$ ：超伝導線材と構成部材の熱伝導率、 $I_{OP}$ ：通電量、 $R_L$ ：低温側の接続抵抗

式(5-1)を用いることによって APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの  $T_H$  (77 K) から  $T_L$  (4.2 K) の間における熱侵入量  $Q$  を計算した。その結果、APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードは YBCO バルク体電流リードの半分の熱侵入量に抑えることができることがわかった。また、APC 導入無し YBCO 線材リードと比較すると、熱侵入量は同じ 0.06 W であることがわかった。しかしながら、定格電流を同じにした場合、APC 導入無し YBCO 線材電流リードは磁場中での特性が劣るため、線材長や必要本数が多くなり、サイズが大きくなってしまう(図 5-3)。

Bi 系電流リードは脆く壊れやすく、磁場中特性が低いため外部磁場のある環境では使用できないというデメリットがある。APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードは熱侵入量を抑えられ、機械強度も高く、磁場中での特性も優れている。以上のことから、APC 導入型 YGdBCO 線材を超伝導電流リードに適用することは有効であり、メリットが多いと考える。

表 5-1 各種電流リードの比較

	Bi系 バルク	YBCO バルク	APC非導入 YBCO線材	APC導入 YGdBCO線材
定格電流 (@77K, 0T)	300A	>250A	500A	500A
定格電流 (@77K, 0.5T, B//c)	使用不可	—	200A	200A
素線一本の $I_c$ (@77K, 0T)	—	—	300A/cm-w	400A/cm-w
素線一本の磁場中 $I_c$ 特性 (@77K, 0.5T B//c)	—	—	60A/cm-w	160A/cm-w
機械強度	脆い	脆い	強い	強い
熱浸入量	0.08W	0.1W	0.06W	0.06W
素線一本の長さ	—	—	45cm	15 cm
使用する素線数 (5mm-w)	—	—	10 pieces	4 pieces
合計線材長 (5mm-width)	—	—	4.5 m	0.6 m
価格	高価	比較的安価	安価	安価

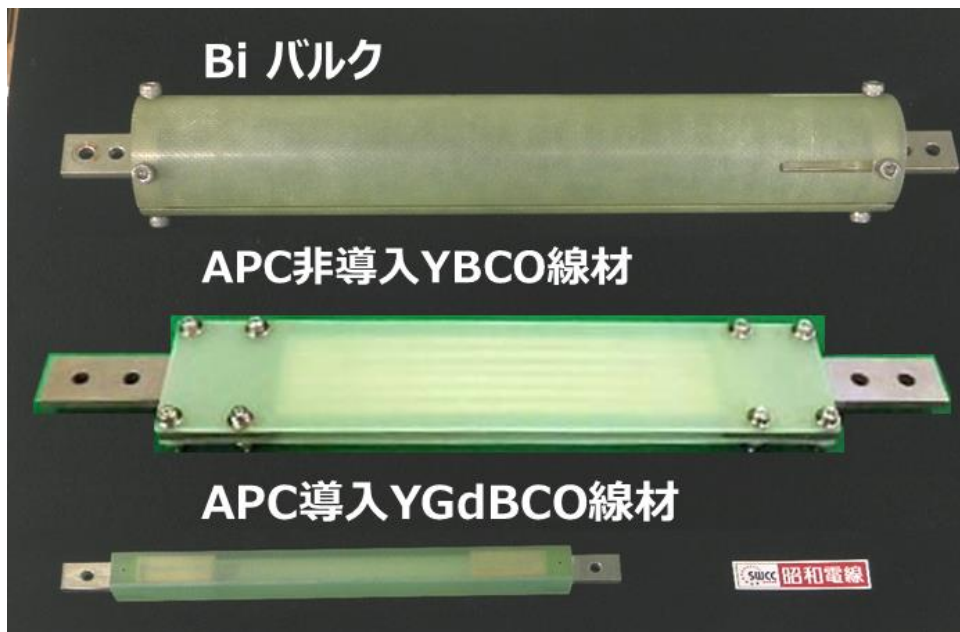


図 5-3 Bi系バルク超伝導体、APC非導入YBCO線材、APC導入YGdBCO線材を使用した場合の設計値から作製した試作品の写真。



## 5-4-2 通電試験結果

500 A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードには一本で  $I_c \geq 175 \text{ A}/5\text{mm-w}$  の APC 導入型 YGdBCO 線材を 4 本使用しており、設計  $I_c$  値は 700 A 以上である。

図 5-4 に 500 A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの 77 K, 自己磁場中における通電電流特性を評価した結果を示す。電極間電圧 ( $V_{\text{all}}$ ) は両電極の接続抵抗を差し引いた電圧を示しており、全体の  $I_c$  は 780 A となった。設計通りの  $I_c$  値が得られ、500 A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードとして十分な特性を有していることを確認した。電流リードの低温端側のジュール発熱はそのまま冷却機器に侵入するため、この部分の接続抵抗を低く抑える必要がある。そこで、今回の APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードでは低温端側の接続抵抗を  $1.0 \mu\Omega$  以下となるように設計した。通電試験結果より接続抵抗を求めたところ、低温端側の接続抵抗は  $0.71 \mu\Omega$  であり設計値を充分満たしていることを確認した。

図 5-5 に 77 K, 自己磁場中における APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの連続通電試験の結果を示す。試験では定格通電容量 500 A の 1.2 倍に相当する 600 A の電流を 30 分間通電した。この結果、通電中、電極間の発生電圧は一定で、クエンチなど異常な挙動は認められず、問題の無いことが確認できた。

さらに、ヒートサイクル試験を行った結果を図 5-6 に示す。室温と液体窒素温度のヒートサイクルを 40 回繰り返しても、 $I_c$  と抵抗に劣化が見られないことを確認した。

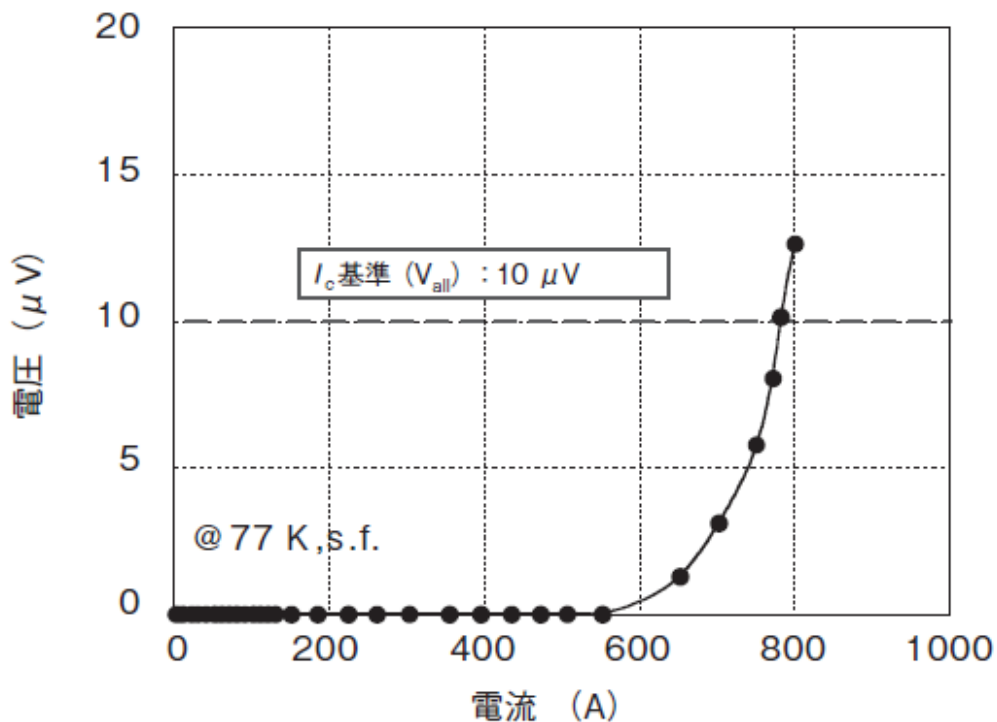


図 5-4 500A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの通電特性

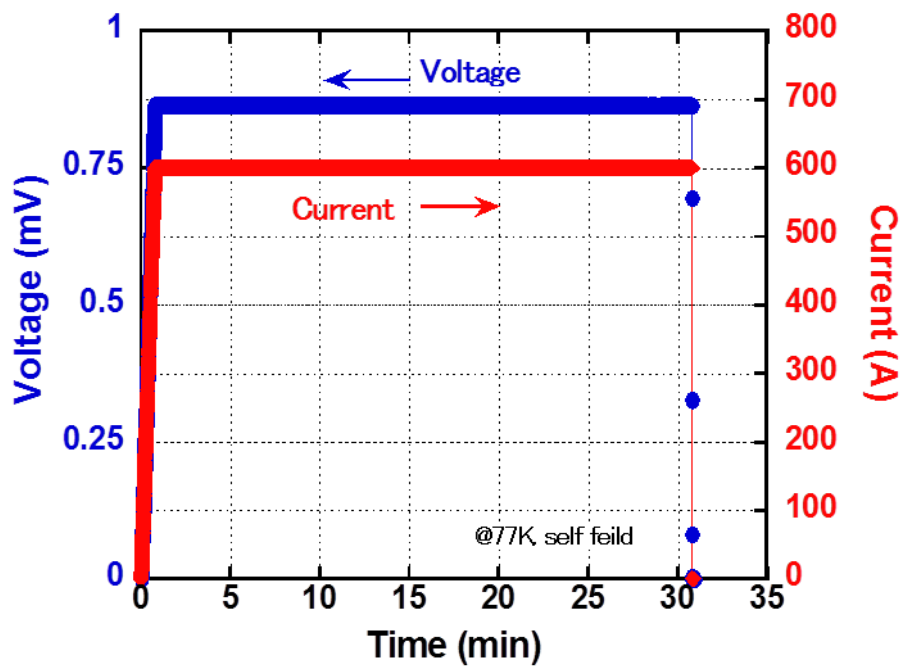


図 5-5 500A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードの連続通電特性

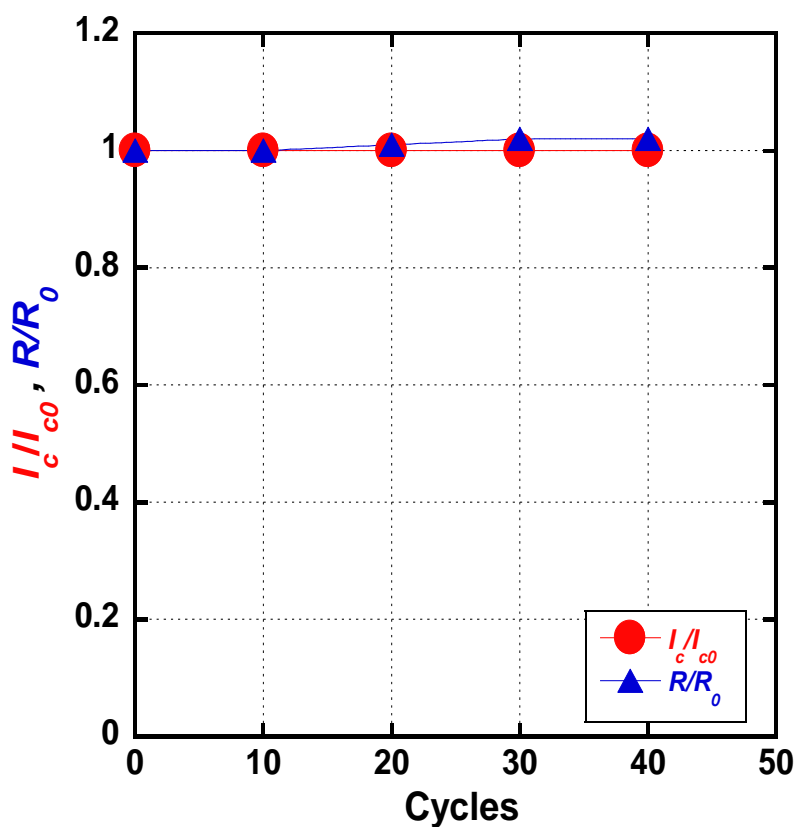


図 5-6 500A 級 APC 導入型 YGdBCO 線材電流リードのヒートサイクル試験

## 5-5 第五章のまとめ

第五章では、第四章までに作成した APC 導入線材の応用可能性を探るべく、超伝導電流リードへの適用を試みた。

APC 導入型 YGdBCO 線材を用いた場合と、YBCO テープ線材(APC 導入無し)、YBCO バルク超伝導体でその性能および設計について比較を行った。

定格電流値を基準にして通電特性と必要線材数、熱侵入量等を比較した。磁場中特性の高いテープ線材である APC 導入型 YGdBCO 線材を使用した電流リードはいずれの項目に対しても高い値であった。素線 1 本の磁場中特性が高くなっているため、同じ定格電流値で比較すると必要線材長と必要線材数が格段に短く、少なくなる。これはサイズダウンにつながることはもちろん、コストダウンにもなる。APC および中間熱処理導入によって線材の磁場中特性が向上し、応用機器への適用も考えやすくなった。

また、第四章で長尺線材の作製を行ったが、短尺を使用する電流リードでも長尺線材作製のメリットは存在する。電流リードはテープ線材を何本か使用して作製するため、素線の特性にバラつきがあると電流の偏流等が起こる可能性があり、線材自体に負荷がかかる恐れがある。以上のような観点からも、長尺線材を特性均一性が高く作製することは重要な課題となる。また、長尺でまとめて作製することで、電気炉の運転回数を減らすことができ、更なるコストダウンにつながる。

(1) APC 導入 YGdBCO 超伝導線材を使用した場合の超伝導電流リードの設計を行い、他の電流リードと比較した。その結果、熱侵入量、機械特性、磁場中特性、サイズ等の多くの項目で優れた値で設計することができた。この設計案から実際に電流リードを作製した。

(2) 通電特性を調べたところ、設計通りの良好な結果を示した。また、連続通電試験や、ヒートサイクル試験の劣化試験においては、劣化することなく電流リードの性能を維持することがわかった。

(3) APC 導入 YGdBCO 超伝導線材の特長は、磁場中において高特性であるという点である。本論文では電流リードを取りあげ、その有効性について述べたが、超伝導マグネット等にも適用可能性は高いと考える。マグネットは医療の分野でも MRI(核磁気共鳴画像法)などで使用されており、今後更なる機能、特性向上が求められる可能性が高い。磁場中特性に優れ、低コストが期待される APC 導入型 YGdBCO 線材が超伝導マグネットなどに幅広く活用されることが期待できる。

## 第五章の参考文献

- [5-1] 本庄 哲吏, 三宅 清市, 神定 良昌 : 「高温超電導体を用いたパワーリードの開発」, 昭和電線レビュー44(1994)108-112
- [5-2] T. Honjo, S. Miyake, T. Hasegawa : IEEE Trans. Appl. Supercond. 5 (1995) 1486-1489
- [5-3] A. Kaneko, Y. Hikichi, T. Koizumi, T. Hasegawa : “Mechanical property of YBCO coated conductor using TFA-MOD process”, Abstracts of CSJ conference 74 (2006) 184
- [5-4] 山田 雄一, 山田 穰, 大熊 武 : 「RE123 線材の曲げひずみ特性」, 低温工学 45 (2010) 246-253
- [5-5] Y. Yamada, Y. Ishii, S. Sakai, K. Shiohara, K. Tachikawa, Y. Aoki, A. Kaneko, T. Koizumi, H. Tamura, and T. Mito : IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 (2011) 1054-1057
- [5-6] 小泉 勉, 引地 康雄, 青木 裕治, 長谷川 隆代, 塩原 敬, 堺 智, 大木 茂人, 山田 豊, 太刀川 恭治 : 昭和電線レビュー58 (2008) 17-20
- [5-7] K. Takahashi, Y. Hikichi, M. Minowa, T. Koizumi, Y. Yamada : Abstracts of CSSJ conference 87 (2013) 133
- [5-8] K. Kimura, R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, and Y. Shiohara, IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 (2013) 6601704
- [5-9] T. Yokomizo, M. Inoue, K. Tanaka, K. Higashikawa, T. Kiss, K. Kimura, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi : Abstracts of CSSJ conference 88 (2013) 183
- [5-10] K. Kimura, R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Nakamura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara : Abstracts of CSSJ conference 88 (2013) 184

## 第六章 総括と展望

第六章では、本論文における第二章から第五章までを総括し、本研究の今後の展望について述べる。

### 6-1 総括

まず第二章では低コスト線材作製が期待されている三フッ化酢酸塩を用いた TFA-MOD 法の反応機構解明のための実験を実施し、塗布・乾燥・仮焼工程を検討し、その後の本焼工程に関して平衡論及び速度論的検討を行うことにより、後章で詳述する酸化物超伝導線材作製プロセスの適正化研究に資することを目的とした。特に本研究では、本焼工程昇温中に導入した中間熱処理の反応、反応速度に着目し、中間熱処理工程を導入していない従来型本焼工程と比較し、中間熱処理工程の有用性を明確にした。さらに、中間熱処理工程及びその後の本焼昇温工程における反応速度論を展開し、仮焼後に酸化物・フッ化物の固溶体で構成されている前駆体における水蒸気の膜内クヌーセンガス拡散律速の仮定で解析し、実験結果と比較した。その結果、中間熱処理工程を導入した場合、YBCO 相結晶化温度前までに膜内の水蒸気量が中間熱処理無しの場合と比較して圧倒的に多いことがわかった。このことから、YBCO 相の結晶成長初期の成長速度が速くなり、APC の微細分散に効果的であることがわかった。

第三章では、第二章で得られた知見を基に、超伝導特性の高性能化を目指して、YGdBCO 相結晶化、銀安定化層の成膜及びその後の酸素導入を含めた全本焼工程を施した 5 cm 程度の短尺試料を小型チューブ炉等を用いて作製し、磁場中特性を評価した。YGdBCO 超伝導体の選定と Zr 添加量の適正化について検討した。また、小型チューブ炉を使用して本焼工程におけるプロセス条件の適正化を行った。YGdBCO 超伝導相の結晶化温度は 760 °C、中間熱処理温度から結晶化温度までの昇温速度は 9 °C/min、中間熱処理温度は 575 °C、炉内圧力は 250 Torr で最も高い特性を示し、適正条件であることがわかった。また、これまで報告されている YBCO 相の結晶速度論を参考に、本研究で検討した線材作製プロセス条件を超伝導相の成膜速度の観点で検討した。さらに、これまで報告されている TFA-MOD プロセスの本焼工程における YGdBCO 相の結晶化熱処理中の結晶成長定常速度論の数値解析の前提、仮定及び境界条件をまとめた。また、異方的質量モデル式を使用して、磁場中  $I_c$  測定の数値から APC 導入効果を確認した。

第四章では、第二章および第三章における短尺試験試料を用いた実験で得られた知見を活用・発展させ、長尺線材を作製するためのプロセス条件の適正化を検討するとともに、その超伝導特性を評価して実用化可能性について検討した。また、世界でも類を見ない大型バッチ式電気炉による本焼について詳述した。ダミーテープを使用し

たパッチワーク試験によって、YGdBCO 結晶化温度保持時間と、線材の巻き付け位置と  $I_c$  の関係を調べ適正化した。さらに、実際に 124 m の長尺線材を作製した。77 K 液体窒素温度での自己磁場中  $I_c$  値の平均は、 $I_c=500 \text{ A/cm-w}$  であり、小型チューブ炉焼成並みの高い特性を維持したまま 100 m を超える長尺線材を作製することができた。また、磁場中特性においても、小型チューブ炉で作製した試料の特性と同様に高い特性を示し、磁場下の実用上の目安となる 3 T の外部磁場印加時において、いずれの箇所でも  $J_c = 0.2 \text{ MA/cm}^2$  ( $I_c=50 \text{ A/cm-w}$ , @77 K, 3 T) 以上を示すことがわかった。

第三章と同様に、異方的質量モデル式を使用して APC 導入効果を検証したところ、その効果が確認され、 $I_c$  の磁場印加角度依存性も小型チューブ炉での試験と同等の結果を示した。これにより、大型炉で長尺線材を本焼するには、YGdBCO 結晶化温度の保持時間だけを適正化して小型チューブ炉で得られた適正条件を適用することが可能であることがわかった。

第五章では、第四章までに作製した APC 導入線材の応用可能性を探るべく、超伝導電流リードへの適用を試みた。APC 導入 YGdBCO 超伝導線材を使用した場合の超伝導電流リードの設計を行ったところ、熱侵入量、機械特性、磁場中特性、サイズ等の多くの項目で優れた値で設計することができた。また、連続通電試験や、ヒートサイクル試験の劣化試験においては、劣化することなく電流リードの性能を維持することがわかった。すなわち、本研究で開発した中間熱処理工程を用いた APC 導入プロセスによって、TFA-MOD 法による YGdBCO 線材の磁場中特性が大幅に向上し、応用機器のコンパクト化や信頼性向上に加え、システム全体の冷却効率の向上など、超伝導応用のための基盤技術として重要な成果と言える。

## 6-2 本研究の今後の展望

APC 導入 YGdBCO 超伝導線材(中間熱処理導入)の特長は、磁場中において高特性であるという点である。本論文では電流リードを取りあげ、その有効性について述べたが、他の超伝導応用機器にも適用可能性は高いと考える。

例えば、超伝導マグネットは MRI、リニアモーターカー、核融合炉など、多くの分野で実用化され始めている。実用化されている超伝導マグネットの多くは NbTi 超伝導体を用いられており、液体ヘリウムを冷媒として超伝導転移温度である 10 K 以下にする必要がある。本研究で研究対象とした APC 導入 YGdBCO 線材は 77 K のような高温でも磁場に対して強いため、液体窒素温度範囲のような高温領域で運転することが可能になるかもしれない。超伝導機器の高性能化に伴い、線材の要求性能も上がってきているので、本研究で作製した YGdBCO 線材の更なる磁場中特性の向上を検討していく必要があると考える。

また、高温超伝導テープ線材を使用した超伝導電力ケーブルの開発も行われている。現在の送配電システムでは、年間総発電量の約 5 % を損失しており、超伝導技術の適用は貴重な電力にとっても有効であることは間違いない。超伝導ケーブルでは、その構造上、テープ面に対して平行方向に磁場が印加する可能性がある。本研究で開発した APC 導入 YGdBCO 超伝導線材は、磁場印加角度に対する異方性が小さいので、磁場印加角度に依らず利用できる可能性が高い。

APC 導入 YGdBCO 超伝導線材を応用機器に適用することによって、装置のサイズダウンやコストダウン、性能向上、につながる。磁場中特性に優れ、低コストが期待される本線材が超伝導応用機器に幅広く活用されることが期待される。

## 附録（第二章関係）

### A-1 中間熱処理反応時の熱力学的考察

#### A-1-1 標準生成自由エネルギーと平衡定数

#### A-1-2 固溶体中の活量

- (1) 正則溶体(regular solution)
- (2) 活量及び活量係数
- (3) 融解のエントロピーの推算（熱力学の経験則）
- (4) 2元系平衡状態図の計算による作成（正則溶体近似）

### A-2 ピン止め点( $\text{BaZrO}_3$ )の生成反応の熱力学的考察

#### A-2-1 中間熱処理有りの場合の中間熱処理後の BZO ピン止め点生成反応

#### A-2-2 中間熱処理無しの従来型本焼工程で昇温時の BZO ピン止め点生成反応

### A-3 中間熱処理反応時の速度論的考察

#### A-3-1 中間熱処理反応の概要

#### A-3-2 前駆体膜中のガス( $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ )の拡散

- A-3-2-1 ガスの分子拡散係数
- A-3-2-2 反応生成物層(多孔質)内の細孔率( $\epsilon$ )の推定  
(Y:Ba:Cu = 1:1.5:3 場合)
- A-3-2-3 ガスのクヌーセン拡散係数
- A-3-2-4 ガスの細孔内拡散係数
- A-3-2-5 ガスの細孔内クヌーセン拡散係数の温度依存性

