

マルチフィラメント型イットリウム系超電導線材

国立大学法人 九州大学 木須隆暢¹・岩熊成卓²
新規事業推進センター 栗原駿³・大保雅載⁴
先端技術総合研究所 藤田真司⁵・中村直識⁵・五十嵐光則⁵・飯島康裕⁶・直江邦浩⁷

Multi-filamentary Y-based Coated Conductors

C. Kurihara, M. Daido, S. Fujita, N. Nakamura, M. Igarashi,
Y. Iijima, K. Naoe, T. Kiss, and M. Iwakuma

イットリウム (Y) 系超電導線材は 20 K 以上の高温で高い磁場中臨界電流を有することから、従来の超電導材料では必要となる高価な液体ヘリウムが不要であり、MRI (Magnetic Resonance Imaging) 等のコイル用途での応用が期待されている。今回コイル応用時に大きな問題となる遮蔽電流の抑制を目的とし、マルチフィラメント型イットリウム系超電導線材の開発を行った。その概要を報告する。

With high critical current in magnetic field at a high temperature of above 20 K, Yttrium (Y)-based coated conductors are expected to apply to superconducting coils such as MRI (Magnetic Resonance Imaging). This is because expensive liquid helium which is required for conventional superconductors becomes unnecessary for Y-based coated conductors. To decrease screening current which becomes serious for superconducting coil, we developed multi-filamentary Y-based coated conductors. Here we report the overview.

1. ま え が き

1.1 イットリウム (Y) 系超電導線材について

超電導とはある温度以下で物質の電気抵抗がゼロになる現象である。超電導を示す材料のうち、酸化物超電導体は液体窒素温度 (77 K = -196 °C) でも超電導特性を示すものがあり、従来の金属系超電導材料よりも臨界温度が飛躍的に高い。このことから、高温超電導と呼ばれ幅広い応用が期待されている。

酸化物超電導の中でも当社で製造しているイットリウム系超電導線材はテープ状の構造となっており、金属基板テープの上に中間層、超電導層、保護層、安定化層が積層されている (図 1)。このうち中間層には以下の機能がある。

- ・超電導層の結晶配向性を向上させる
- ・超電導層と金属基板の反応を抑える

イットリウム系超電導線材において十分な特性を得るには、下地となる中間層 (IBAD-MgO 層, CeO₂ 層) の結晶配向性が高いことが求められる。また、イットリウム系超電導材料はハステロイと反応しやすいため、中間層 (特に CeO₂ 層) を挟むことでハステロイと接触させないようにしている。

1.2 イットリウム系超電導線材のマルチフィラメント化

イットリウム系超電導線材は 20 K 以上の高い温度領域で臨界電流密度が高いことから、特に強磁場コイルへの応用が期待されている。しかし、コイル応用においては大きな問題がある。一般的に、変動する磁場中に導体が存在すると導体には磁場の変動を抑制するように渦電流が流れるが、通常この渦電流は導体の電気抵抗によって

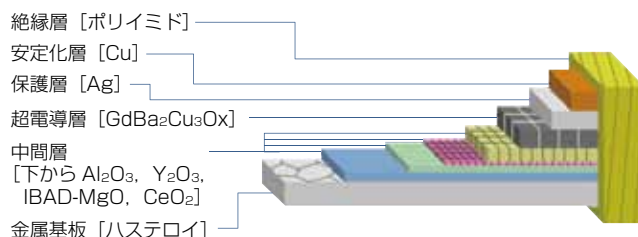


図1 イットリウム系超電導線材の構造
Fig. 1. The structure of Y-based coated conductors.

1 国立大学法人九州大学 超電導システム科学研究センター 応用物性部門 教授
2 国立大学法人九州大学 超電導システム科学研究センター 機器工学部門 教授
3 超電導事業推進室製造部
4 超電導事業推進室副室長
5 エネルギー技術研究部
6 エネルギー技術研究部次長 (博士 (工学))
7 エネルギー技術研究部部長

