

イットリウム系超電導線材の剥離強度評価

先端技術総合研究所 武藤 翔吾¹・藤田 真司¹・飯島 康裕²・大保 雅載³

Evaluation of delamination strength of Yttrium Based Superconductor.

S. Muto, S. Fujita, Y. Iijima, and M. Daibo

イットリウム (Y) 系超電導線材は 20 K 以上の高温領域でも高い磁場中臨界電流特性を示すことから、コイルに応用することで機器の小型化や高性能化が期待できる。しかし、コイル応用において線材テープ面垂直方向の剥離強度が比較的弱いことが課題であった。そこで、これまで定量的な評価が困難であった長尺線材の剥離強度測定方法を開発したのでその方法について報告する。

Yttrium (Y)-based coated conductors (CCs) are expected to contribute to miniaturization and higher performance of superconducting applications by applying them to the superconducting coils, because of their high critical current characteristics in magnetic fields and high temperatures over 20 K. In the coil application, however, there is a problem that the mechanical strength in the direction perpendicular to the tape surface of the Y-based CCs (delamination strength) is relatively weak. In this work, we propose a new measurement method of the delamination strength for the Y-based CCs which has been difficult to quantitatively evaluate.

1. ま え が き

1.1 超電導線材応用

超電導とはある温度以下で物質の電気抵抗がゼロとなる現象であり、このような性質をもった物質を超伝導体と呼ぶ。超電導状態ではほとんど損失なく電流を流すことができることから、電線として利用するために超電導体の線材化が進められてきた^{1),4)}。当社ではイットリウム (Y) 系超電導線材：REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE 123, RE: Y, Gd 等の希土類元素) を開発・製造しており、従来の金属系低温超電導 (LTS) 線材よりも、臨界温度 (T_c) が高く、磁場中の臨界電流特性 (I_c) に優れた特性をもつことから、主に超電導マグネットとしての機器応用が精力的に進められている⁵⁾⁻¹⁰⁾。超電導マグネットに応用する際、Y 系高温超電導線材に求められる特性として、主に三つ挙げられる。それは、臨界電流特性、長尺均一性、高い機械特性であり、これらをさらに向上するための線材開発を当社では進めている。

1.2 線材の機械特性

超電導マグネットは低温かつ磁場中において運転されることから、線材には熱応力や電磁力などによって様々な方向の機械的負荷がかかる。このような負荷が印加されても、超電導線材には、臨界電流特性を維持できる高

い機械強度が求められる。Y 系超電導線材は高強度金属基板に超電導層を積層した構造であるため (図 1)、線材の長手方向の負荷に対しては金属基板が補強となり強度が高い。一方、テープ面垂直方向に対しては補強がなく超電導層に直接作用するため相対的に強度が低い。このようなテープ面垂直方向の応力 (剥離応力) は、主にコイル冷却時の熱応力によって印加され、線材はこの応力に耐えることが求められる。

熱応力発生メカニズムを超電導コイルの模式図 (図 2) を用いて説明する。コイルは多くの場合、熱伝導の向上やマグネット運転中の不用意な線材の動きを防ぐため、ターン間に樹脂が含浸される。使用される含浸樹脂は一般に熱膨張係数 (CTE) が大きいため、冷却時に大きく収縮しようとする。一方、周方向に巻回されている超電

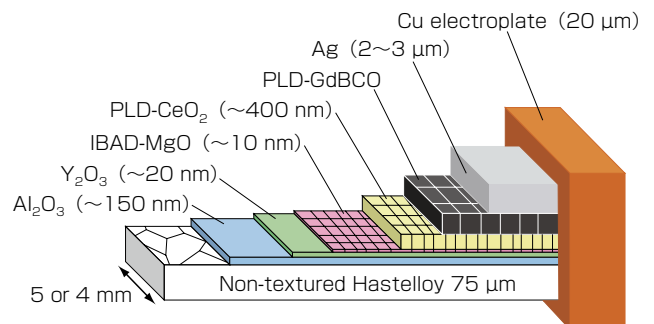


図 1 Y 系超電導線材模式図

Fig. 1. Schematic view of Y-based Coated Conductor.