#### A-3-3 MOD 中間熱処理中の速度論数値解析の前提、仮定 及び境界条件の考え方

##### A-3-3-1 速度論数値解析の前提、仮定及び境界条件

##### A-3-3-2 MOD 中間熱処理中の速度論数値解析

- (1) 速度論数値解析の概説図
- (2) 拡散速度論の数値解析への非定常拡散方程式(Fick's 2<sup>nd</sup> Law)の適用
- (3) 中間熱処理時間の推算
- (4) 中間熱処理中の膜内水蒸気分圧分布及び反応界面位置の経時変化  
(Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)
- (5) 中間熱処理中の前駆体膜中  $\text{YF}_3$ (S.S.)及び  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化  
(Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)



(6) 中間熱処理の反応速度に伴う HF ガスの発生速度

(Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)

(7) 中間熱処理時間の推算式 (Y:Ba:Cu:Zr = 1:1.6 :3.0:0.1 の場合)

#### **A-4 MOD 本焼昇温中の水蒸気の拡散(有限体拡散)**

**A-4-1 有限体拡散式の基礎式、境界条件及び解の導出**

**A-4-2 本焼昇温中水蒸気導入開始(575°C)後の連続昇温中の  
水蒸気のアークヌーセン有効拡散係数の推算**

### **第二章 附録 参考文献**

## 附録（第二章関係）

### A-1 中間熱処理反応時の熱力学的考察

#### A-1-1 標準生成自由エネルギーと平衡定数

中間熱処理過程における  $Y_2O_3$  生成反応のギブス自由エネルギー変化( $\Delta G$ )は次式で表わされる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln K_e \quad \dots \dots (A-1-1)$$

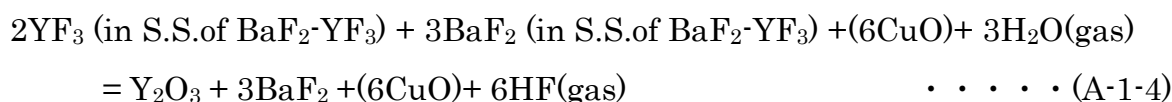
ここで、 $\Delta G$  は反応の標準生成自由エネルギー変化、 $T$  は温度(K)、 $R_g$  は気体定数(0,001987 kcal/K/mol)、 $K_e$  は反応の平衡定数である。

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{生成物}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{反応物}) \quad \dots \dots (A-1-2)$$

平衡状態では $\Delta G = 0$  となり、次式の関係が得られる。

$$\Delta G^\circ = -R_g T \ln K_e \quad \dots \dots (A-1-3)$$

中間熱処理過程の反応式及び平衡定数は次式で表わされる。



$$K_e = \frac{a_{Y_2O_3} \cdot a_{BaF_2}^3 \cdot a_{CuO}^6 \cdot P_{HF}^6}{a_{YF_3}^2 \cdot a_{BaF_2}^3 \cdot a_{CuO}^6 \cdot P_{H_2O}^3} \quad \dots \dots (A-1-5)$$

ここで、 $a_i$  は活量、 $P_i$  はガス分圧(蒸気圧)である。

中間熱処理反応における水蒸気分圧( $P_{eq}$ )は(A-1-4) 式の反応の平衡状態 ( $\Delta G = 0$ ) を仮定して[A-1]、プロセス条件で与えられる気体中の  $P_{H_2O}$  を用いて得られる。(A-1-4) 式の反応の標準生成自由エネルギー変化は(A1-46)式、平衡定数は(A1-7)式で与えられる。

$$\Delta G^\circ = -0.831T + 142.55 \text{ (kcal)} \approx 72.08 \text{ (kcal)} @575^\circ\text{C} (848 \text{ K}) \quad \dots \dots (A-1-6)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln K_{eq}, \quad \Delta G^\circ = -R_g T \ln K_{eq}, \quad \therefore \Delta G = 0$$

$$K_{eq} \text{ (A-1-5)} = \frac{a_{Y_2O_3} \cdot a_{BaF_2}^3 \cdot P_{HF,eq}^6}{a_{YF_3}^2 \cdot a_{BaF_2}^3 \cdot P_{H_2O,eq}^3} \approx 2.64 \times 10^{-19}, \quad P_{H_2O,eq} = P_{eq} \quad \dots \dots (A-1-7)$$

なお、(A-1-7)式中の  $a_{Y_2O_3}$ 、 $a_{BaF_2}$  は酸化物中で理想溶液(相互作用無し)を近似し、その活量は酸化物中濃度( $N_{Y_2O_3}=1/(1+3+6)$ 、 $N_{BaF_2}=3/(1+3+6)$ )とする。また、(A-1-7)式の反応の平衡定数から以下の比率が得られる。また、固溶体中の活量は、本研究の実験条件(組成比)及び後述の表 A-1-4 から得られる  $a_{YF_3}$ 、 $a_{BaF_2}$  を用いる。

$$P_{HF,eq}^6/P_{H_2O,eq}^3 = K_{eq} \frac{a_{YF_3}^2 \cdot a_{BaF_2}^3}{N_{Y_2O_3} \cdot N_{BaF_2}^3} = K_{eq} \frac{a_{YF_3}^2 \cdot a_{BaF_2}^3}{(0.1) \times (0.3)^3} \approx 370.37 \times K_{eq} \times a_{YF_3}^2 \cdot a_{BaF_2}^3 \quad \dots \dots (A-1-8)$$

また、(A-1-4)式の反応における質量バランスから、(A-1-9)式の関係が得られ、(A-1-10)式の  $P_{H_2O,eq}$  が求まる。

$$P_{HF,eq} = 2P_{H_2O,eq} \quad \dots \dots (A-1-9)$$

$$P_{H_2O,eq} = \frac{1}{4} (370.37 \times K_{eq})^{1/3} \cdot (a_{YF_3})^{2/3} \cdot (a_{BaF_2})$$

$$= 1.152 \times 10^{-6} \times (0.428)^{2/3} \times (0.399) = 2.61 \times 10^{-7} (atm) \quad \dots \dots (A-1-10)$$

なお、 $P_{H_2O,eq}$  は平衡定数に温度依存性があるものの、(A-1-10)式で得られたように、殆ど無視できるほど小さい値であり、本研究の計算では中間熱処理温度、水蒸気分圧に拘わらず零と仮定できる。(A-1-10)式中の固溶体中の  $YF_3$  の活量  $a_{YF_3}=0.428$ 、 $a_{BaF_2}=0.399$  は表 A-1-4 に示す 575 °C の活量である。

## A-1-2 固溶体中の活量

前項の中間熱処理の反応(A-1-4)中に  $YF_3$  及び  $BaF_2$  が固溶体として膜中に存在している。本項では、固溶体中の各構成元素( $YF_3$  及び  $BaF_2$ ) に関する活量を、報告されている実験結果としての 2 元系  $YF_3$ - $BaF_2$  状態図[A-2]から固溶体中を正則溶体(regular solution)近似[A-3]を用いて求める。

### (1) 正則溶体(regular solution)

理想溶体では混合のエンタルピー変化を零( $\Delta H_{mix} = 0$ )としたが、実際には混合により吸熱 (endothermic) または発熱 (exothermic) 反応が起こる。  $\Delta H_{mix}$  を簡単なアプローチで考慮する。ここでは、混合のエンタルピー変化  $\Delta H_{mix}$  は、隣接原子間の結合のみによるものとする。この仮定は、原子 A と原子 B の大きさが同じで混合によって変化せず、原子間距離や結合エネルギーが組成に依存しない場合にあり得る。

2 元固溶体における構造例を図 A-1-1 に示す。図中の格子は 3 種類の結合で構成されている[A-4, A-5, A-6]。

- A-A 結合。結合一個あたりのエネルギー  $\mathcal{E}_{AA}$
- B-B 結合。結合一個あたりのエネルギー  $\mathcal{E}_{BB}$

・ A-B 結合。結合一個あたりのエネルギー  $\epsilon_{AB}$

原子間距離が無限に遠い場合のエネルギーをゼロとすると、 $\epsilon_{AA}$ 、 $\epsilon_{BB}$ 、 $\epsilon_{AB}$  は負の値を有し、結合が強くなるほどより大きな負の値になる。

固溶体のエネルギー  $E$  は、各結合の数を  $P_{AA}$ 、 $P_{BB}$ 、 $P_{AB}$  とすると、次式で与えられる。

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} \quad \dots \dots \dots (A-1-11)$$

混合までは、純金属 A、純金属 B 中には、それぞれ A-A 結合と B-B 結合しかない。固溶体中の  $P_{AA}$ 、 $P_{BB}$ 、 $P_{AB}$  の関係を考えると、

$$\Delta H_{mix} = P_{AB} \epsilon \quad \dots \dots \dots (A-1-12)$$

但し、 $\epsilon = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) / 2$  であり、 $\epsilon$  は、A-B 結合エネルギーと、A-A 結合 B-B 結合の平均結合エネルギーの差と近似している。

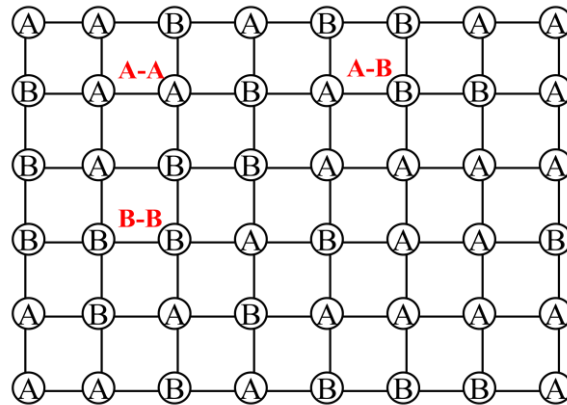


図 A-1-1 2 元系固溶体における結合の種類

$\epsilon = 0$  の場合、 $\Delta H_{mix} = 0$  であって、すなわちこれは理想溶体である。この場合、原子は完全にランダムに配置される。このような溶体では、 $P_{AB}$  は次式で表わされる。

$$P_{AB} = N_a z C_A C_B \text{ (モル当たりの結合数)} \quad \dots \dots \dots (A-1-13)$$

ここで、 $z$  は 1 原子当たりの結合数である。

$\epsilon < 0$  の場合、固溶体中の原子は、別の種類の原子に囲まれる事が好ましく、 $P_{AB}$  が増加する。一方、 $\epsilon > 0$  の場合には、 $P_{AB}$  はランダム固溶体の場合よりも小さくなる。

$\epsilon$  がゼロに近いとすると、(A-1-12)式はいずれの場合にも悪い近似ではなく、

$$\Delta H_{mix} = \Omega C_A C_B \quad \dots \dots \dots (A-1-14)$$

ここで、 $\Omega = N_a z \epsilon$  である。

(A-1-14)式を満たす溶体を、正則溶体 (regular solution) という。正則溶体における混合の自由エネルギー変化は、次式で表わされる。

$$\Delta G_{mix} = \Omega C_A C_B + R_g T (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad \dots \dots \dots (A-1-15)$$

$$\Delta H_{mix} \qquad \qquad \qquad -T\Delta S$$

固溶体の実際の自由エネルギーは  $G_A$  と  $G_B$  に依存し、次式で表わされる。

$$G = C_A G_A + C_B G_B + \Omega C_A C_B + R_g T (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) \quad \dots \dots (A-1-16)$$

以下の(A-1-17)式の関係を用い、正則溶体において A, B の化学ポテンシャルは (A-1-18)式、 (A-1-19)式で表わされる。

$$C_A + C_B = 1, \quad C_A C_B = C_A^2 C_B + C_B^2 C_A \quad \dots \dots (A-1-17)$$

$$\mu_A = G_A + \Omega(1 - C_A)^2 + R_g T \ln C_A \quad \dots \dots (A-1-18)$$

$$\mu_B = G_B + \Omega(1 - C_B)^2 + R_g T \ln C_B \quad \dots \dots (A-1-19)$$

(A-1-15)式を、異なる  $\Omega$  および温度( $T$ )について図 A-1-2 に示す。発熱的な固溶体の場合、 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$  であり、いかなる温度でも混合によって自由エネルギーが低下する(図 a,b)。 $\Delta H_{\text{mix}} > 0$  の場合、状況はやや複雑である。高温ではあらゆる組成で  $T\Delta S_{\text{mix}}$  が  $\Delta H_{\text{mix}}$  よりも大きく、自由エネルギー曲線は常に下に凸である(図 c)。一方低温では、 $T\Delta S_{\text{mix}}$  が小さくなり、 $\Delta G_{\text{mix}}$  は中間の組成で上に凸の曲線となる(図 d)。

$C_A \rightarrow 0$  または  $C_B \rightarrow 0$  において、 $-T\Delta S_{\text{mix}}$  曲線は垂直になるが、 $\Delta H_{\text{mix}}$  曲線は有限の値 $\Omega$ となる。すなわち、絶対零度以外では、少量の溶質の添加により、 $\Delta G_{\text{mix}}$  は必ず低下する。

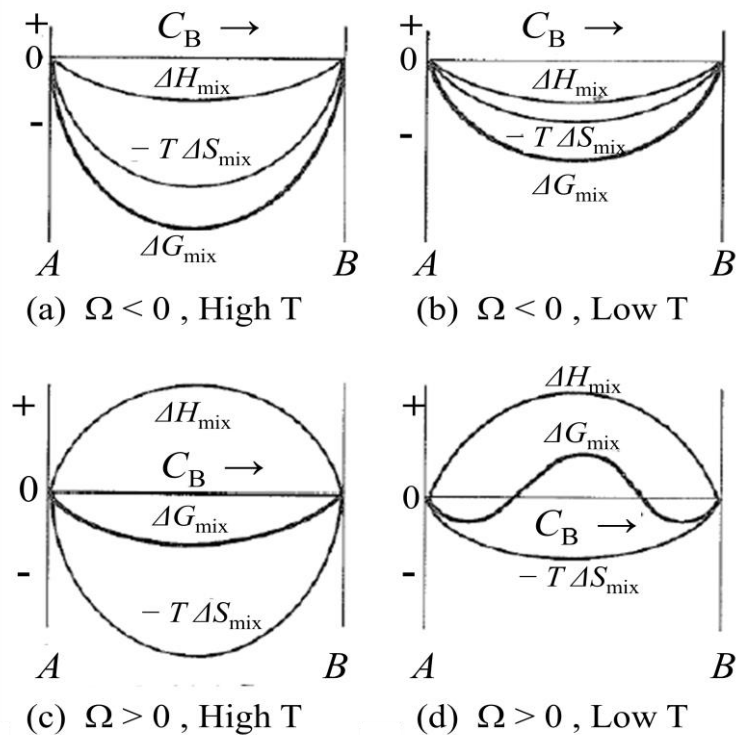


図 A-1-2  $\Delta G_{\text{mix}}$  に与える  $\Delta H_{\text{mix}}$   $\Omega$  と  $T$  の効果

表 A-1-1 MOD プロセスに関する種々の反応式と標準生成自由エネルギー

反応式	$\Delta G^0$ (kcal) $T$ in K	Ref.
$2\underline{\text{YF}}_3$ (in S.S.) + $3\underline{\text{BaF}}_2$ (in S.S.) + (6CuO) + $3\text{H}_2\text{O}$ (gas) = $\text{Y}_2\text{O}_3$ + $3\underline{\text{BaF}}_2$ + (6CuO) + $6\text{HF}$ (gas)	$\Delta G^0 = -0.0831T + 142.55$ $\Delta G^0 = -R_g T \ln K_e$ $R_g: 0.001987$ kcal/K/mol 平衡定数 $K_e \approx 2.64 \times 10^{-19}$	A-2
$2\underline{\text{YF}}_3 + 3\underline{\text{BaF}}_2 = 2\underline{\text{YF}}_3$ (in S.S.) + $3\underline{\text{BaF}}_2$ (in S.S.)	$\Delta G^0 = -0.85805$ (575°C)	A-2
$2\underline{\text{YF}}_3 + 3.2\underline{\text{BaF}}_2 = 2\underline{\text{YF}}_3$ (in S.S.) + $3.2\underline{\text{BaF}}_2$ (in S.S.)	$\Delta G^0 = -0.8709$ (575°C)	A-2
$2/3\underline{\text{Y}} + \text{F}_2 = 2/3\underline{\text{YF}}_3$	$\Delta G^0 = 0.039T - 269.21$	A-7
$4/3\underline{\text{Y}} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Y}_2\text{O}_3$	$\Delta G^0 = 0.045T - 301.36$	A-7
$\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G^0 = 0.0131T - 58.9$	A-8
$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	$\Delta G^0 = 0.0019T - 130.2$	A-7
$\text{Ba} + \text{F}_2 = \text{BaF}_2$	$\Delta G^0 = 0.0361T - 281.4$	A-7
$2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$	$\Delta G^0 = 0.0425T - 74.167$	A-7
$2\text{Ba} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}$	$\Delta G^0 = 0.0464T - 271.6$ (298K-983K) $\Delta G^0 = 0.0532T - 278.0$ (983K-1600K)	A-7
$(1/2)\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + \text{BaCO}_3 + 2\text{CuO} + (d/2)\text{O}_2 = \text{YBCO} + 2\text{CO}_2$	$\Delta G^0 = 114722 - 341T \pm 6000$ J/mol (1080K-1190K)	A-9
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\Delta G^0 = 0.0002T - 94.200$	A-8
$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	$\Delta G^0 = 0.0452T - 261.88$	A-6
$\text{BaO} + \text{ZrO}_2 = \text{BaZrO}_3$	$\Delta G^0 = -0.0005T - 30.512$	A-10

表 A-1-2 中間熱処理反応に關与する物質のモル質量、モル容積

化学式	分子量	モル質量 g/mol	密度 g/cm <sup>3</sup>	モル容積 cm <sup>3</sup> /mol	融点 ℃	沸点 ℃	結晶構造
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225.81	225.81	5.010	45.07	2425	4300	螢石型 立方晶系
YF <sub>3</sub>	145.9	145.9	4.01	36.38	1660	2503	斜方晶
BaO	153.326	153.326	5.72	26.805	1923	~2000	立方晶
BaF <sub>2</sub>	175.3	175.3	4.83	36.29	1280	2137	立方晶
HF	20.01	20.01	1.15	(~24.8L/mol)	-83.55	-	-
CuO	79.545	79.545	6.31	12.606	1326	2000	単斜晶
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.5</sub>	650.192	666.19	6.3	105.744	~1000	-	正方晶 斜方晶
ZrO <sub>2</sub>	123.222	123	6	20.5	2715	4300	単斜晶 正方晶 立方晶
BaZrO <sub>3</sub>	276.53	276.53	5.52	50.096	2500	-	-
HfO <sub>2</sub>	210.48	210.49	9.68	21.745	2810	5400	単斜晶
MgO	40.3	40.3	3.58	11.257	2800	3600	立方晶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.961	102.0	4.0	25.5	2072	3600	三方晶

モル質量(molar mass) : 物質の構成要素(原子、分子、及びイオン、陽イオン、陰イオンの1ユニット)6.02x10<sup>23</sup>個(アボガドロ数)分の質量で、分子量、化学式量及びそれを構成する元素の原子量と密接な關係にあり、分子量、化学式量、又は原子量の数値に g/mol をつけたものに相當する。

モル体積(molar volume) : 単位物質質量(1mol)の原子あるいは分子が標準状態で占める体積、モル質量(g/mol) / 密度(kg/m<sup>3</sup>)

(2) 活量及び活量係数

図 A-1-3 における線分  $ac$  と  $bd$  が  $-R_g T \ln a_A$  および  $-R_g T \ln a_B$  となるような量  $a$  を活量(activity) として定義すると、理想溶体における式を一般の溶体に適用することができる。この場合、各原子の活量は、化学ポテンシャル、モル自由エネルギーを用いて次式の関係がある。

$$\mu_A = G_A + R_g T \ln a_A \quad \dots \dots (A-1-20)$$

$$\mu_B = G_B + R_g T \ln a_B \quad \dots \dots (A-1-21)$$

一般的には、 $a_A$ 、 $a_B$  は  $C_A$ 、 $C_B$  とは異なる値を取り、その関係は固溶体の組成に依存する。正則溶体の場合、次式の関係が得られる[A-4, A-5, A-6]。

$$\ln \left( \frac{a_A}{C_A} \right) = \ln \gamma_A = \frac{\Omega}{R_g T} (1 - C_A)^2 \quad \dots \dots (A-1-22)$$

$$\ln \left( \frac{a_B}{C_B} \right) = \ln \gamma_B = \frac{\Omega}{R_g T} (1 - C_B)^2 \quad \dots \dots (A-1-23)$$

ここで、 $\gamma$  は各元素の活量係数である。

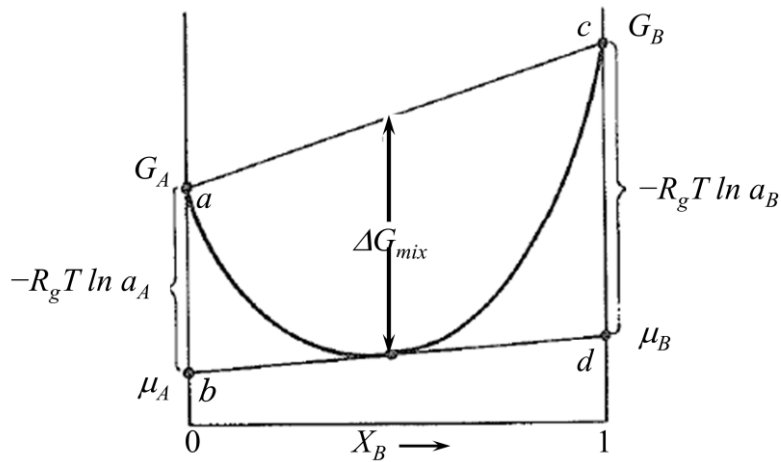


図 A-1-3 モル自由エネルギーと活量の関係



(3) 融解のエントロピーの推算 (熱力学の経験則)

自由エネルギーを実験的に求める際には比熱が重要な役割を果たす。定圧条件下では定圧モル比熱  $C_p$  を用いた系のエンタルピー  $H$  は次式で与えられる

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad \dots \dots (A-1-24)$$

ここで、 $H_0$  は  $T_0$  でのエンタルピー値である。通常  $T_0$  には絶対零度が取られる。エントロピー  $S$  は次式で与えられる

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \dots \dots (A-1-25)$$

融解のエントロピー変化は  $\Delta S_f \doteq 2 \text{ n cal/K/mol} \doteq 8.4 \text{ n J/K/mol}$  で与えられる (リチャーズの法則: Richards' rule)[A-11]。ここで、 $n$  は1分子を構成する原子数で、例えば NaCl では  $n=2$  である。この経験則はあまりあっていないが、目安としては使用できる。金属では若干大きな値 ( $9 \sim 11 \text{ J/K/n-mol}$ ) でほぼ一定、イオン性の化合物ではやや大きく ( $\sim 14 \text{ J/K/n-mol}$ )、半導体では更に大きな値 ( $\sim 30 \text{ J/K/n-mol}$ ) を取る。この不一致の原因は固相と液相の原子配列・電子構造の変化が結合性により大きく異なるためである。

(4) 2元系平衡状態図の計算による作成 (正則溶体近似)

2相平衡条件は2相の自由エネルギー曲線の共通接線から求めることにより、2相中の化学ポテンシャルが等しい平衡条件が満足される。固相中及び液相中の A,B 成分の化学ポテンシャルは以下の式で与えられる。

$$\mu_A^S = \mu_A^{\circ S} + (1 - C_A^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_A^S \quad \dots \dots (A-1-26)$$

$$\mu_B^S = \mu_B^{\circ S} + (1 - C_B^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_B^S \quad \dots \dots (A-1-27)$$

$$\mu_A^L = \mu_A^{\circ L} + (1 - C_A^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_A^L \quad \dots \dots (A-1-28)$$

$$\mu_B^L = \mu_B^{\circ L} + (1 - C_B^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_B^L \quad \dots \dots (A-1-29)$$

固相・液相平衡での条件は次式で与えられる。

$$(1 - C_A^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_A^S = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} + (1 - C_A^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_A^L \quad \dots \dots (A-1-30)$$

$$(1 - C_B^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_B^S = \Delta H_{fB} - T \Delta S_{fB} + (1 - C_B^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_B^L \quad \dots \dots (A-1-31)$$