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説明
臨界温度	Critical temperature, T_c	超電導状態を維持できる上限の温度
臨界電流	Critical current, I_c	超電導状態で流しうる最大の電流値。温度、磁場に依存する。
イットリウム系超電導線材	Y-based coated conductor	超電導層にイットリウム (Y) やガドリウム (Gd) など希土類系元素を含む酸化物超電導線材で、希土類系を総称してRE (Rare Earth, レアース) 系とも呼ぶ。他の高温超電導に比べて30 K以上の比較的高い温度の磁場中の臨界電流 (I_c) が高い特徴がある。 またRE (Rare Earth, 希土類元素) -Ba (バリウム) -Cu (銅) -O (酸素) で構成されることから、この超電導材料を総称してREBCOとも呼ぶ。
IBAD法	イオンビームアシスト法 Ion Beam Assisted Deposition	フジクラが独自に開発したイットリウム系超電導線材を作製するキーとなる技術で、超電導特性を左右する結晶配向性を金属テープ上にて高度に制御する手法。金属テープと超電導層の間の中間層の作製に適用され、1991年に日米欧で基本特許をフジクラが取得。高特性のイットリウム系超電導線材の多くにこのIBAD法が用いられている。
遮蔽電流	Screening current	超電導体には外部磁場を内部に侵入させないようにする性質 (マイスナー効果) があり、外部磁場を遮蔽する磁場を作り出す。この磁場を作り出すのが遮蔽電流であり、超電導体であるため減衰することなく流れ続ける。
磁束クリープ		磁束線がピン止め点に捕まった状態は準安定状態であり、真の平衡状態に向けての緩和が起こる。この時の磁束線の運動を磁束クリープ (フラックスクリープ) といい、熱揺動に起因する。
マルチフィラメント化		遮蔽電流を抑制するために、超電導線材を複数の細い導体 (フィラメント) に分割すること。
EBSD法	電子線後方散乱回折法 Electron Back Scatter Diffraction	結晶性材料に電子線を照射すると、試料表面で生じる電子線広報散乱回折により菊池線回折パターンすなわちEBSDパターンが観測され、試料の結晶方位に関する情報が得られる。走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) と組み合わせて、電子線を走査しながらEBSDパターンを測定、解析することで、微小領域の結晶方位の分布に関する情報が得られる。
交流損失	AC loss	交流電流または交流磁場の印加によって超電導体中で発生するエネルギー損失。超電導体中にピン止めされた磁束が動くことによって発生する。損失分のエネルギーは熱になるため冷却効率の低下などの問題を引き起こす。
ヒステリシス損失		周期変化を繰り返す磁場 (交番磁場) の中に試料を置いた際に、1周期中において超電導体の磁化が変動することにより発生するエネルギー損失
カップリング損失		超電導体のフィラメント間に流れる常電導電流により発生するジュール損失。フィラメント間の絶縁性を高めることが対策としては重要である。
スタッド・ブル剥離試験		積層構造を持つサンプルの表面に円柱状のピンを接着してピンの引張試験を行い、膜の剥離力を評価する試験方法。イットリウム系超電導線材の場合、超電導層にクラック等の欠陥があると剥離力が低下しやすい。

すぐに減衰する。しかし、超電導体の場合は電気抵抗がゼロのため、この渦電流が減衰せず磁場を遮蔽し続ける。この超電導体に流れる渦電流を遮蔽電流と呼ぶ (図 2)。

超電導体は電気抵抗がゼロであるが、臨界電流値に近づくと磁束クリープと呼ばれる現象により微小なエネルギー損失が発生する。遮蔽電流の電流密度はおおむね超電導体の臨界電流に等しいため、磁束クリープにより緩やかに減衰する。このため遮蔽電流がつくる遮蔽磁場によって、(1) ヒステリシス損失と呼ばれる磁気エネルギーのロスが発生する、(2) コイルの磁場が時間的に変動する、(3) コイルの磁場分布が歪むなどの問題が生じてしまう¹⁾。コイル応用の中でもMRIやNMRといった機器は、非常に精密で時間的にも安定した磁場が必要であり、遮

蔽電流は致命的な問題である。超電導線材に流れる遮蔽電流は超電導体の断面積を小さくすることで減少できるため、テープ状の線材であれば線材幅を小さくすればよい。このように線材を複数の細い導体に分割することをマルチフィラメント化という。このような理由から、従来の金属系超電導線材では1本の線材の中に極細のフィ

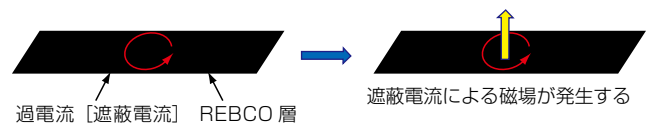


図2 超電導層中を流れる遮蔽電流
Fig. 2. The screening current in the superconducting layer.