1 超電導研究部

2 超電導研究部 フェロウ (工学博士)

3 超電導研究部 部長

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
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) やカドリウム (Gd) など希土類系元素を含む酸化物超電導で、希土類系を総称してRE (Rare Earth, レアアース) 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。
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を臨界電流 (I_c) といい、電流値は温度、磁場に依存する。
n 値	n -value	超電導線の臨界電流付近の V - I 特性は $V=V_c (I/I_c)^n$ (V_c : 臨界電流の電圧基準, I_c : 臨界電流) で表現される。これを n 値モデルと呼び、指数を n 値と呼んでいる。仮に超電導線材の一部で劣化が生じると見かけ上この n 値が低くなるため、コイル製作の健全性の指標として用いられる。
超電導マグネット	Superconducting magnet	超電導線材を巻線化した電磁石。
通電 I_c 測定	Transport I_c measurement	電流を超電導体に通電し、電圧電流特性 (V - I 特性) から臨界電流を測定する方法。通常4端子法による測定が行われる。
ワイブル解析	Weibull analysis	脆性破壊などの強度を統計的に記述するためにW. Weibullによって提案された確率分布でのことをワイブル分布といい、それを用いた統計解析のこと。
シングルパンケーキコイル	Single pancake coil	線材が中心から外側に向かって螺旋状に巻かれているフラットなコイル。パンケーキに似ていることからこのように呼ばれる。

導線材は金属とセラミックスで構成されているため、あまり熱収縮しない。その結果、コイル周方向にはあまり収縮せず、径方向には大きく収縮するかたちとなり、その熱収縮の異方性からコイル径方向（線材剥離方向）に熱応力がはたらく。このときの熱応力は～10 MPa程度と見積もられるが¹¹⁾、線材を破壊するには十分な応力となりうる。そのため、コイルを劣化させない剥離強度の高い線材開発が求められる。とくに、Y系超電導体は脆性的なセラミックス材料であり、剥離強度は線材に含まれる欠陥寸法に依存する¹²⁾。線材が含む最も大きい欠陥を起点に破壊が進展するので、長尺にわたって欠陥寸法を低減し、かつ欠陥頻度の少ない線材を作製することが線材の剥離強度向上に必要となる。

1.3 線材の剥離強度評価

線材の高剥離強度化開発のなかで、特に重要となってくるのが剥離強度の評価方法である。定量性のある剥離

強度評価を行い、適切なフィードバックをしながら開発を進める必要がある。剥離強度評価は主に短尺試料形状での評価手法が提案されている。当社でも実施している例を挙げると、円形のスタッドピンを線材表面に接着して、専用の機械で引張るスタッドプル法^{13), 14)} や、矩形のアンビルをはんだで接着して引張るアンビル法¹⁵⁾ などがある。しかし、上記の試験では実際のコイルの剥離強度よりも数倍高い値を示す。セラミックスの強度が最大の欠陥寸法に依存することを考えると、短尺試験ではコイルで破壊につながる欠陥を十分含みきれていないと考えられる。そのため、km級の長尺線材の強度を真に評価するには、短尺試料の試験では限界があり、長尺試料での評価が求められる。

長尺試料の強度評価方法は主に二つ提案されている。ピール試験¹⁶⁾ と実際の含浸コイル形態で試験する方法（コイル含浸試験）^{11), 17)} である。ピール試験は引張試験機で連続的に超電導層をへき開させていく手法で、直接的に強度を測定できる。しかし、線材の幅端部を加工しないといけない点や破壊靱性試験に近い試験のため、実際のコイル強度との対応が難しいという欠点がある。一方、前節で説明した熱応力による含浸コイルの破壊を利用した試験が提案されている。具体的には、コイルの内径と外径の比である内径外径比（OD/ID比）を変えることで間接的に熱応力を制御し、どの応力で線材が破壊されるか（クライテリア）を評価する方法である。実際のコイル形状で試験するため、整合性よく評価できるが、コイルの劣化するクライテリアがばらつき、定量的な比較が困難である点などが問題であった¹⁷⁾。これはセラミックスの強度が確率的に決定される特性¹²⁾ に起因しているも