ここで、 $\Omega_S, \Omega_L$  は固相、液相中の相互作用係数(interaction parameter)である。独立変数は  $T, C_A^L = 1 - C_B^L, C_A^S = 1 - C_B^S$  の3つである。ある温度で平衡する液相と固相の組成を求めることができる。

BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体中の BaF<sub>2</sub> 及び YF<sub>3</sub> の活量を導出する。最初に、平衡状態図(図 A-1-4)から固相、液相中の相互作用係数(interaction parameter)  $\Omega_S, \Omega_L$  を導く。

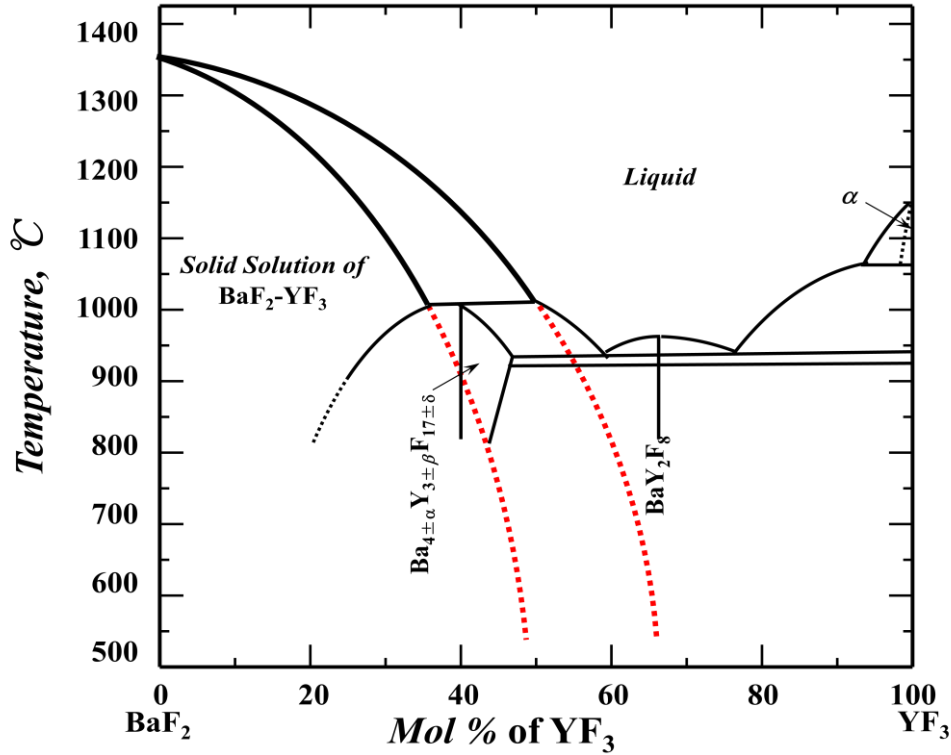


図 A-1-4 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 状態図[A-2]及び BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体の液相線、固相線の低温側への準安定外挿線(赤点線)

(A-1-29)式及び(A-1-2)式を本研究の対象の BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> の 2 元系固溶体に適用する。但し、本研究のプロセス温度まで液相線及び固相線を外挿して、相互作用係数の  $\Omega_S, \Omega_L$  を求める。

BaF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> の融点は 1350 °C, 1150°C であり、BaF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> はイオン性化合物、リチャーズの法則[A-11]より、溶融エントロピー変化は  $\Delta S_f \doteq 14J / K / g\text{-atom}$  を仮定する。

$$\Delta H_{f, \text{BaF}_2} = T \cdot \Delta S_{f, \text{BaF}_2} = 1623 (K) \cdot 14 (J/K/g) \cdot 175.3 (g/mol) = 3983 (kJ/mol)$$

$$\Delta H_{f, \text{YF}_3} = T \cdot \Delta S_B = 1423 (K) \cdot 14 (J/K/g) \cdot 145.9 (g/mol) = 2907 (kJ/mol)$$

$$\text{BaF}_2; \quad 175.3 \text{ g/mol} \quad \Delta S_{f, \text{BaF}_2} = 2.45 \text{ kJ/mol} \cdot K$$

$$\text{YF}_3; \quad 145.9 \text{ g/mol} \quad \Delta S_{f, \text{YF}_3} = 2.04 \text{ kJ/mol} \cdot K$$

..... (A-1-32)

$$(1 - C_{\text{BaF}_2}^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_{\text{BaF}_2}^S = \Delta H_{f, \text{BaF}_2} - T \Delta S_{f, \text{BaF}_2} + (1 - C_{\text{BaF}_2}^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_{\text{BaF}_2}^L$$

..... (A-1-33)

$$(1 - C_{\text{YF}_3}^S)^2 \Omega_S + R_g T \ln C_{\text{YF}_3}^S = \Delta H_{f, \text{YF}_3} - T \Delta S_{f, \text{YF}_3} + (1 - C_{\text{YF}_3}^L)^2 \Omega_L + R_g T \ln C_{\text{YF}_3}^L$$

..... (A-1-34)

$$C_{BaF_2}^L = 1 - C_{YF_3}^L \quad \dots \dots (A-1-35)$$

$$C_{BaF_2}^S = 1 - C_{YF_3}^S \quad \dots \dots (A-1-36)$$

図 A-1-4 で報告されている 2 元系 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 状態図を本研究の温度の低温領域まで外挿し、準安定の液相線及び固相線を求める。図 A-1-5 に外挿結果及び固相線、液相線の近似式を示す。

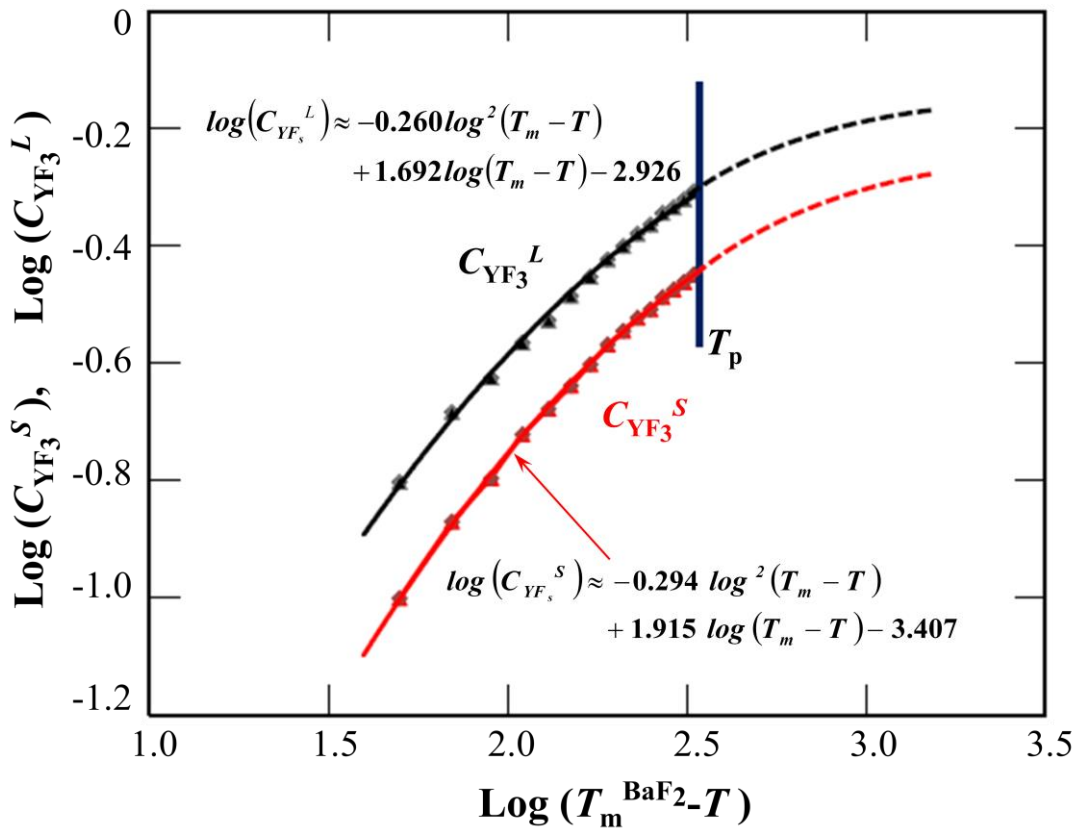


図 A-1-5 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体の液相線、固相線及び低温側への準安定外挿近似曲線

得られた準安定の液相線及び固相線から固相(固溶体)、液相中の相互作用係数 (interaction parameter)  $\Omega_S$ ,  $\Omega_L$  を導き、(A-1-16)式に代入して、固溶体の自由エネルギーを求めるとともに 2 元系の BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体中の BaF<sub>2</sub> 及び YF<sub>3</sub> の活量を (A-1-22)式及び(A-1-23)式を用いて計算した。結果を表 A-1-3 及び図 A-1-6、表 A-1-4 に示す。

2 元系 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体中の各温度における各成分の活量を求める。本研究の CuO を含めた前駆体組成比 (YF<sub>3</sub>:BaF<sub>2</sub>:CuO)は 1:1.5:3 であることから、YF<sub>3</sub>:BaF<sub>2</sub> のモル比は 2 元系固溶体中で 2:3 である。但し、固溶体と CuO は擬 2 元系理想溶液近似を行い(固溶体/前駆体比)=2.5 / 5.5、固溶体中の YF<sub>3</sub> / BaF<sub>2</sub> 間での相互作用は正則溶液近似を行った。表中の 3 元系の値は前駆体組成比が(YF<sub>3</sub>:BaF<sub>2</sub>:CuO) 1 :

1.5 : 3 の時の BaF<sub>2</sub> 及び YF<sub>3</sub> の活量を示している。

例 :  $a_{\text{YF}_3@575^\circ\text{C}}$  は図から 2 元系で  $a_{\text{YF}_3} \sim 0.942$  であり、3 元系では  $a_{\text{YF}_3} = (\sim 0.942) \times (2.5 / 55) \doteq 0.428$  となる。

表 A-1-3 2 元系 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体生成の各温度における混合自由エネルギー変化  
 $0.4\text{YF}_3 + 0.6\text{BaF}_2 = 0.4\text{YF}_3 (\text{in } S.S.) + 0.6\text{BaF}_2 (\text{in } S.S.)$  ( $\Delta G^\circ_{\text{mix}} = \Delta G^\circ$ )

°C	K	$\Delta G^\circ_{\text{mix}} (\text{kcal})$ (Y:Ba=1:1.5)
760	1033	-0.3710
750	1023	-0.36243
740	1013	-0.35386
730	1003	-0.34289
720	993	-0.33431
710	983	-0.32334
700	973	-0.31477
680	953	-0.29282
660	933	-0.27088
600	873	-0.20744
575	848	-0.17161

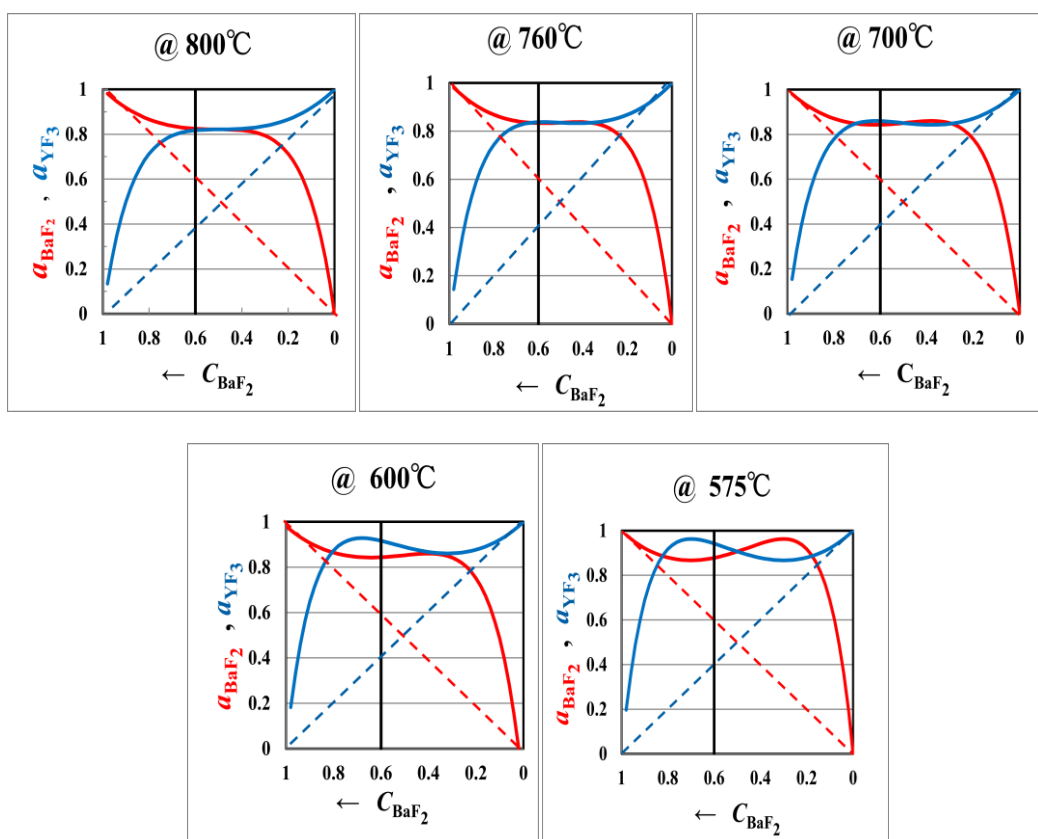


図 A-1-6 2 元系  $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$  ( $\text{Y}:\text{Ba} = 1:1.5$ ) 固溶体中の各温度における各成分の活量。

表 A-1-4 2 元系  $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$  固溶体中及び  $\text{CuO}$  相を考慮した 3 元系仮焼膜中の各温度における各成分の活量。

$\text{YF}_3:\text{BaF}_2$  のモル比は 2 元系固溶体中で  $\text{Y}:\text{Ba} = 1:1.5$

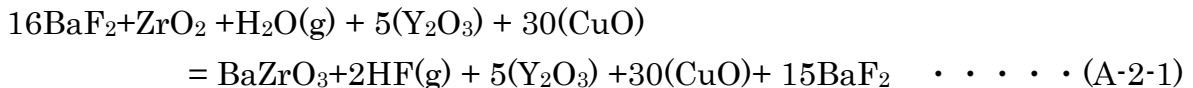
温度		2 元系	3 元系
800°C	$a_{\text{BaF}_2}$	~ 0.824	~ 0.375
	$a_{\text{YF}_3}$	~ 0.818	~ 0.372
760°C	$a_{\text{BaF}_2}$	~ 0.833	~ 0.379
	$a_{\text{YF}_3}$	~ 0.837	~ 0.381
700°C	$a_{\text{BaF}_2}$	~ 0.843	~ 0.383
	$a_{\text{YF}_3}$	~ 0.860	~ 0.391
600°C	$a_{\text{BaF}_2}$	~ 0.867	~ 0.394
	$a_{\text{YF}_3}$	~ 0.917	~ 0.417
575°C	$a_{\text{BaF}_2}$	~ 0.878	~ 0.399
	$a_{\text{YF}_3}$	~ 0.942	~ 0.428

## A-2 ピン止め点(BaZrO<sub>3</sub>)の生成反応の熱力学的考察

中間熱処理温以上における本焼昇温時に前駆体中の BaF<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> が水蒸気と反応して BaZrO<sub>3</sub> が生成する過程を検討した。

### A-2-1 中間熱処理有りの場合の中間熱処理後の BZO ピン止め点生成反応

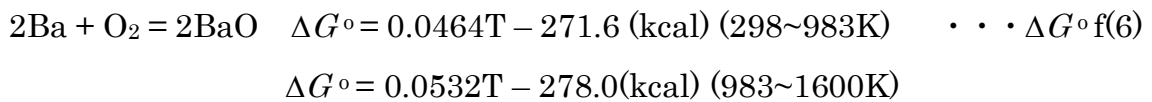
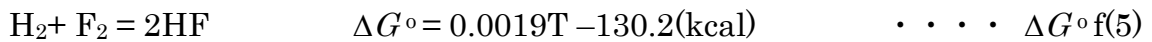
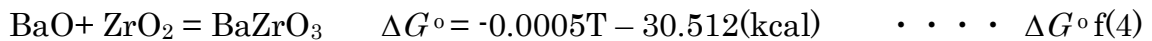
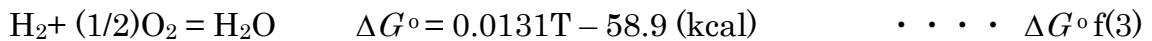
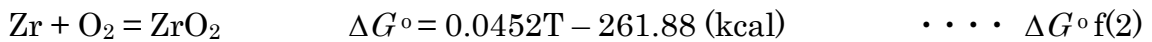
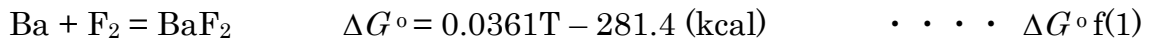
人工ピン止め点として超伝導層中に分散させることを目的として導入し、仮焼後の ZrO<sub>2</sub> 相粒子が BaF<sub>2</sub> と水蒸気と反応して BaZrO<sub>3</sub> の生成に関して平衡定数を求めた。この生成反応は次式で表わされる。中間熱処理を施した場合は BaZrO<sub>3</sub> 生成反応に寄与する BaF<sub>2</sub> は純物質になっている。



ここで、銅酸化物(CuO)及び、イットリウム酸化物(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に関しては、直接的に反応には寄与しない。但し、系における濃度・活量を求める際は考慮する必要がある。平衡定数を求める主反応は次式で与えられる。



この主反応の標準生成自由エネルギーの計算に必要な素反応は次式群で与えられる。反応生成物及び前駆体中でのそれぞれの活量に関しては、相互作用を無視する理想溶液近似を行い、それぞれの濃度で近似する。また、水蒸気分圧の指数は(A-2-1)式の比率を用いる。



(A-2-2)式の主反応の標準生成自由エネルギーは次式で求めることができる。

$$\Delta G^\circ = -f(1) + (-f(3)) + f(4) + f(5) + 1/2 f(6) \quad \dots \dots \text{(A-2-3)}$$

$$\Delta G^\circ = -0.0246T + 43.788 \text{ (298K-983K)} \quad \dots \dots \text{(A-2-4)}$$

$$\Delta G^\circ = -0.0212T + 40.588 \text{ (983K-1600K)} \quad \dots \dots \text{(A-2-5)}$$

(A-2-1)式の反応の平衡定数を求める。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln K_{eq}, \quad \Delta G^\circ = -R_g T \ln K_{eq}, \quad \therefore \Delta G = 0$$

$$K_{eq}(A-2-1) = \frac{a_{\text{BaZrO}_3} \cdot P_{\text{HF}}^2 \cdot a_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot a_{\text{CuO}}^{30} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{15}}{a_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot a_{\text{CuO}}^{30}} = \frac{N_{\text{BaZrO}_3} \cdot P_{\text{HF}}^2 \cdot N_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot N_{\text{CuO}}^{30} \cdot N_{\text{BaF}_2}^{15}}{N_{\text{ZrO}_2} \cdot N_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot N_{\text{CuO}}^{30}}$$

$$= \frac{(1/51) \times (5/51)^5 \times (30/51)^{30} \times (15/51)^{15} \times P_{\text{HF}}^2}{(1/52) \times (16/52)^{16} \times (5/52)^5 \times (30/52)^{30} \times P_{\text{H}_2\text{O}}} = 3.323 \times \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

. . . . . (A-2-6)

(A-2-2)式の主反応の mass balance から

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 2P_{\text{HF}} \quad . . . . . (A-2-7)$$

(A-2-7)式の関係をも(A-2-6)式に代入し、(A-2-1)式の反応の平衡定数を求める。

$$K_{eq}(A-2-1) = 3.323 \times \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 3.323 \times \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}}/2)^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.8308 \times P_{\text{H}_2\text{O}} \quad . . . . . (A-2-8)$$

(A-2-2)式の主反応の平衡関係を熱力学データから求めた平衡定数を代入する

$$\Delta G^\circ = -0.0246T + 43.788 \quad (\text{kcal}) \quad (298\text{K}-983\text{K})$$

$$\Delta G^\circ = -0.0212T + 40.588 \quad (\text{kcal}) \quad (983\text{K}-1600\text{K}) \quad . . . . . (A-2-9)$$

$$K_{eq}(A-2-2) = \frac{a_{\text{BaZrO}_3} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{BaF}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{N_{\text{BaZrO}_3} \cdot P_{\text{HF}}^2}{N_{\text{ZrO}_2} \cdot N_{\text{BaF}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= \frac{(1/1) \times (P_{\text{H}_2\text{O}}/2)^2}{(1/2) \times (1/2) \times P_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 5.0104 \times 10^{-5} @ 720^\circ\text{C} \quad . . . . . (A-2-10)$$

(A-2-2)式の主反応の熱力学データから求めた平衡定数から得られる  $(P_{\text{HF}})^2/P_{\text{H}_2\text{O}}$  比は(A-2-1)式の比に等しいとして、(A-2-2)式で与えられる  $720^\circ\text{C}$ における平衡水蒸気分圧は(A-2-11)式で与えられ、(A-2-8)式で与えられる(A-2-1)式の反応の  $720^\circ\text{C}$ における平衡定数は(A-2-12)式で、それぞれ与えられる。

$$P_{\text{H}_2\text{O},eq@720^\circ\text{C}} = 5.0104 \times 10^{-5} \quad (\text{atm}) \quad . . . . . (A-2-11)$$

$$K_{eq}(A-2-1)_{@720^\circ\text{C}} = 0.8308 \times P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.163 \times 10^{-5} \quad . . . . . (A-2-12)$$

(A-2-1)式で与えられる BZO 生成反応に対して水蒸気導入開始温度( $575^\circ\text{C}$ )から、本焼維持温度( $760^\circ\text{C}$ )までの温度における平衡水蒸気分圧は(A-2-2)式の平衡定数で求めることができる。(A-2-1)式の各温度における平衡定数は及び平衡水蒸気分圧を求めた結果を表 A-2-1 に示す。

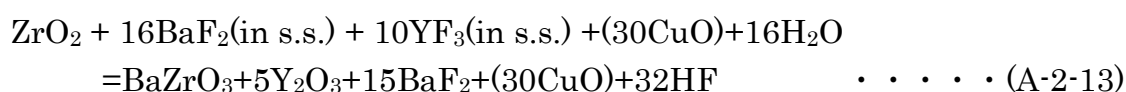
表 A-2-1 BZO 生成反応に対して水蒸気導入開始温度(575°C)から、本焼維持温度(760°C)までの各温度における平衡水蒸気分圧及び(A-2-1)式の反応の平衡定数。(中間熱処理を導入した改良型本焼工程)

温度(°C)	平衡水蒸気分圧(atm)	(A-2-1)式の平衡定数
575	$1.232 \times 10^{-6}$	$1.0235 \times 10^{-5}$
660	$1.3147 \times 10^{-5}$	$1.0923 \times 10^{-5}$
680	$2.1583 \times 10^{-5}$	$1.7931 \times 10^{-5}$
700	$3.4717 \times 10^{-5}$	$2.884 \times 10^{-5}$
710	$4.3712 \times 10^{-5}$	$3.632 \times 10^{-5}$
720	$5.0104 \times 10^{-5}$	$4.163 \times 10^{-5}$
730	$6.1509 \times 10^{-5}$	$5.110 \times 10^{-5}$
740	$7.5206 \times 10^{-5}$	$6.248 \times 10^{-5}$
750	$9.1592 \times 10^{-5}$	$7.609 \times 10^{-5}$
760	$1.1112 \times 10^{-4}$	$9.232 \times 10^{-5}$

### A-2-2 中間熱処理無しの従来型本焼工程で昇温時の BZO ピン止め点生成反応

中間熱処理がない従来型本焼工程では、BaF<sub>2</sub> 及び YF<sub>3</sub> とともに固溶体として存在していることが実験結果で確認されている。中間熱処理温度(575°C)以上の温度で BaZrO<sub>3</sub> が BaF<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> が水蒸気を介した反応で生成するが、本項では、固溶体が完全に分解して純物質の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaF<sub>2</sub> が生成し、同時に BaZrO<sub>3</sub> が生成する場合の平衡論を検討した。