ラメントが多数埋め込まれた構造となっている。しかしながらY系超電導線材は図1のようにテープ状であり、単一の超電導層からなるモノフィラメント構造であるため、遮蔽電流の影響が顕著である。そのため、Y系超電導線材のマルチフィラメント化が強く望まれている。

マルチフィラメント化の方法としては、超電導層が成膜された線材に対し長手方向に加工する方法が現在の主流である。加工にはレーザー²⁾や機械加工³⁾によるスリットを用いる方法が報告されている。しかしながら、脆いセラミック材料であるイットリウム系超電導材料を直接加工するため、クラック等の欠陥を生じさせ機械特性の低下を引き起こすおそれがある。このため、イットリウム系超電導線材のマルチフィラメント化においては機械特性が大きな課題となる。今回、我々は機械強度を低下させずにイットリウム系超電導線材をマルチフィラメント化する方法を開発した。以下に概要を報告する。

2. マルチフィラメント型線材の作製方法

従来のマルチフィラメント化方法での機械強度の低下が超電導層を作製した後に加工を施すため生じることに着目し、超電導層成膜前に加工する方法を検討した。前述の通り超電導特性が中間層の結晶配向性に依存することに着目し、中間層の結晶配向性を乱す手法を採用した。当社の線材構造(図1)で説明すると、①MgO成膜後に線材長手方向に溝加工を行いMgO層がない部分を形成する、②この線材にCeO₂を成膜することで溝部の上に結晶配向性の乱れたCeO₂層ができる、③さらにGdBCOを成膜することで十分に高い臨界電流密度(J_c)を持つGdBCO層の間に $J_c \sim 0$ となるGdBCO層が形成される、というプロセスで構成される。同様な手法は既に報告されているが⁴⁾、文献4)の手法は中間層全体を加工しているのに対し、我々は中間層成膜工程の途中に溝加工を行った。これは中間層の機能で説明した通り、加工によってハステロイが露出しても中間層(CeO₂層)によって超電導層との反応を抑制させるためである。文献4)の手法は超電導層に欠陥が入ることが指摘されているが⁵⁾、加工方法を改良することで欠陥発生リスクの低減を図った。一方で、超電導層を直接加工しないためレーザーや機械加工による方法に比べマルチフィラメント化されにくいことが予想される。従って、特性の評価においてはマルチフィラメント性の確認が重要になる。

3. マルチフィラメント型イットリウム系超電導線材の作製

作製したマルチフィラメント型超電導線材の構造を図3に示す。水分からの保護と機械的向上を目的に、Cu安定化層としてフォーミング構造と呼ばれるCu箔で線材を包む構造を採用した⁶⁾。Cu安定化層の内部は、図1で示した通り、ハステロイ/Al₂O₃/Y₂O₃/MgO/CeO₂/

GdBCO/銀/という積層構造になっている。

次に、中間層(CeO₂層)の配向を乱すための加工について述べる。MgO層成膜後(CeO₂成膜前)の線材に金属の針を押し当てながら搬送させて加工を行った。加工は10 m/minで行い、4 mm幅線材において1 mm幅のフィラメントが4本となるように長手方向に溝を3本入れた(図4)。

以上によりフォーミング構造の4 mm幅マルチフィラメント型線材 113.2 mを作製した。

4. 作製した線材の評価結果

作製したマルチフィラメント型超電導線材について電磁気的特性及び機械特性の評価を行った。その結果について述べる。

4.1 通電 I_c 評価

まず、作製したマルチフィラメント型線材の液体窒素中(77.3 K)での I_c を測定した。線材を搬送させながら4.7 mごとに4端子法で連続的に通電測定を行った。この測定結果を図5に示す。