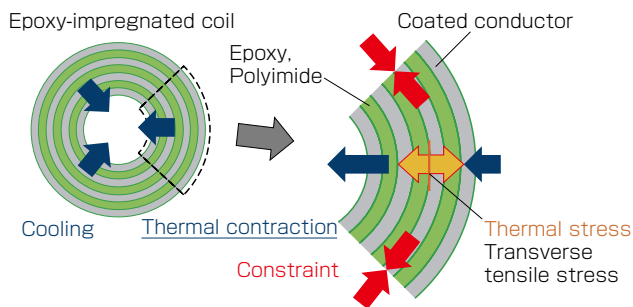


図2 含浸超電導コイルにおける冷却時の熱応力
Fig. 2. Mechanism of the thermal stress generation in the impregnated-coil by cooling.

のと考えられる。そこで、我々はコイル含浸試験にワイブル解析を取り入れることを試みた。ワイブル解析はセラミックスの確率的な強度をよく記述できる統計的な解析手法であり、解析によって得られた統計パラメータを比較することで、線材強度の比較が可能になると考えられる。

本記事では線材強度を向上させた線材と、それ以前の線材の剥離強度をコイル含浸試験によって破壊確率を求めた後に、寸法効果を考慮したワイブル解析による統計的解析を行い、線材の強度分布を比較した結果¹⁸⁾を報告する。

2. 実験方法

2.1 超電導線材

評価には二種類の線材を用意した。ひとつは2013年頃製造された5 mm幅のGdBCO線材と、もうひとつは2016年頃製造された4 mm幅のGdBCO線材である。後者は製造プロセスの見直しにより、微小欠陥を前者よりも可能な限り低減させた線材であり、現行の標準線材である。両者の構造は幅以外同じであり、基板厚は75 μm、超電導厚は~2 μm、銅めっき厚は片側20 μmである(図1)。線材の液体窒素(LN₂)中、77 Kの自己磁場におけるI_cはいずれも600 A/cm幅でn値は35であり、プロセスの変更によらず臨界電流特性は同じである。

2.2 試験コイル諸元

上記の線材を用いて含浸コイルを作製し、熱応力印加試験を実施した。5 mm幅の線材で作製したコイルをOldコイルと呼び、4 mm幅の線材のコイルをNewコイルと呼称する。それぞれの線材で作製した含浸コイルの諸元を表1に示す。コイルの形状はシングルパンケーキ型で、各寸法のコイルをそれぞれ数十個ずつ作製した。熱応力の計算については後述するが、コイルのOD/ID比が大きくなるにしたがい熱応力の絶対値が大きくなるので、負荷応力水準が適当になるように試験コイルの寸法を決定した。コイルはエポキシ樹脂を塗りながら超電導線材とポリイミドテープを共巻して作製した。使用したエポキシ樹脂はフィラー入りの熱硬化型の樹脂で、樹脂の膜厚を調整しながら巻線した。巻線後に熱処理によって樹脂を硬化させた。

2.3 熱応力印加試験

作製したコイルを用いて熱応力を印加させる試験を実施した。まず、LN₂をゆっくり供給しながら2-3 K/min.の速度で冷却を行い、LN₂の沸点である77 Kまで冷却した。このときに冷却による熱応力によって剥離応力が印加され、線材の強度を熱応力が上回ると線材が破壊される。線材の劣化判定はコイルの通電I_c測定により行った。超電導層が破壊されるとその部分で電圧が発生し、I_cとn値が低下するので、健全なコイルのI_cとn値を比較することで劣化を判定できる。今回はn値が20を下回った場合に劣化として判定した。I_cを決定する電界基準は0.1 μV/cmとし、フィッティングは1-0.03 μV/cmの電界の範囲で行った。コイル一個につき一度のI_c測定を行い、同一寸法の多数のコイルの劣化個数からその応力水準での破壊確率を求めた。