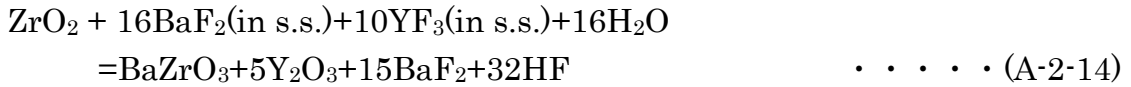
中間熱処理温度(575°C)以上の温度で BaZrO<sub>3</sub> が BaF<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> が水蒸気を介した反応で生成することが実験結果で確認できている(本論文：図 2-28)。ここでは固溶体が完全に分解して純物質の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaF<sub>2</sub> が生成し、同時に BaZrO<sub>3</sub> が生成する場合の平衡論を BZO 導入しない純物質の系と同様に検討した。この時の生成反応は次式で表わされる。



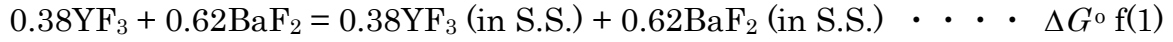
ここで、銅酸化物(CuO)に関しては、直接的に反応には寄与しない。但し、系における濃度・活量を求める際は考慮する必要がある。平衡定数を求める主反応は次式で



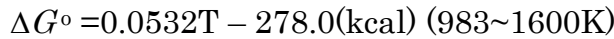
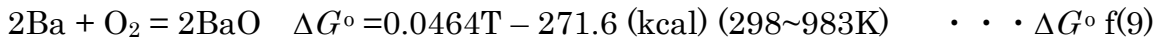
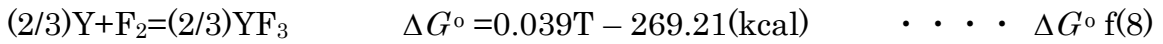
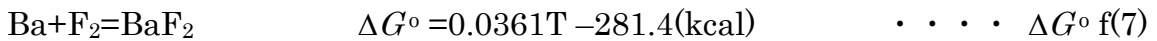
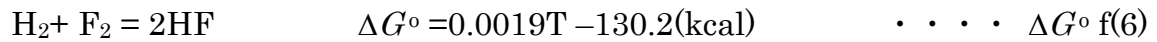
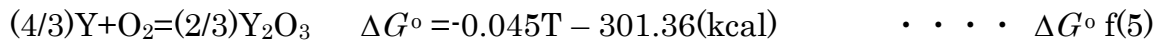
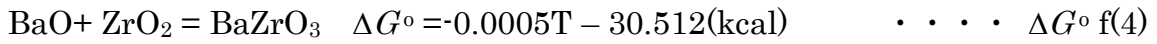
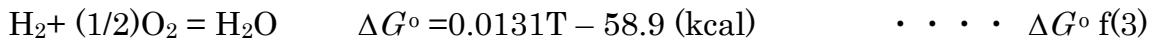
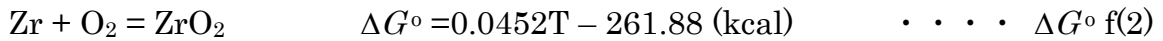
与えられる。



この反応の標準生成自由エネルギー( $\Delta G^\circ$ )の計算に必要な素反応は次式群で与えられる。反応生成物及び前駆体中でのそれぞれの活量に関しては、相互作用を無視する理想溶液近似を行い、それぞれの濃度で近似する。また、水蒸気分圧の指数は(A-2-13)式の比率を用いる。



この反応の $\Delta G^\circ$  は表 A-2-1 参照



(A-2-14)式の主反応の標準生成自由エネルギーは次式で求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ = & 16(-\text{f(7)}) + 15(-\text{f(8)}) + 16(-\text{f(3)}) + \text{f(4)} + 15/2 \text{f(5)} + 16\text{f(6)} + 26\text{f(1)} \\ & + 15\text{f(7)} + 1/2\text{f(9)} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = -0.4401T + 752.238 + 26\Delta G_{\text{mix}} \quad (298\text{K}-983\text{K}) \quad \dots \dots \text{(A-2-15)}$$

$$\Delta G^\circ = -0.4367T + 749.038 + 26\Delta G_{\text{mix}} \quad (983\text{K}-1600\text{K}) \quad \dots \dots \text{(A-2-16)}$$

(A-2-13)式の反応の平衡定数を求める。

$$\begin{aligned} K_{eq} \text{ (A-2-13)} &= \frac{a_{\text{BaZrO}_3} \cdot a_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot a_{\text{BaF}_2}^{15} \cdot a_{\text{CuO}}^{30} \cdot P_{\text{HF}}^{32}}{a_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{YF}_3}^{10} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot a_{\text{CuO}}^{30} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = \frac{N_{\text{BaZrO}_3} \cdot N_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot N_{\text{BaF}_2}^{15} \cdot N_{\text{CuO}}^{30} \cdot P_{\text{HF}}^{32}}{N_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{YF}_3}^{10} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot N_{\text{CuO}}^{30} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} \\ &= \frac{(1/51) \times (5/51)^5 \times (15/51)^{15} \times (30/51)^{30} \times P_{\text{HF}}^{32}}{(1/57) \times a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16} \times (30/57)^{30} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = 1.786 \times 10^{-12} \times \frac{P_{\text{HF}}^{32}}{a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} \end{aligned} \quad \dots \dots \text{(A-2-17)}$$

(A-2-13)式の反応の気体の mass balance から

$$16P_{\text{H}_2\text{O}} = 32P_{\text{HF}} \quad \dots (A-2-18)$$

(A-2-18)式の関係(A-2-17)式に代入し、(A-2-13)式の平衡定数を求める。

$$\begin{aligned} K_{eq}(\text{A-2-13}) &= 1.786 \times 10^{-12} \times \frac{P_{\text{HF}}^{32}}{a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} \\ &= 1.786 \times 10^{-12} \times \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}}/2)^{32}}{a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = 4.158 \times 10^{-22} \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}}{a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16}} \quad \dots (A-2-19) \end{aligned}$$

(A-2-14)式の主反応の平衡関係を熱力学データから求めた表 A-2-3&表 A-2-4 の平衡定数及び活量を代入する。

$$\begin{aligned} K_{eq}(\text{A-2-14}) &= \frac{a_{\text{BaZrO}_3} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{15} \cdot a_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot P_{\text{HF}}^{32}}{a_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot a_{\text{YF}_3}^{10} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = \frac{N_{\text{BaZrO}_3} \cdot N_{\text{BaF}_2}^{15} \cdot N_{\text{Y}_2\text{O}_3}^5 \cdot P_{\text{HF}}^{32}}{N_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{BaF}_2}^{16} \cdot a_{\text{YF}_3}^{10} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = \frac{(1/21) \times (15/21)^{15} \times (5/21)^5 \times P_{\text{HF}}^{32}}{(1/27) \times a_{\text{BaF}_2}^{16} \times a_{\text{YF}_3}^{10} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} \\ &= \frac{(1/21) \times (15/21)^{15} \times (5/21)^5 \times (P_{\text{H}_2\text{O}}/2)^{32}}{(1/27) \times (0.809)^{16} \times (0.820)^{10} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}} = \frac{5.453 \times 10^{-17} \times (P_{\text{H}_2\text{O}})^{32}}{1.7138 \times 10^{-4} \times (P_{\text{H}_2\text{O}})^{16}} = 3.182 \times 10^{-13} \times (P_{\text{H}_2\text{O}})^{16} \approx 3.128 \times 10^{-68} @ 720^\circ\text{C} \quad \dots (A-2-20) \end{aligned}$$

(A-2-14)式の主反応の熱力学データから求めた平衡定数から得られる  $(P_{\text{HF}})^{32} / (P_{\text{H}_2\text{O}})^{16}$  比が(A-2-17)式の比に等しいとして、(A-2-20)式で与えられる  $720^\circ\text{C}$  における平衡水蒸気分圧は(A-2-21)式で与えられ、(A-2-17)式の平衡定数は(A-2-22)式で与えられる。

$$\begin{aligned} (P_{\text{H}_2\text{O},eq@720^\circ\text{C}})^{16} &= \frac{K_{eq}(\text{A-2-14}) (= 3.128 \times 10^{-68})}{3.182 \times 10^{-13}} = 9.830 \times 10^{-56} \text{ (atm)}, \\ P_{\text{H}_2\text{O},eq@720^\circ\text{C}} &\approx 3.648 \times 10^{-4} \text{ (atm)} \quad \dots (A-2-21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{eq}(\text{A-2-13})_{@720^\circ\text{C}} &= 4.158 \times 10^{-22} \times \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{16}}{a_{\text{YF}_3}^{10} \times a_{\text{BaF}_2}^{16}} \\ &= 4.158 \times 10^{-22} \times \frac{9.830 \times 10^{-56}}{(0.389)^{10} \times (0.383)^{16}} = 2.403 \times 10^{-66} \quad \dots (A-2-22) \end{aligned}$$

(A-2-13)式で与えられる BZO 生成反応に対して水蒸気導入開始温度( $575^\circ\text{C}$ )から、本焼維持温度( $760^\circ\text{C}$ )までの温度における平衡水蒸気分圧は(A-2-21)式のように求めることができる。(A-2-13)式の平衡定数は(A-2-19)式の関係式から求めることができる。(A-2-13)式の各温度における平衡定数は(A-2-8)の関係式から求めた結果を表 A-2-1 に示す。

表 A-2-2 BZO 生成反応に対して水蒸気導入開始温度(575°C)から、本焼維持温度(760°C)までの各温度における平衡水蒸気分圧及び(A-2-13)式の反応の平衡定数。(中間熱処理無しの従来型本焼工程)

温度(°C)	平衡水蒸気分圧(atm)	(A-2-13)式の平衡定数
575	$6.237 \times 10^{-6}$	$2.281 \times 10^{-95}$
600	$1.386 \times 10^{-5}$	$1.256 \times 10^{-89}$
660	$7.928 \times 10^{-5}$	$3.178 \times 10^{-77}$
680	$1.349 \times 10^{-4}$	$2.074 \times 10^{-73}$
700	$2.246 \times 10^{-4}$	$8.773 \times 10^{-70}$
710	$2.875 \times 10^{-4}$	$4.860 \times 10^{-68}$
720	$3.648 \times 10^{-4}$	$2.403 \times 10^{-66}$
730	$4.619 \times 10^{-4}$	$1.151 \times 10^{-64}$
740	$5.822 \times 10^{-4}$	$5.138 \times 10^{-63}$
750	$7.306 \times 10^{-4}$	$2.045 \times 10^{-61}$
760	$9.133 \times 10^{-4}$	$8.003 \times 10^{-60}$

表 A-2-3 2 元系 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体生成の各温度における混合自由エネルギー変化  
 $0.38YF_3 + 0.62BaF_2 = 0.38YF_3 \text{ (in S.S.)} + 0.62BaF_2 \text{ (in S.S.)}$  ( $\Delta G_{\text{mix}}^{\circ} = \Delta G^{\circ}$ )

温度(°C)	温度(K)	$\Delta G_{\text{mix}}^{\circ}$ (kcal) (Y:Ba=1:1.6)
760	1033	-0.37116
750	1023	-0.36268
740	1013	-0.3542
730	1003	-0.34336
720	993	-0.33487
710	983	-0.32404
700	973	-0.31555
680	953	-0.29388
660	933	-0.2722
600	873	-0.20952
575	848	-0.17418

本研究の CuO, ZrO<sub>2</sub> を含めた 4 元系前駆体組成(YF<sub>3</sub>: BaF<sub>2</sub>: CuO: ZrO<sub>2</sub>)は 1.0: 1.6: 3.0: 0.1 であることから、YF<sub>3</sub>:BaF<sub>2</sub> のモル比は 2 元系固溶体中で 10:16 である。

但し、固溶体と(ZrO<sub>2</sub>)あるいは(CuO+ZrO<sub>2</sub>)とは擬 2 元系理想溶液近似を行い、(固溶体/3 元系前駆体)比=2.6/2.7、(固溶体/4 元系前駆体)比=2.6/5.7、固溶体中の YF<sub>3</sub>/BaF<sub>2</sub> 間での相互作用は正則溶液近似を行った。

例:  $a_{YF_3@575^{\circ}C}$  は図から 2 元系で  $a_{YF_3} \sim 0.949$  であり、  
 3 元系では  $a_{YF_3} = (\sim 0.949) \times (2.6/2.7) \doteq 0.914$ 、  
 4 元系では  $a_{YF_3} = (\sim 0.949) \times (2.6/5.7) \doteq 0.433$ 、となる。

表 A-2-4 2 元系 BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体中前駆体中の各温度における各成分の活量。  
YF<sub>3</sub>:BaF<sub>2</sub> のモル比は 2 元系固溶体中で Y : Ba = 1 : 1.6

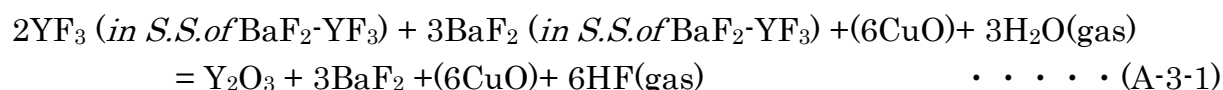
温度(°C)	温度(K)	2 元系		3 元系(A-2-14)式		4 元系(A-2-13)式	
		$a_{\text{BaF}_2}$	$a_{\text{YF}_3}$	$a_{\text{BaF}_2}$	$a_{\text{YF}_3}$	$a_{\text{BaF}_2}$	$a_{\text{YF}_3}$
760	1033	0.834	0.836	0.803	0.805	0.380	0.381
750	1023	0.835	0.839	0.804	0.808	0.381	0.383
740	1013	0.836	0.843	0.805	0.812	0.381	0.385
730	1003	0.838	0.848	0.807	0.817	0.382	0.387
720	993	0.840	0.852	0.809	0.820	0.383	0.389
710	983	0.841	0.857	0.810	0.825	0.384	0.391
700	973	0.843	0.860	0.812	0.828	0.385	0.392
680	953	0.847	0.872	0.816	0.840	0.386	0.398
660	933	0.852	0.885	0.820	0.852	0.389	0.404
600	873	0.865	0.922	0.833	0.888	0.395	0.421
575	848	0.874	0.949	0.842	0.914	0.399	0.433

### A-3 中間熱処理反応時の速度論的考察

#### A-3-1 中間熱処理反応の概要

中間熱処理過程における反応は、これまで報告されている YBCO 相のエピタキシャル成長とは異なり、酸化物及びフッ化物で構成されている前駆体の表面から内部への水蒸気の拡散が律速していると考えた。最初に解析のモデルの概要を図 A-3-1 に示す。

仮焼後の前駆体膜の表面は窒素/アルゴン・酸素のキャリアガスとともに水蒸気の気流に晒されている。中間熱処理時間の経過とともに、表面から水蒸気が拡散し、前項で平衡定数、平衡水蒸気分圧を計算した(A-1-4)式あるいは本論文の(2-9)式の反応で反応生成物層と未反応前駆体層界面で反応が進む。ここで、(A-1-4)式及び本論文の(2-9)式を再掲する。



なお、酸素イオンは反応生成物層中のナノ粒子界面拡散で膜表面から反応界面に輸送供給される。

本論文の 2-2-2 で示した実験結果(図 2-13 及び図 2-14)から、中間熱処理時間の経過とともに、BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> 固溶体ピーク減少し、BaF<sub>2</sub> ピークが増大している。前駆体膜厚

は約 2 μm 程度であり、X 線ピーク強度は全膜厚の中の各相の容積比率を表わしていることを考慮すると、図に示すように表面からの反応生成物層の厚さが厚くなることによる結果と解釈した。

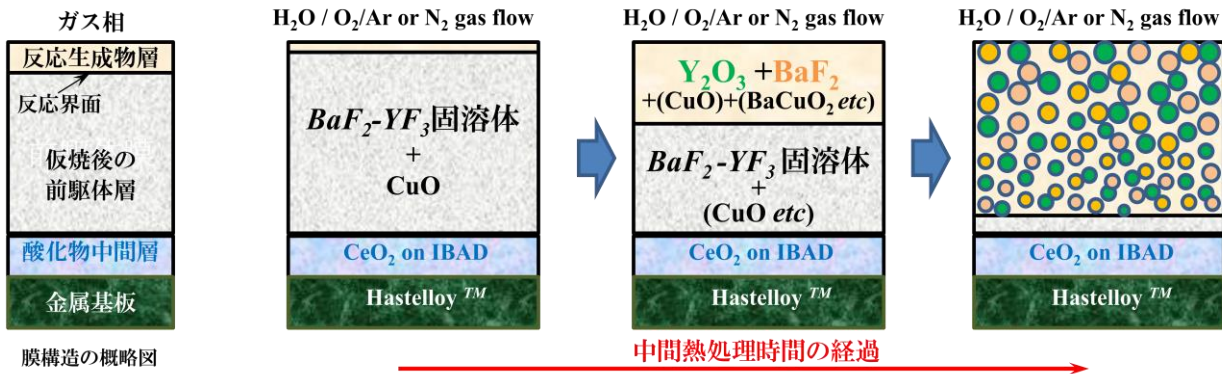


図 A-3-1 線材断面構造の概略図及び中間熱処理反応の時間経過に伴う概要図

## A-3-2 前駆体膜中のガス(H<sub>2</sub>O/HF)の拡散

### A-3-2-1 ガスの分子拡散係数

中間熱処理中の水蒸気ガスの拡散は前述のように前駆体表面から反応が進み、その後は反応生成物層中の水蒸気ガスの拡散を考えることになる。ガス相から供給される反応ガス(水蒸気, H<sub>2</sub>O)は固体粒子(反応生成物)層内の細孔中を拡散し、反応生成物層前面の反応界面に到達する。反応ガス分子の平均自由行路に比して、細孔径がはるかに大きい場合は、反応ガス分子は分子ガス拡散が支配的になるが、逆の場合はクヌーセン(Knudsen)拡散で物質移動が起こる。細孔中の分子拡散を想定すると、細孔が層内で均一で、等方的であるとすると、細孔率(気孔率:  $\varepsilon$ )の粒子層内でガスが物質移動するための有効な断面積は固体粒子層内の単位面積当たり  $\varepsilon$  となる。但し、気孔は層内で非直線的であり、 $l/\xi$  を固体粒子層内単位長さ(厚さ)当たりの細孔路と仮定すれば、固体粒子層内で距離  $l$  だけ離れた距離を移動するには  $l/\xi$  の距離を移動することになる。このことから、細孔の多孔質固体粒子層の単位時間、単位面積当たりのガス拡散流束(Fick's 1<sup>st</sup> law)は(A-3-2)式で表される。

$$J = \varepsilon D \frac{dP}{d\left(\frac{x}{\xi}\right)} = \varepsilon \xi D \frac{dP}{d(x)} = D_c \frac{dP}{d(x)} \quad \dots \dots (A-3-2)$$

ここで、 $P$  はガスの分圧、 $x$  は膜表面から厚さ方向の距離、 $D$  は分子拡散係数、 $D_c$  は固体粒子層中の細孔内拡散係数、 $\xi$  はガス移動迷路度であり、 $D_c$  は(A-3-3)式で与えられる。

$$D_c = \varepsilon \cdot \xi \cdot D \quad \dots \dots (A-3-3)$$

(A-3-3)式中の  $D$  は下記の(A-3-4)式を用いて推定でき、本研究の中間熱処理過程、本焼昇温時の各温度における H<sub>2</sub>O/HF の 2 元系混合ガス中の水蒸気分子の拡散係数

$D$  に関して、以下のように概算した。

混合ガス( $\text{H}_2\text{O}$  &  $\text{HF}$  ガスが主たるガス成分)中の注目する成分( $\text{H}_2\text{O}$ )の分子拡散係数を推定する。分子拡散とは、分子-分子の衝突による *random walk* としてガス分子は細孔内を拡散することである。2成分系におけるガスの分子拡散係数の推算式としては、Andrussow により(A-3-4)式に示す半理論式が提唱されており、汎用されている[A-12]。

$$D_{ij} = \frac{0.000792T^{1.78} \left(1 + \sqrt{M_i + M_j}\right)}{P \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3}\right)^2 \sqrt{M_i \cdot M_j}} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots \text{(A-3-4)}$$

ここで、 $T$  は温度 (K)、 $P$  は圧力(atm)、 $M_i, M_j$  はそれぞれ  $i, j$  成分の分子量 (g/mol)、 $V_i, V_j$  はそれぞれ  $i, j$  成分の分子容積 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) である。

本研究で用いた混合ガス( $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HF}$  の2元系)中の水蒸気の  $575^\circ\text{C}$ における分子拡散係数は  $7.207 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$  が概算された。

但し、 $M_{\text{H}_2\text{O}}=18.015(\text{g/mol})$ ,  $M_{\text{HF}}=20.01(\text{g/mol})$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=22400(\text{cm}^3/\text{mol} @273\text{K})$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=69579(\text{cm}^3/\text{mol} @848\text{K})$ ,  $V_{\text{HF}}=69579(\text{cm}^3/\text{mol} @848\text{K})$ ,  $P=1(\text{atm})$ ,  $T=848(\text{K})$

$$D_{\text{H}_2\text{O},@575^\circ\text{C}} \approx 7.207 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots \text{(A-3-5)}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},@720^\circ\text{C}} \approx 8.59 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}), \quad D_{\text{H}_2\text{O},@740^\circ\text{C}} \approx 8.78 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}),$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},@760^\circ\text{C}} \approx 8.98 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots \text{(A-3-6)}$$

### A-3-2-2 反応生成物層(多孔質)内の細孔率( $\varepsilon$ )の推定

(Y : Ba : Cu = 1 : 1.5 : 3 場合)

反応生成物層内の細孔率(気孔率:  $\varepsilon$ )は前駆体層(未反応層)及び生成物の真密度から算出できる。膜組成は最終の本焼後に  $\text{YBa}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_6$  の平均組成の超伝導膜が生成されるとし、前駆体(仮焼後の膜)の中間熱処理反応が前述(A-1-4)式の反応で進むとする。

(Y:Ba:Cu=1:1.5:3)

(A-3-1)式の反応前後で膜厚が変化しないならば(実際には収縮する)、反応ガス( $\text{H}_2\text{O}$ )が拡散する反応生成物層内の最大推定細孔率(気孔率:  $\varepsilon_{RP}$ )は  $\text{BaF}_2$ - $\text{YF}_3$  未反応固溶体中の  $\text{YF}_3$  と反応生成物の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  のモル数、モル容積の関係から、以下のように推定できる。

最初に、(A-3-1)式の固溶体( $\text{BaF}_2$ - $\text{YF}_3$ )の体積に関して理想溶液を近似して、固溶体の体積は Y/Ba のカチオン比を 2/3 として 2モルの  $\text{YF}_3$  と 3モルの  $\text{BaF}_2$  の理想混合体の固溶体と 6モルの  $\text{CuO}$  で構成されている前駆体の体積を各相モル容積を用いて算出すると(A-3-7)式のように求められる。

$$\begin{aligned} & \{(2 \text{ モル } YF_3 - 3 \text{ モル } BaF_2) \text{ 固溶体} + 6 \text{ モル } (CuO)\} \text{ の体積} \\ & = \{2 \times (M_{YF_3} / \rho_{YF_3}) + 3 \times (M_{BaF_2} / \rho_{BaF_2}) + 6 \times (M_{CuO} / \rho_{CuO})\} \text{ cm}^3 = 257.30 \text{ cm}^3 \\ & \dots \dots (A-3-7) \end{aligned}$$