同等なGdBCO層(1.9 μm)を有する従来の線材と比較すると、どちらの線材も平均 I_c は200 A程度であり同程度の I_c が得られた。しかしながら、マルチフィラメント型線材(a)の結果では I_c が低くなっている箇所がある。これは、それぞれのフィラメントと電極の接触抵抗の差により電流が特定のフィラメントに偏ったため、線材全体の I_c が低く評価されたものと考えられる。よって、マルチフィラメント型線材に対する測定方法の改良は必要だが、溝加工そのものは I_c に影響を与えないといえる。

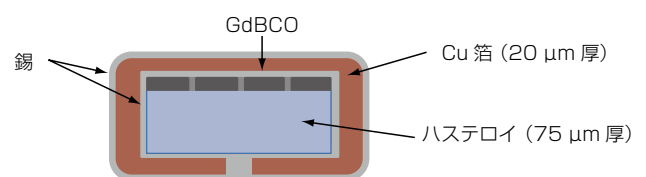


図3 マルチフィラメント型イットリウム系超電導線材の構造(模式図)

Fig. 3. The structure of the multi-filamentary tape.

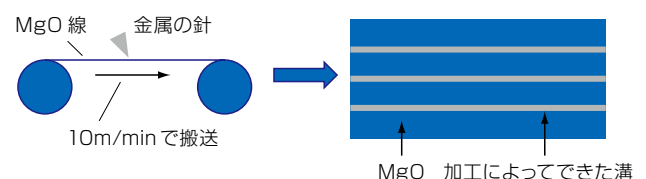


図4 MgO線への長手傷加工

Fig. 4. The scratching process for a MgO tape.

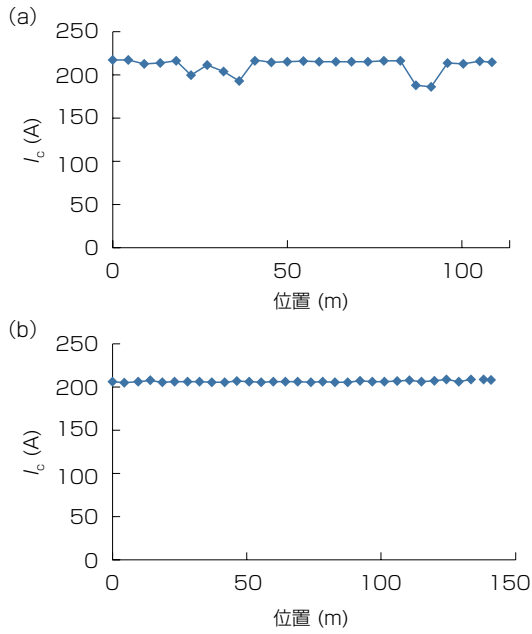


図5 連続通電 I_c 測定の結果 (a) マルチフィラメント型線材 (b) 従来の線材
 Fig. 5. The results of continuous I_c measurement. (a) multi-filamentary tape of our method. (b) our conventional tape.

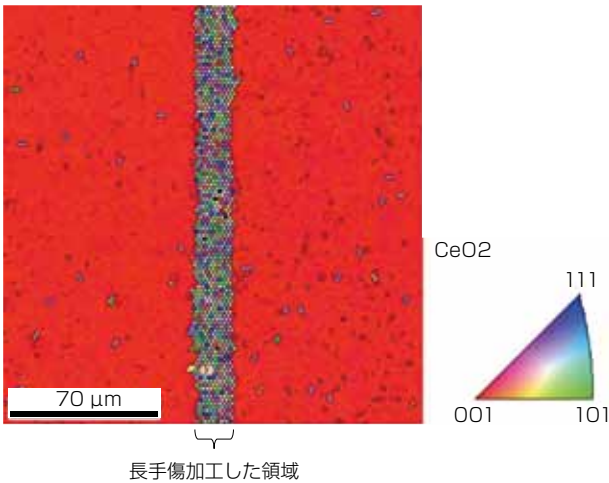


図6 CeO_2 層のEBSDパターン
 Fig. 6. The electron back scatter diffraction (EBSD) pattern of CeO_2 layer.

