

## 論文の内容の要旨

論文題目 REBCOバルクにおける金属組成の精密制御と超伝導特性

氏名 瀬戸山 結衣

高温超伝導が発見され30年が経過し、銅酸化物高温超伝導体を中心に応用の分野が大きく広がりつつある。本論文では90 K級の高い臨界温度 $T_c$ を有する銅酸化物高温超伝導体であり、液体窒素温度77 Kにおいても高磁場まで高い臨界電流密度 $J_c$ を示すREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE123; RE = 希土類元素)のバルク材料を扱った。

RE123超伝導母相とRE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (RE211)非超伝導相などの不純物から構成されるREBCO溶融凝固バルクは、内部を周回する永久電流により大型超伝導マグネットの発生磁場と同程度の強磁場を捕捉できることから、磁気薬剤搬送・船舶モータ・卓上型NMR・磁気分離などの磁石応用が考えられている。これらの応用例の殆どが、バルクを冷凍機冷却(< 60 K)して使用することを想定しており、小型(~ 30 mm $\phi$ )で強力(数T)なバルク磁石開発が期待されている。バルクの捕捉磁場は $J_c$ 特性やバルクのサイズに依存するため、高 $J_c$ 化や大型化が重要となる。高 $J_c$ 化にはピンニングセンター(RE123超伝導母相中に分散した非超伝導や弱超伝導の領域)の制御によるピンニング力向上が必要である。例えばRE<sup>3+</sup>の一部がBa<sup>2+</sup>サイトに置換したRE/Ba固溶領域が代表的なピンニングセンターとして挙げられる。この固溶量はREのイオン半径が大きくなるほど増加する。

REBCOバルクについては77 Kでの特性に注目した研究はこれまで数多く報告されている一方で、機器応用で想定されている中低温(40 – 60 K)、高磁場下(~ 10 T)での $J_c$ 特性改善に注目した研究例は乏しい。また、結晶成長や機械的強度改善の先行研究と比較すると、固体化学的な視点からの組成制御による高特性化の報告は多くない。

本論文では強力超伝導磁石の開発にむけて、応用する温度や磁場を考慮したREBCO溶融凝固バルクの高 $J_c$ 化指針の確立を目的とした。また、それを通じてREBCOバルクにおける母相とピンニング機構との関係を解明することも目指した。そこで、従来多く研究されてきた「組織制御」や「磁束ピンニングセンターの導入」だけでなく、「母相の組成制御」という3つ目のアプローチからも高 $J_c$ 化に取り組んだ。

本論文は以下の9章で構成される。

第1章「序論」では、超伝導現象およびRE123系高温超伝導体について詳述したうえで、REBCO溶融凝固バルク材料の現状と課題をまとめ、本論文の目的・方針を述べた。

第2章「実験方法」では、REBCO溶融凝固バルクの作製手法や各種物性評価手法など、本論文の研究に共通する実験手法について記述した。

第3–8章では本論文の研究の背景・実験方法・結果・考察を以下のようにそれぞれまとめた。前節で述べた3つの方針のうち、第3,5章では「組織制御」および「磁束ピンニングセンターの導入」の、第4,6,7章が「磁束ピンニングセンターの導入」および「母相の組成制御」のアプローチをとった。

第3章「前駆体ペレット高密度化による臨界電流特性改善」では、前駆体ペレットの高密度化がREBCO溶融凝固バルクにおける残存ボイドの密度や臨界電流特性に与える影響を調べることを目的に、さまざまな充填密度のペレットからREBCOバルクを作製・評価した。充填密度の異なる前駆体ペレットは、粒径の異なるRE123原料粉末を用いたり、異なる圧で冷間等方圧プレス(CIP)を行ったりすることで用意した。

その結果、純酸素雰囲気下でなく大気中で結晶成長させたにもかかわらず、微細なRE123原料粉末の使用や高圧でのCIPによりバルク内部に残存したボイドが低減した。またボイドの少ない試料は、低磁場領域で明らかに高い $J_c$ を示した。ボイドが多い場合には解放されていた内部応力による積層欠陥などがボイド低減により増加し、低磁場領域から磁束ガラス状態が出現しピンニング効率が高くなったことが考えられる。

第4章「磁束ピンニング特性に対するRE混合効果」では、77 Kやより低温における $J_c$ 特性のさらなる改善に向け、REBCO溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性に対するRE混合効果を、RE123母相におけるRE/Ba固溶量を指標に系統的に評価した。RE/Ba固溶量の尺度にはRE123母相の直方晶性を用い、1–2種類のREを含むREBCO溶融凝固バルクの超伝導特性と直方晶性の関係を追究した。

その結果、低温になるにつれ、直方晶の大きな、すなわちRE/Ba固溶量の少ないRE123母相が、超伝導凝縮エネルギーの低下が抑制されたためか、高磁場まで高い $J_c$ を維持した。低温・高磁場応用に向けては、Yや重希土類元素を含むRE混合バルクがより適していることが示唆された。優れたピンニング特性を維持しつつ高磁場まで高 $J_c$ を示すバルク開発は、RE混合により最適固溶組成に調節することで可能となることが考えられる。また、RE混合試料のTEM像ではRE123相の格子の歪みが観察された。このことから、RE混合試料における高いピンニング力が、イオン半径の異なる2種類のREを用いたことで

生じた格子の歪みにも起因する可能性が考えられる。

第5章「RE混合バルクのRE211粒子のサイズ決定因子」では、ピンニング力向上にはRE211粒子の粗大化の抑制が重要であることを踏まえ、RE混合REBCO溶融凝固バルクにおけるRE211粒子のサイズの支配因子の解明を目的に、部分溶融過程の最高保持温度から急冷させた試料の微細組織やRE分布を評価した。