また、反応後生成される 1 モルの  $Y_2O_3$ 、3 モルの  $BaF_2$  と 6 モルの  $CuO$  の体積は (A-3-8)式で与えられる。

$$\begin{aligned} & (1 \text{ モル } Y_2O_3 + 3 \text{ モル } BaF_2 + 6 \text{ モル } CuO) \text{ の体積} \\ & = (M_{Y_2O_3} / \rho_{Y_2O_3}) + 3 \times (M_{BaF_2} / \rho_{BaF_2}) + 6 \times (M_{CuO} / \rho_{CuO}) \text{ cm}^3 = 229.60 \text{ cm}^3 \\ & \dots \dots (A-3-8) \end{aligned}$$

ここで、各相の分子量及び密度は、 $M_{YF_3} : 145.9$ ,  $M_{BaF_2} : 175.32$ ,  $M_{CuO} : 79.545$ ,  
 $M_{Y_2O_3} : 225.81$ 、 $\rho_{YF_3} : 4.01 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{BaF_2} : 4.83 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{CuO} : 6.31 \text{ g/cm}^3$ ,  
 $\rho_{Y_2O_3} : 5.01 \text{ g/cm}^3$  である。即ち、(A-3-1)式による体積減少(標準状態)は、(A-3-7)&  
(A-3-8)式から約 11% ( $\therefore 229.60 / 257.30 \cong 0.892$ ) となる。

$$\frac{(V - \Delta V)}{V} \cong 0.892 \quad \dots \dots (A-3-9)$$

従って、反応前後で膜厚が変化しないならば、反応生成物層内の最大推定気孔率は約 9% になる。

$$\varepsilon_{RP}^{\max} \approx 0.108 \quad \dots \dots (A-3-10)$$

細孔内ガス拡散係数の推定に必要なガス移動迷宮度( $\xi$ )の直接測定は殆ど不可能である。Curie は粒子の充填層について、層内の有効拡散係数を実測し、(A-3-11)式を報告している[A-13]。

$$\xi_{RP} = (\varepsilon_{RP}^{\max})^{0.41} \quad \dots \dots (A-3-11)$$

(A-3-10)式で推定した反応生成物層内の最大推定気孔率( $\varepsilon_{RP}^{\max}$ )を用いて最大ガス移動迷宮度( $\xi^{\max}$ )を求めると(A-3-12)式の値が得られる。

$$\xi_{RP}^{\max} = (\varepsilon_{RP}^{\max})^{0.41} = (0.108)^{0.41} \cong 0.4015 \quad \dots \dots (A-3-12)$$

また、迷宮度の逆数の細孔の屈曲度( $1/\xi$ )、細孔が完全にランダムの場合には 3 と仮定される場合もある。本研究では細孔がランダムに存在しているものと考え、この値を使用する。

$$\xi_{RP} \cong 0.3333 \quad \dots \dots (A-3-13)$$

(A-3-3)式で推定された固体粒子層中の細孔内拡散係数( $D_C$ )は反応生成物層内の最大推定気孔率( $\varepsilon_{RP}^{\max}$ )、最大ガス移動迷宮度( $\xi^{\max}$ )及び(A-3-3)式、(A-3-4)式で得られた  $H_2O-HF$  の 2 元系混合ガス中の水蒸気分子拡散係数( $D$ )を用いて、(A-3-14)式の値が得られる。



$$D_C = \varepsilon_{RP} \cdot \xi_{RP} \cdot D \approx 0.108 \times 0.333 \times (7.207 \times 10^{-3}) \approx 2.592 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \dots \text{(A-3-14)}$$

本研究の実験結果の膜断面観察(図 2-20)において、仮焼後の膜厚  $1.9 \mu\text{m}$  の超伝導層(前駆体)が中間熱処理後  $1.8 \mu\text{m}$  (3 時間後)、本焼後の膜厚が  $1.2 \mu\text{m}$  に収縮している結果が得られている。即ち、中間熱処理 3 時間でマクロ的に  $1 - (1.8 / 1.9) \doteq 1 - 0.947 = 0.053$ 、5.3%の膜厚減少が観察されている。この減少率を中間熱処理反応終了時点と仮定すると、(A-3-10) 式の最大推定気孔率約 10.8%は膜全体での収縮 5.3%を減ずることにより、反応生成物層中の細孔率(気孔率) ( $\varepsilon_{RP}$ ) が(A-3-15)式に修正され、ガス移動迷宮度( $\xi_{RP}$ )を(A-3-13)式を用いて、(A-3-14)式の反応生成物層中の気孔率及びガス移動迷宮度を考慮した分子拡散係数( $D_{C,H_2O@575^\circ\text{C}}$ ) が(A-3-16)式で得られる。

$$\varepsilon_{RP} \approx 0.108 - 0.053 = 0.055, \quad \dots \dots \text{(A-3-15)}$$

$$D_{C,H_2O@575^\circ\text{C}} \approx (0.055) \times (0.333) \times (7.207 \times 10^{-3}) = 1.320 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \dots \text{(A-3-16)}$$

### A-3-2-3 ガスのクヌーセン拡散係数

クヌーセン(Knudsen)拡散とは、多孔質固体内の細孔のような、非常に狭い空間の中の特有の拡散現象である。注目したガス分子の自由行程よりも細孔径が小さい場合、ガス分子は、他のガス分子の衝突頻度よりも、細孔壁との衝突頻度の方が相対的に多くなる。これによって生じる抵抗がクヌーセン拡散による抵抗である。したがって、クヌーセン拡散係数の大きさは、その多孔質固体の持つ平均細孔径に強く依存する。クヌーセン拡散係数は Kennard[A-14] により(A-3-17)式で表されている。

$$D_K = 97r\sqrt{T/M_i} \quad (m^2/\text{sec}) \quad \dots \dots \text{(A-3-17)}$$

ここで、 $D_K$  はクヌーセン拡散係数( $m^2/\text{sec}$ )、 $r$  は細孔相当半径( $m$ )、 $T$  は温度( $K$ )、 $M_i$  は  $i$  成分のガスの分子量( $H_2O$ ,  $M_{H_2O}:18.015$ )である。本研究では細孔経路が殆ど断面組織において観察できていないことから、 $r$  を  $10\text{nm}$  程度と仮定し、温度を中間熱処理温度の  $848K$  で計算した。

$$D_K = 97 \times 10^{-8} \times \sqrt{848/18.015} = 6.655 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{sec)} = 6.655 \times 10^{-10} \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad \dots \dots \text{(A-3-18)}$$

(A-3-17)式で推定される固体粒子層中の細孔内クヌーセン拡散係数( $D_K$ )は反応生成物層内の最大推定気孔率( $\varepsilon_{RP}^{max}$ )、最大ガス移動迷宮度( $\xi^{max}$ )及び(A-3-18)式で得られたクヌーセン拡散係数( $D$ )を用いて、(A-3-19)式の値が得られる。

$$D_K = \varepsilon_{RP} \cdot \xi_{RP} \cdot D \approx 0.108 \times 0.333 \times (6.655 \times 10^{-10}) \approx 2.393 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad \dots \dots \text{(A-3-19)}$$

また、(A-3-15)、(A-3-16)式における議論と同様に、中間熱処理により、膜厚減少が観察されたことから、(A-3-10)式の最大推定気孔率約 10.8 % は膜全体での収縮 5.3%

を減ずることにより、反応生成物層中の細孔率(気孔率) ( $\epsilon_{RP}$ )が(A-3-20)式に修正され、ガス移動迷宮度( $\xi_{RP}$ )を(A-3-13)式を用いて、(A-3-19)式の反応生成物層中の気孔率及びガス移動迷宮度を考慮した有効クヌーセン拡散係数( $D_{K,H_2O@575^\circ C}$ ) は(A-3-21)式に修正される。

$$\epsilon_{RP} \approx 0.108 - 0.053 = 0.055, \quad \dots \cdot (A-3-20)$$

$$D_{K,H_2O@575^\circ C} \approx (0.055) \times (0.333) \times (6.655 \times 10^{-10}) = 1.219 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad \dots \cdot (A-3-21)$$

#### A-3-2-4 ガスの細孔内拡散係数

細孔拡散は、2つの拡散メカニズムに細分化される。通常分子拡散とクヌーセン拡散である。細孔径が分子拡散とクヌーセン拡散の中間的な径の範囲を有する時は、両拡散が重畳する[A-15]。通常、細孔の相当半径が数十Åから数千Åの範囲が重畳領域とされている。この2つの拡散現象は直列に生じていると考えられている。Pollard等により、重畳領域の範囲の平均拡散係数を(A-3-22)式で与えられている。

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{D_C} + \frac{1}{D_K} \quad \dots \cdot (A-3-22)$$

ここで、 $\bar{D}$  は平均拡散係数、 $D_C$  は分子拡散係数、 $D_K$  はクヌーセン拡散係数である。(A-3-22)式中の  $D_C$  は(A-3-16)式、 $D_K$  は(A-3-17)式及び(A-3-21)式から算出推定でき、(A-3-23)式で与えられる。

$$D_{C,H_2O@575^\circ C} \approx 1.320 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \cdot (A-3-16)$$

$$D_{K,H_2O@575^\circ C} \approx 1.219 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \cdot (A-3-21)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{D}} &= \frac{1}{D_C} + \frac{1}{D_K} = \frac{1}{1.320 \times 10^{-4}} + \frac{1}{1.219 \times 10^{-11}} \\ &= 7.576 \times 10^5 + 8.203 \times 10^{10} \approx 8.203 \times 10^{10} \end{aligned}$$

$$\bar{D}_{H_2O@525^\circ C} \approx 1.219 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \cdot (A-3-23)$$

本研究における中間熱処理時の反応生成物層中の水蒸気の拡散は細孔内ガス拡散によるものと考えられ、(A-3-22)式で与えられたようにクヌーセン拡散による移動が支配的になる。なお、 $\bar{D}$  に関しては  $D_C$  に(A-3-4)式に示したように温度依存があるとともに、 $D_K$  に関しても(A-3-17)式、さらには細孔率(気孔率:  $\epsilon$ )の組成依存が無視できないことから、中間熱処理温度並びに初期組成に依存する。

### A-3-2-5 ガスの細孔内クヌーセン拡散係数の温度依存性

クヌーセン拡散係数の式 (A-3-17)を再掲する。

$$D_K = 97r\sqrt{T/M_i} \quad (m^2/sec) \quad \dots \dots (A-3-17)$$

表 A-2-3 に異なる温度で計算したクヌーセン拡散係数( $cm^2/sec$ )結果を示す。(A-3-17)式で推定される固体粒子層中の細孔内クヌーセン拡散係数( $D_K$ )に対して、(A-3-15), (A-3-16)式における議論と同様に、反応生成物層中の細孔率(気孔率) ( $\epsilon_{RP}$ )は(A-3-15)式で得られた $\epsilon_{RP}=0.055$ 、ガス移動迷宮度( $\xi_{RP}$ )は細孔が完全にランダムの場合の(A-3-13)式で与えられる $\xi=0.333$ を用い、異なる温度における有効クヌーセン拡散係数( $D_{K,H_2O}$ )を表 A-3-1 に追記した。

表 A-3-1 クヌーセン拡散係数及び有効クヌーセン拡散係数の温度依存

温度, K, (°C)	$D_{K,H_2O} (cm^2/sec)$	$D_{K,H_2O}' (cm^2/sec)$
748K(475°C)	$6.250 \times 10^{-10}$	$1.145 \times 10^{-11}$
773K(500°C)	$6.354 \times 10^{-10}$	$1.164 \times 10^{-11}$
798K(525°C)	$6.456 \times 10^{-10}$	$1.182 \times 10^{-11}$
823K(555°C)	$6.556 \times 10^{-10}$	$1.201 \times 10^{-11}$
848K(575°C)	$6.655 \times 10^{-10}$	$1.219 \times 10^{-11}$
873K(600°C)	$6.752 \times 10^{-10}$	$1.237 \times 10^{-11}$
898K(625°C)	$6.848 \times 10^{-10}$	$1.254 \times 10^{-11}$
923K(650°C)	$6.943 \times 10^{-10}$	$1.272 \times 10^{-11}$
948K(675°C)	$7.037 \times 10^{-10}$	$1.289 \times 10^{-11}$
973K(700°C)	$7.129 \times 10^{-10}$	$1.306 \times 10^{-11}$
993K(720°C)	$7.202 \times 10^{-10}$	$1.319 \times 10^{-11}$
1013K(740°C)	$7.274 \times 10^{-10}$	$1.332 \times 10^{-11}$
1033K(760°C)	$7.345 \times 10^{-10}$	$1.345 \times 10^{-11}$

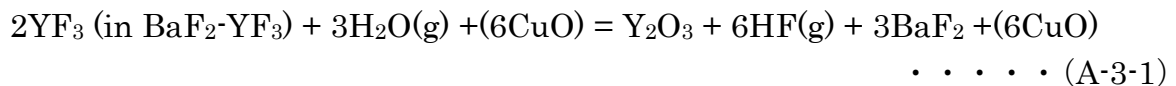
### A-3-3 MOD 中間熱処理中の速度論数値解析の前提、仮定及び境界条件の考え方

#### A-3-3-1 速度論数値解析の前提、仮定及び境界条件

本項では MOD 中間熱処理中の速度論数値解析の前提、仮定及び境界条件をまとめた。なお、図 A-3-2 に中間熱処理中の膜断面の模式図と座標系を示す。

① 半無限長の厚さを有する厚膜での反応を考える。(温度一定)

基礎反応は前述の(A-3-1)で進む。



② 表面  $y=0$ , 時間  $t=0$  で反応ガスが表面に接触する。

③ 表面から  $S$  の厚さの反応生成物結晶(上式右辺の固相)が生成し、時間とともに  $y$  方向の反応生成物層は厚くなる。

但し、反応生成物層中の結晶の比率( $f_{RP}$ )は均一で一定であると仮定する。

なお、反応生成物は前駆体相と共存(厚さ方向で共存)し、さらに、その比率は時間とともに変化しない(反応生成物は移動しない)とする。

④ 膜表面の反応ガス( $O_2$ ,  $H_2O$ )分圧( $P$ )は常に一定とする。

$$P_{H_2O} = P_0 (\text{一定}) @ y = 0$$

なお、 $H_2O$  ガス、 $HF$  ガスの膜外部のガス相中境膜層中における移動速度は律速過程ではなく、十分速いとし、反応生成層中の固相粒子界面・粒子間隙(気孔・細孔)中の  $H_2O$  ガス( $HF$  ガス)の拡散を律速過程と仮定する。

⑤ 反応生成物層及び前駆体層中の物質移動速度に比して、反応界面での反応速度(ファセット界面成長)は十分速い。反応界面で局所平衡が成立すると仮定、

$$P/S_0 = P_{eq} @ y = S,$$

なお、反応生成層側の界面濃度は  $Y_2O_3$  成長のための過飽和濃度を仮定する。

$$P/S_0 = P_i @ y = S.$$

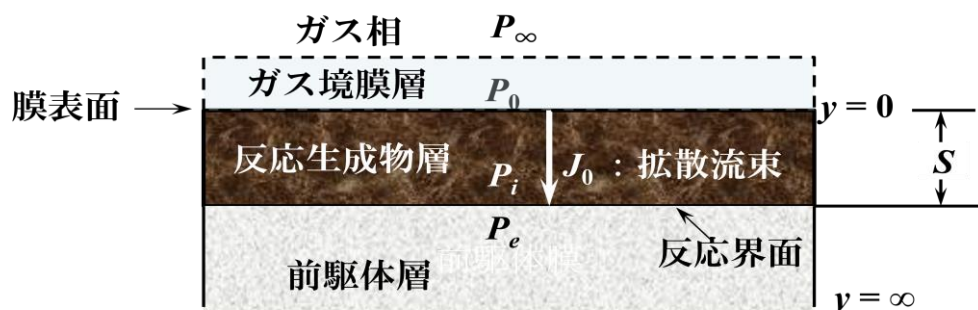


図 A-3-2 中間熱処理中の膜断面の模式図と座標系。

### A-3-3-2 MOD 中間熱処理中の速度論数値解析

#### (1) 速度論数値解析の概説図

本項では、MOD 中間熱処理中の速度論数値解析で着目した膜断面中の水蒸気濃度分布を示し、数値解析を概説図(図 A-3-3)中に記した。

数値解析における拡散境界条件等を以下にまとめた。

- 反応界面における水蒸気拡散流束と反応生成物( $Y_2O_3$ )生成・成長に必要な単位時間当たりの水蒸気量がバランスする。
- 反応層中の細孔中の分子拡散により導入された水蒸気量は全て界面において反応に消費され、未反応層には拡散しない。
- 反応界面では局所平衡が成立する。

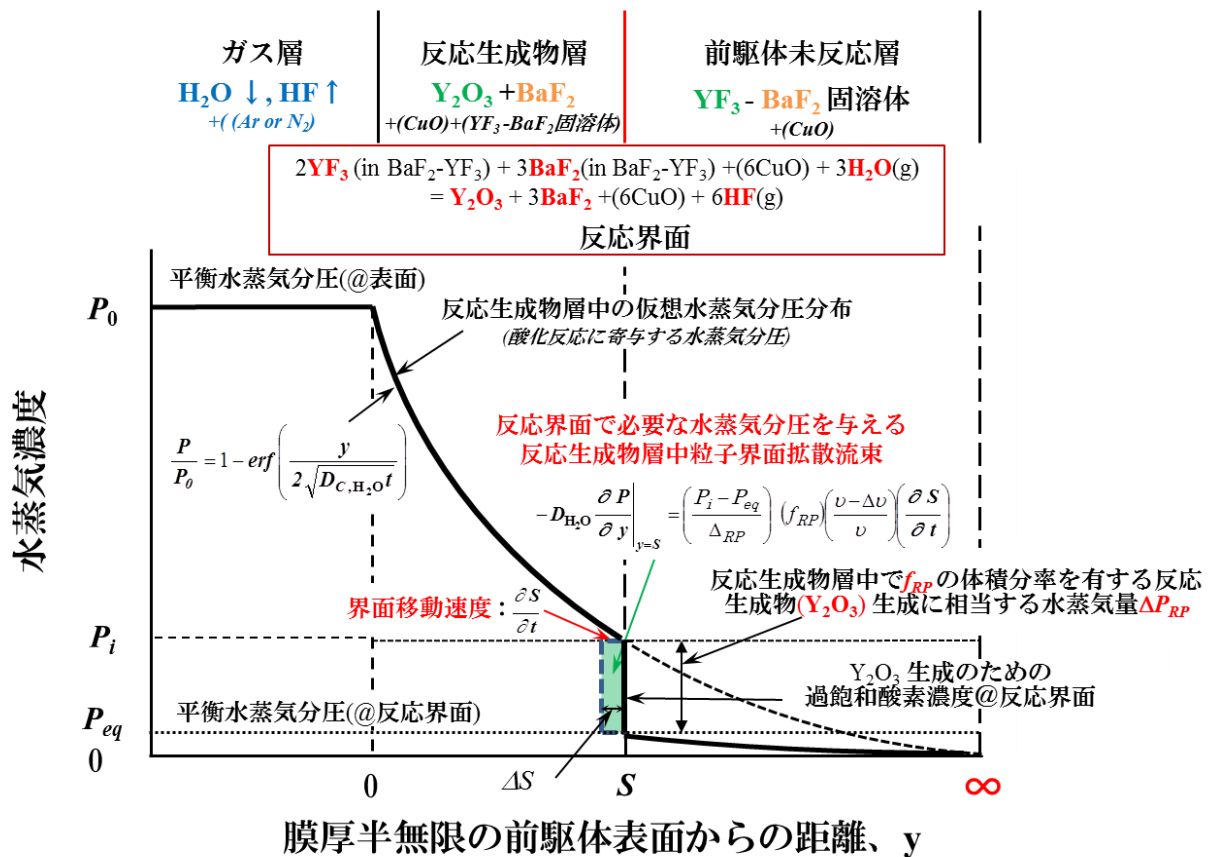


図 A-3-3 中間熱処理中の速度論数値解析の概説図

(2) 拡散速度論の数値解析への非定常拡散方程式(Fick's 2<sup>nd</sup> Law)の適用

図 A-3-3 中に示した前駆体表面から成長している反応生成物層中の水蒸気の濃度分布の解析に(A-3-24)式で示す非定常拡散方程式(Fick's 2<sup>nd</sup> Law)のを適用した。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -D_{\text{H}_2\text{O}} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right) \quad 0 \leq y \leq \infty \quad \dots \dots \text{(A-3-24)}$$

境界条件：

$$P = P_0 \quad @ \ y = 0, \quad t > 0$$

$$P = 0 \quad @ \ y = \infty, \quad t > 0$$

ここで、 $t$  は時間、 $y$  は反応層厚さの方向の膜表面からの距離、 $P$  は水蒸気分圧(濃度)、 $D_{\text{H}_2\text{O}}$  は拡散係数である。

(A-3-24)式の一般解は余誤差関数を用いた(A-3-25)式で与えられている。

$$P = A + B \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \quad \dots \dots \text{(A-3-25)}$$

なお、(A-3-25)式中の余誤差関数は以下のように誤差関数で表わされる関数である。

$$\operatorname{erfc}(N) = 1 - \operatorname{erf}(N), \quad \operatorname{erf}(N) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^N \exp(-u^2) du$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad \operatorname{erf}(-N) = -\operatorname{erf}(N) \quad \dots \dots \text{(A-3-26)}$$

境界条件を代入して(A-3-25)式中の定数 A, B を求めて、(A-3-27) 式が得られる。

$$\frac{P}{P_0} = \operatorname{erfc} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \right) = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \right) \quad \dots \dots \text{(A-3-27)}$$

(A-3-24)式の Fick の第 2 法則の拡散方程式を反応生成層内の反応生成物を除いた領域にあてはめる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -D_{\text{H}_2\text{O}} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right) \quad 0 \leq y \leq \infty \quad \dots \dots \text{(A-3-28)}$$

境界条件：

$$P = P_0 @ \ y = 0, \ t > 0, \ P = P_i @ \ y = S |_{s=0}, \ t > 0, \ P = P_{eq} @ \ y = S |_{s+\infty}, \ t > 0$$

$$P = 0 @ \ y = \infty, \ t > 0, \ S = 0 @ \ t = 0$$

単位断面積、単位時間あたりに前駆体表面から反応移動(成長)界面へ到達する反応層中の水蒸気の拡散流束と、反応層が単位時間あたりに $\partial S$  (微小厚さ)成長するために必要な質量がバランスする質量保存から、次式の関係が与えられる。

$$-D_{\text{H}_2\text{O in RP}} \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{y=S} = \left( \frac{P_i - P_{eq}}{\Delta_{RP}} \right) (f_{RP}) \left( \frac{\nu - \Delta\nu}{\nu} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right) - D_{\text{H}_2\text{O in Precursor}} \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{y=S} \dots \dots \dots (\text{A-3-29})$$

ここで、式中の記号は 以下のとおりである。

$P_0$ : 膜表面水蒸気分圧(濃度)、

$S$ : 反応界面までの厚さ、

$P_i$ : 反応界面における水蒸気分圧、

$P_{eq}$ : 反応後の平衡水蒸気分圧、

$(\nu - \Delta\nu)/\nu$ : 反応後の体積収縮率

$D_{\text{H}_2\text{O}}$ : 反応生成物層(固相粒子間細孔)中の水蒸気ガスの粒子(細孔内)拡散係数

なお、(A-3-23)式で得られた平均拡散係数(クヌーゼン拡散係数が主たる拡散係数)を用いる。

図 A-3-3(太実線参照)に示すように未反応前駆体相中の水蒸気分圧の勾配(右辺第 2 項)を無視できるとし、(A-3-29)式は(A-3-30)式に簡略化できる。

なお、前駆体表面から供給される水蒸気は全て、反応界面で分解し、反応生成物( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )生成に消費される。また、その反応速度は十分速いと仮定する。

$$-D_{\text{H}_2\text{O in RP}} \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{y=S} = \left( \frac{P_i - P_{eq}}{\Delta_{RP}} \right) (f_{RP}) \left( \frac{\nu - \Delta\nu}{\nu} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right) \dots \dots \dots (\text{A-3-30})$$

(A-3-28)式、(A-3-30)式の偏微分方程式は、Carslaw & Jaeger [A-16]により次式の一般解が与えられている。

$$S = 2\beta\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}, \quad \beta = \frac{S}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \dots \dots \dots (\text{A-3-31})$$