4. 2 EBSD法による中間層の結晶配向性評価

溝加工による結晶配向を乱す効果を確認するために、成膜した CeO_2 層の結晶配向性をElectron Back Scatter Diffraction (EBSD, 電子線後方散乱回折) 法により調べた。EBSD法を用いることでX線回折よりもミクロに結晶配向性を評価することができる。

図6に作製した線材のEBSDパターンを示す。図6において、赤色は(001)方向、すなわち基板に対して垂直に正しく結晶配向していることを表す。一方、他の色は(001)方向に結晶配向していないことを表しており、この領域では結晶配向したREBCO層は得られない。よって、目的通り MgO 層に溝加工をした領域のみ結晶配向を乱すことができた。

4. 3 RTR-SHPM法による応答磁場の測定

マルチフィラメント化できているか確認するために、超電導層をRTR-SHPM(Reel-to-reel scanning Hall-probe microscopy)法で2次元的に評価した⁷⁾。この方法には、以下の特徴がある。

- ① 超電導層に垂直な方向に磁場を加え、線材の応答磁場をホール素子を用いて2次元的に測定する。
- ② 超電導性を示さない場合遮蔽電流が流れず応答磁場は低くなる。結果として、超電導性を示す領域と示さない領域を区別でき、マルチフィラメント化されているかわかる。
- ③ 線材を巻き取りながら(Reel-to-reel)行うことで、線材全長について2次元的測定ができる。

なお、測定は77.3 K(液体窒素中)で行った。

図6に測定結果を示す。長手方向に沿って3本の黒い線が入る像が得られた。この黒い線は応答磁場の値が低い領域であり、遮蔽電流がほとんど流れていないことを示している。以上より、今回の超電導層を直接加工しない手法でも全長にわたってマルチフィラメント化できていることが確認できた。

4. 4 交流損失測定

超電導線材に交流電流または交流磁場を印可するとエネルギーの損失が発生する。これを交流損失と呼ぶ。交流損失の要因としては複数あるが、先に述べた遮蔽電流磁場によるヒステリシス損失とフィラメント間の導通によって発生する常電導磁場に起因するカップリング損失

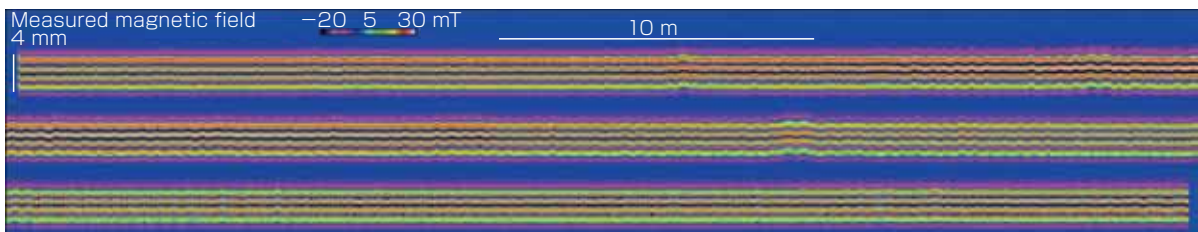


図7 RTR-SHPM法による応答磁場測定結果
 Fig. 7. The result of measured magnetic field by RTR-SHPM method.

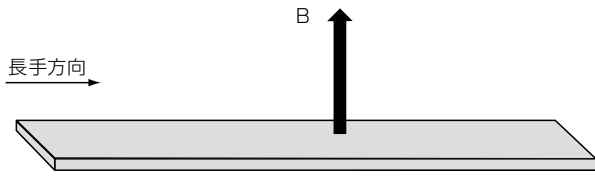


図8 交流損失の測定方法
Fig. 8. The measurement method of AC loss.

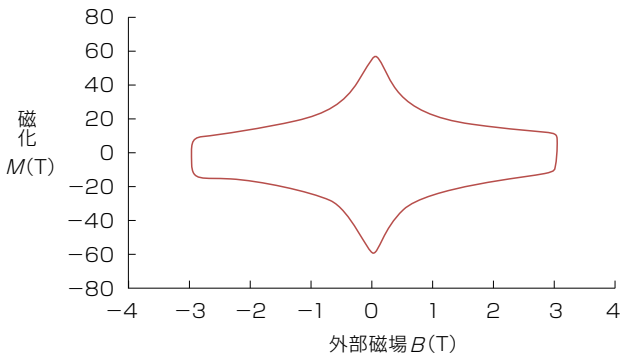


図9 ヒステリシス曲線
Fig. 9. The hysteresis curve.

