

イットリウム系超電導線材の開発

鈴木 賢次* 富田 優*

Development of Y-system High Temperature Superconducting Wire For Railway Electric Power Applications

Kenji SUZUKI Masaru TOMITA

The expectations of the electric power application of the Y-system high temperature superconducting (HTS) wire are high because of not only its higher mechanical properties but also its high critical densities in higher magnetic fields, compared with the Bi-system HTS wire. We developed not only a Y-system HTS wire but also a method for transforming it into the one usable in its AC/DC application which has been so far hindered by its large dissipation in varying magnetic fields and its little tendency to delaminate. Then, methods for scribing its superconductive layer, etc. by a yttrium aluminum garnet (YAG) laser, and annealing it afterwards were developed.

キーワード：高温超電導線材，レーザ加工，交流損失，剥離特性

1. はじめに

高温超電導線材は、イットリウム (Y) 系超電導線材 (YBa₂Cu₃O_{7-x} Coated Conductor (YBCO)，臨界温度 93K) とビスマス (Bi) 系超電導線材 (Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{8+x} (BSCCO)，臨界温度 110K) に大別される。鉄道総研においても、高温超電導技術の鉄道応用として、超電導き電ケーブル^{1) 2)}、超電導コイル³⁾、超電導フライホイール⁴⁾、車両用超電導変圧器^{5) 6)}などの開発が進められている。Bi 系超電導線材は、線材面に結晶軸の c 軸が垂直に配向する 1 軸配向が臨界電流密度 (Jc) 向上に大きな効果があることから結晶の劈開性を利用して圧延加工と熱処理によって作製する技術が開発され⁷⁾、すでに商業化されている。一方、Y 系超電導線材は、1 軸配向のみでは Jc 向上が不十分であり、面内で 2 軸配向したイオンビームアシスト蒸着法 (IBAD: Ion Beam Assisted Deposition)⁸⁾ による中間層や配向金属基板⁹⁾ を形成し、10-40mm 幅の金属テープ上に中間層、超電導層、安定化層を順番にヘテロエピタキシャル薄膜を成膜する方式をとっている。Y 系超電導線材は Bi 系超電導線材に比べ、高機械強度、磁場中で良好な通電特性を持つなどのメリットを持ち合わせており、2000 年代前半から日米で国家プロジェクトとして開発が行われてきた^{10) 11) 12)}。

一方、Y 系超電導線材の実使用においては、以下の課題が明らかになっており、鉄道総研においても、これら課題の解決に取り組んでいる。一つ目は、Y 系超電導線材は構造的に、線材幅方向、長さ方向の異方性が大きく、ソレノイド巻き線の際、エッジワイズ曲げ応力が大きくなる。その低減のため、線材幅を狭くすることが求めら

* 材料技術研究部 超電導応用研究室

れている (線材幅は、Bi 系超電導線材 (約 4mm 幅) との置き換えの容易性から 4 ~ 5mm 程度)。二つ目は、Y 系超電導線材に交流電流または交流磁場を印加するとエネルギーの損失 (交流損失) が発生する課題である。例えば、12mm 幅、340A @ 77K の Y 系超電導線材を、20mT、50Hz の変動磁界下に配置すると、1W/m にもなる損失が発生するとの報告もある¹³⁾。応用機器は、通常数百 m、数 km の超電導線材の巻き線で構成されることを勘案すれば、大きな冷却負荷が予想され、冷凍機などの冷却機器の大型化が懸念される。交流損失の低減のため、線材を細線化加工することが求められている。また、直流の応用機器においても、電流が変化する際に、Y 系超電導線材は変動磁界を経験し、同様に交流損失が発生するので、無視できない課題である。