(A-3-31)式を時間  $t$  で微分して、反応生成物層の成長速度 ( $R$ )が次式で与えられる。

$$R = \frac{dS}{dt} = \beta\sqrt{\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{t}} \dots \dots \dots (\text{A-3-32})$$

反応生成物層中の濃度分布は(A-3-27)式から次式で与えられる。

$$P = P_0 - P_0 \operatorname{erf} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \right) \quad \dots \dots (A-3-33)$$

前駆体表面から供給される水蒸気は全て、反応界面で分解し、反応生成物( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 生成に消費されるとし、前駆体未反応層中の濃度勾配は無視できる(図 3-4 中赤色実線参照)。図 A-3-4 に中間熱処理中の前駆体表面からの水蒸気濃度分布を示す。(A-3-33) 式より、次式が得られる。

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{-P_0}{\sqrt{\pi D_{\text{H}_2\text{O}}t} \exp\left(\frac{y^2}{4D_{\text{H}_2\text{O}}t}\right)} \quad \dots \dots (A-3-34)$$

$$\frac{d}{dN} \operatorname{erf}(N) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-N^2), \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1, \quad y = \infty, \quad C = C_0^* \quad \dots \dots (A-3-35)$$

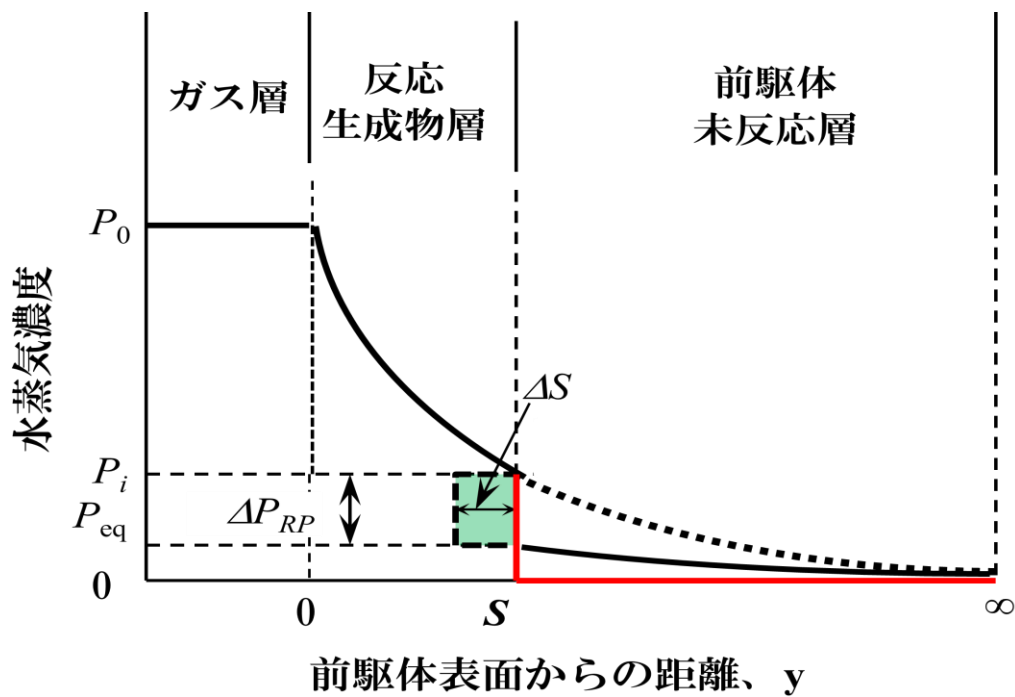


図 A-3-4 中間熱処理中の前駆体表面からの水蒸気濃度分布の概略図。



(A-3-32)式及び(A-3-34)式を(A-3-30)式に代入する。

$$-D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{-P_0}{\sqrt{\pi D_{\text{H}_2\text{O}} t} \exp\left(\frac{S^2}{4D_{\text{H}_2\text{O}} t}\right)} = \left(\frac{P_i - P_{eq}}{\Delta_{RP}}\right) (f_{RP}) \left(\frac{v - \Delta v}{v}\right) \beta \sqrt{\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{t}},$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_0}{\sqrt{\pi D_{\text{H}_2\text{O}} t}} \exp(-\beta^2) = \left(\frac{P_i - P_{eq}}{\Delta_{RP}}\right) (f_{RP}) \left(\frac{v - \Delta v}{v}\right) \beta \sqrt{\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{t}} \quad (\text{A-3-36})$$

(A-3-36)式を(A-3-37)式の関係を用いて整理し、纏めると(A-3-38)式が得られる。

$$S = 2\beta \sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}} t}, \quad S^2 = 4\beta^2 D_{\text{H}_2\text{O}} t \quad \dots (\text{A-3-37})$$

$$\beta \exp(\beta^2) = \frac{P_0 \Delta P_{RP}}{\sqrt{\pi} f_{RP} (P_i - P_{eq})} \left(\frac{v}{v - \Delta v}\right) \quad \dots (\text{A-3-38})$$

(A-3-38) 式には未知数である  $\beta$ 、 $P_0$ 、 $\Delta_{RP}$ 、 $f_{RP}$ 、 $P_i$ 、 $P_{eq}$ 、 $(v - \Delta v)/v$  が含まれていることから、 $\beta$  を求めるにはさらに 6 つの関係式が必要である。

以下に、本研究の実験条件及び結果からいかに関係式を導出する。

➤  $P_0$  に関する関係式 (膜表面水蒸気分圧(濃度))

膜外部ガス相( $\text{H}_2\text{O}$  &  $\text{HF}$  ガスが主たるガス成分)中の水蒸気分圧を  $P_\infty$ 、膜表面の水蒸気分圧を  $P_0$  とすると、仮焼膜表面単位面積あたりにガス相から膜内に入る水蒸気ガスの境膜内物質移動速度は(A-3-39)式で与えられる。

$$J_{gas} = k_\delta (P_\infty - P_0) \quad \dots (\text{A-3-39})$$

$k_d$  は境膜内物質移動係数で、ガスの流動状態、物性等により変化する。 $k_d$  に関しては、無次元数で記述された(A-3-40)式が報告されている。

$$Sh = a + b (Re_p)^m \cdot (Sc)^n \quad \dots (\text{A-3-40})$$

ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $n$  は定数であり、 $Sh$ 、 $Re_p$ 、 $Sc$  はそれぞれ次式で示すシャーウッド(Sherwood)数、粒子レイノルズ (Reynolds)数、シュミット(Schmidt)数である。

$$Sh = k_\delta d_p / D, \quad Re_p = d_p v \rho / \mu, \quad Sc = \mu / (\rho D) \quad \dots (\text{A-3-41})$$

ここで、 $d_p$  は膜内粒子径、 $v$  はガス流速、 $\rho$  はガス密度、 $\mu$  はガス粘性係数、 $D$  は拡散係数である。(A-3-40)式中の  $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $n$  の定数に関しては、種々の報告があるが、ここでは単一粒子、充填層における  $k_d$  の推定に汎用されている Ranz の報告[A-17]に基づいて解析した。Ranz は粒子が 1 個の場合において、 $a=2.0$ 、 $b=0.6$ 、 $m=1/2$ 、 $n=1/3$  を報告しており、充填層の場合には層内のガスの有効速度見かけの速度の約 9 倍になるとし、 $Re_p$  の値に単一粒子の場合の 9 倍の値を与えている。

前駆体表面における水蒸気分圧( $P_0$ )は、(A-3-40)式及び(A-2-41)式で与えられる

$k_d$  が十分大きく、あるいは、境膜厚さ  $d$  が薄いと仮定して、プロセス条件で与えられる気体中の  $P_{H_2O}$  を用いた。

$$P_0 \approx P_{H_2O} \quad \dots (A-3-42)$$

本研究の中間熱処理時のプロセス条件である水蒸気分圧( $P_{H_2O}$ )は、露天温度 37.5°C を使用したことから、次式の値を使用した。

$$P_{H_2O} = 3.19 \text{ (Torr)} = 0.0042 \text{ (atm)} \quad \dots (A-3-43)$$

➤  $P_i$  に関する関係式 (反応界面における水蒸気分圧)

(A-2-33)式から反応生成物層細孔中の水蒸気分圧分布が与えられ、反応界面における過飽和状態の水蒸気分圧( $P_i$ )が(A-3-44)式で与えられる。

$$P_i = P|_{y=S} = P_0 - P_0 \operatorname{erf}\left(\frac{S}{2\sqrt{D_{H_2O}t}}\right) = P_0 - P_0 \operatorname{erf}(\beta) \quad \dots (A-3-44)$$

➤  $(v - \Delta v) / v$  に関する関係式 (中間熱処理反応後の体積収縮率)

実験結果から得られる膜厚の体積減少で反応生成物層の表面からの距離を短くすることを考慮する必要がある。この値  $(v - \Delta v) / v$  は(A-2-15)式の気孔率の推定で議論したように、膜組成及び反応式に依存する。本研究では、膜断面観察(図 2-20)の結果から、仮焼後の膜厚(1.9  $\mu\text{m}$ )が中間熱処理により 1.8  $\mu\text{m}$  に減じる結果が得られていることから(A-3-45)式の値を用いる。なお、 $(v - \Delta v) / v$  は密度(収縮率)の温度・組成・依存があるが、マクロな膜厚減少と細孔による収縮緩和の比率等に不確かさが残り、本研究では大凡の値として実験結果を用い、一定の比とした。

$$\frac{v - \Delta v}{v} = \frac{1.9 - 0.1}{1.9} = \frac{1.8}{1.9} = 0.947 \quad \dots (A-3-45)$$

➤  $f_{RP}$  の推定 (反応生成物層中の反応生成物の体積分率)

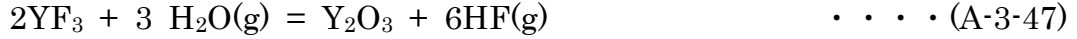
反応生成物層中の反応生成物の体積分率  $f_{RP}$  は、 $YF_3 \Rightarrow Y_2O_3$  反応による体積変化はないと仮定して、前駆体初期組成あるいは仮焼膜中の Y 成分が  $Y_2O_3$  となった時の体積分率で与えられる。カチオン比が Y:Ba:Cu=1:1.5:3 膜組成の場合(A-3-46)式で与えられる。

なお、 $f_{RP}$  は密度の温度変化が無視でき、組成偏析がないと仮定すると、初期組成にのみ依存する。

$$f_{RP} = (M_{Y_2O_3} / \rho_{Y_2O_3}) / \{ (M_{Y_2O_3} / \rho_{Y_2O_3}) + 3 \times (M_{BaF_2} / \rho_{BaF_2}) + 6 \times (M_{CuO} / \rho_{CuO}) \} \\ \doteq 0.1983 \Rightarrow 19.83\% \quad \dots (A-3-46)$$

➤  $\Delta P_{RP}$  の推定 (反応生成物単位体積当たりに必要な水蒸気分圧)

反応生成物(Reaction Product;  $Y_2O_3$ )の単位体積当たりに必要な水蒸気(量)分圧( $\Delta P_{RP}$ )は次式の反応の関係から推定できる。



$(P_i - P_{eq})$ の過飽和水蒸気分圧の気体中には  $(P_i - P_{eq}) / 1(\text{atm})$ のモル数の水蒸気が存在している。(A-3-47)式から、3モルの水蒸気が2モルの $\text{YF}_3$ と反応し、1モルの $\text{Y}_2\text{O}_3$ が生成される。即ち、単位体積(1  $\text{cm}^3$ )当たりの $\text{Y}_2\text{O}_3$ は $(\rho(\text{Y}_2\text{O}_3) / M(\text{Y}_2\text{O}_3)) = (5.01) / (225.81) \doteq 0.0222$ モルに相当し、その生成に必要な水蒸気は3倍の0.0666モルとなり、相当する水蒸気分圧( $\Delta P_{RP}$ )が与えられる。

$$\Delta P_{RP} = 0.0666 \text{ (atm/cm}^3\text{)} \quad \dots \text{(A-3-48)}$$

なお、 $\Delta P_{RP}$ は密度の温度変化が無視でき、組成偏析がなく、(A-3-46)式の反応が主反応であると仮定すると、定数となる。また、 $P_i$ の水蒸気分圧(atm)のガス( $P_i$ モル)から、 $(1/3)P_i$ モルの $\text{Y}_2\text{O}_3$ が生成されることから、標準状態において、1モル相当の水蒸気分圧からは、モル容積との積から( $V_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ ;  $225.81/5.01 \doteq 45.072$ )  $\times (1/3) \doteq 15.0 \text{ cm}^3$ の体積の $\text{Y}_2\text{O}_3$ が生成される。 $x$ モル過飽和水蒸気分圧からは大凡  $15.0 \times x \text{ cm}^3$ の体積の $\text{Y}_2\text{O}_3$ が生成される。

➤  $P_{eq}$ に関する関係式 (Y:Ba:Cu=1:1.5:3の場合)

反応界面において平衡状態を仮定(局所平衡の仮定, local equilibrium)、中間熱処理反応後の水蒸気分圧( $P_{eq}$ )は次式の反応の平衡状態を仮定して、プロセス条件で与えられる気体中の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を用いて得られる。この平衡状態を仮定した時の平衡水蒸気分圧は前項のA-1 中間熱処理反応時の熱力学的考察のA-1-1の(A-1-10)式で与えられる。

$$P_{\text{H}_2\text{O},eq} = 2.61 \times 10^{-7} \approx 0 \text{ (atm)} \quad \dots \text{(A-3-49)}$$

なお、 $P_{\text{H}_2\text{O},eq}$ は平衡定数に温度依存性があるものの、(A-3-49)式で得られたように、殆ど無視できるほど小さい値であり、本研究の計算では中間熱処理温度、水蒸気分圧に拘わらず零と仮定した。

### (3) 中間熱処理時間の推算

(A-3-38)式の $\beta$ を求め、(A-3-23)式で与えられる拡散係数とともに(A-3-31)式に代入することにより、中間熱処理反応時間、反応層厚さの関係が得られる。

➤  $\beta$ の推算 (Y:Ba:Cu=1:1.5:3の場合)

(A-3-38)式に前項で得られた以下の値を(A-3-23)式で与えられる拡散係数とともに代入すると次式が得られる。

$$\beta \exp(\beta^2) = \frac{P_0 \Delta P_{RP}}{\sqrt{\pi} f_{RP} (P_i - P_{eq})} \left( \frac{v}{v - \Delta v} \right) \quad \dots \text{(A-3-38)}$$

$$P_i = P_0 - P_0 \operatorname{erf}(\beta), \quad \dots \text{(A-3-44)}$$

$$P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0042 \text{ (atm)} \quad \dots \text{(A-3-43)}$$

$$\frac{v - \Delta v}{v} = 0.947. \quad \dots \text{(A-3-45)}$$

$$f_{RP} = 0.1983 \quad \dots \dots (A-3-46)$$

$$\Delta P_{RP} = 0.0666 \text{ (atm/cm}^3\text{)} \quad \dots \dots (A-3-48)$$

$$P_{H_2O,eq} = 2.61 \times 10^{-7} \text{ (atm)} \approx 0 \text{ (atm)} \quad \dots \dots (A-3-49)$$

$$\begin{aligned} \beta \exp(\beta^2) &= \frac{0.0042 \times 0.0666}{\sqrt{\pi} \times 0.1983 \times ((0.0042 - 0.0042 \operatorname{erf}(\beta)) - 3.68 \times 10^{-8}) \times 0.947} \\ &\approx \frac{0.00027972}{1.7724(0.0042 - 0.0042 \operatorname{erf}(\beta)) \times 0.18779} \approx \frac{0.00084041}{0.0042 - 0.0042 \operatorname{erf}(\beta)} \\ \{0.0042 - 0.0042 \operatorname{erf}(\beta)\} \beta \exp(\beta^2) &= 0.00084041 \\ \{1 - \operatorname{erf}(\beta)\} \beta \exp(\beta^2) &= \frac{0.00084041}{0.0042} = 0.2000976 \quad \dots \dots (A-3-50) \end{aligned}$$

(A-3-50)式の解を直接求めることは難しいことから、(A-3-50)式の左辺に任意の $\beta$ を代入し、右辺の値に一致(収束)する値を Try & error で求めた。

$$\beta \approx 0.26302, \quad \operatorname{erf}(\beta) = 0.2900822 \quad \dots \dots (A-3-51)$$

➤ 中間熱処理時間の推算 (Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)

(A-3-51)式で  $\beta$  が得られたことから、反応厚さと中間熱処理反応時間の関係式である(A-3-31)式に、表 A-2-2 で与えられた有効クヌーゼン拡散係数  $1.219 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}@575^\circ\text{C}$  とともに $\beta$  を代入する。

$$S(\text{in cm}) = 2 \times (0.26302) \times \sqrt{(1.219 \times 10^{-11}) t} = 1.8366 \times 10^{-6} \times \sqrt{t(\text{in sec})}, \quad \dots \dots (A-3-52)$$

$$t = \frac{S^2}{4 \times (0.26302)^2 \times (1.219 \times 10^{-11})} = 2.9645 \times 10^{11} \times S^2 \quad \dots \dots (A-3-53)$$

仮焼後の膜の中間熱処理において、その膜厚を半無限厚さと仮定した場合の反応厚さ  $2.0 \mu\text{m}$  に必要な中間熱処理反応時間は、(A-3-54)式及び (A-3-55)式で得られる。

また、最終膜厚が  $2 \mu\text{m}$  の場合の仮焼後の膜厚は(A-1-17)式の議論での説明に、仮焼後  $1.9 \mu\text{m}$  の膜が、中間熱処理後に  $1.8 \mu\text{m}$ 、本焼後  $1.2 \mu\text{m}$  に収縮する実測値から、本研究に用いた仮焼後の膜厚として  $2.0 \times (1.8/1.2) = 3.0$  即ち約  $3 \mu\text{m}$  膜厚が中間熱処理後の膜厚と考えられる。

➤ 最終膜厚  $1.2 \mu\text{m}$  の場合(中間熱処理後  $1.8 \mu\text{m}$ ):

$$t = 2.9645 \times 10^{11} \times (1.8 \times 10^{-4})^2 = 9.605 \times 10^3 \text{ (sec)} \approx 2.67 \text{ (hours)} \quad \dots \dots (A-3-54)$$

➤ 最終膜厚  $2 \mu\text{m}$  の場合(中間熱処理後  $3.0 \mu\text{m}$ ):

$$t = 2.9645 \times 10^{11} \times (3.0 \times 10^{-4})^2 = 2.668 \times 10^4 \text{ (sec)} \approx 7.411 \text{ (hours)} \quad \dots \dots (A-3-55)$$

(4) 中間熱処理中の膜内水蒸気分圧分布及び反応界面位置の経時変化

(Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)

中間熱処理反応時間中の膜内の水蒸気分圧分布は(A-3-33)式、(A-3-43)式、(A-2-23)式から求められる。

$$P = P_0 - P_0 \operatorname{erf} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}t}} \right) \quad \dots \dots \text{(A-3-33)}$$

$$P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0042 \quad (\text{atm}) \quad \dots \dots \text{(A-3-43)}$$

$$\bar{D}_{\text{H}_2\text{O}@525^\circ\text{C}} \approx 1.219 \times 10^{-11} \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots \dots \text{(A-3-23)}$$

また、反応界面位置の経時変化は(A-3-44)式及び(A-3-51)式の  $\beta$  を用いて反応層界面水蒸気分圧( $P_i$ )を求めて(A-3-33)式に代入することで界面位置が得られる。

$$P_i = P_0 - P_0 \operatorname{erf}(\beta), \quad \dots \dots \text{(A-3-44)}$$

$$\beta \cong 0.26302, \quad \operatorname{erf}(\beta) = 0.2900822 \quad \dots \dots \text{(A-3-51)}$$

$$P_i \approx 0.00298 \quad (\text{atm}) \quad \dots \dots \text{(A-3-56)}$$

得られた結果を図 A-3-5、図 A-3-6 に示す。

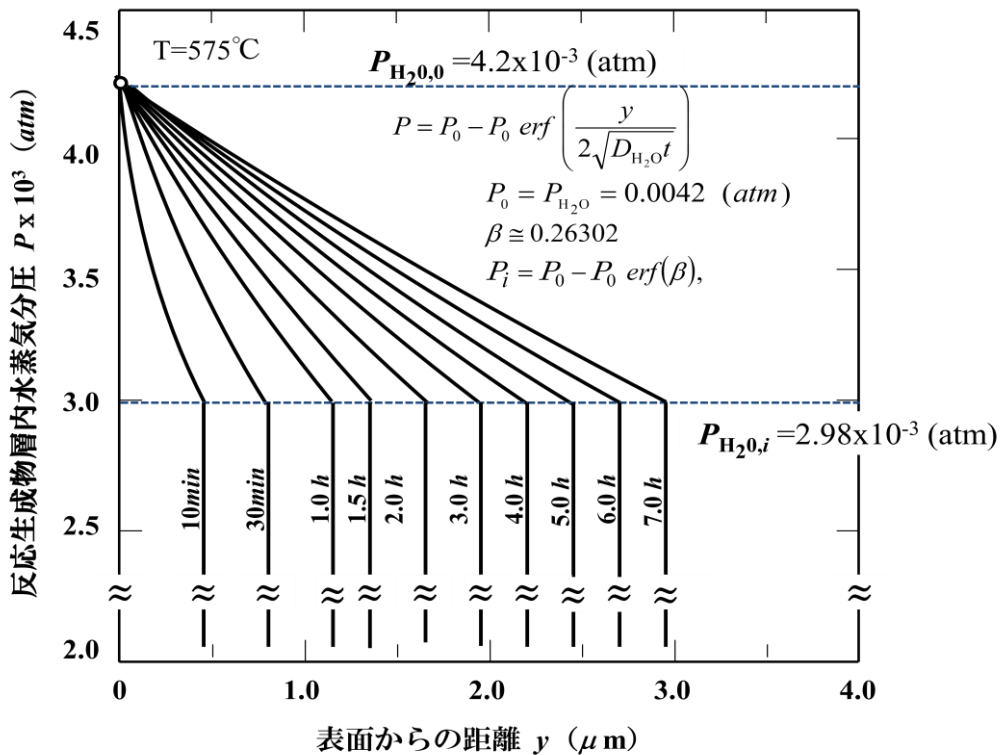


図 A-3-5 中間熱処理中の前駆体表面からの水蒸気濃度分布。

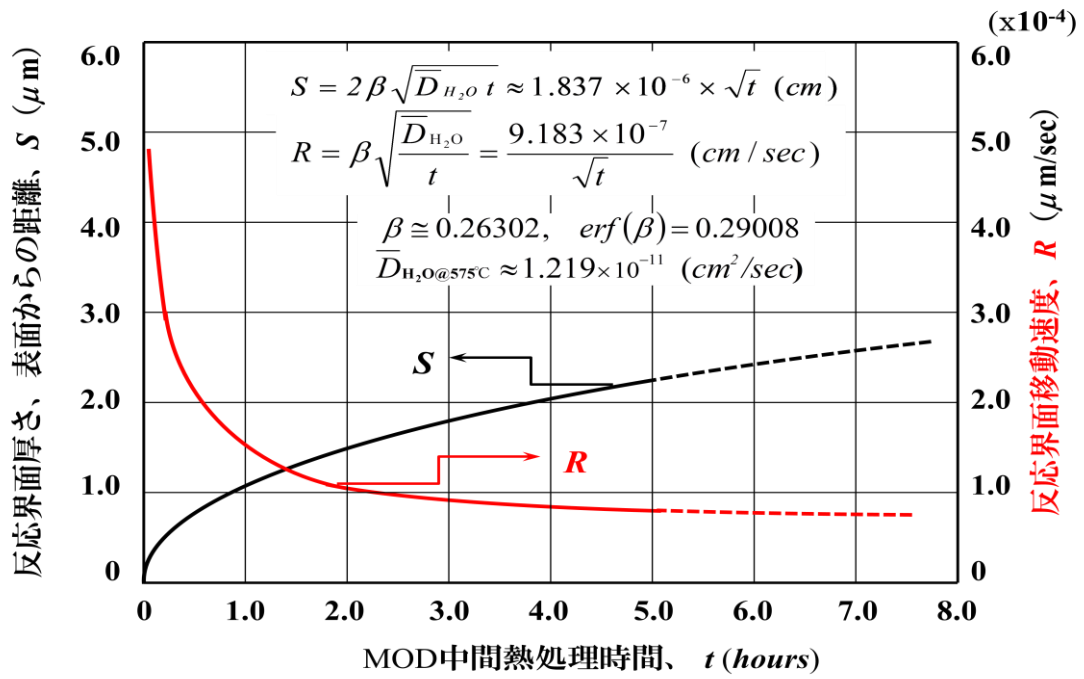


図 A-3-6 反応層厚さ(界面の表面からの距離)及び反応界面移動速度の経時変化。

(5) 中間熱処理中の前駆体膜中  $\text{YF}_3(\text{S.S.})$  及び  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化  
( $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1.5:3$  の場合)