2.4 熱応力解析

コイルに印加されている熱応力は直接測定することができないので、有限要素解析(FEM解析)によって間接的に求めた。解析ソフトはANSYSを用いて計算した。解析モデルを図3に示し、解析に使用した材料定数を表2に示す。解析条件は2次元軸対称で幅方向に線対称とし、300 Kから77 Kまでの温度負荷を与えて計算を行った。材料定数は文献が存在するものはそれを用い¹⁹⁾⁻²¹⁾、そ

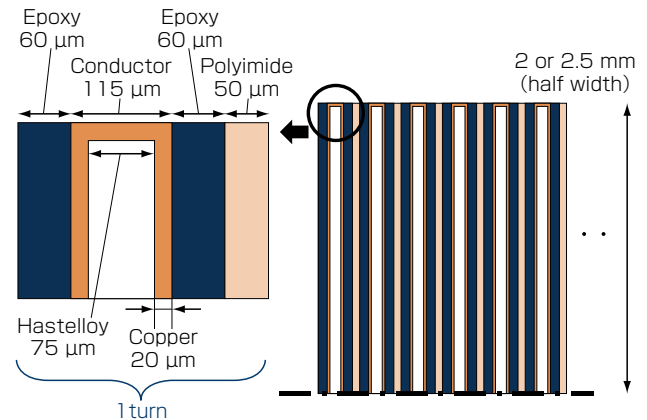


図3 熱応力解析モデル

Fig. 3. 2D axisymmetric analysis model for calculating the radial thermal stress.

表1 コイル諸元
Table 1. Specifications of the test coils.

Coil	Old-1	Old-2	Old-3	Old-4	New-1	New-2
Conductor width (mm)	5	5	5	5	4	4
Conductor length (m)	4.2	4.2	4.2	2.6	2.6	4.2
Inner diameter, ID (mm)	60.0	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Outer diameter, OD (mm)	71.4	55.4	48.7	42.8	42.8	48.7
OD/ID ratio	1.19	1.39	1.62	1.43	1.43	1.62
Number of turns	20	28	34	22	22	34
Max. radial stress, σ_c (MPa)	1.4	4.2	8.5	4.8	4.8	8.5
Number of trials	21	24	23	58	80	42

表2 コイル解析に使用した材料定数
Table 2. Physical properties of analysis coil model¹⁹⁾⁻²¹⁾.

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	CTE (10 ⁻⁶ /K)	Thickness (μm)
Copper	130	0.33	14	20 per side
Hastelloy	205	0.32	9.4	75
Epoxy	12.2	0.34	12	60
Polyimide				
-Thickness direction	8.0	0.30	70	50
-Longitudinal direction	8.0	0.30	20	50

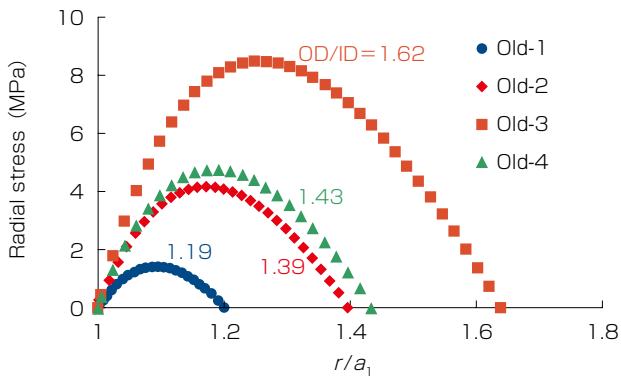


図4 熱応力の有限要素解析結果

Fig. 4. Results of the thermal stress of the coils by the FEM analysis.

