

薄膜高温超電導線材の超電導接続

Superconducting Joint for High-Temperature Superconductors

大木 康太郎*
Kotaro Ohki

永石 竜起
Tatsuoki Nagaishi

加藤 丈晴
Takeharu Kato

柳澤 吉紀
Yoshinori Yanagisawa

前田 秀明
Hideaki Maeda

高温超電導線材 (high-temperature superconductors、以後HTSと略す) 同士の超電導接続技術は、HTS コイルの永久電流モードでの運転におけるキーとなる技術である。今回、永久電流モードでの運転を可能とする薄膜高温超電導線材の超電導接続技術を開発したので紹介する。本手法の特徴は、高温超電導体であるREBa₂Cu₃O_{7-x} (以後、REBCOと略す) の微結晶状態の前駆体を用いて接続する点にある。超電導の微結晶である中間体を成長させて形成することからiGS接続 (Intermediate Grown Superconducting 接続) と名付けた。接続処理後の接続界面の断面をTEM (Transmission Electron Microscope) で観察したところ、接続対象とするREBCO層上の前駆体が配向結晶化することで、線材のREBCO層と原子レベルの理想的な状態で接続されていることを確認した。本接続では、液体窒素中自己磁場下で実用的な値である70A以上の接続I_c (超電導臨界電流*1) が再現良く得られ、また、HTS コイルから引き出された線材端部を本接続技術で接続することで、永久電流モードで動作することを確認した。3日間のコイル中心部の磁場の減衰特性から、接続部の抵抗は10⁻¹²~10⁻¹³Ω以下であり、超電導応用機器に対し実用的なレベルであることが示された。

A superconducting joint technology for high-temperature superconductors (HTS) is the key to the persistent operation of HTS magnet coils. We have developed a superconducting joint technology for REBa₂Cu₃O_{7-x} (REBCO) coated conductors (CCs) that realizes persistent current flow in HTS coils. We named it "iGS (intermediate grown superconducting) joint." This technology uses a microcrystalline REBCO precursor layer. A high-resolution image obtained by a transmission electron microscope showed that the microcrystals grew epitaxially and atomically joined to the GdBCO layers of CCs. This joint has a critical current of > 70 A with a good reproducibility at 77 K in a self-magnetic field. Persistent field decay in three days suggests that the joint resistance was in the order of 10⁻¹² to 10⁻¹³Ω at 77 K.

キーワード：高温超電導線材、超電導接続、永久電流、超電導コイル

1. 緒言

超電導コイルを用いたNMR^{*2} (核磁気共鳴) 装置は、現在は主に研究機関で利用されているが、今後は医薬品・食品・成品等の生産管理用途向けの新市場が予想されており、その市場規模は1,500億円/年と推定される。NMRは核磁気共鳴の現象を用いた分析手法であり、電磁石が作り出す磁場が強いほど分解能が向上する。NMRの高分解能化は、NMR磁石の高磁場化を中心に各国で開発競争がなされてきた。

これまで、NMR装置には金属系超電導体¹⁾が用いられてきたが、金属系超電導体は到達できる最高磁場に限界があり、23.5 T (プロトンの共鳴周波数1 GHzに対応) を大幅に越えることはできない。この23.5 Tの限界を超えるには、NMR磁石の材料に高温超電導体 (以下、HTSと略す) を用いることが有力な解決の方法と考えられているが、HTSは、実用的なNMRの運用に必須とされる超電導接続技術が確立されていないという課題があった。この課題の回避策として、外部の直流電源をHTSコイルに接続して運転することが提案され、HTSコイルでNMRを高分解能化できることが実証されている¹⁾。しかしながら、永久