本報告では、Y 系超電導線材の製作、線材を実用に供するための課題解決に向け、必要なレーザ及び熱処理を用いた切断や細線化など後加工技術の開発について述べる。

2. Y 系超電導線材の製作

Y 系超電導線材は、使用の際には、磁界中で通電され、特に高磁界中では、急激に Jc が低下するため、この改善が必要である。超電導層の成膜法として、パルスレーザ蒸着法 (PLD: Pulsed Laser Deposition)、化学気相蒸着法 (CVD: Chemical Vapor Deposition)、有機金属堆積法 (MOD: Metal Organic Deposition) などいくつかの手法があるが、中でも、大型の真空容器が不要で低コストが見込める超電導線材の作製方法としてトリフルオロ酢酸 (trifluoroacetate) 塩を用いた TFA-MOD 法がある¹⁴⁾。ここでは、Cu 塩とナフテン酸を用いた改良型 TFA-MOD 法によ

特集：材料技術

り、YBCO 原料溶液にサマリウム (Sm) を混合し、Y 系高温超電導線材を製作し、磁場中特性の改善を試みた。

2.1 作製方法

原料溶液は、Y, Sm および、バリウム (Ba) の TFA 塩と、Cu ナフテン酸塩を、組成比が (Y, Sm) : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 となるように混合した。このように調整された SmBCO 溶液は、1.25 ~ 30vol% の割合で YBCO 溶液と混合し、SrTiO₃ 単結晶上にスピコーティング法により塗布した。これに二段階の熱処理を行うことで超電導膜を結晶化させた。はじめに、酸素ガス流中において 2°C/min で 400°C まで加熱することで、塗布膜中の有機金属塩を熱分解させ、(Y, Sm) BCO 前駆体膜を作製した。次に、この前駆体膜をアルゴン / 酸素混合ガス流中において 775°C で 1 時間保持し超電導膜を作製した。このとき、水蒸気分圧 (P(H₂O)) は 4.2vol%，酸素ガス分圧 (P(O₂)) を 0.1 vol% とした。775°C で保持した後、再びアルゴン / 酸素混合の乾燥ガスを流し冷却後、500°C で酸素アニール処理を行った。

2.2 超電導特性評価

作製したサンプルについて、レーザにより幅 100μm、長さ 500μm にバターニング加工を行い、直流四端子法で 77K, 0 ~ 7T における J_c 特性を測定した。

図 1 に 5% 及び 30%Sm 元素を添加した場合の 77K における磁場中での臨界電流密度特性の測定結果を示す。図 2 に磁場中での Sm 元素添加量と J_c の関係を示す。5 ~ 10% の添加量では YBCO より高磁場で J_c が向上する傾向が見られた。しかし、30% まで添加すると a 軸配向の割合が増加し、J_c が低下した。また、透過型電子顕微鏡等の観察の結果から、Sm は YBCO に固溶しており膜基板界面に多く分布していることが明らかになった。YSmBCO の高磁場での特性向上の要因は明らかでないがこのような組成ゆらぎが影響している可能性がある。