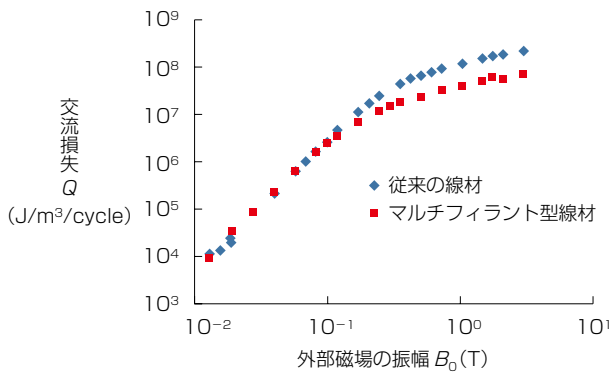


図10 交流損失測定結果
Fig. 10. The result of the AC loss measurement.

が主である。特にヒステリシス損失の影響が大きいいため、交流損失はフィラメントの数に反比例して減少する⁵⁾。したがって、交流損失を測定することでマルチフィラメント化による遮蔽電流削減効果を知ることができる。

今回用いたピックアップコイル法による交流損失の測定について述べる。図8のように超電導層に垂直な方向に外部磁場 B を加えて測定を行う。この外部磁場 $B=B_0 \sin \omega t$ と周期変化する正弦波として印可し外部磁場 B と線材の磁化 M をプロットすると、図9のようなヒステリシス曲線が得られる。このヒステリシス曲線に囲まれた領域の面積が交流損失となる。外部磁場 B の値を変化させながら繰り返すことで、外部磁場の振幅 B_0 と交流損失 Q (磁場1周期及び単位体積当たり)の関係が得られる。なお、測定方法についてはJISで規格されている(規格番号: JISH 7310)。

図10に交流損失測定の結果を示す。コイル応用のターゲットとなる強磁場($>10^{-1}$ T)の領域において、マルチフィラメント型線材の交流損失は従来の線材に比べて約1/3になる結果を得た。4分割にも関わらず1/4にならなかったのは、フィラメント間の導通がある構造によりカップリング損失が発生したためと考えられる。カップリング損失の影響はあるが、ヒステリシス損失の抑制により確かに交流損失は抑制できていることがわかった。

4.5 剥離試験による機械特性評価

これまでマルチフィラメント型線材の電磁気的特性について述べてきた。一方、コイル応用を考えると大きな電磁力が加わるため機械特性も重要な問題となる。加工により特性を低下させていないことを確認するべく、スタッド・プル剥離試験により評価を行った。

今回は線材幅方向中央に $\phi 2.7$ mmのピンをAg層の上に立て、スタッド・プル剥離試験の試料を作製した。機械的スリットの条件を変えることで、図10のように3種類の4 mm幅線材のサンプルを3種類用意した(うち2種類がマルチフィラメント型線材である)。試料Bと試料Cは4等分となるように加工を行い作製した。

剥離試験の結果をワイブルプロットしたものを図11

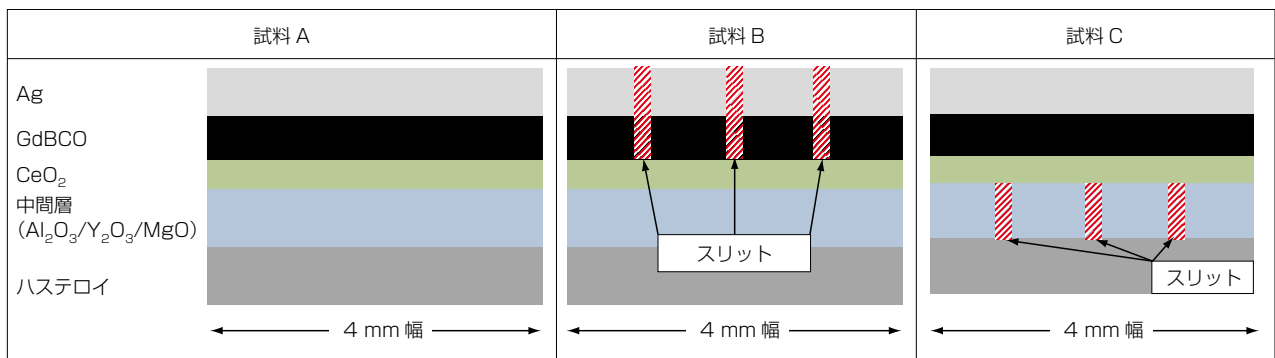


図11 剥離試験試料の構造
Fig. 11. The structures of delamination test samples.