のほかは実際に測定し求めた。今回は線形弾性を仮定し、塑性変形などは考慮しないで計算をおこなった。

Oldコイルの解析結果を図4に示す。応力分布は幅にほとんど依存しなかったため、線材幅方向中心の応力分布を示した。また、Newコイルの解析結果もOldコイルとほぼ同一であったためNewコイルの結果は省略した。縦軸はコイル径方向の応力で、横軸は内半径 a_1 で規格化した径方向の距離である。応力分布はいずれのコイルも似た形状をとり、コイルの中央部の応力が最も高く、OD/ID比に比例してその最大値が増加している。これは、等価剛性による解析的な計算をした先行研究¹⁷⁾とも矛盾しない結果が得られている。

3. 実験結果および解析

3.1 コイル劣化確率

含浸コイルに対する熱応力印加試験によって測定した各コイルの n 値の結果を図5(a)に示す。横軸はOD/ID比である。OD/ID比の増加にしたがって、 n 値がクライテリアを下回るコイルの数(破壊したコイルの数)が増加することがわかる。また、Oldコイルは n 値分布が連続的に

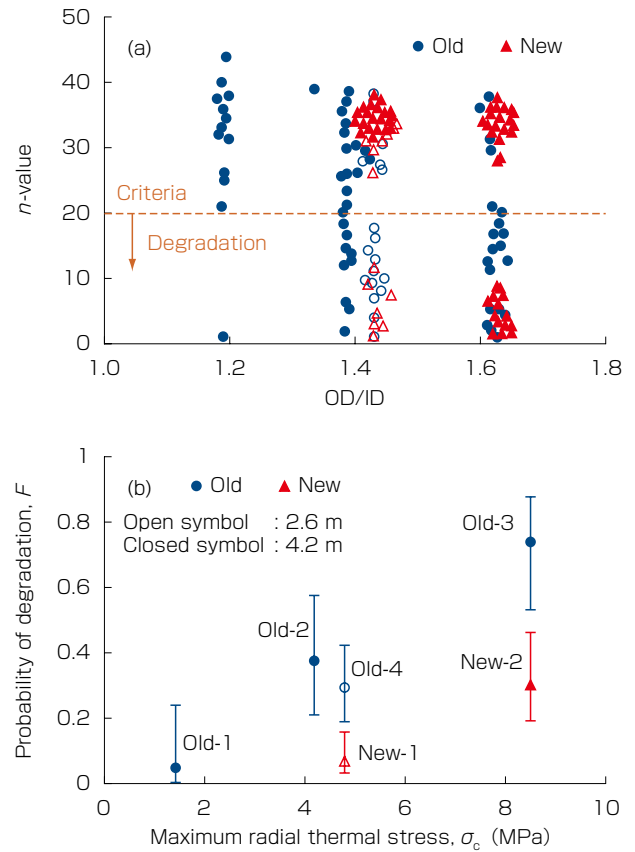


図5 (a) コイル内径外径比と n 値の関係 (b) 累積破壊確率とコイル熱応力との関係

Fig. 5. (a) Relationship between n -value and OD/ID ratio. (b) Relationship between the degradation probability F and the calculated maximum thermal stress σ_c in the coil.

なっているが、Newコイルは離散的な分布を示している。これは、Newコイルでは破壊が全体にわたっていることを示唆している。Newコイルの場合、Oldコイルより幅が狭いうえ、強度が強くなったため、破壊が起こるとクラックが全体にわたって伝播したと考えられる。図5(b)には(a)から求めた各コイルの破壊確率を示している。横軸はFEM解析で求めた各コイルの熱応力の最大値をプロットしている。黒塗りと白抜きは使用した線材長が異なり、黒塗りは4.2 mで、白抜きは2.6 mと、黒塗りの方が使用する線材長が長い。また、エラーバーは、試験がBernoulli試行であるとみなし、二項分布に用いられるWilson-score法²²⁾を用いて95%信頼区間を示した。図5(a)でも読み取れるように、最大応力が増加するのにしたがって劣化確率が増加している。また、線材長依存性が観測され、Old-2コイル(4.2 m)とOld-4のコイル(2.6 m)はほぼ応力が変わらないのにも関わらず、Old-4の破壊確率が低いことがわかる。さらに、OldとNewの両者の破壊確率を比較すると、OldコイルよりもNewコイルの方の破壊確率が低い。これは線材幅の差と、線材強度の差が現れているものと考えられるが、このままでは線材幅による面積依存性を分離して直接的な強度比較が