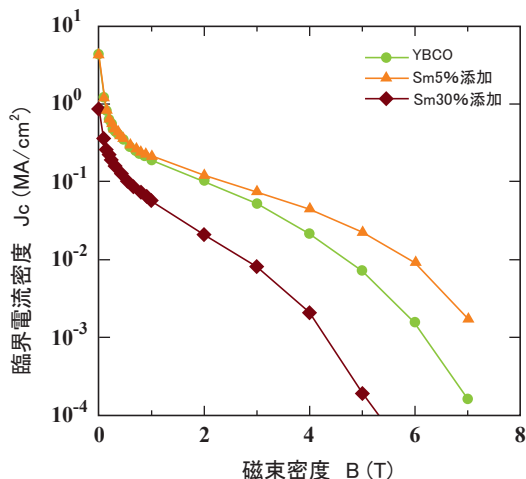


図 1 磁場中での臨界電流密度特性

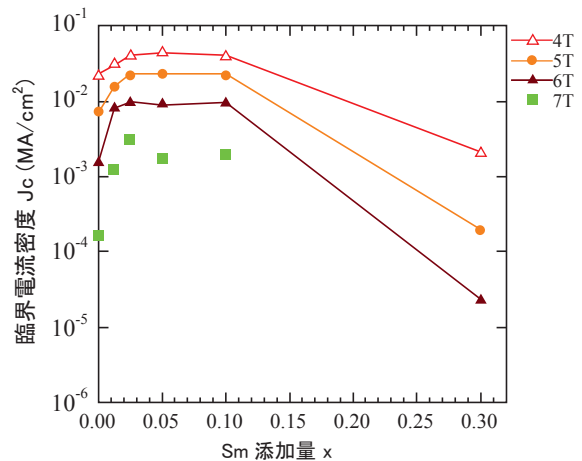


図 2 Y_{1-x}Sm_xBCO 線材の Sm 元素添加量 x と臨界電流密度の関係

3. レーザによる加工技術

Y 系超電導線材を実使用する際には、エッジワイズ曲げ応力や交流損失の課題が明らかになっている。これら課題解決のため、レーザによる加工技術開発について述べる。

図 3 に本研究で使用した線材加工装置を示す。レーザ波長が短いほど集光径が絞れることと 300 ~ 400nm の波長領域で線材を構成する銀のエネルギー吸収率が向上することから、波長 355nm の YAG (イットリウム、アルミニウム、ガーネット) 3 倍波のレーザを選択した。ネオジム (Nd) 添加の YAG 結晶をレーザダイオード (LD) で励起することにより、YAG 基本波レーザ (1064nm) が発生する。その後、非線形の光学素子を通過することにより、第 3 高調波 (355nm) のレーザが出力され線材がリールトゥーリール (RTR) 方式で加工できる構成になっている。レーザの照射エネルギーや線速を調整すれば、Y 系超電導線材の切断や細線化が可能である。図 4 に切断と細線化 (マルチフィラメント化) を施した加工サンプルの模式図と写真を示す。

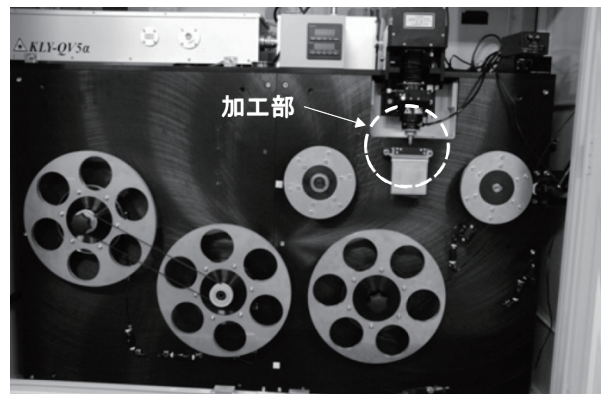


図 3 線材レーザ加工装置

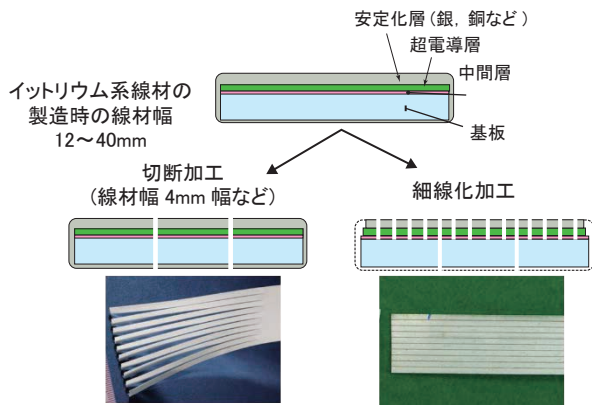


図4 イットリウム系超電導線材の後加工

3.1 レーザ切断

3.1.1 レーザ切断加工方法

切断対象サンプルには、IBADによる基板上に作製されたY系超電導線材¹⁵⁾を用いた。基板の構造は、Ag20 μ m/YBa₂Cu₃O_{7-x}1.2 μ m/CeO₂0.4 μ m/Gd₂Zr₂O₇0.8 μ m/ハステロイC276100 μ mである。切断加工に用いたパラメータを表1に示す。

