

高温超電導体コイル化への要素技術

Preliminary Study on the Development of High- T_c Superconducting Coils Using Metal Sheathed Superconducting Tapes

高温超電導体をエネルギー応用に活用していくには、線材導体化・コイル化が必要な技術である。日立グループは線材導体化については、臨界電流密度が 10^4 A/cm² (at 77 K) オーダの短尺テープ状線材を世界に先駆けて開発してきた。さらに、線材特性を向上し、磁場特性の良い導体を開発すると同時に、それを用いたコイル化についても、その要素技術を検討する段階に入ってきた。

本稿は、酸化物超電導体を導体化・コイル化していくうえでの要素技術課題を整理した。酸化物超電導体としてYBCO, TBSCCOの銀被覆テープ状線材を例にとり、10 mオーダの長尺均質化、1,300心までの多心化、銀/超電導体間の界面抵抗 ($1 \mu\Omega$ cm), 0.2% オーダの許容曲げひずみ、磁場中特性の評価、導体絶縁方法といったコイル化のための予備的な要素技術を把握した。そのうち、多心線材としては世界最高レベルの臨界電流密度 $5,800$ A/cm² (at 77 K) を36心テープ材で達成した。

清藤雅宏* Masahiro Seidō
細野史一** Fumikazu Hosono
相原勝蔵*** Katsuzō Aihara
松本俊美*** Toshimi Matsumoto

1 緒 言

1986年以来、高い臨界温度 T_c を持つ酸化物超電導体が次々と発見され^{1)~5)}、液体窒素温度での応用に向けて多方面からの検討が進められている。酸化物超電導体のマグネットを中心とするエネルギー応用には、線材化が不可欠な条件であり、臨界電流密度 J_c の高い線材の開発が各所で種々検討されている。

日立グループは、Nb-Ti合金系およびNb₃Snまたは(Nb-Ti)₃Sn化合物系の従来形金属系超電導体を使った各種強磁場マグネット応用機器に関し、約30年の開発・製造の実績があり、それ用の大形導体も数多く製造してきた⁶⁾。酸化物超電導体についても、以前からの技術を生かしたうえで、粉末法、溶射法、CVD法、スパッタ法など各種の線材手法を検討してきた。中でも、粉末法的一种である銀被覆テープ状線材については、早くからその優越性を見だし、世界に先駆けて高電流密度化を進め^{7),8)}、TBSCCO (Tl-Ba/Sr-Ca-Cu-O)系では、零磁場ではあるが 10^4 A/cm² オーダの臨界電流密度を達成している⁹⁾。磁場中の特性についても、特性改善を行う手法を検討してきた¹⁰⁾。

本稿は、酸化物超電導体を導体化・コイル化していくうえでの要素技術課題を検討したもので、酸化物超電導体としてYBCO (Y-Ba-Cu-O), TBSCCOの銀被覆テープ状線材を例

にとり、長尺化・多心化・界面抵抗・曲げ特性・磁場特性・コイル化のための絶縁方法について述べる。

2 コイル化への課題と新コイルの可能性

酸化物超電導体を導体化・コイル化していくには、数多くの課題が存在しており、現在はその第一歩を踏み出そうとしている段階である。導体化・コイル化するための技術課題と酸化物超電導体を用いた新コイルの可能性について図1に示す。

現状の最大の課題は、高温超電導体自体の高臨界電流密度化(高 J_c 化)を磁場中で達成することであり、それには各種の因子が存在する¹⁰⁾。その次のステップとして、導体化技術、コイル化技術があり、その技術を開発したうえで、新コイルの可能性が発揮できることになる。酸化物超電導体の特徴として、液体窒素温度(77 K)を超える高臨界温度高 T_c を示すこと、その比熱(77 K)が金属系超電導体のNb-Ti, Nb₃Sn(4.2 K)と比較して100倍以上大きいこと、また磁場中での特性については、磁束が材料中に侵入する臨界磁場 H_{c1} は0.1 T以下と非常に低いことなどが挙げられる。逆に、超電導状態を保持する最大の臨界磁場 H_{c2} については種々予測がなされているが、100~200 Tと非常に高いと言われている。したがって、将来的な酸化物超電導新コイルの可能性としては、高 T_c の特徴から液体

* 日立電線株式会社金属研究所 工学博士

** 日立電線株式会社金属研究所

*** 日立製作所日立研究所

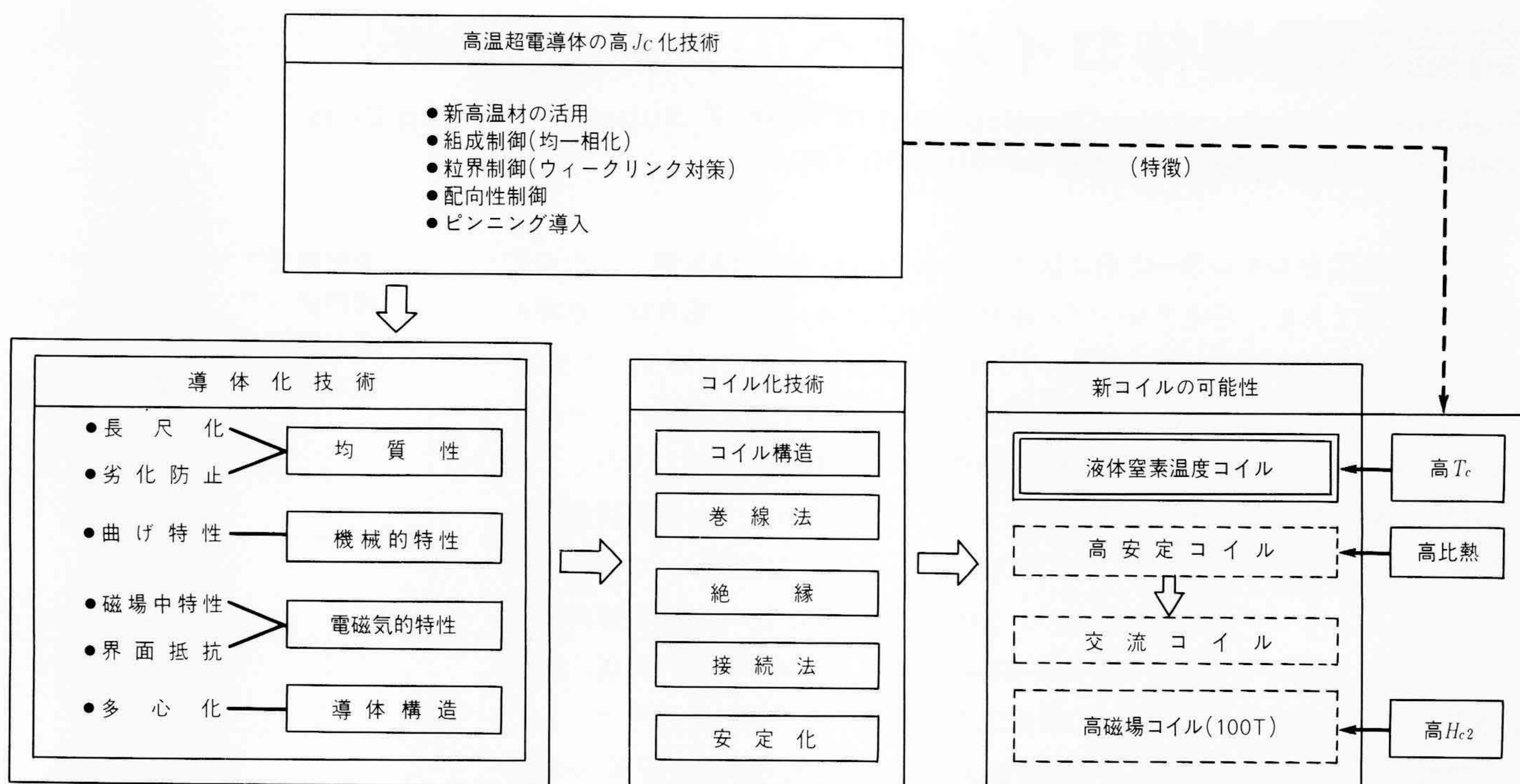


図1 コイル化への技術課題と新コイルの可能性 高温超電導体のコイル化には、高 J_c 化、導体化、コイル化と多くの技術課題があり、その解決によって高温超電導体特有のコイル特性が発揮できる。