できない。そこで、直接的に両者の強度差を議論できるように寸法効果を考慮したワイブル解析を行い、統計パラメータを抽出して比較を行った。

3. 2 寸法効果を考慮したワイブル解析

寸法効果を考慮したワイブル分布は下記の (1), (2) 式で書ける¹²⁾。

$$F(\sigma_c, V) = 1 - \exp\left[-\frac{V_E}{V_0} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

$$V_E = \int_V \left(\frac{\sigma(x)}{\sigma_c}\right)^m dV \quad (2)$$

ここでFはコイルの累積破壊確率、 σ_c は剥離応力、 σ_0 はワイブル尺度係数、 m はワイブル形状係数であり、 V_0 は単位体積 1 mm^3 で、 V_E は有効体積と呼ばれる。(2)式で求まる有効体積は、FEM解析によって計算した線材長手方向の剥離応力分布 $\sigma(x)$ を用いて積分した。積分範囲Vは超電導層の全体とした。このとき、幅方向と厚さ方向の応力分布は均一として計算した。ワイブル係数の m と σ_0 は、実験結果によって与えられるFを、 σ_c と V_E の2パラメータフィッティングすることによって求めた。図5の実験結果に示したコイルの累積破壊確率を、ワイブル解析により単位体積あたり累積破壊確率に変換した結果を図6に示す。その際に求めたワイブル係数を表3に示す。破線はフィッティング曲線である。ワイブル係数を比較すると両者の m 値はほぼ同じであることがわかる。一般に異なる m 値は異なる種類の欠陥を起点に破壊していることを示唆するので¹²⁾、 m 値が同一の両者は同じ種類の欠陥で破壊していると考えられる。一方、 σ_0 はNewコイルの方がOldコイルよりも高い。 σ_0 は m 値が同一であるときには強度の平均値と比例するので、全体的に強度が高くなっていることを表している。強度が高くなったのは破壊の起点となる欠陥寸法が小さくなったことと対応しており、プロセス改善による欠陥低減の効果が現れていることがわかる。

このようにワイブル解析によって得られたワイブル係数を比較することによって、寸法依存性を分離し、線材強度の統計的な情報を得ることができた。また、この手法を活用しNewコイルに使用している現行線材は、従来の線材よりも強度が強いことを直接的に示すことができた。今回提案した評価手法は線材の強度評価に有効な手法であることを示すことができた。

4. む す び

これまで評価が困難であった長尺線材の剥離強度を、寸法依存性を考慮したワイブル統計解析と含浸コイル試験を組み合わせることで定量的に評価する手法を開発した。この手法を用いて、プロセス改善による線材の剥離強度向上を確認した。また、今後この手法を活用し、さらなる高強度線材開発を進めていきたい。

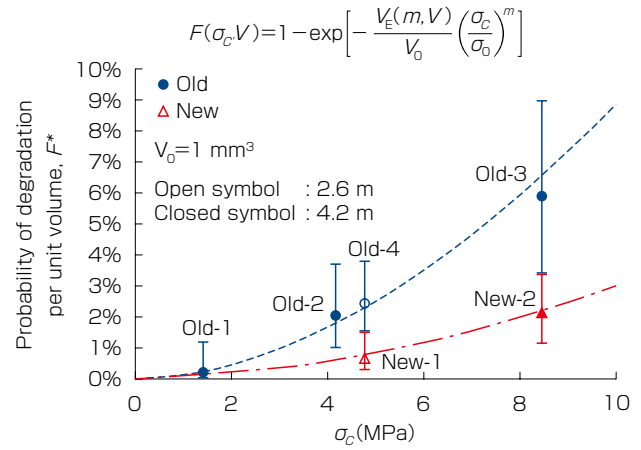


図6 単位体積あたりの累積破壊確率 (ワイブルプロット)
Fig. 6. Relationship between the cumulative fracture probability per unit volume ($V_0=1 \text{ mm}^3$) and the delamination strength.

表3 ワイブル係数
Table 3. Weibull parameters.