表1 レーザによる切断条件

周波数 (kHz)	エネルギー (W)	線速 (mm/sec)	照射径 (μ m)	分割数
10	4.0	2	20	2

3.1.2 超電導特性評価

切断加工による超電導特性への影響評価のため、四端子法による臨界電流(Ic)の測定(77K(液体窒素中)、電界基準1 μ V/cm)及び、THEVA社製のテープスター(印加磁場20mT)を用いた¹⁶⁾。テープスターとは、液体窒素で冷却された超電導線材を定常磁場中に進入させ、その際に誘導される電流が作る磁界をホール素子により検知し、欠陥の有無などを評価する装置である。

図5にテープスターによる切断前のY系超電導線材の磁界侵入状況を示す。明るい部位は、測定磁界が小さく、暗い部位は測定磁界が大きいことを示している。ND1, ND2のサンプルは、超電導のシールド効果により、線材の幅方向中央部まで外部磁界が侵入していない。一方、D1, D2サンプルでは、点線部付近に磁界の侵入があり、超電導特性が低下する欠陥が存在することがわかる。これらの線材について切断加工を行い、前後のIcを測定した結果を表2に示す。ND1, ND2は、切断前Icと2分割切断後の合計Icを比較すると、1~2%の低下であり、レーザーによる熱影響はほとんどなく切断されていることがわかる。一方、欠陥の存在したD1, D2においては切断によるIcの低下率が大きい。これは、切断前には、通電電流が超電導状態の場所に分流し欠陥を

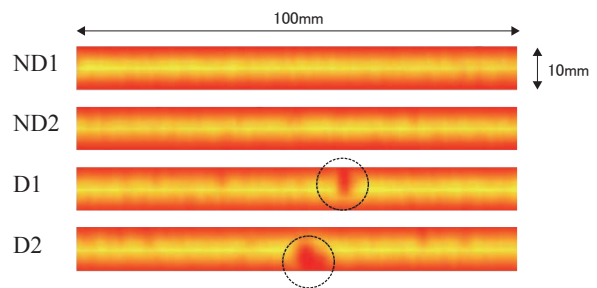


図5 切断前の線材の表面磁界測定結果 (印加磁界20mT, 77K)

表2 切断前後のIc測定結果

サンプル名	切断前		切断後	
	Ic (A)	合計Ic (A)	各Ic (A)	Ic低下率 (%)
ND1	222.0	216.8	114.0	2.3
			102.8	
ND2	237.8	233.3	118.5	1.9
			114.8	
D1	186.0	165.0	48.0	11.2
			117.0	
D2	164.0	143.5	122.0	12.5
			21.5	

迂回¹⁷⁾していたが、切断後には迂回経路がなく、Icの合計が低下したと推定される。Y系超電導線材のレーザー切断においては、加工条件だけでなく、切断前の幅方向の超電導特性把握も重要となる。

3.2 レーザ細線化

3.2.1 レーザ細線化方法

ここでは、交流損失のうち、超電導線材中にピン止めされた磁束の運動に起因する磁化損失の低減に有効な細線化について述べる。

細線化加工のサンプルには、3.1節と同様に、IBAD基板上に作製されたY系超電導線材を用いた。細線化加工に用いたレーザー照射条件を表3に示す。

表3 レーザによる細線化加工条件

レーザー照射条件	①幅狭	②幅広	③傾斜
繰り返し周波数 (kHz)	30	30	30
エネルギー (W)	2.4	2.4	2.4
線速 (mm/sec)	6	6	6
照射径 (μ m)	20	50	20
照射角度 (度)	0	0	35