窒素温度コイル(この点はすでに常識的な目標となっている)、高比熱の特徴から熱侵入に対し安定なコイル(これはすなわち、交流的应用に適したコイルの可能性を秘めている)、そしてさらには、液体ヘリウム温度(4.2 K)での応用になると思われるが、高 H_{c2} の特徴から100 Tといった超高磁場超電導コイルの可能性が存在しており、超電導応用製品のイメージも大きく変わるものと予想している。

このような新コイルの可能性の実現には、グレードによって数年から数十年の開発期間が必要であり、新コイルの特徴に合わせた導体化技術、コイル化要素技術の開発が必要となる。

導体化技術としては、長尺均質性、曲げなどの機械的強度、磁場中特性あるいは複合構造体の界面抵抗などの電磁気的特性、さらにはコイルの安定性、交流損失対策の意味あいから多心化導体構造といった各種技術課題を解決していく必要がある、次章ではその検討の現状例を述べる。

コイル化技術には、パンケーキコイル・ソレノイドレヤーコイル・ディスクコイルといったコイル構造、W & R(巻いてから熱処理)・R & W(熱処理してから巻く)といった巻線法、耐熱性・反応性・熱収縮・熱伝導・耐電圧などの性能が要求される導体間の絶縁法、接続抵抗・ I_c (臨界電流値)劣化を考慮した接続方法、電磁気的安定性・超電導が破れるクエンチ時の焼損防止・冷却性が関連している安定化の問題など、数多くの課題がある。

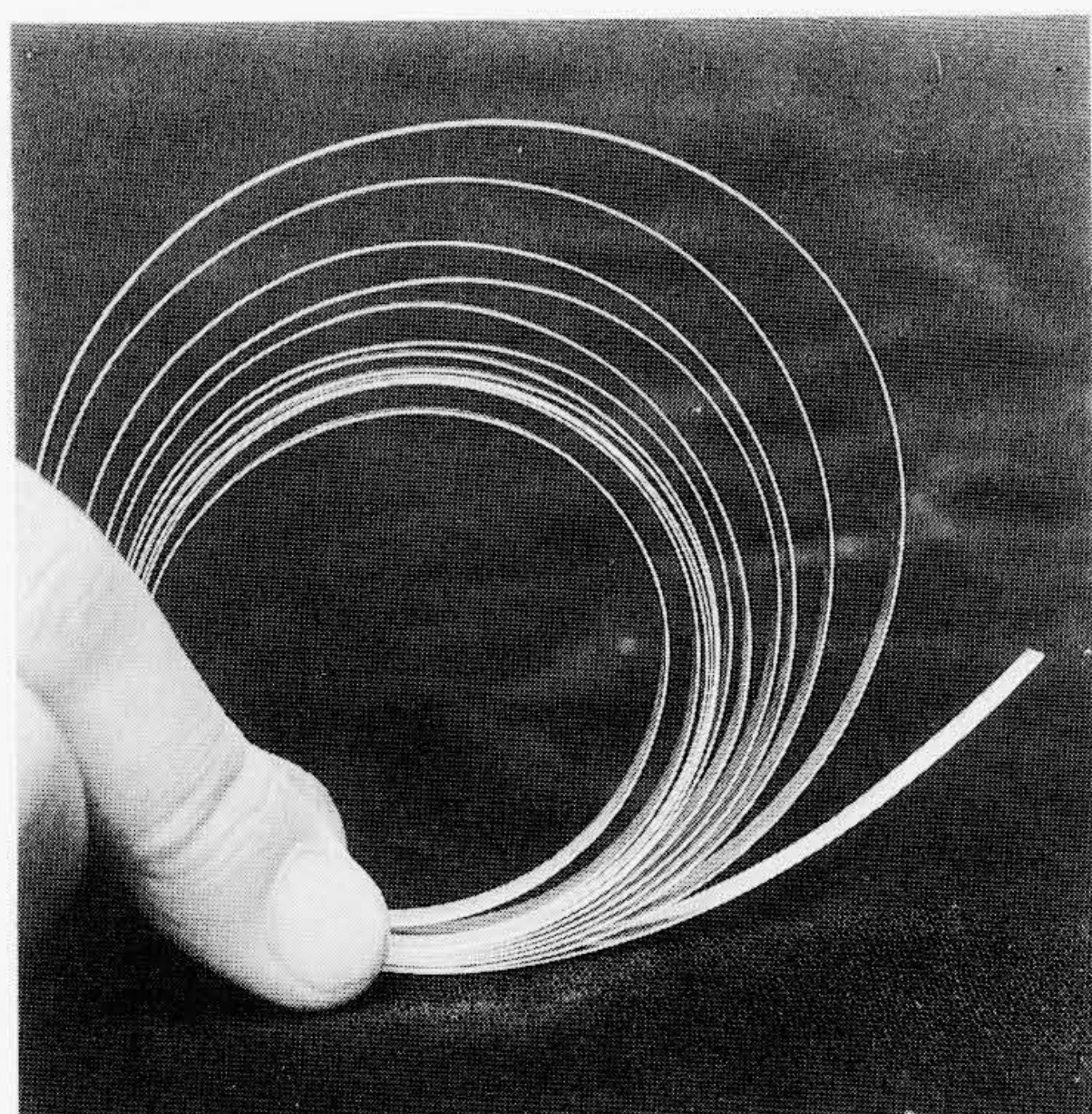
3 コイル用線材の諸特性

銀被覆テープ状線材を例にとり、導体化技術として要求される長尺化、多心化、界面抵抗、曲げ特性、磁場中の特性についてその現状を述べる。

3.1 長尺化

高温超電導体をコイル化するには、長尺導体にした際の均一性が問題となり、その下限特性によってコイル材の特性は決定されてしまう。銀被覆テープ状線材の外観、断面および均一性を評価する意味で、臨界電流値の長手方向の変化を図2に示す。この例は、酸化物超電導体としてTBSCCOを用い伸線圧延法によって銀被覆テープ状線材とし、長尺化を検討している。現状は、最終の焼結熱処理前の圧延上りまでの長尺化がなされており、それより等間隔に長さ30 mmのサンプルを切り出し、銀シース内の酸化物超電導部を焼結熱処理して特性を評価したのが同図(c)である。零磁場液体窒素温度(77 K, 0 T)での臨界電流値 I_c は、約10 m長で±10%程度以内のばらつきとなっている。