本稿での解析結果と実験結果を比較する。本論文の 2-3-2-1 に記述した X 線回折による相同定を用いて、前駆体中の  $\text{YF}_3(\text{in S.S.})$  及び純物質の  $\text{BaF}_2$  の XRD ピーク強度定量測定結果(図 2-14)から、この 2 相体積分率の中間熱処理工程における経時変化と解析結果で得られた中間熱処理反応生成物層の厚さの経時変化と比較した。ここで、仮焼後  $1.9 \mu\text{m}$  膜厚の膜が中間熱処理後  $1.8 \mu\text{m}$  に本焼後に膜厚が  $1.2 \mu\text{m}$  と減少した試料(図 2-20 参照)で、膜の仕込み組成比から、前駆体中の固溶体としての  $\text{YF}_3$ (試料中  $1/5.5=0.182$  の分率)及び固溶体としての  $\text{BaF}_2$ (試料中  $1.5/5.5$  の分率)は、反応生成物層内では全て純物質の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{BaF}_2$  となっているとし、固溶体として前駆体中に残留している  $\text{YF}_3$  は中間熱処理の反応生成物層の界面前方に残留している未反応層前駆体中に飲む存在しているとする。なお、固溶体としての  $\text{BaF}_2$  及び純物質の  $\text{BaF}_2$  についても同様と仮定した。解析結果から得られる前駆体膜中  $\text{YF}_3(\text{in S.S.})$  及び純物質の  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化を図 A-3-7 に示す。

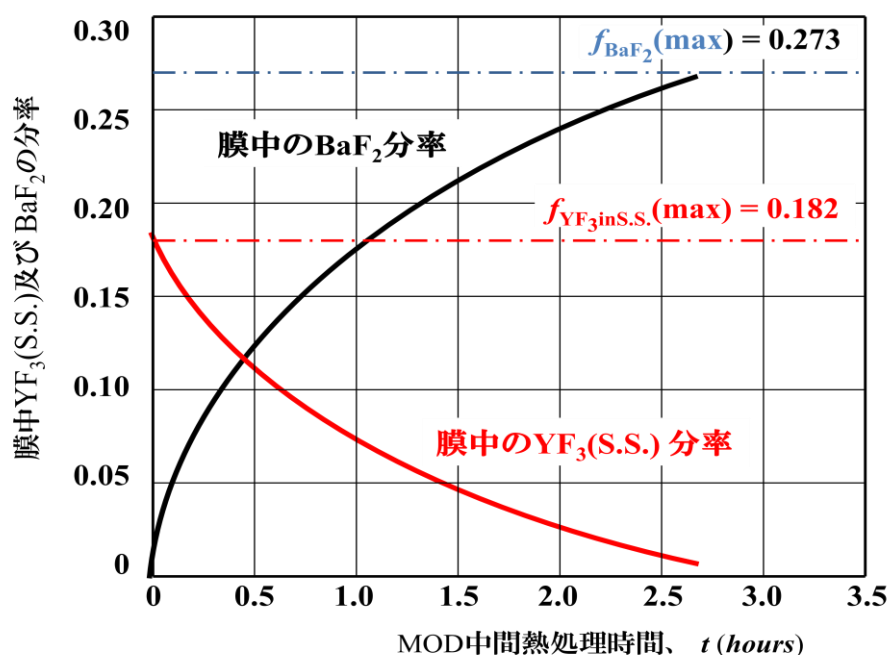
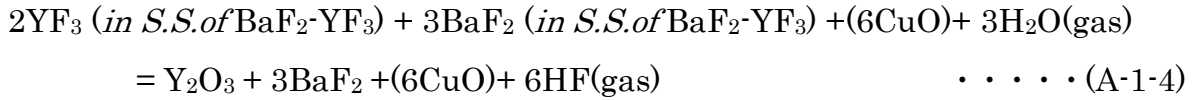


図 A-3-7 中間熱処理中の前駆体膜中  $\text{YF}_3(\text{in S.S.})$  及び純物質  $\text{BaF}_2$  分率の経時変化(解析結果)

(6) 中間熱処理の反応速度に伴う HF ガスの発生速度

(Y:Ba:Cu=1:1.5:3 の場合)

中間熱処理反応は、前項で示した(A-1-4)式で表わされ、2 モルの YF<sub>3</sub> と 3 モルの H<sub>2</sub>O が反応層界面で反応し、1 モルの Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成に伴い、6 モルの HF ガスが発生する。



3 モルの H<sub>2</sub>O@575°Cは 3x22,400x(848/273)=208,738 cm<sup>3</sup> が反応し、1 モルの Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45.072 cm<sup>3</sup>) の生成に伴い、6 モルの HF ガス 6 x 22,400 x (848/273) = 417,477 cm<sup>3</sup> が発生する。即ち、1 cm<sup>3</sup> の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成に伴い、9.262 cm<sup>3</sup> の HF ガスが発生する。

1 cm<sup>2</sup> の膜の単位表面積から単位厚さ(1μm)の反応に伴う HF ガスの発生量は次式の(A-3-57)式で表わされる。反応層厚さ 1μm には、(A-1-4)式右辺の生成物中の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +3BaF<sub>2</sub>+6CuO)の内の 1 モルの Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の容積と総反応生成物の容積との比から(45.072/229.602)x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成量となる。

$$V_{HF} = \left\{ \left( \frac{V_{Y_2O_3}}{V_{Y_2O_3} + 3V_{BaF_2} + 6V_{CuO}} \right) \times 10^{-4} \right\} \times 9.262 \cong 1.816 \left( \text{cm}^3 / (1\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2) \right) \\ \dots\dots\dots (\text{A-3-57})$$

(A-3-32)式に拡散係数及び β を代入して得られる反応速度(A-3-58)式から HF ガスの生成速度  $\dot{V}_{HF}$  は(A-3-59)式で表わされる。中間熱処理中の HF ガス発生速度の経時変化の解析結果を図 A-3-8 に示す。

$$R = \beta \sqrt{\frac{D_{H_2O}}{t}} = \frac{9.183 \times 10^{-7}}{\sqrt{t}} \quad (\text{cm/sec}) = \frac{9.183 \times 10^{-3}}{\sqrt{t}} \quad (\mu\text{m/sec}) \quad \dots\dots\dots (\text{A-3-58})$$

$$\dot{V}_{HF} = \frac{9.183 \times 10^{-3}}{\sqrt{t}} \times 1.816 \cong \frac{1.668 \times 10^{-2}}{\sqrt{t}} \quad (\text{cm}^3/\text{sec}) \quad \dots\dots\dots (\text{A-3-59})$$

(A-3-58)式及び(A-3-59)式で表わされるように反応層の移動速度及び反応生成物としての HF ガスの発生速度は、図 A-3-8 に示すように反応初期が大きく、次第に小さくなる非定常反応速度式(反応層中の水蒸気ガスの拡散律速)に従うことが分かる。



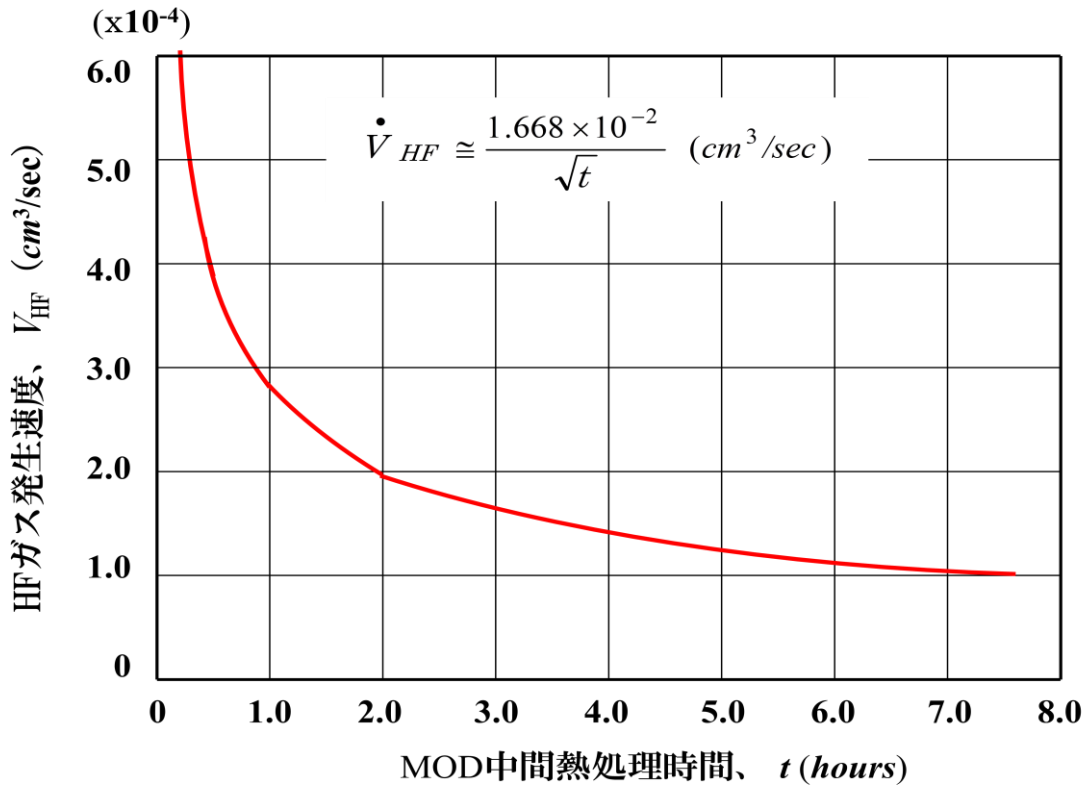


図 A-3-8 中間熱処理中の HF ガス発生速度の経時変化 (解析結果)。

(7) 中間熱処理時間の推算式 (Y:Ba:Cu:Zr = 1:1.6:3.0:0.1 の場合)

人工ピン止め点として BZO ( $\text{BaZrO}_3$ ) 粒子を導入する場合は、コーティング溶液に含有される金属元素(オクチル酸塩)とその組成比が平衡関係、拡散係数、反応生成物層中の反応生成物の体積分率等の前項までの各種の値が異なることから、 $\beta$  の値も異なることになる。

本項では、Y:Ba:Cu = 1:1.5:3.0 の場合と同様に、組成比のみを変化させ、 $\beta$  の値を求めた。

$$\beta_{exp} (\beta^2) = \frac{P_0 \Delta P_{RP}}{\sqrt{\pi} f_{RP} (P_i - P_{eq})} \left( \frac{v}{v - \Delta v} \right) \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-38)}$$

$$P_i = P_0 - P_0 \operatorname{erf}(\beta), \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-44)}$$

$$P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0042 \text{ (atm)} \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-43)}$$

$$\frac{v - \Delta v}{v} = \frac{1.9 - 0.1}{1.9} = \frac{1.8}{1.9} = 0.947 \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-45)}$$

$$\Delta P_{RP} = 0.0666 \text{ (atm/cm}^3\text{)} \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-48)}$$

$$P_{eq} \approx 0 \text{ (atm)} \quad \dots \dots \dots \text{(A-3-60)}$$

$$f_{RP} = 5 \times (M_{Y_2O_3} / \rho_{Y_2O_3}) / \{ 5 \times (M_{Y_2O_3} / \rho_{Y_2O_3}) + 16 \times (M_{BaF_2} / \rho_{BaF_2}) + 30 \times (M_{CuO} / \rho_{CuO}) + (M_{ZrO_2} / \rho_{ZrO_2}) \} \doteq 0.1765 \quad \dots \dots \dots (A-3-61)$$

上式の中で(A-3-38)式及び(A-3-44)式には未知数である $\beta$ 及び反応生成物層の反応界面における水蒸気分圧( $P_i$ )の2つがある。(A-3-60)式から $P_{eq} \doteq 0$ と仮定し、(A-3-62)式の関係が得られる。

$$\{ 1 - \text{erf}(\beta) \} \beta \exp(\beta^2) = \frac{\Delta_{RP}}{\sqrt{\pi} f_{RP}} \left( \frac{v}{v - \Delta v} \right) = 0.22480 \quad \dots \dots \dots (A-3-62)$$

(A-3-62)式の第2項に、上述した値と組成比の依存がある $f_{RP}$ の(A-3-61)式を(A-3-62)式に代入して、 $\beta$ の値を(A-3-51)式と同様に Try & error で求める。

$$\beta \doteq 0.3085, \quad \text{erf}(\beta) = 0.33737 \quad \dots \dots \dots (A-3-63)$$

(A-3-63)式で得られた $\beta$ を、前項のA-3-2-3で記述したガスの細孔内クヌーセン拡散係数の温度依存性を導出した方法で推定した反応生成物層中の拡散係数 $D_{H_2O}$ を代入することにより、反応層膜厚 $S$ 及び $t$ を求めると、半無限拡散律速を仮定した中間熱処理時間が推定できる。

$$\bar{D}_{H_2O@575C} \approx 9.973 \times 10^{-12} \quad (cm^2/sec) \quad \dots \dots \dots (A-3-64)$$

$$S = 2\beta \sqrt{\bar{D}_{H_2O} t} = 1.948 \times 10^{-6} \times \sqrt{t} \quad \dots \dots \dots (A-3-65)$$

$$R = \beta \sqrt{\frac{\bar{D}_{H_2O}}{t}} = \frac{9.742 \times 10^{-7}}{\sqrt{t}} \quad (cm/sec) \quad \dots \dots \dots (A-3-66)$$

最終膜厚が $2 \mu m$ の場合の仮焼後の膜厚は実験結果から(仮焼後 $1.9 \mu m$ の膜が、中間熱処理後に $1.8 \mu m$ 、本焼後 $1.2 \mu m$ に収縮する実測値から、本研究に用いた仮焼後の膜厚として $2.0 \times (1.9/1.2) \doteq 3.17 \mu m$ の膜厚が中間熱処理初期膜厚と考えられ、 $2.0 \times (1.8/1.2) = 3.0 \mu m$ の膜厚が中間熱処理後の膜厚と考えられる。

$$t = 2.632 \times 10^{11} \times (3.0 \times 10^{-4})^2 = 2.3688 \times 10^4 (sec) \approx 6.58 (hours) \quad \dots \dots \dots (A-3-67)$$

(A-3-67)式で得られた結果及び図A-3-6の1/2乗則の傾向から、 $575^\circ C$ 、5時間の中間熱処理で、反応はかなり進んでいることが推定でき、中間熱処理後の膜中には $YF_3$ - $BaF_2$ の固溶体は水蒸気と反応して、純物質の殆どが $Y_2O_3$ 、 $BaF_2$ と $CuO$ 及び $ZrO_2$ で構成されていると考えられる。

## A-4 MOD 本焼昇温中の水蒸気の拡散(有限体拡散)

### A-4-1 有限体拡散式の基礎式、境界条件及び解の導出

本焼昇温時に BaZrO<sub>3</sub> が膜中の水蒸気と反応し、核生成・成長することを考慮し、核生成温度における膜中に拡散した水蒸気量（過飽和状態）を計算する。なお、膜は有限厚さ  $L$  を有しているとして Fick の第 2 法則の解を求める。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_{\text{K,H}_2\text{O}} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right) \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-1)}$$

境界条件：

$$P = P_0 (\text{const}) \quad @ \ y = 0, \quad t > 0$$

$$S = 0 \quad @ \ t = 0$$

$$P = P_L, \quad @ \ y = L, \quad t > 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad @ \ y = L, \quad t > 0$$

(A-4-1)式の一般解を求める。変数分離を行うために  $\theta$  を定義する。

$$\theta = P - P_L \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-2)}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{\text{K,H}_2\text{O}} \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right) \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-3)}$$

境界条件：

$$\theta = P_0 - P_L = \theta_0 \quad @ \ y = 0, \quad t > 0 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-4)}$$

$$\theta = P_L - P_L = \theta_L = 0 \quad @ \ y = L, \quad t > 0 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-5)}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = 0 \quad @ \ y = L, \quad t > 0 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-6)}$$

$$\theta = Y(y) \cdot G(t) \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-7)}$$

(A-4-1)式は、以下に変形できる。

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = \frac{1}{D_{\text{K,H}_2\text{O}} G} \frac{dG}{dt} = -\lambda^2 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-8)}$$

$$\therefore \frac{d^2 Y}{dy^2} + \lambda^2 Y = 0 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-9)}$$

$$\frac{dG}{dt} + D_{\text{K,H}_2\text{O}} \lambda^2 G = 0 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-10)}$$

(A-4-9)、(A-4-10)式の一般解は、以下で与えられる。

$$Y(y) = c_1 \cos \lambda y + c_2 \sin \lambda y \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-11)}$$

$$G(t) = \exp(-\lambda^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t) \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-12)}$$

積分定数  $C_1$  及び  $C_2$  は(A-4-4)式、(A-4-5)式の境界条件を代入し、以下で与えられ

る。  $C_2 = 0$ 、  $C_1 \cos lL = 0$  で与えられ、  $l = (2n + 1) \pi / 2L$  ( $n$  は  $0 \sim \infty$  の整数) で満足されることから

$$\theta = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \left[ \frac{(2n+1) \pi y}{2 L} \right] \quad \dots \dots \dots (A-4-13)$$

(A-4-13)式中の  $A_n$  は定数で、初期条件 (A-4-4)式から、以下で与えられる。

$$\theta_0 = \sum_{n=1, odd}^{\infty} A_n \cos \frac{(2n+1) \pi y}{2 L} \quad \dots \dots \dots (A-4-14)$$

(A-4-14)式をフーリエ展開し、 $A_n$  は以下で与えられる。

$$A_n = \frac{(-1)^n}{(2n+1) \pi} \frac{4}{\theta_0} \quad \dots \dots \dots (A-4-15)$$

最終的に(A-4-1)式の解は以下で与えられる。

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{P - P_L}{P_0 - P_L} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \left\{ \frac{(2n+1) \pi y}{2 L} \right\} \quad \dots \dots \dots (A-4-16)$$

膜中に導入された水蒸気量( $H_2O$ )は次式で与えられる平均水蒸気分圧(A-4-17)式を用いて、以下で与えられる。

$$\bar{P} = \frac{1}{L} \int_0^L P dy \quad \dots \dots \dots (A-4-17)$$

(A-4-16)式を用いて、

$$\frac{\bar{P} - P_L}{P_0 - P_L} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \quad \dots \dots \dots (A-4-18)$$

(A-4-18)式の級数の第1項を取り出すと、(A-4-19)式で与えられる。

$$\frac{\bar{P} - P_L}{P_0 - P_L} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left( \frac{-\pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right) = \frac{8}{\pi^2} \exp(-t/\tau), \quad \tau = \frac{4 L^2}{\pi^2 D_{K,H_2O}} \quad \dots \dots \dots (A-4-19)$$

ここで、 $\tau$  は時定数である。

なお、(A-4-16)式の級数を展開して、(A-4-20)式が得られる。

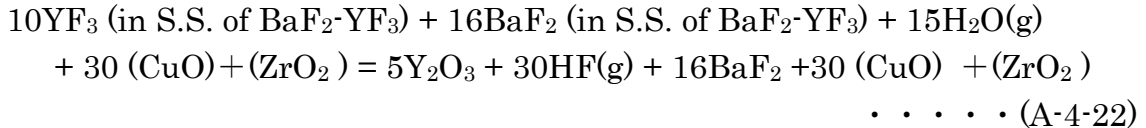
$$\begin{aligned} \frac{\theta}{\theta_0} = \frac{P - P_L}{P_0 - P_L} &= \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \frac{(2n+1) \pi y}{2 L} \\ &= \frac{4}{\pi} \left[ \exp \left[ \frac{-\pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \frac{\pi y}{2 L} - \frac{1}{3} \exp \left[ \frac{-9 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \frac{3 \pi y}{2 L} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{5} \exp \left[ \frac{-25 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \frac{5 \pi y}{2 L} - \frac{1}{7} \exp \left[ \frac{-49 \pi^2 D_{K,H_2O} t}{4 L^2} \right] \cos \frac{7 \pi y}{2 L} + \dots \dots \dots \right] \quad \dots \dots \dots (A-4-20) \end{aligned}$$

(A-4-20)式を  $y$  で微分すると、(A-4-21)式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= \frac{4(P_0 - P_L)}{\pi} \left[ -\frac{\pi}{2L} \exp\left[\frac{-\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{\pi y}{2L} + \frac{\pi}{2L} \exp\left[\frac{-9\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{3\pi y}{2L} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\pi}{2L} \exp\left[\frac{-25\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{5\pi y}{2L} + \frac{\pi}{2L} \exp\left[\frac{-49\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{7\pi y}{2L} - \dots \right] \\ &= \frac{2(P_0 - P_L)}{L} \left[ -\exp\left[\frac{-\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{\pi y}{2L} + \exp\left[\frac{-9\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{3\pi y}{2L} \right. \\ &\quad \left. - \exp\left[\frac{-25\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{5\pi y}{2L} + \exp\left[\frac{-49\pi^2 D_{\text{K,H}_2\text{O}} t}{4 L^2}\right] \sin \frac{7\pi y}{2L} - \dots \right] \\ &\quad \dots \dots \dots \text{(A-4-21)} \end{aligned}$$

#### A-4-2 本焼昇温中水蒸気導入開始(575℃)後の連続昇温中の 水蒸気の平均クヌーセン有効拡散係数の推算

中間熱処理温度(575℃)から本焼温度(760℃)までの昇温時の各温度のクヌーセン有効拡散係数を推算した。クヌーセン拡散係数は前項 A-3-2-3 で人工ピンが導入されていない膜の金属組成比(Y : Ba : Cu = 1 : 1.5 : 3)の場合で計算した。本項では前項と同様に人工ピンを導入した膜で金属組成比(Y : Ba : Cu : Zr = 1 : 1.6 : 3 : 0.1)の場合で計算した。前項の(A-3-1)式で表わされる反応式が本項では以下の反応式に変更される。



最初に、(A-4-22)式の固溶体(BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>)の体積に関して理想溶液を近似して、固溶体の体積は Y/Ba のカチオン比を 10/16 として 10 モルの YF<sub>3</sub> と 16 モルの BaF<sub>2</sub> の理想混合体の固溶体と 30 モルの CuO で構成されている前駆体の体積を各相のモル容積を用いて算出すると(A-4-23)式のように求められる。

$$\begin{aligned} \{ (10 \text{ モル YF}_3\text{-}16 \text{ モル BaF}_2\text{) 固溶体} + 30 \text{ モル (CuO)} + 1 \text{ モル (ZrO}_2\text{)} \} \text{の体積} \\ = \{ 10 \times (M_{\text{YF}_3} / \rho_{\text{YF}_3}) + 16 \times (M_{\text{BaF}_2} / \rho_{\text{BaF}_2}) + 30 \times (M_{\text{CuO}} / \rho_{\text{CuO}}) + (M_{\text{ZrO}_2} / \rho_{\text{ZrO}_2}) \} \text{ cm}^3 \\ = 1415.292 \text{ cm}^3 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-23)} \end{aligned}$$