その結果、最終組織におけるRE211粒子のサイズの大小関係は部分溶融状態の時点で決定していることが分かった。また組成分析の結果からは、RE123原料粉末の包晶温度 $T_p$ が高いほど、もしくは、RE211原料粉末のREの液相への溶解度が小さいほど、部分溶融状態でのRE211粒子の成長が抑制されることが示唆された。すなわち、RE123とRE211の初期原料粉末の間で異なるREを用いる際は、イオン半径の大きなREをRE123原料に、イオン半径の小さなREをRE211原料に用いることが、最終組織でのRE211粒子の粗大化を抑制し高 $J_c$ の達成につながることを示された。

第6章「高エネルギー電子線照射によるピンニング特性改善」では、REBCO溶融凝固バルクの磁束ピンニング特性向上のポテンシャルを評価するため、RE/Ba固溶量の異なる5種類の試料片に対して電子線照射を行った。また、35 MeVという高エネルギーの電子線照射がREBCO溶融凝固バルクに与える影響を調べることも目的とした。

その結果、照射欠陥が導入されたことでいずれの試料でも、低磁場での $J_c$ が劇的に向上した。また、RE/Ba固溶量の少ないRE123母相を有する試料の方が電子線照射による $J_c$ 特性改善効果が大きいことも明らかになった。過剰なRE/Ba固溶により超伝導凝縮エネルギーが低下した母相では、照射により追加されたピンニングセンターが効果的に働かないためであると考えられる。この事実はREBCO材料に照射欠陥以外の点欠陥を導入する際にも参考にできる可能性がある。

第7章「Ag添加RE混合REBCOバルクの臨界電流特性」では、REBCOバルクの作製手法では機械的強度改善のためにAgを添加することが一般的であることを踏まえ、Ag添加REBCO溶融凝固バルクの $J_c$ 特性に対してもRE混合効果が有効であるかを調べるため、Ag<sub>2</sub>Oを10 wt%添加した9種類のREBCOバルク (~17 mm $\phi$ )を作製・評価した。

その結果、Ag添加試料においても磁束ピンニング特性改善にRE混合が有効であることが明らかとなった。また、低温・高磁場応用にはYや重希土類元素を含むRE混合バルクが適しているという指針はAg添加試料にも当てはまることを示唆された。

第8章「REBCOバルクのさらなる高特性化に向けた研究」では、REBCO溶融凝固バルクのさらなる高特性化に向けて、バッファーペレットを導入したバルクの育成、組成勾配をもつバルクの育成、および、BaO<sub>2</sub>添加による $J_c$ 特性改善を試みた。

その結果、バッファペレットの底面が全てc-growth領域となるような高さであれば、バッファペレットの導入がシングルドメインのバルク育成の成功率を上げることが示唆された。また、バッファペレットの使用は、種結晶からのコンタミネーションを抑制するだけでなく、磁場中で優れた $J_c$ 特性を示すc-growth領域の拡大にも寄与することが考えられる。また、組成勾配法により異なるRE混合の領域を有するバルクの育成に初めて成功した。BaO<sub>2</sub>添加は2 wt%の場合、RE/Ba固容量の多い中軽希土類のREBCOバルクに対しては超伝導特性改善に有効であることが明らかになった。これは過剰なBaによりRE/Ba固溶が抑制されたためであると考えられる。

第9章「総括」では、第3–8章の結果・考察を総括し、REBCO材料全般にあてはまる高機能化指針を確立した。

「組織制御」からのアプローチとしては、「前駆体ペレットの高密度化」および「イオン半径の大きなREをRE123原料に、イオン半径の小さなREをRE211原料に用いたRE混合」が有効であると提案できる。前者は成型時の圧力の強化や、原料粉末の微細化(低温焼成による合成やボールミル粉砕)により達成できる。後者については、適したREの組合せを採用すれば、REを1種類しか用いないREBCOバルクよりもRE混合REBCOバルクの方がRE211粒子の粗大化を抑制できるため、RE123とRE211の初期原料粉末で異なるREを用いる意義があると考えられる。

「RE123母相の組成制御」および「磁束ピンニングセンターの導入」からのアプローチでは、温度や磁場ごとに最適なREが異なることが明らかになった。そのため、応用機器の運転条件によって異なる設計指針をとる必要があることを強調する。近年、77 Kで優れた特性を示すGdやDyといった中軽希土類のREBCO材料がより低温でも高特性を示すという仮定の下で特性改善が試みられてきた。実際、低磁場での応用に対しては中軽希土類の選択が好ましいことが本論文の結果からも導かれた。一方で、強力超伝導磁石としての応用にむけた低温・高磁場という条件では、Yや重希土類元素の使用が望ましいことが示唆された。「① 重希土類元素やYの使用」「② RE混合」「③ 点欠陥の導入」を組み合わせることが低温における高 $J_c$ 化指針として提案できる。

$J_c$ の値から判断すれば、本論文で作製したバルクでも例えば400 MHzの卓上型NMRが実現できる水準にある。今後バルクの均質性向上が達成されれば、次世代NMRや磁気分離装置などへの応用が達成され、新たな応用分野開拓にもつながると期待できる。さらに、本論文で確立した組成制御による高 $J_c$ 化指針は、熔融凝固バルクに限らず、薄膜や線材などのREBCO材料全般に適用できることも見込める。