超電導線材の場合、コイル化をW & R法で行うか、R & W法で行うかで長尺均質性の評価法も異なる。直状のまま熱処理することは、焼結炉の関係もあり長いものは現状では難しいが、コイル状では1 m条長のものを焼結し、その間を10点ほど測定し、図2と同等のばらつき範囲であることを確認している。今後、線材の特性アップの検討結果に対応し、均質性の改善は期待できる。

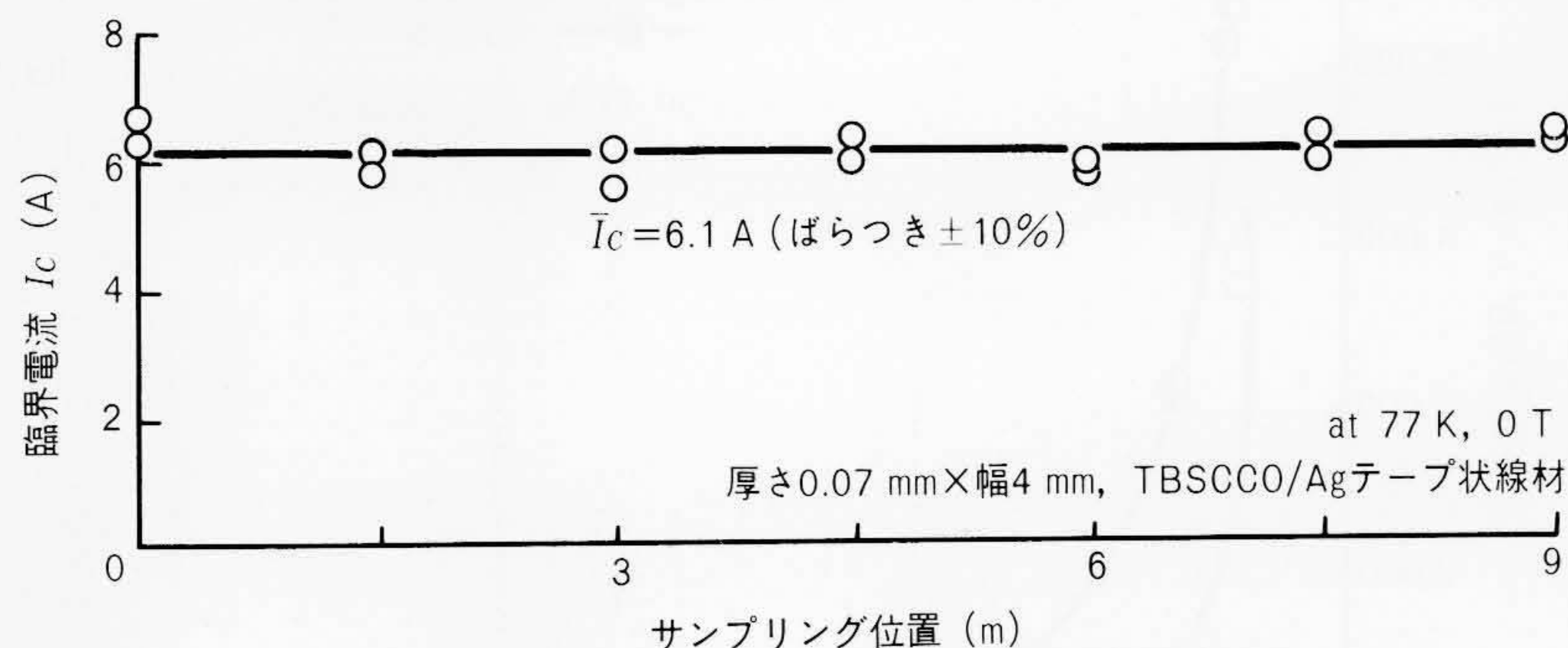


(a) テープ状圧延材の外観(TBSCCO/Ag)

図2 長尺テープ状線材の外観とサンプル特性の均一性
サンプルの I_c 特性も比較的均一である。



(b) TBSCCO/Agテープ焼結材の断面写真(厚さ0.07 mm×幅4 mm)