電流^{*3}モードでの運転は外部直流電源による運転に比べ、以下の実用的な観点で優れる。1) 磁場の安定性、2) 断熱性 (コイルと電源の接続部における熱侵入による液体ヘリウムの蒸発がない)、3) NMR装置の運用 (電源を運用するオペレーターが不要)、4) 停電に対する耐性 (安全性)。HTSコイルによりNMRを高分解能化できることは実証されたが、広く普及させていくためには上述の点に優れる永久電流モードでの運転が必要であり、「HTS線材の超電導接続技術の確立」が望まれている。

近年、このHTS線材の超電導接続に成功したとの報告がなされた²⁾。この報告により、REBCO線材の接続が可能なが実証されたが、安定性や接続プロセス時間に長時間を要するという実用上の問題があった。今回、再現性よく1日程度のプロセス時間という実用的な範囲で実施可能なHTS線材の超電導接続技術「iGS接続」を開発した³⁾ので紹介する。

2. REBCO 線材の超電導接続技術

2-1 REBCO 線材

本接続技術の開発においては、当社製のREBa₂Cu₃O_{7-x} (以後、REBCOと略す、SCC) 線材を使用した。REBCO線材は、2G線材、Y系線材、薄膜高温超電導線材など様々な表記があるが、本稿ではREBCO線材とする。以下にREBCO線材の構造について説明する。REBCO線材の基材については、東洋鋼鈑(株)と共同開発したNi/Cu/SUS316Lのファイナクラッド材を用いた。200 mm幅で作製されたファイナクラッド材を30 mm幅にスリットされたものを使用しており、バッファ層以降の成膜プロセスを当社内で実施している⁽⁴⁾。

ファイナクラッド材のNi層上にバッファ層としてCeO₂/YSZ/Y₂O₃をRFマグネトロンスパッタリング法で成膜し、その上に、超電導層として4 μm厚のGdBa₂Cu₃O_{7-x} (以後、GdBCOと略す) 膜をPLD (Pulsed Laser Deposition) 法で成膜した。保護層としてAgをスパッタ法でコーティングし、最後にGdBCO膜の超電導体化に必要な酸素導入処理を行った。酸素導入は、酸素雰囲気1 atm中で500°Cから200°Cまで6 hかけて徐冷することで行った。接続試験には4 mm幅にスリットし、4 mm幅あたり150 A以上のI_cをもつ線材を用いた。

2-2 超電導接続技術「iGS接続」

電気回路等の接続では半田を用いた半田接続が一般的だが、半田接続では~10⁻⁸Ωの抵抗が発生する。実用的な永久電流モード運転には、接続抵抗を10⁻¹¹Ω以下に抑える必要があるが、これに対して半田接続の抵抗は3桁も大きい。本超電導接続技術では、この10⁻¹¹Ω以下の接続抵抗を実現した。

本超電導接続技術の接続手順について以下に述べる。接続の一例を図1に示す。接続対象の2本の線材を橋渡しする1 cm²程度の小片の超電導線材 (以下、接続用膜と記載) を配置した。

はじめに、接続対象とする2本の線材がAg、Cuなどの保護層で被覆されている場合はこれらを除去して超電導層を

露出させる。本実験では、Cu保護層なしの線材を用意し、Ag層をアンモニア水と過酸化水素水の混合液で除去して超電導層を露出させた。露出した線材の超電導層表面と接続用膜の超電導層表面を向かい合わせて密着するように配置した。この接続用膜は、超電導線材と基本構造は同じであるが、最表層に超電導材料の微結晶層を備える点が通常の超電導線材と異なる。超電導の微結晶である中間体を成長させて形成することからiGS接続 (Intermediate Grown Superconducting 接続) と名付けた。