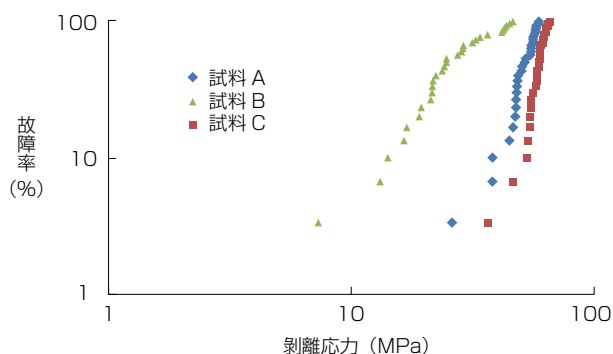


図12 剥離試験結果（ワイブルプロット）
Fig. 12. The result of the delamination test (Weibull plot).

に示す。試料Bは他よりも明らかに剥離力が弱くなった。これは加工により超電導層が劣化したためと考えられる。一方、試料Aに対し試料Cは剥離力の低下が見られなかった。よって、我々の加工方法は剥離力に対し有効である。以上より、中間層の溝加工によるマルチフィラメント化は十分な機械特性を提供できると言える。

5. む す び

イットリウム系超電導線材のコイル応用のうちMRIのように強く精密な磁場が要求される場合には、遮蔽電流を削減するためにマルチフィラメント化する必要がある。しかしながら、従来の手法では超電導層を直接加工するため、超電導層を劣化させ機械的特性の低下につながるおそれがある。そこで超電導層を直接加工するのではなく、中間層に溝加工を行うことでマルチフィラメント化できないか検討した。今回我々は結晶配向性の乱れた中間層上に成膜されたGdBCO層の臨界電流密度 J_c がほぼ0になるという性質を用いて線材を作製した。

作製した線材について特性を評価したところ、大きな J_c 低下や機械特性の低下を起こすことなく簡単な方法でマルチフィラメント化できることがわかった。この結果、

コイル特性に大きな影響を持つヒステリシス損失が抑制され、従来の線材よりもコイル応用に適した100 m級マルチフィラメント型イットリウム系超電導線材を開発することができた。

今後はコイル化した場合のデータを集め、マルチフィラメント化の効果について検証を進める予定である。長尺化を進め、最終的に量産品としてラインナップを目指している。

参 考 文 献

- 1) 柳澤：「超電導マグネット開発のこれまでとこれから（その7）」、超電導Web21, 2013年1月号, pp.27-31, 2013
- 2) T. Machi, et al. : "Reliable Fabrication Process for Long-Length Multi-filamentary Coated Conductors by a Laser Scribing Method for Reduction of AC Loss," Vol.26, No.10m, Superconductor Science and Technology, 2013.
- 3) 金ほか：「R&D toward a High-field & High-homogeneity NMR/MRI Developments over 1 GHz (1) Development of the REBCO Multi-core Tapes,」低温工学・超電導学会, 2014年秋, 1A-p06, 2014
- 4) G. Majkic, et al. : "AC Loss Filamentization of 2G HTS Tapes by Buffer Stack Removal," Vol.21, No.3, IEEE trans. Appl. Supercond., pp.3297-3300, 2011
- 5) 町ほか：「希土類系高温超電導テープ線材のスクライビング技術の動向」, 低温工学 第50巻, 第10号, pp.476-482, 2015
- 6) Y. Iijima, et al. : "Development for Mass Production of Homogeneous RE123 Coated Conductors by Hot-Wall PLD Process on IBAD Template Technique," IEEE trans. Appl. Supercond., Vol.25, No.3, 2015
- 7) K. Higashikawa, et al. : "Nondestructive Diagnostics of Narrow Coated Conductors for Electric Power Applications," Vol.24, No.3, IEEE trans. Appl. Supercond., 2014