(c) テープ状圧延材から切り出し焼結したサンプルの臨界電流値

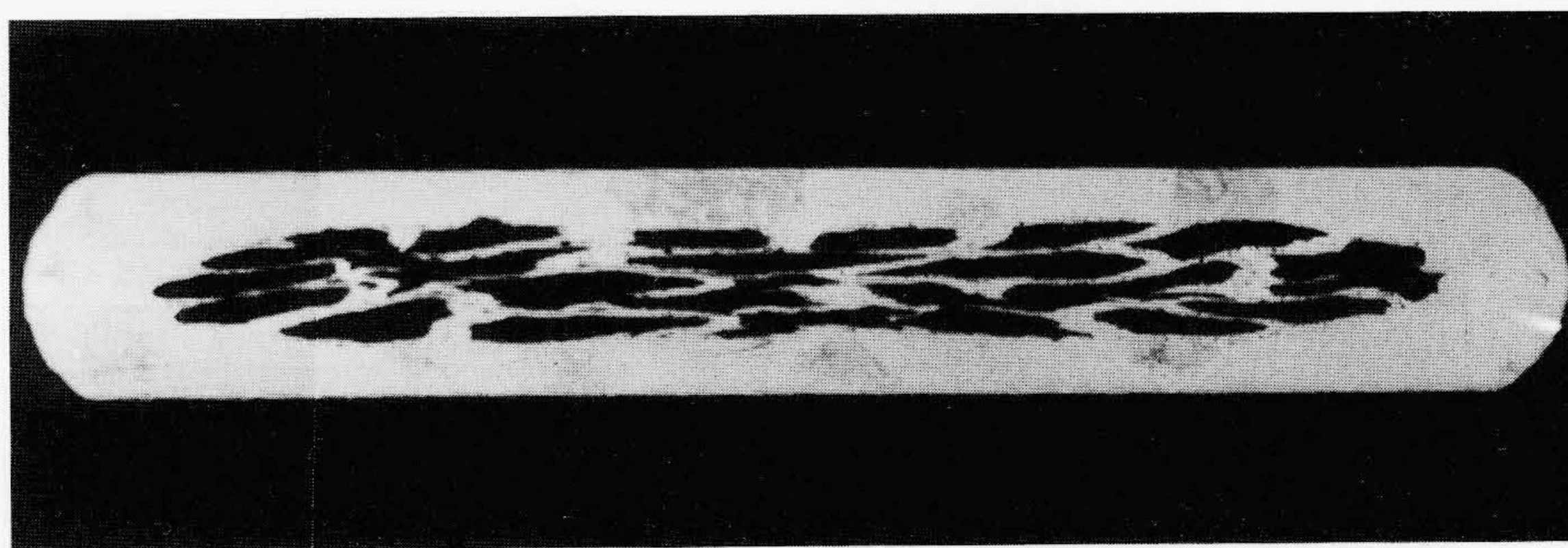
焼結前の圧延材では、長尺コイル材が製作でき、それより切り出し熱処理した短尺

3.2 多心構造導体化

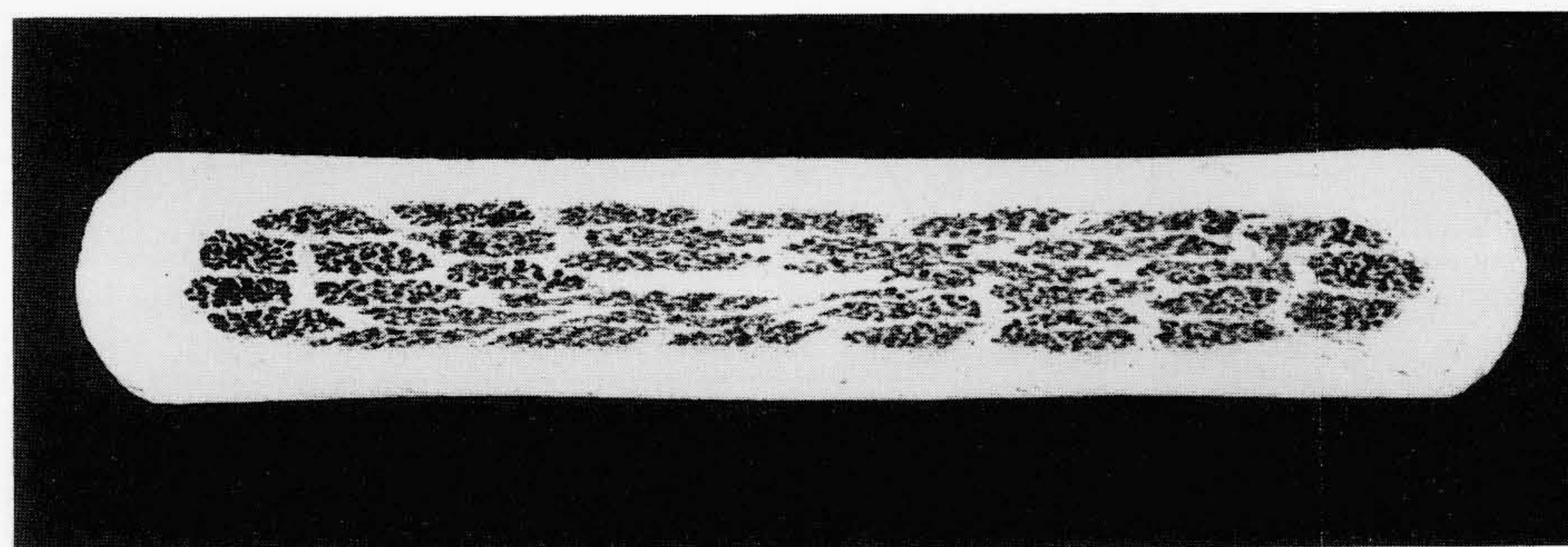
酸化物超電導体をコイル化していく場合、コイルの安定化、保護対策、交流損失の低減といった意味あいから、多心状線材化することは望ましい導体構造である。4.2 Kで使用する金属系ほどのファインマルチ化は必要ないものの、多心化したほうが安定化する¹¹⁾。銀被覆テープ状線材の場合、どの程度までの多心化が可能であり、どのような超電導特性を示すのか

TBSCCO/Ag材を用いて試作してみた。

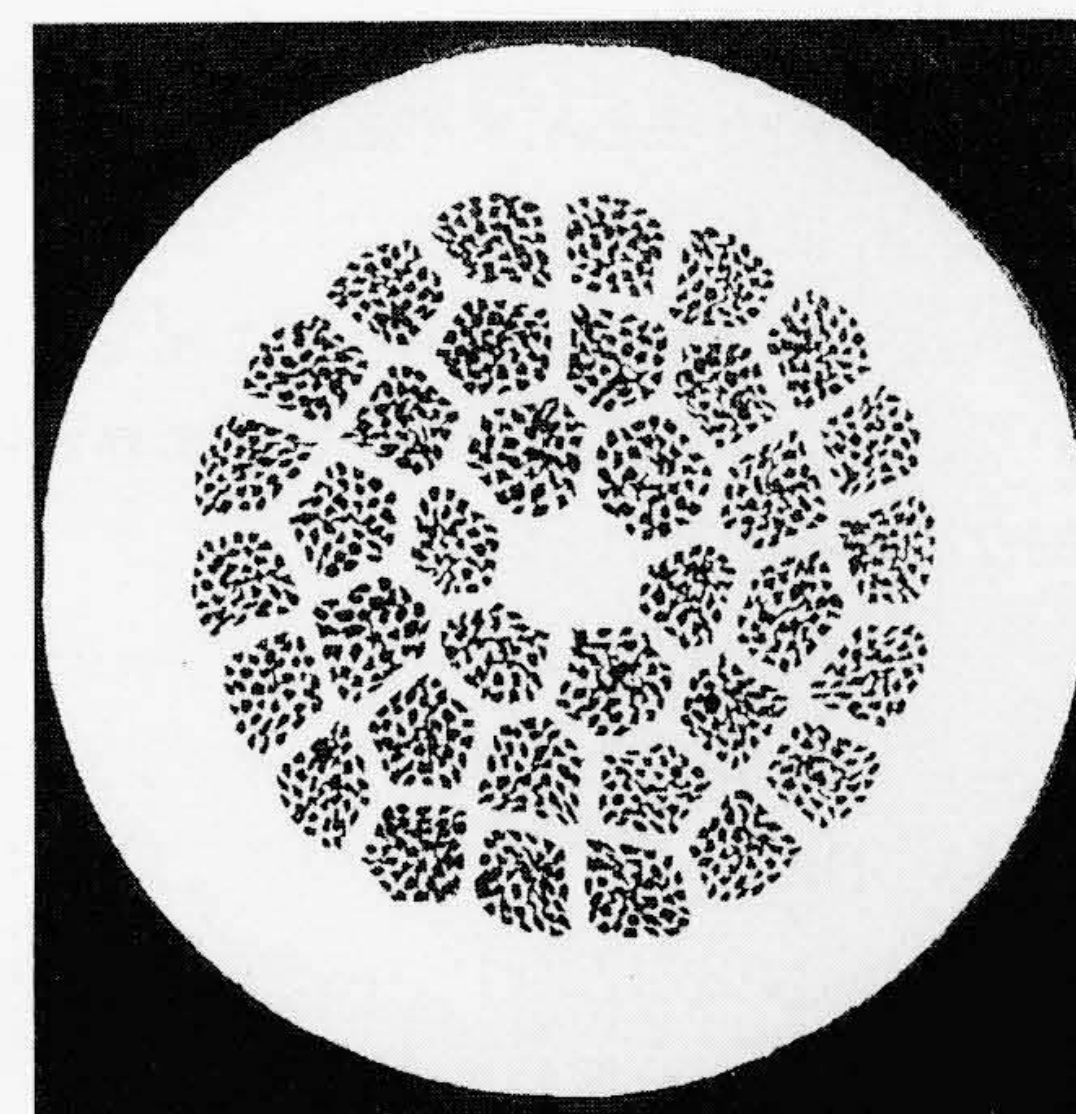
試作した多心テープおよび線材の断面を図3に示す。36心および1,332心までの線材化が可能であった。テープ状とした場合のテープ板厚と臨界電流密度 J_c (at 77 K, 0 T)との関係を図4に示す。 J_c は、単心の場合と同様テープ厚が0.2 mm以下になると急激に上昇する傾向がある。この試作材の場合、単心テープ線材の J_c の記録値は3,800 A/cm²であるのに対し、