3.2.2 超電導特性評価

加工による超電導特性への影響評価として、①の条件にて加工したサンプルを四端子法による臨界電流測定(77K(液体窒素中)、電界基準1 μ V/cm)及び磁気光学

特集：材料技術

イメージング法¹⁸⁾による観察を行った。さらに、交流損失の低減効果を確認するため、鞍型ピックアップ法¹⁹⁾により、磁化損失の測定を行った。

図6に10mmの線材幅に対して、20分割加工したサンプルの外観写真を示す。図7には、10分割加工したサンプル表面の磁界分布を磁気光学イメージング法により可視化した磁気光学像を示す。本手法では、冷凍機で冷却された線材を定常磁場中に配置し、その際に誘導される電流が作る磁場を磁気光学膜により観察することで、欠陥の有無などを評価できる。明るい部位が高磁界領域で暗い部位が低磁界領域である。レーザー照射部を除き、各フィラメントの超電導特性に大きな低下のないことがわかる。表4に20分割加工サンプルのIc測定結果を示す。加工前に比較し、Icが11%程度低下しており、レーザーの照射径から想定される面積減少3.6%よりも大きい。原因として超電導電流の迂回経路が細線化によって制限されたことなどが考えられる。

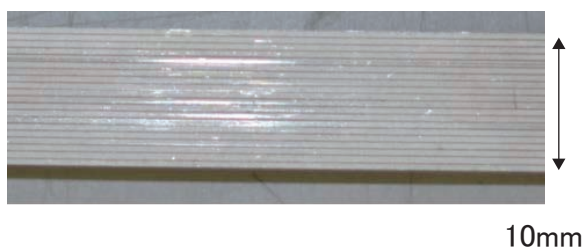


図6 細線化加工した線材の外観写真(20分割)

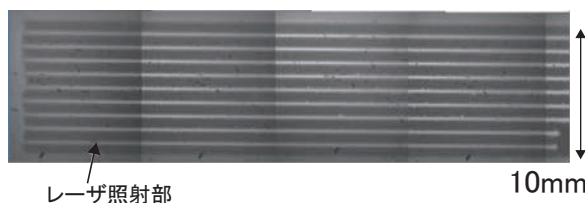


図7 細線化加工線材の磁場侵入観察結果(10分割, 印加磁場 20mT, 40K)

表4 細線化(20分割)前後のIc測定結果

サンプル	加工前 Ic (A)	加工後 Ic (A)	Ic 低下率 (%)	分割数	寸法 (cm × cm)
1	260	230	11.5	20	10 × 1
2	257	228	11.2	20	10 × 1

3.2.3 磁化損失評価

細線化加工したサンプルについて、鞍型ピックアップ法にて磁化損失を測定した。図8に結果を示す。無加工のサンプルと比較し、理論通りに10分割加工サンプルで1/10、20分割加工サンプルで1/20に低減することを確認した。

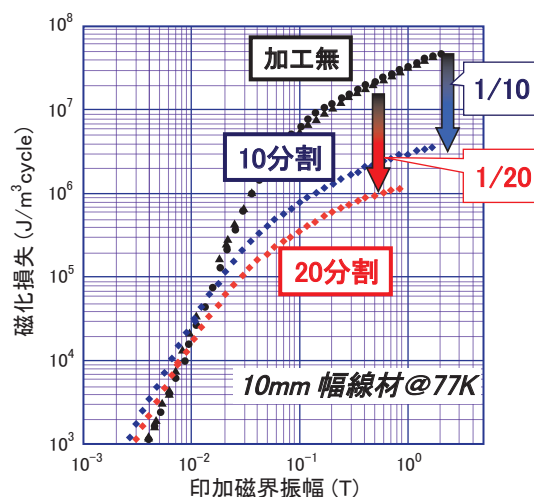


図8 磁化損失測定結果²⁰⁾

3.3 フィラメント間抵抗制御技術

交流損失には、先に述べた磁化損失のほか、フィラメント間の導通によって発生する常電導電流に起因する結合損失がある。線材長が長くなると、フィラメント間の抵抗が低下し、この損失が増加する。3.2.1で加工したサンプルについてフィラメント間抵抗を測定したところ、 $10^{-3} \Omega$ であった。この抵抗値は、電力用の超電導ケーブルへの適用に対し十分高い値²¹⁾であるが、その他の応用機器では必ずしも十分ではない。図9に表3の照射条件①にて加工した断面組成マッピング像を示す。その結果、基板材料である Hastelloy (Ni合金) がレーザー加工によって盛り上がり、フィラメント間でのブリッジングが観察された(丸点線部)。この加工により発生した溶融物等が抵抗低下の要因と推定し、酸化熱処理による高抵抗化を検討した。