この接続用膜の微結晶層は、フッ素フリーMOD (Metal Organic Deposition) 法で作製した。GdBCO線材上にMOD溶液をスピンコーティングし、800°Cで焼成して微結晶層を得た。通常のMOD法によるGdBCO層の成膜プロセスでは10⁻⁴ atmの酸素濃度雰囲気中で処理することでエピタキシャル膜を得るが、比較的高い酸素濃度1 atmで処理することでGdBCOの微結晶を得ることができる。図2に微結晶層表面のSEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す。20~200 nmの結晶粒径をもつ多結晶状態であることがわかる。図3に、接続用超電導膜の二次元X線回折パターンを示す。この像には、下地の配向GdBCO層を反映したGdBa₂Cu₃O_{7-x} (00l) ピークに加え、リング状のGdBa₂Cu₃O_{7-x} (103) パターンが見られた。GdBa₂Cu₃O_{7-x} (103) のリングパターンは無配向の多結晶を示しており、接続用超電導膜の微結晶層はエピタキシャル成長しておらず、無配向状態であることがわかる。

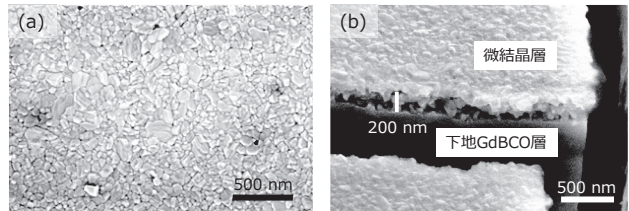


図2 微結晶層のSEMによる観察結果
(a) 微結晶表面のSEM像 (b) 35°傾斜させて観察

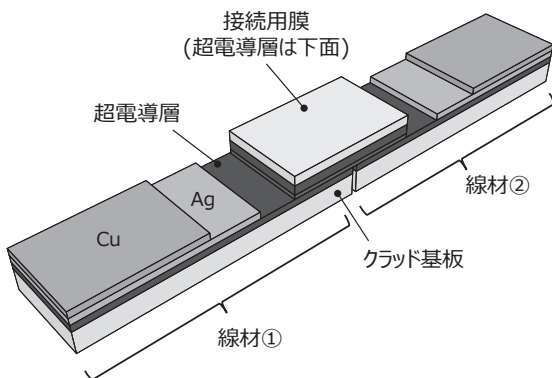


図1 超電導線材の接続の概略図

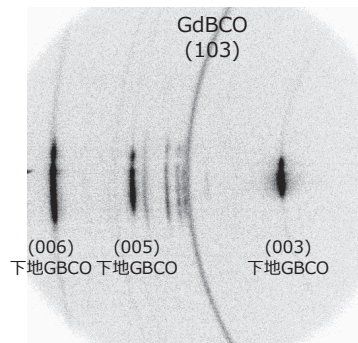


図3 微結晶層の二次元X線回折パターン

次に、この接続用膜を用いて2本の超電導線材を接続する手順について説明する。図4に示すように、2本の線材を並べて配置し、線材と接続用膜の超電導面を向合せて配置した状態で40 MPaの圧力をかけて固定し、GdBCO膜の成膜温度である800℃で20 min 熱処理を行った。この接続熱処理を 10^{-4} atmの酸素濃度下で行うことで、微結晶層が下地のGdBCO層上でエピタキシャル成長するとともに、線材側のGdBCO層と接続する。しかしながら、低酸素濃度下において300℃以上の温度にするとGdBCO中の酸素が脱離してGdBCO層が非超電導体化するため、接続後に酸素導入処理が必要となる。GdBCO線材の作製工程と同じく、酸素雰囲気1 atm中で500℃から200℃まで6 hかけて徐冷することで酸素を導入した。この熱処理工程に要する時間は合計12 h程度である。