(a) 36心テープ



(b) 1,332心テープ



(c) 1,332心(φ2)

図3 TBSCCO/Ag多心テープおよび線材の断面写真

銀被覆線材とすれば、酸化物超電導材も多心化できる。

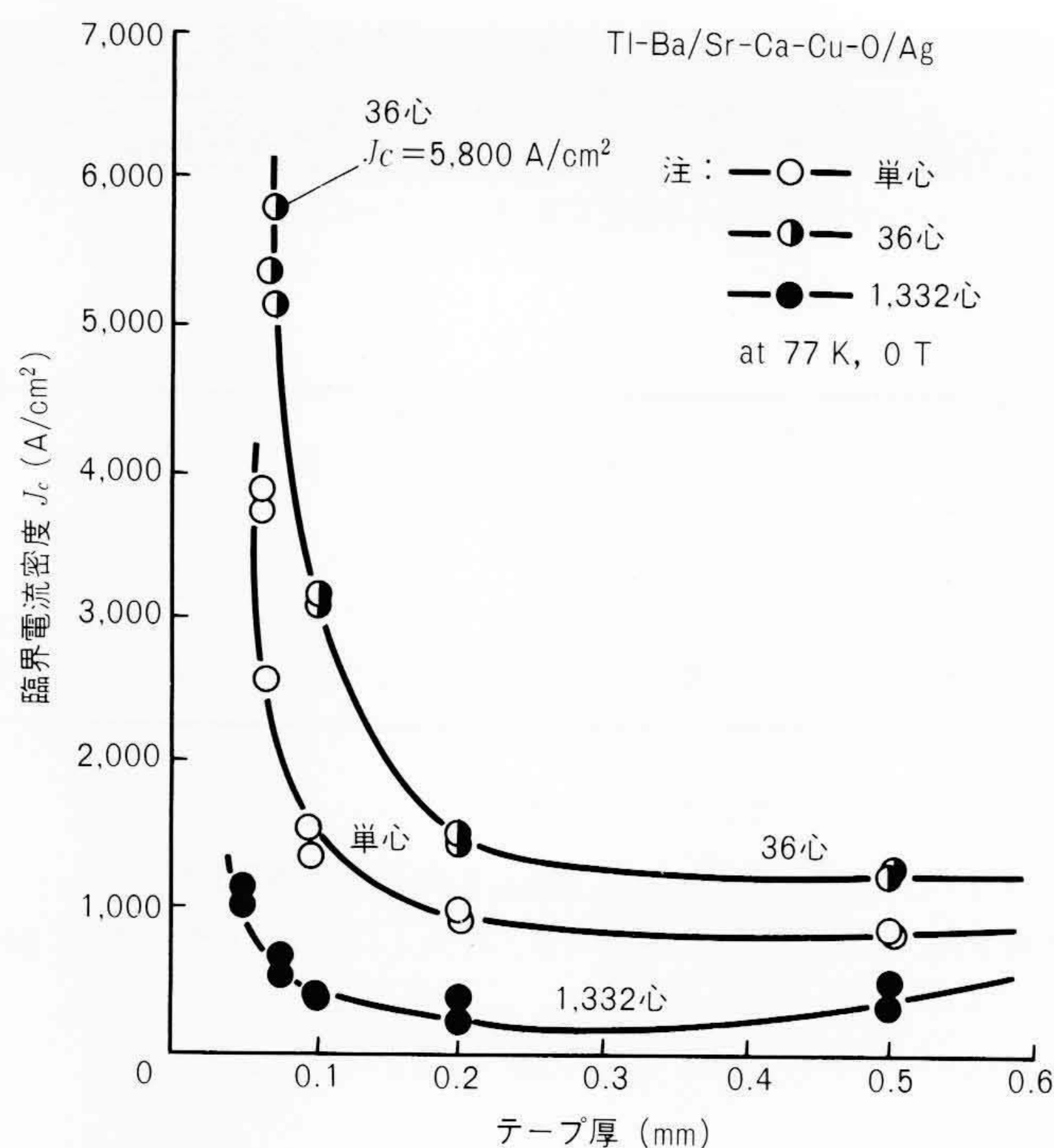


図4 多心テープ状線材のテープ厚と臨界電流密度の関係 テープ厚の薄いほうが J_c 値は向上し、36心の特性が特に良い結果が出ている。1,332心はフィラメントが乱れ特性が低下する。

36心テープ線材の J_c の記録値は5,800 A/cm²と向上しており、その破断面を観察すると単心材よりも緻(ち)密化が進んでいることがわかった。また、1,332心までの多心化をしたものでは、フィラメントがマクロ的にも乱れてしまい、 J_c の最高値は1,100 A/cm²であった。すなわち、適度の多心化は J_c 値自体も改善する効果もあることがわかった。

3.3 界面抵抗

超電導材料の金属材料との接合界面での界面抵抗は、超電導特性自体に大きく影響し、安定化およびパワーリード部の発熱の面から、界面抵抗は小さいほうが望ましい。酸化物超電導材の場合、それに関し不明な点が多いが、YBCO/Agのテープ状線材を用い評価してみた。

その測定方法と結果を図5に示す。銀被覆テープ状線材の中央部に酸化物超電導部だけにクラックを入れ、液体窒素温度で通電し、電圧の発生状況を測定した。分布定数回路を用いて、銀シースと超電導コアとの界面抵抗を評価した。具体的な計算式を次に示す。

$$R_t = (R \cdot r)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

ここに R_t : 全抵抗(Ω), R : シース抵抗(Ω/cm), r : 界面抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)

$$l = 2 / (R/r)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

ここに l : 分流長さ(cm)

界面抵抗の値は、約1 $\mu\Omega\text{cm}$ で従来のV₃Gaテープ線に比べて測定温度が高いこともあるが約2桁(けた)大きい。分流長

さは約1 mmである。

酸化物超電導材の場合、このように界面抵抗は金属系超電導材の場合より大きい。この点を考慮した導体設計、コイル設計が必要となる。

3.4 曲げ特性

酸化物超電導材の場合、銀被覆テープ状線材といってもセラミックス体であり、機械的強度としては、脆(ぜい)性材料的挙動を示す。金属系のNb₃Snの場合、金属間化合物ということで同じく脆性材料であるが、耐ひずみ特性は線材の製作方法により異なり、チューブ法はひずみ量0.2%から特性劣化するが、ブロンズ法では0.8%までの耐ひずみ性があり、クラックが入らない。酸化物超電導体の銀被覆テープ状線材の場合、現状では0.2%以下の曲げひずみより特性劣化しており、耐ひずみ性のある製法検討が望まれる。ただし、コイル化を考えた場合、同径巻きで線材の曲げひずみを小さくするには、線材の厚みを薄くすればよく、その点、テープ状線材の場合薄肉化したほうが J_c 特性も向上しており、コイル巻きに適した線材形状となっている。

3.5 磁場中の特性

酸化物超電導材の場合、最大の関心事は磁場中での特性であり、弱磁場での急激な特性劣化が問題となっている。銀被覆テープ状線材の磁場中での J_c 特性を、薄膜^{12), 13)}、金属系超電導材との比較で図6に示す。イットリウム系薄膜の場合、液