反応後生成される 5 モルの Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、16 モルの BaF<sub>2</sub> と 30 モルの CuO の体積は(A1-10)式で与えられる。

$$\begin{aligned} (5 \text{ モル Y}_2\text{O}_3 + 16 \text{ モル BaF}_2 + 30 \text{ モル (CuO)} + 1 \text{ モル (ZrO}_2\text{)}) \text{の体積} \\ = 5 \times (M_{\text{Y}_2\text{O}_3} / \rho_{\text{Y}_2\text{O}_3}) + 16 \times (M_{\text{BaF}_2} / \rho_{\text{BaF}_2}) + 30 \times (M_{\text{CuO}} / \rho_{\text{CuO}}) + (M_{\text{ZrO}_2} / \rho_{\text{ZrO}_2}) \text{ cm}^3 \\ = 1276.812 \text{ cm}^3 \quad \dots \dots \dots \text{(A-4-24)} \end{aligned}$$

ここで、各相の分子量及び密度は、 $M_{\text{YF}_3}$  : 145.9,  $M_{\text{BaF}_2}$  : 175.32,  $M_{\text{CuO}}$  : 79.545,  $M_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  : 225.81,  $\rho_{\text{YF}_3}$  : 4.01 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{BaF}_2}$  : 4.83 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{CuO}}$  : 6.31 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  : 5.01 g/cm<sup>3</sup> である。

即ち、(A-4-22)式による体積減少(標準状態)は、(A-4-23)式及び(A-4-24)式から約

10%(1276.812/1415.292 $\div$ 0.902) となる。従って、反応前後で膜厚が変化しないならば、反応生成物層内の最大推定気孔率は約 9.8%になる。

$$\varepsilon_{RP}^{\max} \approx 0.098 \quad \dots \dots (A-4-25)$$

次に細孔内ガス拡散係数の推定に必要なガス移動迷宮度( $\xi$ )の直接測定は殆ど不可能であることから前項と同様に、迷宮度の逆数の細孔の屈曲度( $1/\xi$ )に関して、細孔が完全にランダムの場合で 3 と仮定した。

$$\xi_{RP} \approx 0.3333 \quad \dots \dots (A-4-26)$$

本研究の実験結果の観察において、仮焼後の膜厚 1.9 $\mu$ m の超伝導層(前駆体)が中間熱処理後 1.8  $\mu$ m (3 時間後)、本焼後の膜厚が 1.2 $\mu$ m に収縮している結果が得られている。即ち、中間熱処理 3 時間でマクロ的に  $1-(1.8/1.9) \div 1-0.947 = 0.053$ 、5.3% の膜厚減少が観察されている。この減少率を中間熱処理反応終了時点と仮定すると、(A-4-25)式の最大推定気孔率約 9.8%は膜全体での収縮 5.3%を減ずることにより、反応生成物層中の細孔率(気孔率) ( $\varepsilon_{RP}$ ) が(A-4-27) 式に修正され、ガス移動迷宮度( $\xi_{RP}$ ) を(A-4-26)式を用いて、(A-4-22)式の反応生成物層中の気孔率及びガス移動迷宮度を考慮した分子拡散係数( $D_{C,H_2O@575C}$ ) が(A-4-28)式で得られる。

$$\varepsilon_{RP} \approx 0.098 - 0.053 = 0.045, \quad \dots \dots (A-4-27)$$

$$D_{C,H_2O@575C} \approx (0.045) \times (0.333) \times (7.207 \times 10^{-3}) = 1.080 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots \dots (A-4-28)$$

前項で詳説した(A-3-17)式で推定される固体粒子層中の細孔内クヌーセン拡散係数( $D_K$ )は(A-4-27)式及び(A-4-28)式で得られた反応生成物層内の最大推定気孔率( $\varepsilon_{RP}^{\max}$ )、最大ガス移動迷宮度( $\xi^{\max}$ )およびを用いて(A-3-18)式で得られたクヌーセン拡散係数( $D$ )を用いて、(A-4-29)式の値が得られる。

$$D_{K,H_2O@575C} \approx (0.045) \times (0.333) \times (6.655 \times 10^{-10}) = 9.973 \times 10^{-12} \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad \dots \dots (A-4-29)$$

前項で詳説した(A-3-17)式で表わされるクヌーセン拡散係数の温度依存式を用いて、水蒸気導入開始温度(575  $^{\circ}$ C)から本焼時の YBCO 相結晶化温度(760  $^{\circ}$ C)までの昇温時の各温度のクヌーセン有効拡散係数を推算した。また、水蒸気導入開始温度(575 $^{\circ}$ C)から本焼温度(760 $^{\circ}$ C)までの昇温時の各温度範囲の平均クヌーセン有効拡散係数を平方根平均により推算した結果を表 A-4-1 に示す。

表 A-4-1 水蒸気導入開始温度(575 °C)から本焼時の YBCO 相結晶化温度(760 °C)までの昇温時の各温度のクヌーセン有効拡散係数及び昇温時の各温度範囲の平均クヌーセン有効拡散係数の推算値。

温度 (°C)	クヌーセン有効拡散係数 ( $cm^2/sec$ )	温度範囲 (°C)	平均クヌーセン有効拡散係数 ( $cm^2/sec$ )
575	$9.973 \times 10^{-12}$	575~660	$1.0215 \times 10^{-11}$
660	$1.046 \times 10^{-11}$	575~680	$1.0269 \times 10^{-11}$
680	$1.057 \times 10^{-11}$	575~700	$1.0323 \times 10^{-11}$
700	$1.068 \times 10^{-11}$	575~710	$1.0353 \times 10^{-11}$
710	$1.074 \times 10^{-11}$	575~720	$1.0377 \times 10^{-11}$
720	$1.079 \times 10^{-11}$	575~730	$1.0407 \times 10^{-11}$
730	$1.085 \times 10^{-11}$	575~740	$1.0431 \times 10^{-11}$
740	$1.090 \times 10^{-11}$	575~750	$1.0456 \times 10^{-11}$
750	$1.095 \times 10^{-11}$	575~760	$1.0485 \times 10^{-11}$
760	$1.101 \times 10^{-11}$		

前項の A-3-3-2 (3)で金属元素組成比(Y : Ba : Cu = 1 : 1.5 : 3)の膜の場合の中間熱処理時間の推算と同時に反応層界面濃度  $P_{i,H_2O}$  を推算した。本項では人工ピン止め点を導入した場合で、金属元素組成比(Y : Ba : Cu : Zr = 1 : 1.6 : 3 : 0.1)の膜の場合の反応層界面濃度を同様に推算した。

(A-3-59)式で得られた  $\beta$  の値を用いて反応層界面濃度  $P_{i,H_2O}$  を推算した。

$$\beta \cong 0.3085, \quad erf(\beta) = 0.33737 \quad \dots \dots \dots (A-3-59)$$

(A-3-44)式に代入して、 $P_i$  が得られる。

$$P_i = P_0 - P_0 erf(\beta) = 0.00278 \quad \dots \dots \dots (A-4-30)$$

得られた反応層界面濃度  $P_{i,H_2O}$  は(A-3-56)式で得られたピン止め点導入がない場合の反応層界面濃度  $P_{i,H_2O} = 0.00298 \text{ (atm)}$  とほぼ同様の値である。

中間熱処理後は一定の昇温速度( $\sim 9^\circ C/min$ )で、 $575^\circ C$  から  $760^\circ C$  までが 21 分(1260sec)であることから  $575^\circ C$  から  $720^\circ C$  までは 16.5 分(990sec)として、中間熱処理後の総水蒸気導入量及び平均水蒸気濃度を求めた。

中間熱処理温度( $575^\circ C$ )終了時の水蒸気導入量は、図 A-3-5 に示されたように  $P_0$  から  $P_i$  までほぼ直線的な濃度分布を有しており、 $ZrO_2$  添加の場合もその傾向は殆ど変わらないとし、 $P_0$  ( $0.0042 \text{ atm}$ )と(A-4-30)式で得られた  $P_{i,H_2O}$  ( $0.00278 \text{ atm}$ )の平均値  $P_{L0}$  ( $0.0035 \text{ atm}$ )を  $P_0$  から減じた値( $P_0 - P_{L0} = 0.0007 \text{ atm}$ )を  $P_0$  の初期値として拡散方程式の解である(A-4-19)式に代入し、その後、 $P_{L0}$  ( $0.0035 \text{ atm}$ )を加えて総導入量を求めた。

本焼時昇温中の  $H_2O$  ガス導入(吸収)量の経時変化を上記のように求め、中間熱処

理の無い従来型本焼工程の場合と中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程の場合で比較した結果を図 A-4-1 に示す。

中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程では、水蒸気導入開始温度(575°C)から YBCO 相結晶化温度(760°C)あるいは BZO 相結晶化が観察された温度(720°C)までの昇温過程で非常に高い水蒸気分圧が膜内に導入されていることが認められる。一方、中間熱処理工程を導入しない従来型本焼工程では膜内に導入される水蒸気量は約 1/2 強であり、このことが実験結果(本論文：図 2-21 (a) vs (b)参照)で認められた YBCO 相の初期の成長速度が改良型本焼き工程で速く、また、人工ピン止め点としての BaZrO<sub>3</sub> 相粒子が観察される温度が改良型本焼工程では低くなる実験結果(図 2-18 参照)こと(700°C強)が説明できる。また本論文 (2-12)式で表わされた YBCO 相の結晶層結晶成長速度と YBCO 相結晶中に捕捉される粒子(BaZrO<sub>3</sub>)径の関係から、中間熱処理工程を導入した改良型本焼工程では YBCO 相の結晶層の成長速度が速いことから人工ピン止め点としての BaZrO<sub>3</sub> 粒子が微細になること(図 2-27 参照)が説明できる。

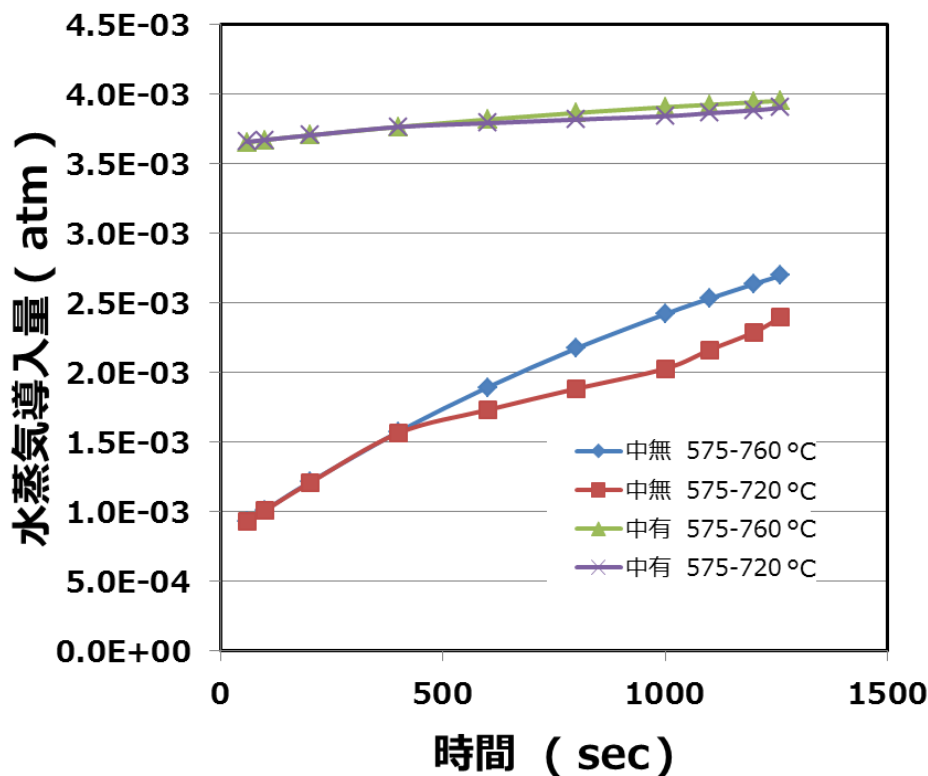


図 A-4-1 水蒸気導入開始温度(575°C)以後の本焼時昇温中の膜中への H<sub>2</sub>O ガス導入(吸収)量の経時変化に対する中間熱処理の有無の影響。



## 第二章 附録 参考文献

- [A-1] T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, H. Fuji, J. Shibata, T. Izumi, and Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond., 13, 2, (2003) 2516
- [A-2] BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>の状態図 Ref.:G. H. G. Nakamura et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.95 (2009) 1, 43-48 )を参考に計算した。
- [A-3] 大谷 博司、宮下 正光、石田 清仁：日本金属学会誌、第 63 卷、第 6 号(1999) 685
- [A-4] 尾崎 良平、長村 光造、足立 正雄、田村 今男、村上 陽太郎：「金属材料基礎学」朝倉金属工学シリーズ、(1979) p.21 ~ 30
- [A-5] 郡司 好喜：鉄と鋼、Vol. 80, No. 4 (1994) N176
- [A-6] C. H. P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials
- [A-7] Stanley M. Howard : Ellingham Diagrams, SD School of Mines and Technology
- [A-8] O. Kubaschewski : Metallurgical thermo-chemistry
- [A-9] 真保、中村：日本金属学会誌第 54 卷第 5 号 (1990) 549-555
- [A-10] Gong et al, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17 (2007) 232-237
- [A-11] J. W. Richards, Chem. News, 75 (1897) 278
- [A-12] 佐藤:化学工学, 28(1964) 490
- [A-13] J. A. Curie: Brit. J. Appl. Phys., 11 (1960) 318
- [A-14] E. H.Kennard : “Kinetic theory of gases”, McGraw-Hill,New York,(1938) pp.302
- [A-15] 若尾: 化学工学, 28(1964)561
- [A-16] H.S.Carslaw and J.C. Jaeger: “Conduction of heat in solids” Oxford University Press, (1959) p.282~296
- [A-17] W.E. Ranz: Chem. Eng. Progr., 48(1952) 247

## 本論文で使用した語句及び記号一覧

- $a$  : 活量(第二章 2-3、附録)  
 $A/cm\text{-}w$  : 線材幅 1cm あたりの臨界電流値(単位)  
APC : Artificial Pinning Center 人工ピン止め点  
 $B$  : 印加磁場  
 $B_c$  : 臨界磁場  
 $B_{c1}$  : 下部臨界磁場  
 $B_{c2}$  : 上部臨界磁場  
 $B//ab$  :  $ab$  面平行磁場  
 $B//c$  :  $c$  軸平行磁場  
 $C_p$  : 定圧モル比熱(附録)  
cps : X 線回折のピーク強度 count per second (単位)  
 $d$  : 超伝導層厚さ  
 $D$  : 分子拡散係数  
 $\bar{D}$  : 平均拡散係数(附録)  
 $E$  : 固溶体のエネルギー(附録)  
 $erf$  : 誤差関数(附録)  
 $erfc$  : 余誤差関数(附録)  
 $eq$  : 平衡  
 $g$  : 重力  
 $G$  : バッチ式本焼工程での温度勾配(第四章 4-1)  
 $h$  : 時間  
 $I_c$  : 臨界電流  
 $I_{OP}$  : 電流リード通電量(第五章)  
 $J_c$  : 臨界電流密度  
 $K$  : ケルビン(単位)  
 $K$  : 回転角速度と動粘性係数の関数(第二章 2-1)  
 $K_{eq}$  : 平衡定数(第二章 2-3 本焼工程における反応平衡論)  
 $L$  : 高温端と低温端の距離(第五章)  
 $MA/cm^2$  : 超伝導層の単位断面積あたりの臨界電流値(単位)  
min : 分(時間)  
 $M_g$  : ガス相のモル分率(第三章 3-4)  
 $M_{YGaBCO}$  : YGdBCO 相のモル分率(第三章 3-4)  
 $N$  : 酸化物中濃度(附録)  
 $P$  : 圧力(分圧)

$P_0$  : 膜表面水蒸気分圧(第二章 2-4、附録)  
 $P_{eq}$  : 反応後の平衡水蒸気分圧(第二章 2-4、附録)  
 $P_i$  : 反応界面における水蒸気分圧(第二章 2-4、附録)  
 ppm : parts per million の略  
 $Q$  : 熱侵入量(第五章)  
 $r^*$  : 捕捉される粒子の臨界半径  
 $R$  : 反応界面移動速度  
 $R^*$  : 臨界成長速度  
 $Re_p$  : 粒子レイノルズ数(附録)  
 $R_g$  : 気体定数(附録)  
 $R_L$  : 電流リード低温側の接続抵抗(第五章)  
 $\dot{R}$  : 周速度(第二章 2-1)  
 $S$  : 反応界面厚さ、膜表面からの距離(第二章 2-4、附録)  
 $S$  : 電流リードの断面積(第五章)  
 $Sc$  : シュミット(Schmidt)数(附録)  
 s.f. : self feild の略 自己磁場  
 $Sh$  : シャーウッド数(附録)  
 $t$  : 時間(第二章 2-4、附録)  
 $T$  : テスラ(単位)  
 $T$  : 温度  
 $T_c$  : 臨界温度  
 $T_H$  : 電流リード高温端温度(第五章)  
 $T_L$  : 電流リード低温端温度(第五章)  
 $Torr$  : トール(単位)  
 $\nu$  : 動粘性係数(第二章 2-1)  
 $V$  : 線材引き上げ速度(第二章 2-1)  
 $V_{gas}$  : ガスのモル容積(第四章 4-1)  
 $V_{YGdBCO}$  : YGdBCO 相のモル容積(第四章 4-1)  
 $X_e$  : 平衡状態でのモル量(第三章 3-4)  
 $X_{H_2O}$  : 気相中の水蒸気分圧(第四章 4-1)  
 $X_{\delta g}$  : ガス境界層内のモル量(第三章 3-4)  
 $y$  : 反応層厚さの方向の膜表面からの距離(附録)  
 $\gamma$  : 活量係数  
 $\gamma$  : 異方的質量パラメータ(第三章、第四章)  
 $\delta$  : 組成に使用する場合は不足酸素量  
 $\delta_g$  : ガス拡散境界層厚(第四章 4-1)  
 $\delta_g$  : ガス境界層厚さ、YGdBCO 相生成反応の平衡定数(第三章 3-4)  
 $\Delta G$  : ギブス自由エネルギー変化(附録)

$\Delta G$  : 標準生成自由エネルギー変化  
 $\Delta H_{\text{mix}}$  : 理想溶体における混合のエンタルピー変化(附録)  
 $\Delta S$  : エントロピー変化(附録)  
 $\varepsilon$  : 気孔率(附録)  
 $\varepsilon$  : バッチ式本焼工程での昇温速度 冷却速度(第四章 4-1)  
 $\eta$  : コーティング溶液の粘性係数(第二章 2-1)  
 $\theta$  : 角度  
 $\lambda$  : 超伝導線材と電流リード構成部材の熱伝導率(第五章)  
 $\mu$  : 化学ポテンシャル(附録)  
 $v$  : バッチ式本焼工程での線材搬送・移動速度(第四章 4-1)  
 $\xi$  : ガス移動迷宮度(附録)  
 $\rho$  : 塗布溶液密度(第二章 2-1)  
 $u$  : ガス流速  
 $\omega$  : 回転角速度(第二章 2-1)  
 $\Omega$  : 相互作用係数(附録)

## 参考論文一覧

1. Improvement of magnetic properties for long YGdBCO coated conductors using TFA-MOD process  
Physics Procedia, vol. 27, pp. 204-207 (平成24年3月)  
共著者 R. Hironaga, T. Koizumi, T. Nakamura, T. Nakanishi, N. Aoki,  
T. Hasegawa, Y. Takahashi, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara
2. Development of REBCO Coated Conductors by TFA-MOD Method With High Characteristic in Magnetic Field  
IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 23, No. 3 pp.6601704 (平成25年6月)  
共著者 R. Hironaga, Y. Takahashi, T. Nakanishi, T. Koizumi, T. Hasegawa,  
K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Nakamura, M. Yoshizumi,  
T. Izumi, Y. Shiohara
3. 人工ピン止め点導入型RE系超電導線材「nPAD-YBCO®」の開発  
昭和電線レビュー Vol.60 pp. 20-24 (平成26年5月)  
共著者 広長隆介, 高橋保夫, 小泉勉, 長谷川隆代, 東川甲平, 井上昌睦, 木須隆暢,  
中村達徳, 吉積正晃, 和泉輝郎, 塩原融
4. nPAD-YBCO® 線材を用いた超電導電流リードの開発  
昭和電線レビュー Vol.60 pp. 25-28 (平成26年5月)  
共著者 高橋享, 引地康雄, 箕輪昌啓, 小泉勉, 長谷川隆代, 山田豊
5. 人工ピンニングセンター導入型TFA-MOD REBCO 超電導線材の開発  
低温工学 50巻 1号 pp. 19-24 (平成27年2月)  
共著者 広長隆介, 高橋保夫, 小泉勉, 長谷川隆代, 東川甲平, 井上昌睦, 木須隆暢,  
中村達徳, 吉積正晃, 和泉輝郎, 塩原融
6. Development of REBCO Coated Conductors by TFA-MOD Method With High Properties in Magnetic Field  
IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 25, No. 3 (平成27年6月)  
共著者 R. Hironaga, T. Nakamura, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa,  
K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara
7. Current Transport Property of TFA-MOD Processed Long-length  $Y_xGd_{1-x}Ba_2Cu_3O_y$  Coated Conductor Doped with  $BaZrO_3$  Artificial Pinning Centers  
IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 25, No. 3 (平成27年6月)  
共著者 M. Inoue, K. Tanaka, K. Imamura, K. Higashikawa, Y. Takahashi,  
T. Koizumi, T. Hasegawa, S. Awaji, K. Watanabe, M. Yoshizumi, T. Izumi,  
T. Kiss

## 謝辞

本論文は九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻木須研究室、(公財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所線材・パワー応用研究部及び昭和電線ケーブルシステム株式会社超電導テクノロジーセンターにおいて行った、自身の平成 22 年度から平成 26 年度の研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、主査をお引き受け頂き、貴重なお時間を割いて多くのご指導・ご鞭撻を賜りました、九州大学大学院システム情報科学府木須 隆暢 教授に厚く御礼申し上げます。

ご多忙の中、貴重な時間を割き、本論文の副査ならびにアドバイザー委員を引き受けて頂き、数々のご指導・ご助言を賜りました、九州大学大学院システム情報科学府 岩熊 成卓 教授、九州大学大学院工学府 金子 賢治 教授に深く感謝申し上げます。

筆者を超伝導の世界へ導いて頂き、社会人ドクターコースへの機会を与えてくださり、また、入社時から上司として、本研究においてはアドバイザー委員として多くのご指導を頂きました、昭和電線ホールディングス(株) 長谷川 隆代 取締役 に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、実力不足の筆者を決して見捨てることなく、ご多忙の中、貴重な時間を割いて多くの有益なご指導・ご助言を頂きました、(公財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 塩原 融 名誉所長に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、惜しみないご指導や激励を頂きました、(公財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 和泉 輝郎 副所長、(公財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 吉積 正晃 分室長に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、実験や考察に関して多くのご助言を頂きました、九州大学大学院システム情報科学府 井上 昌睦 准教授、東川 甲平 准教授、寺西 亮 准教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、組織観察で大変お世話になり、貴重なご意見を頂きました、(一財)ファインセラミックスセンター 加藤 丈晴 博士に心から感謝申し上げます。

筆者が超電導に関わり始めた当初から数多くのご指導・ご助言を頂き、本研究の遂行に関してもご理解・ご協力を頂きました、昭和電線ケーブルシステム(株) 超電導テクノロジーセンター 線材開発グループ 小泉 勉 グループ長に心から感謝申し上げます。

本研究の一部は「イットリウム系超電導電力機器技術開発」の一環として、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致しました。深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、公私にわたり多くのご助言やご協力を頂きました、(公財)

国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 線材・パワー応用研究部の皆様、昭和電線ケーブルシステム(株) 超電導テクノロジーセンターの皆様、九州大学大学院システム情報科学府 木須研究室の皆様、全ての関係者の皆様に心から感謝申し上げます。

最後に私事にわたることをご容赦願ひ、一度は諦めた筆者の夢を常に応援していただき、温かく見守り、惜しみない協力をくださった、祖父母、父 木村 正博、母 木村 有子、姉 杉山 洋子、杉山家の皆様に、これまでの全てのことを感謝申し上げます。