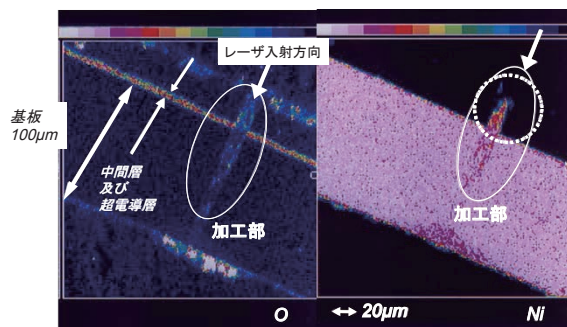


図9 加工サンプルの断面組成マッピング²²⁾(レーザー照射条件①)

3.3.1 熱処理及びレーザー加工条件

超電導層の分解や超電導層と中間層の反応防止の観点から熱処理温度を、700℃とした。この条件で図9で観察された溶融物に、10µm厚の酸化層(NiOやCr₂O₃)を生成するためには、酸化反応速度から、500~380000時間を要することが推定された。そのため、

残留する溶融物等の量を低減する対策を検討し、レーザー照射条件の変更を行った。従来の幅狭条件 (①), 照射径を大きくした幅広条件 (②), 照射角を 35 度とした傾斜条件 (③) の計 3 条件 (表 3) により細線化加工を行ったのち、酸素雰囲気中で熱処理を行った。

3.3.2 フィラメント間抵抗評価

酸素雰囲気中の熱処理における、熱処理時間とフィラメント間抵抗の関係を図 10 に示す。熱処理前サンプルにおいても、幅狭条件よりも幅広条件のレーザー加工サンプルの抵抗値の方が 2 桁高い。幅広条件のレーザー加工サンプルでは、10 時間の熱処理で抵抗値が 2 桁向上した。傾斜条件のレーザー加工サンプルを 10 時間熱処理すると、他条件よりも大幅に高い 20 ~ 50 Ω の抵抗値を得た²³⁾。幅広照射条件における抵抗値の熱処理時間依存性は、レーザーの照射条件の改良によってドロスの量が低減され、酸化物の生成割合が向上したためと考えられる。

また、傾斜条件の熱処理後のサンプルは、抵抗特性が 60K から 300K の間で、温度の影響を受けなかった。酸化物は、通常負の温度特性を示すため、現状では酸化物の生成が部分的であることを示している。ハステロイ C 276 の組成は、Ni: 57 重量%, Cr: 16 重量%, Mo: 16 重量% 等である。この中では Ni が最も酸化しやすく、ドロスの酸化物層からは、Ni の含有を確認しているが、他の元素については未確認である。

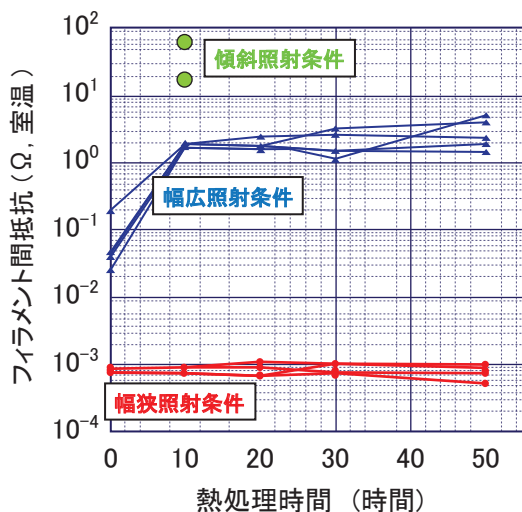


図 10 フィラメント間抵抗の熱処理依存性²²⁾

4. 剥離特性向上技術

Y 系超電導線材は、基板がハステロイ製であるため高強度である一方で、積層構造に起因した剥離 (図 11) の問題が指摘されており、Y 系超電導線材の作製プロセスおよび、巻き線段階で様々な剥離特性の改善の取り組みがなされている^{24) 25) 26)}。本研究では、この対策として、電着によってポリイミド層を付加し剥離を防止する検討