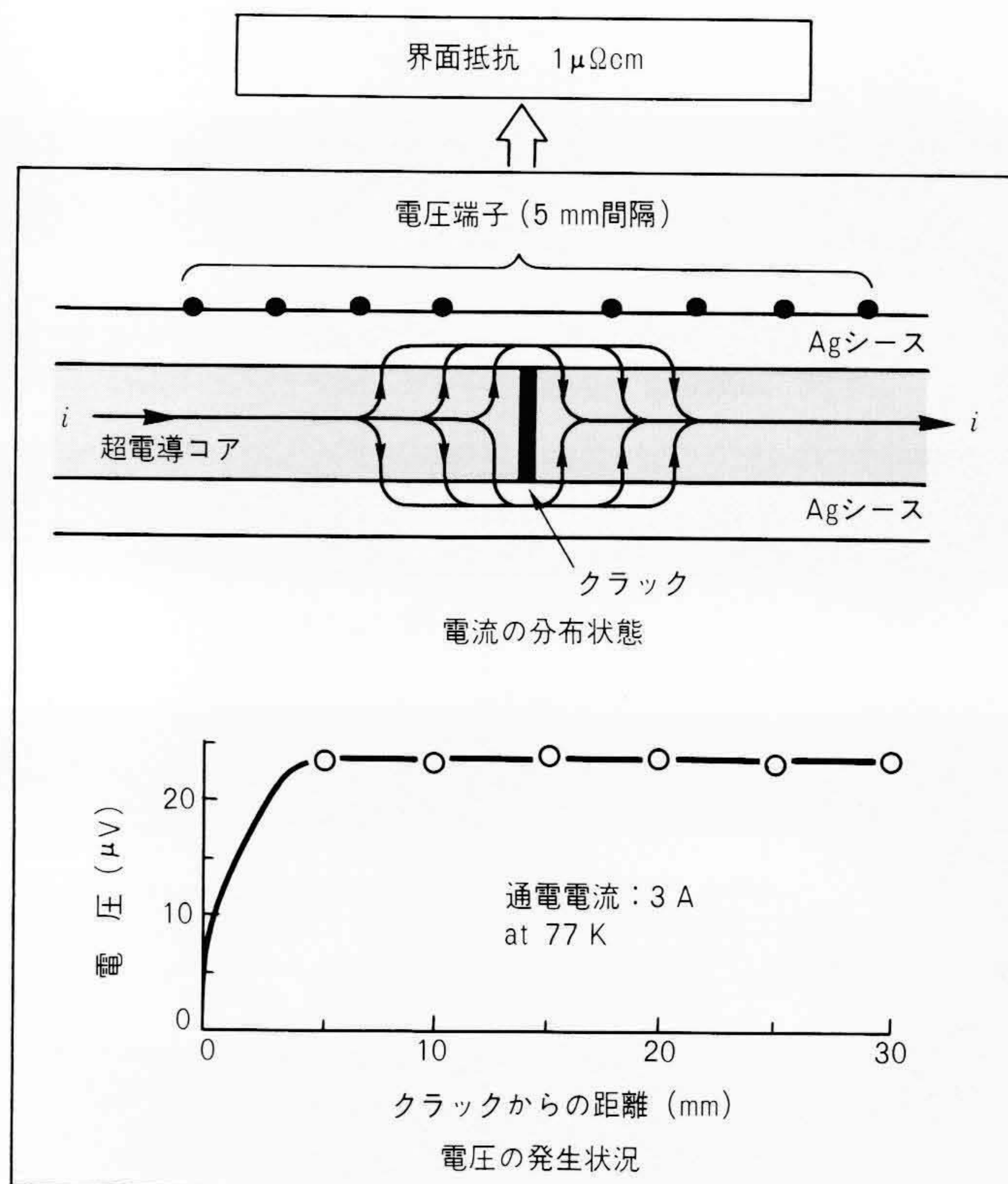


図5 銀シースと超電導体界面の接続抵抗 比較的安定した界面抵抗を示しており、分流長さも1 mmと短い。

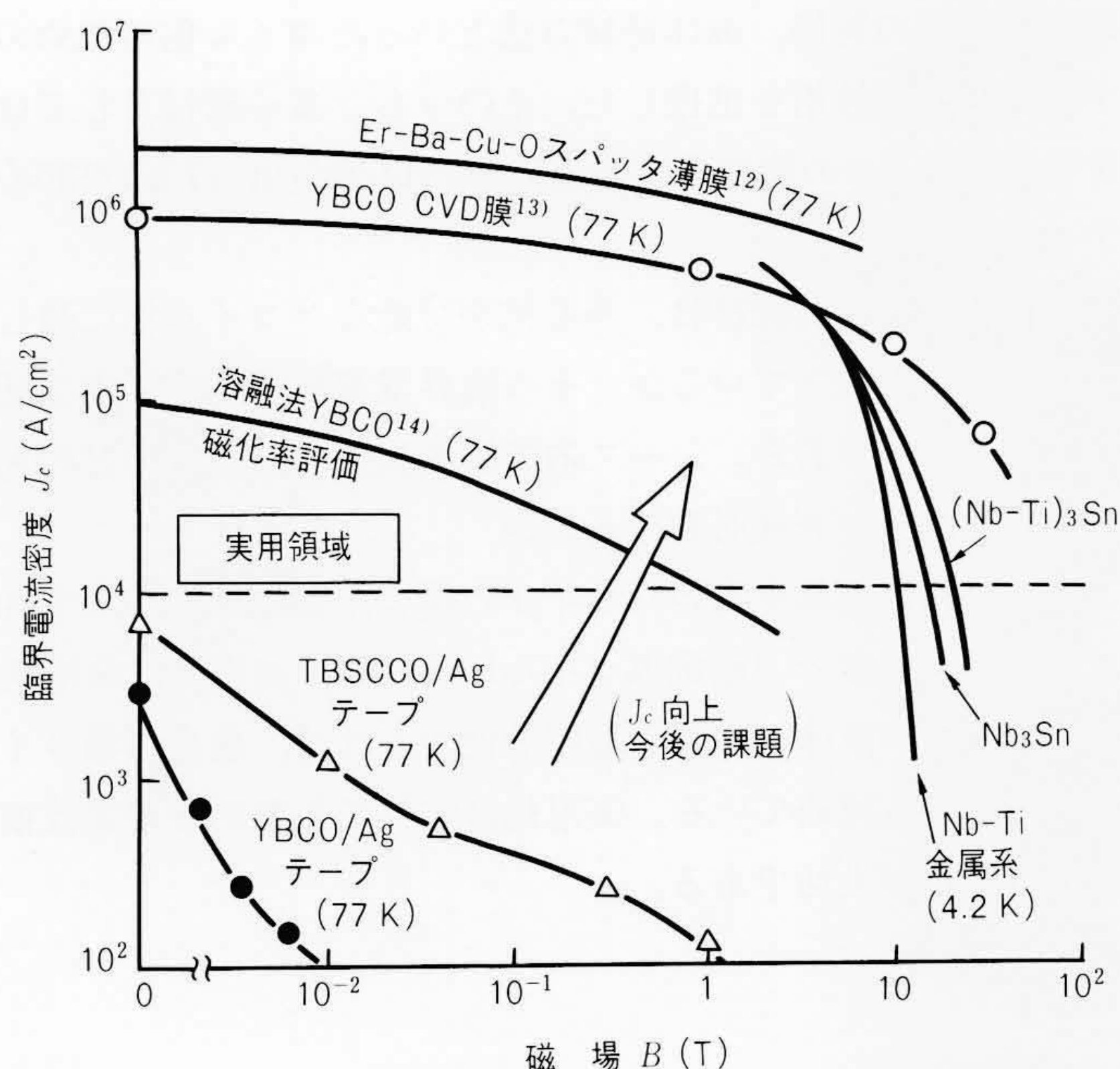


図6 酸化物超電導体の磁場中の臨界電流密度特性 薄膜の J_c 値は77 Kで、金属系4.2 Kの特性を超えている。銀被覆テープ線材の特性はまだ低い、溶融法などで J_c 向上を図ることが今後の課題である。