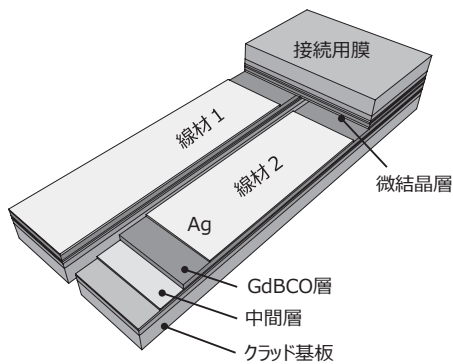


図4 REBCO線材の接続の一例

3. 結果と考察

3-1 超電導接続の断面観察

接続界面の観察はファインセラミックスセンターで実施した。接続界面の観察を行うために、接続熱処理後の接続試料の加圧用治具を取り外し、線材の幅方向の断面出しを行った。断面出しにはArイオンミリング装置を用いた。接続部付近の断面SEM像を図5に示す。上側が接続用膜の

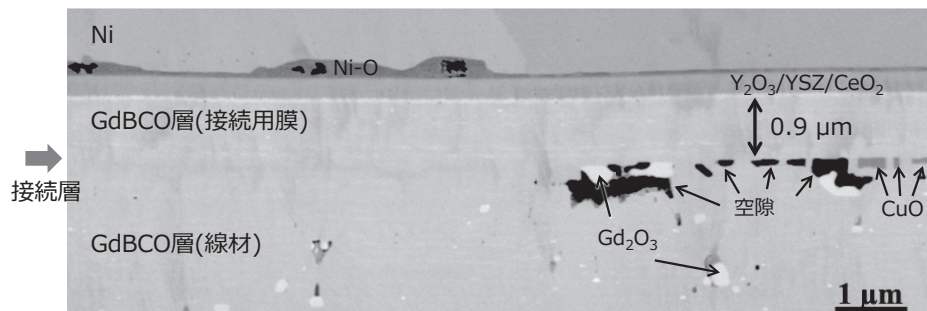


図5 接続部付近の断面SEM像

GdBCO層 (0.9 μm 厚) であり、下側が線材のGdBCO層 (4 μm 厚) である。矢印が指す付近の0.2 μm 厚の領域が元々微結晶の前駆体であった接続に用いる層 (以後、接続層と表記) であるが、上下のGdBCO層が接続層を介してスムーズに接続されている様子が観察された。ただし、図5の右側にみられるように、空隙やCuOなども存在することが示された。これらは、線材表面に元々存在した析出物の影響と考えている。図5の上側にみられるCeO₂/YSZ/Y₂O₃中間層やNiの層は、接続用膜の中間層とクラッド基板のNiである。

界面について更に詳細に調べるために、TEMを用いて観察を行った。図6左に接続界面付近の断面TEM像を示す。SEM像とは異なりTEM像は少しの結晶方位の違いで明暗が得られるため、接続用膜のGdBCO層/接続層/線材GdBCO層の各GdBCO層間の境界を明確に区別することができる。更に高解像度のTEM像を図6の右側に示すが、接続層/線材の各層の格子像がみられ、各界面は原子レベルで接続されていることがわかる。接続層/線材界面において、線材側の数nmの層が暗くなっているが、これは格子歪みによるものと考えられる。各層から得られた回折図形や

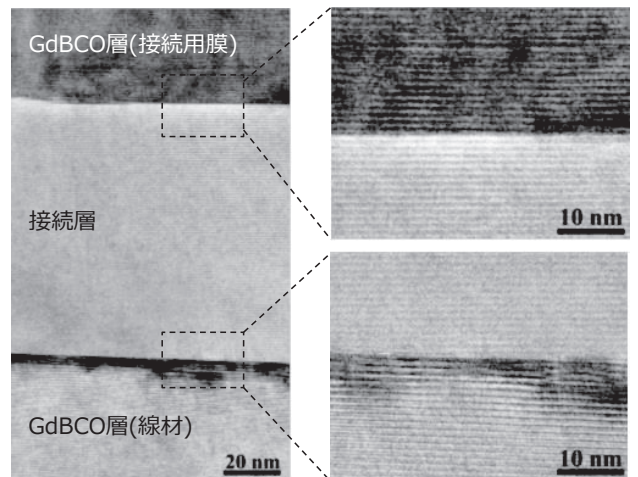


図6 接続界面の断面TEM像

EBSD^{*4} (Electron Back Scatter Diffraction Patterns)の結果を解析した結果、各層間の角度のずれは面外・面内方向共に5°以内であった。