を行った²⁷⁾。

電着対象サンプルには、IBAD 基板上に作製された Y 系超電導線材を用いた。構造は、Ag 2μm/YBa₂Cu₃O_{7-x} 1μm/ LaMnO₃ (30 nm)/MgO (40 nm)/Y₂O₃ (7 nm)/Al₂O₃ (80 nm)/ハステロイ C276 100μm である。電着による超電導特性への影響の評価として、四端子法により臨界電流測定 (I_c, 77 K (液体窒素中), 自己磁場, 電界基準 1μV/cm) を用いた。図 12 にポリイミド電着した Y 系超電導線材の断面写真を示す。電着により、ほぼ均一のポリイミド厚さが得られた。図 13 には、電着前後で Y 系超電導線材の液体窒素中での I_c 測定結果を示す。ほぼ同等の I_c 値であり、劣化なく電着処理が行えることがわかった。剥離防止対策の一手法として、活用が期待できる。



図 11 Y 系超電導線材の剥離事例

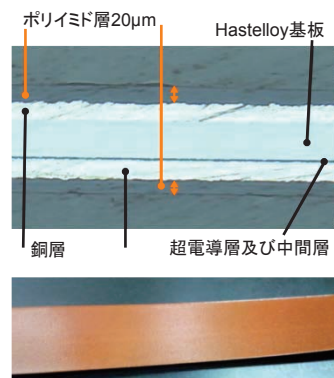


図 12 ポリイミド電着した Y 系超電導線材の断面写真 (上) と外観写真 (下)

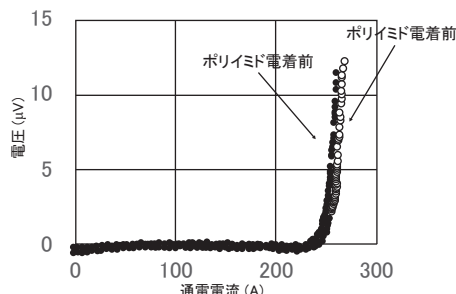


図 13 ポリイミド電着前後の Y 系超電導線材の I_c 測定結果

5. おわりに

Y 系高温超電導線材の製作を行い、Sm 元素の添加に

特集：材料技術

より、高磁場での J_c 特性の向上を確認した。

超電導特性が低下しない後加工技術として、レーザによる線材の切断、細線化加工を行った。細線化サンプルについて、磁化損失を測定したところ、分割数に比例した損失の低減を確認した。また、結合損失の低減の方策としてフィラメント間抵抗を酸化熱処理によって制御できることを確認した。剥離特性向上技術として、ポリイミド電着を行い、超電導特性の低下のないことを確認した。