体室素温度で金属系のヘリウム温度での値を超えており、酸化物超電導体として高磁場特性の能力はあることがわかる。

一方、銀被覆テープ状線材の場合、零磁場での J_c 値が 10^4 A/cm²に達したとはいっても磁場中では劣化が激しい。これは薄膜の場合、単結晶薄膜の特性を測定しているのに対し、テープ状線材の場合は粒界の特性を測定しているからであり、溶融法的手法によって特性改善が可能であることがわかってきている^{14), 15)}。今後、銀シース内で結晶配向処理などを行い、特性の向上を図ることが今後の課題である。

線材化の手法としては、本稿では述べなかったが、薄膜的手法による導体化の可能性もあるが、フレキシブル基板、導体全体としての電流密度の増大、成膜速度などのまったく別の課題を持ち、やはりなんらかのブレークスルーが必要であり、両者どの方法が良いかはまだ決定できる段階にない。

4 コイル特性

導体化した酸化物超電導体をコイル化していくには、先の図1に示した種々の検討すべき要素技術がある。以下に、絶縁とコイル予備試作について言及する。

4.1 酸化物超電導体の絶縁

コイル化を進める方法として、ひずみ劣化の大きい酸化物超電導体を小径に巻線するには、熱処理前のテープ状線材を絶縁材とともにコイル状としその後熱処理を行う、いわゆるW & R法が有効である。しかし、酸化物超電導材の場合、焼結の熱処理温度は高く、絶縁材との反応によって特性劣化する

ることが懸念される。ここでは、各種無機絶縁材種々の特性への影響について調べた。

その結果を図7に示す。酸化物超電導材の場合、焼結熱処理温度が830~930℃と高いため、絶縁材種々としては無機系の物質となる。ここではMgO、ZrO₂、SiO₂およびAl₂O₃を例にとり、その粉末を銀被覆テープ状線材の表面に塗布した状態で熱処理を行い、その後超電導特性を評価した。酸化物超電導体としては、YBCO/Ag、TBCCO/Agのテープ状線材を用いた。臨界温度の測定結果では、いずれもYBCO/Agで91 K、TBCCO/Agで104~107 Kであり、塗布なしの場合とほとんど変化していなかった。しかし、臨界電流密度についてはYBCO/Agの場合は塗布材質種々の影響が大きく、MgOでは特性劣化はほとんどないが、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂の順に特性劣化は激しくなり、SiO₂では J_c は0に近い。これはYBCOの場合、焼結温度が銀の融点に近い910℃で長時間かけたために、銀を通過して反応が生じたためで、Al₂O₃、SiO₂では超電導相のY₁Ba₂Cu₃O_yが緑色絶縁体のY₂Ba₁Cu₁O₅にほとんど変化していた。TBCCOの場合には、焼結温度が845℃と低いこともあり、無機絶縁粉を塗布してもほとんど特性は劣化していない。

このように酸化物超電導材の場合、化学反応に敏感であり、その点を配慮した絶縁処理が必要である。

4.2 コイル試作

コイルの予備試作として、W & R法によって、TBSCCO/Agテープ線材をソレノイド巻きしたコイルを作製してみた。

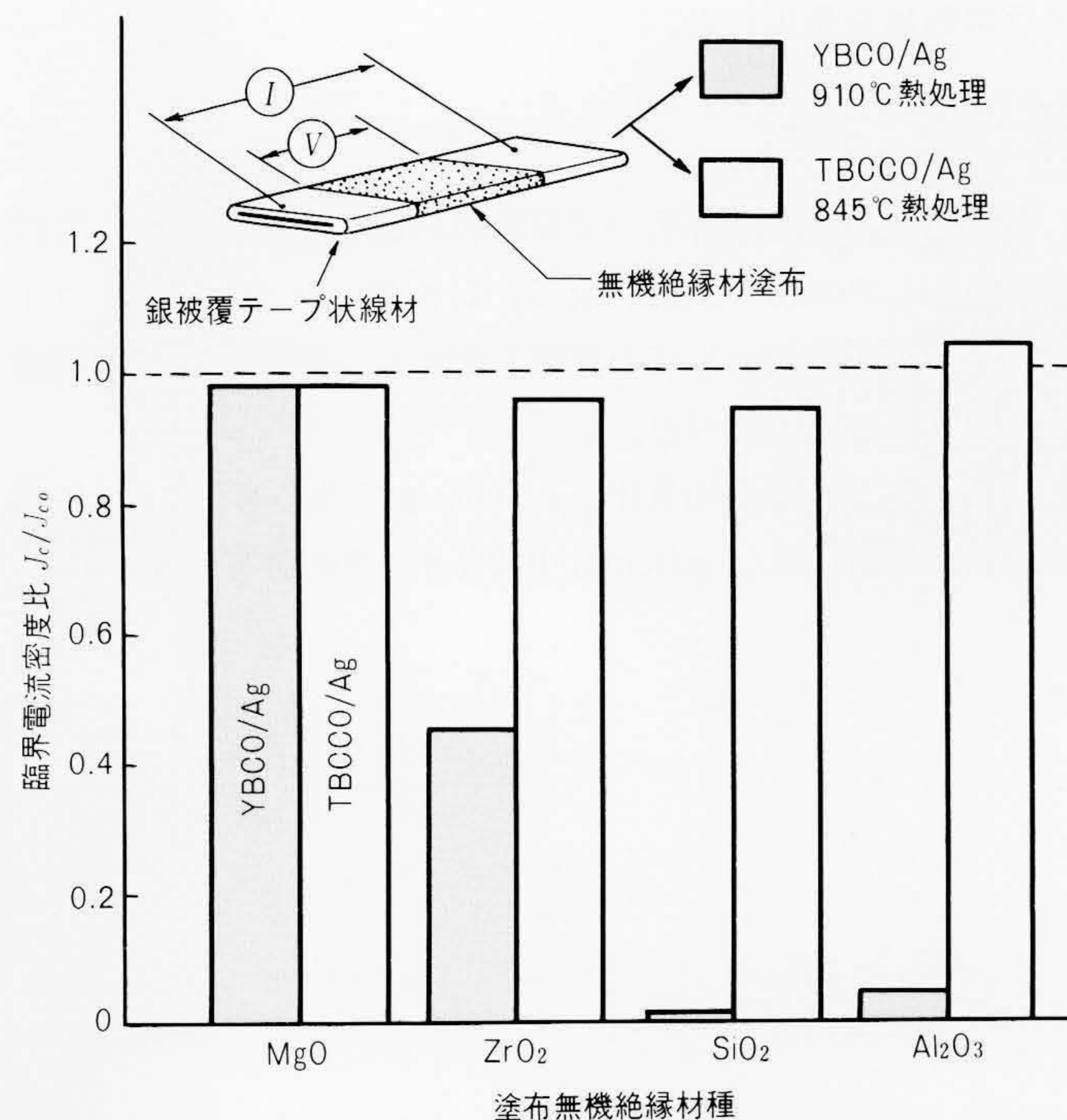


図7 銀被覆テープ状線材の超電導特性に及ぼす無機絶縁材塗布の影響 酸化物系高温超電導体は化学反応に特に敏感で、高温で銀シースを通して絶縁材と反応する。MgOをベースとした絶縁材開発が必要である。