	Weibull modulus m	Weibull scale parameter [MPa]
Old coil	1.88	35
New coil	1.88	68

謝 辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託および助成事業の結果得られたものである。

参 考 文 献

- 1) 藤田ほか, 「RE系超電導線材の特性評価－機械特性・剥離特性・磁場中臨界電流特性」, 低温工学, 第48巻4号, p.172-177, 2013
- 2) S. Fujita *et al.*, "In-field critical current property of IBAD/PLD coated conductors," J. Phys. : Conf. Ser. vol. 507, 022007, 2014
- 3) S. Fujita *et al.*, "Characteristics of REBCO coated conductors for 25T cryogen-free superconducting magnet," IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.25, No.3, 8400304, 2015
- 4) 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, 6604104, 2015
- 5) M. Daibo, *et al.*, "Characteristics of cryocooled racetrack magnet fabricated using REBCO coated conductor," Physica C 471, pp. 1436-1439, 2011
- 6) M. Daibo, *et al.*, "Characteristics of impregnated pancake

- coils fabricated using REBCO coated conductors,” IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.22, No.3, 3900204, 2012
- 7) M. Daibo, *et al.*, “Evaluation of thermal stability of conduction-cooled REBCO coil with 0.3-mm-thick stabilizer,” Proceedings of ICEC 24-ICMC 2012, pp.507-512, 2013
 - 8) 大保ほか, 「 ϕ 20 cm 室温ボア RE 系 5T 高温超電導マグネットの開発」, 低温工学, 第 48 巻 5 号, p.226-232, 2013
 - 9) 大保ほか, 「 ϕ 20 cm 室温ボア 世界最大級 イットリウム系 5T 高温超電導マグネット」, フジクラ技報, 第 124 号, pp.37-45, 2013
 - 10) M. Daibo, *et al.*, “Evaluation of a 426 kJ cryocooled magnet and a model magnet with REBCO coated conductors,” IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.24, N0.3, June, 2014.
 - 11) H. Miyazaki *et al.*, “Degradation-free impregnated YBCO pancake coils by decreasing radial stress in the windings and method for evaluating delamination strength of YBCO-coated conductors,” IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 24, no. 3, Jun. 2014.
 - 12) Munz, Dietrich, and Theo Fett. Ceramics : mechanical properties, failure behaviour, materials selection, vol. 36. Springer Science & Business Media, 2013.
 - 13) T. Ohyama, “Adherence test using vertical pull instrument with stud pin,” Journal of The Surface Finishing Society of Japan vol. 58, no. 5, pp.292-294, 2007.
 - 14) R. Suzuki, *et al.*, “C-axis tensile strength test of RE123 wires,” Abstracts of CSJ Conference 85, p.168, 2011.
 - 15) D. C. van der Laan *et al.*, “Delamination strength of YBCO coated conductors under transverse tensile stress,” Supercond. Sci. Technol., vol. 20, pp. 765, Jun. 2007.
 - 16) Y. Zhang *et al.*, “Adhesion strength study of IBAD-MOCVD-based 2G HTS wire using a peel test,” Phys. C Supercond., vol. 473, pp. 41-47, Feb. 2012.
 - 17) H. Miyazaki, *et al.*, “Delamination strengths of different types of REBCO-coated conductors and method for reducing radial thermal stresses of impregnated REBCO pancake coils,” IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 25, no. 3, Jun. 2015.
 - 18) S. Muto, *et al.*, “Evaluation of actual delamination strength of REBCO-coated conductors based on the weibull analysis considering size effect,” IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 28, NO. 4, June, 2018.
 - 19) J. W. Ekin, Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements, London, U. K. : Oxford Univ. Press, 2006
 - 20) Y. Iwasa, Case studies in superconducting magnets: design and operational issues, Springer Science & Business Media, 2009.
 - 21) Tong, H. M. *et al.*, “Thickness-direction thermal expansion of polyimide films,” Polymer Eng. Sci., vol. 33, pp 1502-1506, Nov. 1993.
 - 22) E. B. Wilson, “Probable inference, the law of succession, and statistical inference,” Journal of the American Statistical Association vol. 22, no. 158, pp. 209-212, Jun. 1927.