3-2 超電導接続の電気特性

接続を含む線材の電流-電圧 (I - V) 特性を四端子法で測定した。図7に例を示す。測定は、自己磁場下、液体窒素中 (77 K) で行った。接続を含まない線材のみの I_c は、閾値を1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ としたとき158 Aであり、接続を含むものは閾値を1 μV としたとき71 A (線材の I_c の45%)であった。ヒートサイクル試験として17日後に再度測定を行ったが、接続 I_c は75 A (線材の I_c の48%)であり、大きな劣化はなかった。再現性を確認するために15個の接続を作製したが、接続 I_c は70~110 Aであり、本手法による接続は高い再現性を有することを確認した。

I - V 特性の温度依存性を調べるために、77 Kと4.2 Kで I - V 特性を評価した。上述とは別の接続試料を用いた。77 Kについては液体窒素中で、4.2 Kについては液体ヘリウム中で測定を行った。本試験についても外部磁場は印加していない。結果を図8に示すが、77 Kでは42 Aであった接続 I_c が、4.2 Kまで下げると294 Aに増加して7倍の値となっ

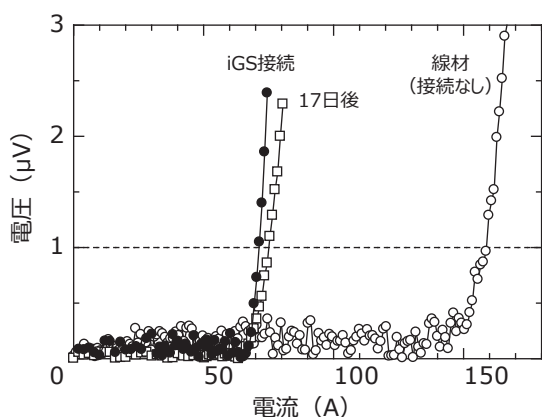


図7 接続部の電流-電圧特性

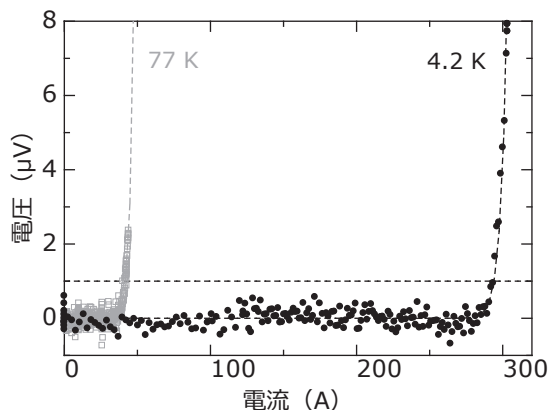


図8 4.2 Kにおける接続部の電流-電圧特性

た。金属系超電導体とHTSのコイルを併用する場合など液体ヘリウム中で使用することとなるが、このような低い温度での使用はREBCO線材の接続 I_c に対して有利に働くことを意味する。

3-3 永久電流モードの実証

次に、本接続技術を用いることでHTSコイルの永久電流モード運転が可能であることを実証した。以下にその実証試験について述べる。

(1) コイルと評価系

REBCO超電導線材で、直径40 mmのダブルパンケーキコイルを作製し、コイルから引き出された2本の線材端部を、本接続技術で接続して閉ループを形成した。コイルの諸元を表1に示す。幅4 mm、長さ3.9 m、厚みは0.14 mmの線材を使用した。接続 I_c は140 Aであったが、コイルに流すことができる電流は、コイル自身が発生する磁場の影響を受けるので小さくなり、その値は77 Aであった。

