

希土類系高温超電導線材の中間層自己配向機構の解明と高性能線材への展開

種子田, 賢宏

<https://doi.org/10.15017/1522382>

出版情報：九州大学, 2015, 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

氏 名 : 種子田 賢宏

論 文 名 : 希土類系高温超電導線材の中間層自己配向機構の解明と
高性能線材への展開

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

高温超電導線材は、省エネルギー化・CO₂削減や先進医療に大きく貢献できる技術として、送電ケーブルや医療用 MRI 等への応用が期待されている。中でも、希土類系高温超電導線材はコンパクトな断面積で大電流を流すことができ、使用可能な温度・磁場範囲が他の超電導線材に比べて広い特徴を持つことから精力的に開発が進められている。希土類系高温超電導線材は薄くフレキシブルなテープ状の金属基板の上に中間層と呼ばれる複数材料の多結晶薄膜、希土類系高温超電導材料（超電導層）、および銀等の安定化層を積層することで作られる。高い超電導特性を得るためには超電導層の結晶粒をテープの面内・面外方向の 2 軸に高度に配向させることが必要であり、そのために超電導層の下地となる中間層最表面の結晶粒を高度に配向させた上で超電導結晶粒をエピタキシャル成長させている。

線材性能を左右する重要な基盤技術として、中間層の膜厚増大とともに面内のずれ角度 ϕ の分布幅である $\Delta\phi$ が自発的に低減する自己配向現象の応用が挙げられる。実際に高温超電導線材製造プロセスとして応用されているものとしては、1) 基板を傾斜させて成膜することで結晶成長の異方性によって結晶粒が自発的に 2 軸配向する Inclined Substrate Deposition (ISD) 法や 2) 成膜中に薄膜に対しイオンビームを照射することで強制的に 2 軸配向させるイオンビームアシスト蒸着 (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) 法によって下地材料を配向させた上に CeO₂ を積層し、CeO₂ 結晶粒の自己配向現象によって高速に高配向化させる手法がある。特に、後者は、国内外の線材メーカーによって既に商用生産のためのプロセスとして広く用いられている。しかしながら、ISD 法は基板を傾斜させて成膜することに伴い、基板法線に対して結晶の特定の方位が傾いてしまう望ましくない現象（チルト）が発生する問題がある。一方、IBAD 法と組み合わせられる CeO₂ 結晶粒の自己配向現象は発現機構がよく分かっておらず、最適な線材製造プロセスが確立できていない実用上の問題がある。

本研究ではこれらの課題に対し、希土類系超電導線材の中間層の ISD 法における結晶粒チルトの低減や CeO₂ 結晶粒の自己配向現象が発現する素過程を材料の微細組織観察と結晶粒配向性測定により明らかにすることで、結晶粒の高配向化による超電導線材の性能向上や高速製造につなげることを目的とした研究を行った。ISD 法による YSZ 結晶粒の自己配向現象について検討し、基板法線方向に対して YSZ の<100>方向がチルトする問題については、設計膜厚の半分に達したら原料を反対側から入射する Reverse ISD (RISD) 法を開発し、ISD 法の高速成膜性を維持しつつチルト角が低減できることを示した。また、IBAD-MgO と CeO₂ 結晶粒の自己配向の組み合わせにおいて、下地と CeO₂ 結晶粒配向との関係を材料学的な微細組織観察によって詳細に調べ、CeO₂ 結晶粒の自己配向現象に関する基本的な機構を新しく提案した。さらに、これらの知見を線材製造プロセスへ

と反映することによって、従来比で「結晶粒の高配向化」については45%、「結晶粒配向の高速化」については69%改善した。これらはCeO₂結晶粒の高配向化により従来と同等の膜厚で、より高特性の超電導線材を作製したり、現状と同等品を作製するための時間を約1/3に短縮したりすることにつながる工学的な価値がある成果である。また、CeO₂結晶粒の高配向領域で得られた線材試料は、従来に比べ優れた臨界電流密度特性を有する事を示し、磁場下の電流輸送特性の解析結果より、CeO₂結晶粒の $\Delta\phi$ 低減は、超電導層の厚膜化において問題となる異方位の結晶粒の抑制に有効であると考えられることを明らかとした。

本論文は次の6章からなる。

第1章では、序論として本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、実験方法について述べた。すなわち、ISD法とIBAD法にCeO₂自己配向を組み合わせた線材製法について述べると共に、本研究で適用した材料評価方法、臨界電流評価方法についてまとめた。

第3章では、希土類系超電導線材の中間層の自己配向現象に関する研究について述べた。透過型電子顕微鏡によるナノメートルオーダーでの微細組織観察から、隣接するCeO₂結晶粒間の競合成長で膜厚増加とともに優先的に成長する結晶粒は、面外方向の結晶粒のずれ角度 ω が小さい特徴があることを世界で初めて見出した。X線回折により ω を変えてCeO₂結晶配向性を測定したところ、面内のずれ角度 ϕ との間に相関があり、この相関は下地のIBAD-MgO層に起因することも世界で初めて発見した。これらの観察結果をもとに、CeO₂結晶粒の自己配向現象は膜厚増加とともに面外方向の結晶粒のずれ角度 ω の小さな結晶粒が優先成長し、 ϕ ω 相関により結果として $\Delta\phi$ が低減するという基本的な機構を新しく提案すると共に、CeO₂結晶粒の自己配向現象を制御する因子の一つは、下地のMgO結晶粒の配向性であることを明らかにした。

第4章では、第3章の知見に基づき、IBAD法とCeO₂自己配向の組み合わせにおいて、IBAD-MgO層の結晶粒高配向化により、CeO₂の結晶粒の高配向化、および結晶粒配向の高速化を行った結果について述べた。IBAD-MgO層の結晶粒の高配向化を行うことでCeO₂結晶粒の高配向化と、目標とする $\Delta\phi$ に到達するまでの製造時間の短縮に成功した。

第5章では、第4章で行ったCeO₂の結晶粒高配向化が希土類系超電導線材の特性に及ぼす影響について評価した結果について述べた。これまでになかった高配向領域に達したCeO₂結晶粒の高配向化が臨界電流特性に及ぼす影響を評価し、臨界電流密度の向上を確認した。

第6章は結論であり、本研究の総括と今後の課題について述べた。