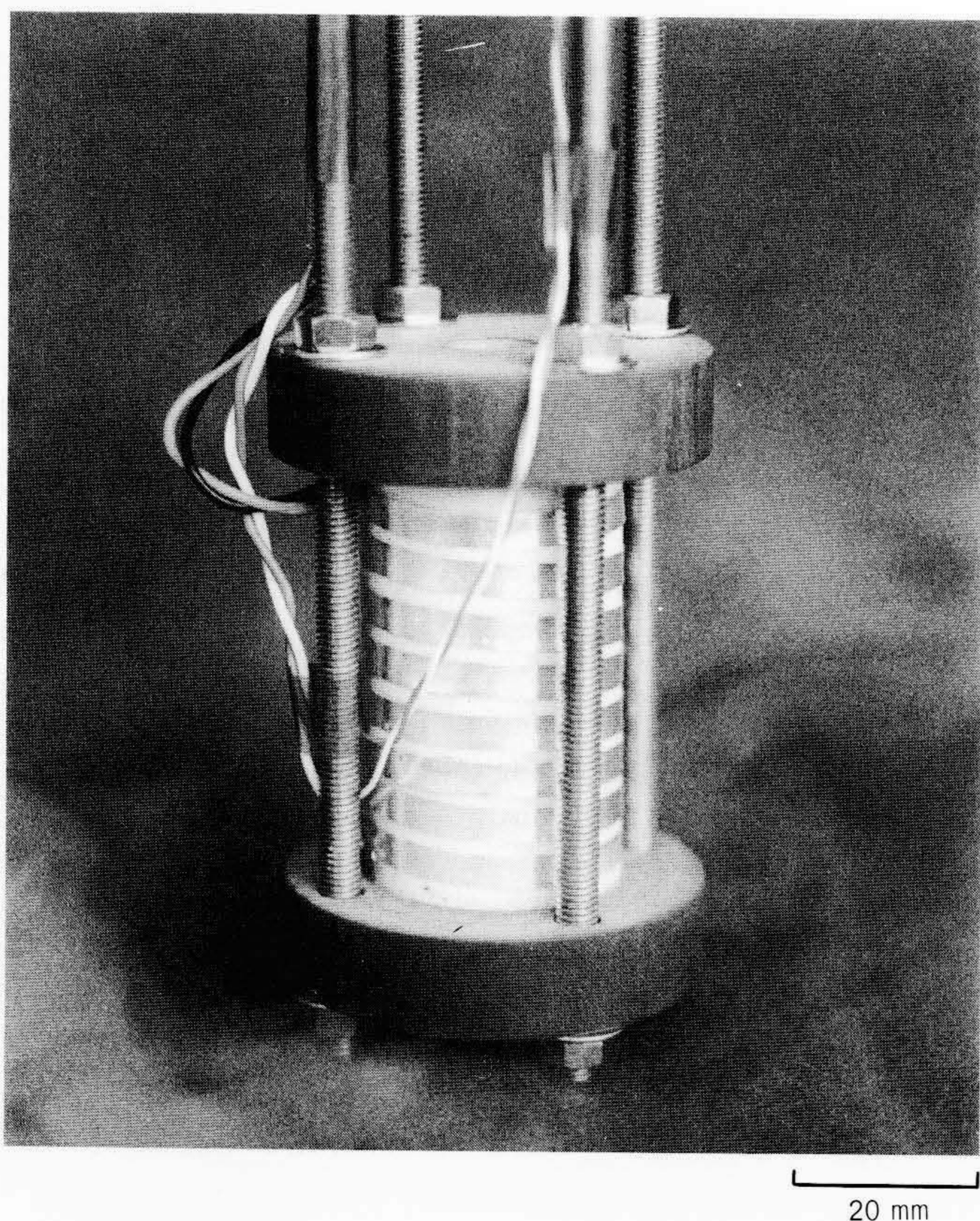


図8 銀被覆テープ状線材で試作したコイルの外観 MgO円筒に巻き付けたW & R法のソレノイドコイルの予備試作品である。

その外観を図8に示す。MgOの $\phi 30$ mmの巻棒の周囲に10ターン巻き付けコイル状としたもので、液体窒素中で数ミリテスラの磁場を発生した。

5 結 言

銀被覆酸化物超電導テープ状線材の臨界電流密度が、零磁場であるものの 10^4 A/cm²(at 77 K)を超えたことから、コイル化への要素技術としての課題を例記し、銀被覆テープ状線材の現状について述べた。

10 mオーダの長尺均質化、1,300心までの多心化、銀/超電導体間の界面抵抗 ($1 \mu\Omega$ cm)、0.2%オーダの許容曲げひずみ、

磁場中特性の評価、導体絶縁方法といったコイル化のための予備的な要素技術を把握した。そのうち、多心線材としては世界最高レベルの臨界電流密度 $5,800$ A/cm²(at 77 K)を36心テープ材で達成した。

銀被覆テープ状線材は、多心化が可能などコイル化に適した導体構造となっているが、その臨界電流密度が磁場中で低いことが問題である。シース内で結晶配向化を図るなどの大幅な特性改善が今後必要である。

酸化物超電導体を用いたコイルの場合、常識的になってきた液体窒素温度での超電導コイル以外にも、高安定、交流向きのコイル、液体ヘリウム温度で使用すれば、超高磁場コイルの可能性も秘めている。実用化に向けて基礎的な要素技術の積み重ねが大切である。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz, et al. : Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B64-2, 189(1986)
- 2) K. Kishio, et al. : Chem. Lett., 429(1987)
- 3) M. K. Wu, et al. : Phys. Rev. Lett., 55, 908(1987)
- 4) H. Maeda, et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209(1988)
- 5) Z. Z. Sheng, et al. : Phys. Rev. Lett., 60, 937(1988)
- 6) 石上：日立電線における超電導技術の開発状況，工業材料，Vol.35-12, 103(昭62)
- 7) 清藤，外：銀シースした酸化物高温超電導線材の特性，日立電線，No.7, p.7~12(昭63-1)
- 8) 清藤，外：銀被覆テープ状酸化物超電導線材の高 J_c 化，日立電線，No.8, p.45~50(平1-1)
- 9) T. Matsumoto, et al. : ISTEC Workshop on Superconductivity('89-2), 111.
- 10) 松本，外：高温超電導体の線材化と高電流密度化，日立評論，71, 7, 665~671(平1-7)
- 11) E. W. Collings : Cryogenics, 28, 724(1988)
- 12) T. Aida, et al. : Proc. of 1st ISS, Aug. 593(1988) Nagoya
- 13) Y. Watanabe, et al. : J. Appl. Phys. Lett., 54-6, 575(1989)
- 14) M. Morita, et al. : NSMF NEWS, No.10(1988-12), 15
- 15) S. Jin, et al. : Appl. Phys. Lett. 52, 13(1988)