これらの技術は、Y系超電導線材を、鉄道用き電ケーブルをはじめとする現在開発中の応用機器に適用する際に有効であり、今後、必要に応じ活用していく。

謝辞

本研究においては、旧公益財団法人国際超電導産業技術研究センター及び関係者の皆様の支援に感謝致します。

文献

- 1) 富田ら：鉄道用超電導ケーブルの適用性評価，鉄道総研報告，Vol.28，No.2，pp.53-58，2014
- 2) 富田ら：スタック状に構成した超電導ケーブルの臨界電流特性評価，第92回秋季低温工学・超電導学会講演概要集（2015）p149
- 3) 水野ら：希土類系高温超電導線材を用いた起磁力700kA実機大コイルの開発，鉄道総研報告，Vol.31，No.1，pp.5-10，2017
- 4) 山下ら：超電導フライホイール蓄電システムの信頼性検証と鉄道への応用，鉄道総研報告，Vol.31，No.1，pp.47-52，2017
- 5) 上條ら：超電導主変圧器の実用化に向けた交流損失低減と冷却特性向上，鉄道総研報告，Vol.23，No.11，pp.23-28，2009
- 6) 上條ら：低交流損失 Bi-2223 超電導線の開発，第74回秋季低温工学・超電導学会講演概要集（2006）p108
- 7) S. Kobayashi, et al “Controlled over pressure processing of Bi2223 long length wires,” IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 2534-2537.
- 8) Y. Iijima, et al : “Inplane aligned $YBa_2Cu_3O_7$ thin-films deposited on polycrystalline metallic substrates,” Appl.Phys. Lett.60 (1992)769-771.
- 9) D.P.Norton et al: “Epitaxial $YBa_2Cu_3O_7$ on biaxially textured nickel (001) : An approach to superconducting tapes with high critical current density,” Science274 (1996) 755-757.
- 10) 塩原ら，REBCO 高温超伝導線材の開発，日本金属学会誌 第80巻第7号（2016）406-419
- 11) K. Kakimoto et al: “Long RE123 coated conductors with high critical current over 500 A/cm by IBAD/PLD technique,” Physica C 471(2011) 929-931.
- 12) Zhang Y et al: “Progress in production and performance of second generation (2G) HTS wire for practical applications IEEE Trans. Appl. Supercond.”, 2014 24 7500405.
- 13) Francesco Grill and Anna Kario, “How filaments can reduce AC losses in HTS coated conductors :a review” , Supercond. Sci.Technol (2016) 083002.
- 14) 青木ら：改良型 TFA-MOD による YBCO 線材の臨界電流値向上に関する検討，低温工学 40（2005）64-68
- 15) 衣斐ら：マルチブルーム・マルチターン PLD 法による高 I_c YBCO 長尺線材，低温工学 40（2005）585-590
- 16) S Furtner et al : “Reel-to-reel critical current measurement of coated conductors” Supercond. Sci. Technol. (2004) 17 S281.
- 17) K. Koyanagi et al : “Measurement of local current flow around transverse defects in YBCO film by use of scanning SQUID microscope,” Physica C 445-448 (2006) 677-681.
- 18) T. Machi et al: “Development of a magneto-optical imaging equipment for long length 2G-HTS tapes,” Physica C 445-448 (2006) 673-676.
- 19) M. Iwakuma et al , “Theoretical investigation on the detection ratio of the magnetization in superconducting wires by a saddle-shaped pick-up coil” Supercond. Sci. Technol. (2003) 16 545.
- 20) K. Suzuki et al: “Development of scribing process of coated conductors for reduction of AC losses” Physica C 468 (2008) 1579-1582.
- 21) 雨宮ら：YBCO 超伝導送電ケーブルの交流損失低減，第75回秋季低温工学・超電導学会講演概要集（2006）p298
- 22) K. Suzuki et al: “Development of a laser scribing process of coated conductors for the reduction of AC losses” , Supercond.Sci.Technol (2007) 822-826.
- 23) 鈴木ら，特許第 4777749 号，低交流損失酸化物超電導導体の製造方法，2011
- 24) I. Kesgin et al: “Influence of superconductor film composition on adhesion strength of coated conductors” , Supercond. Sci.Technol (2016) 015003.
- 25) K. Mizuno et al: “Fabrication of 5 T magnet 2G wires directed at maglev application” IEEE Trans. Appl. Supercond.” , 2013 23 3600104.
- 26) U. Trociewitz et al: “35.4T field generated using a layer wound superconducting coil made of (RE) $Ba_2Cu_3O_7$ coated conductor,” Appl.Phys.Lett.99 (2011) 202506.
- 27) 富田優，鈴木賢次，特願 2010-209116，被覆超電導線材の製造方法，超電導線材被覆の電着方法及び被覆超電導線材，2010