コイルと接続を含めた評価系を図9に示す。図9の中央に示すように、直流電源との接続は、接続箇所-コイル間の引き出し線で行い、直流電源に接続された銅電極とはんだで接続した。コイルに流れる電流は、コイル中心の磁場をホール素子で測定することで間接的に測定した。評価の手順を以下に示す。

表1 コイルの諸元

コイル線材	
幅、厚み	4 mm×0.14 mm
安定化層	なし
絶縁層	なし
I_c @ 77 K	160 A
長さ	3.9 m
コイル (ダブルパンケーキ型)	
サイズ	40 mm×42.1 mm
巻数	30 (15×2) 巻
含浸	なし
コイル I_c @ 77 K	77 A
接続 I_c @ 77 K	140 A
インダクタンス	53.5 μH
コイル定数	0.87 mT/A

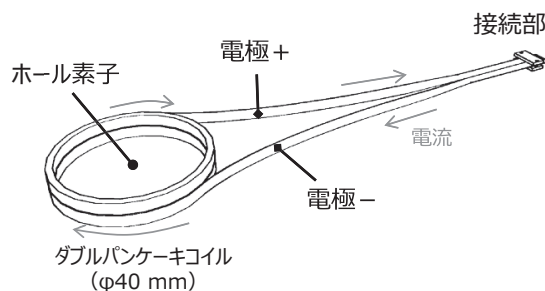


図9 永久電流モードでの測定時の評価系

(2) 評価手順

まず、最初に接続部分を室温に保った状態のままコイルの部分を液体窒素で77 Kまで冷却した。この様にすることで、コイル部のみ超電導状態となる。次に、直流電源からコイルへ10 Aを流し、直流電源とコイルが形成する回路に10 Aを流した状態で、接続部を液体窒素へ浸して全体を77 Kまで冷却した。この状態で直流電源から流す電流値を徐々に0 Aまで下げると、接続部とコイルで形成された閉ループにループ電流が流れる。この閉ループを流れる電流を、コイル中心の磁場を測定することで間接的に測定した。

(3) 結果

本実験は、理化学研究所で実施した。コイル中心の磁場の推移について3日間測定した結果を図10と図11に示す。

図11は図10の一部を拡大し、片対数プロットしたものである。測定開始から5時間の磁場減衰率から、接続抵抗は $3 \times 10^{-12} \Omega$ 以下であると見積もられた。一方、長時間の測定では磁場の減衰率が経時変化し、30~60 hの磁場減衰からは接続抵抗は $5 \times 10^{-13} \Omega$ 以下と更に小さく見積もられた。磁場減衰率の経時的な変化は遮蔽電流の影響も考えられるが、コイル電流を取り除いた後の残存磁場は無視できるほど小さかったことから、本測定結果については遮蔽電流の影響は無視できる。

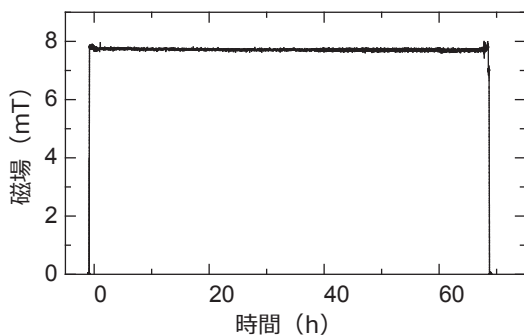


図10 3日間の磁場減衰特性

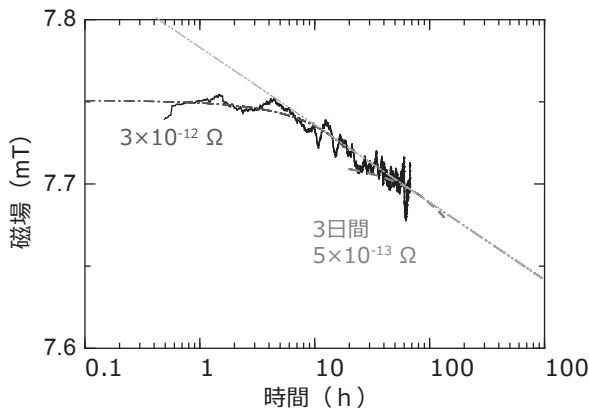


図11 3日間の磁場減衰特性 (片対数プロット)

別のコイルを用いて、運転電流45 Aで上述の実験と同様に3日間磁場の減衰を測定した。上述と同様の磁場減衰特性が得られたが、本実験においてはコイル電流を取り除いた後も0.27 mTの磁場が残存した。この残留磁場は遮蔽電流による磁場と考えられる。この場合、磁場減衰特性は、接続部の抵抗によるものと遮蔽電流による磁場が重ね合わさったものとなる。そのため、接続部の抵抗を単に見積もることはできないが、遮蔽電流による磁場は正方向に経時変化するので、接続抵抗の上限値は見積もることができる。接続抵抗は $5.4 \times 10^{-13} \Omega$ 以下であると見積もられ、永久電流モード運転に必要な抵抗値 $10^{-11} \Omega$ 以下より小さいことを確認した。

4. 結 言

本稿では、HTSコイルの永久電流モードでの運転を可能にするREBCO線材の超電導接続技術「iGS接続」について紹介した。本接続技術の特徴は、接続層としてREBCOの微結晶を用いる点にあり、この微結晶をエピタキシャル成長させることで接続する。通常のREBCO線材を作製するときと同じ熱処理プロセスで接続処理を行うことができ、酸素導入処理を含めて1日以内のプロセス時間で接続することができる。本接続技術では液体窒素中で70 A以上という実用的な超電導接続 I_c を再現良く得ることができ、液体窒素中自己磁場下で $10^{-12} \sim 10^{-13} \Omega$ 台まで接続抵抗を下げることができた。

用語集

※1 超電導臨界電流

超電導体に抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値。

※2 NMR

原子核を磁場の中に入れて核スピンの共鳴現象を観測することで、物質の分子構造を原子レベルで解析するための装置。

※3 永久電流

超電導体で形成された閉ループを、外部の電源なしに定常的に流れる電流。

※4 EBSD

測定対象に電子線を照射し、回折電子から生じた後方散乱回折を解析して結晶性などを調べる手法。

・iGSは、住友電気工業(株)の登録商標です。

参 考 文 献 -----

- (1) Y. Yanagisawa, R. Piao, S. Iguchi, H. Nakagome, T. Takao, K. Kominato, M. Hamada, S. Matsumoto, H. Suematsu, X. Jin, M. Takahashi, T. Yamazaki and H. Maeda, 2014 J. Magn. Reson. 249 38-48
 - (2) Y. Park, M. Lee, H. Ann, Y. H. Choi and H. Lee, 2014 NPG Asia Materials 6 e98
 - (3) K. Ohki, T. Nagaishi, T. Kato, D. Yokoe, T. Hirayama, Y. Ikuhara, T. Ueno, K. Yamagishi, T. Takao, R. Piao, H. Maeda and Y. Yanagisawa, 2017 Supercond. Sci. Technol. 30 115017
 - (4) 大木康太郎、永石竜起、2012 セラミックス 47 No. 4
-

執 筆 者 -----

大木康太郎* : パワーシステム研究開発センター 主査
博士 (工学)



永石 竜起 : パワーシステム研究開発センター 室長
博士 (工学)



加藤 丈晴 : 一般財団法人ファインセラミックスセンター
博士 (工学)



柳澤 吉紀 : 国立研究開発法人理化学研究所
ライフサイエンス技術基盤研究センター
博士 (工学)



前田 秀明 : 国立研究開発法人理化学研究所
ライフサイエンス技術基盤研究センター
工学博士



*主執筆者